

Total nitrogen i vand

Sammenligning af to standardmetoder

**Naturstyrelsens
Referencelaboratorium
for Kemiske Miljømålinger**

Titel: Total nitrogen i vand. Sammenligning af to standardmetoder

Resume: Total nitrogen i vandprøver måles efter dansk lovgivning (bkg. 900) i henhold til DS/EN ISO 11905-1. En nyere metode, DS/ISO 29441, indebærer betydelige tekniske fordele. Referencelaboratoriet har undersøgt sammenligneligheden af de to metoder. Undersøgelserne viser i de fleste tilfælde tilfredsstillende sammenlignelighed, men der er tilfælde, hvor der er betydelig forskel. Betydelige forskelle ses primært i prøver af fersk overfladevand, men der er også set enkelte tilfælde for afløb fra renseanlæg. På det foreliggende grundlag anbefales, at der ikke åbnes for anvendelse af DS/ISO 29441.

Emneord: Total nitrogen, total N, TN, vand, drikkevand, spildevand, ferskvand, grundvand, analyse, metode, standard, EN ISO 11905-1, ISO 29441

Forfatter: Ulla Lund

Godkendt af: Stine Kjær Ottsen

Rådgiver: Eurofins Miljø A/S

Udgiver: Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger

Udgiverkategori: Statslig

År: 2012

Sprog: Dansk

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

					QA dato
	Rapport, udvidet (Endelig)	UOL			20130318
	Rapport, udvidet (Udkast)	UOL	SJN	SJN	20121115
	Rapport (Udkast)	UOL	SJN	SJN	
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato

Indhold

Sammenfatning og konklusioner	1
Summary and conclusions	7
1 Indledning	13
2 Materialer og metoder	14
2.1 Første del af undersøgelsen	14
2.2 Opfølgende undersøgelse	15
3 Databehandling	16
3.1 Forskel mellem metoder	16
3.2 Identifikation af prøver med særlig stor metodeforskel	16
4 Resultater	18
4.1 Undersøgelse af mulige årsager til metodeforskelle	23
4.1.1 Koncentrationen af total nitrogen	24
4.1.2 Suspenderet stof	24
4.1.3 Organisk nitrogen	26
4.1.4 Organisk stof	27
5 Konklusioner og anbefalinger	29
6 Referencer	31
 Bilag A – Rådata, total nitrogen og suspenderet stof	32
Bilag B – Analyserapport fra bestemmelse af partikelstørrelsesfordeling	34
Bilag C – Måleresultater for ammonium og nitrit+nitrat, samt beregnet indhold af organisk nitrogen	35
Bilag D – Sammenfatning af beregnet indhold af organisk nitrogen baseret på historiske data for total nitrogen, ammonium og nitrit+nitrat	36
Bilag E – Måleresultater for kemisk oxygenforbrug med kaliumdichromat (COD)	37
Bilag F – Rådata, total nitrogen, ammonium, nitrit+nitrat og kemisk oxygenforbrug med kaliumdichromat (COD) ved den opfølgende undersøgelse	38

Sammenfatning og konklusioner

Total nitrogen i vandprøver måles efter dansk lovgivning på miljøområdet ved oxidation af prøvens indhold af nitrogenforbindelser med kaliumperoxodisulfat under tilførsel af energi i form af varme. Herved dannes nitrat. Oxidationen skal i henhold til Miljøministeriets bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger (bkg. 900) ske efter DS/EN ISO 11905-1, mens der er metodefrihed for bestemmelse af den nitrat, der er dannet ved oxidationen.

Effektiviteten af oxidationen til nitrat varierer for organiske nitrogenforbindelser. DS/EN ISO 11905-1 anfører, at uorganisk nitrogen i form af ammoniumforbindelser oxideres 100 %, og at det samme er tilfældet for en overvejende del af organiske nitrogenforbindelser. Imidlertid findes også organiske nitrogenforbindelser, hvor oxidationen ikke er 100 %. Total nitrogen er dermed en af de analyseparametre, hvor det er vigtigt, at alle anvender samme oxidationsmetode, hvis der skal opnås sammenlignelige resultater.

I 2010 udkom en ny standard, DS/ISO 29441. Denne standard anvender en sammensætning af kemikalier, der er sammenlignelig med DS/EN ISO 11905-1. Den fysiske udformning af oxidationsprocessen er imidlertid forskellig for de to metoder: DS/EN ISO 11905-1 anvender opvarmning til 120 °C i 30 minutter i en autoklave, dvs. under tryk. DS/ISO 29441 anvender flowanalyse under oxidationen. Der er flere tekniske udformninger af flowsystemerne, og det mest udbredte i Danmark til bestemmelse af total nitrogen er Continuous Flow Analyser (CFA). Oxidationen foregår ved UV-belysning i en reaktionsspiral med en opholdstid på ca. 5 minutter fulgt af opvarmning til 90 °C i endnu en reaktionsspiral, ligeledes med opholdstid på ca. 5 minutter.

Forskellene i fysisk udformning af oxidationsprocessen indebærer en risiko for, at de to metoder ikke giver sammenlignelige resultater. Nærværende rapport indeholder resultaterne af en sammenligning af resultaterne fra de to metoder for en række prøver af grundvand, fersk overfladevand, afløbsvand og tilløbsvand fra renseanlæg.

Materialer og metoder

Undersøgelsen blev udført i to trin.

Ved første trin af undersøgelsen blev undersøgt 49 prøver af grundvand, fersk overfladevand, afløbsvand og tilløbsvand fra renseanlæg. I alle prøver blev målt total nitrogen efter begge metoder, dvs. DS/EN ISO 11905-1 og DS/ISO 29441, samt suspenderet stof.

Undersøgelsen viste signifikant forskel mellem de to metoder til måling af total nitrogen for visse prøver, og derfor blev andet trin gennemført.

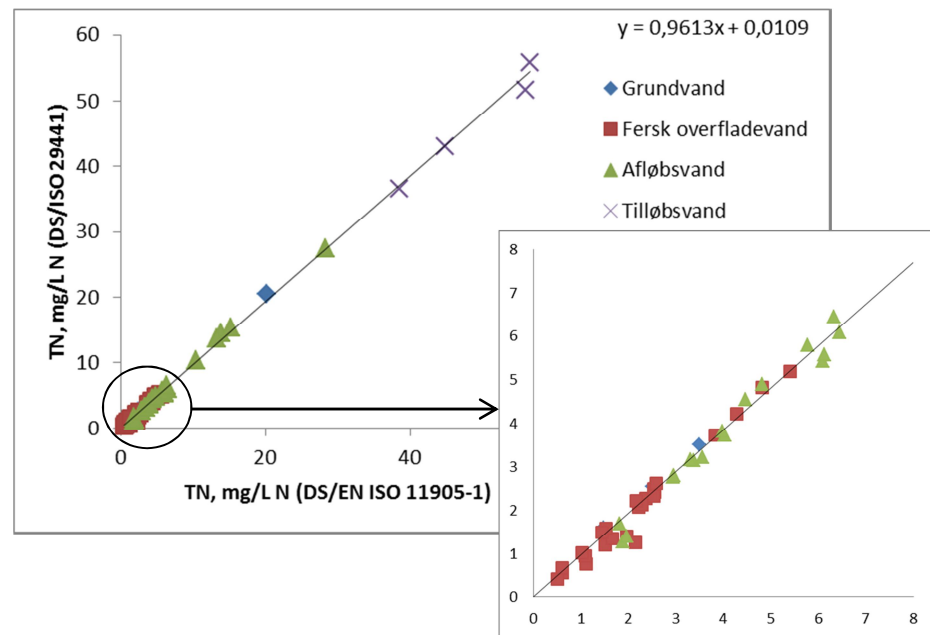
Andet trin af undersøgelsen bestod i analyse af prøver fra de lokaliteter, hvor der i første trin var påvist signifikant forskel mellem de to metoder, samt lige så mange af de resterende prøver udvalgt tilfældigt. I alt blev analyseret 18 prøver. Analyse af total nitrogen efter DS/EN ISO 11905-1 og DS/ISO 29441 blev udført

på tre forskellige laboratorier. Desuden blev analyseret ammonium, nitrit+nitrat og COD på et af de tre laboratorier.

Resultater

Sammenligning mellem målinger med DS/ISO 29441 og DS/EN ISO 11905-1

Resultaterne for de to metoder, DS/EN ISO 11905-1, off-line oplukning, der er den metode, der forskrives i det gældende metodedatablad, og DS/ISO 29441, in-line oplukning, ses i figur a.



Figur a Resultater af ny metode til bestemmelse af total nitrogen (DS/ISO 29441) som funktion af den krævede målemetode (DS/EN ISO 11905-1).

Figuren indeholder mange punkter ved koncentrationer under 10 mg/L N og det er vanskeligt at se, hvor godt disse svarer til linjen. Denne del af figuren er derfor forstørret.

Regressionslinjen har en afskæring på y-aksen på 0,01 mg/L N, hvilket er af samme størrelsesorden som metodens detektionsgrænse og ikke statistisk signifikant forskellig fra 0 (nul) på 95% konfidensniveau.

Regressionslinjens hældning er 0,96. Hvis metoderne gav identiske resultater ville hældningen være 1. Den fundne hældning er signifikant forskellig fra 1 på 99,9% konfidensniveau. Det betyder, at resultaterne med den nye metode, DS/ISO 29441, er lidt lavere end med den gældende metode, DS/EN ISO 11905-1. Der synes ikke at være væsentlig forskel på sammenhængen for de fire undersøgte prøvetyper.

På den forstørrede del af figur a kan det anes, særlig i området omkring 2 mg/L N, at enkelte resultater ligger lavere end flertallet i forhold til regressionslinjen.

Forskellene illustreres også i nedenstående tabel a.

Tabel a Forskelle mellem måleresultater med den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441).

Prøvetype	Relativ differens					
	alle data (antal målinger)			efter udelukkelse (antal målinger)		
Grundvand	-2,7%		(4)			
Fersk recipientvand	6,4%	**	(33)	2,2%	*	(21)
Afløbsvand fra renseanlæg	3,9%	**	(31)	1,7%		(24)
Tilløbsvand til renseanlæg	4,7%	*	(4)			
Alle prøvetyper	4,5%	***	(72)	1,8%	**	(53)

* Signifikans på 95% niveau

** Signifikans på 99% niveau

*** Signifikans på 99,9% niveau

Tabel a viser den gennemsnitlige, relative differens mellem de to metoder for alle data og for data efter udelukkelse af resultater for de enkeltprøver, der viser særlig stor differens, jf. den forstørrede del af figur a.

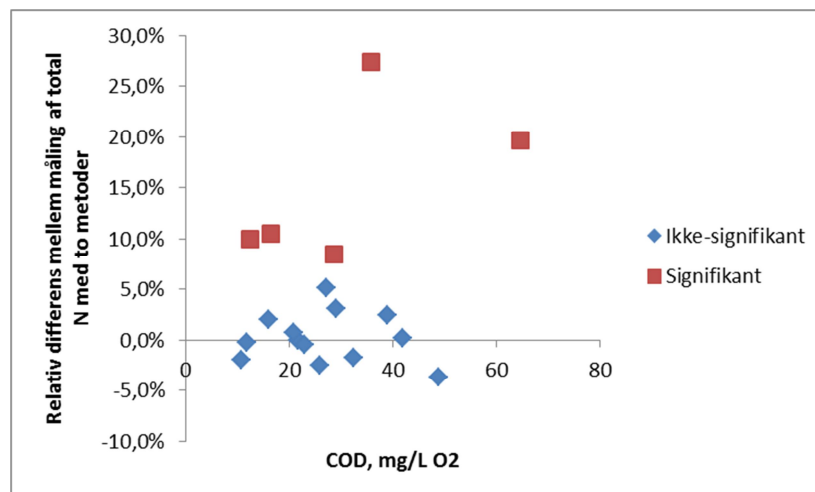
De to metoder giver således signifikant forskel mellem måleresultaterne for de fleste prøvetyper. Fjernes særligt afvigende resultater er der stadig signifikant forskel mellem de to metoder for fersk recipientvand. Antallet af data for fersk recipientvand og afløbsvand efter udelukkelse er væsentligt mindre end for alle data, hvilket betyder, at den relative differens er særlig afvigende for mange målinger. Det skal dog ses på baggrund af undersøgelsesstrategien, som indebærer opfølgning på stationer, hvor målingerne havde vist særlig stor afvigelse. Det store antal er derfor delvis et udtryk for, at forskellen mellem de to metoder er bekræftet ved gentagen måling.

