

Titel: Vandkemi og feltmålinger for jordvand			
Dokumenttype: Teknisk anvisning	TA. nr.: DL02	Version: 1.0	Oprettet: 11.12.2018
Forfattere: MST: Else Sørensen, Christian Fogt Andersen FDC: Gitte Blicher-Mathiesen	Gyldig fra: 11.12.2018		
	Sider: 18		
	Sidst ændret: Ny		
TA henvisninger: TA L01 Prøvetagning af jordvand			

1 Indledning	2
2 Systembeskrivelse	3
2.1 Systemoversigt	3
2.2 Dataflow for jordvandsdata.....	4
2.2.1 Data bestilt med rekvisition	4
2.2.2 Data over volumen og restvakuum	4
3 Indlægning af data i fagsystem.....	5
3.1 Data og koder	5
3.1.1 Standatfiler	5
3.1.2 Stamdata for stationer	5
3.1.3. Redigering af prøvedata	5
3.2 Tidsfrister.....	6
3.2 Fejl og mangler.....	6
4 Kvalitetssikring af data	7
4.1 Ansvar for kvalitetssikring af data.....	7
4.2 Mistænkelige data	7
4.3 Kvalitetssikring ved indlægning af data i fagsystemerne).....	8
4.3.1 Kontrol ved manuel registrering af data.....	8
4.3.2 Tjek af antal af registrerede resultater.....	8
4.3.3 Tjek af parametre for kemi mv.	8
4.4 Kvalitetssikring ved overførsel af data til ODA.....	9
4.5 Faglig kvalitetskontrol af ODA-data.....	10
4.5.1 Generelt vedr. anvendelse af ODA til faglig kontrol	10
4.5.2 Faglig kontrol – kemiske parametre for fællesprøver.....	11
4.5.3 Faglig kontrol – Kemiske parametre for enkeltcelleprøver	16
4.5.4 Analysemetode og detektionsgrænser.....	17
4.5.5 Feltparametre	17
4.6 Tjek af volumen- og vakuummålinger.....	17
5 Oversigt over versionsændringer.....	19

1 Indledning

Denne datatekniske anvisning dækker beskrivelsen af dataflow og kvalitets-sikring af data for målinger i jordvand indsamlet efter teknisk anvisning TA L01 knyttet til NOVANA-delprogrammet for Landovervågning.

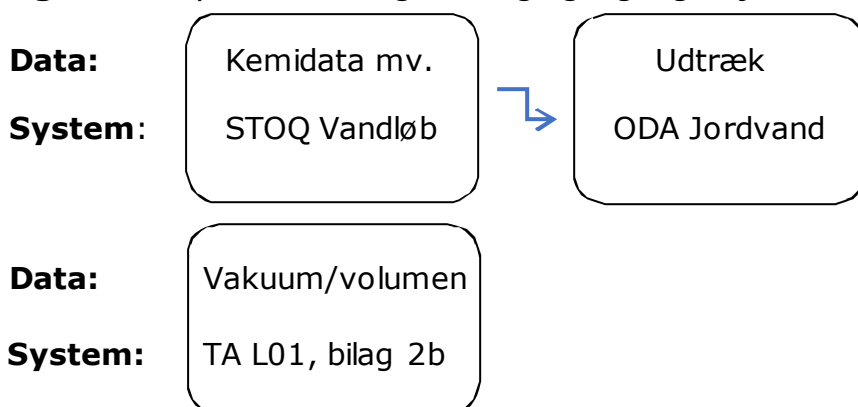
2 Systembeskrivelse

I det følgende beskrives hvilke systemer, der anvendes til lagring af data for jordvand, og hvordan data strømmer fra felt til slutlagring.

2.1 Systemoversigt

Til registrering, lagring og udtræk af data for jordvand anvendes IT-systemerne Excel, STOQ Vandløb og ODA Jordvand, jf. figur 2.1.

Figur 2.1. Systemer til registrering og lagring af jordvandsdata.



Hvordan disse systemer tilgås, og hvordan rettigheder tildeles, er beskrevet nedenfor i tabel 2.1 til 2.3.

Tabel 2.1. Adgang og rettigheder til fagsystem til registrering af kemiske data mv. for jordvand.

Systemnavn	STOQ "Vandløb fysik kemi" (fagsystem)
Tildeling af rettigheder	Statens IT efter godkendelse af lokal chef
Roller	Redigeringsadgang
Adgang	https://overfladevand.miljoportal.dk/RDWeb/Pages/en-US/Default.aspx/STOQ
Brugervejledning	Via ovennævnte link
Drift og Support	Danmarks Miljøportal
Udviklingsønsker	FKG Stoftransport og Landovervågning i Miljøstyrelsen
Superbruger	Se Miljøstyrelsens intranet - OVI

Tabel 2.2. Adgang og rettigheder til fagsystem til registrering og endelig lagring vakuumb-/volumendata.

Systemnavn	Regneark til sugecelledata (fagsystem)
Adgang	Skabelon i TA L01 bilag 2a
Brugervejledning	TA L01
Udviklingsønsker	FKG Stoftransport og Landovervågning i Miljøstyrelsen
Superbruger	Se Miljøstyrelsens intranet - OVI

Tabel 2.3. Adgang og rettigheder til system til endelig lagring af kemidata mv. for jordvand.

Systemnavn	ODA (modul Jordvand)
Tildeling af rettigheder	Statens IT efter godkendelse af lokal chef
Roller	Statens IT med oplysning om ønskede rettigheder: <u>Læseadgang:</u> DMP_miljoe_oda_jordvand_laes_offentlige_data <u>Elektronisk kontrol:</u> DMP_miljoe_oda_jordvand_saet_scl1maerke_paa_alle_data <u>Faglig kontrol:</u> DMP_miljoe_oda_jordvand_saet_scl2maerke_paa_alle_data
Adgang	https://oda.dk
Brugervejledning	Indbygget hjælp i ODA
Drift og support	oda.support@AU.dk ved DCE, Århus Universitet
Udviklingsønsker	FKG Stoftransport og Landovervågning i Miljøstyrelsen
Superbrugere	Se Miljøstyrelsens intranet - OVI

2.2 Dataflow for jordvandsdata

Her gennemgås, hvordan data strømmer fra de første data registreres i felten, til data er kvalitetssikrede i ODA.

