

Miljøstyrelsen

Vurdering af analysekvalitetskrav og analysemetoder i offentlig miljøkontrol og miljøovervågning

Næringsstoffer

Rapport, Juni 2000

VKI
Agern Allé 11
2970 Hørsholm

Tel.: +45 45 16 92 00
Fax: +45 45 16 92 92
E-mail: uol@vki.dk
Web: www.vki.dk

Tilknyttet Akademiet for
de tekniske Videnskaber

Miljøstyrelsen

Vurdering af analysekvalitetskrav og analysemetoder i offentlig miljøkontrol og miljøovervågning

Næringsstoffer

Rapport, Juni 2000

Projektleder: Ulla Lund og
Kirsten J. Andersen

VKI sag: 11898

Dato: 8. maj 2000 UOL

INDHOLDSFORTEGNELSE

1.	INDLEDNING	1
1.1	Baggrund	2
2.	STANDARDE TIL NÆRINGSSTOFANALYSE.....	3
3.	FORBEHANDLING AF PRØVER	4
3.1	Ammonium	4
3.1.1	Sammenfatning	5
3.2	Nitrit.....	6
3.2.1	Sammenfatning	8
3.3	Nitrit+nitrat nitrogen	8
3.3.1	Sammenfatning	9
3.4	Total nitrogen.....	10
3.4.1	Sammenfatning	11
3.5	Orthophosphat phosphor	11
3.5.1	Sammenfatning	12
3.6	Total phosphor	13
3.6.1	Sammenfatning	15
3.7	Silikat	15
3.7.1	Sammenfatning	17
4.	KVALITETSKRAV TIL MÅLINGER.....	18
4.1	Kvalitetskrav i Bekendtgørelse nr. 637 og tekniske anvisninger for NOVA 2003.....	18
4.1.1	Bekendtgørelse nr. 637	18
4.1.2	Programbeskrivelse for NOVA 2003	19
4.1.3	Teknisk anvisning for grundvand	19
4.1.4	Tekniske anvisninger for ferskvand.....	19
4.1.5	Teknisk anvisning for marin overvågning	20
4.1.6	Punktkilder.....	20
4.1.7	Sammenfatning	20
4.2	Grundvand	21
4.2.1	Ammonium	21
4.2.2	Nitrit.....	22
4.2.3	Nitrat	23
4.2.4	Orthophosphat.....	23
4.2.5	Total phosphor	24
4.2.6	Sammenfatning	25
4.3	Ferskvand	25
4.3.1	Ammonium	26
4.3.2	Nitrit+nitrat nitrogen.....	27
4.3.3	Total nitrogen.....	27
4.3.4	Orthophosphat.....	28
4.3.5	Total phosphor	29
4.3.6	Silikat	30
4.3.7	Sammenfatning	31
4.4	Marint vand.....	31
4.4.1	Ammonium	32
4.4.2	Nitrit+nitrat	33
4.4.3	Total nitrogen.....	34

4.4.4	Orthophosphat.....	34
4.4.5	Total phosphor	35
4.4.6	Silikat	36
4.4.7	Sammenfatning	37
4.5	Spildevand	38
4.5.1	Ammonium	38
4.5.2	Total nitrogen.....	39
4.5.3	Total phosphor	41
4.5.4	Sammenfatning	41
5.	RESUME OG KONKLUSION.....	43
5.1	Forbehandling af prøver	43
5.2	Kvalitetskrav til målinger	43
5.	REFERENCER.....	45

BILAG 1 OVERSIGT OVER PRINCIPPER I ANVENDTE	
ANALYSEMETODER	46
BILAG 2 SYMBOLFORKLARING	48

1. INDLEDNING

Nærværende rapport er udarbejdet af Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljøanalyser.

Rapporten indeholder en oversigt over eksisterende krav til næringsstofanalyser i vand i Bekendtgørelse nr. 637 af 30. Juni 1997, samt i de tekniske anvisninger for det nationale program for Vandmiljøovervågning, NOVA 2003. De tekniske anvisninger, der er konsulteret, er

- Teknisk anvisning for marin overvågning, Kapitel 6 Vandkemiske parametre, Danmarks Miljøundersøgelser (1998).
- Teknisk anvisning for grundvandsovervågning, Version 2, GEUS (1999).
- Notat vedrørende prøvetagning og kemiske analyser af drænvand i landovervågningsoplandene, Danmarks Miljøundersøgelser, Terrestrisk Økologi, (1991).
- Overvågningsprogram. Vandkvalitet i kilder og kildebække, Teknisk rapport nr. 17, Publikation nr. 83, Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium (1987).
- Overvågningsprogram. Vand- og sedimentanalyser i ferskvand – særlige kemiske analyse- og beregningsmetoder, Teknisk rapport nr. 21, Publikation nr. 98, Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium (1988).
- Kvalitetssikring af overvågningsdata. Retningslinier for kvalitetssikring af ferskvandskemiske data i Vandmiljøplanens Overvågningsprogram, Teknisk anvisning fra DMU, nr. 7 (1994).
- Teknisk anvisning for punktkilder, Version 2, Miljøstyrelsen, Spildevands- og Vandovervågningskontoret (1999).
- Overvågningsprogram. Prøvetagning og analysemetoder i søer. Teknisk anvisning fra DMU, nr. 1 (1990).
- Overvågningsprogram. Vandkvalitet i vandløb. Prøvetagning og analysemetoder. Teknisk rapport nr. 19 fra DMU (1989).

Desuden er medtaget krav fra beskrivelsen af NOVA 2003:

- Nationalt program for overvågning af vandmiljøet 1998-2003, "NOVA 2003". Programbeskrivelse (1999).

Oversigten dækker alene næringsstoffer i vand på nuværende tidspunkt, men det er hensigten at udbygge med andre parametre og matricer på et senere tidspunkt.

Rapporten indeholder desuden en gennemgang af de forbehandlingsprincipper for metoder, der anvendes til næringsstofanalyser i overvågningsprogrammet.

1.1 Baggrund

Næringsstofanalyser udføres årligt på mange prøver i forbindelse med det nationale miljø overvågningsprogram og i forbindelse med kontrolprogrammer. Resultater fra interlaboratorieundersøgelser viser, at analyserne kan udføres med en kvalitet, der for mange laboratoriers vedkommende overholder kravene i Bekendtgørelse nr. 637. Imidlertid tyder resultater fra overvågningsprogrammet på, at der ikke i alle tilfælde opnås en tilfredsstillende sammenlignelighed af resultater. Eksempelvis har flere amter konstateret problemer i forbindelse med skift af laboratorium.

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium har i samarbejde med DMU gennemført en spørgeskemaundersøgelse, der omfattede 11 danske miljølaboratorier, vedrørende forbehandling og analysemetoder for bestemmelse af orthophosphat. Undersøgelsen viste, at de 11 laboratorier anvender 4 forskellige filtreringsmetoder, samt at 1 laboratorium anvender centrifugering. 6 laboratorier undlader konservering af prøven efter filtrering, mens resten foretager konservering. Samtlige laboratorier angiver, at analysen foretages efter DS 291:1985 ved fotometrisk bestemmelse. Dette resultat tyder på, at analyseparameteren enten ikke er præcist defineret, og/eller at laboratorierne gennemfører analysen med metoder, der er modificerede i forhold til standardmetoden. Dette giver mulighed for variationer, som potentielt kan betyde manglende sammenlignelighed mellem resultater produceret med forskellige varianter af metoden.

Med udgangspunkt i problemstillingen omkring orthophosphat og i den utilfredsstillende sammenlignelighed, der er konstateret for flere parametre i overvågningsprogrammet, behandles i det følgende krav til kvalitet af målinger samt muligheder for forskelle inden for de eksisterende målemetoder.

2. STANDARDS TIL NÆRINGSSTOFANALYSE

Danske laboratorier anvender til næringsstofanalyser langt overvejende de nedennævnte metoder, som primært er publiceret af DS (Dansk Standard):

- Ammonium: DS 224:1975. Et mindre antal laboratorier anvender dog også DS 241:1988, ISO 7150:1986 eller SM4500NH₃ for spildevand.
Den tekniske anvisning for grundvandsovervågning åbner desuden mulighed for anvendelse af ISO 7150:1986 eller DS/EN ISO 11732:1998.
- Nitrit: DS 222:1975 anvendes af næsten alle laboratorier. DS 222 er i standardiseringsmæssig sammenhæng erstattet af DS/EN 26777:1993.
Den tekniske anvisning for grundvand åbner desuden mulighed for anvendelse af DS/EN ISO 10304:1996 og DS/EN ISO 13395:1997.
- Nitrit+nitrat: DS 223:1991 eller automatiseret metode efter samme princip anvendes af næsten alle laboratorier.
Den tekniske anvisning for grundvand åbner desuden mulighed for anvendelse af DS/EN ISO 10304:1996 og DS/EN ISO 13395:1997. Bekendtgørelse nr. 637 foreskriver dog anvendelse af DS 223:1991 til fersk og salt overfladevand.
- Total nitrogen: DS 221:1975 anvendes af næsten alle laboratorier til overfladevand (fersk eller marint), og i øvrigt af de fleste laboratorier. Enkelte anvender DS 230:1988 eller DS 242:1988 / DS 223:191 til spildevand.
Bekendtgørelse nr. 637 foreskriver dog anvendelse af DS 221:1975.
- Orthophosphat: DS 291:1985 anvendes af næsten alle laboratorier.
De tekniske anvisninger for grundvand og marint vand åbner desuden mulighed for anvendelse af DS/EN 1189:1997 og den tekniske anvisning for grundvand tillige DS/EN ISO 10304:1996.
- Total phosphor: DS 292:1985 anvendes af næsten alle laboratorier.
Den tekniske anvisning for grundvand åbner desuden mulighed for anvendelse af DS/EN 1189:1997. Bekendtgørelse nr. 637 foreskriver dog anvendelse af DS 292:1985.
- Silikat: Der er ikke optaget en metode til analyse for silikat i Dansk Standard.
Tekniske anvisninger for ferskvand og marint vand foreskriver anvendelse af silikomolybdatmetoden, som beskrevet af Koroleff i Grasshof et al. (eds.) (1983).
Samme metode er anført i Bekendtgørelse nr. 637 for salt overfladevand.

En oversigt over principperne for de anførte metoder er vist i bilag 1.

3. FORBEHANDLING AF PRØVER

Forbehandlingen af prøver kan i mange tilfælde have stor betydning for resultatet af den efterfølgende analyse. Forbehandlingen kan bestå i konservering, filtrering og opbevaring.

I dette kapitel gives en oversigt over gældende krav til forbehandling fra de tekniske anvisninger i NOVA 2003 programmet samt i de standardmetoder, som er foreskrevet i de tekniske anvisninger eller i Bekendtgørelse nr. 637, eller som anvendes af flertallet af danske laboratorier.

Forskellige typer af ferskvand er omtalt i forskellige tekniske anvisninger fra DMU. For at lette overskueligheden er typer af ferskvand samlet under betegnelsen "ferskvand" i alle tilfælde, hvor krav til forbehandling er ens. I modsatte tilfælde er der sket en opdeling af prøvetyperne i f.eks. drænvand, søer, vandløb og andet ferskvand.

Bekendtgørelse nr. 637 indeholder generelt ikke specielle krav til forbehandling, men refererer for metodeafhængige parametre til standardmetoderne (oftest DS-metoder) både hvad angår forbehandling og analyse.

3.1 Ammonium

De krav til prøvebehandling, som er anført i tekniske anvisninger til NOVA 2003 programmet, er anført i tabel 3.1.1.

Tabel 3.1.1 Krav til prøvebehandling i tekniske anvisninger for NOVA 2003				
Ammonium nitrogen				
Matrix	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevaringstid mellem prøvetagning og analyse
Grundvand	Ja, i felten, on-line	0,45 µm membranfilter af polycarbonat	Ingen eller Svovlsyre til pH 2	6 timer 24 timer
Ferskvand	Anbefales og skal i givet fald ske samme dag som prøvetagning	1 – 2 µm glasfiberfilter, f.eks. GF/C	Ingen ^a	Start samme dag som prøvetagning anbefales (24 timer ^b , 3 døgn ^a)
Drænvand, søer og vandløb	Ja	1 – 2 µm glasfiberfilter, f.eks. GF/C		
Marint vand	Ja, efter maksimalt 8 timer	GF/C eller Nuclepore® alternativt centrifugering	Normalt ingen Exceptionelt nedfrysning	Normalt 8 timer Exceptionelt 8 timer plus natten over
Spildevand	Intet foreskrevet	-	Intet foreskrevet	Intet foreskrevet

^a: DS 203

^b: Teknisk anvisning fra DMU nr. 7 (1994)

Som det fremgår af tabellen, kræver eller anbefaler alle tekniske anvisninger filtrering efter prøvetagning, men kravet formuleres forskelligt, og er for ferskvand alene en anbefaling. For grundvand sker filtrering i forbindelse med prøvetagning on-line ved hjælp af pumpe. Ammonium er en parameter, der indebærer risiko for kontaminering af prøven fra luften, hvorfor filtrering indebærer en særlig risiko for analysefejl. En

blindprøve til kontrol af kontaminering under filtrering er alene forskrevet i det marine overvågningsprogram.

Filtertypen er for grundvand et 0,45 µm membranfilter, mens det for ferskvand af praktiske grunde er et GF/C filter (1,2 µm glasfiberfilter) eller tilsvarende, da denne vandtype ofte indeholder store mængder partikler, som vil medføre meget lang filtreringstid med membranfiltre. For marint vand gives valgmulighed mellem et GF/C filter, et membranfilter (Nuclepore®) eller centrifugering af prøven.

Prøver til ammonium konserveres normalt ikke. De tekniske anvisninger for grundvand og marint vand åbner dog mulighed for konservering med svovlsyre, henholdsvis nedfrysning, for at forlænge den maksimale opbevaringstid.

Analysen skal foretages hurtigt efter prøvetagning, men er formuleret forskelligt, og der er for grundvand og marint vand som nævnt mulighed for at forlænge opbevaringstiden. For ferskvand giver forskellige referencer forskellige maksimale opbevaringstider, der spænder fra analyse på prøvetagningsdagen til opbevaring i 3 døgn.

Tabel 3.1.2 angiver de tilsvarende krav til forbehandling, som specificeret i de standardmetoder, der anvendes i overvågningsprogrammet. De fleste danske laboratorier anvender DS 224.

Tabel 3.1.2 Krav til prøvebehandling i standardmetoder anvendt i NOVA 2003				
Ammonium nitrogen				
Standard	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevaringstid mellem prøvetagning og analyse
DS 224:1975 ^{a, b4, c}	Nej, centrifugering hvis prøven er uklar.	-	Ingen	3 døgn
ISO 7150:1986 ^a	Ikke specificeret	-	Eventuelt svovlsyre til pH 2	Analyseres hurtigst muligt
DS/EN ISO 11732:1998 ^a	Eventuelt hvis risiko for tilstopning af analysesystem	0,45 µm membranfilter	Ingen eller svovlsyre til pH 2	Analyseres straks eller 24 timer

^a: Grundvand

^{b4}: Søer

^c: Marint vand

I modsætning til de tekniske anvisninger kræver standardmetoderne ikke filtrering, og DS 224 fraråder direkte filtrering på grund af risikoen for kontaminering. I tilfælde af at filtrering skal foregå på analyselaboratoriet, er der derfor behov for at specificere, hvorvidt de tekniske anvisninger går forud for standardmetoden.

