



Miljøministeriet
Naturstyrelsen

Total nitrogen i slam og jord

Betydning af nye DS/EN standarder

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for
Kemiske Miljømålinger
2013

Titel:

Total nitrogen i slam og jord
Betydning af nye DS/EN standarder

Redaktion:

Eurofins Miljø A/S
Ulla Lund (Projektansvarlig)
Maj-Britt Fruekilde (Kvalitetssikring)

Udgiver:

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for
Kemiske Miljømålinger

Foto:**Illustration:****År:**

2013

Kort:**ISBN nr.**

Må citeres med kildeangivelse. Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger.

Rapporter fra referencelaboratoriet udgives på referencelaboratoriets hjemmeside: www.reference-lab.dk/kemiske

Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	QA dato
					
	Rapport (Udkast)	UOL	MBF	MBF	22.11.2013

Indhold

Forord.....	4
Konklusion og sammenfatning	5
Summary and Conclusion	6
1. Baggrund	7
2. Beskrivelse af metoder for TN i slam og jord.....	8
2.1 Typer af Kjeldahl-bestemmelser	9
2.2 Temperatur under Kjeldahl-destruktion	9
2.3 Katalysator og tid ved Kjeldahl-destruktion.....	9
2.4 Tørforbrænding.....	10
2.5 Sammenfatning af metodeprincipper	10
3. Analysekvalitet.....	11
3.1 Krav til analysekvalitet	11
3.2 Dokumentation for analysekvalitet.....	11
3.2.1 Analysekvalitet for slam.....	12
3.2.2 Analysekvalitet for jord.....	13
4. Konklusioner og anbefalinger.....	14
Referencer	15
Bilag 1: Udkast til revideret metodetablad Mo23, Total nitrogen i jord og slam	16

Forord

Denne rapport er udarbejdet af Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger som et led i referencelaboratoriets løbende bistand til Naturstyrelsens arbejde med krav til analysekvalitet.

Et led i dette arbejde er løbende gennemgang af nye standardmetoder for parametre, hvor der stilles krav til den anvendte målemetode. Formålet med gennemgangen er at åbne for anvendelse af nye metoder, hvor dette er muligt.

Denne rapport omfatter total nitrogen i slam og jord.

Konklusion og sammenfatning

Bestemmelse af total nitrogen (TN) i slam og jord skal i henhold til gældende bestemmelser ske efter en af disse metoder:

- Nordforsk Publikation 1975:6, eller
- Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser, Landbrugsministeriet, metode 4, 1994.

I 2012 er udgivet to standarder for total nitrogen:

- DS/EN 16168:2012, Slam, bioaffald og jord – Bestemmelse af totalnitrogen ved tørforbrændingsmetode.
- DS/EN 16169:2012, Slam, bioaffald og jord – Bestemmelse af Kjeldahlnitrogen.

Denne rapport giver en oversigt over de fire metoder og en vurdering af i hvilket omfang de kan forventes at give sammenlignelige resultater. Formålet hermed er at åbne for anvendelse af de nye metoder, hvis det er muligt.

Information om sammenlignelighed og opnåelig analysekvalitet stammer fra præstationsprøvninger fra perioden 2001 – 2006 og fra dokumentation for analysekvalitet i de to standarder, DS/EN 16168 og DS/EN 16169.

Gennemgangen af metodeprincipperne viser, at DS/EN 16169 kan give højere resultater end de tre andre metoder, fulgt af Nordforskmetoden og Fælles arbejdsmetoder og DS/EN 16168. Det kan på basis af metodeprincipperne ikke siges om de potentielle forskelle har praktisk betydning.

Datamaterialet til belysning af analysekvalitet er utilstrækkeligt for metoden beskrevet i Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser. De tre øvrige metoder har et forholdsvis godt datagrundlag.

For slam kan det konkluderes, at de tre metoder giver sammenlignelige resultater og tilfredsstillende analysekvalitet. Der ses små forskelle i målte værdier i den orden, der kan forventes ud fra metodeprincipperne, men forskellene er ikke signifikante.

For jord konkluderes, at de tre metoder ligeledes giver sammenlignelige resultater. Analysekvaliteten er imidlertid kun lige tilfredsstillende for Nordforskmetoden og ikke tilfredsstillende for DS/EN 16168 og DS/EN 16169.

