

**Betydning af erstatning af DS metoder
med EN metoder**

**- Prøvetagning af spildevand til
kemisk analyse**

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder

- Prøvetagning af spildevand til kemisk analyse

Strandesplanaden 110
DK-2665 Vallengbæk Strand,
Danmark

Tel: +45 7022 4230
Fax: +45 7022 4255
e-mail: mik@eurofins.dk
Web: www.eurofins.dk

Klient	Klientens repræsentant
Miljøstyrelsen	Lis Morthorst Munk

Projekt		Projekt Nr.			
Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder - Prøvetagning af spildevand til kemisk analyse					
Forfattere		Dato			
Kirsten Jebjerg Andersen		30. april 2007			
	Endelig notat	KJA	UOL	UOL	
	Udkast til rapport	KJA	UOL	UOL	
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato
Nøgleord		Klassifikation			
		☒ Åben ☐ Intern ☐ Tilhører klienten			

Distribution		Antal kopier
Miljøstyrelsen	Lis Morthorst Munk	5
Referencelaboratoriets styringsgruppe		10
Eurofins A/S	Ulla Lund	1

Indholdsfortegnelse

1	Baggrund	2
2	Beskrivelse og sammenligning af standarder og anvisninger for prøvetagning af spildevand.....	3
3	Sammenfatning og anbefaling.....	9
4	Referencer.....	10

1 Baggrund

Nærværende rapport indeholder en vurdering af valg af metode for prøvetagning af spildevand til kemisk analyse. Vurderingen er aktuel i forbindelse med revisionen af Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger etc.

I Bekendtgørelse 637 /3/ Bilag 3 stilles for prøveudtagning af spildevand krav om anvendelse af DS 203:1982 /1/ samt Miljøstyrelsens vejledning nr. 6, 1994 /4/.

DS 203 /1/ indeholder en teknisk vejledning i udtagning af prøver af kommunalt spildevand til kemisk analyse. DS 203 er udgået som en Dansk Standard og erstattet af DS ISO 5667-10:2004 /2/. På trods af ophævelse som dansk standard vil en standard dog fortsat være gældende, hvis standardens anvendelse fremgår af Miljøstyrelsens bekendtgørelser, vejledninger mv. Såfremt der ikke er tekniske eller administrative begrundelser for at opretholde en ophævet dansk standard tilstræbes dog at henvise til seneste version af en europæisk standard.

Nærværende notat indeholder en redegørelse for ligheder og forskelle på DS 203 og DS ISO 5667-10 med henblik på at vurdere, om DS ISO 5667-10 bør/kan erstatte DS 203 ved prøvetagninger af spildevand i de tilfælde, hvor der i bekendtgørelsen stilles krav om anvendelse af DS 203.

2 Beskrivelse og sammenligning af standarder og anvisninger for prøvetagning af spildevand

Indhold og omfang af beskrivelserne af principperne i de to standarder redegøres kort for i Tabel 1. Begge beskrivelser er udarbejdet som vejledninger. Hvor kommentarerne er til fordel for anvendelse af DS ISO 5667-10 frem for anvendelse af DS 203 er dette angivet med fed som kommentar i Tabel 1, alternativt er anført et + i kommentarkolonnen.

