

Olie og fedt

Analysemetode

**Naturstyrelsens
Referencelaboratorium
for Kemiske Miljømålinger**

Titel: Olie og Fedt. Analysemetode

Resume: Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2006 (Tilslutningsvejledningen) anbefaler, at vegetabilsk og animalsk olie og fedt i spildevand analyseres med DS/R 209:2006. Metoden har i praksis vist problemer med sammenlignelighed af resultater fra forskellige laboratorier. Mulige årsager er undersøgt. En granskning og eventuel revision af DS/R 209 er anbefalet.

Emneord: Olie og fedt, fedt, analysemetode, sammenlignelighed, høje koncentration

Forfatter: Ulla Lund

Godkendt af: Stine Kjær Ottsen

Rådgiver: Eurofins Miljø A/S

Udgiver: Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger

Udgiverkategori: Statslig

År: 2013

Sprog: Dansk

Copyright: Må citeres med kildeangivelse.
Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger

					QA dato
	Rapport	UOL	SJN	SJN	19022013
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato

Indhold

1	Indledning	2
2	Baggrund	3
3	Fremgangsmåde	4
3.1	Spildevandsprøver	4
3.2	Laboratorier	4
3.3	Undersøgelser	5
4	Databehandling	7
5	Resultater	9
5.1	Måleresultater	9
5.2	Effekter af forskelle i håndtering af høje koncentrationer	9
5.3	Forskel mellem laboratorier	12
6	Standarder for bestemmelse af olie og fedt	14
7	Vurdering	16
7.1	Standarder	16
7.2	Referencelaboratoriets undersøgelser	16
7.3	Kommentarer til DS/R 209	17
8	Afgrænsning af metodens anvendelsesområde	18
8.1	Data fra interlaboratorieundersøgelse	18
8.2	Data fra robusthedsundersøgelsen	19
8.3	Information fra standarder	19
8.4	Sammenfatning vedrørende måleområde	19
9	Konklusioner og anbefalinger	21
10	Referencer	23
	Bilag A - Analyserapporter fra laboratorium X	25
	Bilag B - Analyserapporter fra laboratorium Y	31
	Bilag C – Oversigt over standarder	37

1 Indledning

Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2006 (Tilslutningsvejledningen) anbefaler, at vegetabilsk og animalsk olie og fedt i spildevand analyseres med DS/R 209:2006.

I forbindelse med analyser af udledning fra en levnedsmiddelindustri (dybstegning), hvor virksomhed og kontrolmyndighed anvendte forskellige laboratorier, viste det sig, at de to involverede laboratorier ikke fik overensstemmende resultater ved høje koncentrationer. De observerede forskelle var mellem en faktor 2 og en faktor 7.

Forskellene blev undersøgt af DANAK, idet begge laboratorier var akkrediterede. DANAK kunne konstatere, at de to laboratoriers metode til behandling af prøver med høj koncentration, for at opnå at målingerne ligger indenfor måleområdet for det anvendte måleinstrument, var forskellige og muligvis medvirkende til de observerede koncentrationsforskelle.

Referencelaboratoriet har i samarbejde med to laboratorier, AnalyTech Miljølaboratorium A/S og Eurofins Miljø A/S, forsøgt at identificere årsagen til den utilfredsstillende sammenlignelighed ved en undersøgelse af analysemetodens robusthed. Analyser og prøvetagning er udført af de to laboratorier og Referencelaboratoriet har forestået planlægning, databehandling og rapportering.

Nærværende notat beskriver resultaterne af undersøgelsen og overvejelser over analysemetoden og muligheder for at forbedre metodens anvendelighed ved indskrænkning af måleområdet.

2 Baggrund

Baggrunden for undersøgelsen er som nævnt, at forskelle i resultater for måling af olie og fedt fra to laboratorier var behandlet af DANAK. DANAK konstaterede i den sammenhæng,

1. at prøver udtaget parallelt af to laboratorier den 8/1-2009 fra en levnedsmiddelindustri gav op til en faktor 7 i forskel mellem resultaterne for hver af laboratorierne
2. at en parallelprøvning på samme industri mellem de samme to laboratorier overvåget af et bedømmelseshold fra DANAK gav betydelige forskelle mellem de to laboratorier, dog ikke så store som for prøverne udtaget den 8/1-2009
3. at parallelprøvning på en veldefineret flødeopløsning og på ekstrakter viste forskelle mellem de to laboratorier, der i sammenligning med ovenstående er beskedne
4. at laboratorierne af praktiske grunde foretager modifikationer og fortolkninger i forhold til standardens tekst. DANAKs assessorer vurderer imidlertid at de foretagne modifikationer ikke alene kan være årsag til de forskelle, der er set
5. at resultater af Referencelaboratoriets metodeundersøgelse ved implementering af standarden DS/R 209:2006 giver et konfidensinterval for forskel mellem laboratorier, hvor der er en faktor 3 fra nedre til øvre ende af konfidensintervallet.

DANAK opfordrede til

- A. at standarden DS/R 209:2006 vurderes i forhold til dens anvendelse til kontrol af spildevand
- B. at der om nødvendigt foretages præciseringer i metoden, og at de to laboratorier, der har medvirket i ovennævnte undersøgelse, kontaktes således at deres erfaringer og resultater kan nyttiggøres.

Nærværende notat viser undersøgelser og resultater, der er fremkommet som følge af punkt B i ovenstående opfordring.

Referencelaboratoriet vurderer, at punkt A i sidste ende er en opfordring til de berørte myndigheder, idet en vurdering af anvendelsen omfatter både kvaliteten af analyser og prøvetagning og den anvendelse, myndigheder gør af de pågældende resultater, i særdeleshed eventuelle statistisk baserede kontrolregler.

3 Fremgangsmåde

Praktisk gennemførelse af sammenlignende målinger for olie/fedt er vanskelig gjort af, at olie og fedt er heterogent fordelt i spildevandet, hvorfor en væsentlig forskel mellem delprøver er forventelig /1/. Undersøgelsen af robusthed er derfor gennemført således, at alle målinger for en given spildevandsprøve er udført på én delprøve, hvorved alene den heterogenitet, der vil have indflydelse på måleresultatet under sædvanlig analyse, er inkluderet i resultaterne.

3.1 Spildevandsprøver

Undersøgelserne er gennemført på seks spildevandsprøver:

- | | | |
|---|---|---|
| 1 | Spildevand fra levnedsmiddelindustri - dybstegning. Afløbsvand til kloak | Uklart, men uden synlige klumper. Stuetemperatur ved udtagning

Udtaget 9. marts 2011 |
| 2 | Spildevand fra levnedsmiddelindustri - forarbejdning af indvolde. Afløbsvand til kloak | Uklart, men uden synlige klumper. Lunkent ved udtagning

Udtaget 9. marts 2011 |
| 3 | Spildevand fra samme industri som 1 men udtaget før skimmer | Uklart med klumper. Stuetemperatur ved udtagning

Udtaget 7. marts 2011 |
| 4 | Spildevand fra levnedsmiddelindustri - mayonnaisebaserede produkter. Afløbsvand til kloak | Uklart, men uden synlige klumper. Stuetemperatur ved udtagning

Udtaget 8. marts 2011 |
| 5 | Spildevand fra forarbejdning af huder, udtaget inden rensning | Stærkt uklart med stort indhold af klumper og hår. Lunkent ved udtagning

Udtaget 10. marts 2011 |
| 6 | Spildevand fra slagteri. Afløbsvand til kloak | Uklart, rødt med lille og varierende indhold af klumper. 27°C ved udtagning

Udtaget 22. marts 2011 |

Hver af prøverne 1 til 6 blev udtaget som seks stikprøver i 1 liter glasflasker, som blev fyldt halvt. Udtagning blev varetaget af prøvetagere fra AnalyTech A/S (prøve 1 til 3) og Eurofins Miljø A/S (prøve 4 til 6). Referencelaboratoriet var til stede ved hver prøvetagning.

3.2 Laboratorier

Prøver fra alle industrier blev analyseret på både AnalyTech Miljølaboratorium A/S og Eurofins Miljø A/S efter det samme program.