Den foreskrevne konservering i standardmetoderne ligner kravene i de tekniske anvisninger, mens DS 224 giver mulighed for længere opbevaring end krævet i de tekniske anvisninger.

3.1.1 Sammenfatning

For ammonium har de tekniske anvisninger alle krav eller anbefaling om filtrering inden analyse, og om at filtrering skal ske hurtigt og analyse hurtigst muligt efter filtrering.

Imidlertid er kravet om/anbefalingen af filtrering i modstrid med anvisningen i DS 224, og der er derfor et behov for en generel specifikation af, om kravet i de tekniske anvisninger går forud for anvisningen i DS 224.

Filtrering giver desuden en øget risiko for kontaminering med ammonium fra luften, hvorfor kontrol ved hjælp af en blindprøve, som følger de naturlige prøver gennem hele forløbet, bør indføres hvis muligt.

Der anvendes ikke samme filtertype og porediameter i grundvand på den ene side og ferskvand og marint vand på den anden. Forskellen er begrundet i praktiske forhold for de forskellige prøvetyper. Referencelaboratoriet vurderer, at forskellen ikke vil give vanskeligheder ved vurdering og sammenligning af data.

I henhold til den tekniske anvisning for grundvand og i henhold til standardmetoderne ISO 7150 og DS/EN ISO 11732 er det muligt at konservere prøven med svovlsyre. Lav pH i prøven indebærer imidlertid en øget risiko for optagelse af ammonium fra luften, og de fleste analysemetoder vil desuden kræve, at den tilsatte syre neutraliseres inden analyse. Herved indføres endnu en håndtering af prøven med tilhørende risiko for kontaminering. Det er Referencelaboratoriets erfaring, at konservering med syre af prøver med lave koncentrationer af ammonium medfører en forringet analysekvalitet. Referencelaboratoriet har ikke erfaring for, hvorvidt forlænget opbevaringstid for grundvandsprøver er mulig ved frysning, sådan som det er muligt ifølge den tekniske anvisning for det marine overvågningsprogram.

Den maksimale opbevaringstid er i alle tekniske anvisninger kort, og i alle tilfælde kortere end anført i DS 224. Også på dette punkt er der behov for specificering af, hvorvidt kravene i de tekniske anvisninger går forud for kravet i standardmetoden. For ferskvand er der behov for at specificere, hvilken af referencerne i de tekniske anvisninger der er gældende.

3.2 Nitrit

De krav til prøvebehandling, som er anført i tekniske anvisninger til NOVA 2003 programmet er anført i tabel 3.2.1.

Tabel 3.2.1 Krav til prøvebehandling i tekniske anvisninger for NOVA 2003				
Nitrit nitrogen				
Matrix	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevaringstid mellem prøvetagning og analyse
Grundvand	Nej	-	Ingen	24 timer
Ferskvand	Anbefales og skal i givet fald ske samme dag som prøvetagning	1 – 2 µm glasfiberfilter, f.eks. GF/C	Ingen ^a	Til næste dag (5 timer ^{a, b})
Marint vand	Ja, efter maksimalt 8 timer	GF/C eller Nuclepore®	Normalt ingen Exceptionelt nedfrysning	Normalt 8 timer Exceptionelt 8 timer plus natten over
Spildevand	Parameteren indgår ikke i overvågningsprogrammet			

^a: DS 203

^b: Teknisk anvisning fra DMU nr. 7 (1994)

Den tekniske anvisning for grundvand specificerer, at filtrering ikke må foretages, da nitrit hører til den gruppe af stoffer, hvor filtrering vil medføre fejl på analyseresultatet. For ferskvand anbefales filtrering, og filtrering skal ske for marint vand. Den tekniske anvisninger for ferskvand specificerer, at filtret skal være et glasfiberfilter med en porevidde omkring 1 - 2 µm, f.eks. GF/C filter, eller tilsvarende. For marint vand gives valgmulighed mellem et GF/C filter og et membranfilter (Nuclepore®).

Prøver til bestemmelse af nitrit konserveres ikke, men marine prøver kan exceptionelt nedfryses for at forlænge opbevaringstiden.

Analysen skal i alle tilfælde foretages hurtigt efter prøvetagning, men den tilladte opbevaringstid stiger gradvis fra marint vand over ferskvand til grundvand. I marint vand er der som nævnt mulighed for at forlænge opbevaringstiden til det samme som grundvand ved nedfrysning. Det er tvivlsomt om forskellene i tilladt opbevaringstid bunder i reelle forskelle prøvetyperne imellem. Nogle referencer for ferskvand angiver således opbevaringstider, der er sammenlignelige med marint vand.

Tabel 3.2.2 angiver de tilsvarende krav til forbehandling, som specificeret i de standardmetoder, som anvendes i overvågningsprogrammet. De fleste danske laboratorier anvender DS 222.

Tabel 3.2.2 Krav til prøvebehandling i standardmetoder anvendt i NOVA 2003				
Nitrit nitrogen				
Standard	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevaringstid mellem prøvetagning og analyse
DS 222:1975 ^{a, c}	Nej, men om nødvendigt fældning og dekantering	-	Ingen	5 timer
DS/EN 26777:1993 ^{a, c}	Eventuelt dekantering eller filtrering	Glasfiberfilter, porestørrelse ikke specificeret	Ingen	24 timer
DS/EN ISO 13395:1997 ^a	Eventuelt Mulighed for dialyse eller aktivt kul, hvis interfererende organiske stoffer er til stede	0,45 µm membranfilter	Ingen	Analyseres straks
DS/EN ISO 10304:1996 ^a	Ja	0,45 µm membranfilter	Fyldte flasker, ellers intet Eventuelt frysning	Så kort tid som muligt Ikke specificeret

^a: Grundvand

^c: Marint vand

Standardmetoderne foreskriver eller giver mulighed for filtrering og er her på linie med de tekniske anvisninger for ferskvand og marint vand. Filteret er dog i to standardmetoder et 0,45 µm membranfilter, hvor de tekniske anvisninger af praktiske grunde foreskriver et grovere (1,2 µm) glasfiberfilter.

Standardmetoderne foreskriver generelt ingen konservering og analyse hurtigt efter prøvetagning. Metoderne er her på linie med de tekniske anvisninger.

3.2.1 Sammenfatning

For nitrit er alle tekniske anvisninger og standardmetoderne enige om, at prøverne generelt ikke skal konserveres, og at analyse skal foretages hurtigt efter prøvetagning. Den anbefalede maksimale opbevaringstid går dog fra 5 timer til 24 timer. Det er ikke klart, at forskellen i opbevaringstid er fagligt begrundet.

Filtrering skal ske for overfladevand, men må ikke foretages for grundvand. En filtrering kan muligvis ændre redoxforholdene i grundvandsprøver.

3.3 Nitrit+nitrat nitrogen

De krav til prøvebehandling, som er anført i tekniske anvisninger til NOVA 2003 programmet, er anført i tabel 3.3.1.

Tabel 3.3.1 Krav til prøvebehandling i tekniske anvisninger for NOVA 2003 Nitrit+nitrat nitrogen				
Matrix	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevaringstid mellem prøvetagning og analyse
Grundvand	Ja, i felten, on-line	0,45 µm membranfilter af polycarbonat	Ingen	24 timer
Ferskvand	Anbefales og skal i givet fald ske samme dag som prøvetagning	1 – 2 µm glasfiberfilter, f.eks. GF/C	Ingen ^a , eventuelt nedfrysning ^b	Til næste dag (3 døgn ^a , ^b)
Drænvand, søer og vandløb	Ja	1 – 2 µm glasfiberfilter, f.eks. GF/C		
Marint vand	Ja, efter maksimalt 8 timer	GF/C eller Nuclepore®	Normalt ingen Exceptionelt nedfrysning	Normalt 8 timer Exceptionelt 8 timer plus natten over
Spildevand	Parameteren indgår ikke i overvågningsprogrammet			

^a: DS 203

^b: Teknisk anvisning fra DMU nr. 7 (1994)

Der er i alle tekniske anvisninger krav om eller anbefaling af filtrering. Filtertypen er for grundvand et 0,45 µm membranfilter, mens det for overfladevand er et GF/C-filter (1,2 µm glasfiberfilter) eller tilsvarende. Årsagen til valg af GF/C filter til overfladevand er den praktiske, at et stort indhold af partikler ofte vil medføre meget lang filtreringstid.

Prøver til nitrit+nitrat nitrogen konserveres ikke, men for marint vand åbnes mulighed for forlængelse af opbevaringstid ved nedfrysning.

Opbevaringstiden er generelt kort. For ferskvand anføres i den tekniske anvisning "Vand og sedimentanalyser – særlige kemiske analyse- og beregningsmetoder", at analysen påbegyndes senest dagen efter prøvetagning. I samme publikation henvises til DS 203 for konservering. DS 203 anfører, at analysen skal påbegyndes inden for 3 døgn.

Tabel 3.3.2 angiver de tilsvarende krav til forbehandling, som specificeret i de standardmetoder, der anvendes i overvågningsprogrammet. Flertallet af danske laboratorier anvender automatiserede udgaver af DS 223.

Tabel 3.3.2 Krav til prøvebehandling i standardmetoder anvendt i NOVA 2003 Nitrit+nitrat nitrogen				
Standard	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevaringstid mellem prøvetagning og analyse
DS 223:1991 ^{a, b1, b2, b4, c, e}	Ja, hvis prøven er uklar. Evt. efter fældning	Ikke specificeret	Svovlsyre Eventuelt ingen	Ikke specificeret 8 timer
DS/EN ISO 13395:1997 ^a	Eventuelt Mulighed for dialyse eller aktivt kul, hvis interfererende organiske stoffer er til stede	0,45 µm membranfilter	Hvis nitrit er betydelig; ingen Ellers: saltsyre	Analyseres straks 24 timer
DS/EN ISO 10304:1996 ^a	Ja	0,45 µm membranfilter	Hvis nitrit er betydelig; fyldte flasker Eventuelt frysning	Så kort tid som muligt Ikke specificeret

^a: Grundvand

^{b1}: Jordvand og drænvand

^{b2}: Kilder og kildebække

^{b4}: Søer

^c: Marint vand

^e: Bekendtgørelse nr. 637 (1997)

Alle tre standardmetoder giver mulighed for filtrering. DS 223 specificerer ikke filtertypen, mens de to andre metoder specificerer et 0,45 µm membranfilter.

DS/EN ISO 13395 og DS/EN ISO 10304 anfører begge, at såfremt prøvens nitritindhold er betydeligt, kan prøven ikke konserveres og skal analyseres straks. En tilsvarende bestemmelse findes ikke i DS 223, som tværtimod generelt specificerer konservering med syre. Syrekonservering er også mulig i henhold til DS/EN ISO 13395 såfremt nitritindholdet er ubetydeligt.

Ukonserverede prøver og prøver med stort nitritindhold skal analyseres hurtigt ifølge alle tre standardmetoder. For konserverede prøver angiver alene DS/EN ISO 13395 en maksimal opbevaringstid.

3.3.1 Sammenfatning

De tekniske anvisninger for nitrit+nitrat nitrogen indeholder alle krav til/anbefaling af filtrering, ligesom alle standardmetoder giver mulighed herfor. Der anvendes ikke samme filtertype og porevidde i alle tekniske anvisninger og i standardmetoderne. Forskellene er praktiske begrundede, og Referencelaboratoriet vurderer, at forskellene ikke vil give vanskelighed ved vurdering og sammenligning af data. Der er dog et behov for at specificere, at kravene til filtertype og porediameter i de tekniske anvisninger går forud for kravene i standardmetoderne.

De tekniske anvisninger kræver generelt ingen konservering for nitrit+nitrat nitrogen, mens den mest almindeligt anvendte standardmetode (DS 223) specificerer syrekonser-

vering. Syrekonservering kan give vanskeligheder, såfremt nitritindholdet i prøven er betydeligt. Det bør derfor specificeres, at de tekniske anvisningers krav går forud for standardmetodens.

Opbevaringstiden er generelt kort, både i de tekniske anvisninger og i standardmetoderne, såfremt prøven er ukonservet. Det bør vurderes, om forskellen i maksimal opbevaringstid fra 8 timer til 3 døgn er fagligt eller praktisk begrundet, eller om det er muligt at standardisere denne. Desuden bør det for ferskvand specificeres, hvilken af de eksisterende tekniske anvisninger der er gældende for så vidt angår opbevaringstid.

3.4 Total nitrogen

Krav til prøvebehandling, som er anført i de tekniske anvisninger til NOVA 2003 programmet, er anført i tabel 3.4.1.

Tabel 3.4.1 Krav til prøvebehandling i tekniske anvisninger for NOVA 2003 Total nitrogen				
Matrix	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevaringstid mellem prøvetagning og analyse
Grundvand	Parameteren indgår ikke i overvågningsprogrammet			
Ferskvand	Anbefales og skal i givet fald ske samme dag som prøvetagning	1 – 2 µm glasfiberfilter, f.eks. GF/C	Ingen ^a , evt. nedfrysning ^b	Til næste dag (3 døgn ^a , ^b) ikke specificeret ^b
Drænvand, søer og vandløb	Nej	-		
Marint vand	Intet foreskrevet	-	Fryses	1 måned
Spildevand	Intet foreskrevet	-	Fryses	3 måneder

^a: DS 203

^b: Teknisk anvisning fra DMU nr. 7 (1994)

Filtrering er i de fleste tekniske anvisninger ikke særligt specificeret for total nitrogen bortset fra drænvand, søer og vandløb, hvori det specificeres, at prøven ikke filtreres.

Prøverne konserveres ved frysning for marint vand og spildevand, mens frysning anføres som en mulighed for ferskvand i ”Teknisk anvisning fra DMU nr. 7 (1994)”. Efter frysning er opbevaringstiden generelt lang, men angives varierende fra 1 til 3 måneder.

Tabel 3.4.2 angiver tilsvarende de krav, som specificeres i den standardmetode, der anvendes i overvågningsprogrammet.

Tabel 3.4.2 Krav til prøvebehandling i standardmetoder anvendt i NOVA 2003				
Total nitrogen				
Standard	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevaringstid mellem prøvetagning og analyse
DS 221:1975 ^{b, c, d, e}	Intet foreskrevet	-	Ingen	3 døgn

^b: Ferskvand

^c: Marint vand

^d: Spildevand

^e: Bekendtgørelse nr. 637 (1997)

DS 221 er på linie med flertallet af de tekniske anvisninger, idet der ikke specificeres filtrering og angives en opbevaringstid på 3 døgn uden konservering. Standardmetoden giver dog ikke mulighed for forlængelse af opbevaringstiden ved frysning.

3.4.1 Sammenfatning

De tekniske anvisninger for marint vand og spildevand, samt standardmetoden DS 221 specificerer ikke, hvorvidt prøverne skal filtreres. Filtrering anbefales for ferskvand og skal ikke foretages for drænvand. Filtrering må forventes at have stor indflydelse på indholdet af total nitrogen i prøven, da meget organisk nitrogen kan være bundet i partikler. En klar angivelse af, hvorvidt prøverne skal filtreres, er derfor påkrævet.