2.2.1 Data bestilt med rekvisition

Fra en feltapplikation bestiller prøvetageren en analyse af en jordvandsprøve hos et laboratorium. På rekvisitionen anfører prøvetageren resultater af målinger foretaget i felten og evt. bemærkninger vedr. prøven.

Fra laboratoriet modtages derefter en skriftlig analyserapport over resultater af kemiske analyser med en tilhørende datafil (standatformat). Standatfilen indlæses ved modtagelse i Miljøstyrelsen af en såkaldt indlæsningsrobot i STOQ Vandløbsmodul – se kapitel 3.

Fra STOQ overføres data hver nat automatisk til ODA - modulet Jordvand, hvor den endelige kvalitetssikring af data skal finde sted i Miljøstyrelsen. Data udtrækkes herefter af fagdatacentret til videre kvalitetssikring, bearbejdning og rapportering.

2.2.2 Data over volumen og restvakuum

Volumen af opsamlet vand fra og restvakuum i hver jordvandsflaske registreres i felten på skema (bilag 2a til TA L01) med senere registrering i regneark (bilag 2b til TA L01), alternativt direkte i regnearket i felten.

3 Indlægning af data i fagsystem

Her gennemgås forudsætninger for en succesfuld indlæsning af jordvandsdata i fagsystemet STOQ.

3.1 Data og koder

3.1.1 Standatfiler

Standatfiler til udveksling af jordvandsdata skal følge en bestemt skabelon.

Hvis der er behov at udvide indberetningen af data/parametre fra laboratoriet med nye standatkoder, rettes henvendelse til Fagkoordinationsgruppen for Stoftransport og Landovervågning (FKG). FKG anmoder efter behov [Standatsekretariatet](#) ved DCE, Aarhus Universitet om nye koder og retter henvendelse til Danmarks Miljøportal med henblik på at få koder oprettet i STOQ.

3.1.2 Stamdata for stationer

Hvis der skal oprettes eller redigeres i stamdata tilknyttet en ny station eller sugecelle, skal dette foretages både i STOQ via FKG og i ODA via henvendelse til fagdatacentret.

3.1.3. Redigering af prøvedata

Som udgangspunkt skal alle prøvedata indlæses via standatfiler modtaget fra laboratoriet. Det har den konsekvens, at når der opdages fejl i STOQ-data, må disse fejl ikke rettes manuelt, men skal korrigeres (erstattes) via indlæsning af en ny standatfil.

Når der er indlæst en nyere version af en prøve, skal den oprindelige prøve dog slettes manuelt i STOQ – se figur 3.1.3.1.

Figur 3.1.3.1. Eksempel på en prøve (se A), der skal slettes i STOQ, da der er indlæst en nyere rettet version. Få adgang til sletning ved klik på udråbsikonet (B). Resultaterne slettes i 'Analyseresultater'-skærbilledet og prøven i 'Vandprøver'-skærbilledet.

3.2 Tidsfrister

Indlægning af data i STOQ skal ske, så endelig kvalitetssikring af data kan gennemføres, inden fristen for re-analyse udløber, se kapitel 4.

3.2 Fejl og mangler

Hvis der er fejl eller mangler i standatfiler, som forhindrer korrekt indlæsning, rettes henvendelse til laboratoriet.

På <http://dce.au.dk/overvaagning/standat/standatbiblioteket/> findes en oversigt over de kodelister, der skal anvendes i forbindelse med indlæsning af vandkemidata og tilknyttede feltmålinger.

4 Kvalitetssikring af data

Kvalitetssikring af data skal foretages gennem hele dataflowet fra felt til rapportering af data jf. afsnit 2.2. Nedenfor er nøjere gennemgået, hvad der er minimumskrav til kvalitetssikring af jordvandsdata i de enkelte trin af dataflowet.

4.1 Ansvar for kvalitetssikring af data

En medarbejder i Miljøstyrelsen, der varetager kvalitetssikring af jordvandsdata, skal være godkendt til opgaven jævnfør "Instruks for oplæring og for dokumentation af overvågningskompetencer" i MST Kvalitetsledelsessystem. Instruksen sikrer, at medarbejderen er oplært i relevante tekniske og datatekniske anvisninger, faglige problemstillinger og kvalitetssikringsværktøjer.

Udover personer fra Fagdatacenter for Stofudvaskning fra Dyrkede Arealer ved Århus Universitet forventes kun medarbejdere fra Miljøstyrelsen at kvalitetssikre LOOP-jordvandsdata.

Alle data skal være fagligt kvalitetssikrede inden for tidsfrister fastlagt i MST's Kvalitetsledelsessystem (<http://mstquality/>). Under alle omstændigheder skal den ansvarlige for kvalitetssikring af jordvandsdata sikre, at de data, der lagres i STOQ, er endeligt kvalitetssikrede af Miljøstyrelsen inden fristen for re-analyse af jordvandsprøver udløber.

Efter Miljøstyrelsens faglige godkendelse af data (afsnit 4.5) gennemgår fagdatacentret data og mærker evt. data, som det finder mistænkelige. Disse data vil fremgå i ODA (vælg "Kvalitetssikring" -> "Jordvand", klik "Faglig kontrol", "Vandkemi" og "FDC under kontrol").

Den ansvarlige for kvalitetssikring skal lave en grundig og kritisk undersøgelse af disse data og tage stilling til, om data skal rettes, forkastes, eller om Miljøstyrelsen fastholder data som godkendte. I sidstnævnte tilfælde kan fagdatacentret vælge at mærke data med "FDC, fagligt forbehold".

4.2 Mistænkelige data

Den ansvarlige for kvalitetssikring skal kontrollere data for mistænkelige værdier og sikre, at alle fejl bliver rettet, samt sikre hvad der i øvrigt er nødvendigt for, at alle data kan betragtes som kvalitetssikrede.

For alle data/prøver i ODA skal det undersøges, om der er bemærkninger fra prøvetageren eller laboratoriet (vælg "Hent data -> Jordvand -> Vandkemi; under rubrikken "Data" klikkes "Bemærkninger" til under "Aktivitet") som giver anledning til nærmere vurdering af de indlæste data.