På det grundlag anbefales, at

- krav til analysemetode for jord videreføres uændret, og
- de to nye metoder, DS/EN 16168 og DS/EN 16169, tilføjes som mulige analysemetoder for slam, idet de gældende metoder, Nordforskmetoden og Fælles arbejdsmetoder, bibeholdes.

Summary and Conclusion

Determination of total nitrogen (TN) in sludge and soil shall be performed according one of the following methods, according to Danish legislation:

- Nordforsk Publication 1975:6 (in Danish), or
- Common procedures for soil analyses, Ministry of Agriculture, Method 4, 1994 (in Danish).

Two new standards for total nitrogen were published in 2012:

- DS/EN 16168:2012, Sludge, treated biowaste and soil – Determination of total nitrogen using dry combustion method.
- DS/EN 16169:2012, Sludge, treated biowaste and soil – Determination of Kjeldahl nitrogen.

The present report gives an overview of these four methods and an evaluation of the potential for comparable results. The aim of the study is to make application of the new methods permissible, if indicated by available information.

Information on comparability and obtainable quality of analysis is taken from proficiency tests from 2001 – 2006 as well as from documentation of quality of analysis from the two new standards, DS/EN 16168 og DS/EN 16169.

The review of principles of analysis shows that DS/EN 16169 may give higher results than the other three methods, followed by the Nordforsk method and Common procedures and DS/EN 16168. It is not possible for the principles of analysis to judge if the potential differences have practical significance.

The data on analytical quality for Common methods for soil analyses is insufficient to for a comparison. The data for the three remaining methods are reasonably good.

The conclusion for sludge is the three methods give comparable results and acceptable quality of analysis. There are small differences in the values measured by the three methods in the expected order, but the differences are insignificant.

For soil the conclusion is likewise that the three methods give comparable results. However, the quality of analysis is only just acceptable for the Nordforsk method and not acceptable for DS/EN 16168 and DS/EN 16169.

Based on these conclusions it is recommended that

- present specifications for methods of analysis for soil are kept unchanged, and
- the two new methods, DS/EN 16168 and DS/EN 16169, are added to the specifications for methods of analysis for sludge. It is also recommended to keep the two presently specified methods, the Nordforsk method and Common Procedures for Soil Analysis, as well.

1. Baggrund

Bestemmelse af total nitrogen (TN) i slam og jord skal i henhold til gældende metodedatablad /1/ ske efter en af disse metoder:

- Nordforsk Publikation 1976:1 /2/, eller
- Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser, Landbrugsministeriet, metode 4, 1994 /3/.

Nordforsk publikationen findes ikke elektronisk, men kan dog skaffes, f.eks. fra Det Kongelige Bibliotek..

I 2012 er udgivet to standarder for total nitrogen:

- DS/EN 16168:2012, Slam, bioaffald og jord – Bestemmelse af totalnitrogen ved tørforbrændingsmetode /4/.
- DS/EN 16169:2012, Slam, bioaffald og jord – Bestemmelse af Kjeldahlnitrogen /5/.

Denne rapport giver en oversigt over de fire metoder og en vurdering af, i hvilket omfang de kan forventes at give sammenlignelige resultater.

2. Beskrivelse af metoder for TN i slam og jord

Tabel 1 giver en oversigt over principperne i de to gældende metoder til bestemmelse af TN i slam og jord sammen med de to nye standarder på området.