For marint vand og spildevand angives, at prøverne konserveres ved frysning, mens denne mulighed lades åben for ferskvand. Opbevaringstiden varierer fra 1 måned for marint vand til 3 måneder for spildevand. Konservering ved frysning anføres ikke i DS 221. Da konservering ved frysning angives som en mulighed i tekniske anvisninger for alle prøvetyper, vil det være hensigtsmæssigt om frysning angives som et generelt mulighed. Der er næppe fagligt belæg for forskellen i maksimal opbevaringstid mellem marint vand og spildevand.

3.5 Orthophosphat phosphor

Krav til prøvebehandling, som er givet i tekniske anvisninger for NOVA 2003 programmet, er anført i tabel 3.5.1.

Tabel 3.5.1 Krav til prøvebehandling i tekniske anvisninger for NOVA 2003				
Orthophosphat phosphor				
Matrix	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevaringstid mellem prøvetagning og analyse
Grundvand	Ja, i felten, on-line	0,45 µm membranfilter af polycarbonat	Evt. syretilsætning	24 timer
Ferskvand	Til opløst uorganisk P: ja, til total uorganisk P: nej	1 – 2 µm glasfiberfilter, f.eks. GF/C	Ingen eller Svovlsyre ^a	Til næste dag (12 timer ^a , 24 timer ^b) eller 7 døgn ^a
Marint vand	Ja, efter maksimalt 8 timer	GF/C eller Nuclepore®	Normalt ingen Exceptionelt nedfrysning	Normalt 8 timer Exceptionelt 8 timer plus natten over
Spildevand	Parameteren indgår ikke i overvågningsprogrammet			

^a: DS 203

^b: Teknisk anvisning fra DMU nr. 7 (1994)

De tekniske anvisninger specificerer generelt, at den phosphor-fraktion, som ønskes målt, er opløst orthophosphat, det vil sige måling på filtreret prøve. Undtagelsen er vandløb, hvor det ikke er specificeret, hvorvidt opløst eller partikulært orthophosphat ønskes. Filteret anføres for ferskvand som GF/C filter (1,2 µm glasfiber-filter) eller tilsvarende. For marint vand er der valgfrihed mellem GF/C filter og membranfilter (Nuclepore®). For grundvand anvendes membranfiltre.

Prøverne konserveres normalt ikke og analyseres hurtigt efter prøvetagning. For ferskvand åbnes ved DS 203 mulighed for konservering med svovlsyre og forlænget opbevaringstid, mens marint vand exceptionelt kan fryses og derved opbevares til næste dag. Opbevaringstiden uden konservering er kort, men varierer fra 8 til 24 timer i de forskellige anvisninger. For ferskvand varierer opbevaringstiden fra 12 til 24 timer afhængig af, hvilken reference der konsulteres.

Tabel 3.5.2 angiver de tilsvarende krav til forbehandling, som specificeret i de standardmetoder, der anvendes i overvågningsprogrammet. Danske laboratorier anvender altovervejende DS 291.

Tabel 3.5.2 Krav til prøvebehandling i standardmetoder anvendt i NOVA 2003 Orthophosphat phosphor				
Standard	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevaringstid mellem prøvetagning og analyse
DS 291:1985 ^{a, b4, c}	Til bestemmelse af opløst oP: ja, ellers nej	0,45 µm membranfilter, evt. med anvendelse af forfilter -	Svovlsyre efter filtrering	Ikke specificeret
DS/EN 1189-3:1997 ^a	Ja, efter højst 4 timer	0,45 µm membranfilter. Eventuelt anvendes større porediameter, hvis filtrering er langsom	Ingen	4 timer
DS/EN ISO 10304:1996 ^a	Ja	0,45 µm membranfilter	Ingen Eventuelt frysning	Så kort tid som muligt Ikke specificeret

^a: Grundvand

^{b4}: Søer

^c: Marint vand

DS 291 åbner mulighed for både bestemmelse af opløst og total orthophosphat phosphor, mens de to øvrige metoder bestemmer opløst orthophosphat phosphor. Filteret er i alle tilfælde et 0,45 µm membranfilter. DS/EN 1189 anfører tillige, at filtreringen skal ske hurtigt, hvilket vil sige indenfor 4 timer efter prøvetagning.

DS 291 angiver konservering med svovlsyre, mens de to andre metoder ikke indebærer konservering af prøven. DS 291 angiver ikke en maksimal opbevaringstid for den konserverede prøve, mens de to andre metoder kræver analyse hurtigt efter prøvetagning.

3.5.1 Sammenfatning

Phosphor kan forekomme i forskellige kemiske forbindelser i vand, som orthophosphat, komplekse phosphater (polyphosphater, metaphosphater), partikelbundet phosphat eller organisk phosphor. Afhængig af den forbehandling, som prøven underkastes forud for analyse, samt opbevaringstiden og opbevaringsbetingelserne, vil metoderne til bestemmelse af orthophosphat phosphor medbestemme forskellige fraktioner af phosphor, og derfor kan orthophosphatbestemmelsen (forbehandling + analyse) betragtes som en metodeafhængig parameter.

Forskellige forbehandlingsmetoder har indvirkning på fraktionen af phosphor, der medbestemmes ved orthophosphatbestemmelsen:

1. Under opbevaring af en ufiltreret, ukonservet vandprøve sker der en mikrobiel omdannelse af bundet organisk phosphor til orthophosphat afhængig af betingelserne herfor. Således har opbevaringstiden og –temperaturen fra prøveudtagning til analyse indflydelse på resultatet.
2. For at hæmme den mikrobielle omdannelse kan prøverne konserveres med syre umiddelbart efter prøvetagning. Syrekonservering bevirker imidlertid, at polyphosphater og visse organophosphor forbindelser hydrolyseres til orthophosphat og medbestemmes ved analysen. Samtidig vil der ske en desorption af phosphat fra partikler, såfremt prøven ikke er filtreret forud for syrekonservering.
3. Ved filtrering af en vandprøve gennem et specificeret filter fjernes eventuelt partikelbundet phosphor.

De tekniske anvisninger for ferskvand anfører, at bestemmelsen skal være opløst orthophosphat efter filtrering gennem et GF/C filter. I modsætning hertil anfører alle standardmetoderne 0,45 µm membranfilter. Det må derfor specificeres, hvorvidt bestemmelsen i de tekniske anvisninger går forud for standardmetodens forskrift. Sker filtrering ikke gennem samme type filter, kan resultaterne ikke forventes at være sammenlignelige. For vandløb er der behov for at specificere om prøverne skal filtreres.

Et maksimalt tidsrum mellem prøvetagning og filtrering anføres alene i den tekniske anvisning for det marine område og i DS/EN 1189-3. Tidsrummet mellem prøvetagning og filtrering har som anført ovenfor under punkt 1 betydning for graden af mikrobiel dannelse af orthophosphat i prøven. Tidsrummet bør derfor specificeres passende kort for alle prøvetyper.

Syrekonservering kan bevirke hydrolyse af polyphosphater og visse organophosphater til orthophosphat (se punkt 2 ovenfor). For ferskvand åbnes via DS 203 mulighed for syrekonservering til forlængelse af opbevaringstiden. Desuden specificerer DS 291 syrekonservering. Det bør overvejes, om muligheden for syrekonservering kan fjernes, og en passende kort opbevaringstid specificeres for i videst muligt omfang at undgå både mikrobiel og hydrolytisk dannelse af orthophosphat. Ligeledes må det overvejes, hvorvidt nedfrysning natten over er generelt anbefalelsesværdigt.

3.6 Total phosphor

De krav til prøvetagning, som er givet i de tekniske anvisning for NOVA 2003 programmet, er anført nedenfor i tabel 3.6.1.

Tabel 3.6.1 Krav til prøvebehandling i tekniske anvisninger for NOVA 2003				
Total phosphor				
Matrix	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevarings- tid mellem prøvetagning og analyse
Grundvand	Ja, i felten, on-line	0,45 µm membranfilter af polycarbonat	Ingen	24 timer
Ferskvand	Til opløst P: ja, til total P: nej	1 – 2 µm glasfiberfilter, f.eks. GF/C	Ingen eller Svovlsyre ^a	Til næste dag (12 timer ^a , 24 timer ^b) eller 7 døgn ^a
Marint vand	Intet foreskrevet	-	Fryses	1 måned
Spildevand	Intet foreskrevet	-	Fryses	3 måneder

^a: DS 203

^b: Teknisk anvisning fra DMU nr. 7 (1994)

De tekniske anvisninger for grundvand foreskriver måling af opløst total phosphor, ferskvand har mulighed for måling af både opløst og partikulært total phosphor, mens det i øvrige undersøgte tekniske anvisninger ikke er specificeret, om det drejer sig om opløst eller partikulært phosphor. Grundvand anvender et 0,45 µm membranfilter, mens ferskvand anvender GF/C filter (1,2 µm glasfiberfilter) eller tilsvarende. Data for opløst total phosphor for grundvand på den ene side og ferskvand på den anden side kan derfor ikke forventes at være direkte sammenlignelige.

Der anvendes generelt ingen konservering eller nedfrysning. For ferskvand åbnes mulighed via DS 203 for konservering med svovlsyre. Den maksimale tid inden analyse for ukonserveret prøve er angivet til mellem 12 og 24 timer og for nedfrosset prøve mellem 1 og 3 måneder. Det er ikke klart, om der er faglig baggrund for forskellene i opbevaringstid.

Tabel 3.6.2 angiver de tilsvarende krav til forbehandling, som specificeret i de standardmetoder, der anvendes i overvågningsprogrammet. Langt hovedparten af danske laboratorier anvender DS 292.

Tabel 3.6.2 Krav til prøvebehandling i standardmetoder anvendt i NOVA 2003				
Total phosphor				
Standard	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevaringstid mellem prøvetagning og analyse
DS 292:1985 ^{a, b, c, d, e}	Ja, helst i felten	0,45 µm membranfilter	Svovlsyre efter filtrering	Ikke specificeret
DS/EN 1189-6 og -7:1997 ^a	Til bestemmelse af opløst TP: ja, ellers nej	0,45 µm membranfilter	Svovlsyre før filtrering	Ikke specificeret

^a: Grundvand

^b: Ferskvand

^c: Marint vand

^d: Spildevand

^e: Bekendtgørelse nr. 637 (1997)

Standardmetoden DS 292 specificerer alene bestemmelse af opløst total phosphor, mens DS/EN 1189-6 og -7 giver mulighed for både opløst og partikulært total phosphor. Begge standarder specificerer anvendelse af et 0,45 µm membranfilter.

Konservering sker i henhold til begge standarder med svovlsyre. Den maksimale opbevaringstid er ikke specificeret i de to standardmetoder.

3.6.1 Sammenfatning

De forhold, som betyder en ændring af prøvens indhold af orthophosphat, og som er anført i afsnit 3.5, vil ligeledes betyde en ændring for prøvens indhold af organisk phosphor med undtagelse af forskydninger mellem polyphosphater og orthophosphat.

En nøje specifikation af filtreringsbetingelser, tid inden filtrering og eventuel syrekonservering er derfor tilsvarende nødvendig for at opnå sammenlignelige resultater for total phosphor.

De tekniske anvisninger anvender ikke alle samme specifikation af filtrering og særlig af porestørrelsen på anvendte filtre. Ingen af de tekniske anvisninger eller de to standardmetoder anfører en maksimal tid mellem prøvetagning og filtrering.

Konservering skal ifølge de to standardmetoder ske med svovlsyre, hvilket kan føre til hydrolyse af organiske phosphorforbindelser og desorption af phosphat fra partikler, og deraf følgende mangel på sammenlignelighed af resultaterne såfremt betingelserne, særlig tid efter prøvetagning og rækkefølge i forhold til filtrering, ikke kontrolleres nøje. Begge standardmetoder mangler specifikation af den maksimale tid inden analyse.

I de tekniske anvisninger åbner kun ferskvand mulighed for syrekonservering, mens de øvrige anvisninger specificerer ingen konservering og hurtig analyse eller frysning. Der vurderes ikke at være faglige begrundelser for at opretholde forskelle i konservering for de forskellige prøvetyper og det anbefales derfor at søge fælles bestemmelser for konservering.

De tekniske anvisninger, der anfører frysning som en metode til at øge prøvernes holdbarhed, specificerer ikke, om filtrering skal ske før frysning. Filtrering umiddelbart efter prøvetagning må forventes at være en væsentlig faktor i sikring af sammenlignelighed, idet der herved vil være mindst mulig forskydning som følge af mikrobielle og hydrolytiske forandringer i prøven. Såfremt frysning opretholdes som konserveringsmetode, bør forhold omkring filtrering i relation til frysning specificeres.

3.7 Silikat

De krav til prøvebehandling, som er givet i de tekniske anvisninger for NOVA 2003 programmet, er anført i tabel 3.7.1.

Tabel 3.7.1 Krav til prøvebehandling i tekniske anvisninger for NOVA 2003 Silikat				
Matrix	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevaringstid mellem prøvetagning og analyse
Grundvand	Ja, i felten, on-line	0,45 µm membranfilter af polycarbonat	Svovlsyre til pH 2	24 timer
Ferskvand	Anbefales og skal i givet fald ske samme dag som prøvetagning	1 – 2 µm glasfiberfilter, f.eks. GF/C	Intet foreskrevet	Til næste dag (analyseres snarest muligt ^b)
Marint vand	Ja, efter maksimalt 8 timer	GF/C eller Nuclepore®	Normalt ingen Exceptionelt nedfrysning	Normalt 8 timer Exceptionelt 8 timer plus natten over
Spildevand	Parameteren indgår ikke i overvågningsprogrammet			

^b: Teknisk anvisning fra DMU nr. 7 (1994)

De tekniske anvisninger foreskriver eller anbefaler alle filtrering før bestemmelse af silikat. For grundvand foreskrives et 0,45 µm membranfilter, mens der for overfladevand (fersk og marint) foreskrives et GF/C filter (1,2 µm glasfiberfilter) eller tilsvarende. For marint vand kan yderligere anvendes et membranfilter (Nuclepore®). Forskellen kan bunde i, at partikulært silikat spiller en større rolle i grundvand. Valget af filter er i overfladevand primært begrundet i praktiske forhold, idet overfladevand ofte indeholder store mængder partikler, som vil medføre en meget lang filtreringstid ved anvendelse af et 0,45 µm filter.

I grundvand konserveres prøven med svovlsyre og analyseres inden 24 timer. Marint vand skal analyseres inden 8 timer og ferskvand snarest muligt. Det er ikke umiddelbart klart, at forskellene i konservering og opbevaringstid er fagligt nødvendig.

Krav til prøvebehandling i standardmetoder anvendt i NOVA 2003 Silikat				
Standard	Filtrering	Filter	Konservering	Maksimal opbevaringstid mellem prøvetagning og analyse
Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium, Teknisk rapport nr. 21 ^b	Kan foretages hvis prøven er uklar	Ikke specificeret	Ikke specificeret	Ikke specificeret
Grasshof (1983) ^c	Ja, hvis prøven er uklar. Kan eventuelt erstattes af centrifugering	0,45 µm membranfilter	Ingen Eventuelt svovlsyre i perioder med høj aktivitet i prøverne	Få dage 1 dag

^b: Ferskvand

^c: Marint vand

Der findes ikke hverken dansk eller europæisk standardmetode til bestemmelse af silikat. Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium (nu DMU) har udarbejdet en metode, som er baseret på Grasshof (1983), der som metode foreskrives for marint vand. De to metoder, som er anført i tabel 3.7.2, er derfor i princippet identiske, men den danske bearbejdning har fjernet visse specifikationer.