Foretag en stikprøvekontrol (ud fra analyserapporterne) af, om bemærkninger fra prøvetager og laboratorie generelt er læst ind via standatfilerne i

STOQ. Ellers skal der enten rekvireres nye standatfiler, eller bemærkningerne fra analyserapporter skal skrives ind i STOQ manuelt.

Når der er mistænkelige resultater vedr. en vandprøve tages kontakt til laboratoriet med henblik på en vurdering af, om data er korrekte. Om nødvendigt rekvireres en re-analyse af den gemte prøve, hvis laboratoriet fastholder det oprindelige resultat. Udover det her beskrevne gennemgås nedenfor mere specifikt, hvordan det vurderes, om data er mistænkelige.

4.3 Kvalitetssikring ved indlægning af data i fagsystemerne (STOQ og regneark for volumen/restvakuum)

4.3.1 Kontrol ved manuel registrering af data

Når der foretages manuel indtastning af data i regneark for volumen/restvakuum og STOQ (f.eks. nye stamdata for stationer), skal dette ske omhyggeligt med efterfølgende tjek af de registrerede data.

4.3.2 Tjek af antal af registrerede resultater

Det skal tjekkes, om alle indsamlede data jf. programmet for jordvand er registreret med korrekt identifikation af station og lagret i STOQ og i regnearket vedr. volumen/restvakuum. Vær opmærksom på, om der forefindes data for restvakuum og volumen også i tilfælde, hvor der ikke er udtaget en vandprøve.

Tjek af antal vandprøver gøres nemmest ved at løbe datoer for de indlæste prøver i STOQ igennem samtidigt med tjek af analyseparametre, se afsnit 4.3.3. Det skal også tjekkes, at (de samme) prøver og resultater ikke foreligger dobbelt/flere gange.

Hvis der (uventet) mangler data for restvakuum/volumen eller STOQ-data, afklares spørgsmålet først med prøvetageren og ellers med laboratoriet.

4.3.3 Tjek af parametre for kemi mv.

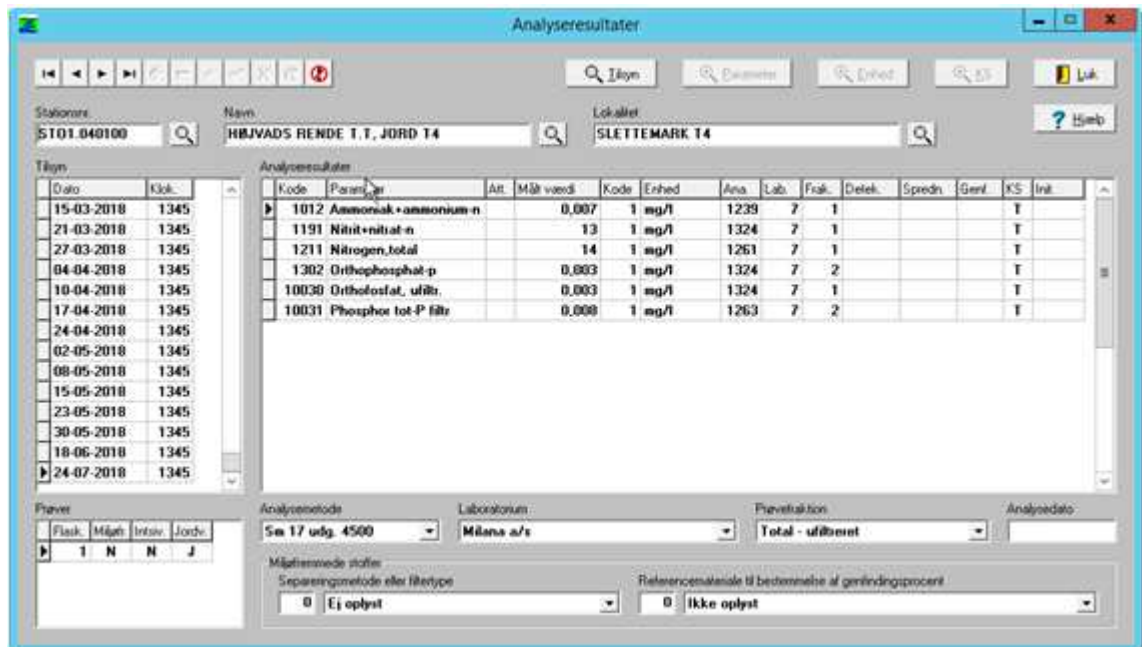
Det skal tjekkes, om alle resultater for de forventede parametre for fællesprøver og evt. prøver fra enkeltceller foreligger i STOQ.

Følgende parametre måles på fællesprøver på laboratorium, jf. [program-beskrivelsen for NOVANA 2017-21](#):

Vandkemi ugentligt	Vandkemi udvidet
Ammoniak+ammonium-N	Chlorid
Nitrit+nitrat-N	Jern
Nitrogen total	Kalium
Orthofosfat-P filtreret	Sulfat
Orthofosfat-P	Fosfor total
Fosfor total filtreret	pH
	Ledningsevne

Såfremt der er tale om prøver fra enkeltceller kan det være andre (typisk færre) parametre.

Gennemgangen gøres nemt ved at bladre prøverne for hver enkelt station igennem under "Analyseresultater"; samtidigt kontrolleres også antallet (og datoer for) af prøver (anvend piletasterne op/ned i feltet "Tilsyn" til venstre i skærbilledet):



Figur 4.3.3.1. Billede af modulet "Analyseresultater" i STOQ Vandløb.

For fosfor er der brug for særlig opmærksomhed på, om alle fraktioner er rapporteret korrekt (med eller uden filtrering). Bemærk, at koden for filtrering er anført i kolonnen "Frak."

Detektionsgrænser findes ikke som særskilt felt i STOQ, men for resultater med attributten "<" skal det tjekkes, at detektionsgrænsen ikke er højere end forventet. Aftalte detektionsgrænser fremgår af den såkaldte "tilbudsliste" ([internt MST-link](#)).

Det kan evt. tjekkes tilsvarende, om feltparametre er registreret i STOQ (vælg "Tilsyn" -> "Vandprøver"); alternativt anvendes ODA, se afsnit 4.6.

