

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

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder

- Total phosphor 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

Oktober 2004

Klient Miljøstyrelsen	Klientens repræsentant Lis Morthorst Munk
------------------------------	--

Projekt Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder - Total phosphor i vandige prøver	Projekt Nr. 20089-12
--	-----------------------------

Forfattere Kirsten Jebjerg Andersen	Dato Oktober 2004
	Godkendt af

	Endelig rapport	KJA			
	Udkast til rapport	KJA	UOL	UOL	
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato

Nøgleord DS metoder, EN metoder, total phosphor	Klassifikation ☒ Åben ☐ Intern ☐ Tilhører klienten
--	---

Distribution	Antal kopier
Miljøstyrelsen	5
Referencelaboratoriets styringsgruppe	10
Eurofins A/S	1

Lis Morthorst Munk

Ulla Lund

Indholdsfortegnelse

1	Baggrund	2
2	Beskrivelse af standarder for bestemmelse af total phosphor i vand.....	3
3	Analysekvalitet og konsekvenser ved metodevalg	6
4	Konklusioner og anbefalinger	7
5	Referencer.....	8

1 Baggrund

Nærværende rapport indeholder en vurdering af valg af metode for bestemmelse af det totale indhold af phosphor i vand. Vurderingen er aktuelt i forbindelse med revisionen af Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger.

I Bekendtgørelse nr. 637 af 30 juni 1997 er stillet kvalitetskrav til måling af total phosphor i forbindelse med kontrol af boringer, drikkevand, fersk overfladevand, lossepladsperskolat, salt overfladevand, rensset og urensset spildevand, samt ved overvågning af grundvand, jordvand og dræn, fersk overfladevand og salt overfladevand. I alle tilfælde foreskrives anvendelse af DS 292: 1985. Vandundersøgelse. Total phosphor – fotometrisk metode. Som supplement til kravene i bekendtgørelsen er af Referencelaboratoriet udarbejdet datablade for bestemmelse af total phosphor /4/. Databladenes krav til forbehandlingsmetode erstatter standardmetodernes krav om samme.

DS 292:1985 er udgået som Dansk Standard og erstattes af DS/EN ISO 6878:2004 "Vandundersøgelser. Bestemmelse af phosphor – ammoniummolybdat spektrometrisk metode". Der har fra 1997 eksisteret en europæisk standard DS/EN 1189:1997, der byggede på en tidligere udgave af ISO 6878. Denne har i praksis siden udgivelsen som en DS eksisteret sideløbende med DS 292:1985. Desværre er en del fejl i DS/EN 1189:1997 og derfor erstattes den med EN/ISO 6878:2004. DS/EN 1189:1997 svarer i øvrigt (med få undtagelser) i opbygning og principper til DS/EN 6878:2004.

2 Beskrivelse af standarder for bestemmelse af total phosphor

Nedenstående Tabel 1 tjener til at give et overblik over metoder til phosphor bestemmelse. Det fremgår af tabellen, at DS/EN ISO 6878:2004 - ud over bestemmelse af total phosphor - indeholder metoder til bestemmelse af orthophosphat fraktioner. De phosphorfraktioner, som kan bestemmes med en given analysemetode er ikke nødvendigvis identiske med kemisk mulige eller biologisk relevante former, men defineres ud fra de behandlingstrin prøven gennemgår.

Phosphor fraktioner	Behandlingstrin	Standard	Relation til metode datablade
Opløst orthophosphat	Filtrering Farveudvikling	DS/EN ISO 6878:2004, afsnit 4	Metodedatablad: Ferskvand fra søer, vandløb, kilder og kildebække, grundvand og marint vand
Opløst orthophosphat efter ekstraktion	Filtrering Farveudvikling Ekstraktion	DS/EN ISO 6878:2004, afsnit 5	
Opløst orthophosphat efter syring	Filtrering Svovlsyrekonservering Farveudvikling	DS 291:1985	
Orthophosphat efter syring	Svovlsyrekonservering Farveudvikling	DS 291:1985	
Opløst hydrolyserbar phosphat og orthophosphat	Filtrering Svovlsyretilsætning Kogning/autoklaving Farveudvikling	DS/EN ISO 6878:2004, afsnit 6	
Total opløst phosphor efter peroxodisulphat oxidation	Filtrering Svovlsyrekonservering Peroxdisulfattilsætning Kogning/autoklaving Farveudvikling	DS/EN ISO 6878:2004, afsnit 7 og DS 292	Metodedatablad: Grundvand: NOVANA
Total phosphor efter peroxodisulphat oxidation	Svovlsyrekonservering Peroxdisulfattilsætning Kogning/autoklaving Farveudvikling	DS/EN ISO 6878:2004, afsnit 7 og DS 292	Metodedatablad: Ferskvand fra søer, vandløb, kilder og kildebække, dambrugsvand, grundvand (ikke NOVANA), marint vand og spildevand
Total opløst phosphor efter saltpetersyre-svovlsyre destruktion	Filtrering Svovlsyrekonservering Svovlsyre-saltpetersyre tilsætning/kogning Farveudvikling	DS/EN ISO 6878:2004, afsnit 8	
Total phosphor efter saltpetersyre-svovlsyre destruktion	Svovlsyrekonservering Svovlsyre-saltpetersyre tilsætning/kogning Farveudvikling	DS/EN ISO 6878:2004 Afsnit 8	

Tabel 1: Oversigt over phosphorfraktioner, der bestemmes med henholdsvis DS/EN ISO 6878:2004, DS 291:1985 og DS 292:1985.

Total phosphor - fraktioner

Måleprincippet i DS 292:1985 og i DS/EN ISO 6878:2004 er baseret på en farverektion, som er specifik for orthophosphat ionen. For at få omdannet forskellige phosphorfraktioner til orthophosphat foretages en række forbehandling. Afhængig af forbehandlingen medbestemmes forskellige phosphorfraktioner.

DS 292:1985 omhandler bestemmelse af total phosphor i vand i koncentrationsområdet ca. 2 – 800 µg/L.

Phosphorindholdet bestemmes i enten den ufiltrerede prøve eller i filtrat efter filtrering gennem membranfilter med en porevidde på ca. 0.45 µm. Standarden indeholder derfor i princippet to forskellige phosphorfraktioner.

DS/EN ISO 6878:2004 indeholder fem afsnit, der hver især beskriver én phosphorfraktion:

Bestemmelse af orthophosphat, afsnit 4

Bestemmelse af orthophosphat efter ekstraktion, afsnit 5

Bestemmelse af hydrolyserbar fosfat plus orthophosphat, afsnit 6

Bestemmelse af phosphor efter destruktion med kaliumperoxodisulfat, afsnit 7

Bestemmelse af phosphor efter destruktion med salpetersyre og svovlsyre, afsnit 8

I forhold til DS 292:1985 er afsnit 4, 5, 6 og 8 i DS/EN ISO 6878:2004 ikke relevante. I det følgende refereres udelukkende til afsnit 7 i DS/EN ISO 6878:2004 (samt naturligvis standardens afsnit 1, 2 og 3, henholdsvis omfang, interferenser og princip).

Anvendelsesområde

Anvendelsesområdet for de to standarder er identisk fra detektionsgrænsen til 800 µg/L P. Standarderne kan anvendes til bestemmelse af total phosphor i alle typer af vand. Dog angiver begge standarder, at organisk bundet phosphor i visse typer af vand med høje indhold af organisk materiale (f.eks. visse typer industrispildevand) ikke mineraliseres i fuldt omfang. Dette kvantificeres ikke, men tages som et generelt forbehold for opnåelse af 100 % destruktion af det organiske materiale.

DS/EN ISO 6878:2004 indeholder i Del 8 en metode, hvor destruktionen foretages med salpetersyre/svovlsyre. En tilsvarende findes ikke anført i DS 292:1985.

Filtrering

DS 292:1985 samt DS/EN ISO 6878:2004, del 7 indeholder mulighed for bestemmelse af ufiltreret phosphorfraktion og filtreret phosphorfraktion. Ved filtrering foreskriver begge standarder anvendelse af 0,45 µm membranfilter. Datablad for bestemmelse af total phosphor i grundvand (NOVANA-programmet) foreskriver tilsvarende anvendelse af 0,45 µm membranfilter.

Filtrering af prøven skal foregå så hurtigt som muligt og helst på prøvetagningsstedet (DS 292). I DS /EN ISO 6878:2004 skal filtreringen foregå indenfor 4 timer.

Angivelse af opbevaringstiden før filtrering er ikke kritisk for kravene i bekendtgørelsen samt i datablade, idet prøverne enten ikke skal filtreres eller skal filtreres in-situ on-line (grundvand i NOVANA-programmet).

Konservering

DS 292:1985 samt DS/EN ISO 6878:2004, del 7 foreskriver konservering af prøven.

Konservering skal foregå ved tilsætning af 1 ml svovlsyre pr. 100 ml prøve (henholdsvis 4 mol/l og 4,5 mol/l i de to standarder). Det anbefales i DS/EN ISO 6878:2004 at det kontrolleres, at pH er ca. 1 og alternativt indstilles pH med svovlsyre eller natriumhydroxid.

I datablad for total phosphor i ferskvand fra søer, vandløb, kilder og kildebække, dambrugsvand, grundvand, marint vand og spildevand foreskrives, at prøven skal konserveres med svovlsyre i henhold til standarden hurtigst muligt efter prøvetagning /4/. Der kan dog

foretages en nedfrysning af prøven i op til en måned, før der foretages syrekonservering. Det er afgørende for nøjagtigheden, at der før analysen foretages en syring, der svarer til konserveringsproceduren. Frysning bliver således en ekstra procedure.

Destruktion/oplukning af prøven

I begge tilfælde anvendes oxidation med kaliumperoxodisulfat.

DS 292:1985 anvender 0,25 g kaliumperoxodisulfat per 25 ml (10 g per L prøve). DS/EN ISO 6878:2004, del 7 foreskriver anvendelse af svarende til omregnet 0,125 g kaliumperoxodisulfat per max. 25 ml prøve (5 g per L prøve).

DS 292:1985 foreskriver autoklavering af prøven i 30 minutter (200 kPa - 120°C), hvorimod DS/EN ISO 6878:2004 giver valgmulighed mellem kogning ved atmosfærisk tryk og autoklavering ved et overtryk i 30 minutter, således at temperaturen ligger mellem 115°C og 120°C.

Der er således forskel i det anvendte overskud af kaliumperoxodisulfat i prøveopløsningen til oxidationen af prøven og en potentiel forskel i reaktionstemperaturen. For prøver med et stort indhold af organisk stof kan dette teoretisk set give anledning til forskelle i oxidationsgraden i prøverne og dermed potentielt forskelle i resultater, ved anvendelse af den tidligere danske standard og den europæiske standard. Problemet med potentiel ufuldstændig oxidation er imidlertid til stede i begge standarder og bør for ukendte prøver altid undersøges under analysen (destruktion af fortyndede prøver og destruktioner af længere varighed).

Princippet i farveudvikling og koncentration af reagenser er i øvrigt sammenlignelig i de to standarder.

3 Analysekvalitet og konsekvenser ved metodevalg

PRØVETYPE	TOTAL PHOSPHOR (mg/L P)									
	T	N	m	S _r	S _L	S _R	CV _r	CV _L	CV _R	REF
Syntetisk prøve	0,045	36	0,045	0,002	0,002	0,003	5,1	4,4	7,1	9701
	0,060	15	0,061	0,0012	0,0047	0,0050	2,9	7,8	8,3	9905
	2,10	31	2,12	0,033	0,068	0,076	1,6	3,2	3,6	9908
	0,020	14	0,021	0,0006	0,0011	0,0013	3,2	5,6	6,4	0007
	7,53	15	7,46	0,107	0,220	0,245	1,4	2,9	3,2	0108
Grundvand	0,233	40	0,233	0,004	0,006	0,007	1,6	2,6	3,2	9701
	0,082	37	0,082	0,002	0,003	0,004	2,1	3,7	4,4	9701
Fersk overfladevand	0,015	14	0,016	0,0011	0,0027	0,0029	7,4	17,7	19,2	0003
	0,022	16	0,023	0,0014	0,0033	0,0036	6,7	14,8	16,2	0101
Drikkevand	-	18	0,126	0,0016	0,0074	0,0076	1,2	5,9	6,0	0202
	-	21	0,063	0,0006	0,0068	0,0068	1,0	10,8	11,2	0401
Mekanisk rensset spildevand	6,82	17	6,93	0,172	0,244	0,298	2,5	3,6	4,4	0001
	6,62	15	6,74	0,189	0,405	0,447	2,9	6,1	6,7	0106
Biologisk rensset spildevand	0,486	16	0,487	0,019	0,012	0,023	3,9	2,5	4,6	0008
	0,462	37	0,465	0,008	0,020	0,022	2,0		5,5	0306
Perkolat	9,35	13	9,32	0,070	0,241	0,251	0,8	2,6	2,7	0108
	1,80	15	1,80	0,042	0,068	0,080	2,3	3,8	4,5	0108
Marint vand	0,014	16	0,014	0,0013	0,0044	0,0046	9,0	30,5	31,8	9803
	0,045	18	0,043	0,0010	0,0025	0,0027	2,2	5,6	6,0	9901
	0,095	9	0,095	0,0006	0,0057	0,0057	0,7	6,0	6,1	0107

Tabel 2. Generel analysekvalitet opnået for analyse af total phosphor i præstationsprøvninger i perioden 1997 til 2003 – alle metoder medtaget.

I Tabel 2 er angivet den generelle analysekvalitet opnået for parameteren total phosphor i vandige matricer i præstationsprøvninger i perioden 1998 til 2003. Alle metoder er medtaget i tabellen.

Kravene til analysekvalitet overholdes i alle prøvetyper i de seneste præstationsprøvninger. Koncentrationerne i mekanisk og biologisk rensset spildevand samt perkolat er dog for høje til at muliggøre vurdering af krav relateret til $s_{T \max}$.

Hovedparten af laboratorierne har anvendt DS 292:1985, med undtagelse af præstationsprøvninger for spildevand, hvor et betydeligt antal af laboratorierne har anvendt såkaldte hurtigmetoder. I de seneste år har få laboratorier anvendt DS/EN 1189:1997, men det lave antal giver ikke mulighed for en sammenligning af opnåede resultater. Omvendt indikerer de få opnåede resultater ikke problemer.

Der er ud fra den dokumenterede analysekvalitet ikke argumenter for at anbefale anvendelse af den ene analysemetode frem for den anden. DS/EN 1189:1997 bør ikke anvendes på grund af potentielle fejlmuligheder (fejl i beskrivelsen i standarden). Der kan således foregå en ændring af akkrediteringerne, således at laboratorierne indenfor kort tid overgår til DS/EN ISO 6878:2004, Del 7.

4 Konklusioner og anbefalinger

I nugældende bekendtgørelse 637 henvises til anvendelse af DS 292:1985 for bestemmelse af total phosphor. Denne standard er standardiseringsmæssigt erstattet af DS/EN 1189:1997, der i 2004 igen er erstattet af DS/EN ISO 6878. Analyseprincippet i de tre standarder, så vidt det angår bestemmelse af total phosphor ved oxidation med kaliumperoxodisulfat og efterfølgende kvantificering, er ens.

Meget få laboratorier har i de senere år skiftet reference fra DS 292:1985 til DS/EN 1189:1997, sandsynligvis begrundet i en forholdsvis sen tilbagetrækning af DS 292:1985 som dansk standard, samt betydende fejl i DS/EN 1189:1997. Der har for de få, der har anvendt DS/EN 1189:1997 ikke været indikation af forskelle i opnåede resultater for anvendelse af DS/EN 1189:1997 og for anvendelse af DS 292:1985.

Et metodekrav er nødvendig for bestemmelse total phosphor. Der er ikke tilstrækkelig med dokumentation for forskelle ved anvendelse af enten DS 292:1985, der anvendes af hovedparten af akkrediterede laboratorier i dag, eller anvendelse af DS/EN ISO 6878:2004, del 7. De to metoder forventes at give sammenlignelige resultater. Det anbefales, at metodekravet refererer til anvendelse af enten DS/EN ISO 6878:2004, del 7 eller DS 292:1985 (i overensstemmelse med datablad for bestemmelse af total phosphor, version 2/0410.2002). Det forventes, at akkrediterede laboratorier indenfor overskuelig tid vil skifte til akkreditering overfor DS/EN ISO 6878:2004, del 7.

Referencer

1. DS/EN ISO 6878:2004. Vandundersøgelse. Bestemmelse af phosphor – Ammoniummolybdat spektrometrisk metode.
2. DS 292:1985. Vandundersøgelse. Total phosphor – Fotometrisk metode.
3. Rådgivning ved revision af Bekendtgørelse nr. 637. Sammenstilling af analysekvalitet fra præstationsprøvninger 1990 – 2001. Teknisk notat, marts 2002.
4. Referencelaboratoriets datablade. Datablad for bestemmelse af total phosphor – rev www.reference-lab.dk
5. DS/EN 1189:1997. Vandundersøgelse. Bestemmelse af phosphor. Spektrofotometrisk metode med ammoniummolybdat