Begge metoder anfører, at filtrering (eller centrifugering) kan foretages, hvis prøven er uklar. Grasshof specificerer et 0,45 µm membranfilter, mens Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium ikke specificerer filtertypen i forbindelse med silikatmetoden. Der findes imidlertid i samme publikation som metoden en generel anbefaling af anvendelse af GF/C filter (1,2 µm glasfiberfilter) eller tilsvarende.

Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium har ingen specifikation af konservering og opbevaringstid, mens Grasshof normalt anbefaler ingen konservering og opbevaring i få dage. Undtagelsen er perioder med høj aktivitet, hvor konservering med svovlsyre og hurtig analyse anbefales.

3.7.1 Sammenfatning

Filtrering foreskrives generelt i de tekniske anvisninger og tillige i metodeforskrifterne, såfremt prøven er uklar. I grundvand anvendes 0,45 µm membranfilter, mens de tekniske anvisninger for overfladevand foreskriver GF/C-filter eller tilsvarende. Det bør overvejes, om forskellen i filtertype mellem de forskellige prøvetyper er acceptabel under hensyntagen til de praktiske forhold.

De tekniske anvisninger og tillige de to metodeanvisninger giver forskellige bud på konservering og opbevaringstid. Det vurderes, at disse forskelle ikke er begrundet i faglige forhold, og det anbefales at søge en fælles konserverings- og opbevarings-procedure med henblik på at sikre størst mulig ensartethed i prøvebehandlingen.

4. KVALITETSKRAV TIL MÅLINGER

Kvalitetskrav til analyser er beskrevet i Bekendtgørelse nr. 637 og i varierende omfang i de tekniske anvisninger for NOVA 2003 programmet. Dette afsnit giver først en oversigt over, hvilke typer af krav der er stillet i de nævnte publikationer, og gennemgår derefter de konkrete krav for hver prøvetype og sammenholder, i det omfang det er muligt, kravene med den analysekvalitet, der er vist i den seneste præstationsprøvning for hver prøvetype.

Præstationsprøvninger kan umiddelbart anvendes til vurdering af krav til nøjagtighed. I det omfang hvor koncentrationerne i prøveemnerne gør det muligt (lave koncentrationer), er desuden vurderet overholdelse af krav til detektionsgrænse, baseret på den gennemsnitlige standardafvigelse inden for en serie, s_r , i præstationsprøvningen. Desuden er anført den totale standardafvigelse for alle laboratorier, reproducerbarhedsstandardafvigelsen, s_R . Denne indeholder dels variationen forårsaget af inden for en dag standardafvigelsen på hvert deltagende laboratorium, dels variation forårsaget af forskelle mellem laboratorierne. Variationen mellem laboratorier er oftest større end dag-til-dag variation på et enkelt laboratorium, hvorfor s_R på forhånd må formodes at være større end s_T for et enkelt laboratorium. s_R er imidlertid anvendt til en grov vurdering af krav til den totale standardafvigelse på et laboratorium, $s_{T \max}$. Dette skal forstås således, at såfremt s_R er mindre end $s_{T \max}$, må det antages, at kravet kan overholdes, men det er ikke muligt at vurdere, om der er afstand fra kravet og til den aktuelle gennemsnitlige analysekvalitet. Såfremt s_R er større end $s_{T \max}$ er det ikke muligt at vurdere den gennemsnitlige analysekvalitet, da forskellen eventuelt kan skyldes forskelle mellem laboratorierne.

Hvert afsnit indeholder desuden en oversigt over den generelle analysekvalitet for alle parametre i den pågældende prøvetype. For visse prøvetyper har præstationsprøvningerne mange deltagere, som ikke er laboratorier, der udfører analyser til overvågning (udenlandske laboratorier for grundvand og driftslaboratorier for spildevand). I disse tilfælde er datamaterialet underkastet en fornyet statistisk databehandling til denne rapport, således at kun relevante laboratorier indgår i databehandlingen.

Symboler anvendt i oversigten er forklaret i bilag 2.

4.1 Kvalitetskrav i Bekendtgørelse nr. 637 og tekniske anvisninger for NOVA 2003

4.1.1 Bekendtgørelse nr. 637

Kvalitetskravene i Bekendtgørelse nr. 637 /1/ omfatter de karakteristiske parametre for målingerne: præcision, rigtighed og nøjagtighed.

Præcision	Krav til præcision stilles som maksimalt tilladt total variation på det enkelte laboratorium. Ved forholdsvis lave koncentrationer (mellem 3 og 15 gange $s_{T \max}$) gælder kravet den absolutte standardafvigelse, $s_{T \max}$, mens kravet ved højere koncentration gælder den relative standardafvigelse $CV_{T \max}$. Bekendtgørelsen giver anvisning på hvorledes $s_{T \max}$ skal beregnes. Overholdelse af kravet dokumenteres ved intern kvalitetskontrol og
-----------	--

Bekendtgørelsen giver anvisning på hvilke kontrolprøver, der kan være relevante.

Rigtighed	Krav til rigtighed stilles som maksimalt tilladt afvigelse af middelværdi fra det korrekte indhold for kontrolprøver i intern kvalitetskontrol. Afvigelsen udtrykkes i procent af det korrekte indhold i kontrolprøven.
Nøjagtighed	Krav til nøjagtighed stilles som maksimalt tilladt afvigelse på enkeltprøver, målt i procent af den nominelle værdi i prøven eller som en absolut værdi baseret på kravet til $s_{T \max}$. Den største af de to kravværdier anvendes. Overholdelse af kravet dokumenteres ved ekstern kvalitetskontrol, dvs. deltagelse i præstationsprøvning.

4.1.2 Programbeskrivelse for NOVA 2003

Programbeskrivelsen /2/ angiver værdier for den karakteristiske parameter detektionsgrænse men giver ingen anvisning på, hvorledes denne skal beregnes eller dokumenteres. Programbeskrivelsen henviser i øvrigt til kravene i visse tekniske anvisninger samt til Bekendtgørelse nr. 637 for så vidt angår regler for intern kvalitetskontrol. Programbeskrivelsen anfører, at Miljøstyrelsen udpeger laboratorier, som må foretage analyser i NOVA 2003 programmet på baggrund af afholdte præstationsprøvninger. Det anføres tillige, at Amterne er ansvarlige for at sikre overholdelse af kvaliteten af bl.a. den udførte analysering.

4.1.3 Teknisk anvisning for grundvand

Den tekniske anvisning for grundvand /3/ henviser til Programbeskrivelsen for så vidt angår krav til detektionsgrænse, men indeholder ikke specifikke krav til kvaliteten af målinger.

4.1.4 Tekniske anvisninger for ferskvand

Der findes en række tekniske anvisninger, som beskæftiger sig med målinger for ferskvandsområdet, men kun publikationen "Kvalitetssikring af overvågningsdata" /4/ indeholder kvalitetskrav til målinger.

Publikationen indeholder en redegørelse for forskellige måder, hvorpå en detektionsgrænse kan angives, og anfører, at detektionsgrænsen for prøver, hvorfra der fratrækkes en blindværdi, i praksis beregnes som baggrundsniveau + 3 gange standardafvigelsen. Standardafvigelsen stammer fra gentagne blindprøvebestemmelser. Det antages i nærværende rapport, at de gentagne bestemmelser er inden for samme analyseserie, og at det derfor er s_w , det vil sige standardafvigelsen inden for en serie, der anvendes til beregningen.

Publikationen giver en oversigt over vejledende talværdier for normalt måleområde, detektionsgrænse, præcision, samt det antal betydende cifre resultatet angives med. Derudover gives en række anvisninger på, hvorledes data valideres. Publikationen indeholder ikke kvalitetskrav til målinger.

4.1.5 Teknisk anvisning for marin overvågning

Den tekniske anvisning for marin overvågning /5/ angiver krav til de karakteristiske parametre detektionsgrænse og nøjagtighed, og henviser for krav til præcision til Bekendtgørelse nr. 637. Den tekniske anvisning indeholder imidlertid en række supplerende krav til, hvilke kontrolprøver der skal indgå i laboratoriernes interne kvalitetskontrol.

Detektionsgrænsen defineres som $3 s_w$. Størrelsen af krav til detektionsgrænse anføres. Disse krav er de samme, som findes i Programbeskrivelsen for NOVA 2003.

Den tekniske anvisning kræver deltagelse i præstationsprøvning 1 – 2 gange pr. år. Kravene til nøjagtighed dokumenteret ved deltagelse i præstationsprøvning er, afhængig af prøvens koncentration, defineret i relation til kravet til detektionsgrænse (DL):

Uorganiske næringsstoffer	3DL < koncentration i prøve < 20DL	±25%
	koncentration i prøve > 20DL	±12%
Total nitrogen og phosphor	3DL < koncentration i prøve	±25%

4.1.6 Punktkilder

Punktkilder dækker i relation til nærværende rapport spildevand.

Den tekniske anvisning /6/ definerer detektionsgrænsen som $3 s_w$ og indeholder en liste over de krævede detektionsgrænser. Listen er identisk med kravene i Programbeskrivelsen for NOVA 2003.

Den tekniske anvisning henviser i øvrigt til kravene i Bekendtgørelse nr. 637.

4.1.7 Sammenfatning

Bekendtgørelse nr. 637 giver krav til målekvalitet, som dækker de væsentlige karakteristiske parametre for målingerne. Programbeskrivelsen for NOVA 2003 og de tekniske anvisninger supplerer med krav til detektionsgrænse, men der mangler for grundvand en definition af, hvorledes detektionsgrænsen skal beregnes. De tekniske anvisninger for marin overvågning og overvågning af punktkilder definerer detektionsgrænsen som $3 s_w$, og den tekniske anvisning for ferskvand definerer ligeledes denne indirekte, idet den anføres som den, der anvendes i praksis. Herved forlader de tekniske anvisninger den baggrund for detektionsgrænsen, som hidtil har været anvendt på danske kommunale og akkrediterede laboratorier, nemlig at detektionsgrænsen angiver en koncentration med passende lav risiko for falsk negative resultater.

De tekniske anvisninger for grundvand og ferskvand indeholder ingen krav til præcision og rigtighed, mens det marine område og punktkilder henviser til Bekendtgørelse nr. 637.

For grundvand og ferskvand findes ikke krav til nøjagtighed. For punktkilder henvises til Bekendtgørelse nr. 637 og for det marine område er givet krav, som særlig for forholdsvis høje koncentrationer af uorganiske næringsstoffer afviger en del fra de krav, der er anført i Bekendtgørelse nr. 637.

4.2 Grundvand

Den generelle analysekvalitet relateret til grundvand er vist i tabel 4.2.1 ved resultater fra den seneste præstationsprøvning for drikkevand, hvori var to prøver af råvand til drikkevand, hvilket vil sige grundvand.

Tabel 4.2.1 Analysekvalitet for næringsstoffer i råvand til drikkevand										
Parameter	Enhed	m	S _T	S _L	S _R	CV _T	CV _L	CV _R	N	Ref.
Ammonium	mg/l N	0,078	0,0039	0,0098	0,0105	5,0	12,1	13,6	35	1997-1
	mg/l N	0,064	0,0028	0,0114	0,0117	4,5	17,0	18,6	36	1997-1
	mg/l N	0,500	0,0078	0,0331	0,0340	1,6	6,6	6,8	100	1997-1
Nitrat	mg/l N	0,554	0,011	0,049	0,051	2,1	9,1	9,5	37	1997-1
	mg/l N	8,19	0,087	0,213	0,230	1,1	2,6	2,8	36	1997-1
	mg/l N	0,110	0,0085	0,022	0,023	8,5	21,9	23,4	97	1997-1
Nitrit	mg/l N	0,075	0,0013	0,0023	0,0027	1,8	3,1	3,6	35	1997-1
	mg/l N	0,049	0,0006	0,0021	0,0022	1,3	4,3	4,5	37	1997-1
	mg/l N	0,040	0,0010	0,0017	0,0020	2,4	4,3	4,9	99	1997-1
Orthophosphat	mg/l P	0,010	0,0015	0,0025	0,0029	1,5	2,5	2,8	33	1997-1
	mg/l P	0,041	0,0011	0,0025	0,0027	2,7	6,2	6,7	36	1997-1
	mg/l P	0,025	0,0011	0,0024	0,0026	4,4	9,6	10,4	94	1997-1
Total phosphor	mg/l P	0,232	0,0040	0,0055	0,0068	1,7	2,4	2,9	37	1997-1
	mg/l P	0,082	0,0015	0,0033	0,0036	1,9	4,0	4,5	35	1997-1
	mg/l P	0,045	0,0027	0,0042	0,0049	5,9	9,3	11,0	96	1997-1

4.2.1 Ammonium

Kvalitetskravene til ammonium i grundvand er i tabel 4.2.2 sammenstillet med estimerer for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /7/ afholdt i 1997. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af råvand til drikkevand.

For grundvand findes ikke en definition af, hvorledes detektionsgrænsen skal beregnes. Det er antaget, at samme beregningsmåde som defineret i de øvrige tekniske anvisninger skal anvendes.

Tabel 4.2.2 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Ammonium i grundvand, mg/l N					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: 0,04 – 4 /1/*					
Koncentration ved præstationsprøvningen			0,500	0,081	0,067
Præcision	S _{T max}	0,002 /1/*	-	-	-
	CV _{T max}	5% /1/	6,8%	13,6%	18,6%
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	± 20%	+ /1/	41 af 42	31 af 36	32 af 37
	± 10%		39 af 42	24 af 36	20 af 37
	± 5%		31 af 42	11 af 36	14 af 37
Detektionsgrænse, beregnet som	3 s _r	0,008 /2/*	-	-	0,008
	i henhold til /7/		-	-	0,01

*: I referencen anføres enheden mg/l NH₄, hvilket svarer til enheden * 0,824 mg/l N. I ovenstående tabel er vist den omregnede værdi.

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med prøver, hvoraf to har koncentrationer i den lave ende af det normale måleområde, og en har middeldkoncentration.

Alle prøver har spredningsmål, som er større end kravene. Den store spredning kan dog muligvis skyldes store variationer mellem laboratorierne. Præstationsprøvningen giver derfor ikke mulighed for vurdering af kravet til præcision på det enkelte laboratorium.

Nøjagtigheden er i alle prøver god, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed, og mange ville desuden overholde mere restriktive krav.

Præstationsprøvningen viser desuden, at laboratorierne som helhed vil kunne overholde kravet til detektionsgrænse.

4.2.2 Nitrit

Kvalitetskravene til nitrit i grundvand er i tabel 4.2.3 sammenstillet med estimerer for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /7/ afholdt i 1997. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af råvand til drikkevand.

For grundvand findes ikke en definition af, hvorledes detektionsgrænsen skal beregnes. Det er antaget, at samme beregningsmåde som defineret i de øvrige tekniske anvisninger skal anvendes.

