

Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder

**- Suspenderede stoffers tørstof og
glødetab**

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder

- Suspenderede stoffers tørstof og glødetab

Strandesplanaden 110
DK-2665 Vallengbæk Strand,
Danmark

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

Juni 2004

Klient Miljøstyrelsen		Klientens repræsentant Lis Morthorst Munk			
Projekt Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder - Suspenderede stoffers tørstof og glødetab		Projekt Nr. 20089-12			
Forfattere Kirsten Jebjerg Andersen		Dato Juni 2004			
		Godkendt af			
	Endelig rapport	KJA			
	Udkast til rapport	KJA	UOL	UOL	
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato
Nøgleord DS metoder, suspenderet stof, suspenderede stoffers tørstof, suspenderede stoffers glødetab, EN metoder		Klassifikation ☒ Åben ☐ Intern ☐ Tilhører klienten			
Distribution					Antal kopier
Miljøstyrelsen					5
Referencelaboratoriets styringsgruppe					10
Eurofins A/S					1

Indholdsfortegnelse

1	Baggrund	2
2	Beskrivelse af standarder for suspenderede stoffers tørstof og glødetab.....	3
3	Konsekvenser ved metodevalg	5
4	Analysekvalitet	6
5	Konklusioner og anbefalinger	7
6	Referencer.....	8

1 Baggrund

Nærværende rapport indeholder en vurdering af valg af metode for bestemmelse af suspenderede stoffers tørstof (og glødetab). Vurderingen er aktuelt i forbindelse med kommende revision af Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger (herefter benævnt bekendtgørelsen), da der siden dennes ikrafttræden er udarbejdet en EN-standard for bestemmelse af suspenderede stoffers tørstof.

2 Beskrivelse af standarder for suspenderede stoffers tørstof og glødetab

Indholdet i vandige prøver af suspenderede stoffers tørstof bestemmes ved at et kendt prøvevolumen filtreres gennem et glasfiberfilter, der siden tørres og vejes. Bestemmelse af suspenderede stoffers glødetab foretages ved at det tørrede filter glødes og den tilbageværende rest bestemmes med vejning. Suspenderede stoffers tørstof henholdsvis glødetab beregnes herud fra.

DS 207:1985 er ophævet som officiel Dansk Standard for bestemmelse af suspenderet stof i vand (spildevand). Standarden er erstattet af en fælleseuropæisk standard DS/EN 872:1997. Denne er i øjeblikket til revision og forventes på baggrund af høringssvarene snarligt at blive erstattet af en revideret udgave (DS/EN 872:200X).

Der redegøres i det følgende for forskellene på de to standarder DS 207:1985 og DS/EN 872: 1997, idet ændringerne, som forventes at blive indført i kommende reviderede udgave omtales i den udstrækning informationer herom har kunnet indhentes. DS 207:1985 er udarbejdet i et nordisk INSTA samarbejde omkring 1980. DS/EN 872 er nogle år senere blevet til på et nordisk initiativ og er udarbejdet på baggrund af DS 207:1985. Derfor er der stor lighed mellem standarderne. Metodebeskrivelsen i DS/EN 872:1997 er mere omfattende og gennemført end den er i DS 207:1985.

Væsentlige metodemæssige forskelle på standarderne er:

1. **Anvendelsesområde.** DS 207:1985 beskriver foruden bestemmelse af tørstof også bestemmelse af glødetab. DS/EN 872:1997 omfatter udelukkende tørstof. DS 207:1985 er trukket tilbage som officiel Dansk Standard, men der er ikke udgivet en international standard til glødetab som erstatning. DS 207:1985 omfatter bestemmelser i spildevand, hvorimod DS/EN 872:1997 omfatter råvand og spildevand og er dermed bredere i anvendelsesområdet.
2. **Detektionsgrænse.** Mindste resultatangivelse er i DS 207:1985 angivet som 5 mg/L for suspenderede stoffers tørstof og i DS/EN 872:1997 er angivet 2 mg/L.
3. **Filterspecifikationer.** I DS 207:1985 er der krav om anvendelse af et specifikt filter angivet ved fabrikat (Whatman GF/A cirkulært glasfiberfilter). I DS/EN 872:1997 stilles derimod krav til kontrol af genfinding (for filtrering) ved filtrering af en referencesuspension af mikrokrySTALLinsk cellulose til tyndtlagskromatografi (eller tilsvarende). Ved anvendelse af dette er det i et tidligere forsøg fundet, at batch af Whatman GF/A glasfiberfiltre overholder kravene i DS/EN 872:1997. Denne standard giver mulighed for at andre fabrikater af glasfiberfiltre kan anvendes, blot kravene til genfinding af mikrokrySTALLinsk cellulose er overholdt. I DS 207:1985 stilles ikke krav til kvalitetskontrol af filter ud over gennemførelse af en blindprøve. I DS 207:1985 stilles krav til diameter af filter. Dette er åbent i DS/EN 872:1997, bortset fra, at filtret skal passe i størrelse til anvendt apparatur. Her stilles til gengæld krav til, at filteret ikke må være tilsat bindemiddel og at vægttabet ved blindprøven ikke må overstige 0,017 mg/cm².