4.4 Kvalitetssikring ved overførsel af data til ODA

Nye eller rettede jordvandsdata, der lagres i STOQ, overføres hver nat til ODA. Ved overførslen tjekkes data automatisk for enkelte mangler og outliers i henholdsvis en "indlæsningskontrol" og en "elektronisk kontrol". Evt. fejlmeldinger fra kontrollen sendes med e-mail til den ansvarlige for kvalitetssikring af data, og meldingerne er også tilgængelige i ODA.

Den ansvarlige for kvalitetssikring af data skal være tilmeldt denne e-mailservice for alle relevante fejlmeddelelser, hvilket gøres i ODA under "Administration -> Fejllistemail -> Jordvand".

Indlæsningskontrollen

Indlæsningskontrollen sikrer, at der ikke er mangler i data, som betyder at data ikke kan importeres til ODA. Data bliver altså afvist, men der bliver sendt en fejlmeddelelse til den dataansvarlige. Det kan handle om manglende dato, stationsnummer mv.

Den elektroniske kontrol

Når data har passeret indlæsningskontrollen underkastets de den elektroniske kontrol. Der tjekkes her for manglende oplysninger om f.eks. prøvetagningsudstyr, metode, eller analyselaboratorium. Der tjekkes også for udvalgte outliers vedr. vandkemi, som skal vurderes som en del af den faglige kvalitetssikring, se i øvrigt afsnit 4.2. Kriterier, der ligger til grund for indlæsningskontrol og den elektroniske kontrol fremgår af ODA (vælg "[Hjælp](#)" -> "[Kvalitetssikring i ODA](#)").

Data, der i ODA er fanget under den elektroniske kontrol, er mærkede som "mistænkelige" (vælg "[Kvalitetssikring](#)" -> "[Jordvand](#)", klik "[Elektronisk kontrol](#)" og "[Vandkemi](#)"). Man kan klikke på "I"- eller "G"-knap for at få oplyst, hvilken kontrolgrænse (constraint), der ikke er respekteret.

Når en mistænkelig værdi kan accepteres, skal den markeres som "A" (accepteret), alternativt skal værdien rettes i STOQ via indlæsning af en ny standatfil - og derefter bliver den nye værdi overført til ODA (se kapitel 3). Hvis en værdi er usandsynlig skal værdien i ODA markeres som "F" (forkastet). Endelig skal der med "blyantsikonet" anføres en såkaldt "Kvalitetsnote" til det konkrete resultat. Herigennem føres en dialog mellem fagdatacenter og Miljøstyrelsen vedrørende mistænkelige værdier jf. en "quickguide" (Vælg "[Hjælp](#)" -> "[Quickguides til ODA](#)" - "[Kvalitetsnoter i ODA - quickguide](#)" - [link](#)).

Bemærk at så snart data er mærkede med "A" i den elektroniske kontrol, er de tilgængelige for alle, der har adgang til ODA.

4.5 Faglig kvalitetssikring af ODA-data

Til faglig kvalitetssikring af jordvandsdata anvendes faciliteter til udtræk og præsentation af data fra ODA. Herudover skal der anvendes en yderligere databehandling til kontrol af data, f.eks. i Excel eller R.

4.5.1 Generelt vedr. anvendelse af ODA til faglig kontrol

Til kvalitetssikring af data i ODA anbefales det generelt at anvende værktøjet "[Vis Multigraf](#)". (vælg "[Kvalitetssikring](#)" -> "[Jordvand](#)", klik "[Faglig kontrol](#)", "[Vandkemi](#)" og "[Tidsserieplot](#)") - og ellers som specificeret i afsnittene nedenfor.

Et lille udråbstegn (!) nederst til venstre i skærbilledet indikerer, at der findes data under kontrol, dvs. data som er fundet mistænkelige i den elektroniske kontrol eller er mærket "under kontrol" i den faglige kontrol.

Når man finder et datapunkt, som ser mistænkeligt ud, kan man zoome ind og med musen markere punktet. Derved kommer der et lille vindue, hvori man kan give punktet et kvalitetsmærke. Mærkningsniveauerne er

- G="Godkendt"
- U="Under kontrol" (skal undersøges nærmere)
- F="Forkastet"(betragtes som fejl) samt
- A="Afsluttet".

Alternativt klikker man på "**Vælg alle**", hvorefter der kommer et billede frem, hvor man tilsvarende kan mærke resultater og tilknytte en "kvalitetsnote" som beskrevet under afsnit 4.4.

Når man har mærket datapunkterne, klikker man "Godkend mærkning". Derved mærkes alle data som godkendte med undtagelse af de punkter som man specifikt har mærket "U" eller "F". Hvis man har brugt knappen "Godkend mærkning og afslut", afsluttes data samtidig og kan dermed betragtes som indberettet til fagdatacentret.

Ved indlæsning af data jf. kapitel 3 overskrives disse i ODA. Dvs. evt. tidligere godkendte resultater overskrives, og de rettede data starter herefter forfra i en fuld kvalitetssikringsproces.

Man skal snarest muligt sørge for at afklare, om data under kontrol skal rettes, forkastes eller godkendes.

En sjælden gang kan der være behov for at ændre kvalitetsmærke eller kvalitetsnote for et allerede godkendt/forkastet resultatet. I givet fald kontaktes ODA-support (se tabel 2.3) med præcise oplysninger om ændringen.

I ODA kan tilgås en oversigt over, hvor langt data er nået i processen med faglig kvalitetssikring (vælg "**Administration**" -> "**Status for dataindlægning og kvalitetssikring**" -> "**Jordvand**").

4.5.2 Faglig kontrol – kemiske parametre for fællesprøver

Den faglige kvalitetssikring af kemiparametre, der skal foretages i ODA, kan kun udføres på data, som allerede er elektronisk godkendte (vælg "**Kvalitetssikring**" -> "**Jordvand**" -> "**Faglig kontrol**" -> "**Vandkemi**") – og følg herefter anvisninger nedenfor under punkt a-b og evt. c).

For kemiparametre skal følgende som minimum tjekkes:

- a. Om der er systematiske udfald over flere stationer på samme prøvedag
- b. Om udviklingen i tidsserier virker troværdig
- c. Om summen af fraktioner af henholdsvis fosfor og kvælstof svarer til totalerne.