Undersøgelse af mulige årsager til metodeforskelle

I begge standarder for total nitrogen anføres højt indhold af organisk stof som en mulig kilde til interferens, fordi det kan føre til, at oxidationsmidlet kommer i underskud. Suspenderet materiale i prøven kan ligeledes have indflydelse.

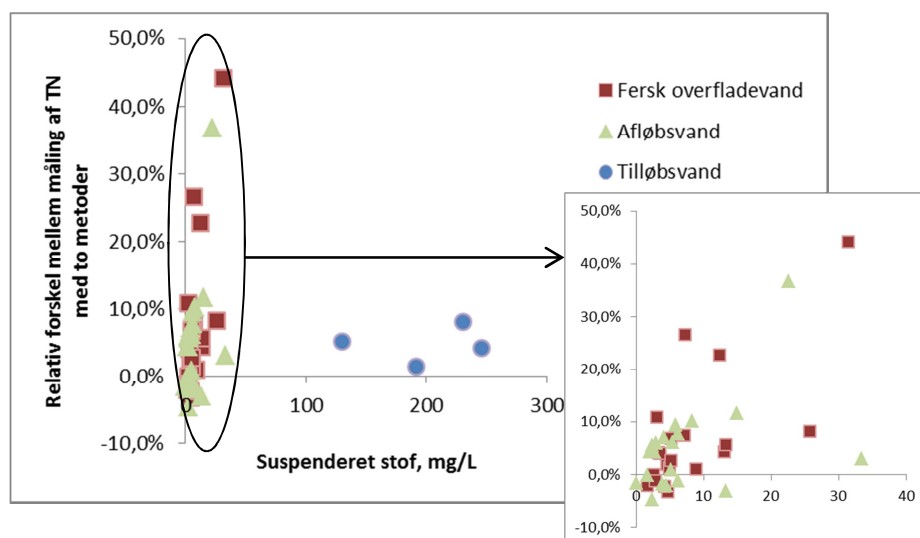
Total nitrogen er en metodeafhængig parameter, og en tredje mulig kilde til metodeforskel er derfor forskellig oxidationsgrad. Det gælder særlig det organiske nitrogen, idet uorganisk nitrogen (ammonium og nitrit) vides at være let oxiderbart med det oxidationsmiddel, der anvendes i de to metoder.

De tre mulige kilder til metodeforskel er undersøgt, og resultaterne er illustreret i figur b (organisk stof målt som COD), figur c (suspenderet stof) og figur d (organisk nitrogen).



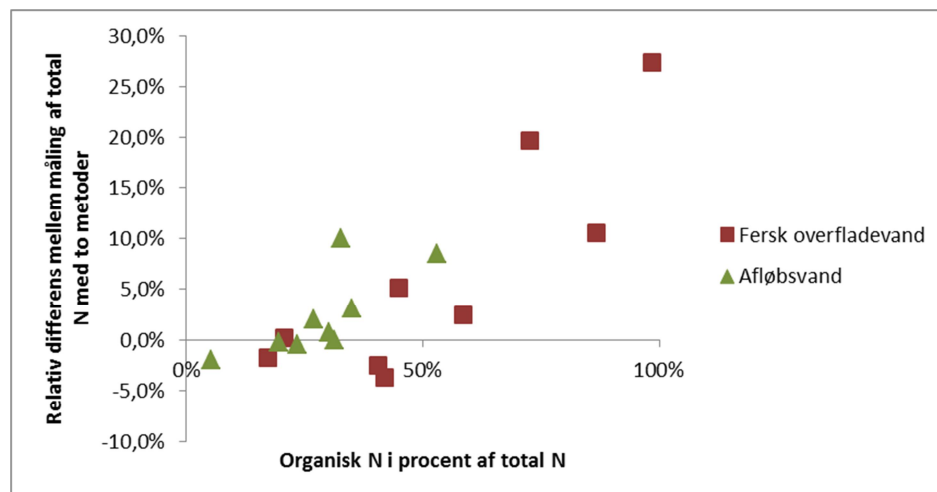
Figur b Indflydelse af indholdet af organisk stof målt som COD på sammenlignelighed mellem den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441).

Som det ses i figur b er der ikke sammenhæng mellem prøvernes indhold af organisk stof målt som COD og forskel mellem de to metoder. Ingen af prøverne har et indhold af organisk stof, der overskrider specifikationerne for interferens i de to metoder. Det var således ikke forventeligt at se indflydelse fra organisk stof for de undersøgte prøver.



Figur c Indflydelse af prøvens indhold af suspenderet stof på sammenlignelighed mellem den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441).

Suspenderet stof (figur c) synes heller ikke en åbenbar kilde til de observerede metodeforskelle. Ses på hele koncentrationsområdet er der ingen sammenhæng. Den nederste del af figuren er forstørret op, og her kan der muligvis være en vis sammenhæng mellem indhold af suspenderet stof og forskel mellem de to metoder, men punkterne ligger spredt og sammenhængen er usikker.



Figur d Indflydelse af indholdet af organisk nitrogen på sammenlignelighed mellem den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441).

Figur d viser sammenhængen med prøvernes relative indhold af organisk nitrogen. Her er sammenhængen klarere. Det er således muligt, at forskellen mellem de to metoder skyldes forskelle i oxidationsgrad for organisk nitrogen. Standarden DS/EN ISO 11905-1 indeholder en redegørelse for graden af oxidation for en række organiske nitrogenforbindelser, mens en sådan redegørelse mangler i DS/ISO 29441. Standarderne kan således ikke bidrage til at afklare, om figuren viser en reel årsagssammenhæng.

Konklusioner og anbefalinger

De foretagne undersøgelser viser:

- DS/ISO 29441 giver i gennemsnit ca. 4% lavere resultater for total nitrogen end DS/EN ISO 11905-1. Forskellen er signifikant på 99,9% niveau.
- Visse prøver af fersk recipientvand (fortrinsvis fra søer) og afløbsvand bidrager særlig til metodeforskellen.
- Udelukkes de særligt afvigende prøver er forskellen mellem de to metoder ca. 2%. Denne forskel er signifikant på 99% niveau.
- Metodeforskellen skyldes næppe prøvernes indhold af organisk stof, ligesom det er mindre sandsynligt, at indhold af suspenderet stof har sammenhæng med metodeforskellen.
- Der synes at være sammenhæng mellem metodeforskel og prøvernes relative indhold af organisk nitrogen.

Den nyere metode, DS/ISO 29441, giver betydelige tekniske fordele i sammenligning med den nu krævede DS/EN ISO 11905-1. Som vist ovenfor er der dog ikke tilstrækkelig dokumentation for, at der opnås ens resultater med de to metoder. Herunder mangler der dokumentation for oxidationsevne med DS/ISO

29441. Undersøgelsen tyder på, at oxidationen med DS/ISO 29441 må optimeres, hvis der skal opnås tilstrækkelig ens resultater.

Så længe der ikke foreligger dokumentation for tilstrækkelig oxidationsevne og optimering af udstyr til DS/ISO 29441, anbefales det, at krav til metode til bestemmelse af total nitrogen i vandprøver fortsætter uændret.

Summary and conclusions

According to Danish environmental legislation, total nitrogen in water samples is measured by oxidation of nitrogen compounds with potassium peroxodisulphate in an autoclave. The reaction product is nitrate. The oxidation must be performed according to EN ISO 11905-1 (Danish EPA regulation on quality requirements for environmental measurement, reg. no. 900), whereas the nitrate produced can be determined by any suitable method.

The efficiency of oxidation to nitrate is not the same for all organic nitrogen compounds. EN ISO 11905-1 states that inorganic nitrogen as ammonium is 100 % oxidised and that this is also the case for most organic nitrogen compounds. However, some organic nitrogen compounds are not oxidised 100 %. Therefore total nitrogen is one of the parameters where it is important that all laboratories use the same method if comparable results are to be obtained.

In 2010 a new standard, ISO 29441, was published. This standard uses mixtures of chemicals for oxidation that are similar to those used in EN ISO 11905-1. However, the physical arrangements for oxidation are not the same for the two methods: EN ISO 11905-1 uses heating to 120 °C for 30 minutes in an autoclave, i.e. under pressure. ISO 29441 uses flow analysis during the oxidation process. There are several possible arrangements but that in general use in Denmark is a Continuous Flow Analyser (CFA). The oxidation takes place under UV-irradiation in a reaction coil followed by heating to 90 °C in another reaction coil.

The different physical arrangements during oxidation imply a risk for non-comparable results using the two methods. The present report contains the results of a comparative study using the two methods for analysis of a number of samples of ground water, fresh surface water, effluent and influent from wastewater treatment plants.

Materials and methods

The investigation was performed in two steps.

In the first step, 49 samples of ground water, fresh surface water, effluent and influent from wastewater treatment plants were analysed. Total nitrogen was measured according to both methods, i.e. EN ISO 11905-1 and ISO 29441. Furthermore suspended matter was measured.

As the investigation showed significant differences between the two methods for total nitrogen, the second step of the investigation was performed.

In the second step samples from those locations where the first step had shown a significant difference between the two methods for total nitrogen were analysed as well as the same number of samples selected at random from those, where the first step had not given rise to significant differences. A total of 18 samples were included. In this step the analysis of total nitrogen according to EN ISO 11905-1 as well as ISO 29441 was performed at three laboratories.

Furthermore, ammonium, nitrite+nitrate and COD were measured by one laboratory.

Results

Comparison between measurements according to ISO 29441 and EN ISO 11905-1

Results for the two methods: EN ISO 11905-1, off-line digestion, being the method prescribed in legislation, and ISO 29441, in-line digestion, is seen in Figure a.

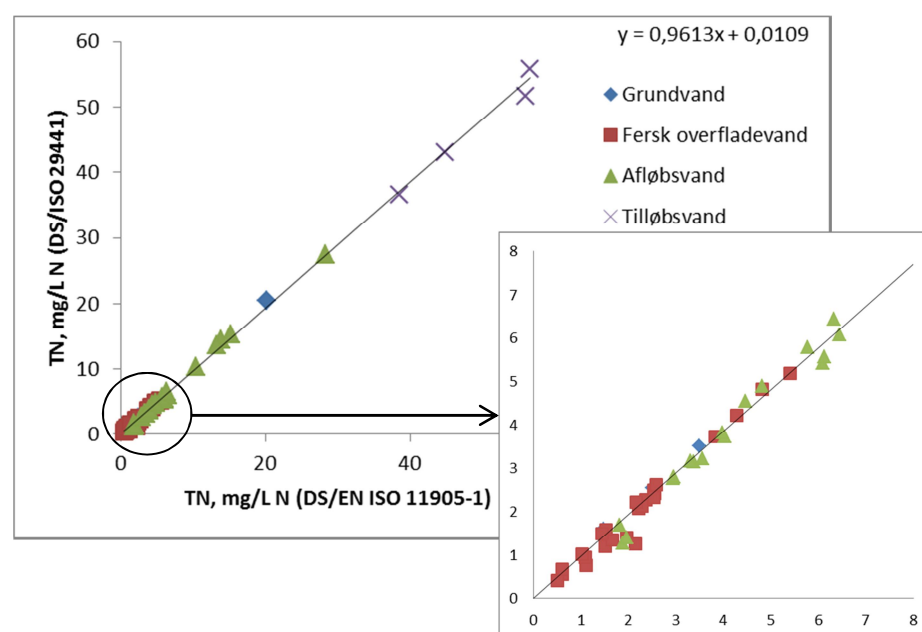


Figure a Results for the new method for measurement of total nitrogen (ISO 29441) as a function of results using the required method (EN ISO 11905-1).

The figure has a high concentration of data at concentrations lower than 10 mg/L N, making it difficult to see details. This part of the figure is therefore enlarged.

The regression line has a y-intercept of 0.01 mg/L N. This is in the same order of magnitude as the limit of detection for the methods and not significantly different from 0 (zero) at the 95 % confidence level.