TABEL 1
PRINCIPPER FOR BESTEMMELSE AF TOTAL NITROGEN I SLAM OG JORD

Nordforsk /2/	Fælles arbejdsmetoder /3/	DS/EN 16169 /5/	DS/EN 16168 /4/
Matrice:			
Sediment og slam	Jordbundsanalyse	Slam, jord og behandlet bioaffald	Slam, jord og behandlet bioaffald
Princip:			
Destruktion ved kogning med svovlsyre efter kogning med salicylsyre og natriumthiosulfat (reducerende Kjeldahl destruktion). Bestemmelse af dannet ammonium-nitrogen ved destillation og titrering	Destruktion ved kogning med koncentreret svovlsyre (Kjeldahl destruktion). Bestemmelse af dannet ammonium-nitrogen ved destillation og titrering	Destruktion med svovlsyre (Kjeldahl destruktion). Bestemmelse af dannet ammonium-nitrogen ved destillation og titrering	Oxidation ved opvarming til mindst 850 °C i tilstedeværelse af oxygen (Dumas' metode). Reduktion af dannede nitrogenoxider til nitrogen (N ₂) og bestemmelse ved en passende detektor
Analysekvalitet:			
Analysekvalitet ikke oplyst	Analysekvalitet ikke oplyst	LOD 0,3 g/kg N	LOD 0,2 g/kg N
Forbehandling:			
Forbehandling ikke oplyst, analysen udføres på tørret prøve	Jord tørres ved 50 - 60 °C, knuses og sigtes gennem en 2 mm sigte	Prøver kan være tørrede og homogeniserede, fugtige eller flydende	Prøver bør være tørrede
Oxidationsbetingelser, fysiske:			
Kogning i Kjeldahl destruktionskolbe	Kogning i Kjeldahl destruktionskolbe	Kogning i Kjeldahl destruktionskolbe	Oxidation i ovn ved mindst 850 °C i oxygenatmosfære
Oxidationsbetingelser, kemiske:			
1) Kogning med salicylsyre, svovlsyre og natriumthiosulfat 2) 1 g jord + 10 g K ₂ SO ₄ + 0,2 g selenreaktionsblanding + 30 mL H ₂ SO ₄ koges i 1 time	10 g Jord + 10 g K ₂ SO ₄ + 1 g CuSO ₄ + 0,7 g HgSO ₄ + 20 mL svovlsyre koges i 3 timer	1 g Prøve + 2 g K ₂ SO ₄ + 0,2 g CuSO ₄ + 0,2 g TiO ₂ + 10 mL H ₂ SO ₄ koges i mindst 60 minutter	Der tilsættes ikke reagenser
Kvalitetskontrol:			
Metode til kontrol af oxidation ikke oplyst	Blindprøve, f.eks. saccharose	Undgå temperatur i destruktionsblok over 400 °C. Blindbestemmelser i hver serie. Kontroller destruktion ved hjælp af kemikalier med kendt nitrogenindhold	Udstyret kalibreres ved hjælp af et kemikalie med kendt nitrogenindhold
Slutbestemmelse:			
Destillation af ammonium-nitrogen over i 1/14 N saltsyre og tilbagetitrering med 1/14 N natriumhydroxid	Destillation af ammonium-nitrogen over i 0,1 N saltsyre og tilbagetitrering med 0,1 N natriumhydroxid	Destillation af ammonium-nitrogen over i borsyre og titrering med 0,01 til 0,5 N svovlsyre eller saltsyre. Andre metoder til slutbestemmelse tillades	Detektor i henhold til fabrikat af apparatet, f.eks. varmelednings-evnedetektor.

De tre metoder, Fælles arbejdsmetoder, Nordforsk og DS/EN 16169 er Kjeldahl-bestemmelser, mens DS/EN 16168 er tørforbrænding, dvs. et andet princip. Nordforsk-metoden adskiller sig fra de to andre nævnte ved at være en reducerende Kjeldahl-bestemmelse.

2.1 Typer af Kjeldahl-bestemmelser

Ved almindelig Kjeldahl-bestemmelse oxideres prøvens indhold af organisk stof til carbondioxid, vand og nitrogenforbindelser. Hvilke nitrogenforbindelser, der dannes, afhænger primært af oxidationstrinnet for nitrogen i prøven. Hovedparten af nitrogenforbindelser omdannes til ammonium, som sammen med prøvens eventuelle oprindelige indhold af ammonium måles ved slutbestemmelsen. Indhold af nitrit, nitrat og organiske nitrogenforbindelser med højere oxidationstrin, f.eks. nitro- og azo-forbindelser, medbestemmes ikke /6/.

Ved den reducerende Kjeldahl-bestemmelse reduceres nitrogen i højere oxidationstrin forud for selve Kjeldahl-bestemmelsen og den reducerende Kjeldahl medbestemmer derfor en større andel af prøvens nitrogenforbindelser, herunder nitrit og nitrat.

Nordforsk-metoden må derfor forventes at give højere resultater end de to andre Kjeldahl-metoder, men det kan ikke alene på baggrund af analyseforskriften siges, i hvilket omfang det har praktisk betydning.

