



Svenska Geotekniska Föreningen
Swedish Geotechnical Society

Rapport 1:2019

**Kvalitetskontroller för
provtagning av
förorenade områden**
- från provtagning till analys



Svenska Geotekniska Föreningen
Swedish Geotechnical Society

SGF Rapport 1:2019

Kvalitetskontroller för provtagning av förorenade områden - från provtagning till analys

Stockholm 2019

SGF Rapport	Svenska Geotekniska Föreningen E-post: info@sgf.net
Beställning	Svenska Geotekniska Föreningen c/o Ermax Sveaborgsvägen 16 439 73 Fjärås Tel: 0708-13 77 73 E-post: info@sgf.net
ISSN	1103-7237
ISRN	SGF-R-19/1-SE
Upplaga	Digital utgåva
Tryckeri	www.sgf.net

Förord

Denna rapport är framtagen för SGFs Miljögeoteknikkommitté och har utarbetats av Patrik von Heijne (LTU och Ramböll), Christian Maurice (LTU och Ramböll) samt David Hagerberg, Nina Nilsson och Ulf Wiklund (Tyréns). Rapporten har i ett tidigt skede granskats av Pär-Erik Back (SGI) och har fastställts av SGF:s styrelse.

Arbetet med rapporten har bekostats av Luleå tekniska universitet, Marksaneringscentrum Norr (MCN) finansierat genom Europeiska regionala utvecklingsfonden, Ramböll, Tyréns, Naturvårdsverket och SGF.

Svenska Geotekniska Föreningen

Stockholm november 2019

Innehåll

1. Bakgrund och syfte.....	1
2. Inledning.....	3
3. Om fel, osäkerheter och deras uppkomst	5
3.1 Fel och osäkerheter	5
3.2 Provtagnings skala och population	7
3.3 Heterogenitet	8
3.4 Olika typer av provtagningsfel	8
3.5 Förslag till provdelningsprocedur för jordprover	13
3.6 Analysfel	15
3.7 Mätfel	16
3.8 Lingvistiska fel och osäkerheter	17
3.9 Beräkning av osäkerhet	17
3.9.1 Slumpmässiga fel	17
3.9.3 Kontroll av antagande om viss fördelning med hypotestest	24
3.9.4 Statistiska hjälpprogram för förorenad mark	25
4. Kontrollprover för att kontrollera och kvantifiera felkällor.....	26
4.1 Kvalitetskontroll vid provtagning, provhantering och transport	26
4.1.1 Fältduplikat	27
4.1.2 Blankprover	31
4.1.3 Spikade prover	36
4.2 Kvalitetskontroll vid analys	39
4.2.1 Analysduplikat	39
4.2.2 Fältnalysinstrument	45
4.2.3 Regressionsanalys för kontroll o omräkning av fältnalysresultat	56
5. Exempel på utvärdering inklusive statistiska metoder.....	62
5.1 Utvärdering av analysduplikat med Relative range statistics	63
5.1.1 Förutsättning	63
5.1.2 Initial kontroll av data	63
5.1.3 Beräkning av analysosäkerhet	64
5.1.4 Kontroll av förutsättningar	65

5.1.5	Diskussion	67
5.2	Utvärdering av fältduplikat med Relative range statistics	68
5.2.1	Förutsättning	68
5.2.2	Initial kontroll av data	69
5.2.3	Beräkning av mätosäkerhet och konfidensintervall	70
5.2.4	Verifiering av förutsättningar	71
5.2.5	Diskussion	72
5.3	Utvärdering av avvikande blankprov – visuellt och med hypotestest	73
5.3.1	Förutsättningar	73
5.3.2	Initial kontroll av data och utvärdering av förutsättningar	74
5.3.3	Kontroll av avvikande resultat statistiskt – Grubbs hypotestest	75
5.3.4	Tolkning av resultatet	76
5.4	Utvärdering av spikade prover	76
5.4.1	Förutsättningar	77
5.4.2	Tolkning av resultatet	78
5.4.3	Diskussion	78
5.5	Utvärdering av fältanalys jämfört med laboratorieanalys	79
5.5.1	Utvärdering av korrelation genom plottning	79
5.5.2	Exempel på felaktig utförd/tolkning av regressionsresultat	81
6.	Sammanfattning	85
7.	Ordlista	86
8.	Referenser.....	90

Kapitel 1.

Bakgrund och syfte

Idéen till att skriva denna rapport kom 2010 vid genomförandet av ”Statistiska metoder för bedömning av jordprover”, ett delprojekt inom ramen för MCN IO – Marksaneringscentrum i Norr. Den huvudsakliga anledningen var att Ramböll och Tyréns, vid genomförandet av kurser för certifierade provtagare enligt Environ NT 008, såg en avsaknad och ett behov av svensk litteratur inom området kontrollprover för miljötekniska markundersökningar. Den ringa användningen av kontrollprover ansågs ge dålig förståelse för vilken kvalitet insamlad information faktiskt hade och därmed leda till både ineffektiva undersökningar och en saktfärdig kompetensuppbyggnad inom området.

Syftet med denna rapport är att bidra till att kvalitetssäkrad provtagning blir en självklarhet vid alla större saneringsprojekt med högsta riskklassningen enligt MIFO, vilket är ca 1300 områden i landet. Genom ökad allmän förståelse för hur kontrollprover kan användas, för att både kontrollera erhållen kvalitet samt till att justera den så att den blir mer ändamålsenlig, är förhoppningen att undersökningar och efterföljande åtgärder kan göras samhällsekonomiskt och klimatmässigt effektivare med kortare tidsplaner.

Rapporten är inriktad mot de fel och osäkerheter som är kopplade till enskilda analysresultat från provtagning och analys av samlingsprover så väl som enskilda prover. Ibland används ett provs resultat för beslut om eventuellt åtgärdsbehov, t.ex. ett samlingsprov taget för åtgärdsbeslut av en större jordvolym eller ett enskilt prov taget för avgränsning. Då är kännedom om och lämplig storlek på osäkerheten direkt avgörande för tilltron till beslutet. Ofta används medelvärden av flera resultat för att skatta en representativ halt inför ett åtgärdsbeslut. Då blir antalet resultat och resultatens variation styrande för skattningens osäkerhet. Variationen beror delvis av att halten varit olika vid de

olika provpunkterna, men den förstärks även av provtagnings- och analysfel hos de olika proverna. För att erhålla en lämplig variation på resultaten, och därmed en lämplig osäkerhet på skattningen, är det därför även i dessa fall viktigt att ha en lagom osäkerhet på enskilda provers provtagning och analys.

Målgruppen för rapporten är beställare, tillsynsmyndigheter samt konsulter och entreprenörer verksamma inom området förorenade mark.

Kapitel 2.

Inledning

All provtagning och analys ger resultat som riskerar att avvika från det verkliga värdet på den egenskap som önskas utvärderas. Denna avvikelse kallas för fel och är ofta okänd. Om även storleksordningen på det genomsnittliga felet (kallad osäkerhet) är okänd blir det omöjligt att på ett vettigt sätt utvärdera resultatet och det går ej heller att avgöra om provtagnings- och analysstrategin bör justeras för att ge lämpligare osäkerhet. Ändå är detta fall vid många undersökningar av förorenade områden, där det finns ett behov av att fatta definitiva beslut om åtgärdsbehov utifrån resultaten trots okänd storleksordning på felen. Detta dokument beskriver hur storleksordningen på de genomsnittliga analys- och provtagningsfelen kan uppskattas och kontrolleras och är tänkt som ett stöd för planering av lämpliga provtagnings- och analysstrategier vid miljötekniska undersökningar. Då lingvistiska (språkliga) fel direkt kan påverka hur rapporterade provtagningsresultat tolkas diskuteras även dessa, om än kortfattat. Det finns fler typer av fel som kan vara av intresse vid miljötekniska undersökningar (Back, 2003) men de berörs inte här.

Miljötekniska undersökningar sker ofta i flera steg med mellanliggande upphandlingar och olika inblandade personer. Även om utförarna av inledande undersökningar har en god känsla för kvaliteten, går denna snabbt förlorad utan dokumenterade och lättförståeliga beskrivningar av utförandet, gjorda val och kvalitetskontroller. I de senare undersökningsstegen blir det ofta svårt att avgöra vad tidigare insamlad information faktiskt representerar. Utan denna kunskap ökar risken att förhållandevis rena massor åtgärdas eller att kraftigare förorenade massor lämnas ohanterade.

Ofta saknas förståelsen för att en bra hantering av osäkerheter är en stor möjlighet till besparing av så väl ekonomi som miljö och hälsa. Med ett bättre kvalitetsarbete kan mer lämplig information tas fram vilket skulle kunna ge både ett bättre resursutnyttjande och mindre klimatpåverkan. Genom bättre kontroll på felkällorna kan resurserna satsas på att hantera de felkällor som är mest väsentliga i respektive projekt.

Kapitel 3.

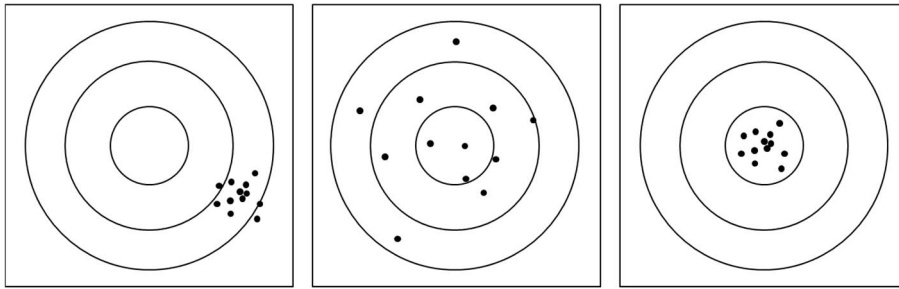
Om fel, osäkerheter och deras uppkomst

I detta kapitel görs en genomgång av de begrepp och den teori som ligger till grund för behovet och användandet av kontrollprover.

3.1 FEL OCH OSÄKERHETER

Vid diskussion kring fel och osäkerheter används begreppet observation för en aktivitet som ger ett uppskattat värde för en egenskap. Det kan t.ex. motsvaras av en analys, mätning eller iakttagelse. Med fel avses i detta dokument skillnaden mellan det observerade och det sanna, oftast okända, värdet på en egenskap. Om det sanna värdet är okänt kommer även felet förbli okänt.

Fel brukar delas in i slumpmässiga respektive systematiska fel. Till de slumpmässiga felen brukar t.ex. räknas analysfel och provtagningsfel beroende på heterogenitet i kombination med små prover eller provplacering. De fel som uppstår på grund av att en förorening avdunstar eller bryts ned före analys, att ett prov kontamineras (erhåller förorening via material som inte ska höra till provet, t.ex. damm, avgaser, smuts från dåligt rengjord utrustning) eller att ett analysinstrument är felkalibrerat är systematiska fel, åtminstone delvis. Vid ett systematiskt fel ingår oftast en större eller mindre del av slumpmässighet. De två felen kan illustreras med pricktavlor motsvarande upprepade observationer, där det sanna värdet motsvarar träff i mitten av tavlan, se Figur 1.



Figur 1. Schematisk bild av upprepade observationer med ett i huvudsak systematiskt (till vänster) samt stort respektive litet slumpmässigt fel (i mitten respektive till höger). Det sanna värdet representeras av cirklarnas mittpunkt.

Vid små slumpmässiga fel erhålls, vid upprepade observationer, ungefär samma resultat. Den så kallade precisionen är då hög, vilket visualiseras i den vänstra bilden i Figur 1. Om medelresultatet av upprepade observationer ligger nära det sanna värdet är det systematiska felet lågt, den så kallade noggrannheten är då hög, vilket visualiseras i den mittersta bilden i Figur 1. Vid låga så väl slumpmässiga som systematiska fel, d.v.s. hög noggrannhet och precision, erhålls ett resultat enligt den högra bilden.

Trots okända sanna värden är det, genom upprepade observationer, möjligt att skatta hur stort ett slumpmässigt fel är i genomsnitt (den genomsnittliga absoluta skillnaden mellan det uppmätta och det sanna värdet). Ju fler upprepningar desto säkrare blir skattningen. Denna skattning bygger på antaganden. Om dessa antaganden är felaktiga riskerar även skattningen att bli felaktig.

Det genomsnittliga felet benämns osäkerhet, kan betecknas med σ , och motsvarar den spridning av observationer runt det verkliga värdet som felet ger upphov till uttryckt som en standardavvikelse. Då det slumpmässiga felet kan ge en observation som är antingen för låg eller för hög, anges den slumpmässiga osäkerheten i text ofta med tecknet ” \pm ” framför storleken på osäkerheten, t.ex. ”osäkerheten uttryckt som en standardavvikelse är ± 5 mg/kg TS”. Detta kan även skrivas som ” $\sigma = 5$ mg/kg TS”. Då det systematiska felet är konstant, och därmed det samma som det genomsnittliga systematiska felet, behövs inte begreppet systematisk osäkerhet. Det innebär dessvärre även att det inte kan uppskattas genom upprepade observationer. Ett systematiskt fel anges med ”+” eller ”-” då det antingen är större eller mindre än 0.

Medelvärde för en stor upprepning av ett slumpmässigt fel går mot noll. Därför är det möjligt att minska effekten av ett slumpmässigt fel genom att beräkna medelvärdet för en upprepning av observationen. För att minska ett systematiskt fel måste antingen källan till felet hanteras eller, om felet kan beräknas, så kan det observerade värdet justeras med storleken på felet.

I fall där provtagning och analys sker i två separata steg kan felet vara lämpligt att dela in i provtagnings- respektive analysfel baserat på var felet uppstår. Båda felen finns i princip alltid och kan vara onödigt stora. Genom att använda lämpliga provtagnings- och analysstrategier kan felen hållas lagom stora och genom utvärdering av kontrollprover kan motsvarande osäkerheter kontrolleras och kvantifieras. Vid behov kan strategierna justeras för att minimera storleken på felen. Med kvantifierade osäkerheter kan resultatens innebörd dessutom bedömas mycket säkrare i kommande utvärderingar.

3.2 PROVTAGNINGSSKALA OCH POPULATION

Provtagningskalan är den volym, inklusive dess form och riktning, som ett prov representerar (Norrman, Back, Engelke, Segó, & Wik, 2009). Provtagningskalan väljs utifrån den minsta volym för vilken en medelhalt av den eftersökta egenskapen är intressant att känna till, samt lämplig provtagnings- och analysmetod. Haltvariationen inom provtagningskalan förblir normalt okänd. För ämnen som inte är flyktiga, t.ex. metaller, kan samlingsprov (SGF, 2011) vara ett bra sätt att öka provtagningskalan utan att mängden material som provtas och analyseras blir ohanterligt stor. För lättflyktiga ämnen är samlingsprov inte lämpligt och för att minimera efterföljande provhanteringen och resulterande fel kan provvolymen om enstaka kubikcentimeter vara att föredra, även om volymen för vilken en medelhalt är intressant att känna till är avsevärt mycket större. Då provtagningstekniken påverkar provets möjliga form, kan den ha stor inverkan på provtagningskalan.

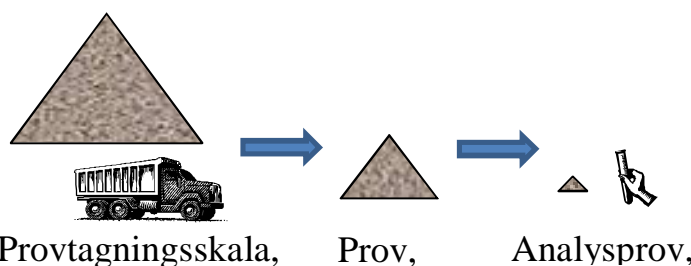
Alla tänkbara prover som kan tas inom det område som önskas undersökas utgör det som kallas populationen. Således styr valet av provtagningskala vilken population som erhålls.

3.3 HETEROGENITET

De medier som vanligtvis provtas vid miljötekniska markundersökningar (jord, grundvatten, ytvatten, sediment, porluft och inomhusluft) är oftast heterogena. Detta gör att ett jordprov från en punkt sannolikt har delvis andra egenskaper än ett jordprov från en närbelägen punkt, t.ex. olika halter av en viss förorening. Då yt- och grundvatten rör sig, kan detsamma gälla för två vattenprover tagna vid samma provtagningspunkt men vid två olika tidpunkter. Heterogeniteten, i kombination med för små prover, för få delprover för samlingsprov, dålig provberedning eller att analysresultat antas representera provvolymen klart större än provtagningsskalans, är ofta den största källan till osäkerhet vid provtagning och analys.

3.4 OLIKA TYPER AV PROVTAGNINGSFEL

Målet vid provtagning är att erhålla representativa prover – att ta prover som har samma egenskaper som motsvarande enheter i provtagningsskalans. Oavsett hur stor provtagningsskalans är, exempelvis motsvarande enskilda prov på 1 dm^3 eller samlingsprov för 50 m^3 , så kommer mängden material som slutligen analyseras (analysprovet) att vara mycket liten, för jord ofta kring ett fåtal till en del av ett gram för varje enskild analys, se figur 2. En skillnad mellan provtagningsskalans och analysprov i storleksordningen 10^3 – 10^8 gånger är inte ovanlig. Detta innebär att så väl provtagning som senare neddelning av provet måste ske med omsorg för att det framtagna analysprovet och analysresultatet ska bli representativt.



Figur 2. Skillnad i provtagnings- och analyskala för samlingsprov

Varje steg, från utpekandet av provpunkten till dess att analysprovet skapats, bidrar till att halten av ett visst ämne i det framtagna analysprovet skiljer sig från halten i den ursprungliga volym som provet ska representera. Denna skillnad kallas för det totala provtagningsfelet.

Provtagningsteorin skiljer olika typer av fel, variation och osäkerhet som bidrar till att analysresultatet avviker från den genomsnittliga halten som förekommer i den ursprungliga volym som provet ska representera. Nedan visas ett sätt att klassificera de olika typerna av provtagningsfel som ursprungligen beskrivits eller definierats för partikulärt material, utifrån vad eller vem som orsakar dem. (Gy, 2004) sammanfattar det arbetet som utförts under flera decennier i utvecklandet av provtagningsteorin (Gy 1992 och Gy 1998). Även SGI (2011) och Gustavsson (2007) har föreslagit olika varianter för att klassa olika typer av fel.

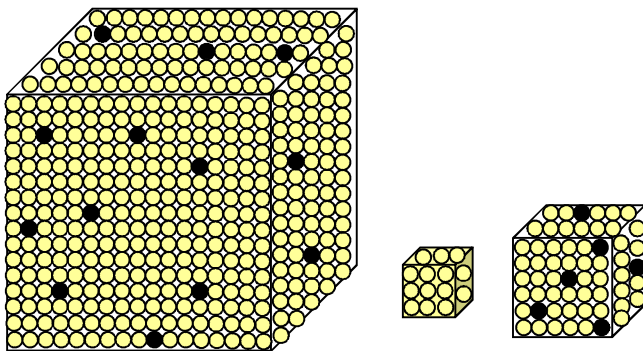
Fyra huvudgrupper kan särskiljas:

1. Fel, variabilitet, osäkerhet som beror på materialet själv
 - a. Det fundamentala felet eller partikelvariabilitet (*Fundamental sampling error*)
 - b. Grupperings- och segregationsfelet eller segregeringsvariabilitet (*Grouping and segregation error*)
2. Fel, variabilitet, osäkerhet som beror på provpunktens placering i markområdet, högen eller processen som leder till att materialet (populationen) generas.
 - a. Det spatiala fluktuationsfelet, storskalig heterogenitet eller storskalig rumslig variabilitet (*Long range point selection error*)
 - b. Det spatiala fluktuationsfelet eller tidsmässig variabilitet (*Periodic point selection error*)
3. Fel, variabilitet, osäkerhet som beror på provuttaget (fysiska provtagningsfel).
 - a. Avgränsningsfelet (*Incorrect delineation error*)
 - b. Extraktionsfelet eller Uttagsfelet (*Incorrect extraction error*)
4. Hanteringsfelet t.ex. kontaminering, förlust och förändring, slarvfel (*Incorrect preparation error*)

Beroende på vilket medium som är aktuellt kommer visa av dessa fel att vara mer framträdande än andra. Dessa fel och osäkerheter förekommer vid provtagning och provhantering både i fält och på laboratorium, i olika skalor och olika omfattning.

Det fundamentala felet liksom grupperings- och segregationsfelen har med materialets egenskaper och dess småskaliga heterogenitet att göra. Det fundamentala felet styrs av storleken på provet som tas jämfört med storleken på de största och tyngsta partiklarna i populationen samt variationen i partiklarnas föroreningshalt. Om föroreningen förekommer i få, stora och ojämnt sprida

partiklar krävs stora prover för att dessa partiklar skall få en god chans att följa med i en representativ mängd, se Figur 3. En situation för vilken det fundamentala felet spelar en betydande roll är provtagning av skjutfält där blyhagel finns utspritt i marken, vilket illustreras av Figur 3. Förekomst av ett blyhagel i ett för litet prov gör att det klassas som förorenat medan blyhagel kan saknas i ett närliggande prov som då klassas som "rent". Även förekomst av stora, relativt rena partiklar innebär att provstorleken måste ökas för att erhålla representativa medelhalter. Om provets fysiska egenskaper är kända, bl.a. provets kornstorleksfördelning och vilka kornstorlekar som bär större delen av föroreningen, kan osäkerheten beräknas. Alternativt kan lämplig provstorlek bestämmas (Naturvårdsverket, 2006).



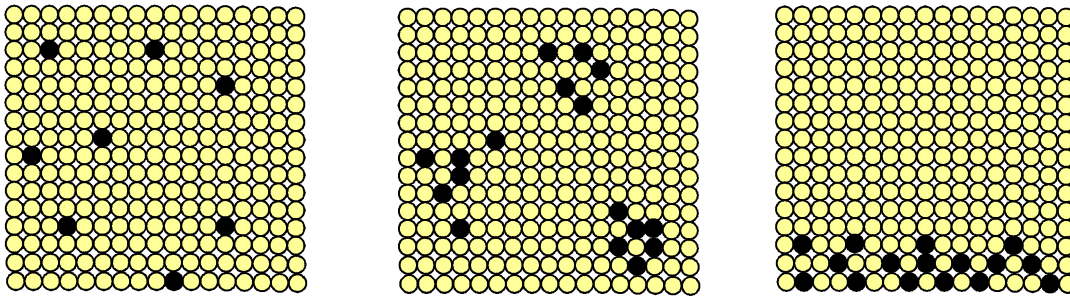
Figur 3. Illustration av det fundamentala felet. Till vänster en bild av "verkligheten" där de svarta partiklarna är homogent fördelade över hela provvolymen, i mitten ett väl litet prov som löper stor risk att få kraftigt avvikande egenskaper jämfört med verkligheten, där en svart partikel kan finnas i provet och leda till en överskattning av halten eller missas och leda till att halten underskattas. Till höger ett tillräckligt stort prov som löper mindre risk att få kraftigt avvikande egenskaper jämfört med verkligheten.

Utvärdering av variabilitet (standardavvikelse) i relation till provmängd kan ge indikation på minsta nödvändiga provmängd för att erhålla lämplig osäkerhet.

Gruppering och segregering, se Figur 4, sker naturligt i samband med provhanteringen beroende på partiklarnas fysikaliska egenskaper, t.ex. densitetsskillnad, adsorptionsförmåga för vissa ämnen, och skillnad i kornstorlek.

I samband med hantering, transport och neddelning av prov kan gruppering och segregering ske. Även processen som orsakat föroreningssituationen kan leda till gruppering och segregering i marken. Exempel på gruppering och segregeringssituationer som kan uppstå är spill av förorening på markytan, spridning av olja i

fri fas på ytvatten eller i grundvattnet, fastläggning av oljeföreningar på organiskt material i marken, utveckling av ett språngskikt i sjöar under sommaren, sedimentationsprocessen i ett delat område, med mera. Segregeringsmekanismer uppkommer ofta när energi tillförs i materialet under rörelse vid transport och vid uppläggning av material i högar. Med lämpliga provdelningsmetoder kan felen minimeras. Utvärdering av analysduplikat från olika delar av ett prov är exempel av kontrollprov som kan användas för att uppskatta dessa fel.

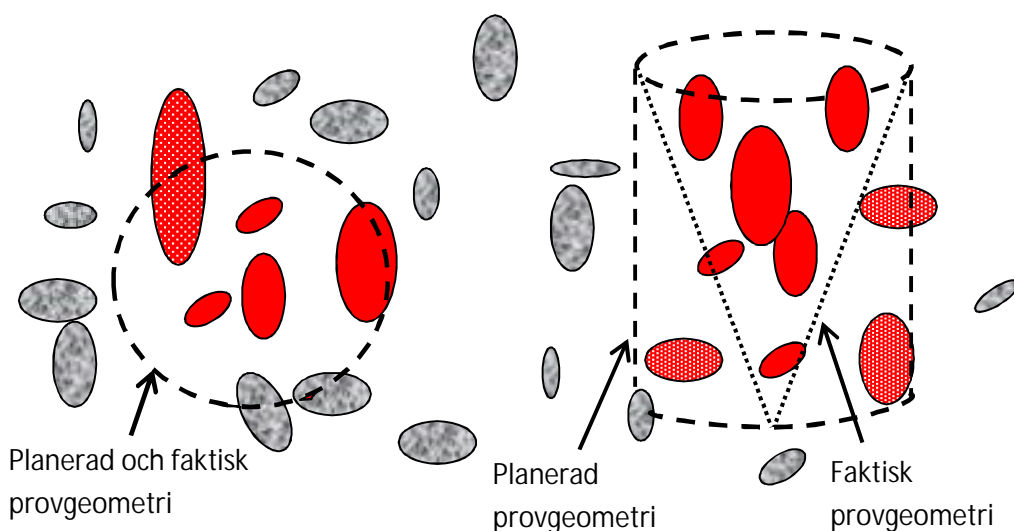


Figur 4. Illustration av en slumpvist fördelad förorening, gruppering samt segregering i t.ex. prov som ska provdelas

Spatiala och periodiska fluktuationsfelen uppstår på grund av den naturliga variationen i en större skala i det material som skall provtas och motsvarar den storskaliga heterogeniteten. Felet uppstår på grund av variabiliteten i kombination med prourvalet. Ökad provtagningsfrekvens och tidsstyrd provtagning är två sätt att minska respektive påvisa dessa fel.