The slope of the regression line is 0.96. If results of the two methods were identical, the slope would be 1. The 0.96 slope is significantly different from 1 at the 99.9 % confidence level. This means that measurements using the new method, ISO 29441, are slightly lower than those using the currently required method, EN ISO 11905-1. There is no evident difference between the four types of samples investigated.

In the enlarged part of Figure a seen that a few results, especially round 2 mg/L N, are lower than the majority.

The differences are also illustrated in Table a.

Table a Differences between measurements using the required method (EN ISO 11905-1) and the new method (ISO 29441).

Sample type	Relative difference			
	all data (no. of measurements)		after outlier rejection (no. of measurements)	
Ground water	-2.7%	(4)		
Fresh surface water	6.4%	** (33)	2.2%	* (21)
Effluent from wastewater treatment	3.9%	** (31)	1.7%	(24)
Influent to wastewater treatment	4.7%	* (4)		
All sample types	4.5%	*** (72)	1.8%	** (53)

* Significance at the 95% level

** Significance at the 99% level

*** Significance at the 99.9% level

Table a shows the average relative difference between the two methods for all data and for data after rejection of results for those samples showing an exceptionally large difference, cf. Figure a.

As seen in the table, the two methods give significantly different results for most sample types. If outlying results are rejected the difference between the methods is still significant for fresh surface water. The number of data for fresh surface water and wastewater effluents is considerably lower after outlier rejection than for all data, which means that the number of outlying results is large. However, this must be seen in the context of the strategy for the study, which implies repeated measurement of samples from locations where the difference was found to be large. The large number of outliers is therefore partly an indication of confirmation of the large differences by repeated measurement.

Investigation of possible causes for difference between methods

Both standards for total nitrogen indicate that high concentrations of organic matter may interfere with the measurement of total nitrogen. The reason is that the organic matter may consume oxidant thereby leading to insufficient oxidation capacity. Suspended matter may also interfere.

As total nitrogen is a method-dependent parameter, a third potential source of difference between methods may be the efficiency of oxidation of nitrogen compounds. This is most relevant for organic nitrogen compounds since it has been demonstrated that inorganic nitrogen (ammonium and nitrite) are readily oxidised under the conditions used in the two methods.

These three potential sources for difference between the methods have been investigated. The results are shown in Figure b (organic matter as COD), Figure c (suspended matter) and Figure d (organic nitrogen).

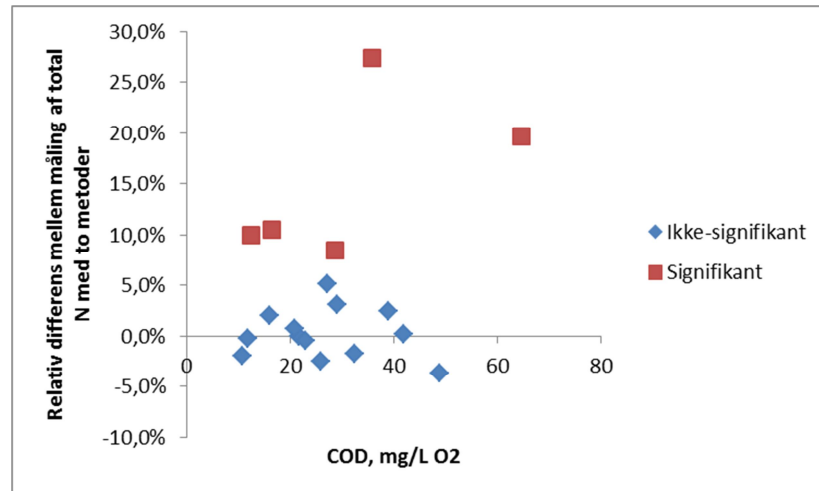


Figure b Influence of content of organic matter as COD on comparability between the required method for total nitrogen (EN ISO 11905-1) and the new method (ISO 29441).

Figure b indicates no connection between the content of organic matter, measured as COD, and the difference between the two methods. None of the samples contain organic matters over the limit for interference specified in the standards. Interference from organic matter was therefore not expected.

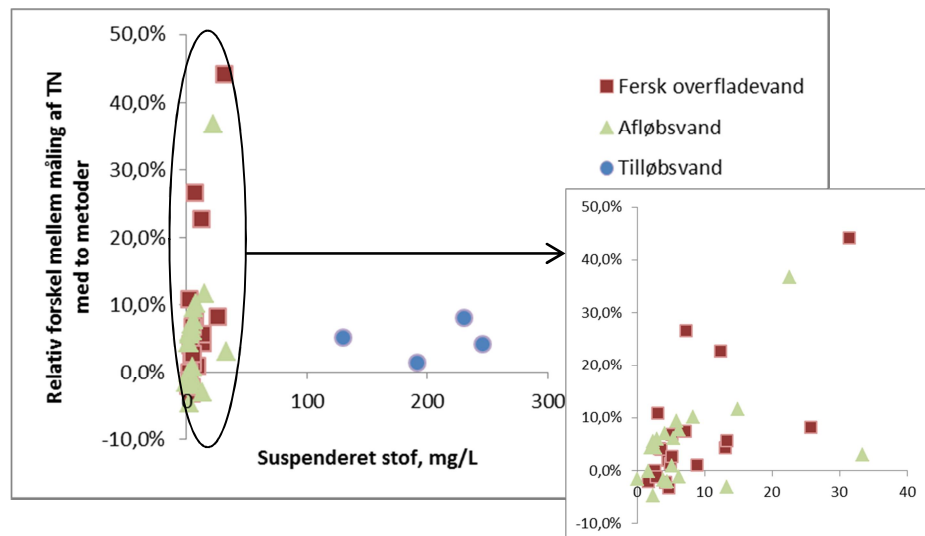


Figure c Influence of content of suspended matter on comparability between the required method for total nitrogen (EN ISO 11905-1) and the new method (ISO 29441).

Suspended matter (Figure c) does not seem an evident cause for the differences observed. When the whole concentration range is inspected there is no connection between the content of suspended matter and the difference between the methods. The lower part of the figure is enlarged and in this limited concentration range there may be a connection. However, the data points are spread out and the connection is uncertain.

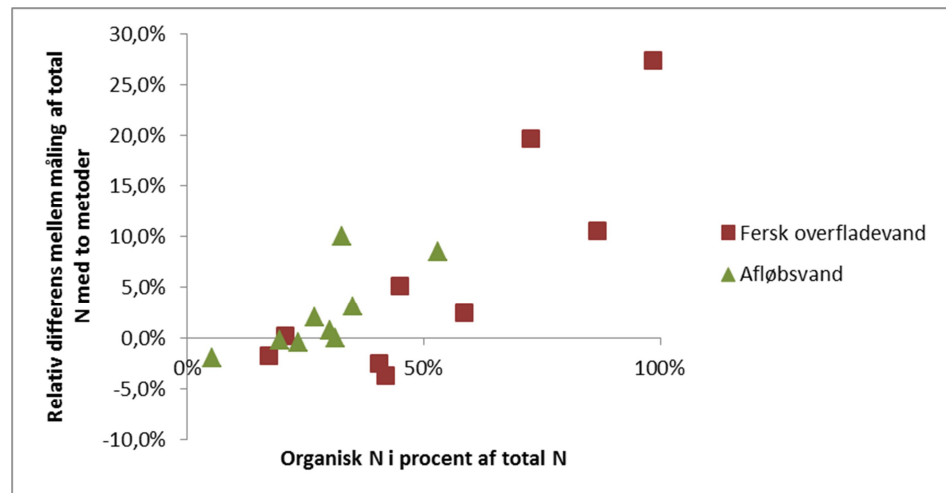


Figure d Influence of content of organic nitrogen as COD on comparability between the required method for total nitrogen (EN ISO 11905-1) and the new method (ISO 29441).

Figure d shows a plot of the influence of the relative content of organic nitrogen in the samples. An increased difference between methods with increase in the content of organic nitrogen is clearer than for organic and suspended matter, and the cause of the differences may be differences in oxidation efficiency between the methods. The standard EN ISO 11905-1 includes a statement of the degree of oxidation for a number of organic nitrogen compounds. Such a statement is not part of ISO 29441. The information given in the standards can therefore not clarify if the connection shown in Figure d is a true cause and effect relationship.

Conclusions and recommendations

The study shows:

- ISO 29441 gives an average of approx. 4 % lower results for total nitrogen than EN ISO 11905-1. The difference is statistically significant at the 99.9 % level.
- Certain samples of fresh surface water (primarily from lakes) and waste water effluent contribute significantly more than most samples to the difference.
- If the outlying results are excluded, the average difference between the two methods is approx. 2 %. This difference is statistically significant at the 99 % level.
- The difference between the methods is probably not due to the content of organic matter, and suspended matter is also an unlikely cause.
- The results point at a connection between the difference between the methods and the relative content of organic nitrogen in the samples.

The newer method, ISO 29441, has considerable technical advantages over EN ISO 11905-1, which is the method prescribed in present legislation. As shown

above, the documentation for comparability of the two methods is not adequate. This includes a lack of information on the oxidation capacity for ISO 29441. The study indicates that oxidation using ISO 29441 needs optimisation if results comparable to EN ISO 11905-1 are to be obtained.

Until documentation of adequate oxidation capacity for ISO 29441 as well as optimisation of equipment for ISO 29441 is available it is recommended that the presently required method for total nitrogen in water samples (EN ISO 11905-1) remains unchanged.

1 Indledning

Bekendtgørelse nr. 900 om kvalitetskrav til miljømålinger, /4/, indeholder krav til analysemetode for total nitrogen i grundvand, drikkevand, recipientvand (ferskt og marint) og spildevand. Kravet er oplukning i henhold til DS/EN ISO 11905-1 og bestemmelse af det dannede nitrat. Der er ikke krav til metode til nitratbestemmelse.

Referencelaboratoriet har i 2010 sammenlignet beskrivelse af metoder til bestemmelse af total nitrogen i vand, dels den nu krævede metode, DS/EN ISO 11905-1, og dels en nyere metode, DS/ISO 29441. Sammenligningen af metodebeskrivelserne resulterede i den konklusion, at metoderne anvendte samme principper, men at der på grund af forskelle i forbehandling af suspenderet materiale var risiko for manglende sammenlignelighed /1/.

Princippet i DS/EN ISO 11905-1 er behandling med peroxodisulfat, hvorved kvælstofforbindelser oxideres til nitrat. Behandlingen foregår i autoklave. Den dannede nitrat bestemmes efterfølgende.

Princippet i DS/ISO 29441 er ligeledes oxidation med peroxodisulfat, men oxidationen foregår on-line ved UV-belysning og opvarmning, og suspenderet materiale i prøven kan derfor tænkes at have betydning for graden af oxidation, og det kan også betyde tilstopning. Standarden har krav til maksimalt indhold af suspenderet stof og en bestemmelse om homogenisering ved indhold af store partikler. Overstiges det maksimale indhold af suspenderet stof skal prøven fortyndes.

Nærværende rapport beskriver en undersøgelse af sammenligneligheden af de to metoder, DS/EN ISO 11905-1 og DS/ISO 29441.

2 Materialer og metoder

Undersøgelsen dækkende de prøvetyper, der er relevante i forhold til bkg. nr. 900. Hovedvægten var lagt på prøver af fersk recipientvand og afløbsvand, idet der for disse prøvetyper forventes størst usikkerhed på, om de to metoder vil give sammenlignelige resultater. Det forventes, at prøver af grundvand og drikkevand vil give sammenlignelige resultater, og der blev derfor kun medtaget få prøver til bekræftelse af denne antagelse. Omvendt er der stor sandsynlighed for, at suspenderet stof i tilløbsvand vil have indflydelse på analyseresultatet for de to metoder, hvorfor der kun blev medtaget få prøver til at undersøge, om forventningen holder stik.

Undersøgelsen er udført i to dele. Første del omfattede alle de nævnte prøvetyper, og anden del er en opfølgning for fersk recipientvand og afløbsvand.