2.2 Temperatur under Kjeldahl-destruktion

En anden faktor, der har betydning for medbestemmelse af nitrogenforbindelser ved Kjeldahl-bestemmelse, er temperaturen under kogning. Der skal sigtes imod en temperatur, der er tilstrækkeligt høj til fuldstændig oxidation af det organiske stof, men ikke så høj, at der tabes nitrogenforbindelser ved fordampning. Temperaturen styres i metodeforskrifterne ved tilsætning af kaliumulfat (K_2SO_4) under oxidationen, idet højere indhold af K_2SO_4 giver højere kogepunkt for reaktionsblandingen.

Fælles arbejdsmetoder og Nordforsk-metoden har relativt set højest indhold af K_2SO_4 og må derfor forventes at have højere destruktionstemperatur end DS/EN 16169. DS/EN 16169 har i kvalitetskontrolbestemmelserne en bestemmelse om at undgå for høje temperaturer, hvorfor det må antages, at der primært fokuseres på tab ved fordampning.

2.3 Katalysator og tid ved Kjeldahl-destruktion

Destruktionseffektiviteten fremmes ved tilsætning af en katalysator. De tre metoder anvendes forskellige blandinger og mængder:

- Fælles arbejdsmetoder: $CuSO_4$ 0,1 g/g prøve; $HgSO_4$ 0,07 g/g prøve
- Nordforsk: 0,2 g selenreaktionsblanding (1,5% $CuSO_4$, 1,5% Se) svarende til $CuSO_4$ 0,003 g/g prøve; Se 0,003 g/g prøve
- DS/EN 16169: $CuSO_4$ 0,2 g/g prøve; TiO_2 0,2 g/g prøve

Fælles for dem alle er tilsætning af kobbersulfat ($CuSO_4$, 5 H_2O), men mængderne er varierende. De tre metoder anvender hver sit metalsalt som med-katalysator. Her skal fremhæves, at anvendelsen af kviksølv som katalysator er uønsket af miljømæssige grunde. Kviksølv anses dog for den mest effektive katalysator /6/.

Destruktionstiden er 3 timer i Fælles arbejdsmetoder og 1 time i Nordforsk-metoden og DS/EN 16169.

2.4 Tørforbrænding

Tørforbrænding sker ved opvarmning til høj temperatur i en oxygenatmosfære, kaldet Dumas-metoden. Herved oxideres prøvens indhold af organisk stof til carbondioxid, vand og nitrogen (N_2) og nitrogenoxider. I Dumas-apparatet ledes forbrændingsgasserne hen over kobber ved høj temperatur, hvorved nitrogenoxider reduceres til nitrogen. Forbrændingsgasserne tørres, og carbondioxid fjernes, hvorefter den dannede nitrogen detekteres, f.eks. i en varmeledningsevnedetektor.

Oxidationsmetoden betyder, at højere oxidationstrin af nitrogen ikke unddrager sig analyse på samme måde som ved den almindelige Kjeldahl-bestemmelse. Eventuelt indhold af nitrit og nitrat medbestemmes.

2.5 Sammenfatning af metodeprincipper

De fire metoder til bestemmelse af TN i slam eller jord repræsenterer tre metodeprincipper: almindelig Kjeldahl-bestemmelse (Fælles arbejdsmetoder og DS/EN 16169), reducerende Kjeldahl-bestemmelse (Nordforsk) og tørforbrænding (DS/EN 16168).

Graden af medbestemmelse af nitrogenforbindelser med højere oxidationstrin, herunder nitrit og nitrat, forventes at være stigende i rækkefølgen almindelig Kjeldahl – reducerende Kjeldahl – tørforbrænding. Det er ikke muligt alene på baggrund af metodebeskrivelserne at vurdere i hvilket omfang forskellen har praktisk betydning.

3. Analysekvalitet

3.1 Krav til analysekvalitet

Krav til analysekvalitet for TN i jord og slam findes i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger /7/. De er gengivet nedenfor i Tabel 2.

TABEL 2
KRAV TIL ANALYSEKVALITET FOR TOTAL NITROGEN /7/

Prøvetype	Aktionsværdier ved kvalitetskontrol		Krav til analysekvalitet		
	ST max (g/kg TS)	CV _T max	LD (g/kg TS)	U _{abs} (g/kg TS)	U _{rel}
Jord	0,05	5%	0,1	0,2	20%
Slam	1	5%	1	3	15%

Bekendtgørelsen har yderligere krav til, at målinger skal udføres som akkrediteret teknisk prøvning, og at den anvendte metode skal være enten Nordforskmotoden eller Fælles arbejdsmetoder. I dette kapitel er alene kravene til analysekvalitet i Tabel 2 relevante.