Laboratorierne betegnes i det efterfølgende laboratorium X og laboratorium Y. Både laboratoriernes navne og deres betegnelser er her anført i alfabetisk række-

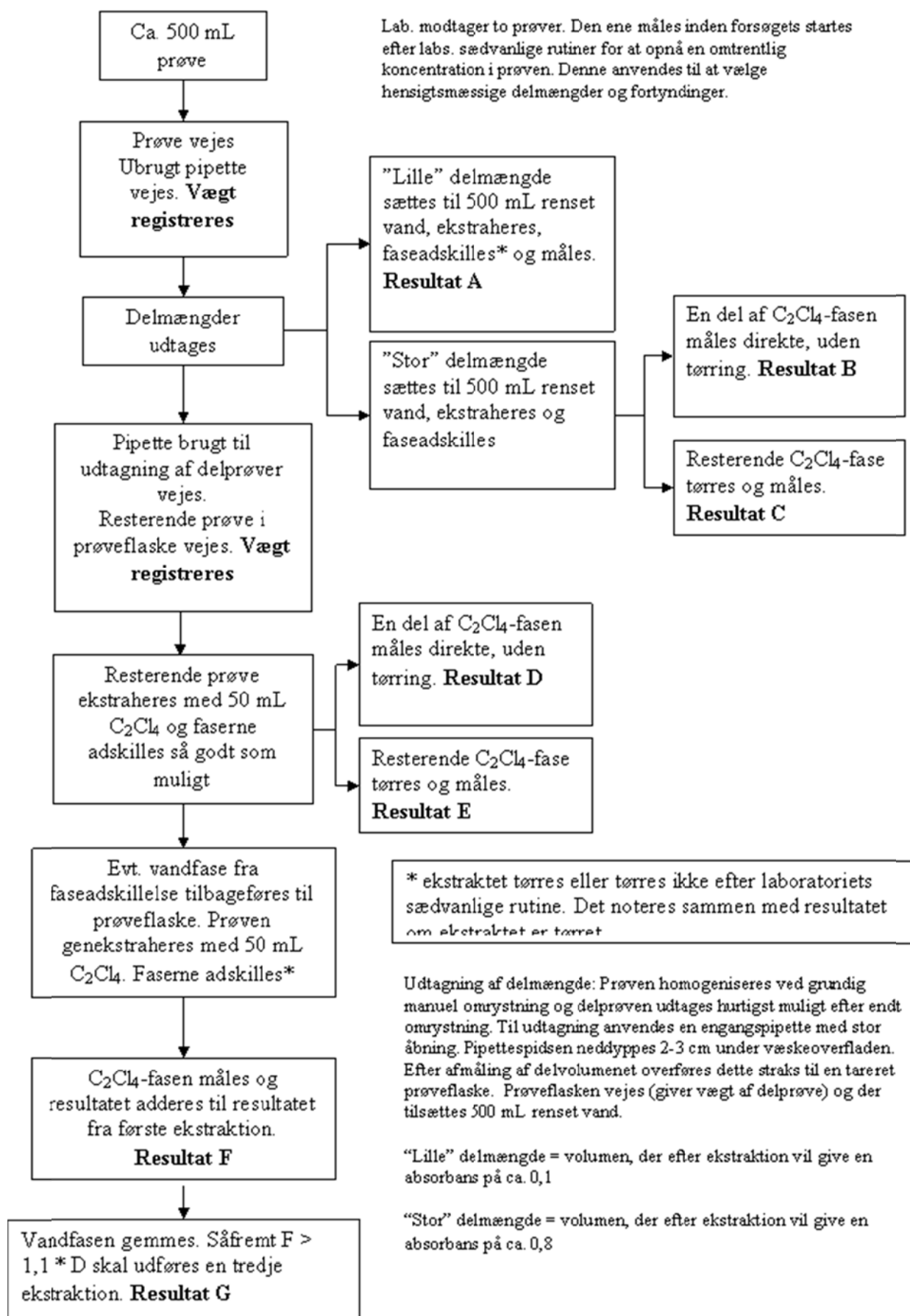
kefølge, og det er således ikke givet, hvilket af de to laboratorier, der betegnes med X og hvilket med Y.

De seks stikprøver fra hver industri blev fordelt tilfældig med tre stikprøver til hvert laboratorium. En stikprøve anvendtes til foreløbig bestemmelse af koncentrationsniveau med henblik på hensigtsmæssig fastlæggelse af volumener og fortyndinger i det egentlige forsøg. En stikprøve anvendtes til forsøget og en var reserve.

3.3 Undersøgelser

Hvert laboratorium målte summen af olie og fedt efter et program, der er illustreret i omstående skema. Desuden blev målt COD.

Undersøgelse af robusthed for olie/fedt-analysen for prøver med høj koncentration



4 Databehandling

Der er anvendt en simpel dataanalyse, der ikke forudsætter kendskab til den statistiske fordeling af dataene. Typen af dataanalyse er f.eks. beskrevet i /2/.

Princippet i dataanalysen er, at der udregnes en række differenser, som hver repræsenterer en forskel i anvendelse af analysemetoden. Følgende differenser er anvendt:

Forskel	Beregning
Lille delprøve vs. ekstraktion	Resultat A minus Resultat E
Stor delprøve vs. ekstraktion	Resultat B (eller C) minus Resultat E
Lille delprøve vs. stor delprøve	Resultat A minus Resultat B (eller C)
Ingen behandling vs. behandling med natriumsulfat, ekstrakt m høj konc.	Resultat D minus Resultat E
Ingen behandling vs. behandling med natriumsulfat, ekstrakt m lav konc.	Resultat B minus Resultat C
To ekstraktioner vs. én ekstraktion	Resultat F

Grunden, til at der ved to differenser anvendes enten Resultat B eller Resultat C, er, at de to involverede laboratorier har forskellige rutiner for tørring/ brydning af emulsion med natriumsulfat. For laboratorium X anvendes i beregningerne Resultat C, mens der for laboratorium Y anvendes Resultat B.

De ovennævnte differenser beregnes for hver prøve, og for hver differens beregnes et gennemsnit for alle prøver og begge laboratorier. Det illustreres ved nedenstående eksempel, der viser beregningen til illustration af forskel mellem lille delprøve og ekstraktion.

	Forsøg	1	2	3	4	5	6	Middel-differens
Lab X	A	1988	961	337	624	1024	473	
	E	805	902	95	483	2371	268	
	Differens, resultat A - resultat E	1183	59	242	141	-1347	204	80
Lab Y	A	1990	1390	713	620	3310	541	
	E			786	517		379	
	Differens, resultat A - resultat E	-	-	-73	103	-	166	65
	Middeldifferens, alle prøver, begge laboratorier							75

Middeldifferensen for alle prøver og begge laboratorier er beregnet ud fra de enkelte differenser, hvilket i dette tilfælde betyder, at middeldifferensen fra laboratorium X vejer tungere en den fra laboratorium Y. Årsagen er, at middeldifferensen fra laboratorium X er baseret på seks differenser, mens den fra laborato-

rium Y er baseret på tre differenser. De enkelte differenser og middeldifferensen kan genfindes i Tabel 3.

Middeldifferenserne rangordnes efter deres numeriske størrelse, idet den største gennemsnitlige differens forventes at være den forskel i fremgangsmåde, der har størst indflydelse på analyseresultatet.

Desuden optælles for hver differens antallet af gange, hvor pågældende differens har positivt og hvor mange gange negativt fortegn. Forventningen er, at positivt og negativt fortegn vil forekomme nogenlunde lige ofte, hvis forskellen i fremgangsmåde ikke har indflydelse på resultatet.

Yderligere er beregnet forskellen mellem laboratorium X og laboratorium Y for hver af de seks prøver for følgende behandlinger:

Delforsøg	Beregning
Alle varianter, Lab X vs. Lab Y	$\text{middel}(A \text{ til } E)_{\text{lab X}}$ minus $\text{middel}(A \text{ til } E)_{\text{lab Y}}$
Delprøver, lab X vs. Lab Y	$\text{middel}(A \text{ til } C)_{\text{lab X}}$ minus $\text{middel}(A \text{ til } C)_{\text{lab Y}}$
Ekstraktion, lab X vs. Lab Y	$\text{middel}(D \text{ og } E)_{\text{lab X}}$ minus $\text{middel}(D \text{ og } E)_{\text{lab Y}}$

Ved disse differenser er i sagens natur analyseret på forskellige stikprøver, hvorfor differenserne er påvirket af både forskelle mellem de to laboratorier og forskelle mellem stikprøverne. Det giver derfor ikke mening at vurdere differensen for den enkelte prøve, men i gennemsnit over alle seks prøver kan forskellen give et fingerpeg om der eksisterer metodeforskelle mellem de to laboratorier, som ikke er afdækket af de foretagne undersøgelser.