2.1 Første del af undersøgelsen

Følgende prøver blev analyseret:

Prøvetype	Antal
Grundvand (NOVANA)	4
Fersk recipientvand	20
Afløbsvand	21
Tilløbsvand*	4

*: udtaget specifikt til denne undersøgelse. Øvrige prøver var sådanne, som var modtaget til rutinemæssig analyse på Eurofins' laboratorium

Alle prøver er syrekonserveret.

Prøverne af fersk recipientvand stammer fra både søer og vandløb. Fordelingen mellem søer og vandløb er vist i skemaet nedenfor.

Prøve	Prøvetype	Prøve	Prøvetype	Prøve	Prøvetype
F A	Sø	F H	Å, afløb fra sø	F O	Å
F B	Sø	F I	Å	F P	Å
F C	Å	F J	Å	F Q	Å
F D	Sø	F K	Sø	F R	Å, afløb fra sø
F E	Sø	F L	Å, afløb fra sø	F S	Å
F F	Å	F M	Å	F T	Å
F G	Å	F N	Å		

Prøverne blev analyseret efter følgende analyseprogram:

	Total nitrogen			
	DS/EN ISO 11905 (off-line oplukning)	DS/ISO 29441 (in-line oplukning)	Suspenderet stof	Partikelstørrelses- fordeling
Grundvand	x	x		
Fersk recipient- vand	x	x	x	
Afløbsvand	x	x	x	
Tilløbsvand	x	x	x	x

I de tilfælde, hvor prøvens indhold af store partikler nødvendiggjorde findeling af partiklerne med en Ultra Turrax mixer, er der udtaget delprøve til begge måle-metoder fra den findelte prøve.

Total nitrogen og suspenderet stof blev målt på Eurofins Miljøs laboratorium i Vejen. Bestemmelse af partikelstørrelsesfordeling blev foretaget af Teknologisk Institut, Aarhus.

2.2 Opfølgende undersøgelse

Den opfølgende undersøgelse blev sat i værk, fordi den første undersøgelse havde givet indikationer på manglende sammenlignelighed for nogle af de undersøgte prøver. Prøverne blev udvalgt fra de samme lokaliteter, hvorfra der blev analyseret i første del af undersøgelsen. De udvalgte prøver var de, som havde indikeret manglende sammenlignelighed, og et tilsvarende antal prøver, som ikke havde givet vanskeligheder.

Følgende prøver blev analyseret:

Prøvetype	Antal
Fersk recipientvand	9
Afløbsvand	9

Alle prøver blev syrekonserveret på samme måde som i den første del af undersøgelsen. Total nitrogen efter DS/EN ISO 11905-1 og DS/ISO 29441, ammonium-N, nitrit+nitrat-N og COD blev målt på Eurofins Miljøs laboratorium i Vejen.

Total nitrogen efter DS/EN ISO 11905-1 og DS/ISO 29441 blev desuden målt af ALS MILANA A/S og Vandsamarbejdet A/S.

Organisk-N (Org-N) blev beregnet ud fra gennemsnittet af målinger af total nitrogen (TN) efter DS/EN ISO 11905-1 og DS/ISO 29441 målt på Eurofins' laboratorium og ammonium-N ($\text{NH}_4\text{-N}$) og nitrit+nitrat-N ($\text{NO}_x\text{-N}$):

$\text{Org-N} = \text{TN(middel)} - \text{NH}_4\text{-N} - \text{NO}_x\text{-N}$.

3 Databehandling

3.1 Forskel mellem metoder

Differensen mellem resultater opnået med hver af de to metoder er beregnet som beskrevet nedenfor, og det er valgt at beregne den relative differens, fordi der er et ganske stort spænd i koncentration, fra ca. 0,5 mg/L til ca. 60 mg/L, mellem koncentrationerne i de undersøgte prøver. Ved beregning af den relative differens er det valgt at relatere til middeldkoncentrationen målt med de to metoder.

$$\text{Diff}_{\text{rel}} = \frac{X_{\text{ISO11905}} - X_{\text{ISO29441}}}{(X_{\text{ISO11905}} + X_{\text{ISO29441}})/2}$$

Hvor

X_{ISO11905} er måleresultat opnået med anvendelse af DS/EN ISO 11905-1, og

X_{ISO29441} er måleresultat opnået med DS/ISO 29441.

Vurdering af om den relative differens er statistisk signifikant forskellig fra nul udføres med en parret t-test.

Ved den opfølgende undersøgelse er den parrede t-test udført for den gennemsnitlige differens for de tre laboratorier, der har analyseret.

3.2 Identifikation af prøver med særlig stor metodeforskel

Enkelte prøver giver særlig stor forskel mellem de to målemetoder. Ved vurdering af hvilke prøver, der adskiller sig statistisk signifikant, anvendes en t-test.

Der anvendes en to-sidet test, da det ikke på forhånd kan vides om den ene eller den anden metode giver højest resultat. Testhypotesen er, at der ikke er forskel mellem metoderne.

Forskellen mellem de to målemetoder for en given prøve anses for statistisk signifikant, hvis differensen er større end usikkerheden på differensen.

Til beregning af usikkerheden på differensen må standardafvigelsen for differensen kendes.

Ved den første undersøgelse blev kun udført én måling af total nitrogen for hver prøve. Standardafvigelsen på hver af målemetoderne er derfor hentet fra laboratoriets interne kvalitetskontrol.

Alle målinger ligger i området fra 10 gang metodernes detektionsgrænse og op, og det er derfor den relative standardafvigelse, CV_T , der er den relevante størrelse.

Fra laboratoriets interne kvalitetskontrol fås følgende værdier for den relative standardafvigelse:

Målemetode	CV_T
DS/EN ISO 11905-1	3,8%
DS/ISO 29441	2,5%

Den relative standardafvigelse for differensen mellem de to målinger beregnes ud fra disse informationer til 4,5%.

Ved den opfølgende undersøgelse er total nitrogen målt på tre laboratorier, og det er derfor muligt at beregne standardafvigelsen mellem de relative differenser på de aktuelle data. Standardafvigelse på den relative differens er beregnet for hver prøve, og disse er samlet til en gennemsnitlig standardafvigelse for alle prøver med standard statistisk teknik. Den relative standardafvigelse for differensen mellem de to målinger ved den opfølgende undersøgelse var 7,5%.

4 Resultater

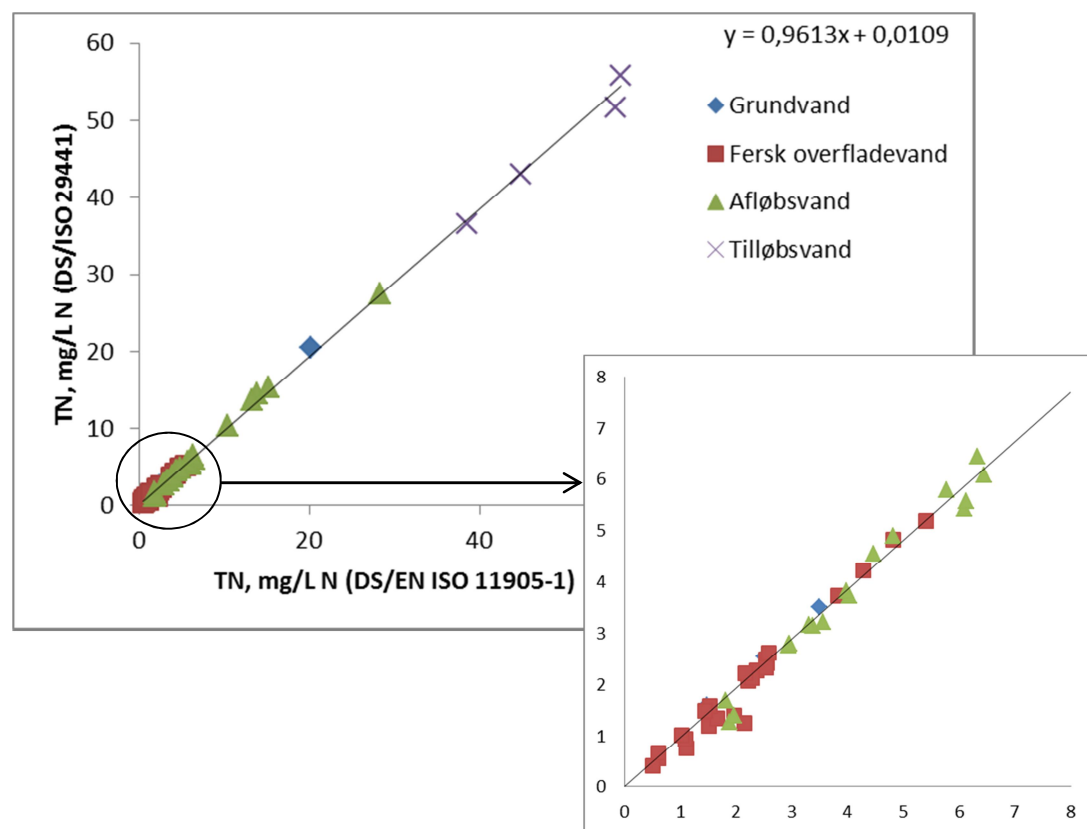
Analyseresultater for total nitrogen og suspenderet stof ved den første undersøgelse ses i bilag A. Analyserapporter for bestemmelse af partikelstørrelsesfordeling ses i bilag B.

Ved databehandlingen blev det klart, at information om prøvernes indhold af organisk nitrogen eventuelt kunne bidrage til at forklare resultaterne. En del af de undersøgte prøver var analyserede for ammonium og nitrit+nitrat, og det var derfor muligt at beregne indholdet af organisk nitrogen. Disse data ses i bilag C.

For de prøver, hvor der ikke fandtes analyseresultater for ammonium og nitrit+nitrat, har involverede Forsyningsselskaber og Naturstyrelsens lokale enheder velvilligt stillet historiske data til rådighed for Referencelaboratoriet. En sammenfatning af disse data ses i bilag D.

Data fra den opfølgende undersøgelse ses i bilag E.

Resultaterne for de to metoder, DS/EN ISO 11905-1, off-line oplukning, der er den metode, der forskrives i det gældende metodedatablad, og DS/ISO 29441, in-line oplukning, ses i Figur 1. Figuren indeholder data fra første del af undersøgelsen, som omfatter alle fire undersøgte prøvetyper.



Figur 1 Resultater af ny metode til bestemmelse af total nitrogen (DS/ISO 29441) som funktion af den krævede målemetode (DS/EN ISO 11905-1).

Figuren indeholder mange punkter ved koncentrationer under 10 mg/L N og det er vanskeligt at se, hvor godt disse svarer til linjen. Denne del af figuren er derfor forstørret.

I figuren er indtegnet regressionslinje der viser den lineære sammenhæng mellem resultaterne for de to metoder. Formlen for regressionslinjen er også vist.

Regressionslinjen har en afskæring på y-aksen på 0,01 mg/L N, hvilket er af samme størrelsesorden som metodens detektionsgrænse og ikke statistisk signifikant forskelligt fra 0 (nul) på 95% konfidensniveau.

Regressionslinjens hældning er 0,96. Hvis metoderne gav identiske resultater ville hældningen være 1. Den fundne hældning er signifikant forskellig fra 1 på 99,9% konfidensniveau. Det betyder, at resultaterne med den nye metode, DS/ISO 29441, er lidt lavere end med den gældende metode, DS/EN ISO 11905-1. Der synes ikke at være væsentlig forskel på sammenhængen for de fire undersøgte prøvetyper.

På den forstørrede del af Figur 1 kan det anes, særlig i området omkring 2 mg/L N, at enkelte resultater ligger lavere end flertallet i forhold til regressionslinjen.

Metodeforskelle er vist i flere detaljer i Tabel 1, Tabel 2, Tabel 3 og Tabel 4.

Tabel 1 Forskelle mellem måleresultater med den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441) for grundvand.

Prøvetype	Prøve	Pr. prøve	Relativ differens	
			Pr. prøvetype alle data	efter udelukkelser
Grundvand	G A	-1,5%		
	G B	-7,2%		
	G C	-2,0%		
	G D	-0,3%		
			-2,7%	

Der ses en generel tendens til differens med negativt fortegn, hvilket betyder, at den ny metode har tendens til at give lidt højere resultater end den gældende. Forskellen er dog ikke signifikant, hverken for enkeltprøver eller for grundvandsprøverne som gennemsnit. Der er ingen prøver, hvor forskellen mellem de to metoder er større end, hvad der kan forklares med analytisk variation. Derfor beregnes alene gennemsnitlig differens for alle data.