3.2 Dokumentation for analysekvalitet

Referencelaboratoriet har tidligere /8/ sammenstillet analysekvalitet for TN på basis af resultater fra danske præstationsprøvninger. Denne sammenstilling er gengivet nedenfor suppleret med data fra præstationsprøvninger gennemført efter udgivelse af sammenstillingen.

TABEL 3
TOTAL NITROGEN – RESULTATER FRA PRÆSTATIONSPRØVNINGER

PRØVETYPE	TOTAL NITROGEN (g/kg TS)									
	μ	n	m	S _r	S _L	S _R	CV _r	CV _L	CV _R	REF
Tørret slam	36,0	28	35,5	0,53	1,57	1,66	1,5	4,4	4,6	9802
	44,2	7	43,7	0,70	1,43	1,59	1,6	3,3	3,6	0205
	32,1	8	32,6	0,46	2,46	2,50	1,4	7,6	7,8	0205
	45,9	9	45,7	0,80	1,51	1,71	1,7	3,3	3,7	0407
	30,5	6	30,7	0,45	1,27	1,35	1,5	4,2	4,4	0407
	44	4	43,8	0,83	2,86	2,98	1,9	6,5	6,8	0608
	47	4	46,3	0,31	3,70	3,72	0,7	7,9	7,9	0608
Tørret jord	1,54	20	1,54	0,056	0,038	0,068	3,7	2,5	4,4	9802
	0,34	8	0,33	0,023	0,033	0,040	6,6	9,6	11,7	0104
	0,85	7	0,84	0,018	0,027	0,033	2,1	3,2	3,8	0104
	0,37	5	0,37	0,008	0,094	0,095	2,2	25,4	25,5	0507
	0,45	5	0,42	0,025	0,12	0,12	5,5	25,6	26,2	0507
Tørret sediment	2,00	20	1,99	0,080	0,071	0,107	4,0	3,6	5,3	9802

μ: nominel værdi; n: antal deltagere; m: middelværdi; s_r: standardafvigelse for repeterbarhed; s_L: standardafvigelse mellem laboratorier; s_R: standardafvigelse for reproducerbarhed; CV: variationskoefficienter svarende til de tre standardafvigelser; REF: åann hvor åå er de to sidste cifre i årstal og nn er et løbenummer for præstationsprøvningen

Ved præstationsprøvningerne har flertallet af laboratorier anvendt Nordforskmotoden, nogle har anvendt ikke-reducerende Kjeldahl-bestemmelser, og i to præstationsprøvninger for slam har et enkelt laboratorium anvendt tørforbrænding. Der har derfor ikke været datagrundlag for sammenligning af metoder i de enkelte præstationsprøvninger. Nedenfor er data for alle præstationsprøvninger samlet, således at datagrundlaget for hver metode forbedres. For tørforbrænding og fælles arbejdsmetoder (ikke-reducerende Kjeldahl-bestemmelse) er datagrundlaget stadig meget spinkelt. Tabellen er suppleret med data for analysekvalitet fra de to nye standarder, DS/EN 16169 og DS/EN 16168.

TABEL 4
SAMMENLIGNING AF ANALYSEKVALITET FOR METODER TIL BESTEMMELSEN AF TOTAL NITROGEN I JORD OG SLAM

PRØVETYPE	TOTAL NITROGEN (g/kg TS)							
	Metode	År	n	μ	Genfinding	SR	CV _R	df
Tørret slam	Nordforskmotoden	alle år	27	31 - 47	100,7%		7,1%	21
	Andre Kjeldahlmetoder	alle år	8	31 - 47	95,6%		7,4%	2
	EN 16169		19	36 - 39	98,7%		6,3%	17
	Tørforbrænding	alle år	6	31 - 47	103,7%			0
	EN 16168		23	36 - 39	101,0%		3,8%	21
Tørret jord	Nordforskmotoden	alle år	20	0,3 - 0,9	102,7%	0,14		16
	Fælles arbejdsmetoder	alle år	4	0,3 - 0,9	104,4%			
	Andre Kjeldahlmetoder	alle år	8	0,3 - 0,9	106,3%	0,053		4
	EN 16169		21	1,7 - 1,9	96,1%	0,36		19
	EN 16168		23	1,7 - 1,9	103,6%	0,35		21

Symboler som i Tabel 1; df: antal frihedsgrader

Koncentrationsniveauet for TN er væsentligt højere i slam end i jord. Det er derfor valgt at beskrive reproducerbarhedsspredningen, dvs. den spredning der fremkommer, når forskellige laboratorier analyserer samme prøve, ved standardafvigelse for jord og variationskoefficient for slam.