Tabel 4.2.3 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning					
Nitrit i grundvand, mg/l N					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: <0,003 – 0,03 /1/*					
Koncentration ved præstationsprøvningen			0,040	0,075	0,049
Præcision	$S_{T, \max}$	0,001 /1/*	-	-	-
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	4,9	3,6%	4,5%
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 20\%$	+ /1/	39 af 40	37 af 37	37 af 37
	$\pm 10\%$		39 af 40	36 af 37	36 af 37
	$\pm 5\%$		32 af 40	30 af 37	29 af 37
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	0,002 /2/*	-	-	-
	i henhold til /13/		-	-	-

*: I referencen anføres enheden mg/l NO₂, hvilket svarer til enheden * 0,304 mg/l N. I ovenstående tabel er vist den omregnede værdi.

Oversigten viser, at koncentrationen i prøverne ved præstationsprøvningen ligger højt i forhold til det normale måleområde.

Alle prøver har spredningsmål, der er mindre end kravene, hvilket tyder på, at danske laboratorier vil være i stand til at honorere kravene til præcision i det koncentrationsområde, der er dækket af præstationsprøvningen.

Nøjagtigheden er i alle prøver god, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed, og de fleste ville desuden overholde mere restriktive krav.

Muligheden for overholdelse af kravet til detektionsgrænse kan ikke vurderes på grund af prøvernes relativt høje koncentration.

4.2.3 Nitrat

Kvalitetskravene til nitrat i grundvand er i tabel 4.2.4 sammenstillet med estimater for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /7/ afholdt i 1997. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af råvand til drikkevand.

For grundvand findes ikke en definition af, hvorledes detektionsgrænsen skal beregnes. Det er antaget, at samme beregningsmåde som defineret i de øvrige tekniske anvisninger skal anvendes.

Tabel 4.2.4 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Nitrat i grundvand, mg/l N					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: 0,2 – 50 /l*					
Koncentration ved præstationsprøvningen			0,100	0,542	8,17
Præcision	$S_{T, \max}$	0,07 /l*	0,02	0,05	-
	$CV_{T, \max}$	3% /l/	-	-	2,8%
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 0,21$ mg/l N	+ /l/	40 af 41	38 af 39	-
	$\pm 20\%$		33 af 41	35 af 39	38 af 39
	$\pm 10\%$	+ /l/	26 af 41	27 af 39	37 af 39
	$\pm 5\%$		18 af 41	20 af 39	34 af 39
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	0,1 /2/*	0,02	0,03	-
	i henhold til /13/		0,04	0,05	-

*: I referencen anføres enheden mg/l NO₃, hvilket svarer til enheden * 0,226 mg/l N. I ovenstående tabel er vist den omregnede værdi.

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med to prøver i den lave ende – og under – det normale måleområde og en prøve i middelområdet.

Alle prøver har spredningsmål, der er mindre end kravene, hvilket tyder på, at danske laboratorier vil være i stand til at honorere kravene til præcision.

Nøjagtigheden er i alle prøver god, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed, og en meget stor del ville desuden overholde mere restriktive krav.

Præstationsprøvningen viser desuden, at laboratorierne som helhed vil kunne overholde kravet til detektionsgrænse.

4.2.4 Orthophosphat

Kvalitetskravene til orthophosphat i grundvand er i tabel 4.2.5 sammenstillet med estimater for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /7/ afholdt i 1997. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af råvand til drikkevand.

For grundvand findes ikke en definition af, hvorledes detektionsgrænsen skal beregnes. Det er antaget, at samme beregningsmåde som defineret i de øvrige tekniske anvisninger skal anvendes.

Tabel 4.2.5 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Orthophosphat i grundvand, mg/l P					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: 0,01 – 0,5 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			0,025	0,102	0,041
Præcision	$S_{T, \max}$	0,003 /1/	0,001	-	0,003
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	-	2,8%	-
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 20\%$	+ /1/	37 af 39	36 af 37	35 af 37
	$\pm 10\%$		31 af 39	35 af 37	33 af 37
	$\pm 5\%$		23 af 31	33 af 37	22 af 37
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	0,005 /2/	0,003	-	-
	i henhold til /13/	-	0,005	-	-

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med to prøver i den lave ende af det normale måleområde og en prøve i middelområdet.

Alle prøver har spredningsmål, der er mindre end kravene, hvilket tyder på, at danske laboratorier vil være i stand til at honorere kravene til præcision.

Nøjagtigheden er i alle prøver god, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed, og de fleste ville desuden overholde mere restriktive krav.

Præstationsprøvningen viser desuden, at laboratorierne som helhed vil kunne overholde kravet til detektionsgrænse.

4.2.5 Total phosphor

Kvalitetskravene til total phosphor i grundvand er i tabel 4.2.6 sammenstillet med estimer for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /7/ afholdt i 1997. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af råvand til drikkevand.

For grundvand findes ikke en definition af, hvorledes detektionsgrænsen skal beregnes. Det er antaget, at samme beregningsmåde som defineret i de øvrige tekniske anvisninger skal anvendes.

Tabel 4.2.6 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Total phosphor i grundvand, mg/l P					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: 0,01 – 0,8 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			0,045	0,233	0,0819
Præcision	$S_{T, \max}$	0,003 /1/	0,005	-	-
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	-	2,9%	4,5%
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 0,012$	+ /1/	37 af 38	-	-
	$\pm 20\%$	+ /1/	35 af 38	38 af 38	36 af 38
	$\pm 10\%$		30 af 38	37 af 38	34 af 38
	$\pm 5\%$		24 af 38	34 af 38	30 af 38
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	0,01 /2/	0,008	-	-
	i henhold til /13/		0,01	-	-

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med to prøver i den lave ende af det normale måleområde og en prøve i middelområdet.

To prøver har spredningsmål, der er mindre end kravene, mens prøven med lavest koncentration har reproducerbarhedsspredning højere end kravet til total spredning på et laboratorium. Dette tyder på, at danske laboratorier vil være i stand til at honorere kravene til præcision, men at der muligvis kan være vanskeligheder ved koncentrationer i den laveste ende af det normale måleområde.

Nøjagtigheden er i alle prøver god, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed, og de fleste ville desuden overholde mere restriktive krav.

Præstationsprøvningen viser desuden, at laboratorierne som helhed vil kunne overholde kravet til detektionsgrænse.

4.2.6 Sammenfatning

Prøverne ved den seneste præstationsprøvning har generelt koncentrationer, der muliggør konklusioner omkring analysekvaliteten. Undtagelsen er nitrit, hvor koncentrationerne i alle prøver er forholdsvis høje, hvorfor en eventuel mindre tilfredsstillende kvalitet ved lave koncentrationer ikke afsløres.

Præcisionen for målinger i grundvand er generelt god med undtagelse af ammonium, hvor resultaterne kunne betyde en utilfredsstillende total standardafvigelse. Ligeledes kunne resultaterne tyde på mulighed for mindre tilfredsstillende kvalitet ved lave koncentrationer.

Nøjagtigheden er i alle tilfælde tilfredsstillende i forhold til de stillede krav, forstået sådan, at flertallet af laboratorier er i stand til at honorere kravet. Skulle det vise sig nødvendigt af hensyn til brugen af data, tyder resultaterne på at det vil være muligt at stramme kravene til nøjagtighed noget.

Kravet til detektionsgrænse er ikke vurderet for nitrit på grund af de forholdsvis høje koncentrationer i prøverne, og kravene er for de øvrige parametre overholdt af laboratorierne som gennemsnit.

4.3 Ferskvand

Den generelle analysekvalitet relateret til ferskvand er vist i tabel 4.3.1 ved resultater fra den seneste præstationsprøvning for ferskvand, hvori var en prøve af søvand og en prøve fra vandløb.

Tabel 4.3.1 Analysekvalitet for næringsstoffer i ferskvand										
Prøvetype	Enhed	m	s _r	s _L	s _R	CV _r	CV _L	CV _R	N	Ref.
Ammonium	µg/l N	157	9,90	11,0	14,8	6,3	7,0	9,5	36	1995-1
	µg/l N	282	13,8	14,3	19,9	4,7	5,1	6,8	36	1995-1
	µg/l N	65,4	2,52	4,55	5,20	3,9	7,0	8,0	38	1995-1
Nitrit+nitrat	µg/l N	626	10,5	49,9	51,0	1,7	8,0	8,2	34	1995-1
	µg/l N	4949	51,9	181	188	1,0	3,7	3,8	34	1995-1
	µg/l N	152	4,94	14,0	14,8	3,3	9,3	9,9	38	1995-1
Total nitrogen	µg/l N	1244	33,4	91,0	96,9	2,7	7,4	7,9	32	1995-1
	µg/l N	5900	48,2	209	215	0,8	3,5	3,6	30	1995-1
	µg/l N	320	15,4	28,1	32,0	5,1	9,4	10,7	34	1995-1
Orthophosphat	µg/l P	78,6	1,20	3,01	3,25	1,5	3,9	4,2	31	1995-1
	µg/l P	248	2,57	4,82	5,47	1,0	2,0	2,2	33	1995-1
	µg/l P	50,3	1,10	3,91	4,06	2,2	7,8	8,1	34	1995-1
Total phosphor	µg/l P	90,9	1,95	2,60	3,25	2,2	2,9	3,6	33	1995-1
	µg/l P	278	4,42	8,49	9,58	1,6	3,1	3,4	33	1995-1
	µg/l P	80,5	1,91	3,01	3,56	2,4	3,8	4,5	35	1995-1
Silikat	mg/l Si	6,88	0,064	0,218	0,227	0,9	3,2	3,3	23	1995-1
	mg/l Si	1,60	0,013	0,040	0,042	0,8	2,5	2,6	24	1995-1
	mg/l Si	8,16	0,112	0,38	0,401	1,4	4,8	5,0	25	1995-1

4.3.1 Ammonium

Kvalitetskravene til ammonium i ferskvand er i tabel 4.3.2 sammenstillet med estimater for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /8/ afholdt i 1995. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve, en prøve af søvand og en prøve af vandløbsvand.

Tabel 4.3.2 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Ammonium i ferskvand, µg/l N					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: <10 – 2000 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			65	156	294
Præcision	s _{T, max}	3 /1/	-	-	-
	CV _{T, max}	5% /1/	8,0%	9,5%	6,8%
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	± 20%	+ /1/	32 af 35	31 af 34	32 af 35
	± 10%		28 af 35	26 af 34	25 af 35
	± 5%		12 af 35	18 af 34	17 af 35
Detektionsgrænse, beregnet som	3 s _r	10 /2/	8	-	-
	i henhold til /13/		10	-	-

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med prøver, som alle har koncentrationer i den lave ende af det normale måleområde.

Alle prøver har spredningsmål, som er større end kravene. Den store spredning kan dog muligvis skyldes store variationer mellem laboratorierne. Præstationsprøvningen giver derfor ikke mulighed for vurdering af kravet til præcision på det enkelte laboratorium.

Nøjagtigheden er i alle prøver god, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed, og en stor del ville desuden overholde mere restriktive krav.

Præstationsprøvningen viser desuden, at laboratorierne som helhed vil kunne overholde kravet til detektionsgrænse.

4.3.2 Nitrit+nitrat nitrogen

Kvalitetskravene til nitrit+nitrat nitrogen i ferskvand er i tabel 4.3.3 sammenstillet med estimer for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /8/ afholdt i 1995. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve, en prøve af søvand og en prøve af vandløbsvand.

Tabel 4.3.3 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning					
Nitrit+nitrat nitrogen i ferskvand, µg/l N					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: <10 - 25000 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			150	621	4945
Præcision	$S_{T, \max}$	3 /1/	-	-	-
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	9,9%	8,2%	3,8%
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 20\%$	+ /1/	32 af 35	31 af 35	32 af 35
	$\pm 10\%$		26 af 35	29 af 35	30 af 35
	$\pm 5\%$		16 af 35	23 af 35	30 af 35
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	20 /2/	15	-	-
	i henhold til /13/		20	-	-

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med to prøver i den lave ende af det normale måleområde og en prøve i middelområdet.

I prøven med højest koncentration overholdes kravet til total spredning, hvilket tyder på, at danske laboratorier vil være i stand til at honorere kravene til præcision ved forholdsvis høje koncentrationer. De to prøver med lavest koncentration har spredningsmål, som er større end kravene. Den store spredning kan dog muligvis skyldes store variationer mellem laboratorierne. Præstationsprøvningen giver derfor ikke mulighed for vurdering af kravet til præcision på det enkelte laboratorium. Det er derfor ikke muligt at konkludere, om kravet til præcision generelt kan overholdes ved lave koncentrationer.

Nøjagtigheden er i alle prøver god, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed, og en stor del ville desuden overholde mere restriktive krav. I prøven med højest koncentration ville de fleste laboratorier kunne overholde mere restriktive krav.

Præstationsprøvningen viser desuden, at laboratorierne som helhed vil kunne overholde kravet til detektionsgrænse.

4.3.3 Total nitrogen

Kvalitetskravene til total nitrogen i ferskvand er i tabel 4.3.4 sammenstillet med estimer for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /8/ afholdt i 1995. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve, en prøve af søvand og en prøve af vandløbsvand.

Tabel 4.3.4 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Total nitrogen i ferskvand, µg/l N					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: <30 – 25000 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			300	1229	5919
Præcision	$S_{T, \max}$	10 /1/	-	-	-
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	10,7%	7,9%	3,6%
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 20\%$	+ /1/	29 af 34	30 af 34	31 af 33
	$\pm 10\%$		22 af 34	27 af 34	29 af 33
	$\pm 5\%$		10 af 34	14 af 34	24 af 33
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	60 /2/	50	-	-
	i henhold til /13/		60	-	-

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med en prøve i den lave ende af det normale måleområde og to prøver i middelområdet.

I prøven med højest koncentration overholdes kravet til total spredning, hvilket tyder på, at danske laboratorier vil være i stand til at honorere kravene til præcision ved forholdsvis høje koncentrationer. De to prøver med lavest koncentration har spredningsmål, som er større end kravene. Den store spredning kan dog muligvis skyldes store variationer mellem laboratorierne. Præstationsprøvningen giver derfor ikke mulighed for vurdering af kravet til præcision på det enkelte laboratorium. Det er derfor ikke muligt ud fra disse data at sige om kravet til præcision generelt kan overholdes ved lave koncentrationer.

Nøjagtigheden er i alle prøver god, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed, og en stor del ville desuden overholde mere restriktive krav. I prøven med højest koncentration ville de fleste laboratorier kunne overholde mere restriktive krav.

Præstationsprøvningen viser desuden, at laboratorierne som helhed vil kunne overholde kravet til detektionsgrænse.

4.3.4 Orthophosphat

Kvalitetskravene til orthophosphat i ferskvand er i tabel 4.3.5 sammenstillet med estimer for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /8/ afholdt i 1995. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve, en prøve af søvand og en prøve af vandløbsvand.

Tabel 4.3.5 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Orthophosphat i ferskvand, µg/l P					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: <10 - 2000 /l/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			50	78	247
Præcision	$s_{T, \max}$	3 /1/	-	-	-
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	8,1	4,2	2,2
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 12 \mu\text{g/l P}$	+ /1/	30 af 34	-	-
	$\pm 20\%$	+ /1/	30 af 34	31 af 34	31 af 34
	$\pm 10\%$		25 af 34	31 af 34	31 af 34
	$\pm 5\%$		18 af 34	21 af 34	30 af 34
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	5 /2/	-	-	-
	i henhold til /13/		-	-	-

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med to prøver i den lave ende af det normale måleområde og en prøve i middelområdet.