Tabel 2 Forskelle mellem måleresultater med den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441) for fersk recipientvand.

Prøvetype	Prøvet	Relativ differens		
		Pr. prøve	Pr. prøvetype alle data	Pr. prøvetype efter udelukkelser
Fersk recipientvandrecipientvand	F A	22,9% ***		
	F A2	22,7% ***		
	F A β	5,1%		
	F B	37,4% ***		
	F B2	15,8% ***		
	F B β	-2,5%		
	F C	2,0%		
	F D	10,8% *		
	FD β	27,4% ***		
	F E	18,7% ***		
	F E2	-10,4% *		
	F E β	10,5% **		
	F F	1,0%		
	F G	7,5%		
	F H	34,5% ***		
	F H2	53,7% ***		
	F H β	19,6% ***		
	F I	-3,2%		
	F I β	2,5%		
	F J	4,3%		
	F J β	0,1%		
	F K	5,6%		
	F L	8,2%		
	F M	4,0%		
	F N	1,4%		
	F O	6,8%		
	F P	2,6%		
	F Q	-2,3%		
	F R	-2,0%		
	F S	0,0%		
	F S β	-1,8%		
	F T	-1,2%		
	F T β	-3,7%		
			6,4% **	2,2% *

†: Prøver mærket β er udtaget og analyseret ca. 5 måneder efter de første analyser

For fersk recipientvand ses både differenser med positivt og negativt fortegn med overvægt mod positivt fortegn, hvilket vil sige, at den gældende metode i

gennemsnit giver højere resultater end den nye. Forskellen er signifikant (99% konfidensniveau) for fersk recipientvand som gennemsnit og er signifikant for fem af de i alt 20 prøver, der er analyseret. For fire prøver er forskellen betydelig og signifikant på 99,9% konfidensniveau, hvilket vil sige at forskellen er større end det kan forklares ud fra analytisk variation. Disse fire prøver stammer alle fra søer. Alle de fire prøver er analyseret to gange med få dages mellemrum med stort set samme resultat. Prøver fra alle lokaliteter med signifikant forskel og yderligere fire prøver er genanalyseret på frisk udtagne prøver efter ca. 5 måneder. For tre af prøverne, hvor forskellen mellem de to metoder var signifikant ved første prøvetagning, (FD, FE og FH) genfundtes den signifikante forskel, mens der for to prøver (FA og FB) ikke længere var signifikant forskel. Udelukkes de prøver fra de fem lokaliteter, hvor forskellen er signifikant, reduceres den gennemsnitlige forskel for prøvetypen til godt 2%, hvilket stadig er signifikant på 95% konfidensniveau. Der er således en generel tendens til lavere resultater med den nye metode i forhold til den gældende. Den generelle tendens er af begrænset omfang. For visse prøver, typisk fra søer, ses dog en betydelig forskel mellem de to metoder. Mulige årsager hertil diskuteres nedenfor.

Tabel 3 Forskelle mellem måleresultater med den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441) for afløbsvand fra renseanlæg.

Prøvetype	Prøvet	Pr. prøve	Relativ differens	
			Pr. prøvetype alle data	Pr. prøvetype efter udelukkelser
Afløbsvand	A A	6,0%		
	A B	6,9%		
	A B β	-0,2%		
	A C	7,0%		
	A C β	9,9% **		
	A D	11,6% *		
	A D β	0,0%		
	A E	39,5% ***		
	A E2	34,0% ***		
	A E β	0,7%		
	A F	-4,7%		
	A F β	-2,0%		
	A G	0,9%		
	A H	5,6%		
	A I	-1,2%		
	A J	-1,8%		
	A J β	2,0%		
	A K	9,4% *		
	A K β	3,1%		
	A L	4,3%		

Prøvetype	Prøvet†	Pr. prøve	Relativ differens	
			Pr. prøvetype alle data	Pr. prøvetype efter udelukkelser
	A L β	-0,4%		
	A M	6,1%		
	A N	10,1% *		
	A N β	8,4% *		
	A O	7,7%		
	A P	-0,2%		
	A Q	4,4%		
	A R	3,0%		
	A S	-1,6%		
	A T	-3,0%		
	A U	-2,0%		
			3,9% **	1,7%

†: Prøver mærket β er udtaget og analyseret ca. 5 måneder efter de første analyser

Afløbsvand viser samme tendenser som fersk recipientvand omend i mindre grad. Fem (AC, AD, AE, AK og AN) af de i alt 21 prøver, der blev analyseret, viser signifikant forskel mellem de to metoder. For en af disse er forskellen ved første prøvetagning betydelig og signifikant på 99,9% konfidensniveau. Denne prøve er analyseret to gange med få dages mellemrum. Den signifikante forskel kunne kun genfindes i en af prøverne (AN) ved den opfølgende undersøgelse. Den gennemsnitlige forskel for afløbsvand er ca. plus 4%, dvs. lavere resultater i gennemsnit med den nye metode i forhold til den gældende. Udelukkes resultaterne for de fem afvigende prøver fordeler de resterende prøver sig nogenlunde ligeligt mellem differenser med positivt og negativt fortegn, og den gennemsnitlige forskel efter udelukkelser er knap 2%. Mulige årsager til forskelle diskuteres nedenfor.

Tabel 4 Forskelle mellem måleresultater med den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441) for tilløbsvand fra renseanlæg.

Prøvetype	Prøve	Pr. prøve	Relativ differens	
			Pr. prøvetype alle data	Pr. prøvetype efter udelukkelser
Tilløbsvand	T A	4,2%		
	T B	8,0%		
	T C	5,1%		
	T D	1,5%		
			4,7% *	

Prøver af tilløbsvand viser alle differenser med positivt fortegn, hvilket vil sige, at den nye metode giver lavere resultater end den gældende for de fire under-

søgte prøver. Den gennemsnitlige forskel er knap 5%, hvilket er signifikant på 95% konfidensniveau. Det var forventet, at der kunne være risiko for metodeforskelle for tilløbsvand på grund af det høje indhold af suspenderet stof. Tilløbsvand indgår i diskussionen af mulige årsager til metodeforskelle nedenfor.

Den gennemsnitlige metodeforskel på tværs af alle de undersøgte prøvetyper ses i Tabel 5.

Tabel 5 Forskelle mellem måleresultater med den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441) for alle prøvetyper.

Prøvetype	Relativ differens	
	alle data	efter udelukkelser
Alle prøvetyper	4,5% ***	1,8% **

4.1 Undersøgelse af mulige årsager til metodeforskelle

Som beskrevet er der i visse prøver, i alt 5 ud af de undersøgte 49 prøver, særdeles stor forskel mellem resultater opnået med den gældende metode, DS/EN ISO 11905-1, og den nye metode, DS/ISO 29441. I yderligere 5 prøver er der signifikant forskel af mindre størrelse. Dette afsnit undersøger mulige årsager til disse forskelle.

Total nitrogen er en metodeafhængig parameter. Metodeforskelle kan derfor skyldes interferens, eller at den ene metode medtager en større andel af nitrogenindholdet i prøven end den anden.

DS/EN ISO 11905-1 indeholder en redegørelse for omfanget af oxidation af forskellige organiske nitrogenforbindelser og ammoniumioner ved metoden. Det anføres, at visse organiske nitrogenforbindelser, hvor nitrogenatomet er dobbelt- eller trippelbundet kan have mindre end 100% genfinding. I standarden anføres, at forsøg med naturlige prøver har vist, at metoden giver resultater, der ligger tæt på metoder, hvor nitrogen bestemmes efter termisk oxidation eller reduktion.

En tilsvarende redegørelse findes ikke i DS/ISO 29441.

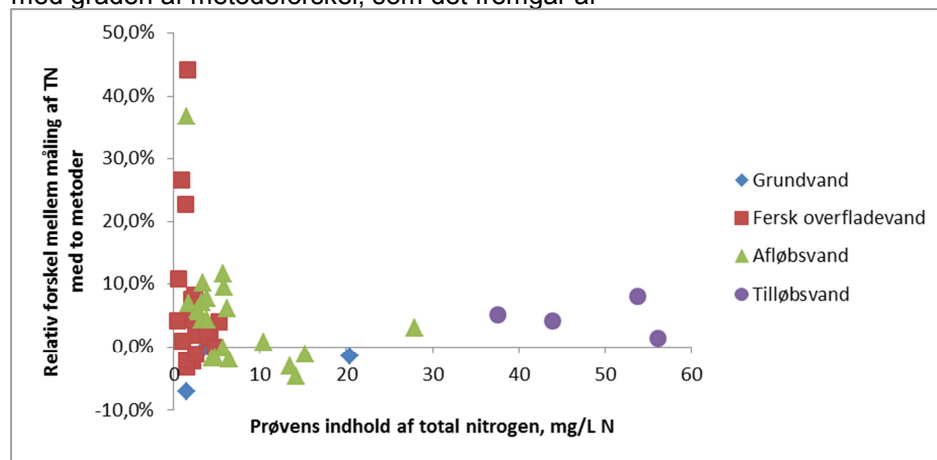
Begge metoder anfører interferens fra højt indhold af organisk stof. For DS/EN ISO angives overgrænsen for organisk stof som COD svarende til 120 mg/L O₂. Den tilsvarende grænse er for DS/ISO 29441 anført til TOC svarende til 100 mg/L C. Måling af organisk stof ved TOC vil altid give et lavere tal end COD. Forskellen er oftest en faktor to eller mere. DS/ISO 29441 har derfor i henhold til beskrivelsen en lidt højere tolerance for indhold af organisk stof end DS/EN ISO 11905-1.

Ingen af de undersøgte prøver indeholder organisk stof i koncentrationer over de grænser, der er specificeret i standarderne.

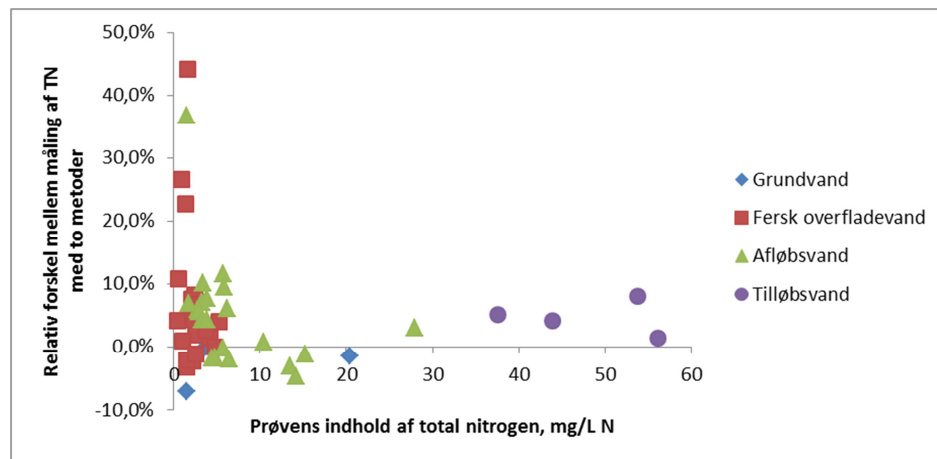
DS/ISO 29441 anfører ekstreme pH-værdier og stor bufferkapacitet som mulige interferenser.

4.1.1 Koncentrationen af total nitrogen

Prøvernes koncentration af total nitrogen synes ikke at have sammenhæng med graden af metodeforskel, som det fremgår af



Figur 2.