Man vil godt kunne foretage nogle af disse tjeks samtidigt, men de tre typer tjek gennemgås herunder hver for sig med kvælstof som eksempel. For kvælstof og fosfor skal disse tre kontroller gennemføres og for alle øvrige parametre kontrol a. og b.

Hvis der er systematiske udfald i data over flere stationer (tjek "a" ovenfor), skal den kvalitetssikringsansvarlige i FKG (udover proceduren beskrevet i afsnit 4.2) også kontaktes med henblik på at sikre, at en fejl ikke er mere udbredt.

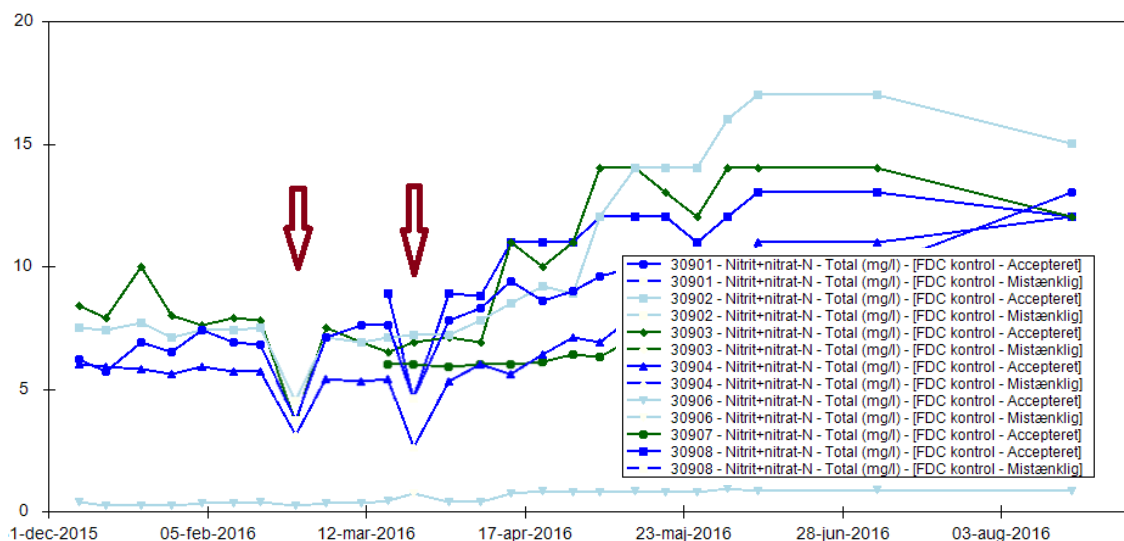
Hvis man efter en re-analyse (afsnit 4.2) fortsat er i tvivl om et analyse-resultat, skal det i samråd med en kollega inden for det faglige område i MST, fagdatacentret eller den analysekvalitetsansvarlige i MST's laboratorie-gruppe (se Overvågningsintra) afklares, om resultatet skal forkastes, eller om der skal anføres en kvalitetsnote ved resultatet, der dokumenterer mistanken om en fejl. En kvalitetsnote kan f.eks. være "*Dato, initialer: Laboratoriet har re-analyseret prøven og fastholder begge resultater, idet resultatet af re-analysen ligger inden for usikkerhedsspændet af det oprindelige resultat*".

a. Systematiske udfald over flere stationer på samme prøvedag

Hver enkelt parameter kontrolleres på tværs af stationerne i et eller flere oplande for systematiske afvigelser på den samme prøvedag.

Efter valg af alle observationssteder og alle parametre samt en passende periode anvendes "Vis multigraf" og "Bladvariabel" skal angives til "Parameter". Herefter går hver enkelt parameter igennem i "Bladreliste" med knappen "Næste". Eksempler på systematiske afvigelser (mistænkelige værdier) er vist i figur 4.5.2.1.

For parametrene i parret "nitrat/total N" eller i parret "fosfat/total P" undersøges også, om et evt. udfald "pop up/drop down" afspejles i begge parametrene i parret. Er der f.eks. en afvigelse for nitrat, men afvigelsen også findes for total N (se figur 4.5.2.2), undersøges det mere grundigt, om der kan være en årsag til afvigelsen i f.eks. gødskningspraksis eller afstrømning (se også under punkt b og c.). Et tjek af flere parametre kan udføres ved at skifte "Bladvariabel" til "ObservationsstedNr" eller ved at plote parameterparret med "Vis Graf" (se figur 4.5.2.2).

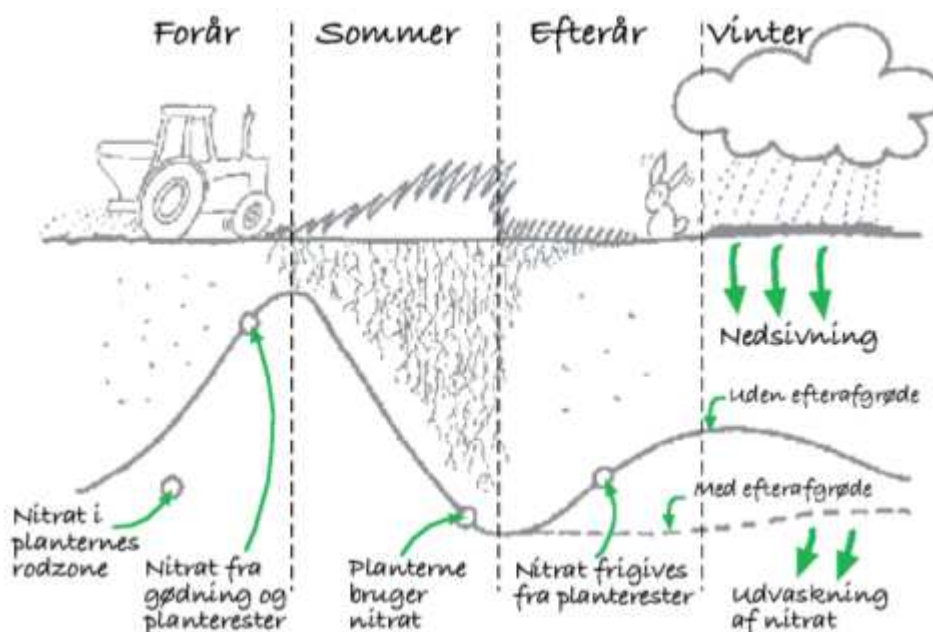


Figur 4.5.2.1. Eksempler på systematiske afvigelser for en parameter – se de røde pile.

b. Er udviklingen i tidsserier troværdig?