	DS 203	DS ISO 5667-10	Kommentar
Anvendelses område	Afsnit 1 Udtagning af prøver af kommunalt spildevand til kemisk analyse	Afsnit 1 Design af prøvetagningsprogram og teknikker for prøvetagning af rensat og urensat kommunalt og industrielt spildevand. Spildevand som følge af uheld er ikke omfattet.	DS ISO 5667-10 dækker et bredere spektrum af prøver
Formål	Intet anført	Afsnit 1.1 Lister formål med prøvetagning inddelt i "Karakterisering" og "Kvalitetskontrol"	+
Normative referencer	Intet anført	Afsnit 2 Reference til ældre standarder vedrørende statistisk fortolkning, og prøvetagning – behov for opdatering	
Definitioner	Afsnit 2 Stikprøve: ..prøver, hvor hele prøvevolumenet er udtaget på én gang Blandingsprøve:..Prøve opnået ved sammenblanding af flere stikprøver Desuden er følgende defineret: Tipsproportional prøve Flowproportional prøve	Afsnit 3 Stikprøve: ... prøve udtaget tilfældigt (med hensyn til tid og/eller sted) fra en vandmængde) Blandingsprøve:..to eller flere prøver eller delprøver, blandet i hensigtsmæssige og kendte forhold (enten diskret eller kontinuert), fra hvilket middelværdien af en ønsket karakteristika kan fås. Delmængderne er sædvanligvis baseret på tids- eller flowproportionale målinger. Desuden er følgende defineret: Prøvetagningssslange Prøvetagningspunkt Tidsvægtet og flowvægtet prøveudtagning er defineret i 5.3.1.2 (se senere)	Definitionerne af stikprøve og blandingsprøve er mere præcise i DS ISO 5667-10 end i DS 203
Udstyr	Afsnit 3	Afsnit 4	ISO 5667-10 stiller

	Afsnit 3.1.1 <i>Manuelt udstyr:</i> Øse af plast el. lign. – vol.> 100 ml. Kendt volumen ved udtagning af blandingsprøver.	Afsnit 4.2.1 <i>Manuelt udstyr:</i> Øse af plast el. lign. – vol.> 100 ml. Kendt volumen ved udtagning af blandingsprøver (Krav præcision ± 5 %) Ruttner eller Kemmerer udstyr Krav til materiale Krav til rengøring	krav til præcision af udtagning af stikprøve
	Afsnit 3.1.2 <i>Automatisk udstyr:</i> Nævner forskellige principper Krav/anbefalinger til udstyr: Mulighed for tids- og flowprop. prøve. Mulighed for fraktioneret prøvetagning. Krav (specifikt vurderet): Sugehastighed min. 0,5 m/s. Mulighed for opbevaring ved 0 – 4 °C under prøvetagning. Mulighed for tilsætning af konserveringsmidler før eller under prøvetagning. Enkeltprøveinterval justerbart mellem 5 min. og 1 time. Minimum af bevægelige dele. Minimal berøring med prøve. Korrosionsresistens. Beskyttelse af el. dele Let at betjene og vedligeholde. Min. 6 mm intern slange diameter Mulighed for automatisk rens før ny prøve. Nøjagtighed af delprøvevolumen kendt og indenfor ±5 % Variation på udtaget enkeltprøve vol. < 5%. Nem montering af opsamlingsbeholder. Nem rengøring af opsamlingsbeholder.	Afsnit 4.2.2 <i>Automatisk udstyr:</i> Nævner forskellige principper Krav/anbefalinger til udstyr: Mulighed for tids- og flowprop. prøve Mulighed for fraktioneret prøvetagning. Krav (specifikt vurderet): Sugehastighed min. 0,5 m/s Mulighed for opbevaring ved 0 – 4 °C under prøvetagning. Mulighed for tilsætning af konserveringsmidler før eller under prøvetagning Enkeltprøveinterval justerbart mellem 5 min. og 1 time. Tilstrækkelig løftehøjde Solid konstruktion. Minimal berøring med prøve. Korrosionsresistens. Beskyttelse af el. dele Let at betjene og vedligeholde. Min. 9 mm intern slange diameter Mulighed for rens før ny prøve Nøjagtighed af delprøvevolumen kendt og indenfor ±5 % Variation på udtaget enkeltprøve vol. < 5% Nem og sikker udskiftning af slanger. Bærbart prøvetagningsudstyr bør være letvægt, beskyttet mod slag, vandresistent. Mulighed for prøveudtagning uden tilsyn i flere dage. Mulighed for udtagning	ISO 5667-10 lægger vægt på løftehøjde (uden direkte krav) og anbefaler sugeslange med diameter > 9 mm, (DS 203 - > 6 mm)