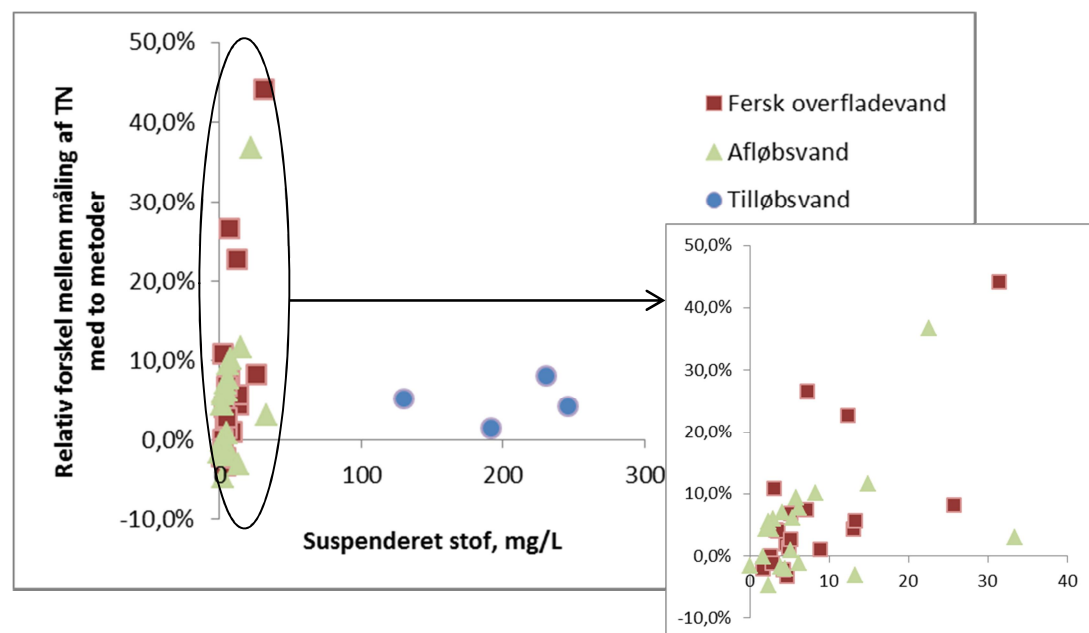
Figur 2 Indflydelse af prøvens indhold af total nitrogen på sammenlignelighed mellem den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441).

4.1.2 Suspenderet stof

Indholdet af suspenderet stof i de enkelte prøver fremgår af Bilag A.

Til illustration af om prøvens indhold af suspenderet stof har indflydelse på sammenligneligheden mellem den gældende metode til måling af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den nye metode (DS/ISO 2441) er den relative differens for de enkelte prøver afbildet som funktion af prøvens indhold af suspenderet stof i

Figur 3.



Figur 3 Indflydelse af prøvens indhold af suspenderet stof på sammenlignelighed mellem den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441).

En stor del af punkterne ligger i den nederste tiendedel af X-aksen. Denne del af figuren er forstørret op. Figuren antyder, at der muligvis kan være en sammenhæng med indholdet af suspenderet stof i denne del af koncentrationsområdet, men punkterne er meget spredt, og antydningen er usikker. Set over hele koncentrationsområdet er der ikke sammenhæng mellem forskel mellem de to metoder og prøvens indhold af suspenderet stof.

I tilløbsprøverne er yderligere undersøgt fordelingen af partikelstørrelser i det suspenderede materiale (Bilag B). Resultaterne fremgår af Tabel 6.

Tabel 6 Suspenderet stof, partikelstørrelsesfordeling og forskelle mellem måleresultater med den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441) for tilløbsvand til renseanlæg.

Prøve	Behandling	Suspenderet stof, mg/L	Partikelstørrelsesfordeling			Total N
			10%-fraktil, μm	median, μm	90%-fraktil, μm	Relativ metode-forskel
TA	ubehandlet	246	7,66	50,8	533	
	behandlet		6,32	45,8	465	4,2%
TB	ubehandlet	230	5,31	40,4	251	
	behandlet		4,58	38,9	205	8,0%
TC	ubehandlet	131	7,99	43,1	492	
	behandlet		5,15	31,7	513	5,1%
TD	ubehandlet	192	6,35	44,1	340	
	behandlet		5,60	40,8	501	1,5%

ubehandlet: prøve, som den er modtaget på laboratriet

behandlet: prøve, der er homogeniseret med Ultra Turrax mixer

Resultaterne i Tabel 6 tyder ikke på, at der er nogen sammenhæng mellem størrelsen af partikler i prøven og den observerede forskel mellem den gældende og den nye metode til bestemmelse af total nitrogen.

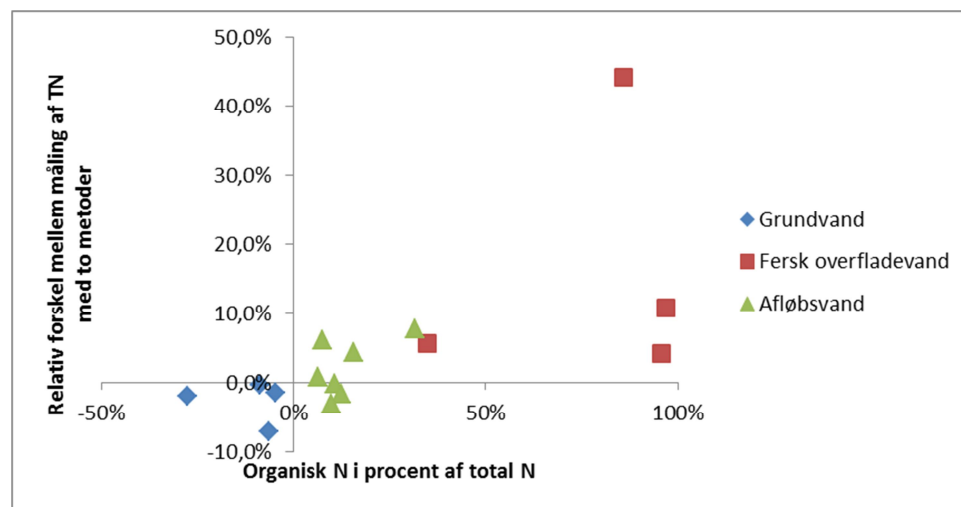
Overordnet set, med inddragelse af alle prøvetyper, tyder resultaterne ikke på, at indholdet af suspenderet stof kan forklare, hvorfor der for enkelte prøver er stor forskel mellem total nitrogen målt med de to undersøgte analysemetoder.

4.1.3 Organisk nitrogen

Total nitrogen består af uorganisk nitrogen (ammonium, nitrit og nitrat) og organisk nitrogen. Analysen består af en oxidation af alt nitrogen til nitrat og efterfølgende bestemmelse af det dannede nitrat. Uorganisk nitrogen og mange organiske nitrogenforbindelser oxideres let, men hvis oxidationen ikke er så effektiv, som det kunne ønskes, er det muligt at dele af det organiske nitrogen ikke oxideres med deraf følgende risiko for metodeforskel, jf. beskrivelse i DS/EN ISO 11905-1.

Data for organisk nitrogen ses i Bilag C og D for den første del af undersøgelsen og i bilag F for den supplerende undersøgelse.

I Figur 4 er det undersøgt, om de opnåede resultater taler for en sådan sammenhæng. Figuren bygger på målinger af organisk nitrogen på de aktuelle prøver i de tilfælde, hvor der var data til rådighed, hvilket vil sige ca. halvdelen af prøverne. Det betyder blandt andet, at der ikke er data for tilløbsprøver.

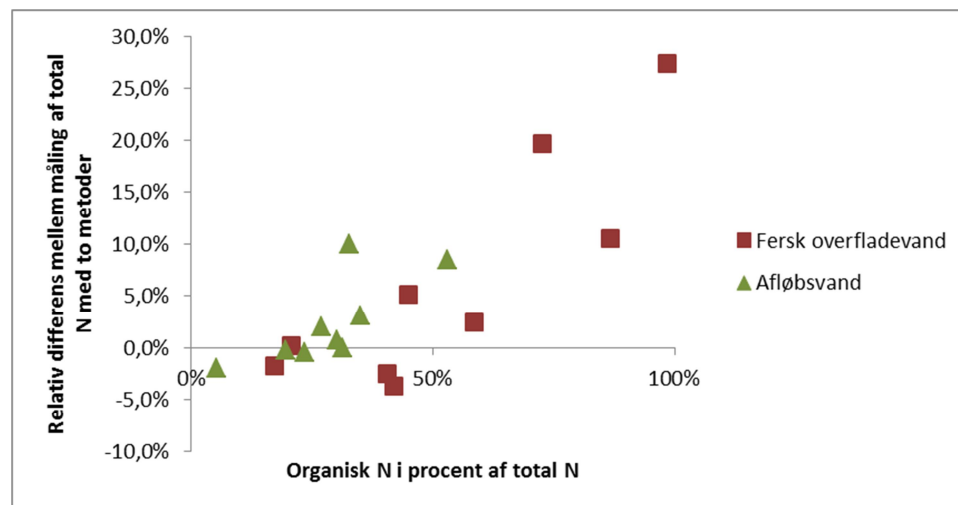


Figur 4 Indflydelse af indholdet af organisk nitrogen på sammenlignelighed mellem den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den nye metode (DS/ISO 29441).

Figuren antyder en sammenhæng mellem de relative forskelle mellem de to analysemetoder og andelen af organisk nitrogen i total nitrogen. Samtidig ses dog også, at der findes prøver med højt indhold af organisk nitrogen, som ikke giver meget høje metodeforskelle.

Der er således tendenser, der tyder på at de største metodeforskelle kan kædes sammen med højt indhold af organisk nitrogen. Tendensen er dog ikke éntydig.

Resultater for den opfølgende undersøgelse, hvor der findes data for organisk nitrogen for alle prøver, ses i Figur 5.



Figur 5 Indflydelse af indholdet af organisk nitrogen på sammenlignelighed mellem den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441). Opfølgende undersøgelser.

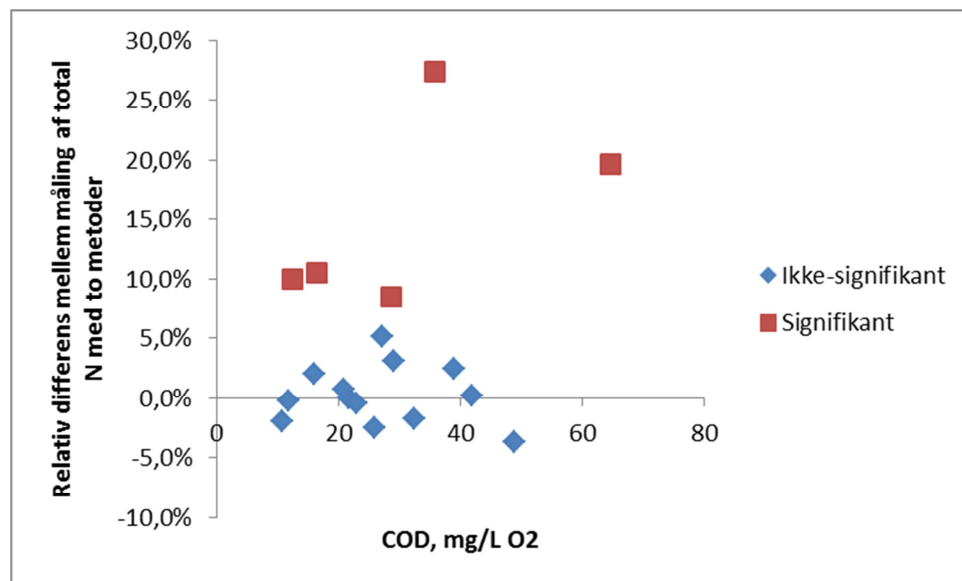
Som det fremgår giver de opfølgende undersøgelser et billede, der er klarere end det første forsøg. Hvert datapunkt (y-aksen) i figuren er gennemsnittet for bestemmelse af total nitrogen ved de to metoder på tre forskellige laboratorier. Bestemmelsen af organisk nitrogen (x-aksen) er udført på ét af de tre laboratorier.

Figur 4 og Figur 5 tyder samlet på, at forskelle mellem de to metoder har sammenhæng med indholdet af organisk nitrogen. Forskellen kan derfor muligvis skyldes forskelle i oxidationseffektivitet for de to metoder.

4.1.4 Organisk stof

Det er velkendt, at destruktion af organisk nitrogen kan være ufuldstændig i tilfælde hvor prøven har et højt indhold af organisk materiale, da der derved kan blive underskud af oxidationsreagens, jf. Metodedatablad for total nitrogen i vand /4/ og beskrivelse af interferens i de to standarder. Ved høj koncentration af organisk materiale er anbefalingen, at prøven fortyndes for at sikre overskud af oxidationsmiddel.