De lave koncentrationer i jord er formodentlig forklaringen på, at der ikke findes data fra præstationsprøvninger for tørforbrænding, idet de koncentrationer, der har været i de udsendte prøver, er tæt på den forventelige detektionsgrænse, jf. Tabel 1. Fælles arbejdsmetoder har jord som sit anvendelsesområde, hvilket antages at forklare, at denne metode ikke er anvendt på slamprøver.

Sammenlignes kvaliteten af datagrundlaget ved hjælp af kolonnen for antallet af frihedsgrader, df, ses, at der findes et godt grundlag for Nordforskmotoden og de to nye metodestandarder, EN 16169 og EN 16168. For andre Kjeldahlmetoder findes et spinkelt datagrundlag og for tørforbrænding (slam) og Fælles arbejdsmetoder (jord) findes alene spinkle data for genfinding.

3.2.1 Analysekvalitet for slam

I slam ses ensartede værdier for CV_R for alle metoder, med sandsynlighed for bedre analysekvalitet for EN 16168 (tørforbrændingsmetode). Forskellen er signifikant på 99% konfidensniveau. Genfindingen for tørforbrænding både ved præstationsprøvninger (usikker værdi) og ved afprøvning af EN 16168 er lidt højere end ved de øvrige metoder, og der er ligeledes en tendens til, at Nordforskmotoden giver højere genfinding end andre Kjeldahlmetoder, herunder EN 16169. Disse forskelle er forventelige, jf. afsnit 2, men de er små og ikke statistisk signifikante.

I slam er kravet til detektionsgrænse (LD) 1 g/kg TS, jf. Tabel 2. Ingen af de prøver, der har været anvendt ved præstationsprøvninger og afprøvning af de nye metoder er i nærheden af 1 g/kg TS, og det er derfor ikke muligt ud fra de foreliggende data at sige noget om detektionsgrænsen. I de to nye

standarder anføres laveste grænse for måleområdet til hhv. 0,3 g/kg TS og 0,2 g/kg TS, hvilket er fuldt tilstrækkeligt i forhold til kravet.

På grund af at koncentrationerne i prøverne har været langt over kravet til detektionsgrænse, er det heller ikke muligt at se, om kravet til ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) kan overholdes. Det er en almindeligt anvendt antagelse, at standardafvigelse for reproducerbarhed i præstationsprøvninger eller metodeafprøvninger er et udtryk for den standardusikkerhed (dvs. ikke-ekspanderet måleusikkerhed), der kan opnås som helhed i den gruppe af laboratorier, der har deltaget. En tilsvarende fremgangsmåde har også tidligere været anvendt af referencelaboratoriet (/9/, /10/). Hvis CV_R derfor er mindre end halvdelen af krav til ekspanderet måleusikkerhed (relativ værdi) kan kravet til den ekspanderede måleusikkerhed sandsynligvis overholdes. Det betyder for slam, at CV_R højst må være halvdelen af 15%, dvs. 7,5%. Dette krav er overholdt for alle metoder.

For slam må alle de undersøgte metoder, herunder de to nye metoder (EN 16169 og EN 16168), således forventes at give sammenlignelige resultater og tilfredsstillende analysekvalitet.

3.2.2 Analysekvalitet for jord

I jord giver de to nye metoder, EN 16169 og EN 16168, begge højere standardafvigelse for reproducerbarhed, s_R , end Nordforskmotoden og forskellen er signifikant på 99,9% konfidensniveau. Genfindingen for Nordforskmotoden og EN 16168 (tørforbrændingsmetode) afviger kun minimalt fra hinanden. EN 16169 (Kjeldahlmetode) giver lidt lavere genfinding end de øvrige metoder, men forskellen er ikke signifikant.