		fra strømme under tryk.	
	Afsnit 3.2 <i>Udstyr til in-situ målinger</i> <i>Flowmåleudstyr (Måleprincipper anført)</i> Krav om præcision og nøjagtighed bedre end 5 % for flowmåleudstyr <i>Temperaturmåleudstyr (Princip)</i> Nøjagtighed bedre end 0,5 °C	ingen krav	DS 203 angiver en liste over 4 mulige principper for kontinuerte målinger, men stiller ikke krav til de enkelte principper.
	Afsnit 3.3 <i>Prøveflasker</i> <i>Generelle anbefalinger vedrørende:</i> Materiale Rengøring Volumen	Afsnit 4.1 Liste over faktorer vedrørende flaskevalg med indflydelse på kvaliteten af prøvemateriale Der henvises i øvrigt til ISO 5667-2 og 3 for detaljeret information	
	Afsnit 4.5 <i>Konservering</i> Generelle forhold om opbevaring, transport og konservering. Tabel angiver konservering for en række parametre (Vejledende status, ej ajourført siden 1980)	Afsnit 5.4 (Konservering, transport og opbevaring) Generelle anbefalinger samt Henvisning til specifikke krav i ISO 5667-3 - Normative referencer – afsnit 2)	+
Prøvetagningssted	Afsnit 4.1 Kort beskrevet. Advarsel om render med lav hastighed og begroning. Anbefaling af prøvetagning efter målerende eller et måleoverfald	Afsnit 5.1 Kort generel beskrivelse. Anbefaling om forudgående verifikation af prøvetagningssted. Herudover henvisning til ISO 5667-1 for planlægning af prøvetagningsprogram. Specifik anbefaling til afløbssystemer og kanaler: Rengøring af prøvetagningssted Prøvetagning fra turbulent flow. Prøvetagning en tredjedel af dybden under overfladen af vandet. Specifik anbefaling for renseanlæg: Repræsentativitet Heterogenitet Temperaturvariation Kvalitativ prøvetagning: Prøvetagning af skumlag	ISO 5667-10 mere udførlig beskrivelse af forhold til iagttagelse ved tilrettelæggelse af prøvetagning
Frekvens og prøvetagningsperiode	intet	Afsnit 5.2 <i>Antal prøver:</i> Generelle forhold, derud over	+

		henvisning til statistiske vejledninger <i>Tidspunkter for prøveudtagning</i> Generelle forhold om variationer i spildevandsstrømmen <i>Varighed af prøvetagning</i> 1. Formål med prøvetagningen 2. 2 stabiliteten af parametre	
Prøvetype valg	Afsnit 4.2 Nævner punkter, der skal overvejes ved valg af prøvetype, men ingen anvisning om, hvordan valget foretages	Afsnit 5.3 <i>5.3.1.1 Stikprøver</i> Anfører, at stikprøver er relevante 1) når formålet er at dokumentere overholde af krav der ikke relateres til gennemsnitsudledning eller 2) for parametre, hvor der er problemer med holdbarhed eller 3) for parametre, hvor hele prøvevolumen tages i arbejde <i>5.3.1.2 Blandingsprøver</i> Definerer tids-vægtede og volumen- vægtede blandingsprøver. Anbefaler, at hver af enkeltprøverne har et volumen > 50 ml, gerne 200 – 300 ml. <i>5.3.2 Kontinueret måling</i> Omtaler måling direkte i spildevandsstrømmen eller i en loop med elektroder eller automatisk måleudstyr.	ISO 5667-10 stiller krav til min. delprøvevolumen på 50 ml.
In-situ målinger	Afsnit 4.3 Fremhæver in-situ måling af temperatur, bundfældeligt stof og pH	Intet anført	
Prøvetagning	Afsnit 4.4 Generelle forhold omkring kontrol af prøvetagningsudstyr før og efter prøvetagning, køling af prøver under prøvetagning.	Intet anført	
Sikkerhed	Afsnit 6 (Kommentarer) Nævner forhold som opmærksomhed skal henledes på: - Hygiejne - Eksplodingsfare - Forgiftningsfare - Kvælningsfare - Nedstyrning og	Afsnit 6 Advarsler vedrørende f.eks. udvikling af eksplosive gasser, toksiske gasser, patogene organismer, fald og drukneulykker, løse genstande. Kontrolforanstaltninger til at afværge ulykker	

