

FORSLAG TIL ANALYSEKVALITETSKRAV EFTER NY MODEL FOR PARAMETRE DER PT. ER INDEHOLDT I BKG. NR. 866

1 Bekendtgørelsens bilag 1.8, Spildevand, rensat og urensat

Endeligt forslag til bilag 1.8 i bekendtgørelsen ses i bilag A til nærværende notat. Bilag A og de nedenfor viste tabeller er fremkommet ved beregninger, der ses i regneark /1/. I forhold til bilag i den kommende bekendtgørelse om analysekvalitet mangler forslaget henvisninger til metodedatablade med specifikation af de krævede analysemetoder. Udvikling af forslagene og sammenligning af forslagene med værdier beregnet på basis af miljøkvalitetskrav mv. er beskrevet nedenfor.

Beregninger, afrundinger mv. er sket efter de principper, der er beskrevet i notat 10.1.

1.1 Sammenligning af beregnede krav til analysekvalitet (andet forslag) med værdier baseret på EQS mv.

Der findes ikke miljøkvalitetskrav eller generelle krav i bekendtgørelser eller direktiver for kvaliteten af spildevand. Der er derfor ikke foretaget en sammenligning af den forslåede analysekvalitet med behovet for analysekvalitet baseret på anvendelsen af måleresultaterne.

I det nationale overvågningsprogram, NOVANA 2011 - 2015, findes imidlertid krav til detektionsgrænse for en række parametre i spildevand. Forslag til detektionsgrænser er sammenlignet med krav til detektionsgrænse i NOVANA.

1.1.1 Detektionsgrænse

Tabel 1 viser resultaterne for detektionsgrænse. Tabellen stammer fra regnearket /1/, siden "LQ smlg TV og overv DL". I tabellen er anvendt følgende forkortelser:

$S_{T \max}$: Krav til maksimal total standardafvigelse i bkg. 866.

Overv.LD: Krav til detektionsgrænse i NOVANA 2011 - 2015.

1 LD: Beregnet detektionsgrænse (første forslag).

Den anvendte formel er $LD = S_{T \max}$

2 LD: Afrundet detektionsgrænse (andet forslag)

3 LD: Endeligt forslag til detektionsgrænse

I nogle tilfælde er den beregnede og afrundede detektionsgrænse større end de værdier, der er ønskelige i forhold til detektionsgrænse i det nationale overvågningsprogram. I disse tilfælde er lagt sværtning over den værdi, som de umiddelbare beregninger (kolonne "2 LD") ikke kan opfylde. I teksten under tabellen er disse parametre gennemgået og det er konkluderet, i hvilket omfang den ønskelige detektionsgrænse kan tilgodeses. Konklusionen er udmøntet i kolonnen "3 LD".

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.7

dato den 21/7-2011

Tabel 1 Spildevand, urensset og renset

Sammenligning mellem beregnede detektionsgrænser (LD) og krav til detektionsgrænse i det nationale overvågningsprogram