For det første forsøg findes data for kemisk oxygenforbrug med kaliumdichromat (COD) i prøver af afløbsvand (Bilag E), men ikke for de øvrige prøvetyper. COD er målt i alle prøver i det opfølgende forsøg (bilag F). Den højeste COD i de undersøgte prøver er 65 mg/L O₂. COD kan give anledning til interferens for indhold på ca. 120 mg/L O₂. Alle de undersøgte prøver indeholder således mindre organisk stof end grænsen for interferens og det forventes derfor ikke, at der er sammenhæng mellem COD og metodeforskelle. Dette illustreres i Figur 6.



Figur 6 Indflydelse af indholdet af organisk stof målt som COD på sammenlignelighed mellem den krævede målemetode til bestemmelse af total nitrogen (DS/EN ISO 11905-1) og den ny metode (DS/ISO 29441). Opfølgende undersøgelser.

I figuren er de prøver, hvor der ses signifikant forskel mellem de to metoder til bestemmelse af total nitrogen, markeret. Som det fremgår, er der mindre tydelig sammenhæng mellem indholdet af COD og metodeforskelle, end det er tilfældet for organisk nitrogen vist i Figur 5. En vis sammenhæng er forventelig, fordi højt indhold af COD typisk følges af højt indhold af organisk nitrogen.

5 Konklusioner og anbefalinger

De foretagne undersøgelser viser følgende:

- For grundvand er der generel tendens til lidt højere resultater med DS/ISO 29441 sammenlignet med den nu krævede metode, DS/EN ISO 11905-1. Forskellen er ikke statistisk signifikant.
- I fersk recipientvand giver DS/ISO 29441 i gennemsnit 6% lavere resultater end den nu krævede metode, DS/EN ISO 11905-1. Forskellen er statistisk signifikant på 99% konfidensniveau. Den gennemsnitlige forskel skyldes særligt fem ud af de 20 undersøgte prøver. Fire af disse fem prøver stammer fra søer og den femte fra afløbet fra en sø. Udelukkes de fem stærkt afvigende prøver fra databehandlingen er forskellen mellem de to metoder ca. 2% (statistisk signifikant på 95% konfidensniveau).
- Prøver af afløbsvand viser i gennemsnit ca. 4% lavere resultater for DS/ISO 29441 sammenlignet med den nu krævede metode, DS/EN ISO 11905-1. Forskellen mellem de to metoder for de enkelte prøver er generelt mindre end for fersk recipientvand og ikke konsistent fra prøvetagning til prøvetagning, sådan som det typisk ses for fersk recipientvand.
- I tilløbsvand ses i gennemsnit ca. 5% lavere resultater for DS/ISO 29441 sammenlignet med den nu krævede metode, DS/EN ISO 11905-1. Forskellen er statistisk signifikant på 95% konfidensniveau. DS/ISO 29441 anvendes sjældent til tilløbsvand på grund af tekniske vanskeligheder.

Det betyder i gennemsnit for alle prøvetyper, at DS/ISO 29441 giver ca. 4% lavere resultater end DS/EN ISO 11905-1. Forskellen er statistisk signifikant på 99,9% konfidensniveau. Dette er ikke tilfredsstillende.

Det er ikke lykkedes éntydigt at identificere en årsag til den utilfredsstillende sammenlignelighed, men der er indikationer af, at prøver med en høj andel af organisk nitrogen i særlig grad giver lavere resultater med DS/ISO 29441 sammenlignet med DS/EN ISO 11905-1. Det kan tyde på, at oxidationseffektiviteten for DS/ISO 29441 er mindre end for DS/EN ISO 11905-1.

Den nyere metode, DS/ISO 29441, giver betydelige tekniske fordele i sammenligning med den nu krævede DS/EN ISO 11905-1. Der er som vist ovenfor ikke tilstrækkelig dokumentation for, at der opnås ens resultater med de to metoder. Herunder mangler der dokumentation for oxidationsevne med DS/ISO 29441. Undersøgelsen tyder på, at oxidationen med DS/ISO 29441 må optimeres, hvis der skal opnås tilstrækkelig ens resultater.

Så længe der ikke foreligger dokumentation for tilstrækkelig oxidationsevne og optimering af udstyr til DS/ISO 29441, anbefales det, at krav til metode til bestemmelse af total nitrogen i vandprøver fortsætter uændret.

Referencelaboratoriet opfordrer de tre involverede laboratorier til at tilvejebringe viden om 1) udstyrets evne til oxidation af organiske nitrogenforbindelser i lighed med den information, der findes i DS/EN ISO 11905-1, og 2) optimering af udstyret med henblik på forhøjet udbytte af total nitrogen ved målingerne.

6 Referencer

- /1/ DS/ISO 29441:Vandundersøgelse – Bestemmelse af total nitrogen efter UV-oplukning – Metode med brug af flowanalyse (CFA og FIA) og spektrometrisk påvisning, 2010.
- /2/ DS/EN ISO 11905-1: Vandundersøgelse. Nitrogen – Del 1: Oxiderende oplukning med peroxodisulfat (1997)
- /3/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium: Betydning af ny DS/ISO standard. Total nitrogen i vandige prøver 2, Rapport 2010.
- /4/ Metodedatablad M010: Total nitrogen i vand, 2011.

Bilag A – Rådata, total nitrogen og suspenderet stof

	Prøve	Suspenderet stof, mg/L	Total N, mg/L	
			DS/ISO 29441	DS/EN ISO 11905-1
Grundvand	G A		20,5	20,2
	G B		1,59	1,48
	G C		2,55	2,50
	G D		3,5	3,49
Fersk recipientvand	F A	12,3	1,20	1,51
	F A, 2		1,33	1,67
	F B	7,27	0,76	1,11
	F B, 2		0,93	1,09
	F C	4,57	2,49	2,54
	F D	3,04	0,550	0,613
	F E	3,33	0,417	0,503
	F E, 2		0,670	0,604
	F F	8,88	1,01	1,02
	F G	7,13	2,06	2,22
	F H	31,5	1,39	1,97
	F H, 2		1,24	2,15
	F I	4,71	1,58	1,53
	F J	13,1	2,27	2,37
	F K	13,3	2,41	2,55
	F L	25,7	2,33	2,53
	F M	3,56	5,19	5,4
	F N	4,93	4,22	4,28
	F O	5,15	2,13	2,28
	F P	5,13	3,73	3,83
	F Q	4,27	2,22	2,17
	F R	1,69	1,48	1,45
	F S	2,60	4,82	4,82
	F T	2,87	2,62	2,59

Prøver med mærket ", 2" er resultater af gentagen analyse

	Prøve	Suspenderet stof, mg/L	Total N, mg/L	
			DS/ISO 29441	DS/EN ISO 11905-1
Afløbsvand	A A	3,01	2,76	2,93
	A B		1,69	1,81
	A C	4,13	3,15	3,38
	A D	14,9	5,42	6,09
	A E	22,6	1,26	1,88
	A E, 2		1,39	1,96
	A F	2,40	14,6	13,9
	A G	5,16	10,4	10,5
	A H	2,34	2,8	2,96
	A I	6,17	15,4	15,2
	A J	3,90	4,54	4,46
	A K	5,83	5,57	6,12
	A L	2,73	3,16	3,3
	A M	5,36	6,07	6,45
	A N	8,30	3,21	3,55
	A O	6,21	3,73	4,03
	A P	1,71	5,78	5,77
	A Q	2,00	3,81	3,98
	A R	33,4	27,5	28,3
	A S	0,06	4,89	4,81
	A T	13,3	13,7	13,3
	A U	4,52	6,45	6,32
Tilløbsvand	T A	246	43,0	44,8
	T B	230	51,7	56,0
	T C	131	36,6	38,5
	T D	192	55,8	56,6

Bilag B – Analyserapport fra bestemmelse af partikelstørrelsesfordeling



Eurofins Miljø A/S
Att.: Ulla O. Lund
Ladelundvej 85
DK-6600 Vejen
Denmark

Analysis order no. 481248

Assignment: Particle size distribution of slurry samples.

Sampling by: The costumer.

Samples received: 24th of May 2012

Test performed: 29th of May 2012

Test results: The results of the analysis, the marking of the sample(s) and the method(s) used appear from the report and concern only the sample(s) analysed or the sub-sample(s) selected for analysis

The analysis was carried out in accordance with the Danish Technological Institute's general rules and conditions for ordered assignments. The test report may be quoted in extracts only if the particle Laboratory for Chemistry and Bio Technology has approved of the extract.

The Particle Laboratory, Aarhus

Peter Bøgh Pedersen
Consultant, M.Sc.Chem.

Gitte Sørensen
Consultant, M.Sc.Chem.

Sample Marking

Eight (8) samples were received for particle size distribution measurement. The samples were labeled as follows:

2213-7420 and 2213-7420 ultra turrax
2213-7421 and 2213-7421 ultra turrax
C733-2801 and C733-2801 ultra turrax
C733-2802 and C733-2802 ultra turrax

Sample preparation

The samples were stored in refrigerator until measurement. The sample containers were shaken vigorously just before sampling of $50 \text{ ml} \pm 2 \text{ ml}$. Sampling was performed as a simple pouring from the sample container to a graduated cylinder. All 50 ml were used in the measurement.

Analytical methods

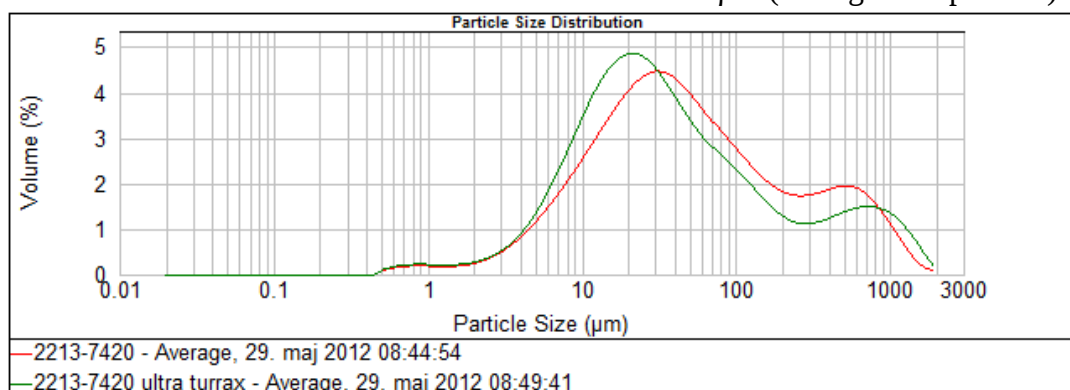
Particle size distribution was determined on a Malvern Mastersizer 2000 instrument with a Hydro S dispersion unit using demineralized water as dispersant. The measurement is performed by means of laser diffraction and particles in the size interval from $0.02\text{-}2000 \text{ }\mu\text{m}$ are measured. The particle size distribution is calculated based on the assumption that the particles are spherical. Each sample is measured in triplicate with stirring and the average value is reported.

Results

The sampled slurries show the following distributions based on an average of the triplicate.