	Henviser i øvrigt til gældende regler for arbejde i kloakker og på rensningsanlæg		
Prøve-identifikation og rapport	Afsnit 5 Stiller krav til informationer, der skal være indeholdt i en prøvetagningsrapport.	Afsnit 7 Stiller krav til informationer, der skal være indeholdt i en prøvetagningsrapport. Et eksempel på prøvetagningsrapport er anført normativt annek	+

I det følgende gennemgås med udgangspunkt i Tabel 1 de væsentligste forskelle på de to standarder.

Omfang

DS 203 er udgivet i 1982, mens DS 5667-10 er udgivet 10 år senere i 1992. Forskellene på standarderne afspejler sandsynligvis i en vis grad den større erfaring, der er opnået i de mellemliggende år. Anvendelsesområdet for DS 203 er begrænset til kommunalt spildevand til kemisk analyse. DS ISO 5667-10 medtager også industrielt vand og beskæftiger sig mindre med den efterfølgende analyse. Begge standarder omfatter stikprøvetagning og automatisk prøvetagning med fremstilling af blandingsprøver udtaget over en fastsat periode, hvor definitionerne i DS ISO 5667-10 er mest præcise.

Tekniske krav

DS ISO 5667-10 stiller krav om en slangediameter på 9 mm, frem for 6 mm, som fremgår af DS 203. Anvendelse af 9 mm slange (intern diameter) kan forbedre repræsentativiteten ved udtagning af især prøver med partikulært materiale, samtidig er der mindre mulighed for tilstopning af slangen under prøveudtagningen. Sugehastigheden skal i begge standarder være 0,5 m/s. ISO 5667-10 anfører til forskel fra DS 203 problemstillingen omkring løftehøjde, men stiller ingen krav til løftehøjde. I teknisk anvisning for punktkilder /6/ anføres, at automatisk prøvetagningsudstyr skal kunne klare en løftehøjde på 4 – 7 m og anbefaler at udstyret kan klare en løftehøjde på 1 – 3 m.

Enkeltprøveintervallet (tidsrum mellem hver delprøveudtagning) skal i begge standarder kunne indstilles til mellem 5 min. og 1 time, men giver ingen anbefalinger vedrørende valg af interval. Teknisk anvisning anbefaler, at der ved både tids- og flowproportionale prøver udtages delprøver med maksimalt 20 minutter mellem hver delprøve, så vidt muligt 10 – 12 minutter.

ISO 5667-10 stiller krav om at hver delprøve er min 50 ml (afsnit 5.3). Der stilles ingen krav til min. volumen i DS 203. Krav til nøjagtighed og præcision ved udtagning af delprøvevolumen er enslydende i de to standarder.

DS 203 stiller i afsnit 4.4 krav om kontrol af udstyr før og efter anvendelsen af udstyret. Dette er ikke nævnt i DS 5667-10. Ud over at kontrollere udstyret generelt i forhold til udstyrskrav i DS 203 kan der kun foretages kontrol af sugehastighed, med mindre brugeren har defineret krav til udstyret, der ligger ud over kravene i DS 203. Der er et behov for at kontrolkravene indføres i DS 5667-10.

Samlet set stiller DS ISO 5667-10 flere tekniske krav til prøvetagningsapparatet (krav til delprøvevolumen, og overvejelser omkring udstyrets løftehøjde) end DS 203.

"Ekstra" udstyr

DS 203 lister en række udstyr til flowmåling temperaturmåleudstyr, men beskriver ikke tekniske krav til disse udstyr, ud over krav til præcision for målingerne. DS 5667-10 anfører ingen krav til flowmåleudstyr.