Den storskaliga variabiliteten är en dominerande källa vid provtagning av förorenade områden, när hela området betraktas som en population. I den mindre skalan (t.ex. provgröp eller mindre batch) blir fluktuationsfelen mindre betydelsefulla jämfört med de andra.

Avgränsnings- och extraktionsfelen är kopplade till det fysiska provuttaget och den efterföljande provhanteringen. Avgränsnings- och extraktionsfelen uppkommer då provet tas ut, t.ex. om en partikel som delvis finns inom den önskade provvolymen följer med provet eller inte, se Figur 5. Om en enskild partikel beskärs av den planerade geometrin, bestäms om det skall finnas i provet som tas ut eller ej, om mer än hälften av partikeln eller om partikelns masscentrum finns inom den planerade provgeometrin.



Figur 5. Partiklarna som skärs igenom av den planerade provgeometrin behöver hanteras. Om en partikel skall ingå i provet (rödfärgade) bestäms utifrån om mer än 50 % av partikeln finns inom den planerade provvolymen. Om den prickade partikeln till vänster exkluderas med flit innebär det ett extraktionsfel (>50 % ligger inom planerad provgeometri) medan om de prickade partiklarna till höger exkluderas på grund av att provtagaren uttar en kon istället för en planerad cylinder, innebär det ett avgränsningsfel (efter Pitard, 1993).

Olämplig provtagningsteknik och utrustning kan lätt medföra att systematiska fel uppstår som t.ex. att stora partiklar sorteras bort från provet systematiskt. Olika provtagningstekniker och -utrustning kan jämföras för att upptäcka och uppskatta storleken på dessa fel. Generellt är avgränsningsfelet mindre problematiskt vid miljöundersökningar eftersom endast de minsta partiklarna (< 2 mm) som har störst specifik yta används vid miljöbedömningen.

Hanteringsfelen. Hanteringsfel omfattar allt som görs med provet, medvetet eller omedvetet, som kan leda till att dess egenskaper som undersöks förändras. Hanteringsfel kan uppkomma både vid själva provtagningen och vid den efterföljande provhanteringen (paketering, fältanalys, förvaring och transport samt vid provberedning hos labbet). Exempel på hanteringsfel är provhantering som gör att ett visst ämne avdunstar, bryts ned, tillförs eller att proven slarvas bort, förväxlas eller saboteras. Blankprover, spikade prover samt fält- och analysduplikat är exempel på kontrollprover som kan användas för att uppskatta storleken på hanteringsfelet.

Att utvärdera hur ovanstående fel var och ett påverkar den totala osäkerheten kan göras (Back, 2003) men är sällan lämpligt i enskilda undersökningsprojekt. I detta dokument har resonemanget förenklats genom att slå ihop felen till två termer, provtagnings- respektive analysfel, eller summerat till en enda, mätfel (measurement error) (Ramsey & Ellison, 2007). Vid denna indelning hamnar ofta alla fel relaterade till hantering på laboratoriet i termen för analysfel, t.ex. de beroende på lagring, provdelning och provberedning.

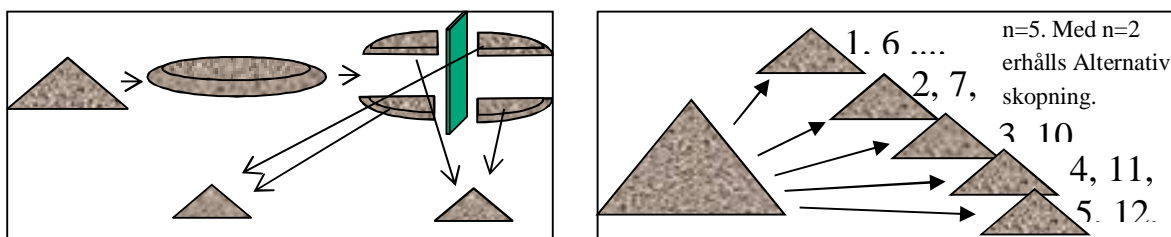
3.5 FÖRSLAG TILL PROVDELNINGSPROCEDUR FÖR JORDPROVER

Syftet med provdelning är att minska provmängden så att den blir hanterbar inför lagring, provberedning, analys, eller för delning av prov till analysduplikat, t.ex. för kontroll av analysosäkerhet. Oavsett anledning gäller att det resulterande delprovet ska vara ett representativt urval av det ursprungliga provet. Ju sämre representativitet som erhålls, desto större provdelningsfel har uppstått, och därmed hanterings- och provtagningsfel.

Det finns olika tekniker som genom successiv minskning av provmängden i flera steg skapar delprover med relativt lågt provdelningsfel. Vid en optimal provdelning har alla enskilda partiklar lika stor sannolikhet att komma med i de olika provdelarna och detta oberoende av övriga partiklar. I praktiken är detta svårt att uppnå, speciellt om materialet är fuktigt och innehåller klumpar. Med en olämplig provdelningsmetod ökar risken att medelhalten i de olika delproven kraftigt avviker från den i ursprungsprovet. Vid risk för dålig provdelning bör betydelsen och storleken på dessa avvikelser utvärderas. Vid provdelning kan även variabiliteten inom själva delprovet bli en annan än den i ursprungsprovet. Ofta minskar variabiliteten, men den kan även öka, t.ex. genom segregering. Det är viktigt att bedöma om, och i så fall på vilket sätt, dessa ändringar påverkar kommande resultat och vid behov hur detta ska hanteras. Detta gäller så väl vid provdelning av vanliga prover som vid skapande av analysduplikat.

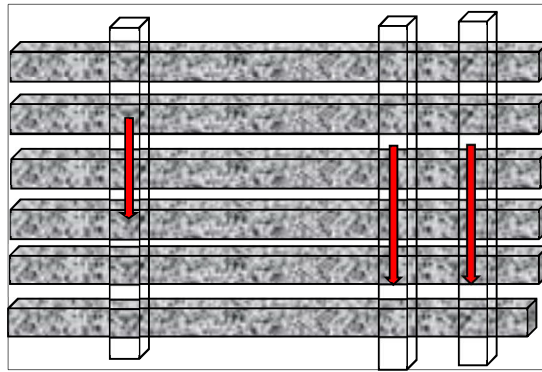
Analysduplikat som används för att beräkna analysosäkerheten kräver provdelning. Det är mycket viktigt att de skapas på ett lämpligt sätt så att representativa delprover erhålls. Annars kommer den beräknade analysosäkerheten att bli missvisande.

Koning- och kvarteringsmetoden, där mängden material successivt halveras, är en vanligt förekommande provdelningsmetod, se Figur 6a. Syftet med Koning- och kvarteringsmetoden är att dela provet genom att i varje steg tillse att alla partiklarna har lika stor sannolikhet att följa med i delprovet som ska analyseras. I praktiken har detta dock visat sig vara svårt att genomföra och metoden har inte givit lika bra resultat som förväntat. Det är till exempel lätt att orsaka segregering när provet slås ihop till en ny hög. Som jämförelse är Alternativ skopning (ger två delprover) eller Fraktionell skopning (ger fler än två delprover) säkrare metoder för att ta fram delprov (se Figur 6b), förutsatt att varje delprov skapas av många delar (Gerlach, Dobb, Raab, & Nocerino, 2002; Gerlach & Nocerino, 2003). Metoden bygger på att det ursprungliga provet delas upp i två eller flera delprover genom att materialet ”skopas” över, en skopa i taget till varje delprov till dess att hela ursprungsprovet är uppdelat.



Figur 6. a) Koning och kvarteringsmetoden respektive b) Fraktionell skopning eller Alternativ skopning

Provdelening kan även utföras med hjälp av så kallade spaltdelare, Figur 7. De består av kanaler som leder ömsom till ena, ömsom till det andra av två delprover. Spaltdelare finns i olika storlek som kan användas för att dela från 10 g till 100 kg. Att sprida materialet i strängar och provta dessa (sammanläggningsprovtagning) är ett annat bra alternativ för att skapa delprover som är så representativa som möjligt av det ursprungliga materialet (Gerlach et al., 2002; Gerlach & Nocerino, 2003), se Figur 7. Metoden är lämplig när större volymer (upp till 200 kg) skall hanteras och kan vara ett inledande steg i provhanteringen för att snabbt minska provvolymen inför provdelning med annan metod eller för att erhålla mindre volymer att torka och sikta.



Figur 7. Spaltdelare respektive sammanläggningsprovtagning

Ofta skickas prover in för analys (laboratorieprov) som är betydligt större än den provmängd som faktiskt analyseras (analysprov). Då måste laboratoriet göra en neddelning. Om laboratorieprovet är heterogent och neddelningen sker på olämpligt sätt, t.ex. genom ett fåtal uttag med sked från det översta lagret i en inskickad toppfylld glasburk, riskerar provdelningsfelet att bli stort. Beroende på hur proverna har hanterats (om de t.ex. har lagts ned i flera skikt med den mesta föroreningen högst upp i provbehållaren eller om materialet har segregrats i provbehållaren) kan detta förutom det slumpmässiga felet även gälla det systematiska provdelningsfelet. Om provet innehåller lättflyktiga föroreningar innebär all provberedning en risk för i första hand systematiska hanteringsfel.

3.6 ANALYSFEL

Skillnaden mellan analysresultatet för ett prov och det sanna värdet för motsvarande egenskap i samma prov kallas för analysfel. Ofta gäller att det sanna värdet avser det sanna värdet när provet analyseras med en viss analysmetod. Inför metallanalyser av jord utförs ofta torkning, siktning och lakning/upp Slutning enligt specificerade metoder före själva analysen. Detta sanna värde, baserat på lakning, är troligtvis inte det samma som den sanna totalhalten i provet.

För vissa analyser kan provet, om det kommer i en lämplig mängd och provbehållare, analyseras utan ytterligare provberedning (exempelvis analys av flyktiga ämnen från prov tagna i vialer). För andra analyser kan provberedning som t.ex. torkning, siktning och neddelning behövas. För dessa analyser brukar den analysosäkerhet som laboratoriet rapporterar ut, förutom osäkerheten från själva analysen, även inkludera laboratoriets provberedningsosäkerhet; dock

antaget att provmatrisen är relativt ensartad och finkornig samt att eventuella lättflyktiga ämnen finns i provmaterialet och inte i luften i provbehållaren. Dessa antaganden stämmer ofta dåligt överens med de prover som lämnas in för analys av förorenad jord. Den faktiska provberedningsosäkerheten på laboratoriet kan därför vara mycket större än vad som rapporteras. Huruvida provberedningsfel ska klassas som provtagnings- eller analysfel varierar mellan olika skolor och vid skattning av osäkerheten påverkar förfarandet om felet resulterar i provtagnings- eller analysosäkerhet, se avsnitt 4.2.1, ”Analysduplikat”.

Laboratoriets rapporterade osäkerhet brukar vara framräknat utifrån tidigare genomförda analyser, eventuellt på material av liknande jordarter. För att säkerställa att analysmetoden fungerar som den ska brukar laboratorierna köra blank- och referensprover (med halten noll respektive en känd halt) tillsammans med övriga beställda analyser. Om analysresultaten från dessa avviker mer än tillåtet körs analysen om. Om tillräckligt med provmaterial inte finns för omanalys meddelas kunden att analysen inte kunde utföras eller att resultatet inte är tillförlitligt. Då det standardmässigt inte ingår några dubbelanalyser av inlämnat material, gäller de redovisade analysosäkerheterna generellt för alla prover, inte specifikt för just den specifika provmatrisen som lämnats in. Om den aktuella matrisen avviker ifrån den som laboratoriet utgått ifrån när de beräknat osäkerheten så riskerar även den framräknade analysosäkerheten att avvika.

Vid användandet av icke ackrediterade analysmetoder, t.ex. egna fältanalysmetoder, är det av mycket stor vikt att analysförfarandet och omständigheter som påverkar analyskvaliteten dokumenteras. Det är även viktigt att använda kontrollprover för att beräkna vilken osäkerhet som är förknippad med analysresultaten. Lämpligen kontrolleras analysosäkerheten för tilltänkta fältanalysmetoder initialt i ett projekt (SGF, 2017).

3.7 MÄTFEL

Skillnaden mellan halten i den jord som avsågs provtas och resultatet som erhålls efter analys kallas för mätfelet. Det inkluderar såväl provtagnings- som analysfelet. Motsvarande osäkerhet kallas för mätosäkerhet.

3.8 LINGVISTISKA FEL OCH OSÄKERHETER

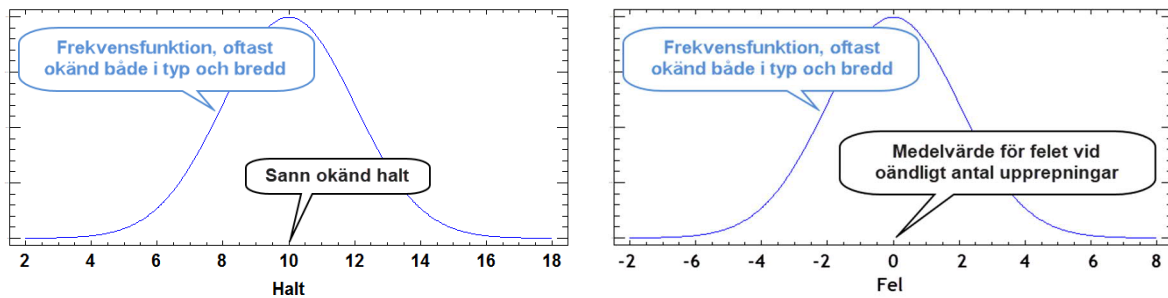
Språkliga fel och osäkerheter kopplad till provtagningsfasen kan ge stor inverkan på användningen av dess resultat. Om provtagningsrapporter och fältprotokoll inte tydligt redovisar vad som utförts, hur det utförts, och ofta än viktigare vad som inte utförts, finns det stor risk för att redovisad information misstolkas – lingvistiskt fel – eller att läsaren inte förstår hur informationen ska tolkas – lingvistisk osäkerhet. Ett bra sätt att undvika eller i alla fall minska detta är att genom hela projektcykeln tillse att alla viktiga dokument (även provtagningsplaner, provtagningsrapporter och fältprotokoll) granskas av en inom området kunnig person men som i övrigt inte är involverad i projektet.

3.9 BERÄKNING AV OSÄKERHET

Storleksordningen på förekommande osäkerheter kan under vissa förutsättningar beräknas statistiskt. Om detta inte är möjligt bör den som minimum uppskattas grundat på erfarenheter från tidigare osäkerhetsbedömningar från observationer gjorda under liknande omständigheter.

3.9.1 Slumpmässiga fel

Ett slumpmässigt fel kännetecknas av att det ibland är positivt och ibland negativt. Om händelsen som ger upphov till felet upprepas oändligt många gånger kommer medelvärdet för felet att bli noll. Om felets fördelning är känd går det att beräkna hur stor sannolikheten är för att få en viss storlek på felet vid en enskild observation. Felets fördelning kan illustreras med en s.k. frekvensfunktion. I Figur 8 har frekvensfunktionen för resultaten respektive felet vid mätning av ett enskilt prov ritats. I detta fall visar de på ett symmetriskt mätfel, vilket innebär att resultaten varierar kring det sanna värdet med lika stor sannolikhet att ett mätfel av en viss storlek är negativt som att det är positivt. Normalfördelning är en känd symmetrisk fördelning för vilken det utvecklats många användbara statistiska metoder.



Figur 8. Exempel på frekvensfunktion för symmetriskt fördelat mätresultat och tillhörande mätfel.

Om felet är okänt önskas istället kännedom om osäkerheten. Felets standardavvikelse (σ) kan användas som ett mått på osäkerheten och σ kan skattas med standardavvikelsen för resultaten från upprepade mätningar, s , se Formel 1. Ju fler upprepade mätningar som görs desto säkrare blir skattningen.

$$\sigma \approx s = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}; \text{ där}$$

σ = felets standardavvikelse

s = upprepade mätningars standardavvikelse

x_i = värdet för den i :te mätningen

\bar{x} = medelvärdet för de upprepade mätningarna

n = antalet upprepade mätningar

Formel 1. Skattad storlek på felets standardavvikelse

När felets standardavvikelse är skattad är det möjligt att beräkna ett intervall kring medelmätresultatet inom vilket det sanna värdet troligtvis ligger, ett s.k. konfidensintervall. Detta är ett annat mått som vanligen används för att ange storleken på osäkerheten. Bredden på konfidensintervallet beror på den skattade storleken på osäkerheten, säkerheten i skattningen (antalet upprepade mätningar), felets fördelning och hur säkert det ska vara att det sanna värdet ligger inom intervallet (konfidensgraden). Fördelningen är ofta okänd varför den brukar behöva antas. Detta antagande ska vara rimligt, motiveras och bör om möjligt även styrkas genom kontroll. Under förutsättning att mätfelet är normalfördelat och att observationerna utgör ett slumpmässigt urval kan ett konfidensintervall för den sanna halten beräknas enligt Formel 2.

$$\bar{x} \pm t_{\alpha/2,df} * S \sqrt{\frac{1}{n}}; \text{ där}$$

\bar{x} = medelvärdet för de upprepade mätningarna

α = 1-konfidensgrad

df = antal frihetsgrader för skattningen av σ , $d = n-1$

n = antalet upprepade mätningar

s = standardavvikelse för mätresultaten. Den kan beräknas i t.ex. Excel med funktionen STDAV.S().

t = ensidiga inversen till Students t-fördelningen. Den kan beräknas i Excel med funktionen T.INV().

Formel 2. Beräkning av konfidensintervall för sanna medelvärdet av upprepade observationer för normalfördelade mätfel.

Bredden på ett konfidensintervall av en viss konfidensgrad är starkt beroende av antalet observationer. Fler observationer ger ett kortare intervall. Detta beror på att skattningen av felets standardavvikelse, och därmed osäkerheten, blir bättre ju fler observationer som görs. Vid få observationer (2–3 st) blir skattningen väldigt osäker. Matematiskt styrs det i Formel 2 av att både $t_{\alpha/2,df}$ och $\sqrt{1/n}$ minskar då n ökar. Oftast önskas smala konfidensintervall, och då är det viktigt att inte ha för få observationer. Samma önskemål och samband gäller för avståndet mellan medelvärdet för observationer och en beräknad ensidig konfidensgräns. I Tabell 1 exemplifieras detta med redovisning av produkten för de två faktorerna för den övre ensidiga konfidensgränsen 95 % samt den minskning i konfidensbredd och avstånd som olika antal observationer ger jämfört med att enbart använda 2-4 observationer.

Tabell 1. Minskning av bredden för ett 90 % konfidensintervall, alternativt avståndet mellan medelresultatet och den övre 95 % ensidiga konfidensgränsen, vid användning av fler observationer och förutsatt normalfördelade mätresultat och samma skattade standardavvikelse.

n	$t_{(0,1/2,n-1)}$	$1/\sqrt{n}$	$t_{(\dots)}/\sqrt{n}$	Minskning jämfört med		
				n = 2	n = 3	n = 4
2	6,31	0,7	4,5	-	-	-
3	2,92	0,6	1,7	62%	-	-
4	2,35	0,5	1,2	74%	30%	-
6	2,02	0,4	0,8	82%	51%	30%
10	1,83	0,3	0,6	87%	66%	51%
25	1,71	0,2	0,3	92%	80%	71%
100	1,66	0,1	0,2	95%	86%	80%

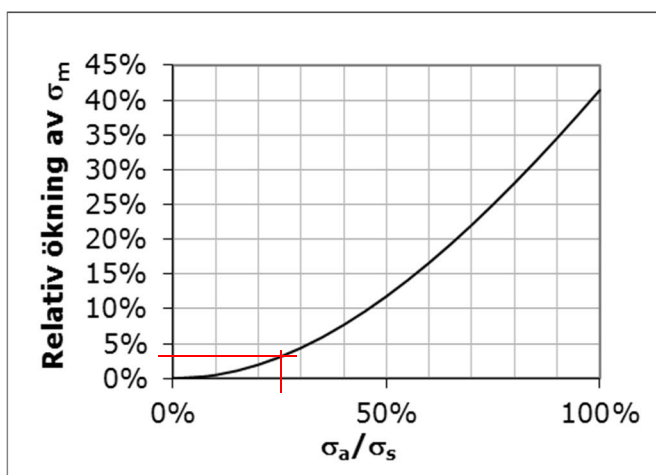
Ju fler upprepade mätningar som utförs, desto säkrare blir således den skattade osäkerheten. I fall där många olika objekt ska mätas, t.ex. analys av jordprover vid en markundersökning, blir det kostsamt att analysera alla proverna flera gånger (och helst många gånger) för att beräkna analysosäkerheten för varje enskilt prov. Om osäkerheten eller den relativa osäkerheten (osäkerhet dividerat med halt) kan antas vara ungefär den samma för många objekt, t.ex. alla prover inom ett delområde, kan den beräknas för alla dessa prover gemensamt istället för separat för var och ett av dem. Detta kan göras genom att ett antal slumpvist utvalda prover analyseras två gånger i en s.k. *Single split design*, se Figur 10. Resultatskillnaden för respektive provs två analyser används sedan vid beräkning av den gemensamma osäkerheten. Enligt (Grøn, C. et al., 2007) ska minst 8 st prover analyseras två gånger. För att osäkerhetskattningen ska bli användbar bör den utföras för områden där osäkerheten antas vara relativt konstant. Om förutsättningarna som påverkar osäkerheten varierar inom området bör beräkningarna göras separat för varje delområde med likartade förutsättningar. Beräkningsmetodik för detta beskrivs i avsnitt 5.1 samt 5.2. Då det sällan är känt om osäkerheten är likartad för alla proverna, bör anledningen till antagandet om detta motiveras och om möjligt även kontrolleras. Kontrollen kan utföras genom att jämföra resultatskillnaden för provpar från olika delar av området och se om det finns något mönster. Om skillnaden är större för någon del av området är det ett tecken på att det bör hanteras som ett eget delområde.

I fall där provtagning och analys sker i två separata steg kan det vara lämpligt att dela upp den totala osäkerheten, mätosäkerheten (σ_m), i två delar; provtagningsosäkerheten (σ_s ; s för sampling) samt analysosäkerheten (σ_a). Om dessa är normalfördelade och uttrycks som standardavvikelser kan sambandet mellan dem beskrivas enligt Formel 3, (Ramsey & Ellison, 2007).

$$\sigma_m = \sqrt{\sigma_s^2 + \sigma_a^2}$$

Formel 3. Det matematiska sambandet mellan mät-, provtagnings- och analysosäkerhet då osäkerheterna är normalfördelade.

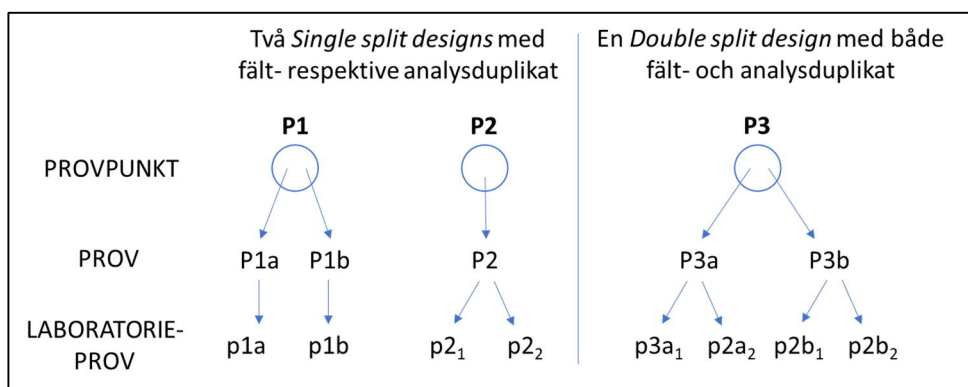
Effekten av detta samband är att så länge den ena osäkerhetstermen är mycket mindre än den andra så har den mindre osäkerhetstermen försumbar effekt på mätosäkerheten. Om t.ex. σ_a är en $\frac{1}{4}$ av σ_s ger σ_a en ökning av σ_m med ca 3 % ($\sigma_m = 1,03 \times \sigma_s$), se Figur 9.



Figur 9. Mätosäkerhetsökning vid ändring av σ_a från 0 då σ_s är konstant.

I praktiken innebär detta att om provtagningsosäkerheten (uttryckt som σ) exempelvis är ± 100 mg/kg och det går att välja mellan en billigare analysmetod med osäkerheten ± 25 mg/kg och en klart dyrare eller långsammare med osäkerheten ± 5 mg/kg, så kommer de två resulterande mätosäkerheten att bli 103 respektive 100 mg/kg. Denna lilla skillnad motiverar antagligen inte den betydligt dyrare eller mer tidskrävande analysen.

Mätosäkerheten kan beräknas genom att, för ett antal provpunkter, ta två prover som analyseras medan analysosäkerheten kan beräknas genom att ett antal prover analyseras två gånger, eventuellt med föregående provdelning, se avsnitten 4.1.1 respektive 4.2.1. I båda fallen används en *Single split design*. För att kunna beräkna provtagningsosäkerheten behöver både mätosäkerheten och analysosäkerheten vara kända. Det kan göras enligt ovan i två enskilda steg, men blir säkrare om det görs med en s.k. *Double split design*, se Figur 10, där två prover tas vid varje utvald provpunkt och där varje enskilt prov sedan analyseras två gånger vardera.



Figur 10 Illustration av design för skattning av provtagningsosäkerhet, antingen två *Single split designs* med fält- respektive analysduplikat, alternativt en *Double split design* med fältduplikat och dubblerade analysduplikat

Storleken på en slumpmässig osäkerhet är ofta beroende av storleken på det sanna värdet (i detta dokument koncentrationen), c . För många typer av miljöanalyser kan beroendet beskrivas med formeln $\sigma_a = \sigma_0 + k_c * c$ där σ_0 står för grundanalysosäkerheten och k_c är en konstant som beskriver hur osäkerheten ökar med koncentrationen. Oftast är σ_0 mycket mindre än $k_c * 100 * \text{LOD}$ (detektionsgränsen). Det innebär att för koncentrationer 100 gånger detektionsgränsen eller mer så är σ_0 's inverkan på σ_a försumbar, d.v.s. σ_a är då i princip helt beroende av koncentrationen (Thompson & Howarth, 1976). I dessa lägen uttrycks analysosäkerheten lämpligast som relativ analysosäkerhet, t.ex. som analysfelets relativa standardavvikelse (σ'_a). Den är då konstant, $\sigma'_a = \sigma_a/c = k_c$. Förhållandet mellan de relativa osäkerheterna σ'_m , σ'_s och σ'_a samt effekten av att ändra storleken på σ'_s eller σ'_a motsvarar det som redovisats för σ_m , σ_s och σ_a i Formel 3 respektive Figur 9 ovan.