4. **Vask af filterrest.** Begge standarder beskriver, at filterresten skal vaskes med 2 gange 20 ml destilleret vand, idet disse portioner af vand først anvendes til at skylle henholdsvis måleglas og filtertragtens inderside. Men yderligere foreskriver DS/EN 872:1997 et krav om, at såfremt prøven indeholder mere end 1 g/L opløst stof (inddampningsrest), da skal filterresten skylles med yderligere 3 gange 50 ml destilleret vand. Dette er ikke en mulighed i DS 207:1985.

Ovennævnte forskel i angivne detektionsgrænser er næppe reel. Med undtagelse af specielle spildevandstyper er der ikke forventning om lavere detektionsgrænse for DS/EN 872 frem for DS 207.

Kravene til S_{Tmax} for suspenderede stoffers tørstof er i Bekendtgørelse nr. 637 henholdsvis 1,5 mg/L og 3 mg/L for fersk overfladevand til fremstilling af drikkevand og spildevand. En omregning af S_{Tmax} til et detektionsgrænse-krav er ikke umiddelbart muligt, idet S_{Tmax} omfatter standardafvigelse mellem batch og detektionsgrænseberegningen normalt refererer til indenfor batch standardafvigelse. De seneste præstationsprøvninger indikerer, at variationskoefficienterne inden for og mellem laboratorier (CV_r og CV_R) er af samme størrelsesorden for suspenderet stof. Med en antagelse om, at variationskoefficienterne inden for og mellem batch også er af samme størrelsesorden, da kan S_{Tmax} krav omsættes til krav til detektionsgrænse på henholdsvis 3 gange 1,5 mg/L = 5 mg/L og 3 gange 3 mg/L = 9 mg/L. Standarderne angiver at kunne overholde 5 mg/L, henholdsvis 2 mg/L og dermed tyder det på, at bekendtgørelsens krav kan overholdes.

De foreslåede ændringer af DS/EN 872:1997 omfatter efter høringsrunden i 2003 udelukkende redaktionelle ændringer samt ændringer af standardens betingelser i forhold til opbevaring af prøver, således at standarden bliver i overensstemmelse med DS/EN ISO 25567-3 vedrørende forbehandling af prøver.

Det er fra dansk side under revisionen foreslået, at det af standarden DS/EN 872:1997 klart skal fremgå, at filtret før filtrering skal fugtes med vand. Samme krav er gældende i en tilsvarende DIN standard. Ønsket fremkommer, da der er eksempler på, at der ved filtrering af stærkt salt- eller sukkerholdige opløsninger (stort indhold af opløste stoffer) dannes et lag af krystaller mellem filter og filterholder. Dette medbestemmes som suspenderet stof i analysen.

3 Konsekvenser ved metodevalg

I Bekendtgørelse nr. 637 af 30 juni 1997 er anvendelse af DS 207:1985 anført ved kontrol af indhold af suspenderede stoffers tørstof i fersk overfladevand til fremstilling af drikkevand, kontrol af urenset og rensset spildevand samt overvågning af fersk overfladevand. I sidstnævnte tilfælde stilles der krav til både suspenderede stoffers tørstof og glødetab.

Fersk overfladevand til fremstilling af drikkevand (Bek. 637 bilag 1.3):

Bekendtgørelsen nr. 637 stiller kvalitetskrav til måling af suspenderede stoffers tørstof og anviser DS 207:1985. Det anbefales at ændre kravet, således at der i stedet refereres til DS/EN 872:1997. Der er for fersk overfladevand til fremstilling af drikkevand (råvand) ikke tekniske eller kvalitetsmæssige begrundelser for at opretholde krav om anvendelse af DS 207:1985.

Renset og urenset spildevand (Bek. 637 bilag 1.6 og 1.7):

Bekendtgørelsen nr. 637 stiller kvalitetskrav til måling af suspenderede stoffers tørstof og anviser DS 207:1985.

For visse typer af spildevand vil forskellen i standarderne vedrørende vaskeproceduren af filterresten give anledning til forskellige resultater. Dette er f.eks. tilfældet for prøver af spildevand fra levnedsmiddelindustrien, hvor høje koncentrationer af opløst stof kan give anledning til udfældninger på filterret under filtreringen og den efterfølgende tørring. Koncentrationen af suspenderede stoffers tørstof vil i disse tilfælde give et for højt resultat. Resultaterne er ikke blot udtryk for de suspenderede stoffer i prøven, men en del af de opløste stoffer i prøven er medregnet. Den begrænsede skylning (2 gange 20 ml vand) af filterresten, der foreskrives i DS 207:1985 vil fjerne de opløste stoffer i en vis grad, men i DS/EN 872:1997 foreskrives en yderligere filtrering (skylning med 3 gange 50 ml vand) for at minimere bidrag fra udfældet stof på den tørrede filterrest. For analyse af suspenderede stoffers tørstof i disse prøvetyper er DS 207:1985 mindre egnet.