I jord er kravet til LD 0,1 g/kg TS. I Tabel 3 ses værdier for standardafvigelse for repeterbarhed, s_r , som er den standardafvigelse, der opnås ved gentagen analyse på det samme laboratorium indenfor et kort tidsrum. Denne standardafvigelse er egnet til at vurdere detektionsgrænsen, forudsat at koncentrationen i prøverne er i nærheden af den forventelige detektionsgrænse. Det er tilfældet for jord. s_r ligger mellem 0,008 og 0,025 g/kg TS, dog 0,056 g/kg TS for den tidligste præstationsprøvning (fra 1998). Antages det, at de seneste værdier er repræsentative, svarer de til, at detektionsgrænsen må forventes at ligge mellem 0,024 og 0,075 g/kg TS. Det er derfor forventeligt, at de anvendte metoder, som er Nordforskmotoden, Fælles arbejdsmetoder og andre Kjeldahlmetoder, kan overholde kravet til detektionsgrænse på 0,1 g/kg TS. For de to nye metoder angives i metoderne typiske detektionsgrænser på 0,3 g/kg TS (EN 16169) og 0,2 g/kg TS (EN 16168). Disse er ikke tilstrækkelige i forhold til kravet til analysekvalitet.

Kravet til ekspanderet måleusikkerhed kan kun vurderes i jord som absolut værdi, fordi koncentrationerne i jord er forholdsvis tæt på kravet til detektionsgrænse. Der anvendes samme princip som beskrevet ovenfor for CV_R i slam, idet der for jord vurderes på s_R . s_R må højst være halvdelen af kravet til ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi), dvs. højst 0,1 g/kg TS. Dette krav er tæt på at kunne overholdes for Nordforskmotoden, men kan ikke overholdes for de to nye metoder, EN 16169 og EN 16168.

I jord forventes de to nye metoder (EN 16169 og EN 16168) at give måleresultater, der er sammenlignelige med de i øjeblikket krævede metoder (Nordforskmotoden og Fælles arbejdsmetoder), men informationerne tyder på, at analysekvaliteten for de to nye metoder ikke er tilstrækkelig for jord. På det foreliggende grundlag kan krav til analysekvalitet næsten overholdes for Nordforskmotoden, og der er ikke tilstrækkeligt datagrundlag til vurdering af Fælles arbejdsmetoder.

4. Konklusioner og anbefalinger

Den udførte sammenstilling af data for de metoder, der i øjeblikket kræves anvendt til analyse af total nitrogen i jord og slam (Nordforskmotoden og Fælles arbejdsmetoder), og to nye standarder (EN 16169 og EN 16168) giver anledning til følgende konklusioner:

- Slam: de gældende metoder og de to nye metoder forventes at give sammenlignelige resultater.
- Slam: analysekvaliteten for både gældende og nye metoder er tilstrækkelig i forhold til krav til analysekvalitet.
- Jord: de gældende metoder og de to nye metoder forventes at give sammenlignelige resultater.
- Jord: der er kun tilstrækkelig information til at vurdere analysekvaliteten for den ene af de to gældende metoder, Nordforskmotoden. Data tyder på, at denne metode netop kan give en kvalitet, der er tilstrækkelig i forhold til krav til detektionsgrænse og måleusikkerhed. Data for de to nye metoder viser, at disse metoder ikke kan opfylde kravene til detektionsgrænse og måleusikkerhed.

På basis af disse konklusioner anbefaler Referencelaboratoriet:

- Metodekrav i metodedatablad Mo23, Total nitrogen i jord og slam, opdeles sådan at de to gældende metoder bevares med anvendelsesområde for både jord og slam, og der tilføjes de to nye metoder, EN 16169 og EN 16168, med anvendelsesområde for slam, men ikke for jord. Se udkast til nyt metodedatablad i Bilag 1:.

Referencer

- /1/ Metodedatablad Mo23: Total nitrogen i jord og slam, 2006.
- /2/ Zink-Nielsen, Ivan (red.): Interkalibrering af sedimentkemiske analysemetoder II, Nordforsk Miljøvårdssekretariatet, Publikation 1975:6.
- /3/ Sørensen, N.K. & Anne Bülow-Olsen red.): Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser, Plantedirektoratet, 1994.
- /4/ DS/EN 16168: Slam, bioaffald og jord – Bestemmelse af totalnitrogen ved tørforbrændingsmetode, 2012.
- /5/ DS/EN 16169: Slam, bioaffald og jord – Bestemmelse af Kjeldahlnitrogen, 2012.
- /6/ Skoog, D.A. & D.M. West: Fundamentals of analytical chemistry, 1971.
- /7/ Bekendtgørelse nr. 900 om kvalitetskrav til miljømålinger, 2011.
- /8/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Kvalitetskrav for bestemmelse af total nitrogen og total phosphor i slam og jord, Notat 2005.
- /9/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Rådgivning ved revision af bekendtgørelse nr. 637 – Sammenstilling af analysekvalitet fra præstationsprøvninger 1990 – 2001, Rapport 2002.
- /10/ By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium: Metodevurdering for spildevandsparametre, Notat 2009.