När den relativa osäkerheten uttrycks som relativ standardavvikelse kan den skattas med upprepade observationers relativa standardavvikelse, s' , enligt Formel 4.

$$\sigma' \approx s' = s/\bar{x}; \text{ där}$$
$$\bar{x} = \text{medelvärde för de upprepade mätningarna}$$

Formel 4. Den relativa osäkerheten skattad utifrån standardavvikelse vid upprepade mätningar

Den relativa standardavvikelsen benämns ibland som RSE (*relative standard deviation*). Vid skattning av osäkerheten för resultat av varierande storlek är det viktigt att veta om osäkerheten eller den relativa osäkerheten är någorlunda konstanta eller om både σ_0 och k_c påverkar.

Vid jämförelse mellan olika slumpmässiga osäkerheter anges de oftast som σ . Om osäkerheten däremot ska användas för att redovisa hur stort ett enskilt fel sannolikt kan tänkas vara, är det ofta lämpligare att redovisa den som den s.k. utökade osäkerheten, U . Den beräknas genom att multiplicera s med en täckningsfaktor k . U motsvarar halva bredden på ett konfidensintervall. För ett approximativt 95 % konfidensintervall uträknat ifrån minst 8 dubbla observationer (duplikat) för ett normalfördelat fel används ofta $k = 2$. Om storleken på lämpligt k är osäker ska den kontrolleras (EURACHEM., 2012). Med endast 8 duplikat finns det stor risk att bedömningen av fördelning blir väl osäker. Om den relativa osäkerheten är konstant används istället motsvarande relativa utökade osäkerhet, U' , ($U' = k*s'$). Konfidensintervallets halva bredd beräknas då som uppmätt halt * U' . I kapitel 0, redogörs för användningen av U' .

3.9.2 Systematiska fel

De systematiska felen är konstanta så till vida att de inte beror av någon slumpmässig faktor. Dock kan de variera mer eller mindre proportionerligt med halten som ska mätas, s.k. relativa systematiska fel. Då medelvärdet för systematiska fel vid många upprepningar är skilt från noll går det inte att bestämma på samma sätt som ett slumpmässigt fel. Om det sanna värdet inte är känt kan denna feltyp inte beräknas, men om processen är väl känd kan den däremot uppskattas. Så kallade blankprover, spikade prover och referensprover

(prover med känd föroreningshalt) kan användas för bestämning av systematiska fel, se avsnitten 4.1.2 respektive 4.1.3. Det systematiska felet skattas till skillnaden mellan den kända och den uppmätta halten. Förekommande slumpmässiga fel kommer dock att störa denna beräkning.

Ibland är det inte nödvändigt att beräkna det faktiska systematiska felet utan det kan räcka med att beräkna skillnaden mellan två systematiska fel, t.ex. tänkbara systematiska provtagningsfel på grund av gasavgång vid provtagning med två olika metoder. Om flera fältduplikat tas, ett prov med vardera metoden, och den genomsnittliga skillnaden är så liten att den är försumbar, så kan metoderna anses likvärdiga oavsett storleken på deras provtagningsfel. Även här finns det dock risk att de slumpmässiga felen försvårar utvärderingen.

En specialtyp av fel är de som bara händer ibland, och/eller i varierande grad, t.ex. provtagningsfel genom nedbrytning eller gasavgång. De är systematiska så till vida att de bara slår åt ett håll, men slumpmässiga så till vida att de t.ex. kan beror på hur mycket material som fastnade i gängorna i burken, eller på att temperaturen varierade i provförvaringslådan.

Vid bedömning av fel som enbart är systematiska och som är klart större än eventuellt förekommande slumpmässiga fel kan det räcka med ett enda kontrollprov och jämföra erhållet resultat med känd halt. Oftast är förutsättningarna dock inte så gynnsamma och då behövs flera prover för att utvärdera så väl det systematiska felet, dess eventuella haltberoende samt eventuell slumpmässighet. Vid stor slumpmässighet eller vid fel som endast uppkommer ibland behövs många prover med känd halt för att beräkna storleken på felet. Alternativt kan färre prover användas men med en mer resonemangs-inriktad utvärdering av troliga anledningar till felet, hur många och vilka prover som kan vara drabbade och i vilken storleksordning felet kan tänkas vara.

3.9.3 Kontroll av antagande om viss fördelning med hypotestest

Såvida inte hela populationen är känd går det vare sig att bevisa att en populations egenskaper har eller sannolikt har en viss fördelning. Däremot går det att visa om det är osannolikt att de erhållna resultaten kommer från en viss

fördelning. Matematiskt kan detta göras med ett s.k. hypotestest¹ för den aktuella fördelningen, vilket kan se ut som nedan:

1. Den så kallade signifikansnivån bestäms till t.ex. 5 %
2. Ett antal oberoende observationer görs, t.ex. analyser av slumpmässigt tagna jordprover.
De erhållna observationerna kommer i princip aldrig att exakt stämma överens med den antagna fördelningen
3. Med hjälp av en matematisk funktion beräknas sannolikheten att erhålla lika dålig eller sämre överensstämmelse mot den antagna fördelningen
4. Om den beräknade sannolikheten:
 - är lägre än signifikansnivån är resultatet av hypotestestet att populationen med aktuell signifikansnivå inte kan antas följa den aktuella fördelningen
 - är högre än signifikansnivån är resultatet av hypotestestet att populationen med aktuell signifikansnivå kan tänkas följa den aktuella fördelningen

Vanliga signifikansnivåer inom forskningen är bl.a. 5 %, 1 % och 0,5 %. Ju viktigare det är att antagandet är riktigt desto lägre signifikansnivåer bör väljas. Det bör noteras att om en uppsättning observationer testat med var sitt hypotestest mot två olika fördelningar kan båda testen visa att observationerna kan komma från den aktuella fördelningen, speciellt vid användandet av lägre signifikans (5–10 %) och mindre antal observationer. Av denna anledning kan det vara lämpligt att även betrakta observationerna visuellt för att bedöma trolig fördelning, se exempel i avsnitt 5.3. Om flera olika fördelningar kan vara aktuella bör det utredas vad det innebär för den fortsatta användningen av resultaten.

3.9.4 Statistiska hjälpprogram för förorenad mark

De flesta statistiska uträkningar som redovisas i exemplen i kapitel 0, kan enkelt utföras i program som Excel. För mer avancerade beräkningar kan bl.a. följande två gratisprogram vara användbara:

- Roban (Roban [computer software]2001) - för beräkning av provtagnings-, analys- och mätosäkerhet utifrån data från en *Double split design*.
- ProUCL (Maichle, Singh, & Singh, 2013) – bl.a. för kontroll av statistisk fördelning med hjälp av hypotestest och fördelningsplot samt beräkning av övre konfidensgräns.

¹ Hypotestest kan användas för att kontrollera många andra saker. I avsnittet 5.3 används hypotestest för att kontrollera om ett av värdena i en dataserie är en utliggare.

Kapitel 4.

Kontrollprover för att kontrollera och kvantifiera felkällor

Mätfelet för ett enskilt prov är oftast omöjligt att bestämma men med hjälp av olika typer av kontrollprover är det däremot möjligt att uppskatta mätosäkerheten. Den kan även delas upp i olika beståndsdelar för att (1) initialt i ett projekt verifiera att valda provtagnings- och analysmetoder är tillämpliga, samt (2) inför utvärdering avgöra hur analysresultaten bör tolkas.

Utan resultat från dylika prover, eller erfarenhet av hur stora osäkerheterna brukar vara under liknande förhållanden, går det inte att avgöra hur väl de erhållna analysresultaten representerar det som ska undersökas. Därmed blir det svårt att värdera vad resultaten faktiskt står för. Om en provtagning utförs enligt Nordtests regler för certifierade provtagare (Nordtest, 2015) ska provtagningsosäkerheten, och därmed även mätosäkerheten, vara uppskattad före provtagningen. Den ska även, om så är möjligt, kontrolleras vid provtagningen med hjälp av kontrollprover.

4.1 KVALITETSKONTROLL VID PROVTAGNING, PROVHANTERING OCH TRANSPORT

För att minimera risken att tagna provers egenskaper inte överensstämmer med egenskaperna hos motsvarande provtagningsenheter (det material som provet vid en specifik tidpunkt är avsett att representera) eller att proverna förändras under transport till analys så mycket att det kan påverka utvärderingen av resultaten, bör en lämplig provtagningsmetodik och provhantering användas, se SGFs Fälthandbok och rapport ”Hantering och analys av prover från förorenade områden” (SGF, 2011; SGF, 2013). Det är även viktigt att lämpliga provbehållare används. Laboratorierna utvecklar kontinuerligt provtagningskärl för att

kontaminering ska undvikas i fält och under transport samt för att proverna ska bibehålla sina egenskaper fram till analys.

För att kontrollera lämpligheten av en provtagningsstrategi, provtagningsmetod och provhantering finns några olika typer av kontrollprover som kan användas. De vanligaste redovisas nedan.

4.1.1 Fältduplikat

Vid provtagningar inom förorenade områden tas ofta prover vars analysresultat får representera halten kring provtagningspunkten eller inom ett omgivande delområde, eller kring provtagningspunkten eller -tidsintervallet.

Vad är ett fältduplikat

I denna text avser begreppet fältduplikat ett prov, som tas utöver det ordinarie provet och på ett sådant sätt att det i den aktuella undersökningen kan anses representera samma provtagningsenhet som det ordinarie provet. De två proverna ses som replikat och utgör tillsammans ett dubbelprov. Lämpligt avstånd mellan replikaten styrs av provtagningsstrategin och provtyp (samlingsprov eller enskilt prov). Avståndet kan vara så väl rumsligt som tidsmässigt, det senare kan vara aktuellt för bl.a. ytvattenprovtagning.

Till vad används fältduplikat

Fältduplikat används för att beräkna mätosäkerheten. Denna bör åtminstone vara skattad för att enskilda analysresultat ska kunna användas i en utvärdering. Med hjälp av mätosäkerheten kan konfidensintervall beräknas för den sanna halten i respektive provtagningsenhet. Om fältduplikat kombineras med analysduplikat, se avsnitt 4.2.1, eller om analysosäkerheten kan skattas på annat sätt, kan mätosäkerheten delas upp i sina två beståndsdelar provtagningsosäkerhet och analysosäkerhet. Provtagningsosäkerheten behövs om provtagningsstrategin ska utvärderas, t.ex. för att kontrolleras mot uppställda kvalitetskrav på provtagningen eller för att optimera strategin initialt i en undersökning.

Enligt Nordtests regelverk för certifierade provtagare (Nordtest, 2015) ska minst 10 % av proverna tas som fältduplikat. I det specifika projektet finns det dock ingen anledning att kontrollproverna ska utgöra en generellt fastställd andel. Det väsentliga är att antalet är lämpligt för att uppfylla behovet av kvalitetskontroll,

vilket bl.a. varierar beroende på provtagnings syfte, markens jordarter och heterogenitet, aktuell förorening samt vald provtagnings- och analysstrategi. Se även avsnitt 3.9.1.

Enligt definitionen i SGFs Fälthandbok (SGF, 2013) utgörs närprover av två prover tagna 0,5-1 m ifrån varandra avsedda att bedöma den lokala variationen och därmed i vilken mån ett enskilt provresultat kan användas för att bedöma provtagningsenhetens närområde. Om båda proverna kan anses representera samma provtagningsenhet, är detta en typ av fältduplikat. Detta blir fallet om t.ex. mindre noggrann GPS-utrustning används. Då kan utsättningen av en provpunkt specificerat med koordinat i provtagningsplanen resultera i vilken som helst av de två närproverna.

Hur tas fältduplikat

Syftet med fältduplikat är att beräkna provtagnings- och/eller mätosäkerheten för alla prover, inte bara de som tagits som dubbelprover. Det är därför viktigt att såväl fältduplikaten som de vanliga proverna tas, hanteras och analyseras på precis samma sätt. Annars kommer resultatet att bli missvisande. Vilka av proverna som tas som dubbelprover bör som vid all statistisk utvärdering väljas slumpmässigt. Om egenskaperna inom hela området som ska provtas varierar på ett sätt som gör att mätosäkerheten är olika inom olika delområde, alternativt inom olika djup, är det lämpligt att dela upp osäkerhetskontrollen per delområde eller djup. Anledningar till denna variation kan bl.a. vara olika provmatriser, heterogenitet eller förorenande förutsättningar (t.ex. allmänt nedfall eller spill jämfört med lokalt droppande). Visserligen kommer fler fältduplikat behöva tas, men de framtagna osäkerheterna kommer bli säkrare och specifika per delområde istället för en genomsnittlig osäkerhet för hela området.

När ett dubbelprov skapas är det viktigt att tänka på syftet – att erhålla två replikat som båda representerar det material som är avsett att provtas och utvärderas så att variationen i resultat orsakad av fel vid provtagning och efterföljande analys kan uppskattas. Hur detta utförs måste anpassas efter så väl provtagnings-situationen som mediet. T.ex. vid noggrann inmätning där det avsedda provet är vid den utpekade positionen, där prov ska tas genom uttag av jord från varje flänsvarv och skruvborrning gett ett relativt ostört prov, se Figur 11, kan ett

dubbelprov skapas genom att det ordinarie provet tas från ena sidan skruven och fältduplikatet från den andra sidan.



Figur 11. Relativt ostörd skruvborrskärna. Foto Annika Berntsson

Det bör dock poängteras att skruvborring ofta ger en störd provtagning där materialet blandas om och då krävs separata borrhningar nära varandra men utan att de stör varandra. Om utsättningen av provpunkterna är mer inexact än det enskilda provets utbredning, t.ex. om handhållen GPS används, kan det vara lämpligt att ta närprover och låta utsättningsnoggrannheten ange avstånd mellan replikaten.

För samlingsprover ska delproverna för såväl det ordinarie samlingsprovet som för fältduplikatet tas från samma provtagningsenhet. Rent statistiskt bör fältduplikatens delprover tas slumpmässigt i förhållande till de ordinarie provernas delprover. Vid ett relativt litet antal fältduplikat riskerar detta dock att leda till en dålig uppskattning av osäkerheten, varför det kan vara lämpligare att ta duplikatens delprover systematiskt i förhållande till de ordinarie provernas delprover. Vid provgropsprovtagning kan detta t.ex. ske genom att alla ordinarie delprover tas från väggarna medan fältduplikatens delprover tas från hörnen i respektive provgrop. För samlingsprover gäller generellt att ju större variationen är inom provtagningsenheterna desto fler delprover behövs i varje samlingsprov för att provtagningsosäkerheten inte ska bli orimligt stor. Detta är även lämpligt

för själva kontrollen med hjälp av fältduplikat, då stora fel försvårar beräkningen av osäkerheten.

Om instruktionen anger provtagning jordlagervis ska såväl det ordinarie provet som fältduplikatet avse samma jordlager. Om dubbelprovet utgörs av närprover kan de dock ha olika djupintervall eller längd då dessa kan vara olika i de två provtagningspunkterna även om de ligger relativt nära varandra. Vid utplacering av fältduplikatens positioner får ingen särskild hänsyn tas till förekomst av t.ex. fläckar eller andra intryck som kan ha med föroreningshalt att göra. Dessa ska hanteras enligt provtagningsplanen på samma sätt som för vanliga prover.

Vid grundvattenprovtagning måste det beslutas om fel orsakade vid omsättningen ska inkluderas. I så fall behöver grundvattenrören få vila så att ursprungstillståndet före initial omsättning återställs innan hela provtagningen görs om för provtagning av duplikaten. Om installationsfel ska inkluderas (bland annat kontaminering, felaktig jordlager- och grundvattennivåtolkning samt rens pumpningsfel) behövs separata grundvattenrör för duplikaten. Beroende på hur beslut om filterplacering görs kan eventuellt avvikande tolkningar innebära att filtren placeras på andra djup än för de ordinarie rören.

Hur utvärderas fältduplikat

Fältduplikat kan inte användas för att beräkna mätfel för enskilda prover. Däremot kan de, utifrån den genomsnittliga interna skillnaden inom respektive dubbelprov, användas till att skatta den generella mätosäkerheten. I exempelkapitlet 0 redovisas hur detta kan göras med hjälp av *Relative range statistics*.

Hur används resultatet från fältduplikat

Initialt i en undersökning kan resultatet användas för att avgöra om strategi och metod för provtagning och analys är lämplig eller om de behöver justeras för att resultaten ska få en osäkerhet som bättre överensstämmer med behovet.

Exempel på åtgärder för att minska provtagningsosäkerheten kan vara att öka antalet delprover i samlingsproverna, förbättra homogeniseringen av proverna inför analys eller öka storlek på enskilda prover. Om mätosäkerheten skulle visa sig vara mindre än vad som anses behövas kan det t.ex. vara lämpligt att istället minska antalet delprov eller storleken på proverna alternativt välja en enklare analysmetod, om detta skulle innebära besparing. I efterhand kan resultatet an-

vändas för att kontrollera att erhållna osäkerheter är inom tillåtna gränser och för att beräkna konfidensintervall för sanna medelhalter inom provtagnings-skalan.

När är fältduplikat extra viktiga

I många fall tas inga fältduplikat varför det är mycket svårt att avgöra hur representativa enskilda provers analysresultat är och därmed om det är lämpligt att fatta beslut om eventuell åtgärd utifrån resultaten eller om det är lämpligare med ytterligare provtagning eller analys enligt en justerad provtagnings- och/eller analysstrategi.

Användandet av fältduplikat är extra viktigt i fall där enskilda prov ska representera en volym som är större än provvolymen.

4.1.2 Blankprover

Vid miljötekniska undersökningar finns det flera sätt på vilka ett prov kan bli förorenat, kontaminerat. Det kan bland annat ske genom att:

- förorenat material från en annan provpunkt eller provnivå följer med dåligt rengjord provtagningsutrustning, t.ex. en skruvborr, vattenpump eller handskar, och blandas in i ett senare taget prov
- relativt rent provmaterial på en skruvborr från en djupare provnivå förorenas när borsten dras upp ur borrhålet och passerar överliggande mer förorenade jordlager eller ytskikt på grundvattnet
- damm eller avgaser kontaminerar provet eller provkärlet innan kärlet försluts
- förorening från ett trasigt eller olämpligt provkärl läcker ut och tränger in i ett annat provkärl.

Huruvida kontaminering sker generellt kan i många fall kontrolleras relativt enkelt med hjälp av olika typer av blankprov. Kontaminering från överliggande jordlager vid skruvprovtagning är dock ett svårkontrollerat undantag. Istället för kontrollprovtagning kan resurser läggas på att utforma provtagningsmetoden så att kontamineringsrisken minimeras genom t.ex. renskrapning av ytterskiktet och att undvika att provta in mot skruven. I avsaknad av kontrollprover är det då viktigt att tydligt dokumentera hur provtagningen faktiskt genomförts.

Vid certifierad provtagning (Nordtest, 2015) ska så kallade fältblankprover tas vid risk för falskt positiva resultat² samt vid provtagning av grundvatten för analys av flyktiga kolväten.

Vad är ett blankprov

Ett blankprov består generellt av rent material (halter under rapporteringsgränsen) som utsätts för den kontamineringsrisk som ska undersökas. Därefter analyseras provet för att avgöra om kontaminering inträffat. Vid undersökning av organiska föroreningar kan destillerat vatten användas medan det för metallföroreningar kan räcka med avjoniserat vatten.

Dessutom finns en specialtyp, temperaturblankprovet. Detta består av en provflaska med vatten som placeras tillsammans med prover för organisk analys i kylväskan vid provtagningstillfället. Vid ankomst till lagringsplats eller laboratorium mäts provets temperatur för att kontrollera att transporttemperaturen inte varit för hög. Ingen övrig analys av provet utförs. Som alternativ till temperaturblankprover finns det även digitala temperaturloggar.

Hur tas blankprov

För att kontrollera om kontaminering sker vid provtagningen via provtagningsutrustningen kan ett provtagningsblankprov användas. Det består av samma medium som ska provtas och ska vara fritt från aktuell förorening, eller avseende jord och metallföroreningar, ha så låga halter att eventuell påtaglig kontaminering ändå kan utvärderas. Materialet provtas på samma sätt som de vanliga proverna. Detta går relativt enkelt för vattenprover men för jordprover och t.ex. skruvprovtagning är det besvärligt rent praktiskt då det kräver mycket provtagningsmaterial. För jordprover är det istället enklare att använda ett rengöringsblankprov. Det består av vatten, fritt från den aktuella föroreningen, som hålls över/genom provtagningsutrustningen efter att den rengjorts (för vattenprovtagning är detta samma sak som ett provtagningsblankprov). Både provtagnings- som rengöringsblankprovet placeras i ett provkärl som försluts

² Ett falskt positivt resultat är ett resultat som är över en beslutsgräns när provet ursprungligen hade en halt som var under beslutsgränsen. Alternativt kan det avse ett resultat som innebär att provet är förorenat när det ursprungligen faktiskt var rent. Ett falskt negativt resultat är ett resultat som är under en beslutsgräns när provet ursprungligen hade en halt som var över beslutsgränsen. Alternativt kan det avse ett resultat som innebär att provet är rent när provet ursprungligen faktiskt var förorenat.

och hanteras som övriga prover. Dessa blankprovstyper är användbara när provtagningsutrustningen återanvänds vid upprepad provtagning.

För att kontrollera om proverna som tas blir kontaminerade av damm, avgaser eller andra föroreningar i luften kan fältblankprov användas. Dessa består av föroreningsfritt vatten som i fält hålls över i för analysen avsett provtagningskärl (Naturvårdsverket, 1996). De används i första hand för vatten- och luftprovtagning, där mängden kontaminering som behövs för att ge ett falskt positivt svar är relativt liten, och oftast endast om provtagnings- eller rengöringsblankprover inte tagits. Om även provtagnings- eller rengöringsblankprover tagits, analyseras fältblankprovet lämpligen enbart om de senare påvisat förorening. Då kan fältblankprovet användas för att avgöra varifrån kontamineringen kommit – från utrustningen eller omgivningen. Det förekommer svensk litteratur med annan definition på fältblankprov.

Vid behov av att kontrollera om kontaminering kan ske mellan provtagningskärl, vid provhantering eller analys, används transportblankprov. Detta är i första hand intressant vid undersökning av flyktiga föroreningar men kan även användas för kontroll av eventuell kontaminering vid torkning/siktning eller filtrering inför metallanalyser. De består av föroreningsfritt material, oftast vatten, som placeras i provbehållare redan på laboratoriet och skickas med övriga provtagningskärl ut i fält, placeras tillsammans med övriga prover, åtföljer dem tillbaka till laboratoriet där de analyseras. Om även provtagnings-, rengörings- eller fältblankprover tagits, analyseras transportblankprovet lämpligen enbart om de senare påvisat förorening. Då kan transportblankprovet användas för att avgöra när kontamineringen skett – vid provtagningen eller i transport, hantering eller analysskedet. För att undvika denna typ av korskontaminering är det lämpligt att transportera och lagra prover med potentiellt hög föroreningshalt för sig, och definitivt inte blanda högförorenade jordprover med lågförorenade vattenprover.

Alla vattenblankprover ska analyseras utan filtrering eftersom eventuella partiklar i provet utgörs av kontaminering. Om övriga prover analyseras med filtrering kommer detta visserligen riskera att överskatta storleken på

kontamineringen, men här är det snarare frågan om att avgöra om kontaminering förekommer eller inte.

Blankproverna kan infogas i provtagningen systematiskt med avseende på tid och plats eller slumpmässigt. Om det förekommer provtagningspunkter med känd eller misstänkt hög halt av förorening är det lämpligt att hantera blankprov i anslutning till dessa.

Hur många blankprover som bör tas avgörs utifrån hur stor risken för kontaminering är, om det går att förutse när den är som störst och vad den kan innebära utvärderingstekniskt.

Hur utvärderas blankprover

Till skillnad från vid utvärdering av olika typer av dubbelprover, förväntas ett blankprov oftast inte påvisa något fel. Dess resultat förväntas vara under rapporteringsgränsen. Om många blankprover tas och det sker slumpmässigt fördelat i förhållande till förmodad kontamineringsrisk går det att utifrån andel förorenade blankprov statistiskt beräkna ett konfidensintervall för andelen kontaminerade vanliga prover. Om antalet blankprover är få, vilket är vanligt, eller att proverna tagits riktat mot högre sannolikhet för kontaminering, t.ex. efter provtagning av iakttagen förorening, måste utvärderingen istället göras bedömningsmässigt.

Då antalet blankprover ofta är lågt kan det vara svårt att på ett vettigt sätt statistiskt bedöma såväl andelen prover som kontaminerats så väl som storleken på kontamineringen. Vid användningen av vattenbaserade blankprover för kontroll av eventuell kontaminering av jordprover, t.ex. rengöringsblankprover, är det även svårt att avgöra hur mycket den i vatten påvisade kontamineringen kan tänkas påverka ett jordprov. Istället får ett mer bedömningsbaserat angreppssätt användas. Om analysresultaten för blankprover visar att kontaminering skett bör följande utvärderas:

- Vad är den sannolika orsaken till kontamineringen och i vilket skede har den sannolikt inträffat? Är det vid provtagningen, under transport/lagring eller på laboratoriet?
- Vilka prover kan ha påverkats?
- Är kontamineringen så kraftig att den påverkar utvärderingen av analysresultaten?

Utifrån resultatet av kontamineringsutvärderingen bör följande åtgärder vidtas:

- Ändra provtagningsmetodiken och provhanteringen så att kontaminering undviks framöver
- Rapportera att kontaminering skett i provtagningsrapporten
- Om utvärderingsresultatet påverkas av kontamineringsgraden, ta om möjligt nya prover för att ersätta dem som kan ha påverkats. Om eventuellt kontaminerade resultat används ska kontamineringsgradens eventuella påverkan redovisas i undersökningsrapporten.

Vid påtaglig risk för kontaminering är det lämpligt att utvärdera blankprover tidigt i projektet. Det möjliggör justering av utförandet för att minska kontamineringsrisken under senare delar av projektet.

Då antalet blankprov oftast är relativt litet, är det stor risk att enstaka kontaminerade prover undgår upptäckt. Blankprover utgör den sista kontrollmekanismen mot dylika fel. I första hand ska kontaminering undvikas genom kvalitetssäkring så som lämplig utbildning och framtagning av och arbete enligt för ändamålet lämpliga checklistor och metodbeskrivningar.