5 Resultater

5.1 Måleresultater

Resultaterne for de enkelte prøver (prøve 1 til prøve 6), herunder de betingelser der har været anvendt, er angivet i bilag A for laboratorium X og i bilag B for laboratorium Y. Resultaterne for olie+fedt er vist i oversigt i Tabel 1. Resultater for COD er vist i Tabel 2.

Tabel 1 Oversigt over analyseresultater for olie+fedt (mg/L) for alle prøver og forsøgstændigheder.

Prøve	1		2		3		4		5		6	
Forsøg	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y
A	1988	1990	961	1390	337	713	624	620	1024	3310	473	541
B	1853	1910	719	1320	147	688	496	574	381	3270	246	536
C	1873		798		212	693	507	576	412		339	526
D	446	1590	481	995	70	445	166	441	852	*	209	375
E	805	*	902	*	95	786	483	517	2371		268	379
F	14		10		5	160	64	122	5		6	17
G						71	**	47				
H						46						

*: faserne kan ikke adskilles

** : prøven burde have været ekstraheret en gang mere, men var ved et uheld kasseret

Tabel 2 Oversigt over analyseresultater for COD (mg/L O₂)

Prøve	1		2		3		4		5		6	
	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y
COD	3500	6000	3800	4600	3700	3900	5800	5900	84000	20000	5500	6100

5.2 Effekter af forskelle i håndtering af høje koncentrationer

Beregning som beskrevet under databehandling af effekten af de forskelle i fremgangsmåde, der er undersøgt, ses i Tabel 3.

Tabel 3 Effekten af forskelle i fremgangsmåde ved håndtering af høje koncentrationer af olie/fedt. Effekterne er vist som olie+fedt (mg/L).

Prøve	1		2		3		4		5		6	
	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y	Lab X	Lab Y
Effekt af												
Lille delprøve vs. ekstraktion	1183	-	59	-	242	-73	141	103	-1347	-	204	166
Stor delprøve vs. ekstraktion	1067	-	-105	-	117	-98	24	57	-1959	-	71	157
Lille delprøve vs. stor delprøve	115	80	164	70	125	25	117	46	612	40	133	5
Ingen behandling vs. behandling med natriumsulfat, ekstrakt m høj konc.	-359	-	-421	-	-25	-341	-317	-76	-1520	-	-60	-4
Ingen behandling vs. behandling med natriumsulfat, ekstrakt m lav konc.	-19	-	-79	-	-65	-5	-11	-2	-31	-	-93	10
To ekstraktioner vs. én ekstraktion	14	-	10	-	5	160	64	122	5	-	6	17

Effekt af	Middelværdi		Variation	Rang	Antal +	Antal -
	mg/L	%	mg/L			
Lille delprøve vs. ekstraktion	75	12%	-1347 til +1183	3	7	2
Stor delprøve vs. ekstraktion	-74	-8%	-1959 til +1067	3	6	3
Lille delprøve vs. stor delprøve	128	16%	+25 til +612	2	12	0
Ingen behandling vs. behandling med natriumsulfat, ekstrakt m høj konc.	-347	-38%	-1520 til -4	1	0	9
Ingen behandling vs. behandling med natriumsulfat, ekstrakt m lav konc.	-33	-6%	-93 til +10	5	1	8
To ekstraktioner vs. én ekstraktion	45	7%	+5 til +160	4	9	0

Det har ikke været muligt at beregne alle differenser for alle prøver, da visse prøver gav vanskeligheder med faseadskillelse eller resultater manglede af andre grunde.

Som det fremgår af tabellen, er den faktor, der synes at have størst effekt på analyseresultatet, om ekstraktet behandles med natriumsulfat inden måling eller ikke. Behandling med natriumsulfat medfører en øgning af resultatet for alle

prøver. Behandling med natriumsulfat trækker vand ud af den organiske fase, men i sammenhængen er det formodentlig af større betydning, at behandling med natriumsulfat i tilstrækkelig mængde bevirker, at en eventuel emulsion brydes. Den store effekt ses hvor spildevandet ekstraheres direkte, dvs. uden udtagning af delprøve, mens betydningen ved lav koncentration, dvs. ved ekstraktion af en delprøve, er ubetydelig i sammenligning. Ekstraktion af en delmængde bevirker, at tendensen til emulsionsdannelse under ekstraktion er væsentligt mindsket. Det er derfor sandsynligt, at emulsionen indeholder en relativt større koncentration af olie/fedt end den frie organiske fase, og at dette frigives og blandes med den øvrige organiske fase, når emulsionen brydes.

To forhold giver en effekt, der er mindre end effekten af behandling med natriumsulfat, men dog stadig betydelig: ekstraktion af en "lille" delmængde giver højere resultat end ekstraktion af den samlede spildevandsmængde og ekstraktion af en "lille" delmængde giver højere resultat end ekstraktion af en "stor" delmængde. De to forhold har sammenlignelig betydning.

Betydningen af delprøvens størrelse er éntydig, idet begge laboratorier i alle prøver får højere resultat med "lille" delprøve end med "stor". I planen står udtagning af "lille" delprøve før "stor" delprøve, og det kan derfor ikke udelukkes, at den observerede effekt er første delprøve i forhold til anden delprøve. Delprøvernes størrelse varierer fra prøve til prøve, idet laboratorierne har tilstræbt at udtage delprøver, der vil medføre optimal absorbans ved måling. Laboratorium X har udtaget vægtmængder til "lille" delprøve mellem 2 og 30 g, og de tilsvarende mængder er for laboratorium Y mellem 1 og 10 g (jf. bilag A og B).

Sammenlignes resultat af "lille" (eller evt. første) delprøve med resultatet af direkte ekstraktion ses, at "lille" delprøve giver højere resultat end direkte ekstraktion. I to prøver (én for hvert laboratorium) er forholdet dog modsat. Sammenlignes i stedet "stor" (eller evt. anden) delprøve og direkte ekstraktion ses en effekt af tilsvarende størrelse men med modsat fortegn. Der er stadig overvægt af prøver med positivt fortegn, men én prøve med meget stor negativ differens medfører, at den gennemsnitlige differens får negativt fortegn. Resultaterne for enkeltprøver/enkeltlaboratorier varierer meget med både stor forskel med positivt fortegn og stor forskel med negativt fortegn. Samlet set giver forsøget en indikation af at delprøver oftest giver højere resultat end ekstraktion af den samlede spildevandsprøve, men effekten uklar.

Ekstraheres to gange i stedet for kun én ses som forventeligt et måleligt indhold i andet ekstrakt. For laboratorium Y, som ikke rutinemæssigt anvender behandling med natriumsulfat ses ofte en betydelig koncentration i andet ekstrakt, hvilket ikke er tilfældet for laboratorium X, der behandler med natriumsulfat. I gennemsnit er effekten dog beskeden i forhold til de førstnævnte effekter. Det antages, at effekten primært kan tilskrives dårlig faseadskillelse, hvorved en del ekstraktionsmiddel med ekstraheret olie/fedt overføres til efterfølgende ekstraktion sammen med vandfasen og emulsionen.

5.3 Forskel mellem laboratorier

Forskellen mellem resultater fra de to laboratorier under omstændigheder, der er tilstræbt så ens som muligt, ses i Tabel 4.

Tabel 4 Forskelle mellem olie+fedt (mg/L) målt på to forskellige laboratorier

Prøve	1	2	3	4	5	6	Middelværdi		Antal +	Antal -
Lab X vs. Lab Y							mg/L	%		
Alle varianter	-437	-463	-493	-90	-2282	-164	-655	-51%	0	6
Delprøver	-45	-529	-466	-48	-2684	-182	-659	-51%	0	6
Direkte ekstraktion	-964	-303	-533	-155	-	-139	-419	-46%	0	5

Som det ses måler laboratorium Y konsekvent højere værdier end laboratorium X, også hvor de to laboratorier har tilstræbt at anvende samme procedure til håndtering af de høje koncentrationer. Forskellene varierer fra næstet intet til forskelle af samme størrelsesorden som den målte koncentration. De gennemsnitlige forskelle er ca. halvdelen af koncentrationen.