Bilag 1: Udkast til revideret metodedatablad M023, Total nitrogen i jord og slam

M023	Total nitrogen i jord og slam
Anvendelsesområde	Total nitrogen i jord og slam
Prøvetagning	Prøverne udtages således, at de er repræsentative for den lokalitet resultaterne forventes at skulle beskrive.
Målemetode(r)	Oplukning foretages <u>efter en ved Kjeldahl-oplukning efterfulgt af bestemmelse af dannet nitrogen</u>. En af følgende procedurer <u>skal anvendes</u>: Nordforsk Publication 1975:6 eller Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser, Landbrugsministeriet, metode 4. Slutbestemmelse kan foretages efter en af ovennævnte metoder eller anden egnet metode. <u>Disse to metoder kan anvendes til både jord og slam</u>. <u>Ved analyse af slam kan desuden anvendes følgende procedurer: DS/EN 16168 (seneste udgave) eller DS/EN 16169 (seneste udgave).</u> -Laboratoriet skal sikre, at det kan anvende valgte metoder med mindst den analysekvalitet (måleområde og øvrige kvalitetsparametre), der er nødvendig til det ønskede formål.
Prøvebeholder	Prøver skal opbevares i egnede beholdere, der kan lukkes tæt.
Prøvehåndtering inden analyse	Laboratoriet skal sikre, at delprøver udtaget til analyse er repræsentative for hele den modtagne prøve. For prøver, hvor der kan foretages en tilstrækkelig homogenisering af den våde prøve, kan delprøver udtages uden forudgående tørring. Der udtages en særskilt prøve til tørstof bestemmelse.
Neddeling	Sten og fremmedlegemer frasorteres og beskrives. Frasorteret vægtprocent bestemmes. Der udtages en repræsentativ delprøve til analyse. Der udtages en særskilt prøve til tørstof bestemmelse.
Opbevaring Analysen skal være afsluttet inden for de nævnte tidsfrister	Prøverne skal opbevares koldt (< 4°C). Prøveforberedelsen bør foregå indenfor to uger efter prøvetagning. Alternativt kan prøverne fryses (-18 °C) direkte efter prøveudtagning og opbevares frosset indtil prøveforberedelsen kan finde sted eller prøverne kan tørres og opbevares i tørret tilstand.
Særlige forhold	Blindprøve, som repræsenterer de anvendte de anvendte kemikalier/reagenser og oplukningsbeholdere, skal indgå i hver analyseserie.

Version / Dato	V024 / 30.19.11.201306
Ansvarlig for udarbejdelsen	Ulla Lund

Måling af total nitrogen i slam og jord – Betydning af nye DS/EN standarder

Bestemmelse af total nitrogen (TN) i slam og jord skal i henhold til gældende bestemmelser ske efter en specificeret metode. I 2012 er udgivet to nye standarder for total nitrogen.

Rapporten giver en oversigt over de fire metoder – de to, der i øjeblikket kræves anvendt, og to nye standarder - og en vurdering af, i hvilket omfang de kan forventes at give sammenlignelige resultater. Formålet hermed er at åbne for anvendelse af de nye metoder, hvis det er muligt. Der er imidlertid utilstrækkeligt datagrundlag for den ene af de nu krævede metoder, og konklusioner gælder derfor de resterende tre metoder.

For slam viser rapporten, at de tre metoder giver sammenlignelige resultater og tilfredsstillende analysekvalitet. For jord giver de tre metoder ligeledes sammenlignelige resultater, men de to nye metoder giver ikke en analysekvalitet, der er tilfredsstillende til analyse af jord.

På det grundlag anbefaler rapporten, at de to nye metoder tilføjes som mulige analysemetoder for slam, mens der ikke anbefales ændringer for jord.



Miljøministeriet
Naturstyrelsen

Haraldsgade 53
2100 København Ø
Tlf.: (+45) 72 54 30 00

www.nst.dk