I de to prøver med højest koncentration overholdes kravet til total spredning, hvilket tyder på, at danske laboratorier vil være i stand til at honorere kravene til præcision selv ved forholdsvis lave koncentrationer. Prøven med lavest koncentration har spredningsmål, som er større end kravene. Den store spredning kan dog muligvis skyldes store variationer mellem laboratorierne. Præstationsprøvningen giver derfor ikke mulighed for vurdering af kravet til præcision på det enkelte laboratorium. Det er derfor ikke muligt at konkludere, om kravet til præcision generelt kan overholdes ved meget lave koncentrationer.

Nøjagtigheden er i alle prøver god, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed, og de fleste ville desuden overholde mere restriktive krav.

Koncentrationen i prøverne er for høj (fra 10 DL og op) til vurdering af om laboratorierne som helhed kan overholde kravet til detektionsgrænse.

4.3.5 Total phosphor

Kvalitetskravene til total phosphor i ferskvand er i tabel 4.3.6 sammenstillet med estimer for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /9/ afholdt i 1995. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve, en prøve af søvand og en prøve af vandløbsvand.

Tabel 4.3.6 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Total phosphor i ferskvand, µg/l P					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: <10 - 2000 /l/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			80	90	278
Præcision	$s_{T, \max}$	3 /1/	-	-	-
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	4,5	3,6	3,4
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 20\%$	+ /1/	31 af 34	31 af 34	31 af 33
	$\pm 10\%$		28 af 34	31 af 34	29 af 33
	$\pm 5\%$		26 af 34	28 af 34	28 af 33
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	10 /2/	-	-	-
	i henhold til /13/		-	-	-

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med to prøver i den lave ende af det normale måleområde og en prøve i middelområdet.

Alle prøver har spredningsmål, der er mindre end kravene, hvilket tyder på, at danske laboratorier vil være i stand til at honorere kravene til præcision.

Nøjagtigheden er i alle prøver god, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed, og de fleste ville desuden overholde mere restriktive krav.

Koncentrationen i prøverne er for høj (fra 8 DL og op) til vurdering af om laboratorierne som helhed kan overholde kravet til detektionsgrænse.

4.3.6 Silikat

Kvalitetskravene til silikat i ferskvand er i tabel 4.3.7 sammenstillet med estimater for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /8/ afholdt i 1995. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve, en prøve af søvand og en prøve af vandløbsvand.

Tabel 4.3.7 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Silikat i ferskvand, mg/l Si					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde:					
Koncentration ved præstationsprøvningen			8,00	6,83	1,61
Præcision	$S_{T, \max}$		-	-	-
	$CV_{T, \max}$		5,0	3,3	2,6
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 20\%$		24 af 25	24 af 25	23 af 25
	$\pm 10\%$		22 af 25	20 af 25	21 af 25
	$\pm 5\%$		19 af 25	20 af 25	20 af 25
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	0,05 /2/	-	-	-
	i henhold til /13/		-	-	-

Bekendtgørelse nr. 637 /1/ indeholder ikke krav til analysekvalitet for silikat. Silikat indgår alene i måleprogrammet for søer. Der findes derfor ikke krav til præcision og nøjagtighed.

Koncentrationen i prøverne ved præstationsprøvningen er høj sammenlignet med kravet til detektionsgrænse fra Programbeskrivelsen for NOVA 2003 /2/. I den tekniske anvisning "Kvalitetssikring af overvågningsdata" /4/ findes en vejledende angivelse af det normale måleområde for silikat: 0 – 10 mg/l Si. To af prøvernes koncentration er i den øverste ende af dette område, og en prøve har middelkoncentration.

Antages det, at analysekvaliteten for silikat falder i samme kvalitetsklasse, som øvrige næringsstoffer i ferskvand, hvilket vil sige kvalitetsklasse 2, vil kravet til præcision være, at den relative totale spredning skal være under 5%, og kravet til nøjagtighed at resultatet for hver prøve skal være indenfor $\pm 20\%$ af den nominelle værdi.

Tabellen viser, at begge disse krav overholdes, og at laboratorierne dermed må forventes at kunne analysere med den krævede præcision og nøjagtighed ved høje koncentrationer af silikat.

Koncentrationen i prøverne er meget for høj (mere end 30 DL) til vurdering af, om laboratorierne som helhed kan overholde kravet til detektionsgrænse.

4.3.7 Sammenfatning

Prøverne ved den seneste præstationsprøvning har generelt koncentrationer, der muliggør konklusioner omkring analysekvaliteten. Undtagelsen er silikat, hvor koncentrationerne i alle prøver er høje, hvorfor en eventuel mindre tilfredsstillende kvalitet ved lave koncentrationer ikke afsløres.

For silikat findes ikke kvalitetskrav i Bekendtgørelse nr. 637, og det er derfor antaget, at silikat vil falde i samme kvalitetsklasse som de øvrige næringsstoffer i ferskvand. Vurderingen er foretaget ud fra denne antagelse.

Præcisionen for målinger i ferskvand er god i en del tilfælde. Undtagelserne er ammonium generelt, samt lave koncentrationer for nitrit+nitrat, total nitrogen og orthophosphat, hvor resultaterne kunne betyde en utilfredsstillende total standardafvigelse. For silikat skal det medtages i vurderingen, at der alene er data for høje koncentrationer, hvorfor en eventuel utilfredsstillende kvalitet ved lave koncentrationer ikke afsløres.

Nøjagtigheden er i alle tilfælde tilfredsstillende i forhold til de stillede krav, forstået sådan, at flertallet af laboratorier er i stand til at honorere kravet. Skulle det vise sig nødvendigt af hensyn til brugen af data, tyder resultaterne på, at det vil være muligt at stramme kravene til nøjagtighed noget.

Kravet til detektionsgrænse er ikke vurderet for orthophosphat, total phosphor og silikat på grund af de forholdsvis høje koncentrationer i prøverne. Kravet er for de øvrige parametre overholdt af laboratorierne som gennemsnit.

4.4 Marint vand

Den generelle analysekvalitet relateret til marint vand er vist i tabel 4.4.1 ved resultater fra den seneste præstationsprøvning for marint vand, hvori var to prøver af marint vand.

Tabel 4.4.1 Analysekvalitet for næringsstoffer i marint vand										
Parameter	Enhed	m	s _r	s _L	s _R	CV _r	CV _L	CV _R	N	Ref.
Ammonium	µg/l N	21,3	3,18	4,98	5,91	14,2	23,3	26,3	15	1998-3
	µg/l N	9,6	1,29	4,51	4,70	15,7	47,0	57,1	15	1999-1
	µg/l N	42,7	1,39	11,7	11,8	3,5	29,3	29,5	15	1999-5
Nitrit+nitrat	µg/l N	30,0	1,44	7,43	7,57	4,7	24,8	24,8	16	1998-3
	µg/l N	137	2,6	11,4	11,7	1,9	8,3	8,5	19	1999-1
	µg/l N	87,2	1,19	4,33	4,50	1,3	4,9	5,1	16	1999-5
Total nitrogen	µg/l N	255	9,5	21,0	23,0	3,6	8,2	8,8	14	1998-3
	µg/l N	326	12,3	24,9	27,8	3,8	7,6	8,6	17	1999-1
	µg/l N	171	14,3	26,4	30,0	9,2	17,0	19,4	15	1999-5
Orthophosphat	µg/l P	7,9	0,53	3,09	3,14	6,8	39,1	39,8	16	1998-3
	µg/l P	38,7	0,78	2,36	2,48	2,0	6,1	6,4	19	1999-1
	µg/l P	24,7	0,86	3,69	3,78	3,1	13,4	13,8	16	1999-5
Total phosphor	µg/l P	13,5	1,30	4,39	4,58	9,0	30,5	31,8	16	1998-3
	µg/l P	43,3	0,99	2,50	2,69	2,2	5,8	6,0	18	1999-1
	µg/l P	61,3	1,75	4,67	4,98	2,9	7,8	8,3	15	1999-5
Silikat	µg/l Si	278	1,4	12,7	12,8	0,5	4,5	4,5	13	1998-3
	µg/l Si	67,1	0,64	10,4	10,4	0,9	14,3	14,3	12	1999-1
	µg/l Si	415	4,1	27,5	27,8	1,0	6,9	7,0	13	1999-5

4.4.1 Ammonium

Kvalitetskravene til ammonium i marint vand er i tabel 4.4.2 sammenstillet med estimater for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /9/ afholdt i 1998-1999. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af marint vand.

Tabel 4.4.2 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Ammonium i marint vand, µg/l N					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: 10 – 1000 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			40,0	22,4	8,2
Præcision	s _{T, max}	3 /1/	12	6	5
	CV _{T, max}	5% /1/	-	-	-
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	± 12 µg/l N	+ /1/	14 af 16	15 af 16	12 af 15
	± 25%	+ /5/	11 af 16	12 af 16	-
	± 20%	+ /1/	11 af 16	7 af 16	9 af 15
	± 10%		9 af 16	5 af 16	4 af 15
	± 5%		6 af 16	2 af 16	3 af 15
Detektionsgrænse, beregnet som	3 s _r	3 /2/	-	-	4
	i henhold til /13/		-	-	5

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med prøver, som alle har koncentrationer i den lave ende af det normale måleområde.

Alle prøver har spredningsmål, som er større end kravene. Den store spredning kan dog muligvis skyldes store variationer mellem laboratorierne. Præstationsprøvningen giver derfor ikke mulighed for vurdering af kravet til præcision på det enkelte laboratorium.

Nøjagtigheden er i alle prøver god både i relation til kravene i Bekendtgørelse nr. 637 /1/ og den tekniske anvisning for marin overvågning /5/, idet hovedparten af labora-

torierne overholder kravet til nøjagtighed. Oversigten tyder på, at der i dette lave koncentrationsområde kun er få laboratorier, der ville kunne overholde mere restriktive krav.

Præstationsprøvningen viser desuden, at laboratorierne som helhed ikke vil kunne overholde kravet til detektionsgrænse.

4.4.2 Nitrit+nitrat

Kvalitetskravene til nitrit+nitrat i marint vand er i tabel 4.4.3 sammenstillet med estimer for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /9/ afholdt i 1998-1999. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af marint vand.

Tabel 4.4.3 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning					
Nitrit+nitrat i marint vand, µg/l N					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: <10 - 200 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			89	30,6	137
Præcision	$S_{T, \max}$	3 /1/	-	7,6	-
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	5,1%	-	8,5%
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 12 \mu\text{g/l N}$	+ /1/	-	13 af 17	-
	$\pm 20\%$	+ /1/	15 af 16	12 af 17	17 af 18
	$\pm 12\%$	+ /5/	14 af 16	7 af 17	15 af 18
	$\pm 10\%$		12 af 16	6 af 17	13 af 18
	$\pm 5\%$		9 af 16	4 af 17	11 af 18
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	1,5 /2/	-	-	-
	i henhold til /13/		-	-	-

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med prøver hvoraf en har koncentration i den lave ende af det normale måleområde, en ligger på middelmåleområde, og en er i den høje ende af det normale måleområde.

Alle prøver har spredningsmål, som er større end kravene. Den store spredning kan dog muligvis skyldes store variationer mellem laboratorierne. Præstationsprøvningen giver derfor ikke mulighed for vurdering af kravet til præcision på det enkelte laboratorium.

Nøjagtigheden er for de to prøver med højest koncentration god både i relation til kravene i Bekendtgørelse nr. 637 /1/ og den tekniske anvisning for marin overvågning /5/, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed. I prøven med lavest koncentration overholdes kravet i Bekendtgørelse nr. 637 /1/ af de fleste laboratorier, mens kravet i den tekniske anvisning for marin overvågning /5/ overholdes af mindre end halvdelen af laboratorierne. Oversigten tyder på, at det vil være muligt at øge kravene til nøjagtighed i Bekendtgørelse nr. 637 /1/ til de krav, som anføres i den tekniske anvisning for marin overvågning /5/, mens der kun er forholdsvis få laboratorier, der ville kunne overholde mere restriktive krav.

Koncentrationen i prøverne er for høj (mere end 20 DL) til vurdering af, om laboratorierne som helhed kan overholde kravet til detektionsgrænse.

4.4.3 Total nitrogen

Kvalitetskravene til total nitrogen i marint vand er i tabel 4.4.4 sammenstillet med estimer for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /9/ afholdt i 1998-1999. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af marint vand.

Tabel 4.4.4 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning					
Total nitrogen i marint vand, µg/l N					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: 50 - 2000 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			155	262	324
Præcision	$S_{T, \max}$	15 /1/	30,0	-	-
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	-	8,8%	8,6%
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 60 \mu\text{g/l N}$	+ /1/	13 af 15	14 af 16	-
	$\pm 25\%$	+ /5/	12 af 15	14 af 16	-
	$\pm 20\%$	+ /1/	11 af 15	14 af 16	16 af 17
	$\pm 12\%$	+ /5/	-	-	13 af 17
	$\pm 10\%$		7 af 15	9 af 16	13 af 17
	$\pm 5\%$		4 af 15	8 af 16	8 af 17
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	14 /2/	-	-	-
	i henhold til /13/		-	-	-

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med prøver af middelkoncentration i forhold til det normale måleområde.

Alle prøver har spredningsmål, som er større end kravene. Den store spredning kan dog muligvis skyldes store variationer mellem laboratorierne. Præstationsprøvningen giver derfor ikke mulighed for vurdering af kravet til præcision på det enkelte laboratorium.

Nøjagtigheden er for alle prøver god både i relation til kravene i Bekendtgørelse nr. 637 /1/ og den tekniske anvisning for marin overvågning /5/, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravene til nøjagtighed. En del laboratorier ville være i stand til at honorere skærpede krav, men mulighederne synes begrænsede.

Koncentrationen i prøverne er for høj (10 DL og højere) til vurdering af, om laboratorierne som helhed kan overholde kravet til detektionsgrænse.

4.4.4 Orthophosphat

Kvalitetskravene til orthophosphat i marint vand er i tabel 4.4.5 sammenstillet med estimer for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /9/ afholdt i 1998-1999. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af marint vand.

Tabel 4.4.5 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Orthophosphat i marint vand, µg/l P					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: <10 - 200 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			27,5	7,9	38,8
Præcision	$S_{T, \max}$	3 /1/	3,78	3,14	2,48
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	-	-	-
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 12 \mu\text{g/l P}$	+ /1/	16 af 16	17 af 17	18 af 18
	$\pm 25\%$	+ /5/	-	8 af 17	-
	$\pm 20\%$	+ /1/	13 af 16	8 af 17	18 af 18
	$\pm 12\%$	+ /5/	11 af 16	-	18 af 18
	$\pm 10\%$		9 af 16	7 af 17	15 af 18
	$\pm 5\%$		5 af 16	2 af 17	10 af 18
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	1 /2/	-	-	-
	i henhold til /13/		-	-	-

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med prøver, som alle har lave koncentrationer i forhold til det normale måleområde.