Vid användning av temperaturblankprover stäms erhållen temperatur av mot föreskriven temperatur i provtagningsplanen.

Hur används resultatet från blankprover

Resultatet används vid bedömningen av om provtagningsmetodik, provhantering och analysmetoder är lämpliga och, som ett resultat därav, om de erhållna ordinarie analysresultaten kan användas som de är eller om de ska justeras eller i värsta fall förkastas.

Att kontaminering inte kan styrkas, innebär inte att kontaminering inte kan ha förekommit. Har utvärderade blankprover tagits, hanterats och transporterats där störst risk för kontaminering förelåg, kan det dock vara möjligt att anta att risken för att påtaglig kontaminering har förekommit bland andra prover är låg.

Om proverna förvarats eller transporterats vid för hög temperatur ska det rapporteras i provtagningsrapporten och effekten på proverna ska utvärderas

samt beaktas vid utvärderingen av analysresultaten. Detta rapporteras i undersökningsrapporten.

När är blankprov extra viktiga

Behovet av blankprover måste avgöras från projekt till projekt men generellt gäller nedanstående:

- Ämnen som kan fastna på provtagningsutrustning eller absorberas i t.ex. slangar för att efter otillräcklig rengöring frigöras i ett efterkommande prov där utrustningen återanvänds ökar behovet av blankprover
- Vattenprover används ofta för att påvisa föroreningsspridning och det krävs ofta relativt låga mängder förorening i vatten för att resultatet ska påverka utvärderingen. Detta gör vattenprover extra känsliga för kontaminering. Det kan räcka med lite förorenat damm, avgaser eller inträngande gasavgång från ett medföljande provtagningskärl för att påvisa en förorening som inte borde finnas i provet, särskilt för ämnen och analyser med låga rapporteringsgränser.
- Vid undersökningen av jord är känsligheten i analyserna ofta mycket lägre än vid undersökning av vatten och det krävs därför att en större andel förorenat material sprids till jordprover för att det ska ge ett väsentligt fel i analysresultatet och i den efterföljande utvärderingen av analysresultatet
- Vid risk att temperaturen i proverna blir så hög att nedbrytning av föroreningen riskerar ske i betydande grad innan ankomst till laboratoriet, ska temperaturen i provväskan kontrolleras och utvärderas.

4.1.3 Spikade prover

Vad är spikade prover

Spikade prover är delprov av vanliga prover till vilka en känd mängd förorening tillsatts. Genom att analysera både det spikade och det icke spikade delprovet och jämföra resultatskillnaden mot tillförd mängd förorening kan eventuella förluster vid provhantering, transport, förvaring och analys utvärderas. Om det spikade provet provtas på nytt kan även avgång under provtagningen utvärderas. Dubblerade spikade prover (tre replikat, ett ospikat och två spikade) kan även användas vid analys- och laboratoriejämförelser samt för att skatta den slumpmässiga analysosäkerheten, se vidare i avsnitt 4.2.1.

Hur skapas och används ett spikat prov

För att skapa ett spikat prov behövs två likvärdiga prover. De kan skapas genom att ett vanligt jord- eller sedimentprov provdelas, se avsnitt 0. För grundvatten

kan det ske genom uttag av två prover direkt efter varandra. Förutsatt att rensugning, omsättning och provtagning utförs på lämpligt sätt bör detta ge två för ändamålet likvärdiga ”delprover”. Till det ena delprovet tillsätts en känd mängd förorening varefter delprovet vid behov homogeniseras. Detta kan vara svårt, speciellt om det gäller lättflyktiga föroreningar. Delprovet är nu spikat. Om möjligt tillsätts så mycket förorening att halten hamnar kring beslutsgränsen³ eller något högre, samtidigt som den resulterande föroreningshalten flerfaldigt överskrider provets ursprungliga halt. Således är det bäst att spika rena eller relativt rena prover. Delproven förpackas och hanteras på samma sätt som övriga prover.

Med dubbla spikade prover kan flera olika felkällor utvärderas. Det är bl.a. möjligt att:

- skicka de två spikade replikaten till två olika laboratorier eller analysera dem med två olika analysmetoder för att därigenom kunna avgöra om det ger någon påverkan på analysresultatet
- hålla det ena spikade replikatets provkärl öppet och låta det ventileras en stund motsvarande den tid det tar att faktiskt ta ett prov, för att därigenom uppskatta eventuell avgång av föroreningar under provtagningen
- lagra och skicka ena replikatet under längre tid och högre temperatur för att utvärdera storlek på nedbrytning av föroreningen

Istället för att använda spikade prover, som kan vara svåra att skapa, går motsvarande felkällor att utvärdera med referensmaterial – homogena prover med känd halt av en viss förorening. Dessa är dessvärre ofta dyra i inköp i de mängder som behövs för kontroll av provtagning och prover från fält. De kan även kräva kylförvaring eller ha kort hållbarhet. Ett ytterligare alternativ kan vara att använda fält- eller analysduplikat där det ordinarie provet skapas eller analyseras med den metod som önskas användas och duplikatet skapas eller analyseras med en metod vars tillförlitlighet är känd. Se vidare i avsnitt 4.2.1.

Hur utvärderas spikade prover

Skillnaden i resultat mellan det spikade delprovet och dess ospikade motpart, räknas om till skillnad i föroreningsmängd. Om den framräknade skillnaden är

³ en resultatsnivå som föranleder att ett beslut ska fattas, t.ex. att en kompletterande analysmetod behöver användas eller att ett åtgärdsbehov föreligger

lägre än den mängd som tillsattes tyder det på att förorening har gått förlorad eller att analysmetoden inte ger ett fullständigt utbyte. Om detta inträffar bör resultatet diskuteras med laboratoriet för att försöka avgöra vad avvikelserna, d.v.s. felet beror på och vad det innebär för övriga prover. Avseende ett eventuellt lågt utbyte, bör det beaktas att den tillförda föroreningen inte behöver binda lika hårt till provet som originalföroreningen. För denna kan såväl utbytet som eventuell gasavgång vara än lägre.

På grund av den slumpmässiga analysosäkerheten går det inte att utifrån endast ett enda spikat prov göra en statistiskt säker bedömning. För detta behöver antingen flera spikade prover utvärderas alternativt att den slumpmässiga analysosäkerheten är känd. Det är viktigt att säkerheten i resultatet redovisas. Med endast ett eller ett fåtal spikade prover blir utvärderingen snarare bedömningsmässig.

Med flera spikade prover kan resultatskillnad utvärderas med så kallad parvis jämförelse, se avsnitt 5.4. Detta gör det möjligt att utvisa om det finns en signifikant skillnad mellan resultaten, vilket går att genomföra för både spikade och dubbla spikade prover.

Vid påtaglig risk för förlust av förorening på grund av provhantering, förvaring eller transport är det lämpligt att utvärdera spikade prover tidigt i projektet. Det möjliggör justering av utförandet för att minska felen under senare delar av projektet.

Hur används resultat från spikade prover

Resultatet används vid bedömningen av om provtagningsmetod, provhantering och analysmetoder är lämpliga, och som ett resultat därav, om de ordinarie analysresultaten kan användas som de är eller om de ska justeras eller i värsta fall förkastas.

När är spikade prover extra viktigt

Användandet av spikade prover är särskilt viktigt vid provtagning av ämnen som lätt kan försvinna, t.ex. genom avdunstning, absorption i provtagningsutrustning eller provkärl eller genom nedbrytning. Inför beslut för användandet av sam-

lingsprov för flyktiga ämnen, kan provtypen användas för att uppskatta vilken effekt det har på proverna och därmed om provtagningsmetoden är lämplig.

Användandet av spikade prover har hitintills varit litet i Sverige, varför kunskapen om andel förorening som förloras vid provtagning är låg.

4.2 KVALITETSKONTROLL VID ANALYS

Varje analysresultat är behäftat med ett fel bestående av summan av de olika provtagningsfelen, se kapitel 0, eventuella systematiska provtagningsfel samt slumpmässiga och systematiska analysfel. Ofta är analysfelen klart mindre än provtagningsfelen, men de kan ändå vara intressanta att beräkna, bl.a. för optimering av analysstrategin. Kontroll av det slumpmässiga analysfelet kan göras med analysduplikat medan det systematiska analysfelet kan utvärderas med referensprover eller spikade prover, se avsnitt 4.1.3.

4.2.1 Analysduplikat

Vad är analysduplikat

Ett analysduplikat erhålls när ett dubbelprov bestående av två likvärdiga prover skapas (ett "ordinarie" prov och ett duplikat), istället för endast ett ordinarie prov. Båda proverna analyseras och utifrån resultatskillnaden kan analysosäkerheten utvärderas. Skillnaden i sammansättning mellan de två proverna ska vara mycket mindre än analysosäkerheten som de ska användas för att utvärdera.

Till vad används analysduplikat

Med analysduplikat kan flera intressanta felkällor undersökas, t.ex.:

- Om båda proverna analyseras med samma analysmetod kan metodens slumpmässiga analysosäkerhet uppskattas
- Om analysen sker samtidigt men vid olika laboratorier eller olika metoder, kan eventuella systematiska skillnader mellan laboratorierna eller metoderna uppskattas
- Om analysen sker med samma metod fast efter olika hantering - t.ex. provberedning eller lagring – kan eventuella systematiska skillnader beroende på hanteringen uppskattas.

Hur tas analysduplikat

Analysduplikat för vatten tas som vanliga vattenprover, med enda skillnaden att två prover skapas direkt efter varandra istället för endast ett. Förutsatt att rensumpning, omsättning och provtagning utförs på lämpligt sätt bör detta ge två för ändamålet likvärdiga prover. Om flera behållare behövs per prov fylls först en behållare för det ordinarie provet följt av motsvarande behållare för duplikatet.

När det gäller fast material (jord, avfall osv) är det generellt bäst om ett prov tas och därefter delas till två delprover med en lämplig provdelningsmetod, se avsnitt 0. Delningen ska ske så att delproven i möjligaste mån får identiska egenskaper. Om lättflyktiga ämnen ska undersökas kan det vara bättre att redan från början ta ut två separata prover, så lika varandra som möjligt, alternativt be laboratoriet att ta ut två analysprover från samma inskickade prov. Vilket sätt som är lämpligast avgörs från fall till fall utifrån förorening, medium, mediets heterogenitet samt vilken osäkerhet som ska utvärderas. Om delningen görs i fält inkluderas det slumpmässiga felet från transport, lagring, provhantering och eventuell provdelning på laboratoriet i den utvärderade analysosäkerheten. Om delningen sker på laboratoriet så exkluderas de två första felen.

Det är vanligt att enbart en delmängd av det prov som skickas in till laboratoriet faktiskt analyseras. Vid den provdelning (provutag) som då utförs på laboratoriet uppstår ett slumpmässigt provdelningsfel. Om analysduplikatet skapas genom en extra homogenisering (som ordinarie prover slipper) följt av delning i fält kan en större del av detta fel komma att "försvinna" då duplikaten är mer homogena än de ordinarie proverna. Denna del av felet kommer då inte att synas vid utvärdering av analysduplikaten. Om även provtagningsduplikat utvärderas kommer felet att inkluderas vid deras utvärdering och via Formel 3 istället att återges som provtagningsosäkerhet. Om analysduplikatet skapas först på laboratoriet genom uttag av två analysprover från det inskickade enda provet och utan en extra homogenisering, så kommer hela laboratorieprovdelningsfelet att inkluderas i den utvärderade analysosäkerheten. Den sammanlagda mätosäkerheten blir vare sig större eller mindre oavsett förfarande, men för att kunna bedöma om provtagnings-, provberednings- respektive analysmetoderna

är lämpliga och vid behov kunna optimera dem, är det viktigt att förstå vilka felkällor som ingår i vilka osäkerheter.

Ett problem vid användning av analysduplikat är att för att det ska bli en skillnad i analysresultat som går att utvärdera, så måste resultatet ligga över rapporteringsgränsen. Speciellt om det tas relativt få duplikat kan det därför vara vettigt att ta dem riktat mot områden med större risk för föroreningar, och helst med halter som misstänkts ligga kring eventuella beslutsgränser.

Hur utvärderas analysduplikat

Vid beräkning av osäkerheter utifrån analysduplikat utvärderas proverna inte enskilt utan i grupp och resultatet gäller alla prover bland vilka några togs som analysduplikat, inte bara de som analyserats som duplikat.

Om analysduplikaten skapas genom separat provtagning, och inte genom delning av ett gemensamt homogent ursprungligt prov, är det viktigt att beakta och förmedla att en viss del provtagningsfel kommer att inkluderas i den framräknade analysosäkerheten.

Skattning av den slumpmässiga analysosäkerheten

Om båda replikaten har hanterats och analyserats på samma sätt och på samma laboratorium eller med samma fältinstrument så kan den slumpmässiga analysosäkerheten skattas.

Osäkerheten härrör från olika källor där de viktigaste är:

- variation i föroreningshalt inom provet som ankommer till laboratoriet
- laboratorieanalysens osäkerhet

I osäkerheten kommer eventuell osäkerhet från provhanteringen sedan replikatet skapades att inkluderas.

Skattningen kan göras med olika statistiska metoder. Med *Relative range statistics* beräknas skattningen utifrån medelvärdet på den relativa resultat-skillnaden (resultatskillnad/medelresultat) inom varje dubbelprov. För att resultatet ska vara giltigt ska den relativa analysosäkerheten vara konstant inom det resultatintervall som utvärderas. Detta är ofta sannolikt om intervallet är smalt eller halterna är långt högre än analysmetodens detektionsgräns. Förhållandet kan kontrolleras genom att granska hur den relativa skillnaden

inom respektive dubbelprov varierar i förhållande till dubbelprovernas medelhalt. För mer avancerade statistiska beräkningar kan t.ex. *Grouped d-statistics* eller *Analysis of variance* (ANOVA) användas, (Grøn, C., Falkenberg, J., Andersen, J.S., Børresen, M., Pettersen, A., Nilsson, S., Håkansson, K., Laiho, J.V.P., 2005). *Grouped d-statistics* kan användas om den relativa analysosäkerheten varierar med koncentrationen. Ett exempel på uträkning med *Relative range statistics* visas i avsnitt 5.1.

Ett laboratorium med ackrediterade analysmetoder kontrollerar analysosäkerheten löpande. Resultatet brukar redovisas i analysprotokollet tillsammans med analysresultaten. Vid standardanalyser avser denna osäkerhet dock inte specifikt de i den aktuella analysrapporten redovisade proverna utan prover av samma medium generellt som analyseras med metoden. Matrisen i ett prov kan ha stor inverkan på analysfelet och därmed analysosäkerheten och då matrisen varierar från prov till prov finns det ingen garanti att de prover som redovisas på ett visst analysprotokoll har just den analysosäkerhet som anges.

Om duplikaten skapats genom uttag av två prover snarare än genom provdelning, och ordningen dokumenterats, är det möjligt att med parvis jämförelse även utvärdera om det föreligger någon systematisk skillnad mellan det första och det andra replikatet, för ett exempel på parvis jämförelse se avsnitt 5.4. Då målet är att proverna ska vara identiska bör detta undersökas så att eventuellt systematiskt fel inte inkluderas i rapporteringen av det slumpmässiga felet. Dessutom bör orsaken till ett systematiskt fel utvärderas då det kan innebära att även analysresultaten för det andra replikatet samt alla ordinarie prover är drabbade av ett systematiskt fel.

Skattning av systematiskt fel vid användning av olika laboratorier eller analysmetoder

Även denna utvärdering görs med parvis jämförelse. Om duplikaten skapats genom dubblerad provtagning och det finns risk att halten i det först uttagna provet systematiskt kommer avvika från den i det andra uttagna provet, måste ungefär lika många ”förstaprov” som ”andraprov” skickas till de två olika laboratorierna alternativt analyseras med de olika metoderna.

Om skillnad mellan resultaten för de olika laboratorierna är statistiskt signifikant blir slutsatsen att de i genomsnitt ger olika resultat. Enbart från dessa resultat går det dock inte att avgöra vilket resultat som eventuellt är riktigt, eller om båda är behäftade med ett systematiskt analysfel. För att utreda detta analyseras lämpligen spikade provduplikat. Vid utvärdering av två olika analysmetoder kan det även vara så att båda metoderna egentligen ger rätt resultat, men att de analyserar olika egenskaper, t.ex. lakbar halt med en ICP-MS-analys respektive totalhalt med en XRF.

Om en icke förstörande analysmetod används, t.ex. XRF, behövs inte duplikat för att jämföra metoderna. Efter att den icke förstörande analysmetoden använts kan provet analyseras på nytt med den andra metoden. Då detta inte kräver någon ytterligare provtagning och förutsatt att analysmetoden är relativt billig, kan oftast många fler jämförande analyser utföras.

Om halterna varierar i de olika proven och en skillnad mellan metoderna förväntas, är det vanligare att skillnaden mellan metoderna utvärderas med regressionsanalys, se avsnitt 4.2.3.

Skattning av systematiskt fel vid olika provhantering

För att utvärdera eventuell systematisk skillnad mellan två olika hanteringar kan de två replikaten utsättas för var sin provhantering vars skillnad önskas utvärderas, t.ex. användning av glasburk respektive diffusionstät påse som knådas för att erhålla ett mer homogent prov men där lättflyktiga ämnen riskerar att avgå. Därefter analyseras de som vanligt. Liksom vid kontroll av olika laboratorier eller analysmetoder utvärderas eventuell skillnad genom parvis jämförelse. Även här är det viktigt att, om replikaten skapats genom dubblerad provtagning, variera så att ungefär lika många ”första provs”- som ”sista provs”-replikat används för de två olika provhanteringarna.

Om skillnad mellan resultaten för de olika provhanteringarna är statistiskt signifikant blir slutsatsen att de i genomsnitt ger olika resultat. Den uppmätta storleken på skillnaden kan användas som en skattning av den systematiska osäkerheten för den provhantering som kontrollerades.

Skattning av den slumpmässiga analysosäkerheten

Den slumpmässiga analysosäkerheten motsvarar analysmetodens precision, vilken i första hand är användbar vid val av och optimering av analysmetod. Vid utvärdering av analysresultat i en undersökning är det mätosäkerheten som avgör hur stor vikt som kan läggas vid enskilda resultat. Om mätosäkerheten är för stor, vad detta innebär bestäms lämpligen vid planeringen av en undersökning, kan det vara lämpligt att utvärdera analysosäkerheten för att bestämma hur mätosäkerheten lämpligast ska minskas.

Om analysosäkerheten klart överskrider vad som förväntas av analysmetoden bör anledningen utvärderas. Är det analysmetoden i sig som inte fungerar som den ska eller är det i provhanteringen eller vid eventuell provbearbetning som felet uppstår? Vid analys av heterogena laboratorieprover t.ex. enskilda prover med grovt material eller av större mäktighet, eller dåligt homogeniserade samlingsprover, är det inte ovanligt att analysosäkerheten beroende av provuttaget inför analys ger en väl stor analysosäkerhet. Hur detta lämpligen hanteras måste avgöras från fall till fall, och kan medföra att andra fel tillkommer, t.ex. på grund av avdunstning. Lämpliga motmedel kan vara malning, siktning eller homogenisering av laboratorieprovet, skapande av analysprover (den provmängd som faktiskt analyseras) genom ordentlig provdelning alternativt genom många små uttag från laboratorieprovet eller användande av större analysprov.

Skattning av systematiskt fel vid användning av olika laboratorium eller analysmetoder

Om det inte går att avgöra vad som orsakar felet kan en skillnad i resultat, vid jämförelse av två olika laboratorier, i första hand användas som en varning att skillnaden behöver utredas och att erhållna analysresultat mycket väl kan vara behäftade med ett systematiskt fel av den framräknade storleksordningen. Om det kan antas att det systematiska felet till största utsträckningen kan bero av det ena laboratoriet eller analysmetoden, kan dess resultat kompenseras för felet. Vid kompensering är det dock viktigt att förmedla hur säker skattningen av felet bedöms vara och även ta med denna osäkerhet vid bedömningen av analysresultaten.

Skattning av systematiskt fel vid olika provhantering

Resultatet används i första hand för att verifiera att det inte föreligger någon systematisk skillnad eller att den är marginell. Är felet är relativt konstant kan det användas för att kompensera och kunna använda en enklare, billigare eller på annat sätt bättre provhantering.

När är analysduplikat extra viktiga

Så länge den slumpmässiga analysosäkerheten är klart lägre än provtagningsosäkerheten är den i sig inte viktig att känna till vid utvärderingen av en undersökning. Däremot kan den vara viktig att veta för optimering av provtagnings- och analysstrategi samt för redovisning gentemot krav från kund eller tillsynsmyndighet. I den mån ett systematiskt analysfel är så stort att det kan påverka utvärderingen bör detta utredas. Analysduplikat är bland annat värdefulla vid användning av fältinstrument, så som t.ex. PID och XRF, vid analys av heterogena laboratorieprover samt vid analys av prover där föroreningen riskerar att brytas ned eller avdunsta beroende på dålig provhantering.

4.2.2 Fältanalysinstrument

Den som utför en analys är ansvarig för analysosäkerheten som uppstår. Vid fältanalyser är det oftast konsultens egen personal som utför analysarbetet. Då dessa analyser inte är ackrediterade är det upp till den projektansvarige att tillse att en bra metodik används för att hålla analysosäkerheten på en acceptabel nivå. Vid användandet av fältanalyser är detta särskilt viktigt, då förutsättningar som t.ex. provers heterogenitet och föroreningshalt, luft- och provtemperatur, lufttryck, luft- och provfuktighet samt stressnivå kan variera kraftigt från gång till gång. Det första steget för att erhålla en lämplig och känd kvalitet är att ta fram en metodbeskrivning för instrumentet. Den beskriver hur instrumentet ska användas och vilka kontroller som ska utföras för att kontrollera vilken kvalitet som erhålls och att verifiera att den är tillräcklig. Nästa steg är att kontrollera att analysmetoden faktiskt är lämpligt att använda vid förutsättningarna som gäller för det aktuella projektet. För fältinstrument innefattar detta ofta, förutom själva analysmetoden, även hur hela undersökningen ska drivas framåt, var nya prover ska tas och vilka prover som ska skickas på laboratorieanalyser. När lämpligheten påvisats återstår att under projektet tillse att avsedd kvalitet upprätthålls (SGF, 2017).

Olika typer av mätningar kan göras för att kontrollera att lämplig kvalitet erhålls. De mest grundläggande är kalibrering och kalibreringskontroll. Dessa bör kompletteras med analys av referensprover och dubbla spikade prover eller analysreplikater, där det andra replikatet analyseras med ackrediterad analys på laboratorium följt av regressionsanalys.

Det är viktigt att kvalitetsarbetet dokumenteras på ett ordentligt sätt så att det i efterhand går att se att kontroller genomfördes, vilka som genomfördes, vilket resultat de gav och hur resultatet hanterades. Utan denna information kan fältanalysresultaten ifrågasättas. Enklast beskrivs handhavandet med dokumentationskrav i en metodbeskrivning för instrumentet. Beskrivningen kan sedan åberopas från respektive provtagningsplan.

Kalibrering

Generellt resulterar analyser i en elektrisk signal som omvandlas till ett värde som visas. Syftet med kalibreringen är att ställa in omvandlingen så att den blir korrekt. Batteriladdningen, utemperaturen, åldrande av komponenter, beläggningar m.m. påverkar responsen hos ett analysinstrument och därmed den elektriska signalen. Instrument bör därför kalibreras utifrån aktuella förhållanden innan de används. Kalibrering bör utföras enligt instruktion från instrumentens tillverkare. För instrument som kan kalibreras av användaren, analyseras ett eller flera olika prov med kända halter, så kallade kalibreringsprov. Instrumentets interna omvandlingsfaktor sätts sedan, ofta per automatik, så att kalibreringsprovets halt erhålls. När instrumentet kalibreras om brukar den tidigare kalibreringen raderas. Kalibreringen ska noteras, t.ex. i ett analysprotokoll. Konduktivitets- och pH-mätare samt PID-instrument hör till de fältinstrument som kalibreras. Hur ofta ett instrument lämpligen bör kalibreras varierar. Det beror av hur snabbt och billigt kalibreringen kan utföras, hur stor risken för avdrift är och vilken effekt felaktiga resultat ger. Ofta kan det vara lämpligt att utföra en kalibrering vid början av varje dags analyser. När det ska ske bör framgå av metodbeskrivningen.

Analysinstrument är ofta kalibrerade för att användas inom ett visst intervall. Storleken på intervallet bör framgå av instrumentets metodbeskrivning.

Användning utanför intervallet bör dokumenteras och den tillkommande osäkerheten bör beaktas vid utvärderingen av resultaten.

Kalibreringskontroll

Kalibreringskontroll i sin enklaste form innebär att två prover med känd halt (ofta kalibreringsprover), ett med lägre halt och ett med högre, analyseras med instrumentet utan att instrumentet kalibreras. Erhållna resultatet jämförs med halten i kalibreringsproven för att avgöra att instrumentet fortfarande är bra kalibrerat och att resultaten inte drivit iväg på grund av t.ex. dålig batteriladdning, smuts och fukt i instrumentet eller ändrad temperatur. Hur stor avdrift som tillåts bör vara definierat i metodbeskrivningen. För det enskilda projektet kan det finnas ett överordnande beslut om storleken på tillåten avdrift. Även kalibreringskontrollen ska noteras, lämpligen i ett analysprotokoll. Om kalibreringen för ett instrument som kan kalibreras antas vara okej, kan detta verifieras med en kalibreringskontroll istället för att en kalibrering utförs. Först om resultatet inte är inom tillåtet intervall körs då en kalibrering.

Hur ofta kalibreringskontrollen ska utföras bör framgå av metodbeskrivningen, men följande tumregel kan vara lämplig:

- före dagens analyser, efter dagens analyser och om instrumentet betar sig underligt
- om analyser sker under en längre tidsperiod, eller vid risk för att instrumentet påverkats bör kompletterande kalibreringskontroll utföras

Till skillnad från vid en kalibrering, kan resultaten från kalibreringskontrollen användas för egna beslut och beräkningar. Om kalibreringskontrollen påvisar att instrumentet är felkalibrerat, innebär det att resultaten, för analyser utförda sedan senast tidigare kalibrering eller kalibreringskontroll, är osäkra. Huruvida de ska justeras utifrån de erhållna kalibreringskontrollresultaten eller ej får avgöras från fall till fall. Beroende på hur stor felkalibreringen är kan instrumentet även behöva kalibreras om. Om kalibreringskontrollen visar rent felaktiga resultat bör det kontrolleras att utrustningen fungerar som den skall och att service utförts enligt anvisningar från leverantören.