Parameter	Enhed	S _{T max}			Overv. LD	1 LD	2 LD	3 LD			
Urenset spildevand											
Iltforbrug med kaliumdichromat, CODCr (O ₂)	mg/L	10				10,0	10	10			
Biokemisk iltforbrug, BI ₅ (O ₂)	mg/L	1				1,0	1	1			
Ikke-flygtigt organisk stof, NVOC (C)	mg/L	1,5				1,50	1,5	1,5			
Ammonium nitrogen (N)	mg/L	0,3				0,30	0,3	0,3			
Kjeldahl nitrogen (N)	mg/L	1				1,0	1	1			
Total nitrogen (N)	mg/L	1,5				1,50	1,5	1,5			
Total phosphor (P)	mg/L	0,3				0,30	0,3	0,3			
Renset spildevand											
Ammonium nitrogen (N)	mg/L	0,03				0,030	0,03	0,03			
Total nitrogen (N)	mg/L	0,03			0,05	0,030	0,03	0,05			
Total phosphor (P)	mg/L	0,003			0,05	0,003	0,003	0,03			
Iltforbrug med kaliumdichromat, CODCr (O ₂)	mg/L	10			15	10,0	10	10			
Biokemisk iltforbrug, BI ₅ (O ₂)	mg/L	1				1,0	1	1			
Ikke-flygtigt organisk stof, NVOC (C)	mg/L	0,15				0,15	0,2	0,3			
Renset og urensset spildevand											
Klorid (CL)	mg/L	1,5				1,50	1,5	1,5			
Sulfat (SO ₄)	mg/L	1,5				1,50	1,5	1,5			
Suspenderede stoffers tørstof	mg/L	3			2	3,0	3	2			
Arsen	µg/L	0,3			0,8	0,30	0,3	0,5			
Bly	µg/L	1			1	1,0	1	1			
Cadmium	µg/L	0,05			0,05	0,05	0,05	0,05			
Chrom	µg/L	0,5			1	0,5	0,5	1			
Kobber	µg/L	1			1	1,0	1	1			
Nikkel	µg/L	1			1	1,0	1	1			
Zink	µg/L	3			5	3,0	3	5			
Kviksølv	µg/L	0,3			0,05	0,30	0,3	0,05			
Sølv	µg/L	1				1,0	1	1			
Tin	µg/L	1			1	1,0	1	1			

Total nitrogen: Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD i renset spildevand til 0,05 mg/L. En LD på 0,05 mg/L er tilstrækkelig i forhold til den ønskede detektionsgrænse for i NOVANA 2011 - 2015, hvorfor det endelige forslag til kvantifikationsgrænse er lempet til 0,05 mg/L.

Total phosphor: Ved høring af udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD i renset spildevand. En LD på 0,03 mg/L er tilstrækkelig i forhold til den ønskede detektionsgrænse i NOVANA 2011 - 2015, hvorfor det endelige forslag til detektionsgrænse er lempet til 0,03 mg/L. Som konsekvens heraf er S_{T max} også lempet.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.7

dato den 21/7-2011

NVOC: Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD i rensset spildevand til 1 mg/L. Der findes ikke miljøkvalitetskrav eller generelle krav i bekendtgørelse eller direktiver, der kan vise behov for en bestemt analysekvalitet. For at bevare en vis sammenhæng mellem kvalitetskrav til BOD og NVOC er det valgt at lempe det endelige forslag til detektionsgrænse til 0,3 mg/L.

Arsen: Ved høring af udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til krav til LD i NOVANA 2011-2015. LD er lempet.

Chrom: Ved høring af udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til krav til LD i NOVANA 2011-2015. LD er lempet.

Kviksølv: Andet forslag til detektionsgrænse er for høj i forhold til den ønskede detektionsgrænse for NOVANA 2011 - 2015. Referencelaboratoriet vurderer imidlertid, at et skærpet krav til detektionsgrænse er teknisk opnåeligt, jf. f.eks. det eksisterende krav til analysekvalitet for kviksølv i lossepladssperkolat. Ved analyse for kviksølv kan kviksølv separeres fra matricen, hvorfor der ikke forventes særlige vanskeligheder som følge af andre komponenter i spildevandet. Det endelige forslag til detektionsgrænse er derfor skærpet, så det svarer til det ønskelige i NOVANA 2011 - 2015. Forslag til $s_{T \max}$ skærpes til 0,05 µg/L, således at krav til detektionsgrænse og $s_{T \max}$ svarer til hinanden. Den skærpede $s_{T \max}$ anvendes som basis for beregning af ekspanderet usikkerhed (absolut værdi).

Zink: Ved høring af udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til krav til LD i NOVANA 2011-2015. LD er lempet.

Suspendedede stoffers tørstof: Andet forslag til detektionsgrænse er for høj i forhold til den ønskede detektionsgrænse for NOVANA 2011 - 2015. Data fra kvartalsrapporter for opnået analysekvalitet ved grundvandsovervågning (1 laboratorium i en periode på 1½ år) tyder på, at det vil være muligt at opnå en bedre kvalitet, end andet forslag til detektionsgrænse er udtryk for. Det endelige forslag til detektionsgrænse er derfor skærpet, så det svarer til det ønskelige i NOVANA 2011 - 2015.

