

**Betydning af erstatning af DS metoder
med EN metoder
- Total nitrogen i vandige prøver**

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder

- Total nitrogen i vandige prøver

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 - Total nitrogen i vandige prøver		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, EN metoder, total nitrogen, oxiderende oplukning med peroxodisulfat		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 bestemmelse af total nitrogen i vand efter oxidation med peroxodisulfat	3
3	Analysekvalitet og konsekvenser ved metodevalg	5
4	Konklusioner og anbefalinger	6
5	Referencer.....	7

1 Baggrund

Nærværende rapport indeholder en vurdering af valg af metode for bestemmelse af nitrogenindhold i vand ved oxiderende oplukning med peroxodisulfat. Vurderingen er aktuelt i forbindelse med kommende revision af Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr. 637 (herefter benævnt bekendtgørelsen) om kvalitetskrav til miljømålinger, da der siden dennes ikrafttræden er udarbejdet en EN-standard for bestemmelse af nitrogenindhold i vand (efter oxidation med peroxodisulfat).

Notatet omhandler udelukkende forskelle og ligheder ved anvendelse af to standarder, der benytter sig af det samme princip.

Parameteren "nitrogenindhold ved peroxodisulfat" betegnes oftest som total nitrogen og forkortes TN. Det er ikke alle organiske nitrogenforbindelser, der kvantitativt omdannes til nitrat ved den kemiske oxidation, hvilket er begrundelsen for, at et metodekrav til oxidationen er relevant for parameteren.

2 Beskrivelse af standarder for bestemmelse af total nitrogen i vand efter oxidation med peroxodisulfat

De to standarder, der kan sammenlignes er:

- DS 221:1975 Vandundersøgelse. Bestemmelse af indhold efter oxidation med peroxodisulfat
- DS/EN ISO 11905-1:1997. Vandundersøgelse – Bestemmelse af nitrogen.

Begge disse standarder benytter som første trin i bestemmelsen oxiderende oplukning med peroxodisulfat for omdannelse af uorganiske og organiske nitrogenforbindelser til nitrat. Oxidationen foregår i alkalisk miljø ved kogning i lukket beholder under tryk.

Princippet for den videre reduktion af nitrat til nitrit ved hjælp af en cadmiumkolonne og derefter for slutbestemmelsen af nitrit ved spektrofotometri er også ens, hvorimod der er forskel på den tekniske gennemførelse af disse sidste 2 trin.

Nitritindholdet i opløsningen bestemmes spektrofotometrisk efter at nitrit i stærk sur opløsning reagerer med sulfanilamid til en diazoforbindelse, som kobles sammen med N-1-naphtyl ethylendiamin til et azofarvestof, hvis absorbans måles ved 545 nm.

Væsentlige metodemæssige forskelle på standarderne er:

- 1. Anvendelsesområde.** Metoderne kan anvendes til bestemmelse af total nitrogen i naturligt ferskvand, havvand, drikkevand, overfladevand og rensat spildevand. DS/EN ISO 11905-1:1997 anfører, at metoden kun kan anvendes til analyse af rå spildevand, hvis indholdet af organisk stof er mindre end 120 mg/L O₂ eller 40 mg/L C, målt ved henholdsvis COD og TOC. DS 221 anfører under anvendelsesområdet, at høje indhold af organisk materiale kan give anledning til interferens, men anfører ingen grænser for indhold af organisk materiale.
- 2. Detektionsgrænse.** Med den maksimale mængde prøve i arbejde (50 ml), som anført i DS/EN ISO 11905-1:1997, er måleområdet 0,02 – 5 mg/L N. Koncentrationsområdet for DS 221 angives til 0,01 – 1,2 mg/L (prøvevolumen 20 ml). Nedre måleområde er yderligere afhængig af valg af måleprincip.
- 3. Oxidationsbetingelser.** Der anvendes samme oxidationsprincip, men metoderne er ikke identiske. DS/EN 11905-1 sikrer formodentlig en bedre fastholdelse af basiske betingelser i opløsningen, idet der tilsættes borsyre til oxidationsopløsningen. En sammenstilling af betingelserne under oxidationen fremgår af nedenstående tabel

DS 221 (20 ml prøve)	DS/EN 11905-1 (omregnet til oxidationsbetingelser per 20 ml prøve)
0,1 g K ₂ S ₂ O ₈ 0,05 g NaOH 10 ml vand	0,2 g K ₂ S ₂ O ₈ 0,12 g borsyre 0,2 g NaOH 4 ml vand

Indholdet af organisk materiale må ikke overstige svarende 40 mg/L C (bestemt ved TOC) i prøveopløsningen, men derudover kan DS/EN 11905-1 anvendes til oxidation af prøver med indhold op til 5 mg/L N. DS 221 stiller ikke krav til indhold af organisk materiale i prøveopløsningen (nævner dog, at der kan være et problem), men kan kun anvendes op til et indhold op til 1,2 mg/L N, før der skal ske fortynding af prøven. Begge standarder forsøger således at sikre et overskud af oxidationsreagens i prøveopløsningen.