Om kalibreringsproverna är av en matris som motsvarar de vanliga provernas, kan upprepad kalibreringskontroll ses som analys av analysduplikat och användas för att räkna fram analysosäkerheten, se avsnitt 4.2.1.

PID - ett fältinstrument för gruppen lättflyktiga kolväten

En del analysinstrument klarar inte av att analysera enskilda ämnen separat, utan klumpar ihop dem till en ämnesgrupp. Detta är fallet för instrumentet Photo Ionisation Detector, vanligtvis kallat PID. Det används i första hand för att mäta förekomsten av lättflyktiga kolväten i jordprover. Instrumentet fungerar enligt följande:

- En pump suger in och transporterar luften genom instrumentet
- Luften leds förbi en UV-lampa som belyser luften. Om lampans ljusstyrka överskrider joniseringsenergin för ämnena i luften så joniseras dessa
- Den joniserade luften sugs förbi en detektor som mäter luftens ledningsförmåga
- Ledningsförmågan räknas om till den halt av ett enskilt givet ämne som behövs för att åstadkomma motsvarande ledningsförmåga

Förutsatt att det finns mer än ett ämne i luften som lampan klarar av att jonisera och att förhållandet mellan ämnernas halter inte är känt, så klarar instrumentet inte av att avgöra hur mycket av de olika ämnena som finns i luften. Då en jon av olika ämnen dessutom ger upphov till olika ledningsförmåga, går det inte heller att säga hur mycket förorening som finns totalt. Instrumentet används oftast för att analysera lättflyktiga ämnen i jord, genom att jorden läggs i en påse som skakas och därefter analyseras luften i påsen. Då olika ämnen avgår olika lätt till luften, och avgångsgraden dessutom är temperatur- och matrisberoende, gör det att bedömningen av halten förorening i jorden blir än svårare. Av ovanstående anledningar bör en PID endast användas som en indikator på om jorden är förorenad, men även som sådan är det viktigt att veta hur resultatens ska tolkas, och att kontrollera att instrumentet fungerar.

Inför användning av en PID ska den kalibreras. Standardgaserna för detta är oftast vanlig luft och isobutylen. Oftast är detta de enda kontrollprover som analyseras och då ingen av dessa kalibreringsgaser är en matris som motsvarar den som är av intresse att analysera, den är oftast fuktig och med andra föroreningar, kan detta ställa till med problem. Andra problem som vanligtvis kan uppstå är:

- Om lampan i instrumentet är åldrad eller smutsig och därför inte klarar av att ge ifrån sig den energinivå och det energispektra som den ska, kan instrumentet efter att kalibrerats korrekt mot luft och isobutylen ge felaktiga resultat för andra ämnen

- Om instrumentets lampa eller detektor är smutsig blir det fuktkänsligt och kommer då ge utslag även på fukten i proverna. Detta märks inte vid kalibreringen då kalibreringsgaserna brukar vara torra
- Om instrumentet av någon anledning måste bytas ut kan ersättningsinstrumentet ge andra resultat för ett identiskt prov även om det kalibrerats mot samma gaser

Det är viktigt att instrumentet sköts enligt tillverkarnas anvisningar inklusive service, lampbyte och rengöring. Ett enkelt sätt att kontrollera att instrumentet är rent är att analysera luften inuti en knuten, mycket lätt fuktig hand. Ger detta utslag så indikerar det att instrumentet behöver rengöras. Detta utförs lämpligen inomhus före aktuell analysomgång och dokumenteras i analysprotokollet.

För att bestämma hur PID-resultaten ska tolkas bör resultaten jämföras med resultat från vanliga laboratorieanalyser. Detta kan göras med analysduplikat eller dubbla spikade prover. Då instrumentet ger ett summasvar utifrån halten i luften, är korrelationen mot laboratorieanalysresultaten starkt beroende av respektive jordprovs:

- lättflyktiga föroreningar samt deras haltförhållanden
- jordmatrix, så väl kornstorlek som fukthalt och organisk halt

Ju mer dessa varierar desto sämre korrelation kommer att erhållas. För en förorening från en enda föroreningskälla där jordmatrisen är relativt konstant och nedbrytningen skett relativt likartat, kan en riktigt god korrelation erhållas.

Då PID-resultatet är temperaturberoende bör ett projekts alla PID-analyser om möjligt utföras vid ungefär samma temperatur, och detta bör dokumenteras i analysprotokollet.

Det finns fler instrument som likt en PID arbetar med en grupp av ämnen och där instrumentutslaget för en och samma halt blir olika för olika ämnen. PetroFLAG mäter t.ex. summan av mängden tyngre kolväten.

XRF - ett fältinstrument för enskilda grundämnen

Hur fungerar en XRF

En bärbar röntgenfluorescensspektrometer, XRF, är ett analysinstrument som kan tas med ut i fält och mäta totalhalten av olika lite tyngre grundämnen.

Instrumentet fungerar genom att:

- ett röntgenrör skickar ut fotoner inom ett specifikt energiintervall mot jordprovet.
- om en foton träffar en elektron vars bindning till atomen är endast lite svagare än fotonens, slås elektronen bort från sin atom och en elektronvakans uppstår
- om vakansen är i ett inre elektronlager, kommer en elektron från ett yttre lager att falla ner och fylla vakansen. När detta sker skickas samtidigt en ny foton med en ”grundämnes- och från-elektronlager-till-elektronlager”-specifik energinivå ut. Denna är alltid lite svagare än fotonen som skapade vakansen
- om den nya fotonen träffar detektorn i XRF:en registreras att en foton med en viss energinivå träffat detektorn
- utifrån analysid och antalet grundämnesspecifika fotonträffar räknar instrumentet ut totalhalten för olika grundämnen i provet.

Det är slumpen som avgör om en viss foton faktiskt träffar ett visst ämne och om den därigenom skapade fotonen åker i rätt riktning för att träffa detektorn. Ju fler fotoner som skickas ut och ju fler atomer av ett visst ämne som finns desto mindre inverkan får slumpen på antalet pulser för det aktuella ämnet som träffar detektorn. För ett givet instrument och prov kan detta åstadkommas genom att öka analysid. Ökad analysid ger därmed lägre analysosäkerhet.

Andra faktorer som påverkar analysosäkerheten är bland andra:

- detektorn registrerar även ett visst bakgrundsbrus som beror av aktuell matris och kan dölja ämnen med få registrerade pulser
- vissa ämnens energipuls nivåer ligger så nära varandra att de är svåra att skilja åt, gäller t.ex. As och Pb
- flera energipulser kan på sin väg mot detektorn istället slå bort elektroner från andra grundämnen, och det blir istället deras ämnesspecifika energipulser som träffar detektorn och räknas. Det är ämnesspecifikt vilka ämnen som på detta sätt minskar respektive ökar varandras antal pulser
- fukt i provet absorberar en viss andel pulser
- propåsen kan absorbera pulser med lägre energinivåer
- jorden i provet kan helt absorbera speciellt mer energifattiga fotoner

Då de flesta av dessa faktorer är projektspecifika (beror av förekommande ämnen, deras samvariation, fukthalt) kan lämpligheten att använda en XRF vara helt olika för två olika projekt även om det intressanta ämnet råkar vara detsamma.

Hur används en XRF

Provberedning

En XRF används i första hand för att analysera halten av tungmetaller. Många material kan analyseras, t.ex. jord, färg, avfall, byggmaterial, damm, partiklar i vatten. För analyser av jord kan tre olika provberedningsmetoder användas:

- In situ-analys: Analys av jord direkt på plats. Jorden kan beredas genom att den plattas till och kvistar, sten och större gruskorn avlägsnas. Denna metod ger en mycket snabb analys och utgör ingen egentlig provtagning om inte verifieringsprov tas för att kunna skicka till laboratorium.
- Påsanalys: Provet tas i en plastpåse som lämpligen knådas för viss homogenisering varefter mätningen görs på påsen. Denna metod ger en mer noggrann mätning som dock tar lite längre tid att utföra. Analysen kan göras på plats direkt för snabbt beslut eller senare. Då analysen är icke förstörande kan provet användas för andra efterföljande analyser, t.ex. PID- eller laboratorieanalyser
- Koppanalys: Ett prov tas som torkas, siktas och homogeniseras varefter finfraktionen placeras i en speciell kopp och analyseras. Om samma analystid används för alla tre provberedningsmetoderna ger denna det lägsta analysfelet. Då större partiklar siktats bort kan halten i det faktiskt analyserade provet blivit annorlunda. Även detta kommer att avspeglas i resultatet.

Provberedningen vid koppanalys är i princip samma provberedning som ofta utförs vid laboratorieanalyser. Detta är en av anledningarna till varför skillnaden mellan laboratorie- och koppanalys ofta blir lägre än jämfört med pås- eller in situ-analys. Vid de två senare metoderna är provet fuktigt och dessutom ingår även större fraktioner vilka kan innehålla en annan koncentration av de olika föroreningarna.

Analys

Ett XRF-instrument bestrålar endast ett mycket litet analysprov, effektivt kring $0,5 \times 0,5 \times 0,2 \text{ cm}^3$ (volymen kan variera mellan olika instrument). Då ett jordprov, även om det är homogeniserat, kan vara heterogent i denna skala är det lämpligt att analysera flera delar av provet, hädanefter kallat delanalyser, för att sedan räkna ut en medelhalt för hela analysen. Ju längre analystid som används desto

säkrare kan instrumentet bestämma halterna för olika ämnen för respektive analysprov. Ju fler analysprov som analyseras desto säkrare blir bestämningen av medelhalten för hela provet. Olika ämnen är olika svåra att bestämma, varför instrumentets analysosäkerhet varierar från ämne till ämne. En del ämneskombinationer och höga halter av ämnen kan försvåra bestämningen för instrumentet, varför analysosäkerheten för ett enskilt ämne kan variera från prov till prov.

För att minska påverkan mellan olika ämnen i jordmatrisen använder instrumenten något som kallas för ”beams” eller filter, hädanefter kallat för filter. Det är en kombination av att variera strömstyrkan till elektronröret och ett filter efter elektronröret som filtrerar det utgående energispektrat. Detta sänker analysosäkerheten för olika ämnen samtidigt som analysen av andra ämnen uteblir. För att analysera dessa uteslutna ämnen måste en ny analys utföras med ett annat filter. För att analysera alla de metaller som det finns svenska generella riktvärden för behövs vanligtvis tre olika filter användas.

För vissa instrumentmodeller ingår några ämnen i två filter, dels i ämnets primära filter där analysen är mest effektiv, men även i ett sekundärt filter där detektionsgränsen så väl som analysosäkerheten blir högre. Om enbart det sekundära filtret används erhålls ämnets resultat därifrån. Om båda filtren används eller om enbart det primära filtret används erhålls enbart resultatet från det primära filtret. På detta sätt kan information för flera ämnen erhållas från de olika enskilda filtren. Den stora faran är, för i alla fall vissa modeller, att de olika filtren kalibreras separat, och att kalibrera en XRF så att den fungerar bra för olika matriser är svårt. Detta leder till att det primära och sekundära filtret kan ge helt olika resultat för samma ämne och analys. För instrument där så är fallet och om prover med resultat från ett och samma ämne men analyserade med olika filter blandas i en undersökning, blir det svårt att jämföra resultaten mot laboratorieanalyser. Detta gäller särskilt för instrument som inte rapporterar vilket filter som använts för det enskilda ämnet.

Då instrumenten generellt blir bättre för varje årsmodell och olika modeller är olika bra för olika ämnen, är det omöjligt att ange en generell kombination av filter, total analystid och antal delanalyser som är lämpligt för varje projekt. Detta måste avgöras från fall till fall beroende på bl.a. vilka ämnen som är

intressanta, valt instrument och provberedningsmetod, heterogenitet i provet samt önskad analysosäkerhet. För analys av heterogena prover gäller dock att uppdelning av den totala analystiden på ett flertal kortare delanalyser är bättre än samma totala analystid fördelat på ett fåtal delanalyser. Detta gäller även om de enskilda delanalysernas resultat blir under redovisad detektionsgräns, (von Heijne, 2014).

Lämplighet och kvalitetskontroll

Redan innan ett fältinstrument börjar användas i ett projekt bör dess lämplighet utvärderas. Initialt görs det grundat på tidigare erfarenheter från liknande projekt, och lämpligen följs det upp tidigt i undersökningen med analyser och utvärdering av ett mindre antal prover som kan anses representativa för undersökningen. Efter analys av dessa prover utvärderas tänkt strategi för instrumentet – för ett XRF-instrument innebär det att vald provberedningsmetod, antal delanalyser och total analystid ställs mot erhållen beräknad analysosäkerhet, se avsnitt 5.1. Om framräknad osäkerhet visar sig olämplig får strategin justeras. En stor fördel med XRF-analyser är att analysupplägget lätt kan ändras. Så väl totala analystiden som antalet delanalyser kan enkelt justeras. För fältinstrument är det även viktigt att jämföra analysresultaten mot analysmetoder tänkta att användas vid jämförelse mot riktvärden. Exempel på detta ges i avsnitt 5.5.

Den löpande kvalitetskontrollen vid användning av XRF-instrument består av:

- detektors- och kalibreringskontroll: klarar detektorn att skilja på inkommande fotoner av olika styrka samt ger analys av en tillhörande metallegering rätt resultat. Båda dessa kontroller går snabbt att utföra varför de lämpligen körs före dagens första analyser.
- analys av referensprov - ett blankprov och ett prov med ämnen för de aktuella filtren och gärna ämnen av intresse för undersökningen, helst med halt kring beslutsgräns för projektet. Dessa prover bör analyseras före dagens första analyser, kontinuerligt under analysdagen efter ett visst antal prover samt sist på analysdagen. Resultatet för minst ett ämne per använt filter samt helst de ämnen som är av störst intresse för undersökningen jämförs med de halter som referensproven ska ge. Detta är inte nödvändigtvis det samma som provens faktiska halt, då instrumentet kan vara lite felkalibrerat för vissa ämnen, varför resultatet bör fastställas genom upprepade analyser efter det att instrumentet kalibrerats. Skulle erhållna resultat avvika kraftigare än analysosäkerheten medger bör instrumentet undersökas. Avvikande resultat kan tyda på att instrumentet förorenats eller inte fungerar som det ska. Speciellt om instrumentet

används för att fatta omedelbara beslut utifrån erhållna resultat är det viktigt med ofta återkommande kontroll av dess funktion.

Hur utvärderas resultatet

För varje delanalys rapporterar instrumentet en halt och en analysosäkerhet per ämne. Om flera delanalyser görs för ett prov är det lämpligt att beräkna ett medelresultat för analysen. Förutsatt att analystiderna för provet är lika beräknas detta som ett aritmetiskt medelvärde, om inte bör delanalysresultaten viktas utifrån delanalystid.

Beräkning av analysosäkerheten för medelhalten är mer komplicerat och ska **inte** beräknas som ett aritmetiskt medelvärde av delanalysernas analysfel.

Det kan istället göras på något av följande tre sätt:

- utifrån delanalysresultatens standardavvikelse, förutsatt att resultaten kommer från en normalfördelad population. Fördelen är att en specifik analysosäkerhet erhålls för varje analys. Detta kan utföras enligt tidigare definierade Formel 2.
- utifrån alla analyser generellt inom det haltintervall för vilken analysosäkerheten önskas. Delanalyserna för respektive prov delas upp i två grupper för vilka medelresultat beräknas. Resultaten får representera var sitt fiktivt analysreplikat. Beräkning av analysosäkerheten utförs enligt avsnitt 5.1. Då antalet delanalyser med denna metod halverats jämfört med när medlet beräknas för hela analysen ska den framräknade analysosäkerheten justeras för detta genom division med $\sqrt{2}$. Fördelen med denna metod är att om många prover analyserats så kan många analysduplikat erhållas utan att några ytterligare analyser behöver utföras.
- Om få delanalyser gjorts per prov är det lämpligare att beräkna analysosäkerheten med hjälp av analysduplikat, se avsnitt 5.1. Då XRF-analyser är oförstörande skapas analysduplikat genom att analysera ett antal slumpvist utvalda prov inom det haltintervall för vilket analysosäkerheten önskas skattas.

Utifrån skillnaden mellan den skattade analysosäkerheten och delanalysosäkerheten som redovisas av instrumentet kan antalet delanalyser och total analystid optimeras, se (von Heijne, 2014).

Ett XRF-instrument analyserar totalhalten i ett blött prov, inte den lakbara TS-halten som erhålls från en ICP-analys för miljöprover. Då de generella riktvärdena är framtagna motsvarande lakbar TS-halt behöver XRF-resultat ofta

räknas om för att motsvara denna metod, eller att det utifrån riktvärdena skapas beslutsgränser som gäller för XRF-resultat. För att denna omvandling ska kunna ske utan att alltför stor osäkerhet tillkommer behöver det föreligga en tillräckligt god korrelation mellan resultaten från XRF- och ICP-analyserna. Själva omvandlingen kan bl.a. göras med regressionsanalys eller genom manuell utvärdering i ett spridningsdiagram. I större projekt, i projekt där det är osäkert om en lämplig korrelation mot laboratorieresultat kommer kunna erhållas samt i projekt där beslut beroende på omräknade resultat ska fattas under projektets gång, bör utvärdering av korrelationen ske tidigt i projektet. För omräkning ska helst minst 10 XRF-analyserade prover skickas för laboratorieanalys varefter en regressionsanalys utförs för att utvärdera korrelationen och möjlighet till omräkning, se avsnitt 4.2.3 för ytterligare detaljer. I mindre projekt eller där det kan antas att en lämplig korrelation kommer kunna erhållas kan det vara lämpligt att göra detta först senare i projektet.

Då så väl XRF- som ICP-analyser är förknippade med slumpmässiga fel kommer korrelationerna aldrig att vara perfekta. Utifrån resultatet av regressionsanalysen kan tre vanliga tolkningar göras:

- en direkt omräkningsfaktor mellan de två analystyperna tas fram i form av $ICP = a \times XRF + b$, där b kan vara noll,
- en nivå över vilken XRF-resultat anses överskrida eller anses riskera överskrida en beslutsgräns, eller
- en nedre gräns under vilken XRF-resultat anses underskrida en beslutsgräns, en övre gräns över vilken resultatet anses överskrida beslutsgränsen samt intervallet däremellan inom vilket provet behöver analyseras med en säkrare metod, t.ex. ICP eller flera XRF-analyser, för att avgöra om halten ska anses vara över eller under beslutsgränsen.

För en del ämnen, där instrumentet är bra kalibrerat och där lakbarheten vid ICP-analys är förhållandevis fullständig kommer regressionslinjens lutning att bli relativt nära 1, medan lutningen för andra ämnen, t.ex. krom som är mycket svårlakat, kommer tydligt att avvika från 1. Lutningen är i viss mån även beroende på projektspecifika egenskaper så som matris och fukthalt.

4.2.3 Regressionsanalys för kontroll och omräkning av fältanalysresultat

Vad är en Regressionsanalys

En regressionsanalys används för att utvärdera om och i så fall hur bra två variabler (en oberoende och en beroende) samvarierar. Om korrelation föreligger och dess korrelationssamband är känt går det att utifrån resultatet för den oberoende variabeln beräkna ett troligt värde för den beroende variabeln, vilket är intressant för de fall där värdet för den beroende variabeln är okänt. Det är även möjligt att beräkna ett konfidensintervall för det troliga värdet.

Ett klassiskt exempel är när analysresultaten från ett fältinstrument jämförs med resultaten som erhålls från en laboratorieanalys. Är korrelationen bra kan sambandet användas för att räkna om fältinstrumentresultaten till troliga motsvarande laboratorieresultat. Ett annat exempel är när en intressant variabel (A) inte går eller av någon anledning är svår att mäta. Om det finns en annan variabel (B) som är enklare att mäta och uppvisar en bra korrelation med variabel A så kan den analyseras istället. Utifrån resultatet för B beräknas, med hjälp av resultatet från regressionsanalysen mellan A och B, ett troligt värde för A.

Hur utförs en regressionsanalys

För att göra en regressionsanalys behövs ett antal värdepar för de två variablerna. Oftast har bara en delmängd av populationen analyserats för båda variablerna. Då kan dessa värden användas för att utvärdera delmängdens korrelation. Resultatet kan sedan användas som uppskattning för hela populationens korrelation. Enligt (Singhvi, Turpin, Kalnicky, & Patel, 2001) bör minst 8 resultatpar användas för att erhålla en regressionsanalys vars resultat är trovärdigt vid analyser av förorenad jord. Vid regressionsanalysen ska analysresultaten för den oberoende variabeln, den som avses analyseras för alla prover, vara relativt jämnt spridd över det resultatspann för vilket korrelationen ska utvärderas, se avsnitt 5.5.2, för vidare diskussion. Spannet väljs lämpligen så att eventuella beslutsgränser, som t.ex. kan utgöras av riktvärden, kommer centralt inom spannet för den beroende variabeln.

I detta dokument diskuteras endast den ofta använda och relativt enkla regressionsmetoden ”linjär regression”. Den förutsätter bl.a. att endast den oberoende variabeln är förknippad med slumpmässig osäkerhet samt att denna osäkerhet inte ökar med ökade värden. I många fall där metoden används, t.ex. vid jämförelse mellan XRF- och ICP-analyser är detta inte sant då båda variablerna är förknippade med analysosäkerhet och att denna ökar med ökande värden. Förutsatt att den slumpmässiga osäkerheten för den beroende variabeln är klart mycket mindre än den är för den oberoende, och att det spann för vilket regressionsanalysen görs hålls så smalt att osäkerhetsökningen är liten, så blir effekten av dessa ej uppfyllda förutsättningar också liten. Om korrelationen kring flera beslutsgränser önskas kan detta därför behöva utvärderas i separata regressionsanalyser. För att bli statistiskt helt korrekt ska den beroende variabeln, den utan fel, redovisas på x-axeln. Om båda variablerna är behäftade med fel bör den med lägst osäkerhet redovisas där. Ofta redovisas dock den variabel som ska beräknas på y-axeln, utan hänsyn till vilken variabel som är mest osäker. Då kan formeln för regressionslinjen användas rakt av för beräkningen.

Valet av vilka prover som ska användas för regressionsanalysen ska ske slumpmässigt så till vida att ingen hänsyn tas till hur de två variablerna för de enskilda proverna antas korrelera. Det är viktigt att spannet inte blir alltför snävt, då det ska kunna komma med resultat som egentligen borde legat inom spannet men som på grund av slump och osäkerhet kommit utanför. Om korrelationen för flera ämnen ska utvärderas, är det viktigt att utvärdera vilka ämnens regressionsanalys enskilda provpar ska användas för. Det är sällan lämpligt att använda alla provpar för alla ämnen. Detta bör bestämmas vid urvalet av vilka prover som ska analyseras för den beroende variabeln så att rätt antal prover väljs ut (det kan behövas fler än 8), och allra senast innan någon form av jämförelse mellan de två variablerna utförts. Urvalet ska dokumenteras. För att erhålla en god kvalitet på korrelationen bör syftet klargöras innan de aktuella proverna väljs.

Om det är frågan om att jämföra två analysmetoder är det viktigt att analyserna utförs på samma eller i alla fall mycket snarlika prov. Allra bäst är om det går att använda samma prov, men det kräver icke destruktiva analysmetoder inklusive provberedning. Hur provuttag och eventuell provdelning genomförs för

säkerställande om att respektive provpar är så gott som lika ska dokumenteras. Om skillnaden inom provparen är av samma storleksordning som den högsta analysosäkerheten för de två metoderna, kommer den allvarligt att påverka säkerheten i korrelationen. Skillnaden mellan provparen bör uppskattas och vid behov utvärderas. Att ta två prover i en och samma hög betyder inte att dessa två prover är lika varandra. Även en relativt liten variation i högen kan helt förstöra en korrelation. Det finns många exempel på korrelationer där begreppet ”samma prov” missbrukats varför korrelation blivit helt missvisande både vad gäller sambandet och sambandets styrka.

Det är även viktigt att provtagningsförfarandet, provberedningen och analyserna utförs på samma sätt som används för övriga prover i populationen. Det är således inte korrekt att utföra korrelationsutvärderingen med XRF-analyser för torkat och siktat material i provkoppar som därefter analyseras på laboratorium, om XRF-analys på provpåse ska användas i projektet. Däremot kan det, om den oberoende variabeln antas ha klart högre osäkerhet än den beroende, dock vara lämpligt att överanalysera de prover som ska ingå i regressionsanalysen. Med en XRF kan detta utföras genom att öka antalet delanalyser. På så sätt erhålls ett säkrare fältanalysresultat, varvid korrelationen mellan metoderna, och därmed även beräkningen av troliga värden för den beroende variabeln, blir säkrare. Dessvärre blir utvärderingar som har med den slumpmässiga spridningen hos den oberoende variabeln mer komplicerade, t.ex. beräkning av konfidensintervallet för den beroende variabelns troliga värde. Om hanteringen eller analyserna skiljer sig mot vad som används för övriga ordinarie prover ska detta anges och hur det antas påverka tolkningen av korrelationsresultatet ska beskrivas.

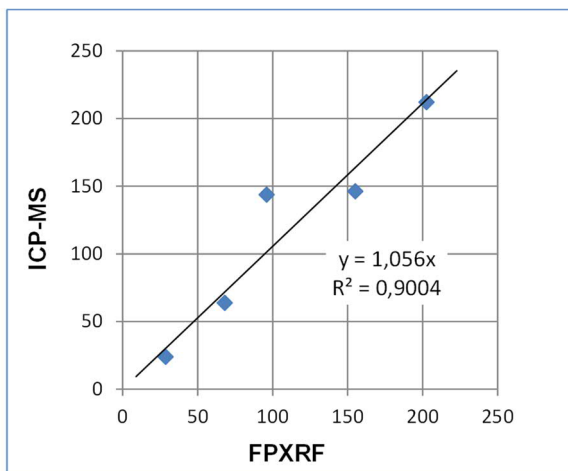
Analysen kan utföras genom att beräkna delmängdens korrelationskoefficient, r , eller dess kvadrat determinationskoefficienten, r^2 . Korrelationskoefficienten beräknas enligt Formel 5.

$$r_{xy} = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n - 1)s_x s_y}$$

Formel 5. Delmängdens korrelationskoefficient

Koefficienten r har ett värde mellan -1 till 1 medan r^2 har ett mellan 0 och 1. Värdet 0 innebär ingen korrelation medan 1 (och -1) innebär fullständig korrelation. Ju fler värdepar som används desto säkrare är det att delmängdens korrelation även gäller för hela populationen.