Der synes ikke at være væsentlig forskel mellem de to hovedstrategier for håndtering af høje koncentrationer, idet udtagning af delprøver på begge laboratorier giver gennemsnitligt tæt på samme forskel som ekstraktion af den samlede spildevandsmængde på begge laboratorier.

Forskellene er væsentligt større end de forskelle, der har kunnet fremprovokeres på det enkelte laboratorium ved bevidst at anvende forskellige procedurer.

Til sammenligning ses i forskelle mellem COD-målinger på de to laboratorier.

Tabel 5 Forskelle mellem COD (mg/L O₂) målt på to forskellige laboratorier

Prøve	1	2	3	4	5	6	Middelforskel		Antal +	Antal -
Lab X vs. Lab Y							mg/L	%		
COD	-2500	-800	-200	-100	64000	-600	9967	6%	1	5

Ved COD-måling udtages et lille volumen i sammenligning med volumen til analyse af olie+fedt, hvorfor heterogenitet må forventes at have relativt stor indflydelse på sammenlignelighed af COD-data. Imidlertid udgør prøvernes olieindhold i gennemsnit omkring $\frac{1}{3}$ af det samlede COD, hvorfor de resterende $\frac{2}{3}$ kan være opløst og derfor homogent fordelt.

COD-resultaterne viser en gennemsnitlig forskel mellem de to laboratorier på 6% af prøvernes indhold, mens forskellen for olie+fedt er omkring -50% af prøvernes indhold. Prøve 5 skiller sig ud med en betydelig forskel i forhold til de øvrige prøver. Hvis denne prøve holdes udenfor beregningen bliver forskellen -18% for COD og ca. -40% for olie+fedt.

Det er vanskeligt at vurdere på det foreliggende grundlag, om den bedre sammenlignelighed for COD i forhold til olie+fedt kan forklares med, at COD-

målingen omfatter et væsentligt indhold af opløst organisk stof i tillæg til det heterogent fordelte indhold af olie+fedt.

6 Standarder for bestemmelse af olie og fedt

Udenlandske og danske standarder til bestemmelse af olie og fedt er gennemgået. Detaljer for de enkelte standarder vist i bilag C og opsummeret nedenfor. De gennemgåede standarder er:

DS/R 209 (2006), dansk

ASTM D3921 - 96 (2003), amerikansk

DIN 38409 - H 18 (1981) (udgået), tysk

NBN T91-502 (1977), belgisk

NF M07-203 (2008), fransk

SS 028145 (1996) (udgået), svensk

Nogle af standarder er trukket tilbage, primært fordi de anvender ekstraktion med opløsningsmidler, som ikke længere er tilladt.

Ekstraktionsmiddel:

Tetrachlormethan, 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan eller tetrachlorethylen. Der forventes ikke væsentlig forskel mellem ekstraktionsmidlerne. De fleste standarder foreskriver ca. 50 mL ekstraktionsmiddel pr. liter prøve.

Ekstraktion:

Hele prøven ekstraheres, for de fleste standarder sker det i prøveflasken, alternativt overføres vandprøven til skilletragt, prøveflasken ekstraheres, hvorefter ekstraktionsmidlet anvendes til ekstraktion af vandprøven i skilletragt.

Der foreskrives i de fleste tilfælde én ekstraktion, ASTM, dog tre ekstraktioner. DS og SS anfører at ekstraktionsudbyttet falder med stigende koncentration, hvorfor mere end én ekstraktion kan være nødvendig.

Med undtagelse af ASTM ses ingen væsentlige forskelle mellem standarderne på dette punkt.

Ekstraktionsfremme / fremme af faseadskillelse:

- Tilsætning af salt til vandprøven (magnesiumsulfat eller natriumchlorid). Dette gælder dog ikke ASTM og DS.
- Filtrering gennem natriumsulfat. Fast bestanddel af de fleste metoder, men kun en mulighed i DS og SS.
- Centrifugering: kun DIN, DS og SS.

DS og SS nævner yderligere tre muligheder for at bryde emulsion.

Procedure ved høj koncentration:

- Fortynding af ekstrakt (ASTM, NBN, SS),
- Fortynding af vandprøve (DIN),
- Afpasning af prøvevolumen (DS, SS),

- Kortere lysvej (NBN).

DS, ASTM og SS anfører, at delvolumen ikke må udtages.

Kalibrering:

- Faste ekstinktionskoefficienter (DIN og NBN)
- Kalibrering overfor en stofblanding, enten hexadekan, isooktan, benzen (DS), hexadekan, isooktan og eventuelt toluen (SS), hexadekan, pristan og toluen (NF). Som alternativ nævner ASTM en blanding af hexadekan og isooktan. DIN åbner for at kalibrere overfor en referenceblanding f.eks. squalan eller i særlige tilfælde en blanding af benzen, isooktan og hexadekan.
- Samme olie/fedt, som findes i prøven (ASTM). DS nævner som alternativ samme olie/fedt, der findes i prøven.

Informationer fra standarderne indgår i vurderingen, jf. afsnit 7.

7 Vurdering

7.1 Standarder

Der er generel konsensus i standarder om, at hele den udtagne prøvemængde skal ekstraheres, fortrinsvis i prøveflasken. Alternativt kan prøveflasken skylles med ekstraktionsmiddel, som siden anvendes til ekstraktion af vandprøven.

DIN nævner fortynding af vandprøven, svarende til udtagning af en delmængde, som en mulighed, hvis prøvens koncentration er for høj ved ekstraktion af hele prøven. I modsætning hertil anfører DS, ASTM og SS, at delvolumen ikke må udtages, mens NBN og NF ikke tager stilling til anvendelighed af delprøver.

DS og SS anfører, at ekstraktionseffektiviteten falder ved stigende koncentration, og at det kan være nødvendigt at ekstrahere en ekstra gang i disse tilfælde.

Alle standarder med undtagelse af DS og ASTM anvender tilsætning af salt for at fremme ekstraktion eller faseadskillelse.

Alle standarder, DS og SS dog kun som en mulighed, anvender filtrering gennem vandfrit natriumsulfat for at bryde emulsion.

Ved koncentration ud over IR-instrumentets måleområde er fortynding af ekstrakt, kortere lysvej eller afpasning af prøveløbet nævnt som muligheder.

Standarderne har stort set alle deres egen fremgangsmåde til kalibrering. Der er ikke information til at vurdere i hvilken grad det vil medføre forskelle mellem resultater opnået med de enkelte standarder.

7.2 Referencelaboratoriets undersøgelser

Den største effekt af de foretagne undersøgelser ses ved direkte ekstraktion, hvor undladelse af at behandle med natriumsulfat kan medføre for lave resultater. I DS/R 209 står ikke specifikt anført, at det er vigtigt at bryde emulsionen/behandle med natriumsulfat. Det vil forbedre sandsynligheden for sammenlignelige resultater, hvis standarden forbedres på dette punkt. Forholdet kan imidlertid ikke forklare de forskelle, der er observeret ved praktisk brug, idet ingen af de to laboratorier rutinemæssigt anvender direkte ekstraktion uden behandling med natriumsulfat.

Den næststørste effekt ses mellem de to delprøver, der er udtaget på begge laboratorier. Undersøgelserne giver ikke grundlag for at vurdere, om det er udtagning af en lille delprøve, der giver anledning til højt resultat, eller om resultatet er højt, fordi den lille delprøve også er den første delprøve.

Effekten af at ekstrahere en delprøve eller at ekstrahere den samlede prøve er uklar, idet der er stor forskel på effekten i de enkelte prøver, men der er tendens til at delprøver giver højere resultat end ekstraktion af den samlede spildevandsmængde.

Ved ekstraktion af en delprøve ses i sammenligning med det ovenfor beskrevne kun begrænset effekt af behandling med natriumsulfat.

Effekten af gentagen ekstraktion af den samlede spildevandsmængde er ligeledes begrænset i sammenligning med de ovenfor nævnte effekter.