2213-7420 and 2213-7420 ultra turrax

Particle size distribution in the interval from $0.02\text{-}2000 \text{ }\mu\text{m}$ (average of triplicates):



Key parameters

$d_{0.1}$: 10 % of the particles (volume) are smaller than this diameter

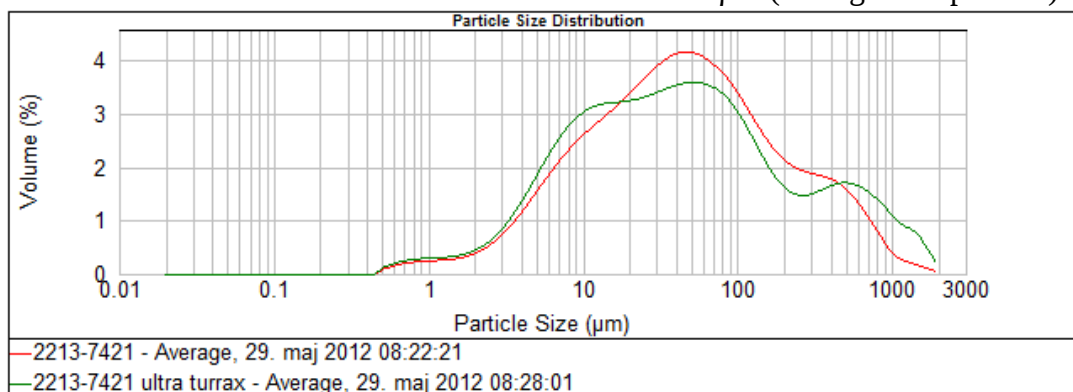
$d_{0.5}$: (median) 50 % of the particles (volume) are smaller than this diameter

$d_{0.9}$: 90 % of the particles (volume) are smaller than this diameter

Sample	$d_{0.1}$	$d_{0.5}$	$d_{0.9}$
2213-7420	7.99 μm	43.1 μm	492 μm
2213-7420 ultra turrax	7.15 μm	31.7 μm	513 μm

2213-7421 and 2213-7421 ultra turrax

Particle size distribution in the interval from 0.02-2000 μm (average of triplicates):



Key parameters

$d_{0.1}$: 10 % of the particles (volume) are smaller than this diameter

$d_{0.5}$: (median) 50 % of the particles (volume) are smaller than this diameter

$d_{0.9}$: 90 % of the particles (volume) are smaller than this diameter

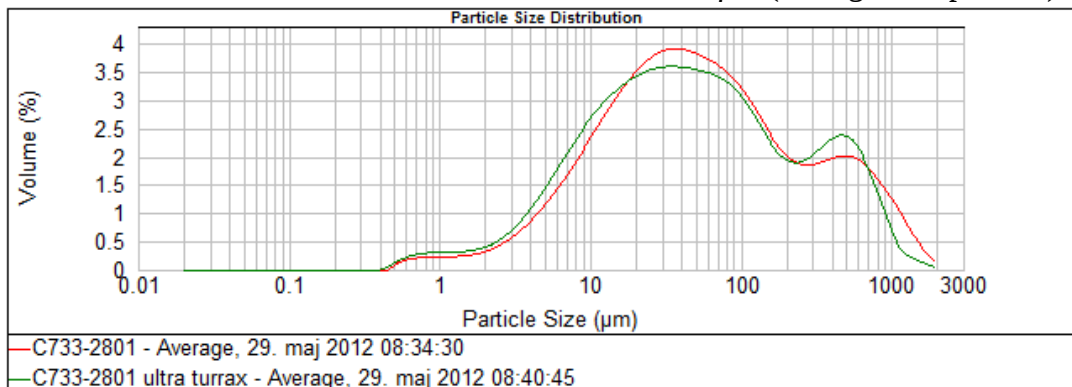
Sample	$d_{0.1}$	$d_{0.5}$	$d_{0.9}$
2213-7421	6.35 μm	44.1 μm	340 μm
2213-7421 ultra turrax	5.60 μm	40.8 μm	501 μm

Comments

Large particles (>1 mm) were observed in the 2213-7421 ultra turrax-sample. The large particles measured in the 2213-7421 ultra turrax-sample (and not measured in the 2213-7421-sample) may be a result of the sampling procedure, either by the customer or here. The measurement has been performed as a double determination and each determination as a triplicate. The tendency observed is the exact same, i.e. the largest particles in the 2213-7421 ultra turrax-sample.

C733-2801 and C733-2801 ultra turrax

Particle size distribution in the interval from 0.02-2000 μm (average of triplicates):



Key parameters

$d_{0.1}$: 10 % of the particles (volume) are smaller than this diameter

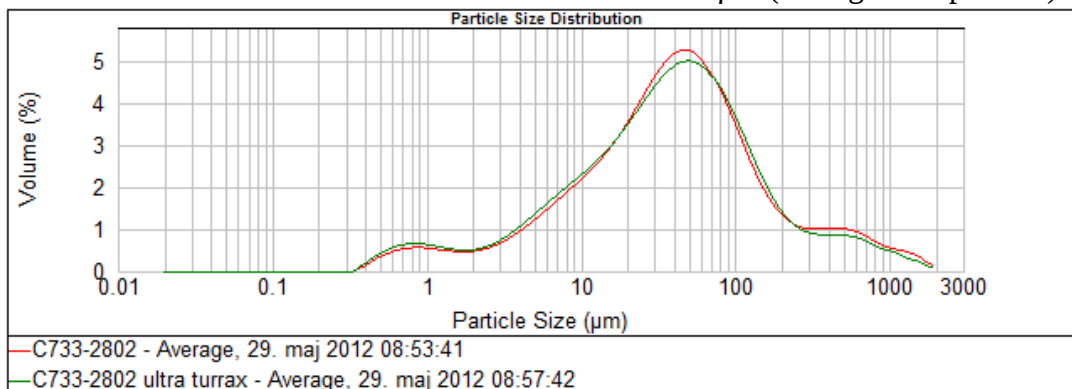
$d_{0.5}$: (median) 50 % of the particles (volume) are smaller than this diameter

$d_{0.9}$: 90 % of the particles (volume) are smaller than this diameter

Sample	$d_{0.1}$	$d_{0.5}$	$d_{0.9}$
C733-2801	7.66 μm	50.8 μm	533 μm
C733-2801 ultra turrax	6.32 μm	45.8 μm	465 μm

C733-2802 and C733-2802 ultra turrax

Particle size distribution in the interval from 0.02-2000 μm (average of triplicates):



Key parameters

$d_{0.1}$: 10 % of the particles (volume) are smaller than this diameter

$d_{0.5}$: (median) 50 % of the particles (volume) are smaller than this diameter

$d_{0.9}$: 90 % of the particles (volume) are smaller than this diameter

Sample	$d_{0.1}$	$d_{0.5}$	$d_{0.9}$
C733-2802	5.31 μm	40.4 μm	251 μm
C733-2802 ultra turrax	4.58 μm	38.9 μm	205 μm

General Comments

The measurements have been performed under the assumption that all measured particles are dark organic material, i.e. with a refractive index of 1.5 and a transparency of 0.1. It is not possible to use different indexes in one measurement.

There is always a risk of sedimentation of heavy or large particles, even with vigorously stirring during measurement.

Bilag C – Måleresultater for ammonium og nitrit+nitrat, samt beregnet indhold af organisk nitrogen

	Prøve	Total N, mg/L			NO2+3	NH4	orgN	orgN i % af TN
		DS/ISO 29441	DS/EN ISO 11905-1	Middelkonc				
Grundvand	G A	20,5	20,2	20,4	21,3	0,03	-0,95	-5%
	G B	1,59	1,48	1,54	1,60	0,037	-0,097	-6%
	G C	2,55	2,50	2,53	3,18	0,037	-0,69	-27%
	G D	3,5	3,49	3,50	3,77	0,027	-0,30	-9%
Fersk overfladevand	F D	0,550	0,613	0,582	0,002	0,016	0,56	97%
	F E	0,417	0,503	0,460	0,004	0,015	0,44	96%
Afløbsvand	F K	2,41	2,55	2,48	1,58	0,035	0,87	35%
	A G	10,4	10,5	10,4	2,54	7,25	0,66	6%
	A M	6,07	6,45	6,26	1,40	4,38	0,48	8%
	A O	3,73	4,03	3,88	2,14	0,516	1,2	32%
	A P	5,78	5,77	5,78	4,96	0,196	0,62	11%
	A Q	3,81	3,98	3,90	2,50	0,779	0,62	16%
	A S	4,89	4,81	4,85	1,89	2,35	0,61	13%
	A T	13,7	13,3	13,5	11,6	0,567	1,3	10%

Bilag D – Sammenfatning af beregnet indhold af organisk nitrogen baseret på historiske data for total nitrogen, ammonium og nitrit+nitrat

Prøve		Organisk N i % af total N				Antal data
		10%-fraktil	Median	90%-fraktil	Middel	
Fersk recipientvand	F A	78%	96%	98%	91%	16
	F B	23%	58%	99%	61%	113
	F C	8%	17%	31%	19%	628
	F F	15%	27%	49%	30%	61
	F I	3%	13%	62%	23%	402
	F J	3%	14%	43%	19%	691
	F L	4%	15%	47%	21%	19
	F M	0%	6%	18%	10%	10
	F N	4%	16%	36%	19%	473
	F O	8%	15%	70%	30%	11
	F P	-2%	12%	17%	9%	6
	F Q	2%	11%	25%	13%	180
	F T	6%	26%	41%	24%	60
Afløbsvand	A B	25%	57%	72%	56%	12
	A C	35%	45%	54%	44%	13
	A D	30%	55%	65%	51%	14
	A E	52%	66%	77%	66%	14
	A F	17%	28%	33%	26%	12
	A J	32%	54%	66%	52%	13
Tilløbsvand	T A	7%	23%	32%	21%	6
	T B	30%	43%	76%	51%	7

Bilag E – Måleresultater for kemisk oxygenforbrug med kaliumdichromat (COD)

	COD	
	Prøve	mg/L O ₂
Afløbsvand	A A	29,5
	A B	
	A C	18,5
	A D	37,9
	A E	52,5
	A F	18,6
	A G	31,4
	A H	27,8
	A I	48,6
	A J	22,2
	A K	38,2
	A L	29,4
	A M	24,0
	A N	34,0
	A O	27,1
	A P	27,7
	A Q	10,5
	A R	58,2
	A S	23,2
	A T	42,4
	A U	15,9

Bilag F – Rådata, total nitrogen, ammonium, nitrit+nitrat og kemisk oxygenforbrug med kaliumdichromat (COD) ved den opfølgende undersøgelse

		Laboratorium A		Laboratorium B		Laboratorium C	
Prøve		Total N, mg/L N		Total N, mg/L N		Total N, mg/L N	
		ISO 29441 EN 11905-1		ISO 29441 EN 11905-1		ISO 29441 EN 11905-1	
Fersk recipientvand	F A	1,68	1,68	1,48	1,51	1,61	1,84
	F B	1,98	2,01	1,77	1,40	1,97	2,27
	F D	0,83	1,00	0,71	1,03	0,97	1,28
	F E	0,61	0,69	0,49	0,53	0,57	0,64
	F H	2,62	3,36	2,38	2,56	2,79	3,65
	F I	1,80	1,85	1,56	1,58	1,79	1,85
	F J	4,91	4,99	4,42	4,32	4,99	5,04
	F S	5,88	6,04	5,64	5,22	5,93	5,92
	F T	3,17	3,20	2,94	2,59	3,23	3,25
Afløbsvand	A B	2,58	2,56	2,46	2,38	2,54	2,62
	A C	1,44	1,58	1,30	1,39	1,50	1,72
	A D	2,32	2,43	2,13	1,95	2,34	2,44
	A E	2,55	2,32	2,26	2,25	2,33	2,63
	A F	7,23	7,10	6,57	6,22	6,89	6,99
	A J	2,28	2,21	2,01	2,05	2,13	2,28
	A K	2,91	2,99	2,68	2,66	2,82	3,04
	A L	3,50	3,46	3,21	3,07	3,32	3,46
	A N	1,75	1,82	1,51	1,68	1,76	1,95

	Prøve	Nitrit+nitrat mg/L N	Ammonium mg/L N	Organisk nitrogen* mg/L N	i % af TN	COD mg/L O ₂
Fersk recipientvand	F A	0,872	0,053	0,755	45%	27,1
	F B	0,167	1,02	0,809	41%	25,9
	F D	0,012	0,002	0,900	98%	35,7
	F E	0,074	0,013	0,563	87%	16,3
	F H	0,5	0,317	2,173	73%	64,5
	F I	0,68	0,076	1,069	59%	38,9
	F J	3,786	0,134	1,030	21%	41,9
	F S	4,81	0,126	1,024	17%	32,4
	F T	1,79	0,055	1,340	42%	48,9
Afløbsvand	A B	1,99	0,078	0,502	20%	11,7
	A C	0,244	0,77	0,496	33%	12,3
	A D	1,43	0,203	0,742	31%	21,7
	A E	1,66	0,039	0,736	30%	20,9
	A F	6,57	0,223	0,372	5%	10,8
	A J	1,21	0,431	0,604	27%	15,9
	A K	1,1	0,813	1,037	35%	29,0
	A L	2,19	0,469	0,821	24%	23,0
	A N	0,596	0,243	0,946	53%	28,5

*: Beregnet