Ett enklare sätt att analysera korrelationen är att plotta variablerna mot varandra i ett diagram och se hur väl de följer en trendlinje ritad för hand eller enklare, skapad med linjär regressionsanalys i t.ex. Excel. I det senare fallet kan även trendlinjens matematiska funktion och r^2 -värde erhållas, se Figur 12.



Figur 12. Regressionsanalys för jämnt fördelade oberoende variabler men med ett väl litet antal värdepar

Hur utvärderas och används resultatet

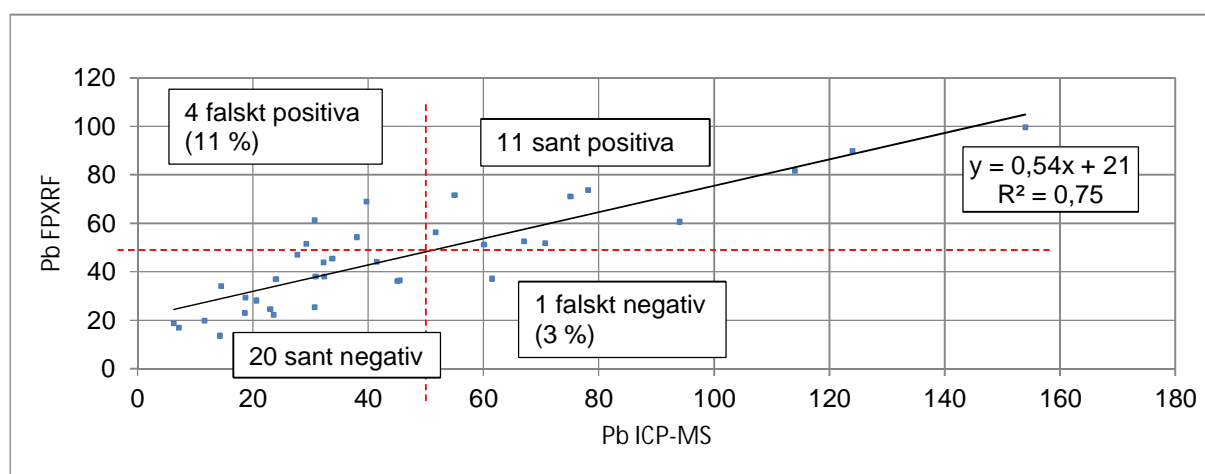
Som framgick ovan går det att avgöra om två variabler korrelerar genom att de plottas mot varandra i ett diagram som utvärderas visuellt. Ofta räknas även en korrelationskoefficient ut och används för att styrka om det är en bra korrelation. Om korrelationen för en population av tänkbara värdepar utvärderas utifrån en delmängd av värdeparen, ofta är värdet för den beroende variabeln bara känt för en mindre andel av paren, är det viktigt att komma ihåg att ju färre värdepar som används desto högre r^2 -värde behövs för att bekräfta en god korrelation. För att r^2 -värdet och den med regression uträknade ekvationen ska vara tillförlitligt gäller dessutom att:

- värdena för den oberoende variabeln ska vara relativt jämt fördelade längs axeln,
- den slumpmässiga osäkerheten för de båda variablerna ska vara relativt konstant inom det utvärderade haltintervallet

- skillnaden mellan den beroende variabelns resultat och regressionslinjen ska inte följa något mönster

Detta exemplifieras i avsnitt 5.5.2.

Om korrelationen är bra kan resultatet från regressionsanalysen användas för att räkna om värden för den oberoende variabeln till motsvarande troliga värde för den beroende variabeln. För att kontrollera och hantera osäkerheten i sambandet mellan de två variablerna är det ofta vettigt att beräkna ett konfidensintervall eller en övre konfidensgräns för korrelationslinjen eller den beroende variabels motsvarande värde. Detta kan göras med metoden "Inverse Linear Regression", se (Grøn, C., Falkenberg, J., Andersen, J.S., Børresen, M., Pettersen, A., Nilsson, S., Håkansson, K., Laiho, J.V.P., 2005). Vid dylika beräkningar framgår det tydligt om antalet värdepar är tillräckligt stort för en säker korrelationsutvärdering. För att denna beräkning ska vara giltig krävs det att skillnaderna mellan de två variablerna är normalfördelade. Om så inte är fallet, vilket t.ex. kan inträffa vid analys av grövre material med små analysprover och få XRF-delanalyser, och om många resultatpar finns, kan det vara lämpligt att utvärdera och använda korrelationen mellan resultaten genom att plotta dem mot varandra och manuellt välja hur klassningen utifrån fältresultat ska utföras. Valet grundas på de analysresultatpar som finns och sätts utifrån de projektvisa förutsättningarna så att lämplig andel av de båda felande resultatens falskt positiva och falskt negativa erhålls. I exemplet i Figur 13 har ett initialt val gjorts utifrån regressionsanalysresultatet. Se avsnitt 5.5.1 för ytterligare information om metodiken.



Figur 13. Utvärdering av korrelation mellan ICP-MS och PFXRF; beslutsgräns för ICP är 50 mg/kg TS

När är regressionsanalys extra viktigt

Regressionsanalys bör användas när resultat från en analysmetod eller laboratorium ska räknas om till eller jämföras med motsvarande resultat för en annan metod eller laboratorium och det inte är klarlagt hur dessa metoder samvarierar.

Viktigt att beakta vid korrelations- och regressionsanalyser

Som vid alla statistiska utvärderingar är det viktigt att verifiera att förutsättningarna är uppfyllda. För korrelations- och regressionsanalyser innebär det bl.a. att:

- värdena för den oberoende variabeln ska vara relativt jämnt spridda över hela spannet inom vilket korrelationen utvärderas. Om punkter finns i två skilda grupper bör de utvärderas var för sig
- värdeparen ska fördela sig slumpmässigt över och under den med regressionsanalys framtagna trendlinjen, om inte är det ett tecken på att korrelationen inte är linjär eller att den är olika i olika delar av det utvärderade haltintervallet
- de provpar som utvärderas och de analyser som utförts för dessa prover ska generellt vara utförda på samma sätt som för resterande prover inom populationen som utvärderas
- ju färre värdepar som ingår i analysen, desto lägre värderas ett högt r^2 -värde

Kapitel 5.

Exempel på utvärdering inklusive statistiska metoder

Utifrån resultaten för observationerna kan osäkerheten beräknas på flera olika sätt. För data vars osäkerhet beror av halten, detta gäller ofta analysresultat för förorenade områden, kan den enkla metoden *Relative range statistics* användas. Metoden beskrivs nedan. En mer avancerad metod som ibland används är ANOVA, men för att kunna dra nytta av dess bättre resultat krävs djupare statistisk förståelse. En av styrkorna med ANOVA är att metoden kan dra stor nytta av många upprepningar, vilket i vissa fall är mycket användbart. Även med *Relative range statistics* är det möjligt att arbeta med mer än två upprepningar, (Hovind, Magnusson, Krysell, Lund, & Mäkinen,), men metoden är inte alls lika effektiv som ANOVA på att dra nytta av den större informationsmängden, då endast variationsbredden⁴ används.

För att utvärderingen ska vara giltig ska den relativa osäkerheten var konstant, eller i alla fall nästan konstant inom det intervall som utvärderas. Om den inte är det riskerar resultatet dels att bli felaktigt samt även svårare att använda rent praktiskt. För att utvärderingen ska bli transparent ska anledningen till att den relativa osäkerheten antas vara åtminstone nästan konstant motiveras samt det bör även kontrolleras. För analyser antas resultat kring 100 gånger detektionsgränsen (ca 30 gånger rapporteringsgränsen) eller större ha en konstant relativ analysosäkerhet. För lägre resultat kan den relativa osäkerheten vara tillräckligt konstant, men då inom kortare intervaller. Kontroll av om det är osannolikt att den är konstant kan göras med ett kontrolldiagram. Användandet av *Relative range statistics* tillsammans med kontrolldiagram illustreras bland annat i

⁴ Variationsbredd = avståndet mellan det lägsta och det högsta värdet

avsnitt 5.1. Kontrolldiagram kan även användas för att i fält kontrollera om det är sannolikt att en fältmetod uppfyller ett givet krav på analysosäkerhet (Grøn, C., Falkenberg, J., Andersen, J.S., Børresen, M., Pettersen, A., Nilsson, S., Håkansson, K., Laiho, J.V.P., 2005).

I de kommande avsnitten visas exempel på användning av tidigare nämnda kontrollprover.

5.1 UTVÄRDERING AV ANALYSDUPLIKAT MED RELATIVE RANGE STATISTICS

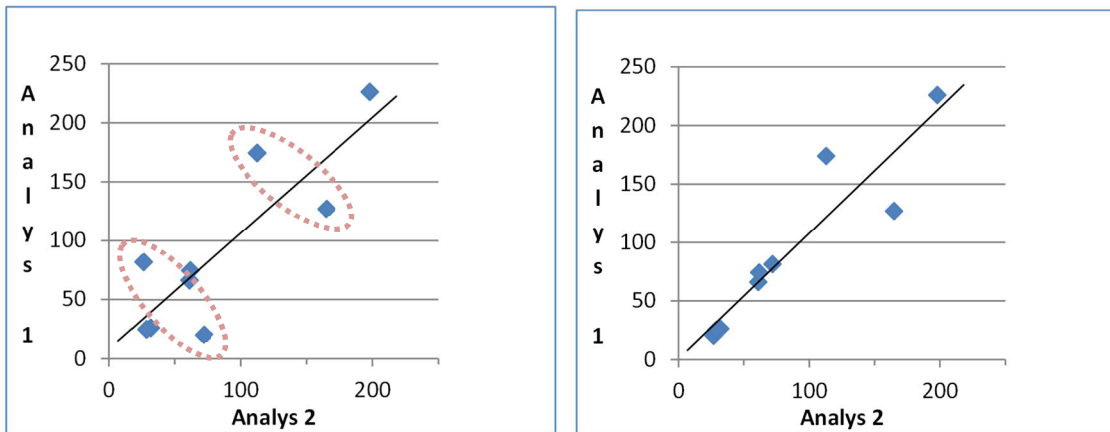
5.1.1 Förutsättning

I ett förorenat område skulle blyhalten i den översta halvmetern jord bestämmas i ett rutnät. I arbetet med att bestämma en lämplig provtagnings- och analysstrategi skapades 9 samlingsprover med 4 delprover var för 9 olika rutor. Proven analyserades med ICP-MS-analys. En frågeställning var vilken analysosäkerhet (inklusive hantering på laboratoriet) som skulle erhållas för just denna typ av prover med provberedning genom torkning, siktning och uttag av ett 0,5 g prov för analys med ICP-MS. För att uppskatta detta analyserades prover först en gång. Ur det provberedda materialet som inte analyserats ombads laboratoriet därefter att ta ut ytterligare ett analysprov och analysera även detta. På detta sätt erhöles analysduplikat som möjliggör beräkning av den slumpmässiga analysosäkerheten. Visserligen fick de två analysreplikaten en gemensam provberedning, men då provberedningsfelet antogs vara en mindre del av det totala analysfelet borde det inte påverka den framräknade analysosäkerheten nämnvärt. Det antogs vidare att det relativa analysfelet var normalfördelat och att den relativa analysosäkerheten var relativt konstant inom det haltintervall för vilket analysosäkerheten önskades utvärderas.

Nedan redovisas uträkningen av den slumpmässiga analysosäkerheten för analys med metoden ICP-MS med föregående torkning och siktning.

5.1.2 Initial kontroll av data

För att få en första bild av resultaten plottades provernas båda resultat mot varandra, se Figur 14a.



Figur 14. Analysreplikatens resultat plottade mot varandra; före (a) respektive efter (b) justering av felmärkt prov. Avvikande analysresultat har markerats.

Som framgår av Figur 14a avviker två resultatpar tydligt från varandra. Detta mönster kan vara tecken på en förväxling av prover eller resultat. Vid kontroll av provpåsarna framkom att ena provet blivit felmärkt inför den andra analysen. Det syntes även vid kontroll av analysresultaten för övriga metaller för provet. Det andra provet var däremot inte felmärkt och övriga metallers analysresultat tydde inte på en förväxling. Skillnaden mellan analyserna för detta prov antogs därför bero på en annan typ av analysfel. Efter justering av det felnamnade provet såg motsvarande diagram ut som Figur 14b. Då förväxlingen av prover inte var den typ av analysfel som skulle utvärderas justerades detta fel inför fortsatta beräkningar.

De lägsta analysresultaten låg kring 20 mg Pb/kg TS. Rapportgränsen för analysmetoden är angiven till 1 mg/kg TS. Rapportgränsen är lite väl hög för att anta konstant relativ analysosäkerhet för de lägsta resultaten, men det bör inte påverka beräkningen i någon märkbar grad. Kontroll av fördelning görs först efter att analysosäkerheten skattats.

5.1.3 Beräkning av analysosäkerhet

Resultaten för de prover som analyserades två gånger redovisas tillsammans med formler och resultat för de inledande beräkningarna av den relativa analysosäkerheten med *Relative range statistics* i Tabell 2:s kolumner D_i (absolutbeloppet av skillnaden), \bar{x}_i (medelvärde) och d_i (relativa absolutbeloppet av skillnaden). I Tabell 3 redovisas formler och resultat för de avslutande beräkningarna av osäkerheten: \bar{d} - medel för relativ skillnad, RSA - relativ

standardavvikelse. I formlerna i Tabell 3 används konstanten 1,128 vid skattning av RSA (Grøn, C., Falkenberg, J., Andersen, J.S., Børresen, M., Pettersen, A., Nilsson, S., Håkansson, K., Laiho, J.V.P., 2005).

Tabell 2. Analysresultat och inledande uträkning av analysosäkerhet för prov som analyserades två gånger med ICP i kolumnerna D_i - absolutbeloppet av skillnaden, \bar{x}_i - medelvärdet d_i - relativa absolutbeloppet av skillnaden. Ingående halter är utan decimaler. I nedanstående beräkningar har ej avrundade värden använts.

Prov	x_{i1}	x_{i2}	D_i	\bar{x}_i	d_i
			$ x_{i1}-x_{i2} $	$(x_{i1}+x_{i2})/2$	D_i/\bar{x}_i
cx36a	127	165	38	146,0	0,26
cc32a	66	61	5	63,5	0,08
cj35a	26	32	6	29,0	0,21
cd36a	20	27	7	23,5	0,30
cs35a	226	198	28	212,0	0,13
ce36a	25	29	4	27,0	0,15
cp37a	174	113	61	143,5	0,43
dc36a	81	72	9	76,5	0,12
db35a	74	62	12	68,0	0,18
antal duplikat, n:			9		$\sum(d_i): 1,84$

Tabell 3. Avslutande beräkning av relativ analysosäkerhet. \bar{d} - medel för relativ skillnad, RSA - relativ standardavvikelse.

\bar{d}	RSA
$\sum(d_i)/n$	$100*\bar{d}/1.128$
$1,84/9 = 0.20$	$100*0,20/1,128 = 18,2 \%$

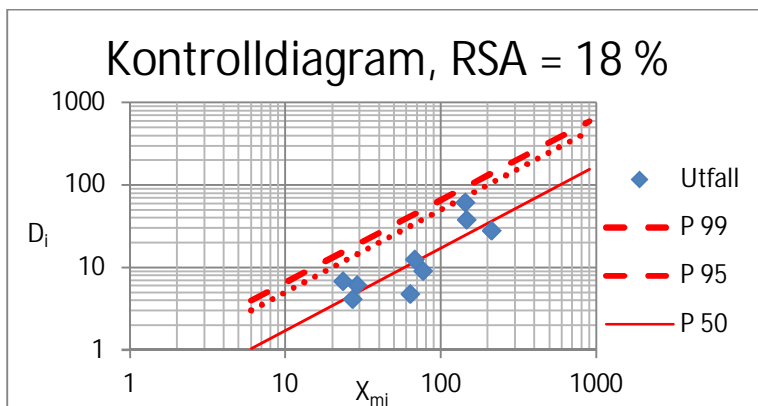
Beräkningarna ger en uppskattad relativ standardavvikelse för enstaka analyser på 18,2 %.

5.1.4 Kontroll av förutsättningar

Ovanstående beräkningar grundar sig bl.a. på antagandet att de relativa analysfelen är normalfördelade och att analysosäkerheten är konstant inom utvärderat haltintervall. Ett enkelt sätt att kontrollera detta är med ett så kallat

kontrolldiagram, se Figur 15, där respektive replikats medelvärde plottas mot dess skillnad, båda med logaritmisk skala. I diagrammet, skapat för aktuellt uträknad RSA (18 %), finns begränsningslinjer inlagda för 50, 95 respektive 99 % sannolikhet. Under förutsättning att de relativa felen är normalfördelade är det 50, 95 respektive 99 % sannolikhet att varje enskild observation kommer nedanför respektive begränsningslinje.

Om observationerna ligger fördelade i ett band parallellt med begränsningslinjerna är det ett tecken på att den relativa analysosäkerheten är konstant. Om observationerna i första hand ligger rätt nära 50-procentslinjen men slumpmässigt ett fåtal lite längre bort, är det ett tecken på att de relativa felen är normalfördelade.



Figur 15. Kontrolldiagram med begränsningslinjer

Då resultaten i Figur 15 uppfyller båda villkoren kan så väl analysosäkerheten som analysfelen antas var tillräckligt konstant respektive normalfördelade för att förutsättningarna ska anses uppfyllda.

Begränsningslinjernas koordinater kan beräknas med Formel 6.

$$y = \lambda_{\alpha/2} * \sqrt{2} * RSA * x, \text{ där}$$

$\alpha = 1 - \text{percentil}$,
 $\lambda =$
inversen till den kumulativa standardnormalfördelningen
 (i Excel 2016, norm.s.inv(1- α /2))
 v motsvarar v -axeln och x -axeln

Formel 6. Beräkning av begränsningslinjer för sannolikhetsdiagram

Vid fältanalyser är ett dylikt diagram ett bra sätt att ute i fält med hjälp av analysduplikat kontrollera att bestämda maximala RSA inte överskrids. Ett diagram typ Figur 15 förbereds före analysen med linjer beräknade med Formel 6 och den RSA som inte ska överstigas. Om maximalt 1 respektive 5 % av analysduplikaten hamnar ovanför 99 respektive 95 %-begränsningslinjen kan villkoret antas uppfyllt.

5.1.5 Diskussion

Analysosäkerheten redovisad som relativ standardavvikelse uppskattades till 18,1 %. Det ansågs vara väl högt och ledde till en diskussion kring om analysupplägget borde justeras. Rent generellt kan följande punkter ligga till grund för ett dylikt resonemang:

- Är analysosäkerheten väl hög? I så fall behöver analysen förbättras genom t.ex. bättre provberedning eller större analysprov
- Är den onödigt låg? Då kanske det kan gå att spara pengar genom en enklare provhantering eller genom en billigare analysmetod.

I detta fall ansågs analysosäkerheten vara väl hög. Den överensstämde dessutom dåligt med den utvidgade analysosäkerheten på ca 20 % som laboratoriet rapporterat i analysprotokollen (motsvarar en standardavvikelse på 10 %). Detta är inget underligt och beror troligtvis på någon av följande anledningar:

- Olika prover: Den av laboratorierna rapporterade analysosäkerheten är baserad på en stor mängd utförda analyser, (nästan) uteslutande bestående av andra prover än just de som ingick i detta projekt. Dessa prover har sannolikt en annan medelsammansättning av så väl föroreningar som kornstorlekar och kolhalt, alla faktorer som kan påverka analysosäkerheten. Det värdet som räknats fram ovan är en skattning av analysosäkerheten för just de nu utförda dubblerade analyserna och proverna.
- Referensmaterial/verklig matris: Laboratoriets redovisade analysosäkerhet grundar sig på analyser av referensmaterial. En del laboratorier korrigerar dessa värden utifrån egna utförda analysduplikat på verkliga prover. För jordprover förekommer även att analysosäkerheten korrigeras utifrån om det är en sand, silt eller lera som analyseras. Även då kan det vara väldigt stor skillnad på prover från en och samma jordart. Vissa jordarter är lätta att homogenisera och få en relativt konstant halt i hela provet medan andra är svårhomogeniserade och innehåller förorening i ett fåtal större partiklar. Detta leder till att verkliga prover kan ha en analysosäkerhet som är så väl lägre som högre än den som laboratorierna som standard rapporterar.

- Bara slumpmässiga delen av analysfelet: Vanligtvis rapporterar laboratorierna en analysosäkerhet som inkluderar så väl systematiska som slumpmässiga felkällor. Ovan beskriven metodik beräknar endast den slumpmässiga delen av analysosäkerheten.

Om antagandena är uppfyllda ger ovanstående uträkning en skattning för analyser av andra prover från samma område och matris. Hur bra denna skattning är varierar från fall till fall och blir generellt bättre ju fler prover som analyseras två gånger. Ett sätt att bedöma skattningen är att göra upprepade beräkningar på samma sätt som ovan fast med ett prov exkluderat varje gång. Ju mindre de framräknade osäkerheterna varierar desto större tilltro kan ges den framräknade osäkerheten.

Eventuella justeringar av data, t.ex. uteslutning av en potentiell utliggare eller omflyttning av värden som i exemplet ovan, är vanskligt att göra och ska endast göras på väl förankrad grund och innebörden av justeringen ska beaktas och rapporteras. I fallet ovan innebär det att fel av typen förväxling av prover exkluderas från den framräknade osäkerheten.

5.2 UTVÄRDERING AV FÄLTDUPLIKAT MED RELATIVE RANGE STATISTICS

Den statistiska metodiken för att utvärdera fältduplikat med *Relative range statistics* är den samma som för analysduplikat. Skillnaden ligger i att istället för att analysera ett antal prover två gånger så erhålls resultatpar genom att ett antal av provpunkterna eller –ytorna provtas två gånger och analyseras en gång vardera. Utifrån skillnaden mellan analysresultaten för de två proverna kan mätosäkerheten uppskattas.

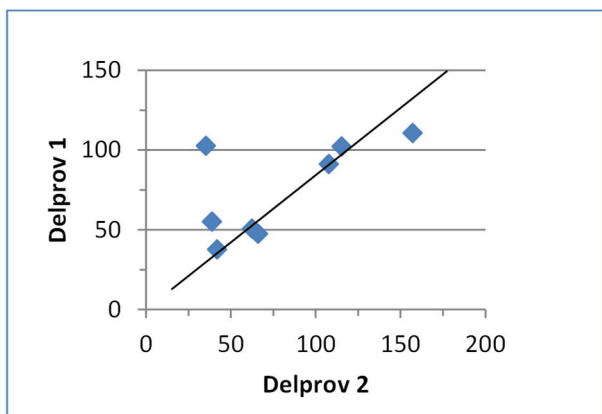
5.2.1 Förutsättning

I ett förorenat område skulle medelhalten av bly bestämmas rutvis för den översta halvmetern jord. I arbetet med att ta fram en lämplig provtagnings- och analysstrategi togs fyra prover á ca 600 g från respektive ruta. För 8 av rutorna analyserades två av proven med ett XRF-instrument. En av frågeställningarna var vilken mätosäkerhet som skulle erhållas vid bedömning av en hel rutas medelhalt utifrån provtagning och analys av ett, två eller fyra prover med provberedning bestående av enbart knådning i påsen följt av analys med en

Niton XL3t 600 XRF, 4 delanalyser á 20 s med filtret för bly. Det antogs att den relativa mätosäkerheten inom studerat intervall var konstant och att mätfelen var normalfördelade. Nedan redovisas uträkningen av den slumpmässiga mätosäkerheten.

5.2.2 Initial kontroll av data

För att få en första bild av resultaten plottades provernas båda resultat mot varandra, se Figur 16.



Figur 16. Fältreplikatens analysresultat plottade mot varandra

Som framgår av Figur 16 avviker ett provpar kraftigt från varandra, men då granskning av provpåsar och dokumentation inte föranledde misstankar om något annat än att skillnaden beror på naturlig variation mellan proverna och standardmässigt analysfel fanns ingen anledning att exkludera provparet från vidare uträkningar.

De lägsta analysresultaten ligger kring 35 mg Pb/kg. Analysinstrumentets detektionsgräns för dessa provers enskilda delanalyser ligger kring 20 mg Pb/kg. Omräknat till detektionsgräns för en analys blir det kring 10 mg/kg ($20/\sqrt{n}$; $n = 4$), (von Heijne, 2014). Det kan inte antas att den relativa analysosäkerheten är konstant för dessa analyser. Den relativa mätosäkerheten är troligtvis dock i första hand styrd av den relativa provtagningsosäkerheten och den är sannolikt någorlunda konstant. Även om så inte skulle vara fallet är det, med endast 8 resultatpar, troligtvis ändå sämre att smalna av utvärderingsintervallet då några av värdena skulle exkluderas och antalet provpar skulle minska ytterligare. Eventuellt kan den framräknade relativa osäkerheten bli något underskattad för de lägre värdena och överskattad för högre värden.

5.2.3 Beräkning av mätosäkerhet och konfidensintervall

Resultaten för de rutor som provtogs två gånger redovisas i Tabell 4. Där finns även formler och resultat för de inledande beräkningarna av den relativa mätosäkerheten, se kolumnerna D_i (absolutbeloppet av skillnaden), \bar{x}_i (medelvärde) och d_i (relativa absolutbeloppet av skillnaden). I Tabell 5 redovisas formler och resultat för de avslutande beräkningarna av osäkerheten, se kolumnerna \bar{d} - medel för relativ skillnad, RSA - relativ standardavvikelse, df - Antal frihetsgrader, k – täckningsfaktor vid 95 % konfidensgrad, U'/U'_2 - utökad relativ analysosäkerhet för prover analyserade en respektive två gånger. Utifrån framräknad utökad relativ analysosäkerhet har konfidensintervall beräknats för de ingående proverna. För att spara utrymme och redovisa konfidensintervallen tillsammans med analysresultaten för motsvarande prover, visas konfidensintervallen med formler redan i Tabell 4. I Tabell 5 används två konstanter, 1,128 samt 0,88, vid skattning av RSA utifrån bredden på duplicerade observationer och beräkning av df för denna skattning (Grøn, C., Falkenberg, J., Andersen, J.S., Børresen, M., Pettersen, A., Nilsson, S., Håkansson, K., Laiho, J.V.P., 2005).