1.1.2 Måleusikkerhed – kontrolprøver og naturlige prøver

For spildevand vurderes det, at der i et vist omfang findes bidrag til måleusikkerheden for naturlige prøver, som ikke er dækket ved de usikkerhedsbidrag, der ses ved kvalitetskontrol. Det skønnes imidlertid, at det ikke er tilfældet i et omfang, der medfører behov for lempelse af måleusikkerheden ud over hvad der anvendes for øvrige vandige prøvetyper. Ekspanderet måleusikkerhed beregnet i første forslag er derfor rundet op uden yderligere øgning.

1.1.3 Ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi)

Tabel 2 viser resultaterne for ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi). Tabellen stammer fra regnearket /1/. De værdier, der er anvendt til beregning af den ekspanderede måleusikkerhed, er vist i bilag B. I tabellen er anvendt følgende forkortelser:

- 1 U_{abs} : Beregnet ekspanderet måleusikkerhed, absolut værdi (første forslag)
Den anvendte model er: $U_{\text{abs}} = 2 \cdot \sqrt{(s_{T \max})^2 + (\text{Bias})^2 + (u_{\text{ref}})^2}$, hvor Bias og u_{ref} er angivet i %, og det antages, at U_{abs} skal gælde op til en koncentration svarende til 10 gange $s_{T \max}$.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.7

dato den 21/7-2011

2 U_{abs} : Afrundet ekspanderet måleusikkerhed, absolut værdi (andet forslag)

3 U_{abs} : Endeligt forslag til ekspanderet måleusikkerhed, absolut værdi

Der findes ikke kravværdier, som giver mulighed for at vurdere, om de udarbejdede krav til ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) er tilstrækkelige i forhold til behovet for datakvalitet. Tabellen giver derfor alene en oversigt over den beregnede ekspanderede måleusikkerhed og den afrundede værdi. Da der ikke findes et sammenligningsgrundlag, er den afrundede værdi (kolonne "2 U_{abs} ") automatisk identisk med den endelige værdi.

Tabel 2 Spildevand, urensset og renset

Beregnete og afrundede ekspanderede usikkerheder (U_{abs})								
Parameter	Enhed			1 U_{abs}	2 U_{abs}	3 U_{abs}		
Urenset spildevand								
Iltforbrug med kaliumdichromat, CODCr (O ₂)	mg/L			21	30	30		
Biokemisk iltforbrug, BI ₅ (O ₂)	mg/L			2,3	3	3		
Ikke-flygtigt organisk stof, NVOC (C)	mg/L			3,2	5	5		
Ammonium nitrogen (N)	mg/L			0,6	1	1		
Kjeldahl nitrogen (N)	mg/L			2,1	3	3		
Total nitrogen (N)	mg/L			3,2	5	5		
Total phosphor (P)	mg/L			0,64	1	1		
Renset spildevand								
Ammonium nitrogen (N)	mg/L			0,064	0,1	0,1		
Total nitrogen (N)	mg/L			0,064	0,1	0,1		
Total phosphor (P)	mg/L			0,0064	0,01	0,1		
Iltforbrug med. kaliumdichromat, CODCr (O ₂)	mg/L			21	30	30		
Biokemisk iltforbrug, BI ₅ (O ₂)	mg/L			2,3	3	3		
Ikke-flygtigt organisk stof, NVOC (C)	mg/L			0,32	0,5	0,5		
Renset og urensset spildevand								
Klorid (CL)	mg/L			3,2	5	5		
Sulfat (SO ₄)	mg/L			3,2	5	5		
Suspenderede stoffers tørstof	mg/L			6,4	10	10		
Arsen	µg/L			0,68	1	1		
Bly	µg/L			2,3	3	3		
Cadmium	µg/L			0,11	0,2	0,2		
Chrom	µg/L			1,1	1,5	1,5		
Kobber	µg/L			2,3	3	3		
Nikkel	µg/L			2,3	3	3		
Zink	µg/L			6,8	10	10		
Kviksølv	µg/L			0,11	0,2	0,2		
Sølv	µg/L			2,3	3	3		
Tin	µg/L			2,3	3	3		