Det skal bemærkes, at DS/EN 11905-1 indeholder krav om, at COD eller TOC indhold i prøven skal fremgå af analyserapporten. Der er ikke krav til anvendelse af specifik metode for bestemmelse af disse parametre.

4. **Kontrol af oxidationen.** Kontrol af de fysiske oxidationsbetingelser foretages i DS/EN ISO 11905-1 ved destruktion af en prøve med kendt indhold af nitrogen (i form af glycin). Derved sker ikke en kontrol af oxidationsgraden for aktuelle organiske nitrogenforbindelser i prøver, men udelukkende en kontrol af opvarmningen og tilsætningen af oxidationsopløsning. En tilsvarende kontrol findes ikke i DS 221.
5. **Reduktion af dannet nitrat til nitrit og bestemmelse af nitrit.** En væsentlig forskel på de to standarder er, at DS 221 beskriver anvendelse af amalgameret cadmium i kolonnen. DS/EN ISO 11905-1 beskriver anvendelse af kobberbelagt cadmium i kolonnen. Udskiftningen af kviksølv med kobber er miljømæssigt og arbejdsmiljømæssigt en forbedring.

Beskrivelsen i den normative del af DS/EN ISO 11905-1 er en autoanalyser metode (continuous flow) med indskud af en reduktionskolonne, en blandingskolonne og en celle til måling af absorbans ved 540 nm. I DS 221 er beskrevet en tilsvarende manuel metode til reduktion af nitrat og bestemmelse af dannet nitrit. Reaktionsprincipperne er de samme.

Anneks C i DS/EN ISO 11905-1 indeholder en oversigt over andre metoder for reduktion af nitrat og bestemmelse af nitrit, der kan anvendes. Anneks C har informativ karakter i modsætning til metoden i den normative del af standarden. Det anføres, at andre metoder for bestemmelse af indhold af total nitrogen i den destruerede prøve kan anvendes, blot skal det af laboratoriet dokumenteres, at der kan opnås tilsvarende eller bedre kvalitet end kvalitetsparametrene beskrevet i standardens Anneks A1.

3 Analysekvalitet og konsekvenser ved metodevalg

Bekendtgørelse nr. 637 har krav til anvendelse af DS 221:1975 ved analyse for indhold af total nitrogen ved lossepladssperkolat, salt overfladevand, urensset spildevand, rensset spildevand, overvågning af jordvand, drænvand mv., overvågning af fersk overfladevand, samt overvågning af salt overfladevand.

En del danske laboratorier foretager allerede nu analyse af total nitrogen under anvendelse af DS/EN ISO 11905-1. Således angav 6 henholdsvis 5 af laboratorierne, der deltog i præstationsprøvninger af spildevand: SPIL-2 (2003-1) og SPIL-2 (2003-10), at analyserne var foretaget ved DS/EN ISO 11905-1. Antallet af laboratorier, der angav, at der blev anvendt DS 221, som er foreskrevet i Bekendtgørelse 637, var henholdsvis 9 og 8. Der er foretaget en statistisk sammenligning af resultaterne opnået med anvendelse af de to metoder i ovennævnte præstationsprøvninger. Der har ikke kunnet påvises forskel i analysekvalitet for de to metoder.

Kravene til analysekvalitet for total nitrogen overholdes i øvrigt i alle prøvetyper for alle nyere præstationsprøvninger indtil 2001 /3/. Koncentrationerne i prøveemner af biologisk rensset spildevand samt fersk overfladevand har i præstationsprøvningerne dog været for høje til at muliggøre vurdering af krav relateret til S_{Tmax} , da kontrol heraf kun er muligt i prøver med et indhold på indtil 15 gange S_{Tmax} .

4 Konklusioner og anbefalinger

Opretholdelse af metodekrav vedrørende oxidationens gennemførelse for bestemmelse af total nitrogen anbefales, da oxidationen ikke påregnes at oxidere alle organiske stoffer 100 %.

Det anbefales endvidere, at der ved ændring af bekendtgørelse nr. 637 foretages en ændring af henvisning vedrørende metode for bestemmelse af total nitrogen og at der refereres til DS/EN ISO 11905-1:1997.

Der er ikke argumenter for at opretholde henvisningen til DS 221, der i princippet standardiseringsmæssigt er erstattet af DS/EN ISO 11905-1. DS 221 indeholder en mindre præcis metodebeskrivelse, da den er af ældre dato. Foreskrevet anvendelse af amalgameret cadmium i kolonnematerialet i DS 221 er miljø- og arbejdsmiljømæssigt uacceptabel.

Der har ikke kunnet påvises forskel i analysekvalitet (præcision og nøjagtighed) ved anvendelse af DS 221 frem for DS/EN ISO 11905-1.

5 Referencer

1. DS/EN ISO 11905-1:1997. Vandundersøgelse. Nitrogen – Del 1: Oxiderende oplukning med peroxodisulfat
2. DS 221:1975. Vandundersøgelse. Bestemmelse af nitrogenindhold efter oxidation med peroxodisulfat.
3. Rådgivning ved revision af Bekendtgørelse nr. 637. Sammenstilling af analysekvalitet fra præstationsprøvninger 1990 – 2001. Teknisk notat, marts 2002.