Tabell 4. Analysresultat, inledande uträkning av relativ mätosäkerhet (D_i - absolutbeloppet av skillnaden, \bar{x}_i – medelvärde d_i - relativa absolutbeloppet av skillnaden) samt uträkning av ensidiga konfidensgränser (LCL95/UCCL95 - nedre respektive övre ensidiga 95 % konfidensgränser) för fätduplikat analyserade med ICP. Ingående halter är utan decimaler. I nedanstående beräkningar har ej avrundade värden använts. Enhet mg/kg TS.

Prov	x_{i1}	x_{i2}	D_i $ x_{i1}-x_{i2} $	\bar{x}_i $(x_{i1}+x_{i2})/2$	d_i D_i/\bar{x}_i	LCLM95 $\bar{x}_i(1-U'_2)$	UCLM95 $\bar{x}_i(1+U'_2)$
cg35	103	35	68	69,0	0,99	42,5	95,5
cg36	48	66	18	57,0	0,32	35,1	78,9
cj37	102	115	13	108,5	0,12	66,8	150,2
ck36	55	39	16	47,0	0,34	29,0	65,0
ck37	38	42	4	40,0	0,10	24,6	55,4
cp35	51	63	12	57,0	0,21	35,1	78,9
cp36	91	108	17	99,5	0,17	61,3	137,7
cs36	111	157	46	134,0	0,35	82,6	185,4
antal duplikat, n:			8	$\Sigma(d_i):$	2,59		

Tabell 5. Avslutande beräkning av relativ mätosäkerhet (\bar{d} - medel för relativ skillnad, RSA - relativ standardavvikelse, df - antal frihetsgrader, k - täckningsfaktor, U' och U'₂ - utökad relativ analysosäkerhet för prover analyserade en respektive två gånger). I nedanstående beräkningar har ej avrundade värden använts.

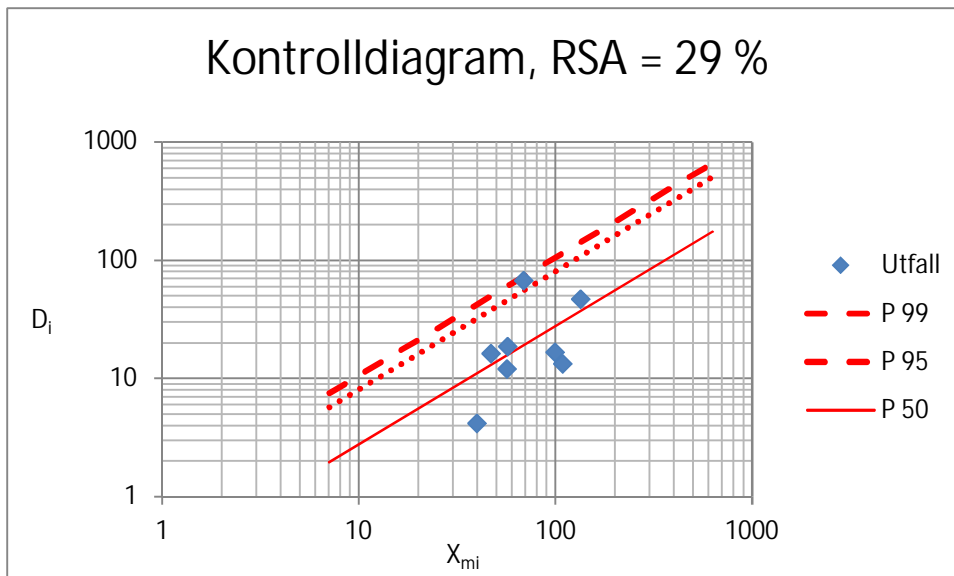
\bar{d} $\Sigma(d_i)/n$	RSA $100*\bar{d}/1.128$	df $0,88*n$	k t.inv(1- konf.gr.;df)	U' = k * RSA U' ₂ = U'/ $\sqrt{2}$
2,59/8 = 0,32	100*0,32/1,128 = 28,7 % \approx 29 %	0,88*8 = 7,0	t.inv(0,1;7,0) = 1,9	1,9*28,7 % = 54,3 % \approx 54 % 54,3 %/ $\sqrt{2}$ = 38,4 % \approx 38 %

Beräkningarna ger en uppskattad relativ standardavvikelse för mätningar på enstaka prover för en ruta på 29 %. Utifrån den blir uppskattningen av den utökade relativa mätosäkerheten (konfidensgrad 90 %) vid analys av en ruta utifrån ett prov 54 %. Mätosäkerheten för en ruta provtagen med två prov som analyserats separat varpå medelvärde beräknats blir 38 %. En konfidensgrad på 90 % valdes då det motsvarar LCLM95 och UCLM95⁵ och att UCLM95 enligt Naturvårdsverket (2009) kan vara ett lämpligt mått vid riskbedömning. I Tabell 4 redovisas konfidensgränserna för de rutor där två prover analyserats.

5.2.4 Verifiering av förutsättningar

Ovanstående beräkningar grundar sig bl.a. på antagandet att de relativa mätfelen är normalfördelade och att mätosäkerheten är konstant inom utvärderat haltintervall. Detta kontrolleras, likt i föregående exempel, med ett kontrollidiagram, se Figur 17.

⁵ LCLM95 och UCLM95 är de ensidiga undre respektive övre 95 % konfidensgränserna



Figur 17. Kontrolldiagram för verifiering av antagandet om konstant relativ mätosäkerhet

Mönstret i Figur 17 ligger på gränsen till vad som kan anses vara förenligt med konstant relativ mätosäkerhet och normalfördelat mätfel (1 av 8 punkter ligger mellan 95 och 99 %-linjen, och väl få punkter ligger nära 50%-linjen), men med så få som 8 värdepar är det svårt att avgöra om detta beror på slump eller inte. Detta skulle kunna hanteras genom att, tills dess att fler provpar analyserats, anse att framräknad mätosäkerhet i första hand gäller för resultat i mitten av undersökt intervall.

5.2.5 Diskussion

Mätosäkerheten för rutor där endast ett prov analyseras skattas till 58 %, vilket sannolikt är för mycket. Även om två prov analyseras är osäkerheten stor, 41 %. Ett alternativ till detta är att ta och analysera fyra prov per ruta vilket då ger en mätosäkerhet kring 29 % ($U'_4 = U'/\sqrt{4} = 28,8 \% \approx 29 \%$) vilket i många fall kan vara lagom. Då skattningen har gjorts utifrån dubblerade analyser av ett prov, och då mönstret i kontrolldiagrammet var lite tveksamt blir skattningen för 4 prover per ruta osäker och bör kontrolleras med ytterligare utvärdering.

Genom att analysera alla fyra proven från rutan kan även variationen inom rutan utvärderas. Om inte det är intressant kan det vara mer effektivt att slå samman de fyra proverna till ett samlingsprov som därefter homogeniseras och analyseras med XRF. Hur många delanalyser som i så fall bör utföras behöver utvärderas.

Förorenad jord är ofta en heterogen matris varför de jordprov som tas och provdelas inför analys ofta får rätt stora mätfel, i synnerhet om de avses representera en volym större än provvolymen. Att uppskatta motsvarande mätosäkerhet med endast 8 duplikatprover riskerar att ge en osäker skattning. Det är ofta även svårt att visa att gjorda antaganden är rimliga. Ett sätt att bedöma skattningen är att göra upprepade beräkningar på samma sätt som ovan fast med ett provreplikat exkluderat varje gång. Ju mindre de framräknade osäkerheterna varierar desto större tilltro kan ges den framräknade osäkerheten. Om skattningen är för osäker bör den kompletteras med fler duplikat.

5.3 UTVÄRDERING AV AVVIKANDE BLANKPROV – VISUELLT OCH MED HYPOTESTEST

Det finns minst tre olika sätt att utvärdera blankprov, beroende på om ursprungsmaterialet är helt fritt från rapporterbar förorening eller inte.

- Om ursprungsmaterialet är helt rent kontrolleras om blankprovet innehåller förorening över rapporteringsgränsen. Om så är fallet har kontaminering skett. Kontamineringsgraden bedöms enklast genom att bedömningsmässigt resonera kring storlek på påvisad kontaminering i förhållande till trolig anledning till att just dessa prover kontaminerats.
- Om ursprungsmaterialet inte är helt rent och alla blankprov tycks vara kontaminerade kan detta kontrolleras genom att:
 - jämföra erhållna halter för ursprungsmaterialet respektive blankproven i ett diagram och utvärdera detta bedömningsmässigt, på samma sätt som visas nedan, eller
 - jämföra resultaten för ursprungsproven med blankproven genom att beräkna ett icke parvist konfidensintervall för skillnaden. Om detta är större än 0 innebär det att kontaminering påvisats
- Om ursprungsmaterialet inte är helt rent och ett eller två av blankproven tycks avvika i halt kan detta kontrolleras genom att utvärdera om dessa utgör utliggare, visuellt eller genom hypotestest. Detta exemplifieras nedan.

5.3.1 Förutsättningar

I brist på ett verkligt exempel följer här ett fiktivt.

Vid en jordprovtagning med geokäpp avseende CCA-förorening ansågs att blankprover behövdes för att kontrollera om rengöringen av provtagningsutrustningen var tillräcklig. Den lägsta beslutsgränsen för området var 80 mg/kg TS.

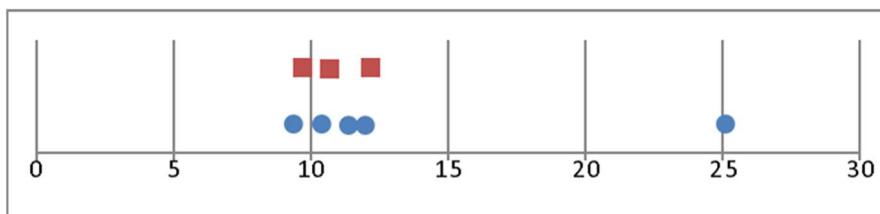
Inför provtagningen togs förväntat oförorenat material av samma jordart (siltig sand) som skulle provtas från strax utanför själva undersökningsområdet. Materialet placerades i en hink med små dränerande hål i botten. Materialet bevattnades varefter det packades med hjälp av toppen på en ren liten slägga. Tre ursprungsblankprover (BP 0a-c) togs från hinken med den rengjorda geokäppen innan själva fältarbetet påbörjades varefter hinken med lock togs med ut i fält. Kombinationen av naturlig förekomst av Cu i referensmaterialet och analysfel från instrumentet gav en låg halt med viss spridning för ursprungsblankproven. Under fältarbetet togs fem blankprov (BP 1-5). Av dessa visade sig tre ha tagits direkt efter att starkt förorenad jord provtagits (>1 000 mg/kg TS), ett efter lätt förorenad och ytterligare ett efter att i princip ren jord provtagits. Analysresultaten redovisas i Tabell 6.

Tabell 6. Analysresultat för blankprov

Prov	Analysresultat	Prov	Analysresultat	Kommentar
BP 0a	9,7	BP 1	11,4	Efter rent
BP 0b	10,7	BP 2	10,4	Efter högt
BP 0c	12,2	BP 3	25,1	Efter högt
		BP 4	12,0	Efter lågt
		BP 5	9,4	Efter högt

5.3.2 Initial kontroll av data och utvärdering av förutsättningar

För initial och grafisk kontroll av provtypernas resultat plottades de i ett diagram, se Figur 18.



Figur 18. Diagram för jämförelse av resultat för ursprungligt blankprov (bruna kvadrater) och blankprov (blåa cirklar)

Om ingen kontaminering förekommit borde fördelningen vara den samma för så väl BP 0a-c som för de vanliga blankproven BP 1-5. Som framgår av Figur 18

stödjer alla utom ett prov, BP 3, denna hypotes. Kopparresultatet för BP 3, taget direkt efter ett kraftigt förorenat prov, är förhöjd, ca 15 mg/kg TS högre än ursprungsproven. Det är sannolikt att detta beror på kontaminering.

5.3.3 Kontroll av avvikande resultat statistiskt – Grubbs hypotestest

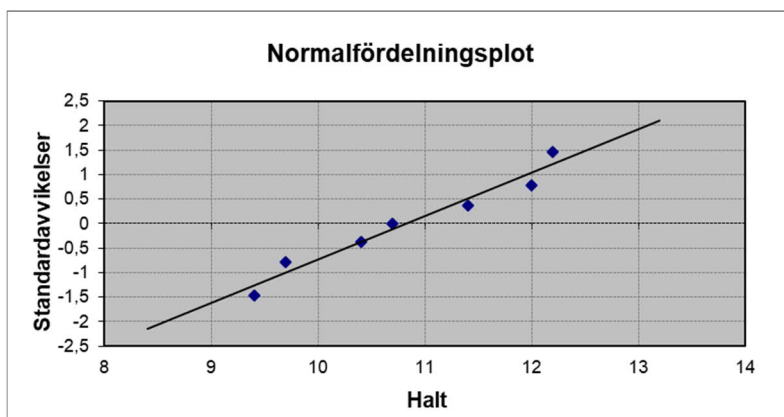
Vid osäkra resultat kan kontroll av huruvida enstaka blankprov kontaminerats göras rent statistiskt. Det görs lämpligast med s.k. hypotestest. Ett hypotestest inleds med att en s.k. nollhypotes (H_0) och en mothypotes (H_1) definieras.

Därefter görs ett försök att statistiskt bevisa att H_0 troligtvis är felaktig. OBS: om detta misslyckas betyder det inte att H_0 är sann, utan endast att det inte är osannolikt att den kan vara sann.

Då det endast var ett värde som avvek sattes hypoteserna i detta fall till:

- H_0 : Det finns inga utliggare = alla de 8 resultaten kommer från samma population och därmed har det inte förekommit någon märkbar kontaminering
- H_1 : Det högsta värdet är en utliggare, vilket tolkas som att det är kontaminerat

Under förutsättning att data, förutom den eventuella utliggaren, kommer från en approximativt normalfördelad population kan Grubbs test användas för att avgöra om ett enstaka värde är en utliggare och därmed sannolikt hör till en annan population. I Figur 19 visas övriga resultat plottade i ett normalfördelningsdiagram. Då punkterna lite slumpmässigt följer en rak linje är det rimligt att anta att de hör till en approximativt normalfördelad population.



Figur 19. Normalfördelningsdiagram

Uträkning av Grubbs test redovisas i Uträkning 1.

$$\text{Test-statistika: } G_0 = \frac{x_{max} - \bar{x}}{s}; \quad \text{Kritiskt värde: } G = \frac{(n-1)}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{t_{(\alpha/n, n-2)}^2}{n-2+t_{(\alpha/n, n-2)}^2}}$$
$$x_{max} = 25,1; \quad \bar{x} = 12,6; \quad s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 5,15 \text{ (max, medel och standardavvikelse för de 8 analysresultaten); } n = 8; \quad \alpha = 0,01; \quad t_{(\alpha/n, -2)} = -4,98$$

(Kan erhållas i Excel 2010 med ”= T.INV(0,01/8;8-2)”)

$$G_0 = \frac{25,1-12,6}{5,15} = 2,42; \quad G = \frac{8-1}{\sqrt{8}} \sqrt{\frac{-4,98^2}{8-2+(-4,98^2)}} = 2,22; \quad G_0 < G$$

Uträkning 1 Uträkning av Grubbs test för utliggare

Då test-statistikan är mindre än det kritiska värdet kan nollhypotesen förkastas på en signifikansnivå av 1 %. Det innebär att BP3 sannolikt är en utliggare och förekomsten av kontaminering kan anses statistiskt säkerställd. Beräkningen säger dock ingenting om hur stor kontamineringen är.

5.3.4 Tolkning av resultatet

En rimlig tolkning av detta är:

- Ett blankprov har sannolikt blivit kontaminerat.
- Kontaminering har sannolikt även skett för vissa ordinarie prover.
- Resultat för prover tagna efter kraftig påverkade prover kan ha ett kontamineringsfel på åtminstone 15 mg/kg TS.
- Vid eventuell återstående provtagning i detta projekt, eller kommande provtagning i andra projekt med liknande metodik, bör bättre rengöringsrutiner användas.

5.4 UTVÄRDERING AV SPIKADE PROVER

Spikade prover kan användas för att uppskatta förlust av förorening genom bl.a. gasavgång och nedbrytning som beror av provtagningsmetod, provhantering och förvaring, men även för att jämföra utfallet från olika analysmetoder. I brist på ett verkligt exempel följer här ett fiktivt.

5.4.1 Förutsättningar

Inför en markundersökning av ett potentiellt bensin- och dieselförorenat område planerades provtagning halvmetersvis med skruvborr. För att kunna göra representativa uttag av analysprover avsågs att ta jord från varje fläns för respektive halvmetersprov i en diffusionstät påse, försluta påsen med så lite luft i som möjligt, försöka homogenisera provet medels knådning för att därefter skicka in det till laboratoriet. Då oro fanns att påtaglig mängd förorening skulle kunna gå förlorad genom avdunstning på grund av olämpligt provkärl bestämdes att detta skulle undersökas med spikade prover initialt vid provtagningen. Från de tre första provpunkterna, utvalda så att endast lägre föroreningshalter förväntades men med samma jordmatrix som för övriga provpunkter som ska provtas, skapades var sitt analysduplikat. Detta gjordes genom att provta på båda sidorna om skruven i en påse, homogenisera provet medels knådning och därefter hälla över ena halvan i en egen diffusionstät påse. Ena delprovet spikades med en inköpt ampull med känd och väl bestämd halt av bensin- och dieselkomponenter. Efter spikningen förslöts båda provpåsarerna med så lite luft i som möjligt och det spikade delprovet homogeniserades på nytt medels knådning varpå proverna skickades in för laboratorieanalys. Analysresultaten för ett ämne redovisas för respektive duplikat i Tabell 7.

Tabell 7. Analysresultat för spikade prover inklusive uträkning av förlust med statistik förutsatt 50 mg tillförd föroreningsmängd.

Prov	Ospikat		Spikat			Skillnad		Förlust	
	Vikt g	Resultat mg/kg TS	TS %	Vikt g	Resultat mg/kg TS	mg/kg TS	mg	mg	%
1	510	128	85	505	215	87	37	13	25
2	507	49	90	500	148	99	45	5	11
3	501	71	91	502	165	94	43	7	14
Medel								17	
Standardavvikelse								8	
90% konfidensintervall								4 – 30	

I tabellen redovisas även skillnaden i halt mellan det ospikade och det spikade delprovet, haltskillnaden omräknad i mängd för det spikade provet, förlust samt relativ förlust av tillsatt förorening (vilken för aktuellt ämne var 50 mg) samt medel, standardavvikelse och 90 procentigt konfidensintervall för den relativa

förlusten. Denna uträkning är ett exempel på en parvis jämförelse. För uträkning av konfidensintervallet antogs att förlusten är normalfördelad. För de enskilda provernas ”förlust”, som är summan av mängdfel i spikningen, analysfel för så väl det spikade som det ospikade delprovet samt förlust på grund av nedbrytning under transport och förvaring samt läckande provpåsar och gasavgång vid uttag av analysprov ur påsen, är det inte orimligt att anta att antagandet kan vara giltigt. Med så få resultat kan detta dock inte kontrolleras. Konfidensintervallet för förlusten har räknats ut enligt Uträkning 2 till 4–30 mg/kg TS.

Antaget att den uppmätta relativa förlusten kommer från en normalfördelad population kan ett 90-procentigt konfidensintervall, som ger den nedre (LCLM95) och övre 95-procentiga konfidensgränsen (UCLM95), för populationens medelvärde beräknas enligt:

$$\bar{x} \pm t_{\alpha/2,df} * S \sqrt{\frac{1}{n}}; \text{ där}$$

\bar{x} = medelvärdet för de tre spikade provens uträknade förlust

α = (1-konfidensgrad) = 1 – 0,9 = 0,1

df = uträkningens antal frihetsgrader = n-1 = 2

s = skattade standardavvikelsen för hela populationens uppmätta förluster. Den kan beräknas i t.ex. Excel (funktionerna STDAV.S())

t = ensidiga inversen till Students t-fördelning för de uppmätta förlusterna. Den kan beräknas i t.ex. Excel 2016 (funktionen T.INV())

Uträkning 2. Beräkning av konfidensintervall för förlusten av förorening.

5.4.2 Tolkning av resultatet

Då konfidensintervallet inte sträcker sig över värdet 0, innebär det att det med 90 % säkerhet sker en förlust av förorening vilken ligger inom intervallet 4–30 % av andel förorening. Det är dock inte klarlagt om denna förlust beror (enbart) på valet av provkärl. Den kan ske, helt eller delvist, vid provuttaget på laboratoriet oavsett provkärlstyp eller bero på att laboratorieanalysen inte ger fullständigt utbyte.

5.4.3 Diskussion

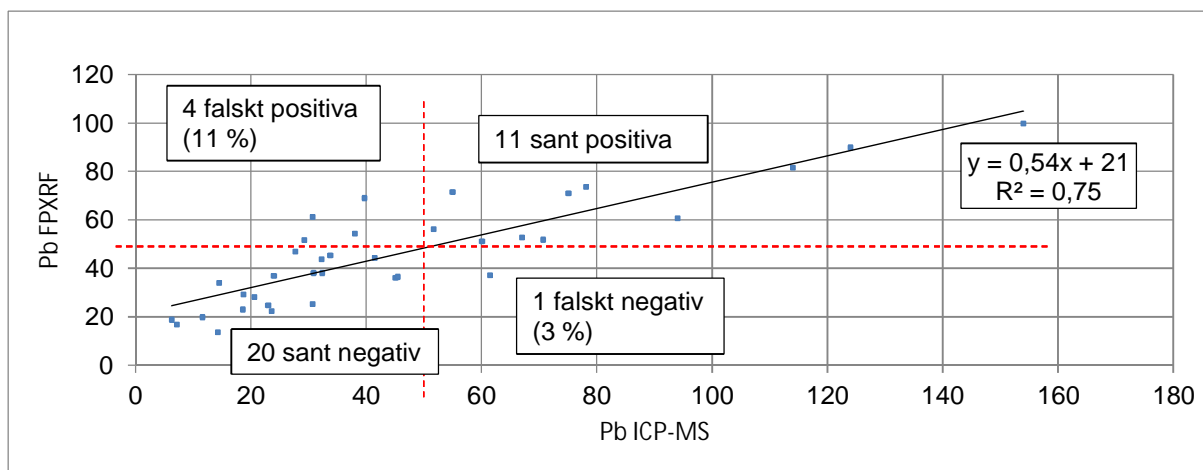
Det kan antas att det sker en förlust även från de vanliga proven och dess förorening. Storleken på den förlusten ligger sannolikt inom samma intervall

eller eventuellt lägre, då den kan tänkas ha bundits hårdare till provmatrisen. Hur allvarlig denna förlust är beror av de enskilda provens halt i förhållande till aktuellt riktvärde eller beslutsgräns. Om förlusten är betydande bör den i första hand hanteras genom att försök görs för att minska förlusten, i andra hand genom att lägga in en säkerhetsmarginal vid beslut genom att sänka eventuella beslutsgränser. I det exemplifierade fallet skulle användning av glasburk istället för diffusionstät påse kunna vara ett sätt att minska förlusten. Med dubbla spikade prover, där det ena spikade replikatet efter homogenisering i påse överförs till glasburk, hade detta kunnat utvärderas.

5.5 UTVÄRDERING AV FÄLTANALYS JÄMFÖRT MED LABORATORIEANALYS

5.5.1 Utvärdering av korrelation genom plottning

Om många resultatpar finns (prover med både laboratorie- och fältanalysresultat), och speciellt vid lite större analysosäkerhet, kan det vara lämpligt att utvärdera och använda korrelationen mellan resultaten från en fält- och en laboratorieanalysmetod genom att plotta dem mot varandra och manuellt välja hur tolkningen av fältresultaten ska utföras. Valet grundas på de analysresultatpar som finns och görs utifrån de projektvisa förutsättningarna så att en lämplig andel av falskt positiva och falskt negativa resultat erhålls. I Figur 20 visas ett exempel från ett projekt där ett slumpmässigt urval av de prover som hade analyserats och fått XRF-resultat för Pb mellan 0–100 mg/kg även analyserades med laboratorieanalysmetoden ICP-MS. Resultaten plottades mot varandra. Målet var att utifrån dessa analysduplikat avgöra hur analysresultaten för alla XRF-analyserade prover skulle tolkas. Beslutsgränsen hade före provtagningen fastställts till 50 mg/kg TS (KM) för ICP-MS-resultat. Utifrån den fastställda beslutsgränsen för ICP-MS och den erhållna regressionslinjen beräknades ett förslag på beslutsgräns för XRF till 48 mg/kg ($0,54 \times 50 + 21$).



Figur 20. Utvärdering av korrelation mellan ICP-MS och XRF genom plotning, en beslutsgräns

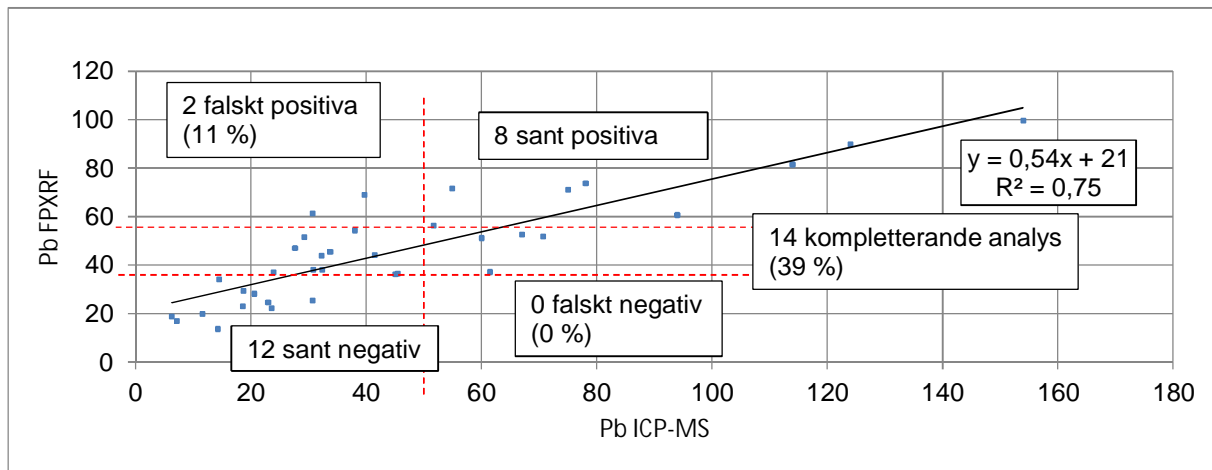
Utifrån denna gräns och erhållna XRF-resultat skulle 86 % (11 st + 20 st) av de 36 dubbelt analyserade proverna tolkas riktigt i förhållande till beslutsgränsen för ICP-MS, 11 % (4 st) skulle felaktigt klassas som över beslutsgränsen och 3 % (1 st) skulle felaktigt klassas som under beslutsgränsen. Under antagandet att dessa förhållanden även gäller alla övriga prover kan diagrammet användas för att besluta om det är lämpligt att fatta beslut utifrån beslutsgränsen 48 mg/kg för XRF. Denna typ av jämförelse görs lämpligen tidigt i ett projekt för att avgöra om en fältanalysmetod är lämplig att använda på det sätt som planerats eller, om det är möjligt, huruvida förfarandet så som t.ex. provberedning eller antal delanalyser bör justeras inför fortsatt analysarbete.