Total phosphor i rensset spildevand: $s_{T \max}$ er lempet som beskrevet i afsnit **Error!**

Reference source not found.. Som følge heraf er også endelig værdi for ekspanderet usikkerhed (absolut værdi) lempet.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.7

dato den 21/7-2011

Kviksølv: Det beregnede forslag til ekspanderet usikkerhed er baseret på en værdi for $s_{T \max}$ (0,05 µg/L), der er skærpet i forhold til gældende bekendtgørelse om analysekvalitet (bkg. 866). Som beskrevet i afsnit 1.1.1 er $s_{T \max}$ skærpet som følge af behov for en bedre detektionsgrænse end kravet til analysekvalitet i bkg. 866 var udtryk for.

1.1.4 Ekspanderet måleusikkerhed (relativ værdi)

Ekspanderet måleusikkerhed som relativ værdi er fremkommet ud fra de principper, der er beskrevet i Notat 4. Den anvendte model er:

$U_{\text{rel}} = 2 \cdot \sqrt{(CV_{T \max})^2 + (\text{Bias})^2 + (u_{\text{ref}})^2}$, hvor alle bidrag ($CV_{T \max}$, Bias og u_{ref}) er angivet i %. De værdier, der er anvendt til beregning af den ekspanderede måleusikkerhed, er vist i bilag B.

Forslag til ekspanderede måleusikkerheder som relativ værdi fremgår af bilag A, hvor de endelige forslag til analysekvalitet er anført.

Alle forslag til ekspanderede måleusikkerheder som relativ værdi er mindre end 50%, og vil derfor også være mindre end 0,5 gange EQS ved koncentrationer tæt på EQS. Ingen af forslagene til ekspanderet måleusikkerhed som relativ værdi giver derfor anledning til at basere kravet på bedste tilgængelige teknik (BAT).

1.1.5 Akkreditering eller kvalitetsstyring i henhold til EN ISO/IEC 17025

I forslag til kvalitetskrav som vist i bilag A er anført, om der kræves akkrediteret teknisk prøvning (vist med et A), eller om det er tilstrækkeligt, at laboratoriet har et kvalitetsstyringssystem i overensstemmelse med standarden EN ISO/IEC17025 eller andre tilsvarende internationalt accepterede standarder (vist med et K).

Alle parametre findes i den gældende bekendtgørelse om analysekvalitet (bkg. 866), hvori kravet er akkrediteret teknisk prøvning. Der er derfor anført A for alle parametre.

1.2 Endeligt forslag til krav til analysekvalitet

Det endelige forslag til analysekvalitet er vist i bilag A og er baseret på de værdier, der er udledt i afsnit 1.1.

Analyse af stærkt saltholdigt spildevand, som forekommer fra visse industrier, giver anledning til analysetekniske vanskeligheder og det fremgår af et materiale, som er indsendt til Naturstyrelsen /2/, at de eksisterende krav til analysekvalitet i bkg. 866 vanskeligt kan overholdes. De indsendte resultater fra en sammenlignende prøvning med deltagelse af 11 erfarne laboratorier er sammenstillet i nedenstående tabel. Ved sammenstilling af resultaterne er det antaget, at prøver med koncentration under $10 \cdot s_{T \max}$ repræsenterer det område, hvor s_T er den relevante parameter for spredning, mens prøver med højere koncentration repræsenterer området, hvor CV_T er den relevante parameter. Det er ikke muligt at udlede s_T og CV_T fra en sammenlignende prøvning, og tabellen indeholder derfor information om standardafvigelsen for repeatabilitet, s_r , hhv. CV_r . s_T indeholder bidrag fra både repeatabiliteten og standardafvigelsen mellem analyseserier, hvor den sidste typisk er den største.