Impulser fra flowmåleudstyret styrer prøvetagningen, når det gælder flow-proportionale prøver. Kvaliteten af prøvetagningen er således afhængig af kvaliteten af flowmålingen. Flowmålingen kan imidlertid opfattes som en separat måling, der skal kontrolleres separat. I praksis stilles ved akkreditering af flow-proportional udtagning af spildevand krav om sporbarhed for flowmåling.

Krav til rapportering

Der er ikke store forskelle i krav til rapportudarbejdelse i DS 203 og DS ISO 5667-10. Anneks A (normativ) i DS ISO 5667-10 giver et eksempel på en prøvetagningsrapport. Denne rapport lever imidlertid ikke op til almindelig dokumentationspraksis i forhold til f.eks. krav til akkreditering. Eksempelvis kan efterlyses specifikke krav om dokumentation af udstyrets funktion før og efter prøvetagning. Rapporteksemplet bør revideres ved først mulige revision af standarden.

3 Sammenfatning og anbefaling

I bekendtgørelse 637 /3/ Bilag 3 stilles for prøveudtagning af spildevand krav om anvendelse af DS 203:1982 /1/. DS 203 er imidlertid udgået som en Dansk Standard og erstattet af DS ISO 5667-10:2004 /2/. Nærværende rapport indeholder en sammenligning af de to standarder og en vurdering af hvilken standard, der kan/bør henvises til ved en revision af bekendtgørelse 637.

Begge nævnte standarder bærer præg af at være vejledninger. DS 203 bærer især præg af at være en standard, der ikke er vedligeholdt i forhold til udviklingen indenfor prøvetagningsudstyr siden udgivelsen i 1982. Med undtagelse af et afsnit i DS 203 omkring anvendelse af udstyr til måling af flow, stilles der ikke tekniske krav i DS 203, der ikke også er omfattet af DS ISO 5667-10.

DS ISO 5667-10 gælder for prøveudtagning af industrielt vand såvel som kommunalt spildevand, hvor DS 203 kun omfatter kommunalt spildevand. DS ISO 5667-10 tager ikke stilling til anvendelse af prøverne efter prøvetagning, hvorimod DS 203 specifikt omfatter prøvetagning til kemisk analyse.

DS ISO 5667-10 stiller flere tekniske krav til udstyrets funktion end DS 203. Ved førstkomende revision af DS ISO 5667-10 bør der dog yderligere indføres krav til kontrol af løftehøjde og overvejelser om maksimal tidsinterval mellem delprøveudtagning.

Der er krav om funktionskontrol før og efter anvendelse af udstyret i DS 203 (men kun få krav til funktionen). Dette mangler i DS ISO 5667-10. Der stilles krav til dokumentation af prøvetagningen i begge standarder, men dokumentationskravene bør udbygges.

Samlet set anbefales, at der henvises til DS ISO 5667-10 i den reviderede bekendtgørelse for prøvetagning af spildevand. Samtidig anbefales, at der fra dansk side ved førstkomende 5 års granskning af standarden stilles forslag til revision af standarden på konkrete punkter.

4 Referencer

1. DS 203:1982. Vandundersøgelse. Prøvetagning af spildevand til kemisk analyse. Teknisk vejledning. 1. udg.
2. DS ISO 5667-10:2004. Vandundersøgelse – Prøvetagning – Del 10: Vejledning om prøvetagning af spildevand (Eng: Water quality – Sampling – Part 10: Guidance on sampling of waste waters)
3. Miljø- og energiministeriets bekendtgørelse 637 af 30 juni 1997. Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.
4. Miljøstyrelsens vejledning nr. 6 1994 om tilslutning af industrispildevand til kommunale spildevandsanlæg.
5. Vejledning nr. 11 2002. Vejledning om tilslutning af industrispildevand til offentlige spildevandsanlæg.
6. Miljøstyrelsen, 1999a: Teknisk anvisning for punktkilder, Version 2.
7. Nordisk Ministerråd, 1995b: Prøvetagning og flowmåling af spildevand. TemaNord 1995:515.