Om utvärderade analysmetoder och beslutsgräns ger för stor andel felklassade prover finns tre alternativ:

- Flytta beslutsgränsen för XRF och utvärdera om resultatet blir bättre
- Byt eller justera en eller båda av analysmetoderna så att en bättre överensstämmelse erhålls
- Ersätta den enda beslutsgränsen med ett beslutsspann, en övre och en undre beslutsgräns. För de osäkra resultaten, de prover som fått fältanalysresultat mellan gränserna, utförs kompletterande analyser med t.ex. ICP-MS-analys eller ytterligare fältanalyser.

I Figur 21 har ett beslutsspann lagts runt 48 mg/kg för att minska andelen felaktiga utvärderingar, men det resulterar i att kring 40 % av proverna behöver analyseras ytterligare. Det kan tolkas som en stor kostnad, men det kan även ses

som att för 60 % skulle det räcka med att enbart utföra de ursprungligt planerade fältanalyserna. Bredden på beslutsspannet sätts lämpligen utifrån en utvärdering av kostnaden och effekten av ytterligare analyser samt effekten av att felaktigt klassa resultat som under beslutsgränsen (t.ex. lämna kvar förorenade massor) och merkostnaden av att felaktigt tolka resultat som över beslutsgränsen (t.ex. sanering av relativt rena massor).



Figur 21. Utvärdering av korrelation mellan ICP-MS och XRF, två beslutsgränser

Med ytterligare beslutsgränser kan risken att fatta felaktiga beslut således minskas, men först är det lämpligt att undersöka vad som gör att korrelationen inte är bättre. Även om de två analysmetoderna i snitt ger samma resultat kommer fel vid bl.a. provdelning, provuttag och själva analysen alltid att innebära att korrelationssambandet inte blir fullständigt. Det kan vara mer ekonomiskt att först förbättra provberedningen eller justera fältanalysen innan kompletterande analyser börjar används. Dessutom kan andra fel som t.ex. provtagningsfel ha avsevärt större inverkan på risken att fatta felaktiga beslut.

5.5.2 Exempel på felaktig utförd/tolkning av regressionsresultat

I rapporter för förorenade områden används korrelationer bland annat för att påvisa styrkan i sambandet mellan fältmetoder och laboratorieanalyser. Ibland görs detta felaktigt. Vanliga fel som begås är:

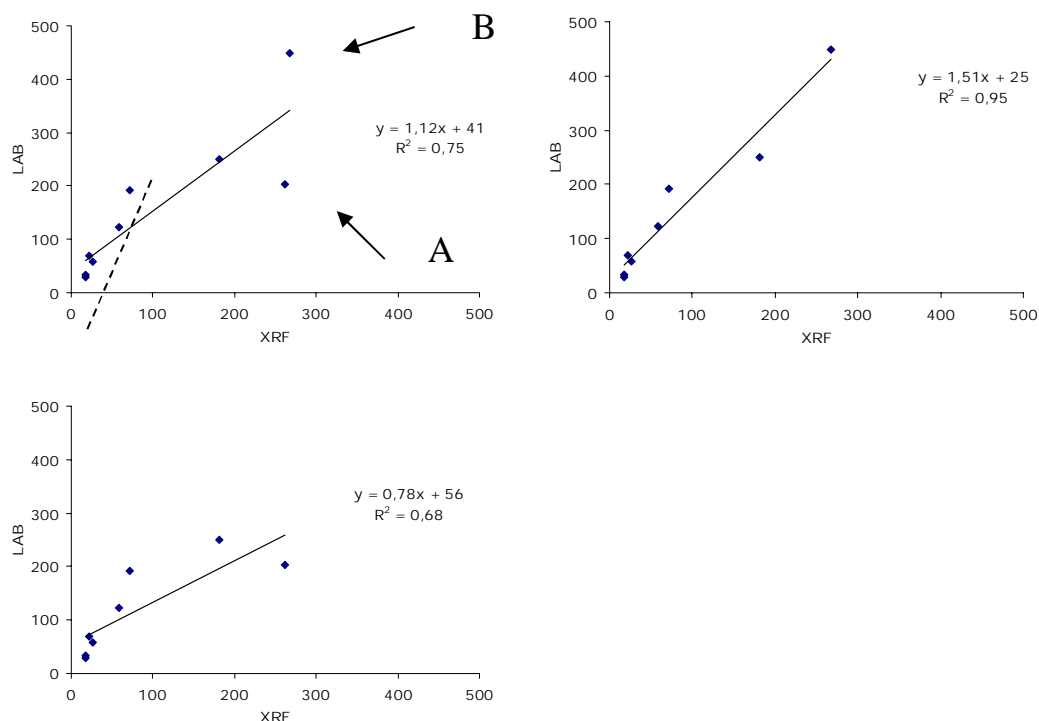
- Förutsättningarna för analysen redovisas inte. Det kan t.ex. gälla hur värdeparen som används valts ut samt om proverna hanterats på samma sätt som övriga prover
- Värdeparens oberoende variabel är inte jämnt fördelad över det haltintervall som utvärderas

- r^2 -värdet tolkas utan beaktande av om förutsättningar för en korrekt utförd regressionsanalys är uppfyllda eller att få värdepar ger lägre tillit till regressionen.

Nedan redovisas två exempel på sämre användning av regressionsanalys för att fastställa sambandet mellan utförda fältanalyser och laboratorieanalyser

Enstaka avvikande och avgörande värden

Om enstaka värden har avgörande inverkan på en regressionsanalys innebär det att tillförlitligheten till analysens resultat, regressionslinjen och r^2 -värdet, är låg. I Figur 22a visar resultaten för en rapporterad regressionsanalys gjord efter att samma prover analyserats både med en XRF och hos ett ackrediterat laboratorium. Underlaget bestod av 9 prover som analyserades med avseende på bly. I rapporten bedömdes $r^2 = 0,75$ vara tecken för en god korrelation. Enligt rapporten kunde det utläsas att XRF-resultaten i genomsnitt var 1,12 gånger lägre än resultaten från laboratoriet. Proverna A och B, de två högsta resultaten från XRF-analysen, avviker från den påvisade trenden (regressionslinjen) och har stor betydelse på slutresultatet. Bland de tätt packade låga XRF-resultaten framträder en helt annan trend, se den streckade linjen.



Figur 22 a, b och c. Korrelation med alla värdepar samt utan värdepar A respektive B

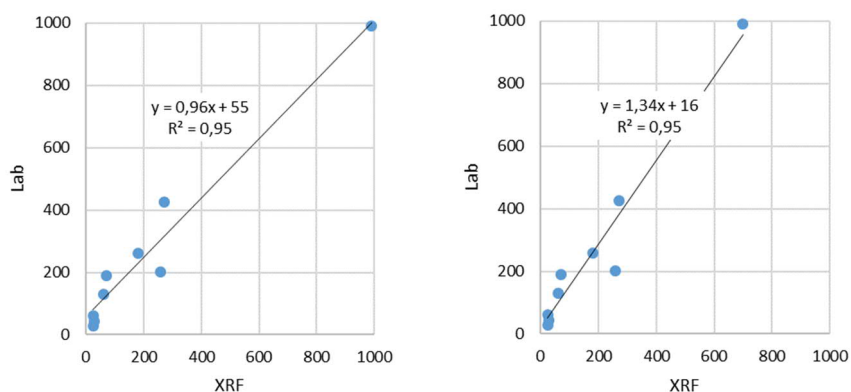
Om prov A tas bort från beräkningen blir regressionsresultatet helt annorlunda och tycks mycket bättre, se Figur 22b. Om istället prov B tas bort blir resultatet också helt annorlunda, fast tvärt om, och tycks sämre, se Figur 22c. I dylika fall, där ett enskilda värde har stor inverkan på resultatet, bör stor försiktighet iakttas vid tolkning av resultatet. Dessutom är i detta fall spridningen för den oberoende variabeln väl ojämn. Det är anledningen till att r^2 -värdet blir så pass högt som 0,75 i den ursprungliga regressionsanalysen, se Figur 22a.

Enstaka höga värden

För att en vanlig linjär regressionsanalys ska vara statistiskt giltig ska resultaten för den oberoende variabeln vara någorlunda jämnt fördelade inom intervallet samt osäkerheterna förknippade med resultaten ska vara konstanta även vid ökande värden. Om båda dessa krav åsidosätts samtidigt får det mycket stor negativ inverkan på analysresultatets giltighet. Då det är vanligt med ökande osäkerhet vid ökande halter är det viktigt att inte utvärdera för breda haltintervall.

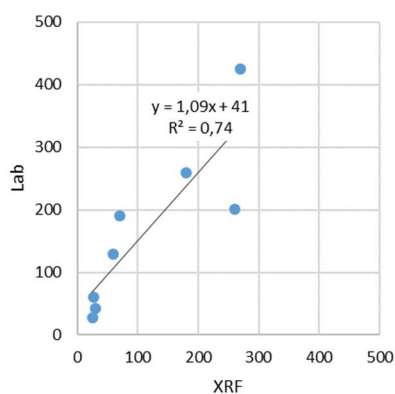
Båda dessa grundkrav gör att enstaka resultat kan ha en mycket stor påverkan på slutresultatet av en regressionsanalys. Om det är ett stort glapp mellan provpunkterna och ett enda eller några få höga resultat kommer dessa helt att styra resultatet för regressionen.

Om det är ett stort glapp mellan det högsta och de övriga resultaten, kommer de låga värdena mer eller mindre att få effekten av ett enda resultat. Förutsatt att den relativa analysosäkerheten är konstant kommer det höga resultatets analysfel att styra lutningen på korrelationslinjen utan att ha någon större negativ påverkan på det höga r^2 -värdet, se Figur 23.



Figur 23. Korrelation – effekten av analysfelet för ett ensamt högt resultat, lab=1000

Om det höga resultatet exkluderas från analysen erhålls ett mindre haltspann med en mer rättvisande korrelation och ett r^2 -värde där alla resultaten får faktisk inverkan, se Figur 24. Nu framgår att korrelationen inte är så bra som det tidigare r^2 -värdet indikerade.



Figur 24. Korrelation – effekten av analysfelet för ett ensamt högt resultat, exkluderat

I dylika fall bör korrelationen göras för ett snävare intervall, som i Figur 24.

Kapitel 6.

Sammanfattning

I rapporten har ett antal kontrollprover redovisats som kan användas för att utvärdera storleken på några slumpmässiga så väl som mer eller mindre systematiska osäkerheter. I Tabell 8 listas tidigare ställda frågeställningar kring osäkerheter och representativitet samt vilka kontrollprover som kan användas för att besvara dem.

Tabell 8. Frågeställningar kring osäkerheter och vilken typ av kontrollprover som kan besvara frågan

Frågeställning	Fältduplikat	Närprov	Analysduplikat	Blankprov	Spikat prov
Hur stort är provtagningsosäkerheten?	X		X		
Hur stor är analysosäkerheten?			X		
Hur stort är mätosäkerheten?	X				
Representerar provet större volym än sig självt?		X			
Kontamineras proverna?				X	
Sker förlust av förorening?			X		X
Ger metoden rättvisande resultat?			X		X, (dubbelt spikat prov)

Kapitel 7.

Ordlista

Absolutbelopp	
Aritmetiskt medelvärde	<p>Kallas i dagligt tal för medelvärde. Den matematiska formeln är:</p> $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$
Analysprov	<p>Det prov som faktiskt analyseras. Det kan skapas från laboratorieprovet genom vidare beredning, t.ex. neddelning, blandning eller malning. Om ingen beredning av laboratorieprovet utförs före analys är laboratorieprovet samma som analysprovet.</p>
Analysstrategi	<p>Analysstrategin definierar vilka analysmetoder som används för vilka prover och under vilka förutsättningar. Den bör även förklara varför dessa val gjorts.</p>
Beslutsenhet	<p>En specifik volym material som ett enskilt beslut avser. Storlek och geometrisk utformning på varje enskild beslutsenhet framgår av beslutsskalan.</p>
Beslutsgräns	<p>En resultatnivå som föranleder att ett beslut ska fattas, t.ex. att en kompletterande analysmetod behöver användas eller att ett åtgärdsbehov föreligger.</p>
Beslutsskala	<p>Den generella volym och geometri som beslut avser. Se även beslutsenhet.</p>

Delprov	<p>Begreppet har minst två olika betydelser:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Ett prov erhållet genom provdelning av ett större prov. 2) Ett prov som tillsammans med andra prov skapar ett samlingsprov.
Dubbelprov	<p>Två prover som tagits eller skapats för att representera samma sak. Det kan t.ex. vara ett ordinarie prov och ett fältduplikat där båda ska representera samma provtagningsenhet eller ett ordinarie analysprov och ett analysduplikat där båda ska representera det ursprungliga laboratorieprovet.</p>
Fältduplikat	<p>Ett prov, som tas utöver det ordinarie provet och på ett sådant sätt att det i den aktuella undersökningen kan anses representera samma provtagningsenhet som det ordinarie provet.</p>
Falskt negativ	<p>Vid utvärdering av förorenad mark avser ett falskt negativt resultat ett resultat som är under en beslutsgräns när provet ursprungligen hade en halt som var över beslutsgränsen. Alternativt kan det avse ett resultat som innebär att provet är rent när provet ursprungligen faktiskt är förorenat.</p>
Falskt positiv	<p>Vid utvärdering av förorenad mark avser ett falskt positivt resultat ett resultat som är över en beslutsgräns när provet ursprungligen hade en halt som var under beslutsgränsen. Alternativt kan det avse ett resultat som innebär att provet är förorenat när det ursprungligen faktiskt är rent.</p>
Konfidensgrad	<p>Anger sannolikheten för att det sanna värdet ligger inom aktuellt konfidensintervall (mellan konfidensgränserna).</p> <p>OBS: för ett ensidigt konfidensintervall (har enbart en konfidensgräns) anger konfidensgraden sannolikheten att det sanna värdet ligger under konfidensgränsen (övre konfidensgräns) eller över konfidensgränsen (undre konfidensgräns).</p>

Konfidensgräns	Begränsningarna av ett konfidensintervall
Konfidensintervall	<p>Ett intervall som anger storleken på osäkerheten för ett försök eller mätvärde. Det är ett sätt att redovisa t.ex. skattad mätosäkerhet. Intervallet består av en (ensidigt) eller två konfidensgränser. Till intervallet hör även en konfidensgrad.</p> <p>Exempel: Ett konfidensintervall med 90-procentig konfidensgrad för halten i ett prov är 8-12 mg/kg TS. Det har en undre och en övre konfidensgräns på 8 respektive 12 mg/kg TS. Uttryckt som ensidiga konfidensgränser är dessa av konfidensgraden 95%.</p>
Kontamineras	Ett prov erhåller förorening via material som inte ska höra till provet, t.ex. damm, avgaser, smuts från dåligt rengjord utrustning
Kontrollprov	Ett prov som tas för att utvärdera en osäkerhet, t.ex. ett fältduplikat eller ett blankprov.
Laboratorieprov	<p>Prov som skickas till laboratoriet för analys.</p> <p>Laboratorieprovet är det första provet i laboratoriets provhantering. Om laboratorieprovet bereds vidare genom t.ex. neddelning, blandning eller malning fås ett analysprov. Om ingen beredning av laboratorieprovet är nödvändig före analys är laboratorieprovet samma som analysprovet.</p>
Närprov	Två prover som tas inom en radie av 0,5-1 m ifrån varandra för att bedöma lokal variation och därmed provets representativitet (SGF, 2013).
Provdelning	Neddelning av ett prov i två eller flera delar. Syftet med provdelning är att minska provmängden så att den blir hanterbar inför lagring, provberedning, analys, eller för delning av prov till t.ex. analysduplikat. Oavsett anledning gäller att de resulterande delproverna ska vara representativa urval av det ursprungliga provet.

Provtagningskala	Den volym som ett prov representerar, inklusive dess form och orientering. Provtagningsskalan kan bl.a. ökas genom att ta samlingsprov (Norrman et al., 2009).
Provtagningsenhet	Det material vid en specifik tidpunkt som provet är avsett att representera. Storlek och geometrisk utformning på varje enskild provtagningsenhet framgår av provtagningskalan.
Provtagningskala	Den generella volym och geometri som prover är tänkta att representera. Se även provtagningsenhet
Ordinarie prover	Avser i detta dokument ett prov som tas för att utvärdera det faktiska värdet av en storhet, t.ex. föroreningshalt, och inte en osäkerhet.
UCLM95	Den ensidiga övre 95-procentiga konfidensgränsen för medelvärdet. Det finns en motsvarande LCLM95 som är den nedre ensidiga konfidensgränsen. Tillsammans bildar dessa två gränser ett konfidensintervall med konfidensgraden 90 %.

Kapitel 8.

Referenser

- Back, P. (2003).** On uncertainty and data worth in decision analysis for contaminated land.
- EURACHEM. (2012).** *CITAC guide 4 - quantifying uncertainty in analytical measurement* (Third ed.) Crown (IS).
- Gerlach, R. W., Dobb, D. E., Raab, G. A., & Nocerino, J. M. (2002).** Gy sampling theory in environmental studies. 1. assessing soil splitting protocols. *Journal of Chemometrics*, 16(7), 321-328.
- Gerlach, R. W., & Nocerino, J. M. (2003).** *Guidance for obtaining representative laboratory analytical subsamples from particulate laboratory samples* US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Exposure Research Laboratory, Environmental Sciences Division.
- Grøn, C., Falkenberg, J., Andersen, J.S., Børresen, M., Pettersen, A., Nilsson, S., Håkansson, K., Laiho, J.V.P. (2005).** *Quality control manual for field measurements.* (No. TR 581).
- Grøn, C., Hansen, J. B., Magnusson, B., Nordbotten, A., Krysell, M., & Lund, U. (2007).** *Uncertainty from sampling - A nordtest handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation* Nordtest.
- Gy, P. (2004).** *Sampling of discrete materials—a new introduction to the theory of sampling: I. qualitative approach*
doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.05.012>
- Hovind, H., Magnusson, B., Krysell, M., Lund, U., & Mäkinen, I.** Internal quality control—Handbook for chemical laboratories. *Nordtest Report TR*, 569

- Maichle, R., Singh, A., & Singh, A. (2013).** Pro-ucl [computer software] USEPA Atlanta [GA].
- Naturvårdsverket. (1996).** *Rätt datakvalitet: Vägledning i kvalitetssäkring vid miljötekniska undersökningar.* Stockholm: Naturvårdsverket.
- Naturvårdsverket. (2006).** *Mottagningskriterier för avfall till deponi : Handbok 2007:1.* Stockholm: Naturvårdsverket.
- Naturvårdsverket. (2009).** *Riskbedömning av förorenade områden - en vägledning från förenklad till fördjupad riskbedömning.* (No. 5977).
- Nordtest. (2015).** *Nordtest sampler certification scheme handbook, version 2.1.* (No. NT ENVIR 008). Oslo: Nordic Innovation Centre. doi:ISSN: 1459-2800
- Norrman, J., Back, P., Engelke, F., Sego, L., & Wik, O. (2009).** *Provtagningsstrategier för förorenad jord. rapport 5888 (hållbar sanering).* Stockholm: Naturvårdsverket.
- Pitard, F. F. (1993).** *Pierre gy's sampling theory and sampling practice: Heterogeneity, sampling correctness, and statistical process control* CRC Press.
- Ramsey, M. H., & Ellison, S. L. (2007).** Eurachem/EUROLAB/CITAC/nordtest/AMC guide: Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches.
- Roban [computer software] (2001).** University of Newcastle upon Tyne, University of Sussex.
- SGF. (2011).** *Hantering och analys av prover från förorenade områden - osäkerheter och felkällor.* (No. 3:2011).Sveriges Geotekniska Förening.
- SGF. (2013).** *Fälthandbok - undersökning av förorenade områden.* (No. 2:2013).Sveriges Geotekniska Förening.
- SGF. (2017).** *SGF-rapport dynamiska miljöundersökningsmetoder för förorenade områden. en översikt och metodbeskrivning.* (No. 3:2017).Svenska Geotekniska Föreningen.

Singhvi, R., Turpin, R., Kalnicky, D. J., & Patel, J. (2001). Comparison of field and laboratory methods for monitoring metallic mercury vapor in indoor air. *Journal of Hazardous Materials*, 83(1-2), 1-10.
doi:10.1016/S0304-3894(00)00334-4

Thompson, M., & Howarth, R. J. (1976). Duplicate analysis in geochemical practice: Part I. theoretical approach and estimation of analytical reproducibility. *Analyst*, 101(1206), 690-698.
doi:10.1039/AN9760100690

von Heijne, P. (2014). *Provtagnings- och analysstrategi för lämplig mätosäkerhet* Luleå tekniska universitet.

SGF Rapport/Report

- 1:93 Rekommenderad standard för CPT-sondering.
- 1:93E Recommended Standard for Cone Penetration Tests.
- 2:93 Rekommenderad standard för vingförsök i fält.
- 2:93E Recommended Standard for Field Vane Shear Test.
- 1:95 Rekommenderad standard för dilatometerförsök.
- 1:95E Recommended Standard for Dilatometer Tests.
- 2:95 Några pionjärprofiler i svensk geoteknik. SJ Geotekniska Kommission 1914–1922.
- 3:95 Proceedings of the International Symposium on Cone Penetration Testing, CPT95.
- 4:95 Kalk- och kalkcementpelare. Vägledning för projektering, utförande och kontroll.
- 4:95E Lime and Lime Cement Columns. Guide for Project Planning, Construction and Inspection.

- 1:96 Geoteknisk fälthandbok. Allmänna råd och metodbeskrivningar.
- 1:99 Tätskikt i mark. Vägledning för beställare, projektörer och entreprenörer.
- 2:99 Metodbeskrivning för Jord-bergsondering.
- 3:99 Metodbeskrivning för Viktsondering.
- 1:2000 Geotekniken i Sverige 1920–1945.
- 2:2000 Kalk- och kalkcementpelare. Vägledning för projektering, utförande och kontroll.
- 1:2001 Fälthandbok – Miljötekniska markundersökningar (ersätts av 1:2004).
- 1:2003 Att bygga med avfall. Miljörättsliga möjligheter och begränsningar för återvinning av avfall i anläggningsändamål
- 1:2004 Fälthandbok – Miljötekniska markundersökningar.
- 2:2004 Armerad jord och fyllning – Nordisk vägledning.
- 3:2004 NGM 2004 – XIV Nordic Geotechnical Meeting. May 19th – 21th 2004.
- 1:2006 Metodbeskrivning för Jb-totalsondering
- 2:2006 Metodbeskrivning för installation av inklinometerrör
- 1:2008 Användning av restprodukter inom EU
- 1:2009 Metodbeskrivning för provtagare med standardkolvprovtagare. - Ostörd provtagning i fikornig jord
- 2:2009 Åtgärds mål vid in-situsanering. Formulering och kontroll av åtgärds mål.
- 1:2010 Förorenade byggnader. Provtagning och riskbedömning.
- 1:2011 Stimulerad reduktiv deklorering. En praktisk handledning
- 2:2011 Klorerade lösningsmedel i mark och grundvatten – Att tänka på inför provtagning och upphandling
- 3:2011 Hantering och analys av prover från förorenade områden - Osäkerheter och felkällor
- 1:2012 EYGEC 2012 - Setting the scene for future European geotechnical research
- 2:2012 Triaxialförsök – en vägledning
- 3:2012 SGF:s dataformat
- 4:2012 Metodbeskrivning för jord- bergsondering
- 1:2013 Fälthandbok - Geoteknik
- 2:2013 Fälthandbok förorenade områden
- 1:2014 Hantering av geotekniska risker i projekt - Krav
- 1:2014E Risk management in geotechnical engineering projects - requirements

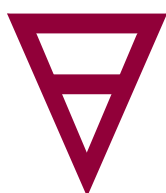
- 2:2014 Riskidentifiering - metoder för att hitta hot och möjligheter
- 1:2015 Förbättrad utvärdering av resultat från jordbergsondering / MWD
- 1:2016 Jordarternas indelning och benämning
- 2:2016 Akustisk JB-sondering, Resultat etapp 2
- 1:2017 Metodik för bestämning av skjuvhållfasthet i lera - en vägledning
- 2:2017 Mät- och ersättningsregler för fält- och laboratorieundersökningar
- 3:2017 Dynamiska miljöundersökningar för förorenade områden

Svenska Geotekniska Föreningen (SGF) bildades 1950 och består av drygt 1800 enskilda medlemmar, med minst två års praktisk erfarenhet av geoteknik. Dessutom ingår ca 30 korporativa medlemmar i form av institutioner, högskolor, myndigheter, konsult- och entreprenadföretag samt tillverkare inom det geotekniska området.

SGF har till ändamål att främja utvecklingen inom geoteknik med grundläggning och miljöteknik i ett nationellt och internationellt perspektiv.

Föreningen företräder i Sverige den internationella föreningen, the International Society of Soil Mechanics and Geotechnical Engineering (ISSMGE).

I SGF:s Rapport- och Notatserie utges föreningens metodbeskrivningar, monografier och dokumentation från konferenser, temadagar m.m.



Svenska Geotekniska Föreningen
Swedish Geotechnical Society

c/o Ermax, Sveaborgsvägen 16, 439 73 Fjärås
Tel: 0708-13 77 73
Internet: www.sgf.net E-post: info@sgf.net