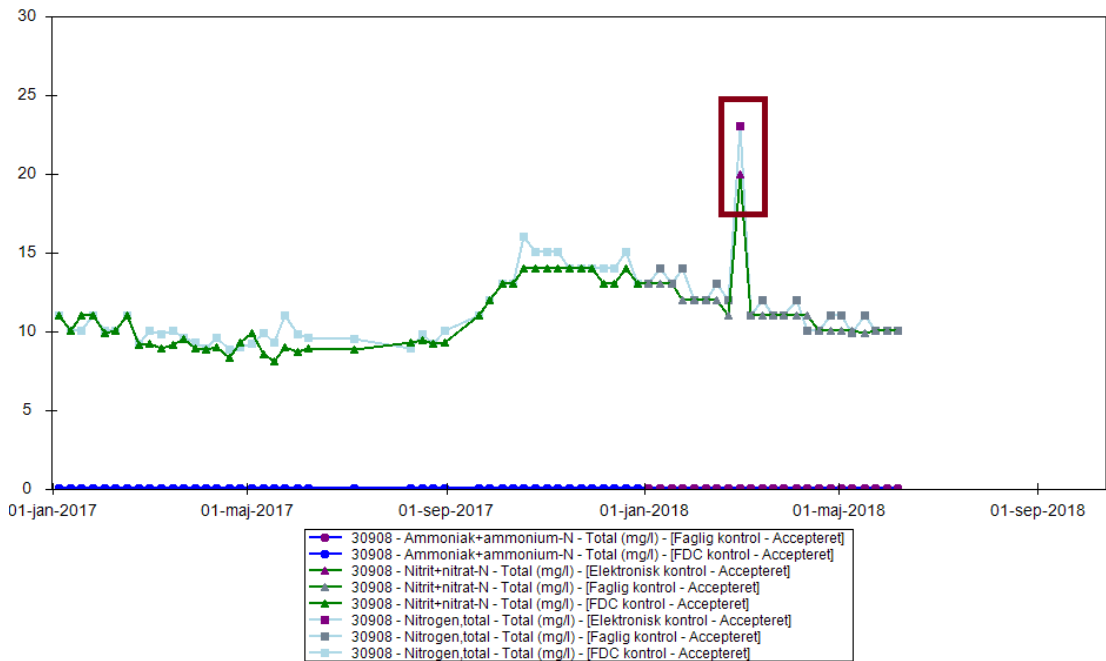
Længere tidsserier (f.eks. 5 år) for hver enkelt parameter kontrolleres ved hver enkelt station. I stedet for alle parametre vælges nu en enkelt parameter ad gangen – og nu er det i stedet stationerne, der bladres igennem under "Bladreliste" med knappen "Næste". Total fosfor, der både er analyseret i prøve og filtrat vil blive vist samtidigt.

Vurdér, om værdierne er sandsynlige ud fra de tidligere resultater. For total kvælstof og nitrat må det forventes, at der er en variation over årstiden, som afspejler afstrømning, afgrøden, markoperationer og gødskning.



Et eksempel på mistænkelige værdier fremgår af figur 4.5.2.2. Re-analyser gav samme resultat, og da resultaterne blev vurderet som usandsynlige,

blev de begge forkastet. Desuden blev der i ODA sat en forklarende kvalitetsnote på resultaterne.



Figur 4.5.2.2. Eksempel på mistænkelige/usandsynlige resultater – se den røde markering.

c. Komponentanalyse – om summen af fraktioner af henholdsvis fosfor og kvælstof svarer til totalerne.

I en og samme prøve gælder følgende kvantitative sammenhæng for kvælstof (de tre førstnævnte parametre indgår i analyseprogrammet):

$$\text{Nitrogen total} = \text{nitrit+nitrat-N} + \text{ammomiak+ammonium-N} + \text{organisk N}$$

Normalt udgør nitrat så stor en andel af total N, at resultaterne + usikkerhederne overlapper hinanden. Hvis det ikke er tilfældet, skal det tjekkes, om forskellen kan "forklares" af ammonium. Ellers skal bemærkninger fra prøvetageren (jf. afsnit 4.2) tjekkes for (eller denne skal spørges), om prøven har været misfarvet som tegn på evt. organisk bundet N, som dermed også kan bidrage til forskellen.

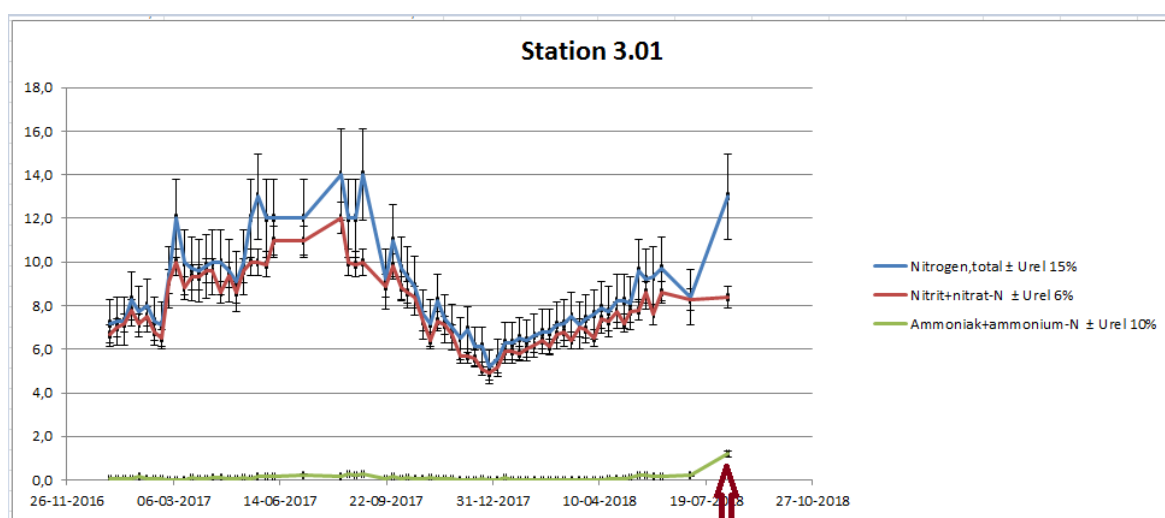
Størrelsen af usikkerhed på analyseresultater for de enkelte parametre fremgår af den såkaldte "tilbudsliste", der kan tilgås i MST på Overvågningsintra ([internt MST-link](#)). Måleusikkerheder opgøres relativt (Urel) i forhold til måleresultatet, dog med en mindsteværdi (Uabs) og fremgår for N-parametre af tabel 4.5.2.1.