To af prøverne har spredningsmål, som er lidt større end kravene, og den tredje, med højest koncentration, har en spredning, som er lidt lavere end kravet. Da spredningerne alle ligger tæt ved grænsen og er influeret af variationer mellem laboratorierne kan de tyde på, at kravet til præcision i gennemsnit er overholdt på de enkelte laboratorier.

Nøjagtigheden er for alle prøver god i relation til kravene i Bekendtgørelse nr. 637 /1/ og i de to prøver med højest koncentration, ligeledes i relation til den tekniske anvisning for marin overvågning /5/. En del laboratorier ville være i stand til at honorere skærpede krav ved de højere koncentrationer, men ved den laveste koncentration synes mulighederne begrænsede.

Koncentrationen i prøverne er for høj (fra 8 DL og op) til vurdering af, om laboratorierne som helhed kan overholde kravet til detektionsgrænse.

4.4.5 Total phosphor

Kvalitetskravene til total phosphor i marint vand er i tabel 4.4.6 sammenstillet med estimer for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /9/ afholdt i 1998-1999. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af marint vand.

Tabel 4.4.6 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Total phosphor i marint vand, mg/l P					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: <10 - 500 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			60	14,4	44,8
Præcision	$S_{T, \max}$	3 /1/	-	4,58	2,69
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	8,3%	-	-
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 12 \mu\text{g/l P}$	+ /1/	-	16 af 17	18 af 18
	$\pm 25\%$	+ /5/	14 af 14	11 af 17	18 af 18
	$\pm 20\%$	+ /1/	13 af 14	9 af 17	18 af 18
	$\pm 12\%$	+ /5/	12 af 14	-	-
	$\pm 10\%$		12 af 14	5 af 17	13 af 18
	$\pm 5\%$		10 af 14	3 af 17	9 af 18
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	3 /2/	-	4	-
	i henhold til /13/		-	5	-

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med prøver, som alle har lave koncentrationer i forhold til det normale måleområde.

To af prøverne har spredningsmål, som er større end kravene, og den tredje har en spredning, som er lidt lavere end kravet. Den store spredning kan dog muligvis skyldes store variationer mellem laboratorierne. Præstationsprøvningen giver derfor ikke mulighed for vurdering af kravet til præcision på det enkelte laboratorium.

Nøjagtigheden er for alle prøver god både i relation til kravene i Bekendtgørelse nr. 637 /1/ og den tekniske anvisning for marin overvågning /5/, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravene til nøjagtighed. En del laboratorier ville være i stand til at honorere skærpede krav, men ved den lave koncentration synes mulighederne stærkt begrænsede.

Præstationsprøvningen viser desuden, at laboratorierne som helhed ikke vil kunne overholde kravet til detektionsgrænse.

4.4.6 Silikat

Kvalitetskravene til silikat i marint vand er i tabel 4.4.7 sammenstillet med estimater for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra den seneste præstationsprøvning på området /9/ afholdt i 1998-1999. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af marint vand.

Tabel 4.4.7 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Silikat i marint vand, µg/l Si					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: <30 - 5000 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			400	281,5	72,8
Præcision	$S_{T, \max}$	10 /1/	-	-	10,4
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	7,0%	4,5%	-
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 40 \mu\text{g/l Si}$	+ /1/	-	-	15 af 17
	$\pm 25\%$	+ /5/	-	-	11 af 17
	$\pm 20\%$	+ /1/	14 af 15	14 af 15	10 af 17
	$\pm 12\%$	+ /5/	14 af 15	14 af 15	-
	$\pm 10\%$		12 af 15	13 af 15	8 af 17
	$\pm 5\%$		6 af 15	9 af 15	5 af 17
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	6 /2/	-	-	-
	i henhold til /13/		-	-	-

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med prøver, hvoraf én har lav koncentration og to har middelmålekoncentration i forhold til det normale måleområde.

Prøven med højest koncentration har spredningsmål, som er større end kravene, mens de to øvrige netop overholder kravet. Den store spredning kan dog muligvis skyldes store variationer mellem laboratorierne. Præstationsprøvningen giver derfor ikke mulighed for vurdering af kravet til præcision på det enkelte laboratorium. Det er desuden bemærkelsesværdigt, at vanskelighederne ses ved høj koncentration, og dette resultat må derfor tolkes med varsomhed.

Nøjagtigheden er for alle prøver god både i relation til kravene i Bekendtgørelse nr. 637 /1/ og den tekniske anvisning for marin overvågning /5/, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravene til nøjagtighed. En del laboratorier ville sandsynligvis være i stand til at honorere skærpede krav.

Koncentrationen i prøverne er for høj (12 DL og højere) til vurdering af, om laboratorierne som helhed kan overholde kravet til detektionsgrænse.

4.4.7 Sammenfatning

Prøverne ved den seneste præstationsprøvning har generelt koncentrationer, der muliggør konklusioner omkring analysekvaliteten.

Præcisionen for målinger i marint vand kan for de fleste parametre ikke vises at være tilfredsstillende. For orthophosphat og total phosphor er præcisionen dog tilfredsstillende undtagen ved meget lave koncentrationer. Det må dog erindres, at de data, som er til rådighed, alene giver mulighed for at bekræfte en tilfredsstillende kvalitet. Årsagen er, at det spredningsmål, som er til rådighed fra præstationsprøvninger på forhånd må formodes at være større end den totale spredning på et enkelt laboratorium.

Nøjagtigheden er for de fleste parametre tilfredsstillende i forhold til de stillede krav, forstået sådan, at flertallet af laboratorier er i stand til at honorere kravet. Undtagelsen er nitrat, hvor over halvdelen af laboratorierne ikke kan overholde kravet til nøjagtighed i den tekniske anvisning for marin overvågning /5/. For de øvrige parametre og koncentrationer vil det i et vist omfang være mulige at skærpe kravene til nøjagtighed, hvis det

skulle vise sig nødvendigt af hensyn til brugen af data. For alle andre parametre end silikat er der dog næppe mulighed for andet end mindre justeringer.

Kravet til detektionsgrænse er ikke vurderet for nitrit+nitrat, total nitrogen, orthophosphat og silikat på grund af de forholdsvis høje koncentrationer i prøverne. Kravet til detektionsgrænse kan ikke overholdes af laboratorierne som gennemsnit for ammonium og total phosphor.

4.5 Spildevand

Den generelle analysekvalitet relateret til spildevand er vist i tabel 4.5.1 ved resultater fra en igangværende præstationsprøvning for spildevand, hvori der er udsendt en prøve af råspildevand (mekanisk rensset spildevand), samt fra en tidligere afholdt præstationsprøvning, hvori indgik to prøver af rensset spildevand.

Tabel 4.5.1 Analysekvalitet for næringsstoffer i rensset og urensset spildevand										
Parameter	Enhed	m	S _r	S _L	S _R	CV _r	CV _L	CV _R	N	Ref.
Ammonium	mg/l N	45,2	0,67	1,70	1,83	1,5	3,8	4,1	34	1999-3
	mg/l N	0,476	0,022	0,051	0,056	4,6	10,5	11,5	29	2000-2
	mg/l N	2,05	0,074	0,238	0,250	3,5	11,3	11,9	43	1998-4
Nitrit+nitrat	mg/l N	0,677	0,093	0,064	0,113	14,1	9,7	17,1	31	1999-3
	mg/l N	3,79	0,092	0,401	0,411	2,4	8,7	10,7	31	2000-2
	mg/l N	5,04	0,107	0,154	0,187	2,1	3,1	3,7	41	1998-4
Total nitrogen	mg/l N	66,5	1,33	3,16	3,43	2,0	4,8	5,2	27	1999-3
	mg/l N	5,06	0,065	0,256	0,264	1,3	5,1	5,2	29	2000-2
	mg/l N	11,9	0,40	0,47	0,61	3,3	3,9	5,1	41	1998-4
Orthophosphat	mg/l P	0,733	0,090	0,131	0,159	11,4	16,6	20,1	9	2000-1
	mg/l P	1,22	0,014	0,023	0,026	1,1	2,1	2,1	36	1999-2
Total phosphor	mg/l P	6,91	0,155	0,229	0,277	2,3	3,4	4,1	23	2000-1
	mg/l P	2,11	0,033	0,061	0,070	1,6	2,9	3,3	3,9	1999-2

Nitrit+nitrat og orthophosphat indgår ikke NOVA 2003 programmet, og vil derfor ikke blive omtalt nærmere nedenfor.

4.5.1 Ammonium

Kvalitetskravene til ammonium i urensset spildevand er i tabel 4.5.2 sammenstillet med estimerer for nøjagtighed og præcision baseret på resultaterne fra en igangværende præstationsprøvning på området /10, 11/ afholdt i 1998-1999. Præstationsprøvningen omfatter en syntetisk prøve og en prøve af urensset spildevand (mekanisk rensset spildevand).

Tabel 4.5.2 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Ammonium i urensset spildevand, mg/l N				
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning	
Normalt måleområde: 20 – 50 /1/				
Koncentration ved præstationsprøvningen			2,1	44,7
Præcision	$S_{T, \max}$	0,3 /1/	0,25	-
	$CV_{T, \max}$	5% /1/		4,1%
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 20\%$	+ /1/	35 af 38	35 af 36
	$\pm 10\%$		30 af 38	33 af 36
	$\pm 5\%$		18 af 38	28 af 36
Detektionsgrænse, beregnet som	3 s_r	- /2/	-	-
	i henhold til /13/		-	-

På tilsvarende måde er data for rensset spildevand sammenstillet i tabel 4.5.3 baseret på resultaterne af en præstationsprøvning /12/ afholdt i 1994. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af rensset spildevand.

Tabel 4.5.3 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Ammonium i rensset spildevand, mg/l N					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: 0,1 - 10 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			1,37	0,109	1,59
Præcision	S _{T, max}	0,03 /1/	-	0,033	-
	CV _{T, max}	5% /1/	6,6%	-	7,3%
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	± 0,12	+ /1/	-	35 af 35	-
	± 20%	+ /1/	37 af 37	27 af 35	35 af 37
	± 10%		32 af 37	15 af 35	33 af 37
	± 5%		23 af 37	8 af 35	21 af 37
Detektionsgrænse, beregnet som	3 s _r	- /2/	-	-	-
	i henhold til /13/		-	-	-

Oversigterne viser, at begge præstationsprøvningerne er foretaget med prøver hvoraf én har lav koncentration og de øvrige har middeldkoncentration i forhold til det normale måleområde for henholdsvis urensset og rensset spildevand.

I urensset spildevand har prøverne spredningsmål, som overholder kravene. I rensset spildevand har prøverne spredningsmål, som er lidt større end kravene. Den store spredning kan dog muligvis skyldes store variationer mellem laboratorierne. Præstationsprøvningen giver derfor ikke mulighed for vurdering af kravet til præcision på det enkelte laboratorium.

Nøjagtigheden er i alle prøver god, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed, og de fleste ville desuden overholde mere restriktive krav.

Programbeskrivelsen for NOVA 2003 /2/ angiver ikke krav til detektionsgrænse for ammonium i spildevand.

4.5.2 Total nitrogen

Kvalitetskravene til total nitrogen i urensset spildevand er i tabel 4.5.4 sammenstillet med estimater for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne fra en igangværende præstationsprøvning på området /10, 11/ afholdt i 1998-1999. Præsta-

tionsprøvningen omfatter en syntetisk prøve og en prøve af urensset spildevand (mekanisk rensset spildevand).

Tabel 4.5.4 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Total nitrogen i urensset spildevand, mg/l N				
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning	
Normalt måleområde: 30 - 80/1/				
Koncentration ved præstationsprøvningen			12	66,6
Præcision	$S_{T, \max}$	1,5 /1/	0,61	-
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	-	5,8
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 20\%$	+ /1/	35 af 36	30 af 32
	$\pm 10\%$		34 af 36	28 af 32
	$\pm 5\%$		29 af 36	22 af 32
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	0,05 /2/	-	-
	i henhold til /13/		-	-

På tilsvarende måde er data for rensset spildevand sammenstillet i tabel 4.5.5 baseret på resultaterne af en præstationsprøvning /12/ afholdt i 1994. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af rensset spildevand.

Tabel 4.5.5 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning Total nitrogen i rensset spildevand, mg/l N					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: 1 – 15 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			8,07	4,595	4,945
Præcision	$S_{T, \max}$	0,03 /1/	-	-	-
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	4,1%	6,6%	6,5%
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 20\%$	+ /1/	35 af 37	35 af 37	35 af 37
	$\pm 10\%$		34 af 37	33 af 37	33 af 37
	$\pm 5\%$		27 af 37	24 af 37	27 af 37
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	0,05 /2/	-	-	-
	i henhold til /13/		-	-	-

Oversigterne viser, at præstationsprøvningen for urensset spildevand er foretaget med én prøve af lav koncentration og én af middeldkoncentration i forhold til det normale måleområde. Præstationsprøvningen for rensset spildevand havde alle prøver i det middelhøje til høje koncentrationsområde.

I urensset spildevand har prøverne spredningsmål, som overholder eller næsten overholder kravene. I rensset spildevand har prøverne spredningsmål, som er lidt over eller lidt under kravene. Det er på den baggrund overvejende sandsynligt, at laboratorierne som gennemsnit kan overholde kravene til præcision.

Nøjagtigheden er i alle prøver god, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed, og de fleste ville desuden overholde mere restriktive krav.

Koncentrationen i prøverne er meget for høj til vurdering af om laboratorierne som helhed kan overholde kravet til detektionsgrænse.

4.5.3 Total phosphor

Kvalitetskravene til total phosphor i rensset spildevand er i tabel 4.5.6 sammenstillet med estimerer for nøjagtighed, præcision og detektionsgrænse baseret på resultaterne af en præstationsprøvning /12/ afholdt i 1994. Præstationsprøvningen omfattede en syntetisk prøve og to prøver af rensset spildevand. Total phosphor i urensset spildevand er ikke indeholdt i en præstationsprøvning fra de seneste år.

Tabel 4.5.6 Oversigt over krav og eksisterende analysekvalitet ved den seneste præstationsprøvning					
Total phosphor i rensset spildevand, mg/l P					
		Krav	Fundet ved præstationsprøvning		
Normalt måleområde: 0,1 – 10 /1/					
Koncentration ved præstationsprøvningen			1,63	2,70	0,665
Præcision	$S_{T, \max}$	0,003 /1/	-	-	-
	$CV_{T, \max}$	5% /1/	3,8%	3,4%	5,1%
Nøjagtighed, antal laboratorier indenfor	$\pm 20\%$	+ /1/	36 af 37	36 af 37	37 af 37
	$\pm 10\%$		35 af 37	35 af 37	35 af 37
	$\pm 5\%$		29 af 37	31 af 37	27 af 37
Detektionsgrænse, beregnet som	$3 s_r$	0,05 /2/	-	-	-
	i henhold til /13/		-	-	-

Oversigten viser, at præstationsprøvningen er foretaget med én prøve af lav koncentration og to af middelkoncentration i forhold til det normale måleområde.

Prøverne har spredningsmål, som overholder eller næsten overholder kravene. Det er derfor overvejende sandsynligt, at laboratorierne som gennemsnit kan overholde kravene til præcision.

Nøjagtigheden er i alle prøver god, idet hovedparten af laboratorierne overholder kravet til nøjagtighed, og de fleste ville desuden overholde mere restriktive krav.