	s_r , µg/L	$s_{T \max}$ (bkg. 866), µg/L	CV_r , %	$CV_{T \max}$ (bkg. 866), %
Arsen	2,6	0,3	16	5
Bly	2,2	1	9	5

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.7

dato den 21/7-2011

Cadmium	0,22	0,05	11	5
Chrom	0,35	0,5	6	5
Kobber	0,40	1	4	5
Nikkel	1,6	1	5	5
Zink	1,5	3	7	5
Kviksølv	0,02	0,05	7	5

Prøverne bestod af spildevand fra kraftværker og affaldsforbrænding. De indeholdt chlorid mellem 15 og 60 g/L, hvor kommunalt spildevand typisk indeholder mellem 100 og 300 mg/L.

Som det fremgår af tabellen, er s_r i de fleste tilfælde af samme størrelsesorden som $s_{T \max}$ eller større, hvorfor det ikke er forventeligt, at s_T , som indeholder bidrag både fra s_r og standardafvigelsen mellem analyseserier, vil kunne overholde kravet til $s_{T \max}$ i bkg. 866 for denne type prøver. Tilsvarende er CV_r typisk højere end 5%, hvorfor heller ikke kravet til $CV_{T \max}$ i bkg 866 kan forventes overholdt. Standardafvigelser, som de i tabellen beskrevne vil betyde usikkerheder, både absolut og relativt, der for de fleste sporelementer er større end de i afsnit 1.1 udledte forslag, lige som de betyder detektionsgrænser, der er større end foreslået for spildevand generelt.

Referencelaboratoriet anbefaler, at krav til analysekvalitet som beskrevet i bilag A ikke skal gælde for spildevand med højt saltindhold (chlorid >10 g/L). Denne undtagelse er skrevet ind i bilag A.

2 Referencer

- /1/ Bkg_analysequal_bilag_1.8_spv.xls. Filen består af følgende ark:
 - Beregning
 - Basis f beregn af U (findes i kopi i bilag B)
 - Efter afrunding
 - Endeligt forslag (findes i kopi i bilag A)
 - LQ smlg TV og overv DL (findes i kopi i tabel 1)
 - U smlg TV (findes i kopi i tabel 2)
 - Kvartalsrap
- /2/ Vattenfall A/S, Round Robin on waste water from FGD plants, Rapport, Juni 2010.

uol/lmu

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.7

dato den 21/7-2011

Bilag A – Endeligt forslag til analysekvalitetskrav

1.8 Spildevand, urensset og rensset

Bestemmelser i nærværende bilag gælder ikke for industrispildevand med meget højt indhold af salte (klorid >10 g/L).