Parameter	Uabs (mg/l)	Urel (%)
Nitrogen, total	0,04 (når resultat < 0,27)	15 %*
Nitrit+nitrat-N	0,006 (når resultat < 0,1)	6 %
Ammoniak+ammonium-N	0,01 (når resultat < 0,1)	10 %

Figur 4.5.2.1. Usikkerheder på analyseresultater for N-parametre.

* Ændret fra tilbudslistens 10 % til 15 %.

Af figur 4.5.2.3. ses et eksempel (se rød pil) på mistænkelige værdier, hvor koncentrationen af total N minus usikkerhed er højere for de andre komponenter tillagt deres usikkerheder (de tre parametre blev re-analyseret, idet der ikke var tegn på organisk N ud fra en visuel vurdering af vandprøven).



Figur 4.5.2.3. Eksempel (fra Excel) på tidsserie over N-komponenter med intervaller af usikkerhed.

I en og samme prøve gælder følgende kvantitative sammenhæng for fosfor:

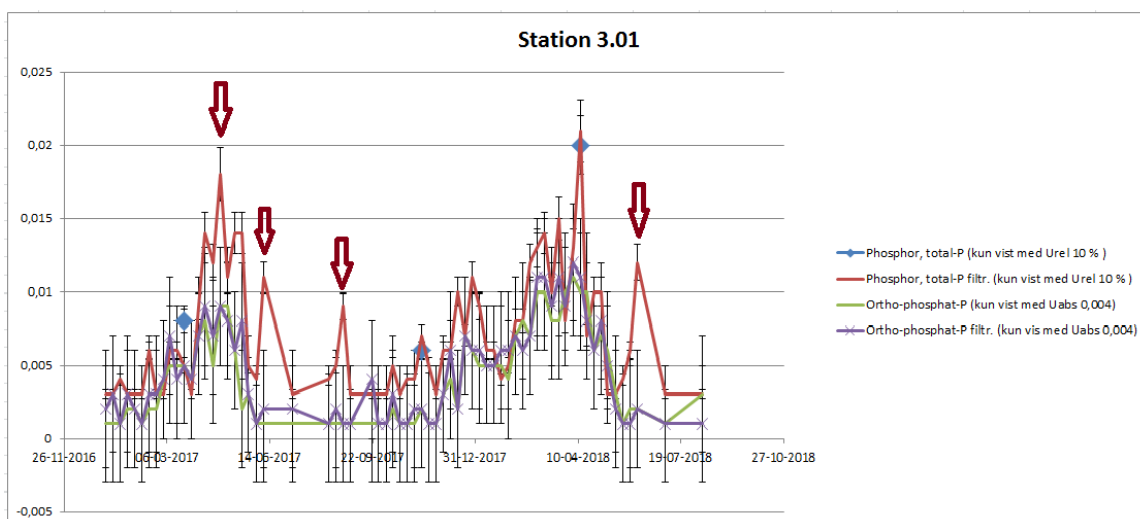
- Fosfor total = orthofosfat + organisk fosfor

I forhold til de parametre, der analyseres for, betyder det, at

- Fosfor total ufiltreret \geq fosfor total filtreret \geq orthofosfat filtreret og
- Fosfor total ufiltreret \geq orthofosfat ufiltreret \geq orthofosfat filtreret

Det vil også være meget usandsynligt, hvis indholdet af orthofosfat ufiltreret er større end total fosfor filtreret, da det indebærer, at en stor andel af orthofosfat er partikelbundet, hvilket ikke er tilfældet i jordvand opsamlet med sugekopper.

Normalt er indholdet af organisk fosfor – forstået som forskellen mellem total fosfor og orthofosfat – ikke større end, at de to usikkerhedsintervaller overlapper – men der er tilfælde, se eksempler på mistænkelige værdier ved pilemarkeringerne på figur 4.5.2.4.



Figur 4.5.2.4. Eksempel (fra Excel) på tidsserie over P-komponenter med intervaller af usikkerhed.

Størrelsen af måleusikkerhed for P-parametre fremgår af tabel 4.5.2.2.

Parameter	Uabs (mg/l)	Urel (%)
Fosfor, total	0,006 (når resultat < 0,06)	10 %
Orthofosfat	0,004 (når resultat < 0,05)	8 %

Tabel 4.5.2.2. Usikkerheder på analyseresultater for P-parametre.

Ellers skal bemærkninger fra prøvetageren (jf. afsnit 4.2) tjekkes for (eller denne skal spørges), om prøven har været misfarvet som tegn på evt. organisk bundet N, som dermed også kan bidrage til forskellen.

Der skal laves en gennemgang for henholdsvis N og P svarende til ovennævnte – det kan ske grafisk f.eks. i Excel eller automatiseret med programmel, der holder fraktioner op imod hverandre.

4.5.3 Faglig kontrol – Kemiske parametre for enkeltcelleprøver

I tillæg til ovennævnte metoder og analyser (afsnit 4.5.2) tjekkes for fælles parametre, at resultater i blandingsprøven +/- usikkerheden ligger indenfor gennemsnittet af enkeltcellerne +/- usikkerheden og visa versa (se figur 4.2.2.5)

I eksemplet figur 4.2.2.5 ligger blandingsprøvens resultat +/- usikkerheden (13 mg/l +/- 0,78 mg/l) indenfor gennemsnittet +/- usikkerheden af de 10 enkeltceller (12,7 mg/l +/- 0,76 mg/l).