Sammenlignes resultaterne på de to laboratorier, når de har tilstræbt at udføre analysen så ens som muligt, ses forskelle, som for alle seks prøver vender samme vej, dvs. at laboratorium Y opnår højere resultater end laboratorium X på alle prøver. Forskellen mellem de to laboratorier er i gennemsnit ca. 50% og varierer fra næsten intet til godt 100%. Forskellene mellem laboratorierne er således væsentligt større end de forskelle, der er fremprovokeret ved bevidst anvendelse af forskellige procedurer. De er dog knap så store, som de forskelle (op til en faktor 7), der blev observeret ved de målinger, der var årsag til igangsættelse af nærværende undersøgelse. Den gennemsnitlige forskel er større end det umiddelbart kan forklares ud fra eventuel forskel i kalibrering.

7.3 Kommentarer til DS/R 209

Problemstillingen og den udførte robusthedsundersøgelse har givet anledning til følgende forslag til forbedring af DS/R 209:

- DS/R 209 anfører, at der skal udtages en mindre stikprøve, når koncentrationen i spildevandet er høj. Denne fremgangsmåde er ikke tilrådelig fordi olie og fedt er heterogent fordelt i spildevandet. Udtagning af en stikprøve, der er væsentlig mindre end en liter vil øge prøvetagningsusikkerheden. Bestemmelsen bør fjernes og erstattes af et mindstevolumen af stikprøven på ½ liter, hvilket svarer til beskrivelsen i alle de undersøgte standarder.
- DS/R 209 anfører en række forslag til hvorledes emulsion kan brydes. Dette kan være medvirkende til den manglende sammenlignelighed og bør gøres mere specifikt. F.eks. anvendes tilsætning af salt og filtrering gennem natriumsulfat i mange standarder.
- DS/R 209 anfører, at hele den udtagne prøve skal analyseres. Det samme gør flertallet af de øvrige undersøgte standarder. Det bør tydeliggøres, at der ikke må analyseres på delprøver af den udtagne prøve.
- DS/R 209 anvender en kalibreringsblanding, som indeholder det kræftfremkaldende stof benzen. Det vil være hensigtsmæssigt at revidere kalibreringsopløsningen, sådan at benzen undgås.

En mulig forbedring af metoden er også tilføjelse af en øvre grænse for metodens anvendelsesområde, fordi de observerede problemer primært har været tydelige ved høje koncentrationer, se mere herom i afsnit 8.

8 Afgrænsning af metodens anvendelsesområde

Nedenstående gennemgås den tilgængelige information med henblik på om muligt at forbedre sammenligneligheden af målinger ved at begrænse metodens anvendelsesområde opadtil.

8.1 Data fra interlaboratorieundersøgelse

Ved interlaboratorieundersøgelsen, /1/, er bestemt standardafvigelser for repeterbarhed (gentagen måling i én analyseserie) og reproducerbarhed (gentagen måling i forskellige analyseserier på forskellige laboratorier). Informationer fra metodeundersøgelsen er samlet i Tabel 6.

Tabel 6 Analysekvalitet bestemt ved interlaboratorieundersøgelse /1/.

Prøve, afløbsvand fra		Nominel værdi μ , mg/L	Repeterbarhed CV_r , %	Reproducerbarhed CV_R , %
renseanlæg tilsat svinefedt (0,4 mg/L)	A	$0,4 \pm 0,04$	5,2	43
renseanlæg tilsat svinefedt (5 mg/L) og mineralolie (0,5 mg/L)	B	$5,2 \pm 0,47$	2,6	14
slagteri	C	(17)	(18)	(32)
syntetisk tilsat rapsolie (13 mg/L) og mineralolie (7 mg/L)	D	$18 \pm 1,4$	0,9	12
vaskeri tilsat mineralolie (35 mg/L)	E	(96)	(2,7)	(20)
slagteri tilsat svinefedt (270 mg/L)	F	240 ± 30	2,2	26
syntetisk tilsat mineralolie (460 mg/L)	G	530 ± 35	0,6	9

Værdier i parentes betyder at der ikke blev fastlagt nominel værdi fordi homogenitetstests antydede, at prøverne ikke var homogene.

Resultaterne for prøve A anvendes ikke ved forsøg på at afgrænse analysemetodens anvendelsesområde, fordi prøvens koncentration er tæt på metodens detektionsgrænse, hvorfor der må forventes dårligere analysekvalitet end for prøver med højere koncentrationer. Som det fremgår af Tabel 6 er det også tilfældet ved interlaboratorieundersøgelsen.

Resultaterne for prøve C anvendes heller ikke, fordi prøven ved homogenitetstest viste sig at være heterogen. Det afspejler sig tydeligt i den høje standardafvigelse for repeterbarhed. Prøve E blev også fundet heterogen ved homogenitetstesten, men standardafvigelsen for repeterbarhed er på samme niveau som for de øvrige prøver. Det vurderes derfor, at graden af heterogenitet ikke har betydning for vurdering af muligheden for at afgrænse analysemetodens måleområde.

Prøve D og G er syntetiske, og de giver bedre analysekvalitet end naturlige prøver. Dette er et generelt fænomen og forstærkes for måling af olie+fedt af, at mange naturlige prøver har tendens til emulgering. For de syntetiske prøver er

der intet, der tyder på, at høj koncentration (530 mg/L) giver dårligere analysekvalitet end lavere koncentration (18 mg/L).

Prøve B, E og F er naturlige prøver med tilsat svinefedt eller mineralolie. Standardafvigelserne for reproducerbarhed er i rækkefølge efter stigende koncentration 14%, 20% og 26%. Koncentrationerne dækker området fra 5 mg/L til 240 mg/L. Dette kunne antyde en stigende standardafvigelse for reproducerbarhed og dermed faldende sammenlignelighed med stigende koncentration. Det drejer sig imidlertid kun om tre prøver, som stammer fra forskellige udledninger, så data kunne med lige så stor ret tolkes enten som et udslag af tilfældigheder eller som forskelle beroende på forskellige prøvetyper.

Data fra interlaboratorieundersøgelsen giver således ikke grundlag for sikker begrænsning af metodens måleområde.

8.2 Data fra robusthedsundersøgelsen

Ved robusthedsundersøgelsen blev alene anvendt naturlige prøver uden tilsætning. Prøverne var udvalgt efter forventning om høje indhold af olie+fedt og havde koncentrationer fra ca. 400 mg/L og op, jf. afsnit 5.

Resultaterne i afsnit 5 tyder på, at der ikke er en sammenhæng mellem prøvernes koncentration og forskellen mellem målinger på de to laboratorier i det undersøgte koncentrationsområde, dvs. fra ca. 400 mg/L olie+fedt til ca. 2000 mg/L. Resultaterne tyder mere på, at det er forhold ved den enkelte prøve, der giver anledning til vanskeligheder, og de antyder, at en øvre grænse for anvendelsesområdet for DS/R 209 kan ligge under 400 mg/L.

8.3 Information fra standarder

DS/R 209 giver ingen øvre grænse for måleområdet men anfører, at det ved koncentrationer over 50 mg/L kan være nødvendigt at ekstrahere mere end én gang. DS/R 209 anfører kalibrering op til en koncentration på 5 mg/50 ml i ekstraktet. Ved ekstraktion af 1 liter prøve, som beskrevet i standarden, svarer det til 5 mg/L i prøven.

Øvre grænse for måleområdet er kun angivet i to standarder. I ASTM D3921-96 anføres øvre grænse for måleområdet til 100 mg/L, og i NF M07-203 angives 11 mg/L. Grænsen på 11 mg/L i den franske standard (NF M07-203) falder sammen med den højeste koncentration i prøver, der har været analyseret ved afprøvning af metoden ved interlaboratorieundersøgelse. Det må derfor opfattes som overgrænsen for det validerede område, hvilket ikke nødvendigvis betyder, at metoden ikke kan anvendes ved højere koncentrationer, men alene at det ikke er undersøgt.

ASTM-metoden afviger på flere områder fra DS/R 209, bl.a. specificeres, at der skal ekstraheres tre gange. Det øvre måleområde i denne standard kan derfor ikke umiddelbart bruges som støtte til udvikling af et øvre måleområde for DS/R 209.