DS 207:1985 foreskriver et specifikt filterfabrikat, mens DS/EN 872:1997 stiller krav til filterkvalitet. Det i DS 207:1985 foreskrevne filter er vist at overholde kravene i DS/EN 872:1997. Det kan teoretisk set ikke udelukkes, at det bredere filtervalg i DS/EN 872:1997 kan give anledning til større variation i bestemmelsen af suspenderede stoffers tørstof. Men kravet om kontrol af genfindingen med det specifikt anvendte filter, som er indført i DS/EN 872:1997, antages at være en tilstrækkelig kontrol heraf.

Overvågning af fersk overfladevand (Bek. 637 bilag 1.15):

Bekendtgørelsen 637 stiller kvalitetskrav til måling af både suspenderede stoffers tørstof og suspenderede stoffers glødetab og anviser DS 207:1985. Da sidstnævnte parameter ikke er omfattet af DS/EN 872:1997 anbefales, at dette krav foreløbig opretholdes. Det vurderes at være uhensigtsmæssigt at kræve anvendelse af 2 forskellige standarder for disse parametre. For måling af fersk overfladevand er der ikke tekniske forskelle på de to standarden, med undtagelse af et restriktivt krav til anvendelse af et bestemt fabrikat af filtre i DS 207:1985.

4 Analysekvalitet

For præstationsprøvninger afholdt i perioden 1990 – 2001 viser resultaterne, at krav til analysekvalitet, som specificeret i Bekendtgørelse nr. 637, er overholdt i præstationsprøvninger afholdt 2000 og 2001. Der er ikke foretaget en sammenstilling for de allerseneste præstationsprøvninger, men et check af 2 præstationsprøvninger af spildevand SPIL-1 (2004-3) og SPIL-1 (2003-9), samt én præstationsprøvning af ferskvand FRESH-4 (2003-2) indikerer, at kvaliteten stadig overholder kravene.

Ved de seneste præstationsprøvninger i 2003 og 2004 af spildevand og ferskvand er der et stort antal laboratorier, der anvender DS/EN 872 og som derfor må formodes allerede at anvende standarden i praksis:

	DS 207	DS/EN 872
SPIL-1 (2003-9)	22	21
SPIL-1 (2004-3)	12	24
FRESH-4 (2003-2)	8	6

En statistisk sammenligning af resultaterne opnået med anvendelse af de to metoder viser, at i SPIL-1(2004-3) er opnået samme middelværdi, men en signifikant større standardafvigelse for DS/EN 872 ($S_R = 5,7$ mg/L) end anvendelse af DS 207 ($S_R = 1,2$ mg/L). For de øvrige præstationsprøvninger (spildevand og ferskvand) er opnået samme middelværdi og samme spredning. Den øgede standardafvigelse for DS/EN 872 i førstnævnte præstationsprøvning kan skyldes en kombination af en vanskelig matrice samt laboratorier, der endnu ikke har færdigindkørt standarden.

5 Konklusioner og anbefalinger

For overvågning af fersk overfladevand anbefales, at krav til metodevalg i Bekendtgørelse nr. 637 opretholdes. Denne anbefaling er primært begrundet i, at DS 207:1985 indeholder begge parametre suspenderede stoffers tørstof og glødetab, hvilket ikke er tilfældet med den alternative metode DS/EN 872:1997. Ved analyse af denne prøvetype vurderes der ikke at være betydende tekniske eller kvalitetsmæssige (præcision og nøjagtighed) forskelle på standarderne med hensyn til suspenderede stoffers tørstof.

For kontrol af fersk overfladevand til fremstilling af drikkevand anbefales, at metoden i Bekendtgørelse nr. 637 ændres til DS/EN 872:1997, der i modsætning til DS 207:1985 indeholder prøvetypen råvand. Det vurderes som ovenfor, at der ikke er væsentlige tekniske forskelle på de to standarder med hensyn til ferskvandsprøver. Der forventes derfor heller ikke ændring af analysekvaliteten (præcision og nøjagtighed) som følge af en ændring af metoden i bekendtgørelsen.

For rensat og urensat spildevand anbefales, at metoden i Bekendtgørelse nr. 637 ændres til DS/EN 872:1997. Herved opnås, at metoden også vil være velegnet til prøver med høje indhold af opløste stoffer, i modsætning til DS 207:1985. Det vurderes, at der for spildevand med et højt indhold af opløste stoffer kan opnås mere retvisende resultater ved ændring af bekendtgørelsen. For spildevand uden større indhold af opløste stoffer forventes ikke ændring i analysekvaliteten (præcision og nøjagtighed) ved ændring af metoden i bekendtgørelsen.

6 Referencer

1. DS/EN 872: 1997. Vandundersøgelser. Bestemmelse af mængden af suspenderet stof. Metode med filtrering gennem glasfiberfilter
2. PrEN 872 June 2002. Water quality – Determination of suspended solids – Methods by filtration through glass fibre filters + report on the enquiry of CEN members on draft European Standards prEN 872 REVIEW – 2004-01-29