			Beregnete krav i rev bkg efter afrunding						
Parameter		Enhed	LD	S _{Tmax}		CV _{Tmax}	U _{abs}	U _{rel}	A / K
Urenset spildevand									
Iltforbrug med kaliumdichromat, CODCr (O2)		mg/L	10	10		5%	30	15%	A
Biokemisk iltforbrug, BI5 (O2)		mg/L	1	1		5%	3	20%	A
Ikke-flygtigt organisk stof, NVOC (C)		mg/L	1,5	1,5		5%	5	15%	A
Ammonium nitrogen (N)		mg/L	0,3	0,3		5%	1	15%	A
Kjeldahl nitrogen (N)		mg/L	1	1		5%	3	15%	A
Total nitrogen (N)		mg/L	1,5	1,5		5%	5	15%	A
Total phosphor (P)		mg/L	0,3	0,3		5%	1	15%	A
Renset spildevand									
Ammonium nitrogen (N)		mg/L	0,03	0,03		5%	0,1	15%	A
Total nitrogen (N)		mg/L	0,05	0,03		5%	0,1	15%	A
Total phosphor (P)		mg/L	0,03	0,03		5%	0,1	15%	A
Iltforbrug med. kaliumdichromat, CODCr (O2)		mg/L	10	10		5%	30	15%	A
Biokemisk iltforbrug, BI5 (O2)		mg/L	1	1		5%	3	20%	A
Ikke-flygtigt organisk stof, NVOC (C)		mg/L	0,3	0,2		5%	0,5	15%	A
Renset og urensset spildevand									
Klorid (CL)		mg/L	1,5	1,5		5%	5	15%	A
Sulfat (SO4)		mg/L	1,5	1,5		5%	5	15%	A
Suspenderede stoffers tørstof		mg/L	2	3		5%	10	15%	A
Arsen		µg/L	0,5	0,3		5%	1	20%	A
Bly		µg/L	1	1		5%	3	20%	A
Cadmium		µg/L	0,05	0,05		5%	0,2	20%	A
Chrom		µg/L	1	0,5		5%	1,5	20%	A
Kobber		µg/L	1	1		5%	3	20%	A
Nikkel		µg/L	1	1		5%	3	20%	A
Zink		µg/L	5	3		5%	10	20%	A
Kviksølv		µg/L	0,05	0,05		5%	0,2	20%	A
Sølv		µg/L	1	1		5%	3	20%	A
Tin		µg/L	1	1		5%	3	20%	A

A: målinger skal udføres som akkrediteret teknisk prøvning

K: målinger skal udføres under et kvalitetsstyringssystem i overensstemmelse med standarden EN ISO/IEC17025 eller andre tilsvarende internationalt accepterede standarder, men ikke nødvendigvis som akkrediteret teknisk prøvning

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.7

dato den 21/7-2011

Bilag B – Udgangspunkt for omregning af gældende krav til ekspanderet usikkerhed (U_{abs} og U_{rel})

		Gældende krav i bkg. 866			Hjælpeinfo	
Parameter	Enhed	$S_{T\text{max}}$		Analysekvalitets- klasse	Bias- krav %	U_{ref} %
Urenset spildevand						
Iltforbrug med kaliumdichromat, CODCr	mg/L O ₂	10		2	2%	3%
Biokemisk iltforbrug, BI5	mg/L O ₂	1		2	2%	3%
Ikke-flygtigt organisk stof, NVOC	mg/L C	1,5		2	2%	3%
Ammonium nitrogen	mg/L N	0,3		2	2%	3%
Kjeldahl nitrogen	mg/L N	1		2	2%	3%
Total nitrogen	mg/L N	1,5		2	2%	3%
Total phosphor	mg/L P	0,3		2	2%	3%
Renset spildevand						
Ammonium nitrogen	mg/L N	0,03		2	2%	3%
Total nitrogen	mg/L N	0,03		2	2%	3%
Total phosphor	mg/L P	0,003		2	2%	3%
Iltforbrug med. kaliumdichromat, CODCr	mg/L O ₂	10		2	2%	3%
Biokemisk iltforbrug, BI5	mg/L O ₂	1		2	2%	3%
Ikke-flygtigt organisk stof, NVOC	mg/L C	0,15		2	2%	3%
Renset og urensset spildevand						
Klorid	mg/L Cl	1,5		2	2%	3%
Sulfat	mg/L SO ₄	1,5		2	2%	3%
Suspenderede stoffers tørstof	mg/L	3		2	2%	3%
Arsen	µg/L	0,3		2	2%	5%
Bly	µg/L	1		2	2%	5%
Cadmium	µg/L	0,05		2	2%	5%
Chrom	µg/L	0,5		2	2%	5%
Kobber	µg/L	1		2	2%	5%
Nikkel	µg/L	1		2	2%	5%
Zink	µg/L	3		2	2%	5%
Kviksølv	µg/L	0,05		2	2%	5%
Sølv	µg/L	1		2	2%	5%
Tin	µg/L	1		2	2%	5%

^{a)}: værdien for $S_{T\text{max}}$ er skærpet i forhold til bkg. 866 fra 0,3 til 0,05 som følge af skærpet krav til detektionsgrænse