8.4 Sammenfatning vedrørende måleområde

Resultaterne i afsnit 8.1 til 8.3 kan sammenfattes til følgende:

- Interlaboratorieundersøgelsen giver ikke information, der kan anvendes til afgrænsning af analysemetodens måleområde opadtil.
- Robusthedsundersøgelsen og de af DANAK udførte undersøgelser (jf. afsnit 2) antyder, at prøver med koncentration over 400 mg/L kan være problematiske. 400 mg/L er laveste undersøgte koncentration.
- Udenlandske standarder indeholder ikke information om øvre grænse for måleområdet fra forhold, der er sammenlignelige med DS/R 209.
- DS/R foreskriver kalibrering svarende til koncentrationer i 1 liter prøve fra 0,1 mg/L til 5 mg/L. Tillige anføres, at det kan være nødvendigt at ekstrahere mere end én gang ved koncentrationer over 50 mg/L.

Disse informationer betyder samlet, at øvre grænse for metodens anvendelsesområde uden særlige tiltag, f.eks. gentagen ekstraktion, sandsynligvis er mellem 50 mg/L og 400 mg/L.

Analyse af olie+fedt i spildevand har oftest til formål at kontrollere tilladninger til offentligt kloaknet. Grænseværdier for olie+fedt i spildevandet er angivet i Tilslutningsvejledningen /9/ således: Olie+fedt analyseret i henhold til DS/R 209¹: 50 mg/L.

En afgrænsning på 50 mg/L vil være fagligt forsvarlig, men for begrænsende i forhold til anvendelse af analyseresultaterne, idet en måleværdi på ">50 mg/L" for en tilladning til offentligt kloaknet alene angiver, at grænseværdien i pågældende prøve overskrides, men der er ingen mulighed for anvendelse af statistisk baserede kontrolregler.

¹ DS/R 209 omtales i Tilslutningsvejledningen som RefLab metode 5:2005. RefLab-metoden er siden optaget som Dansk Standard, hvorfor den her omtales som DS/R 209. De to metoder er identiske.

9 Konklusioner og anbefalinger

De udførte undersøgelser af robustheden af analysemetoden for olie og fedt, DS/R 209, viste følgende:

- Der er tendens til, at ekstraktion af delprøver giver højere resultat end ekstraktion af den samlede spildevandsprøve. Effekten er dog uklar, og der er ikke basis for forslag til forbedring af standarden. Dog noteres det, at udtagning af delprøver frarådes i flere standarder.
- Ved de spildevandsprøver, der er undersøgt, synes hovedparten af olie/fedt at være ekstraheret ved første ekstraktion. Risikoen for ufuldstændig ekstraktion ved høje koncentrationer er dog til stede.
- Der findes forskelle mellem laboratoriernes fremgangsmåde, der giver anledning til væsentlige forskelle i resultater. Årsagerne til disse forskelle er ikke afdækket ved nærværende undersøgelse.

De standarder, der er gennemgået, giver følgende indikationer:

- Standarderne er ikke enstemmige med hensyn til hvorledes høje koncentrationer bedst håndteres.
- Flertallet af, men ikke alle, standarder fraråder udtagning af delprøver.
- Flertallet af, men ikke alle, standarder anvender alene én ekstraktion.
- Flertallet af standarder anvender tilsætning af salt og filtrering gennem vandfrit natriumsulfat som middel til at forbedre ekstraktion og faseadskillelse. Disse punkter er ikke faste i DS/R 209.
- Alle standarder med undtagelse af DS/R 209 anvender kalibrering uden anvendelse af benzen.

De udførte laboratorieundersøgelser havde ikke til formål at identificere en øvre grænse for måleområdet i DS/R 209, og det har ikke været muligt at udlede et klart forslag på baggrund af de til rådighed værende data. Der er indikation af, at en overgrænse mellem 50 mg/L og 400 mg/L vil reducere problemer med prøvehåndtering og dermed forbedre sammenligneligheden.

Gennemgangen af DS/R 209 har vist behov for forbedring af standarden på følgende punkter:

- prøvevolumen
- analyse af hele den udtagne prøve
- gentagen ekstraktion
- brydning af emulsion
- eventuelt tilføjelse af øvre grænse for måleområdet
- kalibrering

På denne baggrund anbefaler referencelaboratoriet at DS/R 209 granskes og revideres i nødvendigt omfang.

10 Referencer

- /1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Metodeafprøvning - Olie/fedt i spildevand. Rapport 2005.
- /2/ Youden, W.J. & E.H. Steiner: Statistical manual of the AOAC, Published by AOAC International. 1975.
- /3/ DS/R 209: Vandundersøgelse – Olie og fedt – Ekstraktion med tetrachlorethylen og måling ved infrarød spektrofotometri, 2006.
- /4/ SS 02 81 45: Vattenundersökningar – Bestämning av olja i vatten- Infrarödspektrofotometrisk metod, 1996 (udgået).
- /5/ ASTM D3921-96: Standard test method for oil and grease and petroleum hydrocarbons in water, 2003.
- /6/ DIN 38 409, H 18: Deutsche Eiheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung - Bestimmung von Kohlenwasserstoffen, 1981 (udgået).
- /7/ NBN T91-502: Méthodes d'analyse de l'eau – Détermination des hydrocarbures par spectrophotométrie infra-rouge (1977).
- /8/ NF M07-203: Produits pétrolier – Détermination de l'indice d'hydrocarbures totaux dans les effluents aqueux par spectrométrie infra-rouge, 2011.
- /9/ Miljøstyrelsen: Tilslutning af industrispildevand til offentlige spildevandsanlæg, Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 2, 2006.

Bilag A - Analyserapporter fra laboratorium X

Prøveidentitet: 1

	Enhed	
Vægt af ubrugt engangspipette for lille delmængde	g	1,49
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske for lille delmængde	g	1,52
Vægt af ubrugt engangspipette for stor delmængde	g	1,51
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske for stor delmængde	g	1,53
Vægt af prøve som modtaget	g	485,16
Vægt af prøve efter udtagning af delmængder	g	478,24
Valgt masse til "lille" delmængde	g	2,4
Valgt masse til "stor" delmængde	g	4,37
Resultat A (olie+fedt)	mg/L	1988
Er ekstraktet til resultat A tørret (ja/nej)		Ja
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat B (olie+fedt)	mg/L	1853,4
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat C (olie+fedt)	mg/L	1872,69
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat D (olie+fedt)	mg/L	445,88
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	1
Resultat E (olie+fedt)	mg/L	805,27
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 2
Anvendt kuvettelængde	mm	1
Resultat F (olie+fedt)	mg/L	14,15
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		Ja
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til andet ekstrakt	mm	10
Resultat G (olie+fedt)	mg/L	
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til tredje ekstrakt	mm	
COD	mg/L O ₂	3500

Prøveidentitet: 2

	Enhed	
Vægt af ubrugt engangspipette for lille delmængde	g	1,51
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske for lille delmængde	g	1,52
Vægt af ubrugt engangspipette for stor delmængde	g	1,62
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske for stor delmængde	g	1,64
Vægt af prøve som modtaget	g	482,74
Vægt af prøve efter udtagning af delmængder	g	472,9
Valgt masse til "lille" delmængde	g	3,14
Valgt masse til "stor" delmængde	g	6,61
Resultat A (olie+fedt)	mg/L	961,28
Er ekstraktet til resultat A tørret (ja/nej)		Ja
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat B (olie+fedt)	mg/L	719,09
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat C (olie+fedt)	mg/L	797,63
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat D (olie+fedt)	mg/L	481,28
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	1
Resultat E (olie+fedt)	mg/L	902,25
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget	x 5	
Anvendt kuvettelængde	mm	1
Resultat F (olie+fedt)	mg/L	9,61
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		Ja
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til andet ekstrakt	mm	10
Resultat G (olie+fedt)	mg/L	
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til tredje ekstrakt	mm	
COD	mg/L O2	3800

Prøveidentitet: 3

	Enhed	
Vægt af ubrugt engangspipette for lille delmængde	g	Lille og stor delmængde hældt over på flaske
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske for lille delmængde	g	
Vægt af ubrugt engangspipette for stor delmængde	g	
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske for stor delmængde	g	
Vægt af prøve som modtaget	g	477,64
Vægt af prøve efter udtagning af delmængder	g	402,46
Valgt masse til "lille" delmængde A (C1)	g	27,1
Valgt masse til "stor" delmængde B (C2)	g	47,83
Resultat A (olie+fedt)	mg/L	337
Er ekstraktet til resultat A tørret (ja/nej)		Ja
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat B (olie+fedt)	mg/L	147,01
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat C (olie+fedt)	mg/L	212,34
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat D (olie+fedt)	mg/L	69,95
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	1
Resultat E (olie+fedt)	mg/L	95,42
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	1
Resultat F (olie+fedt)	mg/L	5
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		Ja
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til andet ekstrakt	mm	10
Resultat G (olie+fedt)	mg/L	
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til tredje ekstrakt	mm	
COD	mg/L O2	3700

Prøveidentitet: 4

	Enhed	
Vægt af ubrugt engangspipette for lille delmængde	g	1,44
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske for lille delmængde	g	1,45
Vægt af ubrugt engangspipette for stor delmængde	g	1,5
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske for stor delmængde	g	1,52
Vægt af prøve som modtaget	g	617,19
Vægt af prøve efter udtagning af delmængder	g	601,75
Valgt masse til "lille" delmængde	g	5,38
Valgt masse til "stor" delmængde	g	9,83
Resultat A (olie+fedt)	mg/L	624,24
Er ekstraktet til resultat A tørret (ja/nej)		Ja
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat B (olie+fedt)	mg/L	495,62
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat C (olie+fedt)	mg/L	506,93
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat D (olie+fedt)	mg/L	166,09
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	1
Resultat E (olie+fedt)	mg/L	482,88
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	1
Resultat F (olie+fedt)	mg/L	64,42
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		Ja
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til andet ekstrakt	mm	1
Resultat G (olie+fedt)	mg/L	
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til tredje ekstrakt	mm	

Kom til at kassere 2. udrystningsprøve. Derfor ikke muligt at ekstrahere x 3

COD	mg/L O2	5800
-----	---------	------

Prøveidentitet: 5

	Enhed	
Vægt af ubrugt engangspipette for lille delmængde	g	1,52
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske for lille delmængde	g	1,56
Vægt af ubrugt engangspipette for stor delmængde	g	1,54
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske for stor delmængde	g	1,6
Vægt af prøve som modtaget	g	538,62
Vægt af prøve efter udtagning af delmængder	g	531,58
Valgt masse til "lille" delmængde	g	2,34
Valgt masse til "stor" delmængde	g	4,47
Resultat A (olie+fedt)	mg/L	1024,47
Er ekstraktet til resultat A tørret (ja/nej)		Ja
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat B (olie+fedt)	mg/L	380,55
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat C (olie+fedt)	mg/L	412
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat D (olie+fedt)	mg/L	851,84
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		Udrystet med 100 ml tetrachlorethylen
Anvendt kuvettelængde	mm	1
Resultat E (olie+fedt)	mg/L	2371,35
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget	x 10, Udrystet med 100 ml tetrachlorethylen	
Anvendt kuvettelængde	mm	1
Resultat F (olie+fedt)	mg/L	4,73
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		Ja
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til andet ekstrakt	mm	10
Resultat G (olie+fedt)	mg/L	
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til tredje ekstrakt	mm	
COD	mg/L O2	84000

Prøveidentitet: 6

	Enhed	
Vægt af ubrugt engangspipette for lille delmængde	g	1,55
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske for lille delmængde	g	1,58
Vægt af ubrugt engangspipette for stor delmængde	g	1,64
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske for stor delmængde	g	1,68
Vægt af prøve som modtaget	g	583,74
Vægt af prøve efter udtagning af delmængder	g	567,06
Valgt masse til "lille" delmængde	g	5,4
Valgt masse til "stor" delmængde	g	11,09
Resultat A (olie+fedt)	mg/L	472,59
Er ekstraktet til resultat A tørret (ja/nej)		Ja
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat B (olie+fedt)	mg/L	246,38
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat C (olie+fedt)	mg/L	339,1
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat D (olie+fedt)	mg/L	208,51
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	1
Resultat E (olie+fedt)	mg/L	268,48
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	1
Resultat F (olie+fedt)	mg/L	6,38
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		Ja
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til andet ekstrakt	mm	10
Resultat G (olie+fedt)	mg/L	
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til tredje ekstrakt	mm	
COD	mg/L O2	5500

Bilag B - Analyserapporter fra laboratorium Y

Prøveidentitet: 1

A 2609

	Enhed	
Vægt af ubrugt engangspipette	g	1,4
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske	g	1,43
Vægt af prøve som modtaget	g	
Vægt af prøve efter udtagning af delmængder	g	362
Valgt masse til "lille" delmængde	g	1,46
Valgt masse til "stor" delmængde	g	2,4
Resultat A (olie+fedt)	mg/L	1990
Er ekstraktet til resultat A tørret (ja/nej)		nej
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat B (olie+fedt)	mg/L	1910
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat C (olie+fedt)	mg/L	
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	
Resultat D (olie+fedt)	mg/L	1590
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 50
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat E (olie+fedt)	mg/L	kan ikke adskilles
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	
Resultat F (olie+fedt)	mg/L	
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til andet ekstrakt	mm	
Resultat G (olie+fedt)	mg/L	
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til tredje ekstrakt	mm	
COD	mg/L O ₂	6000

Prøveidentitet: 2

B 2610

	Enhed	
Vægt af ubrugt engangspipette	g	1,40
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske	g	1,42

Vægt af prøve som modtaget	g	
Vægt af prøve efter udtagning af delmængder	g	

Valgt masse til "lille" delmængde	g	1,09
Valgt masse til "stor" delmængde	g	1,70

Resultat A (olie+fedt)	mg/L	1390
Er ekstraktet til resultat A tørret (ja/nej)		nej
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10

Resultat B (olie+fedt)	mg/L	1320
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat C (olie+fedt)	mg/L	
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	

Resultat D (olie+fedt)	mg/L	995
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 50
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat E (olie+fedt)	mg/L	kan ikke adskilles
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	

Resultat F (olie+fedt)	mg/L	
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til andet ekstrakt	mm	

Resultat G (olie+fedt)	mg/L	
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til tredje ekstrakt	mm	

COD	mg/L O2	4600
-----	---------	------

Prøveidentitet: 3
C2611

	Enhed	
Vægt af ubrugt engangspipette	g	1,41
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske	g	1,47
Vægt af prøve som modtaget	g	533,75
Vægt af prøve efter udtagning af delmængder	g	515,44
Valgt masse til "lille" delmængde	g	7,12
Valgt masse til "stor" delmængde	g	11,19
Resultat A (olie+fedt)	mg/L	713
Er ekstraktet til resultat A tørret (ja/nej)		nej
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat B (olie+fedt)	mg/L	688
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat C (olie+fedt)	mg/L	693
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat D (olie+fedt)	mg/L	445
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 20
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat E (olie+fedt)	mg/L	786
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 50
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat F (olie+fedt)	mg/L	160
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		nej
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 20
Anvendt kuvettelængde til andet ekstrakt	mm	10
Resultat G (olie+fedt)	mg/L	71
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		nej
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 10
Anvendt kuvettelængde til tredje ekstrakt	mm	10
Resultat H (olie+fedt)	mg/L	46
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		nej
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 5
Anvendt kuvettelængde til tredje ekstrakt	mm	10
COD	mg/L O2	3900

Prøveidentitet: 4

D 2682

	Enhed	
Vægt af ubrugt engangspipette	g	1,44
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske	g	1,46
Vægt af prøve som modtaget	g	
Vægt af prøve efter udtagning af delmængder	g	445,97
Valgt masse til "lille" delmængde	g	9,77
Valgt masse til "stor" delmængde	g	19,84
Resultat A (olie+fedt)	mg/L	620
Er ekstraktet til resultat A tørret (ja/nej)		nej
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat B (olie+fedt)	mg/L	574
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat C (olie+fedt)	mg/L	576
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat D (olie+fedt)	mg/L	441
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 20
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat E (olie+fedt)	mg/L	517
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 20
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat F (olie+fedt)	mg/L	122
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		ja
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 10
Anvendt kuvettelængde til andet ekstrakt	mm	10
Resultat G (olie+fedt)	mg/L	47
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		nej
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 5
Anvendt kuvettelængde til tredje ekstrakt	mm	10
COD	mg/L O ₂	5900

Prøveidentitet: 5

E 2765

	Enhed	
Vægt af ubrugt engangspipette	g	1,41
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske	g	1,63

Vægt af prøve som modtaget	g	
Vægt af prøve efter udtagning af delmængder	g	400,6

Valgt masse til "lille" delmængde	g	4,96
Valgt masse til "stor" delmængde	g	6,02

Resultat A (olie+fedt)	mg/L	3310
Er ekstraktet til resultat A tørret (ja/nej)		nej
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 2
Anvendt kuvettelængde	mm	10

Resultat B (olie+fedt)	mg/L	3270
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 2
Anvendt kuvettelængde	mm	10

Resultat C (olie+fedt)	mg/L	
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	

Resultat D (olie+fedt)	mg/L	kan ikke adskilles
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	
Resultat E (olie+fedt)	mg/L	
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	

Resultat F (olie+fedt)	mg/L	
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til andet ekstrakt	mm	

Resultat G (olie+fedt)	mg/L	
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til tredje ekstrakt	mm	

COD	mg/L O2	20000
-----	---------	-------

Prøveidentitet: 6
F 3363

	Enhed	
Vægt af ubrugt engangspipette	g	1,40
Vægt af brugt engangspipette, incl vedhængende væske	g	1,44
Vægt af prøve som modtaget	g	
Vægt af prøve efter udtagning af delmængder	g	407,80
Valgt masse til "lille" delmængde	g	3,00
Valgt masse til "stor" delmængde	g	7,63
Resultat A (olie+fedt)	mg/L	541
Er ekstraktet til resultat A tørret (ja/nej)		nej
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat B (olie+fedt)	mg/L	536
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat C (olie+fedt)	mg/L	526
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat D (olie+fedt)	mg/L	375
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 25
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat E (olie+fedt)	mg/L	379
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		x 25
Anvendt kuvettelængde	mm	10
Resultat F (olie+fedt)	mg/L	17
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		nej
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til andet ekstrakt	mm	10
Resultat G (olie+fedt)	mg/L	
Er ekstraktet til resultat F tørret (ja/nej)		
Hvis ekstraktet er fortyndet angives hvor meget		
Anvendt kuvettelængde til tredje ekstrakt	mm	
COD	mg/L O2	6100

Bilag C – Oversigt over standarder

Standard	DS/R 209 (2006)	ASTM D3921 - 96 (2003)	DIN 38409 - H 18 (1981) (udgået)	NBN T91-502 (1977)	NF M07-203(2008)	SS 028145 (1996) (udgået)
Måleområde, mg/L	≥ 0,1	0,5 - 100	≥ 0,1	≥ 0,2	1,2 - 11	≥ 0,1
Opløsnings- middel Antal eks- traktioner	7.6.2: Tetrachlorethylen 0,7 - 1,4 liter prøve ekstraheres med 50 mL. Såfremt skilletragt anvendes, skal opløsningsmidlet først rystes i prøveflasken. Ekstraktion gentages, hvis første ekstrakt indeholder store mængder olie/fedt (ej farveløst).	11.1: 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan 750 mL prøve ekstraheres i prøveflasken med 3 * 30 mL 11.2: Ekstrakt fortyndes, hvis absorbansen er for høj	8.2: 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan 500 g prøve ekstraheres i prøveflasken med 25 mL. 9: Er absorbansen for høj fortyndes vandprøven. Er absorbansen for lav anvendes længere lysvej.	6 og 7: Tetrachlormethan 1 liter prøve ekstraheres i prøveflasken med 50 mL. Ekstraktet opsamles og fyldes op til mærket i en 100 mL målekolbe. 7.9: Er absorbansen for høj kan ekstraktet fortynnes eller der anvendes kortere lysvej.	6.3.1: Tetrachlorethylen ca. 900 g prøve ekstraheres i prøveflasken med 50 mL. Evt. anvendes 100 mL, hvis faseadskillelse er vanskelig.	8.4.2: 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan ca. 800 mL prøve ekstraheres i prøveflasken med 40 mL. Ekstraktionsudbyttet falder med stigende olieindhold. Ved høje indhold kan gentagen ekstraktion være nødvendig. 8.4.4: Ekstrakt fortyndes, hvis absorbansen er for høj

Standard	DS/R 209 (2006)	ASTM D3921 - 96 (2003)	DIN 38409 - H 18 (1981) (udgået)	NBN T91-502 (1977)	NF M07-203(2008)	SS 028145 (1996) (udgået)
Håndtering af emulsion	7.6.2: Emulsion kan brydes ved centrifugering. 9.2: Yderligere forslag til at bryde emulsion: a) Ryst blandingen hårdt b) Tilsæt ekstra opløsningsmiddel til emulsionen c) Omrør emulsion med langtrådet glasuld d) Filtrer gennem natriumsulfat	Ingen forslag til metode til at bryde emulsion. 11.1.4: Hvis en emulsion ikke kan brydes kan metoden ikke anvendes. 11.1.2: Ekstrakt filtreres gennem natriumsulfat.	8.2: Prøven tilsættes 100 g magnesiumsulfat inden ekstraktion for at fremme faseadskillelse. Ved ufuldstændig faseadskillelse centrifugeres emulsionen. Ekstrakt filtreres gennem natriumsulfat.	7.3: Prøven tilsættes 30 g natriumchlorid inden ekstraktion for at fremme faseadskillelse. 7.5: Ekstrakt filtreres gennem natriumsulfat eller faseadskillelsesfilter.	6.3.1: Prøven tilsættes om nødvendigt 0,5% (w/w) natriumchlorid inden ekstraktion for at fremme faseadskillelse. Evt. ekstraheres med 100 mL opløsningsmiddel, hvis faseadskillelse er vanskelig. Ekstrakt filtreres gennem natriumsulfat.	8.4.2: Prøven tilsættes 40 g natriumchlorid pr. liter prøve inden ekstraktion for at lette ekstraktion. Emulsion kan brydes ved centrifugering. Yderligere forslag til at bryde emulsion: identisk med DS/R 209
Udtagning af delprøve	7.1, 7.2 og 7.6.2: Hele den udtagne prøve skal analyseres. 7.1: Prøvevolumen afpasses ved prøvetagning.	9.2: Brug hele prøven, da ingen delmængde må fjernes til brug ved andre analyser	Ingen anvisning	Ingen anvisning	Ingen anvisning	7.1 og 7.2: Delvolumener må aldrig udtages. Prøvevolumen afpasses ved prøvetagning.

Standard	DS/R 209 (2006)	ASTM D3921 - 96 (2003)	DIN 38409 - H 18 (1981) (udgået)	NBN T91-502 (1977)	NF M07-203(2008)	SS 028145 (1996) (udgået)
Måling ved bølgetal, cm^{-1}	2960 og 2925	2930	3030, 2958 og 2924	3030, 2959 og 2924	2930	ca. 2960 og 2930 (maksimum)
Kalibrering	5.6: Kalibreres over for en blanding af hexadekan, iso-oktan og benzen. Alternativt kan det stof / stofblanding, der findes i prøven, an- vendes.	10: Foretrukken: samme olie og fedt, som findes i prøven. Alternativ, hvis sam- mensætning ikke ken- des: blanding af iso- oktan og hexadekan. Beregnet koncentration multipliceres med 1,4 for at kompensere for fravær af benzen, som ikke anvendes pga. arbejdsmiljøhensyn.	9: Der udføres ikke kali- brering, men anvendes empiriske ekstinktions- koefficienter for CH_3 -, CH_2 - og CH -bånd. Dog kan en reference- blanding anvendes, såfremt en sådan ken- des.	8.2: Der udføres ikke kali- brering, men anvendes empiriske ekstink- tionskoefficienter for CH_3 -, CH_2 - og CH - bånd. Ekstinktionskoef- ficienter identiske med DIN.	6.1: Kalibreres over for en blanding af hexadekan, toluen og pristan.	5.9: Kalibreres over for en blanding af hexadekan, iso-oktan og evt. tolu- en.