Koncentrationen i prøverne er for høj (12 DL eller højere) til vurdering af om laboratorierne som helhed kan overholde kravet til detektionsgrænse.

4.5.4 Sammenfatning

For spildevand er inddraget to præstationsprøvninger i vurderingen, idet den seneste, igangværende præstationsprøvning på nuværende tidspunkt ikke omfatter rensset spildevand. Derfor er en præstationsprøvning fra 1994 inddraget i vurderingen. Prøverne ved disse seneste præstationsprøvninger har generelt koncentrationer, der muliggør konklusioner omkring analysekvaliteten.

Præcisionen for målinger i spildevand kan for de fleste parametre ikke vises at være fuldt tilfredsstillende. For ammonium er kan præcisionen ikke vises at være tilfredsstillende for rensset spildevand. For total nitrogen og total phosphor er spredningsmålene tæt på kravværdierne, og det er overvejende sandsynligt, at kravene er opfyldt for laboratorierne som gennemsnit. Det må dog erindres, at de data, som er til rådighed, alene giver mulighed for at bekræfte en tilfredsstillende kvalitet. Årsagen er, at det spredningsmål, som er til rådighed fra præstationsprøvninger, på forhånd må formodes at være større end den totale spredning på et enkelt laboratorium.

Nøjagtigheden er generelt tilfredsstillende i forhold til de stillede krav, forstået sådan, at flertallet af laboratorier er i stand til at honorere kravet. Skulle det vise sig nødvendigt af hensyn til brugen af data, tyder resultaterne på, at det vil være muligt at stramme kravene til nøjagtighed noget.

Der findes ikke krav til detektionsgrænse for ammonium, og prøvernes koncentrationer ved præstationsprøvningerne er både for total nitrogen og total phosphor for høje til at muliggøre en vurdering af detektionsgrænsekravet.

5. RESUME OG KONKLUSION

5.1 Forbehandling af prøver

Nærværende rapport indeholder en sammenstilling af krav til forbehandling af prøver, forstået som filtrering, konservering og opbevaring, beskrevet i tekniske anvisninger for NOVA 2003 programmet og i almindeligt anvendte standardmetoder. Desuden er inddraget krav til anvendt standardmetode i Bekendtgørelse nr. 637, hvor sådanne krav findes.

Sammenstillingen har vist, at der i en lang række tilfælde er forskelle på kravene i tekniske anvisninger og de anvendte standardmetoder. Forskellene kan i nogle tilfælde forventes at medføre nedsat sammenlignelighed af resultater, og i andre tilfælde anses forskellene for unødvendige og blot medfører usikkerhed om metodevalg i forskellige situationer.

Det anbefales derfor, at metoderne ændres således, at der bliver størst mulig ensartethed i forbehandling af prøver. Kapitel 3 i nærværende rapport er tænkt som baggrund herfor. På baggrund af de konklusioner, der således drages, anbefales det, at Referencelaboratoriet udarbejder og løbende vedligeholder datablade for de enkelte parametre, som viser, hvorledes forbehandling skal udføres for de enkelte prøvetypers indhold af næringssalte.

5.2 Kvalitetskrav til målinger

Nærværende rapport indeholder en sammenfatning af kvalitetskravene, som anført i Bekendtgørelse nr. 637 og i de tekniske anvisninger for NOVA 2003. Desuden er med baggrund i de seneste præstationsprøvnings søgt afdækket, om laboratorierne overholder de eksisterende kvalitetskrav.

Den mest omfattende samling af kvalitetskrav findes i Bekendtgørelse nr. 637. Programbeskrivelsen for NOVA 2003 indeholder derudover krav til detektionsgrænse. Den tekniske anvisning for punktkilder henviser til Bekendtgørelse nr. 637 for kvalitetskrav. Det samme gør den tekniske anvisning for det marine område for så vidt angår præcision, mens der for nøjagtighed angives andre kravværdier end i Bekendtgørelse nr. 637. De tekniske anvisninger for grundvand og ferskvand angiver ikke kvalitetskrav ud over detektionsgrænse.

Det anbefales således, at der søges konsensus om, hvilke karakteristiske parametre for målinger der skal indgå i kvalitetskravene, samt at kvalitetskravene til analysekvalitet så vidt muligt kun publiceres ét sted.

Oversigten over analysekvalitet viser, at der generelt kan være vanskelighed med overholdelse af krav til præcision for ammonium. I grundvand synes kvalitetskravene til alle øvrige parametre og øvrige kvalitetskrav til ammonium at være overholdt, for så vidt som datamaterialet tillader konklusioner.

For ferskvand synes analysekvaliteten også generelt at overholde de i øjeblikket stillede krav, om end der er vanskeligheder med overholdelse af krav til præcision for lave koncentrationer af nitrit+nitrat, total nitrogen og orthophosphat.

Marint vand giver mange vanskeligheder med overholdelse af de eksisterende krav til analysekvalitet.

For spildevand er der generelt en god nøjagtighed og det er sandsynligt, at også præcisionen er tilfredsstillende i forhold til de eksisterende krav. Derimod kan kravene til detektionsgrænse tilsyneladende ikke honoreres af laboratorierne som gennemsnit.

Oversigten viser således, at der på visse områder er vanskeligheder med overholdelse af kvalitetskravene til målinger, mens det på andre områder kan være muligt at skærpe kravene, såfremt det er nødvendigt for produktion af meningsfulde overvågningsdata. Det anbefales, at der startes en iterativ proces, hvor ideelle krav til kvalitet af målingerne og til dokumentation heraf stilles op mod det teknisk og økonomisk mulige. Kapitel 4 i nærværende rapport er tænkt som det første input til denne proces.

Til vurderingen af analysekvaliteten, der opnås i det daglige arbejde, er det nødvendigt at erindre, at analysekvaliteten, som opnås i præstationsprøvninger, ikke inkluderer variationer, som skyldes forbehandlingsprocedurer, så som opbevaringsforhold, konservering eller filtrering. Desuden foregår analyse af prøver til præstationsprøvninger ofte med større opmærksomhed end analyse af de prøver, der indgår i daglig rutine. Den analysekvalitet, der opnås i præstationsprøvninger må derfor generelt anses for bedre end den kvalitet laboratorierne leverer i det daglige analysearbejde med naturlige prøver. Det vil imidlertid være en stor forbedring, at der gennemføres en ensartet forbehandling af prøverne før analysearbejdet. Derved kan usikkerheden på laboratoriets arbejde reduceres og nærme sig resultaterne i præstationsprøvningerne. Før der tages skridt til eventuelle yderligere forbedringer af analysekvaliteten på miljøprøverne, er der nu behov for en undersøgelse og vurdering af, hvor meget amterne selv påvirker resultaterne, når de udtager og opbevarer miljøprøverne.

5. REFERENCER

- /1/ Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 637 af 30 juni 1997:
Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.
- /2/ Miljøstyrelsen (1999): Nationalt program for overvågning af vandmiljøet 1998-2003, "NOVA 2003", Programbeskrivelse.
- /3/ GEUS (1999): Teknisk anvisning for Grundvandsovervågning.
- /4/ Danmarks Miljøundersøgelser (1994): Kvalitetssikring af overvågningsdata, Retningslinier for kvalitetssikring af data i Vandmiljøplanens Overvågningsprogram, Teknisk anvisning fra DMU, nr. 7.
- /5/ Danmarks Miljøundersøgelser (1998): Teknisk anvisning for marin overvågning.
- /6/ Miljøstyrelsen, Spildevands- og Vandovervågningskontoret (1999): Teknisk anvisning for punktkilder, version 2.
- /7/ VKI (1997): Nordic Proficiency Test Scheme on Chemical Drinking Water Analyses, Nutrients.
- /8/ VKI (1995): Præstationsprøvning 1995:1 - Fersk overfladevand, Ammonium, nitrit+nitrat, total nitrogen, orthophosphat, total phosphor, silikat.
- /9/ VKI (1999): Præstationsprøvning VKI-MAR-4, Næringsstoffer i marint vand.
- /10/ VKI (1998): Præstationsprøvning VKI-SPILD-2, Runde 1, Kvælstof m.m. i syntetisk spildevand.
- /11/ VKI (1999): Præstationsprøvning VKI-SPILD-2, Runde 2, Kvælstof m.m. i naturligt, mekanisk rensed spildevand.
- /12/ VKI (1994): Præstationsprøvning 1994-4 – Spildevand, Chlorid, sulfat, ammonium, nitrit+nitrat, total nitrogen, orthophosphat, total phosphor.
- /13/ VKI (1987): Håndbog i intern kvalitetskontrol på vandlaboratorier.

BILAG 1 OVERSIGT OVER PRINCIPPER I ANVENDTE ANALYSEMETODER

Ammonium

Standard	Princip
DS 224:1975 Bestemmelse af ammonium-nitrogen	Reaktion med hypochlorit/phenol i alkalisk miljø til dannelse af indophenolblåt. Måleområde 1 – 1200 µg/l N
ISO 7150:1986 Water quality - Determination of ammonium	Salicylatmetoden. Reaktion med hypochloritioner og salicylsurt salt i nærvær af natrium nitrosopentacyano-ferrat(III) til dannelse af blåfarvet forbindelse. Måleområde 0,01 – 510 mg/l N
DS/EN ISO 11732:1998 Vandundersøgelse – Bestemmelse af ammonium-nitrogen ved flowanalyse (CFA og FIA) og spektrofotometrisk detektion	Isolering af ammonium ved gas diffusion og spektrofotometrisk bestemmelse af farveændring i en pH-indikator opløsning. Måleområde 0,1 – 10 mg/l N

Nitrit

Standard	Princip
DS 222:1975 Vandundersøgelse – Bestemmelse af nitrit-nitrogen	Diazotering, kobling og spektrofotometrisk måling. Måleområde 1 – 500 µg/l N. Er i standardiseringssammenhæng erstattet af DS/EN 26777
DS/EN 26777:1993 Vandundersøgelse – Bestemmelse af nitritnitrogen. Spektrometrisk metode	Diazotering, kobling og spektrofotometrisk måling. Måleområde 0,002 – 0,25 mg/l N
DS/EN ISO 10304-1 Vandundersøgelse – Bestemmelse af opløst fluorid, chlorid, nitrit, orthophosphat, bromid, nitrat og sulfat ved ion-chromatografi – Del 1: Metode til let forurenet vand	Væskekromatografisk adskillelse af ioner ved hjælp af en anionbytter. Detektion ved ledningsevnedetektor. Måleområde 0,05 – 20 mg/l nitrit
DS/EN ISO 13395:1997 Vandundersøgelse – Nitritnitrogen og nitratnitrogen og summen heraf med flow analysis (CFA og FIA) og spektrometrisk påvisning	Automatiseret metode. Diazotering, kobling og spektrofotometrisk måling. Måleområde 0,01 - 1 mg/l N

Nitrit+nitrat

Standard	Princip
DS 223:1991 Vandundersøgelse – Bestemmelse af summen af nitrit- og nitrat-nitrogen	Reaktion på Cd-Hg eller Cd-Cu-kolonne til NO ₂ . Diazotering, kobling og spektrofotometrisk måling. Måleområde 1 – 500 µg/l N
DS/EN ISO 10304-1 Vandundersøgelse – Bestemmelse af opløst fluorid, chlorid, nitrit, orthophosphat, bromid, nitrat og sulfat ved ion-chromatografi – Del 1: Metode til let forurenet vand	Væskekromatografisk adskillelse af ioner ved hjælp af en anionbytter. Detektion ved ledningsevnedetektor. Måleområde 0,1 – 50 mg/l nitrat
DS/EN ISO 13395:1997 Vandundersøgelse – Nitritnitrogen og nitratnitrogen og summen heraf med flow analysis (CFA og FIA) og spektrometrisk påvisning	Automatiseret metode. Reaktion på Cd-Cu-kolonne til NO ₂ . Diazotering, kobling og spektrofotometrisk måling. Måleområde 0,2 – 20 mg/l N

Total nitrogen

Standard	Princip
DS 221:1975 Vandundersøgelse – Bestemmelse af nitrogenindhold efter oxidation med peroxodisulfat	Destruktion med peroxodisulfat og bestemmelse af det dannede nitrat ved cadmiumreduktionsmetoden. Måleområde 10 – 1200 µg/l N

Orthophosphat

Standard	Princip
DS 291:1985 Vandundersøgelse – Orthophosphat-phosphor. Fotometrisk metode.	Reaktion med ammoniummolybdat og reduktion med ascorbinsyre til molybdænbåt. Måleområde 2 – 800 µg/l P
DS/EN 1189-3:1997 Vandundersøgelse – Bestemmelse af phosphor. Spektrometrisk metode med ammoniummolybdat.	Reaktion med ammoniummolybdat og reduktion med ascorbinsyre til molybdænbåt. Måleområde 0,005 – 0,8 mg/l P
DS/EN ISO 10304-1 Vandundersøgelse – Bestemmelse af opløst fluorid, chlorid, nitrit, orthophosphat, bromid, nitrat og sulfat ved ion-chromatografi – Del 1: Metode til let forurennet vand	Væskrokromatografisk adskillelse af ioner ved hjælp af en anionbytter. Detektion ved ledningsevnedetektor. Måleområde 0,1 – 20 mg/l phosphat

Total phosphor

Standard	Princip
DS 292:1985 Vandundersøgelse – Total phosphor. Fotometrisk metode.	Destruktion med peroxodisulfat og bestemmelse af orthophosphat ved molybdænbåtmetoden. Måleområde 2 – 800 µg/l P
DS/EN 1189-6 og -7:1997 Vandundersøgelse – Bestemmelse af phosphor. Spektrometrisk metode med ammoniummolybdat.	Destruktion med peroxodisulfat eller salpetersyre/svovlsyre og bestemmelse af orthophosphat ved molybdænbåtmetoden. Måleområde 0,005 – 0,8 mg/l P

Silikat

Standard	Princip
Methods of Seawater Analysis. Grasshoff et. al., 1983.	Silikomolybdatmetoden efter Koroleff. Reaktion med molybdat i syre. Spektrofotometrisk bestemmelse. Måleområde ca. 3 – 5000 µg/l Si
Vand- og sedimentanalyser i ferskvand. Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium, 1988.	Silikomolybdatmetoden efter Koroleff. Reaktion med molybdat i syre. Spektrofotometrisk bestemmelse. Metoden er baseret på Grasshof et al. (1983). Måleområde 0 – 2,5 mg/l Si

BILAG 2 SYMBOLFORKLARING

m	middelværdi
s_r	repeterbarheds standardafvigelse, svarer til standardafvigelse indenfor en måleserie
s_L	standardafvigelse mellem laboratorier
s_R	reproducerbarheds standardafvigelse, svarer til total standardafvigelse når flere laboratorier deltager
$s_{T \max}$	krav til maksimalt tilladt total standardafvigelse på et enkelt laboratorium
CV_r	repeterbarheds variationskoefficient (relativ standardafvigelse målt i procent)
CV_L	variationskoefficient mellem laboratorier
CV_R	reproducerbarheds variationskoefficient
$CV_{T \max}$	krav til maksimalt tilladt total variationskoefficient på et enkelt laboratorium
N	antal laboratorier, som indgår i statistisk beregning