	Dato	28-09-2017
	Stationsnr	Nitrit+Nitrat-N
30902		mg/l
Blandingsprøve	ARH03.020100 bla	13
Enkeltcelleprøve	ARH03.020101	4,7
Enkeltcelleprøve	ARH03.020102	9,0
Enkeltcelleprøve	ARH03.020103	23,0
Enkeltcelleprøve	ARH03.020104	14,0
Enkeltcelleprøve	ARH03.020105	10,0
Enkeltcelleprøve	ARH03.020106	33,0
Enkeltcelleprøve	ARH03.020107	6,2
Enkeltcelleprøve	ARH03.020108	7,5
Enkeltcelleprøve	ARH03.020109	13,0
Enkeltcelleprøve	ARH03.020110	6,5
Enkeltcelleprøve	Gms. af alle celler	12,7
	Urel%	6%
	svarer til +/-	0,78

Figur 4.5.3.1. Eksempel på blandingsprøve og enkeltcelleprøver fra samme jordvandsstation samme dag.

4.5.4 Analysemetode og detektionsgrænser

For hver enkelt parameter kontrolleres valg af analysemetode via et udtræk fra ODA (vælg "Hent data -> Jordvand -> Vandkemi"; vælg herefter alle observationssteder og under rubrikken "Data" til højre i skærmbilledet klikkes alle felter til eller blot feltet "Analysemetode" og andre relevante felter til under overskriften "Analyse").

I Excel gøres tjekket f.eks. nemt ved at oprette en pivottabel med "Parameter" og "Analysemetode" som rækkenavne. De anvendte analysemetoder skal holdes op mod de forventede metoder, som fremgår af den såkaldte "tilbudsliste", der kan tilgås i MST på Overvågningsintra ([internt MST-link](#)).

Hvis man ikke har tjekket detektionsgrænser i STOQ, kan det også gøres her på tilsvarende vis med en pivottabel med "Parameter", "Resultat" og Resultatattribut = '<' som rækkenavne.

4.5.5 Feltparametre

Feltparametre kan tjekkes som beskrevet i afsnit 4.5.4. ovenfor ved i stedet for under rubrikken "Data" at klikke alle eller de relevante felter til under "Delprøve").

I Excel anvendes filterfunktion eller pivottabel til at gå feltparametre igennem for usandsynlige værdier:

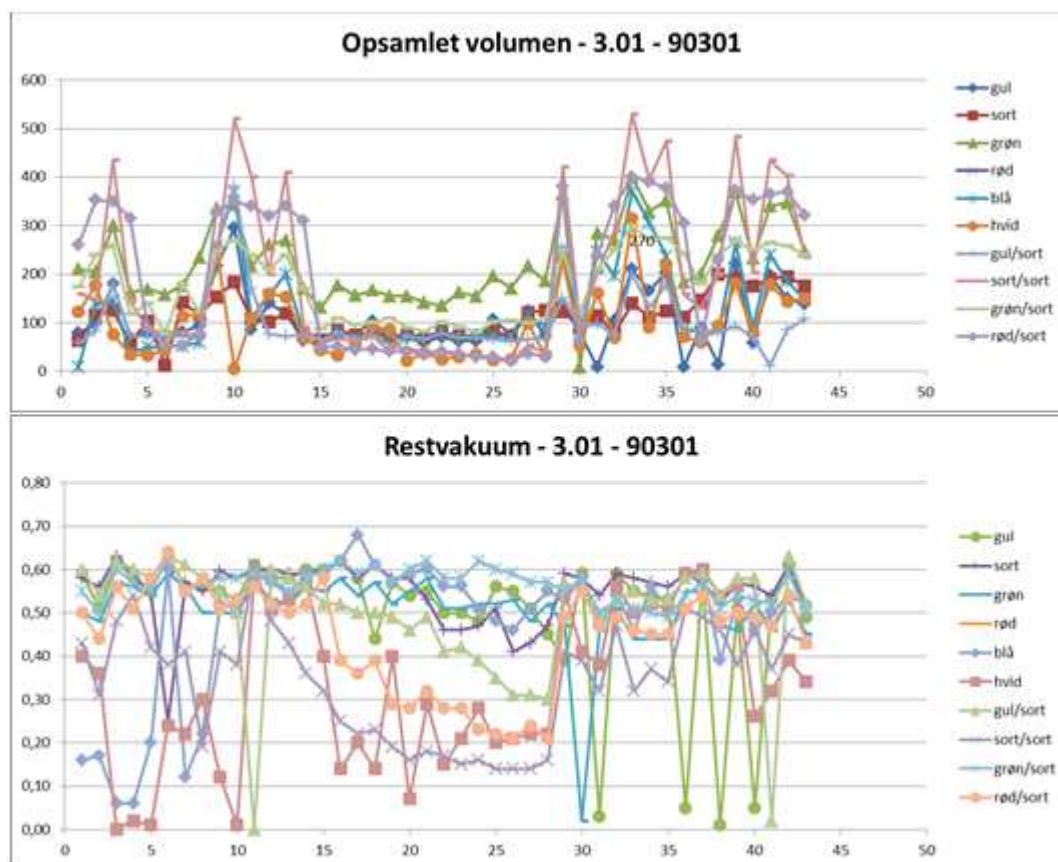
- Vakuumperioden 'Antal dage' er som udgangspunkt 7 dage
- 'Begyndelses vakuum' bør være 0,7 bar
- Delprøvevolumen 'Volumen' bør være mindst 25 ml og normalt 40 ml
- 'Antal delprøver' bør være fra 7 til 10; sommer og efterår evt. ned til 5.

4.6 Tjek af volumen- og vakuummålinger

Volumen- og vakuummålingerne fra sugeceller går igennem i regneark eller via grafer (se figur 4.2.2.5). Der tjekkes for usandsynlige værdier.

Restvakuum bør være $< 0,7$ bar og volumen $<$ flaskens volumen.

Evt. fejl rettes og bemærkninger skrives i regneark.



Figur 4.5.6.1. Eksempel på volumen- og restvakuumgrafer.

5 Oversigt over versionsændringer

Version	Dato	Emne:	Ændring: