

## Organisk stof, næringsstoffer, suspenderet stof, chlorid, sulfat og konduktivitet i spildevand

af Ulla Lund

I perioden 2002 – 2008 er afholdt 13 præstationsprøvninger for spildevandsparametre. Prøvematerialet var afløbsvand fra renselanlæg (6 præstationsprøvninger), tilløbsvand til renselanlæg (3 præstationsprøvninger) og syntetiske prøver med koncentration svarende til afløbsvand (4 præstationsprøvninger). På basis af disse data har Referencelaboratoriet uddraget information om de anvendte metoder i forhold til krav til analysekvalitet og metodernes indbyrdes sammenlignelighed.

I præstationsprøvningerne har deltaget danske akkrediterede laboratorier, driftslaboratorier på renselanlæg og industrier samt udenlandske laboratorier. De danske akkrediterede laboratorier, som er dem, der er pålagt overholdelse af By- og Landskabsstyrelsens krav til analysekvalitet, udgør et mindretal af deltagerne. Manglende overholdelse af By- og Landskabsstyrelsens krav til analysekvalitet eller anvendt metode er derfor ikke et udtryk for den analysekvalitet, der ses i dansk offentlig miljøkontrol og -overvågning, men er et udtryk for de enkelte analysemetoders anvendelighed.

Resultaterne er vurderet i forhold til By- og Landskabsstyrelsens krav til et analyseresultats maksimale afvigelse fra nominel værdi i en præstationsprøvning. Vurderingen er således et mål for sammenlignelighed mellem laboratorier.

Dataanalysen viser, at næsten alle metoder, som er beskrevet i danske eller internationale standarder, giver resultater, der overholder By- og Landskabsstyrelsens krav til analysekvalitet. Det gælder også testkits til COD, der er specificeret i overensstemmelse med ISO 15705. Undtagelserne er NVOC generelt og BOD i tilløbsvand, hvor laboratorierne som gennemsnit finder prøvernes korrekte indhold, men der er for stor spredning både mellem laboratorierne og ved gentagen analyse på ét laboratorium. For  $BOD_{m,ATU}$  skyldes forskellen sandsynligvis, at de fleste udenlandske laboratorier analyserer BOD over 7 døgn, hvor de danske krav er baseret på BOD over 5 døgn. Vurderes alene på data fra danske akkrediterede laboratorier er kravet overholdt. Der er ikke fundet forklaring på den store spredning mellem laboratorier for  $BOD_{u,ATU}$  i tilløbsvand og NVOC.

For de fleste analyseparametre findes tillige testkits, der giver resultater, som overholder kravene til analysekvalitet, men også andre kits hvor dette ikke er tilfældet. I de fleste tilfælde ses ikke en åbenlys grund (f.eks. et kit med uhensigtsmæssigt måleområde) til at nogle testkits ikke opfylder krav til analysekvalitet, og der kan derfor ikke gives generelle retningslinjer for valg af kit.

Præstationsprøvninger for spildevand afholdt mellem 2002 og 2008 er gennemgået med henblik på at uddrage generelle erfaring om analysekvalitet og analysemetoder. Præstationsprøvningerne omfatter bestemmelse af kemisk oxygenforbrug med dichromat ( $COD_{Cr}$ ), 5-døgns biokemisk oxygenforbrug med hæmning af nitrifikation ( $BOD_{m,ATU}$ ), ikke flygtig organisk kulstof (NVOC), ammonium ( $NH_4$ ), nitrit+nitrat ( $NO_{2+3}$ ), total nitrogen (TN), orthophosphat ( $PO_4$ ), total phosphor (TP), chlorid, sulfat ( $SO_4$ ), pH, konduktivitet og suspenderet stof (SSTS). I tilløbsvand blev desuden analyseret 5-døgns biokemisk oxygenforbrug uden hæmning af nitrifikation ( $BOD_{u,ATU}$ ) og Kjeldahl-nitrogen. Prøvematerialet var syntetisk prøve med koncentration svarende til afløb fra renselanlæg, naturligt afløbsvand, og naturligt tilløbsvand. Præstationsprøvningerne var organiseret af Eurofins Miljø A/S.



### INDHOLD

|  |    |
|--|----|
| Organisk stof, næringsstoffer, suspenderet stof, chlorid, sulfat og konduktivitet i spildevand ... | 1  |
| Forbehandling og delprøvetagning af jordprøver til metalanalyse. Bidrag til måleusikkerhed ..      | 9  |
| Metodedatablade .....  | 12 |

# REFLAB

## Fremgangsmåde

### Dataanalyse og symboler

For hver præstationsprøvning er foretaget en statistisk analyse til vurdering af metoderne, og for hver parameter er disse vurderinger samlet prøvetype for prøvetype. Til sidst er dataanalysen samlet for alle prøvetyper i de tilfælde, hvor det er sandsynligt, at analysekvaliteten er uafhængig af prøvetypen. De to første trin i dataanalysen er dokumenteret i et notat fra Referencelaboratoriet /1/ og den afsluttende analyse og vurdering er vist nedenfor.

Den analysekvalitet, der opnås af deltagerne i præstationsprøvninger er vist parameter for parameter og metode for metode nedenfor. I tabellerne er anvendt følgende symboler:

$p$  = antallet af laboratorier, der har anvendt den pågældende metode, og hvis data indgår i databehandlingen

$q$  = antallet af udelukkede laboratorier for den pågældende metode

$x$  = koncentrationsinterval for nominal værdi i de præstationsprøvninger, der indgår i analysen

$G$  = genfinding (gennemsnit i procent af nominal værdi)

$s_R$  = standardafvigelse for reproducerbarhed eller

$CV_R$  = variationskoefficient for reproducerbarhed

Med henblik på overskuelighed og størst mulig styrke af de statistiske analyser er data for alle præstationsprøvninger samlet. Metoden hertil er beskrevet i et notat fra Referencelaboratoriet /1/.

## Vurdering af metode

Analysemetoderne er vurderet ud fra to synspunkter:

1. Vil metoden kunne overholde By- og Landskabsstyrelsens (BLST) krav til analysekvalitet /2/?
2. Vil de anvendte metoder give sammenlignelige resultater og sammenlignelig spredning målt ved  $CV_R$  (eller ved lav koncentration,  $s_R$ )?

Krav til analysekvalitet kontrolleres i forhold til a) krav til fravær af systematisk fejl og b) krav til maksimal afvigelse ved ekstern kvalitetskontrol, idet kravet anses for opfyldt, hvis 95% af målingerne for en given metode kan forventes at overholde kravet. Det betyder at

- a) den gennemsnitlige genfinding skal ligge mellem 98% og 102%, eller hvis det ikke kan overholdes, at genfindingen i det mindste ikke afviger statistisk signifikant (95% signifikansniveau) fra 100%, og
- b) spredningen må højst være 10% for  $CV_R$  eller  $2 \cdot s_{Tmax}$  for  $s_R$ . Værdien for  $2 \cdot s_{Tmax}$  er 20 mg/L  $O_2$  for COD og 2 mg/L  $O_2$  for BOD. For konduktivitet er kravet dog skærpet, således at  $CV_R$  højst må være 5%.

I de tilfælde, hvor krav til  $CV_R$  ikke kan opfyldes af den metode, som kræves anvendt /2/, er yderligere undersøgt størrelsen af  $CV_r$ , spredningen for repeterbarhed. Spredningen for repeterbarhed giver sammen med dag-til-dag spredningen den total spredning for et laboratorium. Hvis  $CV_r$  er større end kravet til total spredning,  $CV_{Tmax}$ , kan det derfor konkluderes, at dette krav ikke kan opfyldes. Er  $CV_r$  mindre end  $CV_{Tmax}$  kan der ikke drages nogen konklusion, fordi størrelsen af dag-til-dag variationen ikke kendes. Kravet til  $CV_{Tmax}$  er, at den højst må være 5%.



# REFLAB

Sammenligning af metoder foretages ved signifikanstests på 95% konfidensniveau.

Hvor en metode er anvendt af mindre end 20 laboratorier samlet over alle præstationsprøvninger, er resultatet vurderet som så usikkert, at det ikke indgår i den statistiske analyse.

## Kemisk oxygenforbrug med kaliumdichromat

Bestemmelse af COD skal foretages efter DMU-metoden (afløb) / DS 217 (tilløb) eller et testkit, der opfylder ISO 15705 og har et snævert måleområde /2/. DMU-metoden er anvendt af så få laboratorier, at den ikke kan indgå i den statistiske analyse. ISO 15705 følges alene for to testkits fra Merck. Enkelte laboratorier har tillige anvendt kits fra HACH-Lange, som opfylder kravene, men i så lille antal, at det ikke giver mening at foretage statistisk analyse på dataene. De ses derfor ikke i nedenstående tabel.

| Prøvetype                      | Metode  | p (q)   | x       | G % | s <sub>R</sub> | CV <sub>R</sub> % |
|--------------------------------|---|---------|---------|-----|----------------|-------------------|
| Alle                           | DS 217  | 85 (2)  | 14-383  | 101 | 4,89           | 5,5               |
|                                | HACH 3-150 mg/L   | 18 (0)  | 14-383  | 98  | 4,67           |                   |
|                                | HACH 2-1500 mg/L  | 52 (0)  | 14-383  | 112 | 6,28           | 10,0              |
| Afløb (naturligt og syntetisk) | DMU   | 10 (0)  | 14-53   | 100 | 1,93           |                   |
|                                | Lange LCK 114, 150-1000 mg/L  | 96 (2)  | 14-53   | 110 | 5,25           |                   |
|                                | Lange LCK 314 (15-150 mg/L), LCK 414 (5-60 mg/L)                              | 241 (1) | 14-53   | 100 | 4,52           |                   |
|                                | Merck 1.14560 (4-40 mg/L), 1.14540 (10-150 mg/L)                              | 65 (5)  | 14-53   | 102 | 5,81           |                   |
| Tilløb                         | Lange LCK 114 (150-1000 mg/L), LCK 514 (100-2000 mg/L), LCK 614 (50-300 mg/L) | 92 (4)  | 173-383 | 105 |                | 9,1               |

Tabel 1. Resultater for bestemmelse af COD<sub>Cr</sub> (mg/L O<sub>2</sub>) i præstationsprøvninger.

Resultaterne viser, at de to testkits, der opfylder ISO 15705, dvs. Merck 1.14560 og Merck 1.14540, også opfylder BLSTs kvalitetskrav. Det samme er tilfældet for DS 217. De metoder, der kræves anvendt, opfylder således kravene til analysekvalitet. Det samme er tilfældet for Lange LCK 314 og LCK 414 i afløbsvand, som imidlertid ikke følger ISO 15705, og derfor ikke er i overensstemmelse med BLSTs krav til analysemetode. De nævnte metoder giver desuden sammenlignelige resultater og sammenlignelig spredning.

HACH 2-1500 mg/L giver i gennemsnit resultater, der er større end de ovennævnte metoder og en genfinding, der ikke overholder BLSTs krav. Det bemærkes, at testkittet ud over ikke at følge ISO 15705 tillige har et meget bredt måleområde. Det andet testkit fra samme producent, HACH 3 – 150 mg/L, som har snævrere måleområde, overholder muligvis kravene til analysekvalitet.

Materialet er dog for usikkert til konklusion.

Lange LCK 114 i afløbsvand giver ligeledes en høj genfinding, som ikke overholder BLSTs krav. Dette testkit har et måleområde, der ikke er egnet til afløbsvand.

Disse to testkits er således ikke velvalgte til formålet, og producenterne har andre kits, som havde været et bedre valg.

I tilløbsvand giver Lange LCK 114, LCK 514 og LCK 614 en genfinding, som ikke overholder BLSTs krav, og som afviger fra DS 217. Ingen af de nævnte testkits er i overensstemmelse med ISO 15705 og er derfor ikke i overensstemmelse med BLSTs krav til analysemetode. Der findes i tilløbsvand ikke data for testkits, der følger standarden.

## Ikke-flygtigt organisk kulstof

Bestemmelse af NVOC skal foretages i henhold til ISO 1484 efter et princip med termisk oxidation af det organiske kulstof. Resultaterne af metodesammenligning er vist i tabel 2.

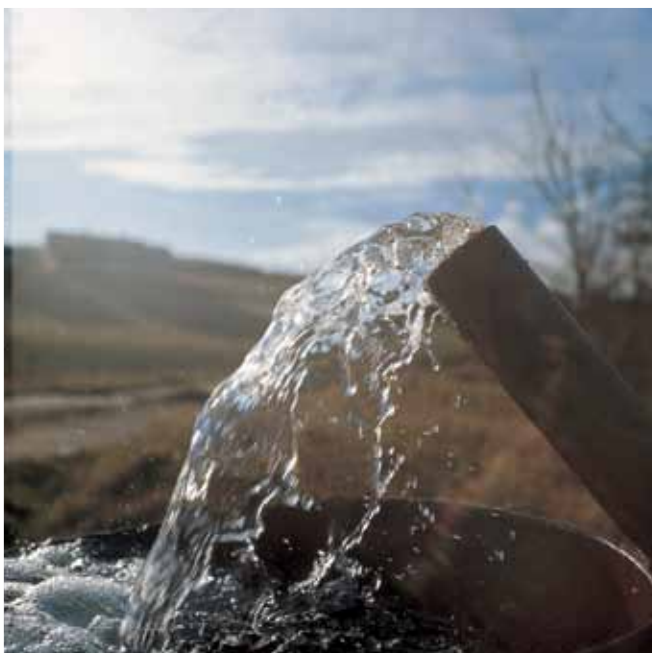
| Prøvetype       | Metode                      | p (q)  | x      | G % | CV <sub>R</sub> % |
|-----------------|-----------------------------|--------|--------|-----|-------------------|
| Syntetisk       | EN 1484, termisk oxidation  | 33 (1) | 6-17   | 105 | 13,6              |
|                 | Lange, LCK 383, 5-50 mg/L   | 12 (2) | 6-17   | 115 | 13,9              |
|                 | Lange, LCK 385, 3-30 mg/L   | 20 (0) | 6-17   | 108 | 12,6              |
| Afløb og tilløb | EN 1484 termisk oxidation   | 78 (6) | 9-139  | 100 | 20,7              |
|                 | Lange, LCK 383, 5-50 mg/L   | 19 (1) | 9-21   | 107 | 23,9              |
|                 | Lange, LCK 385, 3-30 mg/L   | 41 (2) | 12-21  | 103 | 19,4              |
| Tilløb          | Lange, LCK 384, 50-500 mg/L | 27 (0) | 50-139 | 104 | 9,4               |

Tabel 2. Resultater for bestemmelse af NVOC (mg/L C) i præstationsprøvninger.

Et stort antal laboratorier har anvendt den krævede metode, og BLSTs krav til genfinding er opfyldt, men kravet til spredning opfyldes ikke for nogen prøvetyper. Der er tendens til at spredningen er mindre for syntetiske prøver end for naturlige. Der er yderligere undersøgt størrelsen af CV<sub>R</sub>, og den er bestemt til 6,2%. Der er ikke forskel mellem prøvetyperne. BLSTs krav til total spredning på et laboratorium (CV<sub>Tmax</sub> = 5 %) kan således heller ikke opfyldes.

Yderligere er foretaget separat databehandling for danske akkrediterede laboratorier, som er dem i gruppen, der er forpligtet til at overholde BLSTs krav til analysekvalitet. Herved forbedres spredningen (CV<sub>R</sub> = 15,9%), men BLSTs krav til analysekvalitet overholdes fortsat ikke.

Ved præstationsprøvningerne har mange laboratorier også anvendt testkits, alle fra HACH-Lange. Testkittene giver alle gennemsnit, som ikke overholder BLSTs krav. BLSTs krav til spredning overholdes heller ikke af testkittene med undtagelse af LCK 384 i tilløbsvand.



## Biokemisk oxygenforbrug over 5 døgn

Målingerne af BOD er sket med hæmning af nitrifikationen i både tilløbsvand og afløbsvand.

Bestemmelse af BOD skal i afløbsvand ske i henhold til Reflab metode 2 og i tilløbsvand i henhold til EN 1899-1. Reflab metode 2 anvendes kun af et fåtal af laboratorier, og den indgår derfor ikke i nedenstående tabel.

| Prøvetype | Metode                     | p (q)   | x      | G % | S <sub>R</sub> | CV <sub>R</sub> % |
|-----------|----------------------------|---------|--------|-----|----------------|-------------------|
| Afløb     | DS 254                     | 41 (1)  | 3-11   | 104 | 1,37           |                   |
|           | EN 1899-1                  | 142 (2) | 3-11   | 102 | 1,16           |                   |
|           | Lange LCK 554, 0,5-12 mg/L | 86 (4)  | 3-11   | 94  | 1,60           |                   |
|           | OXITOP                     | 22 (1)  | 3-11   | 118 | 1,85           |                   |
| Tilløb    | EN 1899-1                  | 50 (0)  | 61-115 | 99  |                | 15,1              |
|           | Lange LCK 555, 4-1650 mg/L | 12 (2)  | 61-115 | 93  |                | 22,3              |

Tabel 3. Resultater for bestemmelse af BOD<sub>m,ATU</sub> (mg/L O<sub>2</sub>) i præstationsprøvninger.

Til trods for at stort set ingen deltagere anvender den metode i afløbsvand, der kræves af BLST, overholder alle de anvendte metoder BLSTs krav til genfinding og spredning. Spredningen er for Lange LCK 554 og OXITOP dog større end for EN 1899-1, som er den af de anvendte metoder, der er teknisk tættest på den krævede.

I tilløbsvand anvender de fleste laboratorier den krævede metode, EN 1899-1. Den overholder BLSTs krav til genfinding, men spredningen er for stor. CV<sub>r</sub> er bestemt til 7,5%, og krav til CV<sub>T,max</sub> kan derfor heller ikke overholdes.

Yderligere er foretaget separat databehandling for danske akkrediterede laboratorier, som er dem i gruppen, der er forpligtet til at overholde BLSTs krav til analysekvalitet. Datamaterialet er meget spinkelt, men det antyder en halvering af CV<sub>R</sub>, og at BLSTs krav til analysekvalitet dermed kan overholdes. Samtidig falder gennemsnittet, og årsagen til den store spredning i tilløbsvand kan være, at svenske laboratorier typisk analyserer BOD over 7 døgn, mens danske miljøkvalitetskrav er baseret på BOD over 5 døgn. Det har ikke betydning for sammenlignelighed i stærkt omsat afløbsvand, men det er sandsynligt, at det har betydning i tilløbsvand.

## Biokemisk oxygenforbrug over 5 døgn uden hæmning af nitrifikation

Præstationsprøvninger for tilløbsvand indeholder resultater for BOD uden hæmning af nitrifikation, men deltagerne har med enkelte undtagelser anvendt den samme metode, hvorfor der ikke er grundlag for metodesammenligning.

Der findes ikke krav til metode eller analysekvalitet for BOD<sub>u,ATU</sub> og det antages nedenfor, at målingen kan udføres med samme kvalitet som BOD<sub>m,ATU</sub>.

| Prøvetype | Metode   | p (q)  | x      | G % | CV <sub>R</sub> |
|-----------|----------|--------|--------|-----|-----------------|
| Tilløb    | DS/R 254 | 20 (0) | 61-106 | 100 | 20,7            |

Tabel 4. Resultater for bestemmelse af BOD<sub>u,ATU</sub> (mg/L O<sub>2</sub>) i præstationsprøvninger.

Genfindingen for DS/R 254 overholder BLSTs krav, men spredningen er i lighed med BOD<sub>m,ATU</sub> for stor. Det samme er tilfældet for CV<sub>r</sub>, der er bestemt til 7,8%.

Flertallet af laboratorier, der analyserer BOD<sub>u,ATU</sub>, er danske akkrediterede laboratorier. Separat databehandling for denne gruppe giver derfor ikke forbedring af analysekvaliteten.

## Ammonium

For ammonium findes ikke krav til hvilken metode, der skal anvendes, og alle metoder, der overholder BLSTs krav er således acceptable.

| Prøvetype | Metode  | p (q)   | x      | G % | CV <sub>R</sub> % |
|-----------|---|---------|--------|-----|-------------------|
| Alle      | DS 224, ISO 7150-1, EN ISO 11732, Tecator                                 | 202 (4) | 0,4-55 | 102 | 8,3               |
|           | DS 241  | 13 (0)  | 0,4-55 | 98  | 7,6               |
|           | Lange LCK 303 (2-47 mg/L), LCK 304 (0,015-2 mg/L), LCK 305 (1-12 mg/L)    | 367 (6) | 0,4-55 | 99  | 6,6               |
|           | Merck 1.14739 (0,01-2 mg/L), 1.14558 (0,2-10 mg/L), 1.14544 (0,5-16 mg/L) | 73 (3)  | 0,4-55 | 107 | 9,4               |

Tabel 5. Resultater for bestemmelse af ammonium (mg/L N) i præstationsprøvninger.

# REFLAB

Testkits fra Merck har gennemsnit, der er signifikant højere end de øvrige metoder, og de overholder på dette punkt ikke BLSTs krav.

Alle øvrige metoder overholder BLSTs krav og giver sammenlignelige resultater. Datamaterialet for DS 241 er dog begrænset, hvorfor der ikke kan konkluderes om denne metode.

## Nitrit+nitrat

Nitrit+nitrat har lige som ammonium metodefrihed, og alle metoder, der overholder BLSTs krav kan anses for ligeværdige.

| Prøvetype | Metode  | p (q)             | x            | G %        | CV <sub>R</sub> % |
|-----------|---|-------------------|--------------|------------|-------------------|
| Alle      | DS 223  | 96 (0)            | 0,8-4        | 102        | 8,3               |
|           | EN ISO 13395  | 104 (2)           | 0,8-4        | 101        | 6,0               |
|           | Lange LCK 339, 0,23-13,5 mg/L   | 297 (2)<br>250(2) | 0,8-4<br>2-4 | 97<br>97   | 15,5<br>5,5       |
|           | Merck 1.14542 (0,5-18 mg/L), 1.14563 (0,5-25 mg/L), 1.14773 (0,2-20 mg/L) | 74 (2)<br>57(2)   | 0,8-4<br>2-4 | 107<br>103 | 20,6<br>11,3      |

Tabel 6 Resultater for bestemmelse af nitrit+nitrat (mg/L N) i præstationsprøvninger.

De to standardiserede metoder, DS 223 og EN ISO 13395, overholder begge BLSTs krav til analysekvalitet og giver sammenlignelige resultater.

Testkits fra HACH-Lange og Merck overholder derimod ikke BLSTs krav til analysekvalitet, hverken for genfindning eller spredning. Spredningen er for begge signifikant højere end for de standardiserede metoder. Hvis prøverne med koncentration under 1 mg/L N frasorteres, bedres spredningen betydeligt og lever for LCK 339 op til BLSTs krav. Testkittet LCK 339 giver sig-

nifikant lavere resultater end de øvrige metoder, hvilket muligvis kan skyldes, at kittet kun måler nitrat, hvorfor et lille indhold af nitrit i prøverne kunne give anledning til den observerede forskel. Testkits fra Merck giver derimod signifikant højere gennemsnit end de øvrige metoder.

## Total nitrogen

Total nitrogen har metodekrav, som er analyse i henhold til EN ISO 11905-1. Denne metode har afløst DS 221, som dog fortsat anvendes af mange laboratorier.

| Prøvetype | Metode   | p (q)   | x    | G % | CV <sub>R</sub> % |
|-----------|--|---------|------|-----|-------------------|
| Alle      | DS 221   | 136 (2) | 4-60 | 101 | 6,4               |
|           | EN ISO 11905-1                                     | 91 (0)  | 4-60 | 99  | 5,9               |
|           | Lange LCK 138 (1-16 mg/L), LCK 238 (5-40 mg/L)     | 279 (4) | 4-60 | 100 | 8,3               |
|           | Lange LCK 338 (20-100 mg/L)                        | 72 (0)  | 4-60 | 105 | 6,8               |
|           | Merck 1.00613 (0,5-15 mg/L), 1.14537 (0,5-15 mg/L) | 84 (5)  | 4-60 | 102 | 12,2              |
|           | Merck 1.14763 (10-150 mg/L)                        | 10 (0)  | 4-60 | 103 | 5,9               |

Tabel 7. Resultater for bestemmelse af total nitrogen (mg/L N) i præstationsprøvninger.

De to standardiserede metoder, DS 221 og EN ISO 11905-1, giver sammenlignelige resultater og begge overholder BLSTs krav til analysekvalitet. Det samme er tilfældet for testkit fra HACH-Lange LCK 138 og LCK 238.

Derimod giver testkittet LCK 338, som er anvendt i syntetiske prøver og tilløbsvand, gennemsnit, der er signifikant højere end



# REFLAB

den krævede metode, og som ikke overholder BLSTs krav. Testkittene Merck 1.00613 og 1.14537 giver signifikant højere spredning end den krævede metode og overholder på dette punkt heller ikke BLSTs krav til analysekvalitet.

## Kjeldahl nitrogen

Præstationsprøvninger for tilløbsvand indeholder resultater for Kjeldahl nitrogen, men deltagerne har med enkelte undtagelser anvendt den samme metode, hvorfor der ikke er grundlag for metodesammenligning.

| Prøvetype | Metode | p (q)  | x     | G % | CV <sub>R</sub> % |
|-----------|--------|--------|-------|-----|-------------------|
| Tilløb    | DS 242 | 20 (0) | 32-58 | 99  | 4,2               |

Tabel 8. Resultater for bestemmelse af Kjeldahl nitrogen (mg/L N) i præstationsprøvninger.

Der findes ikke krav til metode eller analysekvalitet for Kjeldahl nitrogen og det antages nedenfor, at målingen kan udføres med samme kvalitet som total nitrogen. Disse krav overholdes.

## Orthophosphat

Orthophosphat måles både opløst og total. For opløst orthophosphat har nogle af præstationsprøvningerne givet mulighed for at undersøge, om forskellige filtre giver anledning til systematiske forskelle i resultatet. Der har været data til sammenligning af følgende filtre:

- 0,45 µm membranfilter (p=55, q=4)
- Whatman GFA (p=43, q=4)
- Whatman GFC (p=10, q=0)

Der er ikke påvist forskel mellem disse filtre. BLST kræver, at der anvendes 0,45 µm membranfilter til filtrering.

Der findes ikke metodekrav til selve målingen af orthophosphat. Genfindingen for orthophosphat er ens, uanset om der måles opløst eller total orthophosphat. Opløst (Opl.) og total orthophosphat er derfor begge vist i nedenstående tabel.

| Prøvetype | Metode   | p (q)   | p (q)  | x      | G % | CV <sub>R</sub> % | CV <sub>R</sub> % |
|-----------|--|---------|--------|--------|-----|-------------------|-------------------|
|           |  | Total   | Opl.   |        |     | Total             | Opl.              |
| Alle      | DS 291   | 110 (0) | 80 (4) | 0,07-7 | 99  | 5,5               | 8,8               |
|           | EN ISO 6878, del 4                                 | 13 (0)  | 18 (4) | 0,07-4 | 99  | 4,5               | 10,3              |
|           | Lange LCK 349 (0,05-1,5 mg/L), LCK 350 (2-20 mg/L) | 151 (2) | 91 (3) | 0,07-7 | 99  | 5,2               | 9,8               |
|           | Merck 1.14543, 0,05-5 mg/L                         | 42 (0)  | 21 (1) | 0,07-7 | 101 | 12,1              | 11,2              |

Tabel 9. Resultater for bestemmelse af orthophosphat (mg/L P) i præstationsprøvninger.

Alle de anvendte metoder giver sammenlignelig genfindning og den overholder BLSTs krav. Opløst orthophosphat indebærer et håndteringsstrin mere end total orthophosphat, hvilket formodent-

lig er årsagen til, at spredningen for opløst orthophosphat for alle andre metoder end Merck 1.14543 er signifikant større end for total orthophosphat.

For Merck 1.14543 overholdes kravet til spredning ikke, hverken for total eller opløst orthophosphat, og for total orthophosphat er spredning ved denne metode signifikant større end for de øvrige.

De øvrige metoder overholder alle kravet til spredning.

## Total phosphor

Total phosphor skal måles ved enten EN ISO 6878, del 7 eller DS 292 (ophævet).

| Prøvetype | Metode   | p (q)   | x     | G % | CV <sub>R</sub> % |
|-----------|--|---------|-------|-----|-------------------|
| Alle      | DS 292   | 200 (5) | 0,1-7 | 100 | 9,6               |
|           | EN ISO 6878, del 7   | 68 (3)  | 0,1-7 | 100 | 5,3               |
|           | Lange LCK 348 (0,5-5 mg/L), LCK 349 (0,05-1,5 mg/L), LCK 350 (2-10 mg/L) | 320 (7) | 0,1-7 | 101 | 9,0               |
|           | Merck 1.14543 (0,05-5 mg/L), 1.14729 (0,5-25 mg/L)                       | 85 (2)  | 0,1-7 | 102 | 10,0              |

Tabel 10. Resultater for bestemmelse af total phosphor (mg/L P) i præstationsprøvninger.

Alle de anvendte metoder overholder BLSTs krav til analysekvalitet, og de giver alle sammenlignelig genfindning. EN ISO 6878, del 7 giver signifikant lavere spredning end de øvrige metoder, som indbyrdes er sammenlignelige med hensyn til spredning.

## Chlorid

Der er metodefrihed for chlorid, og alle metoder, der overholder BLSTs krav til analysekvalitet, er således acceptable.

| Prøvetype | Metode                        | p (q)   | x       | G % | CV <sub>R</sub> % |
|-----------|-------------------------------|---------|---------|-----|-------------------|
| Alle      | DS 239                        | 41 (1)  | 101-553 | 100 | 2,6               |
|           | DS 249                        | 48 (2)  | 101-553 | 100 | 7,1               |
|           | Ionchromatografi              | 88 (5)  | 101-553 | 100 | 6,2               |
|           | Lange LCK 311, 1-70 mg/L      | 94 (10) | 101-553 | 101 | 10,9              |
|           | Lange LCK 311 M, 70-1000 mg/L | 65 (0)  | 101-553 | 99  | 11,2              |
|           | Merck 1.14730, 5-125 mg/L     | 44 (0)  | 101-553 | 101 | 7,0               |

Tabel 11. Resultater for bestemmelse af chlorid (mg/L) i præstationsprøvninger.

Alle de anvendte metoder med undtagelse af de to metoder fra HACH-Lange overholder BLSTs krav til analysekvalitet, og de giver alle sammenlignelig genfindning. De to metoder fra HACH-Lange overholder ikke BLSTs krav til spredning. DS 239 giver signifikant lavere spredning end de øvrige metoder.

# REFLAB

## Sulfat

For sulfat er der lige som for chlorid metodefrihed, og alle metoder, der overholder BLSTs krav til analysekvalitet, er acceptable.

Metodevalget ved præstationsprøvningserne er ensartet, idet der kun er to metoder med tilstrækkeligt antal deltager til en vurdering og sammenligning af metoderne.

| Prøvetype | Metode                     | p (q)   | x      | G % | CV <sub>R</sub> % |
|-----------|----------------------------|---------|--------|-----|-------------------|
| Alle      | Ionchromatografi           | 109 (5) | 52-168 | 99  | 7,5               |
|           | Lange LCK 153, 40-150 mg/L | 55 (1)  | 52-168 | 97  | 7,6               |
|           | Merck 1.14548, 5-250 mg/L  | 14 (1)  | 52-168 | 111 | 6,0               |

Tabel 12. Resultater for bestemmelse af sulfat (mg/L) i præstationsprøvningserne.

Den ionchromatografiske metode giver resultater, der opfylder BLSTs krav til analysekvalitet, mens resultaterne for HACH-Lange LCK 153 har for lav genfindning. Der er for få data for Merck 1.14548 til en vurdering.

## pH

Præstationsprøvningserne indeholder resultater for pH, men deltagerne har med enkelte undtagelser anvendt den samme metode, hvorfor der ikke er grundlag for metodesammenligning.

| Prøvetype | Metode   | p (q)  | x       | G % | S <sub>R</sub> |
|-----------|----------|--------|---------|-----|----------------|
| Alle      | EN 27888 | 504(1) | 6,9-8,3 | 100 | 0,140          |

Tabel 13. Resultater for bestemmelse af pH i præstationsprøvningserne.

Der findes ikke krav til analysekvaliteten for pH. Ovenstående resultater tjener derfor alene til orientering. Analysekvaliteten er sammenlignelig med, hvad der er set for pH gennem mange år /3, 4/.

## Konduktivitet

Der er metodefrihed for konduktivitet, og deltagerne i præstationsprøvningserne fordeler sig mellem to metoder.

For konduktivitet gælder strengere krav til analysekvalitet end for de øvrige parametre, idet CV<sub>R</sub> højst må være 5%.

| Prøvetype | Metode   | p (q)   | x      | G % | CV <sub>R</sub> % |
|-----------|----------|---------|--------|-----|-------------------|
| Alle      | DS 288   | 114 (1) | 83-211 | 100 | 2,6               |
|           | EN 27888 | 189 (4) | 83-211 | 100 | 3,2               |

Tabel 14. Resultater for bestemmelse af konduktivitet (mS/m) i præstationsprøvningserne.

Begge metoder opfylder BLSTs krav til analysekvalitet og de giver sammenlignelige genfindinger. DS 288 giver signifikant lavere spredning end EN 27888, men forskellen er uden praktisk betydning.

## Suspenderet stof

For suspenderet stof har det være muligt at undersøge effekten af valg af filtertype for syntetisk og naturligt afløbsvand. Sartorius GFA og Munktell MGA har været anvendt af tilstrækkeligt mange laboratorier, og resultaterne viser, at der ikke kan ses forskel på genfinding og spredning for de to filtertyper.

BLST kræver, at suspenderet stof måles med metoden EN 872. Næsten lige så mange laboratorier anvender den ældre standard DS 207 eller den norske, svenske eller finske udgave af samme standard.

| Prøvetype | Metode | p (q)   | x      | G % | CV <sub>R</sub> % |
|-----------|--------|---------|--------|-----|-------------------|
| Alle      | DS 207 | 224 (8) | 24-194 | 99  | 7,3               |
|           | EN 872 | 275 (5) | 24-194 | 99  | 7,3               |

Tabel 15. Resultater for bestemmelse af suspenderet stof (mg/L) i præstationsprøvningserne.

De to metoder giver sammenlignelige resultater og begge opfylder BLSTs krav til analysekvalitet.

## Sammenfatning

Undersøgelsen viser analysekvaliteten for en række almindeligt anvendte metoder. Deltagerne i de præstationsprøvningserne, der ligger til grund for undersøgelsen, er danske akkrediterede laboratorier, driftslaboratorier på renseanlæg og industrier samt udenlandske laboratorier. De danske akkrediterede laboratorier, som er de eneste, der er pålagt at opfylde By- og Landskabsstyrelsens krav /2/, udgør ca. 10% af alle deltagerne. Når det nedenfor anføres, at visse metoder ikke opfylder kravene til analysekvalitet, er det således ikke et udtryk for, at analysekvaliteten i dansk miljøkontrol og -overvågning ikke er tilfredsstillende.

Resultaterne fra præstationsprøvningserne i perioden 2002-2008 viser:

**COD:** De metoder, der kræves anvendt af BLST, giver tilfredsstillende og sammenlignelig analysekvalitet. Testkits kan anvendes til bestemmelse af COD, under forudsætning af at de følger standarden ISO 15705. Det er tilfældet for to testkits, der er anvendt til afløbsvand, og disse giver tilfredsstillende analysekvalitet. Det gælder ligeledes to andre testkits, der ikke følger standarden. Nogle laboratorier har anvendt testkits med uhensigtsmæssigt måleområde, og disse giver ikke en tilfredsstillende kvalitet. I tilløbsvand giver de anvendte testkits utilfredsstillende analysekvalitet, og ingen af disse følger ISO 15705.

**NVOC:** Den metode, der kræves anvendt af BLST, giver tilfredsstillende gennemsnitlig genfinding, men for stor spredning både mellem laboratorierne og inden for et laboratorium. Ingen af de anvendte testkits har tilfredsstillende analysekvalitet.

**BOD<sub>m,ATU</sub>:** Alle anvendte metoder, herunder testkits, giver tilfredsstillende og sammenlignelig analysekvalitet i afløbsvand. I tilløbsvand giver den af BLST krævede analysemetode tilfredsstillende gennemsnitlig genfinding, men for stor spredning både mellem laboratorierne og inden for et laboratorium. Forskellen skyldes, at nogle deltagerne analyserer BOD efter 7 døgn, mens

andre analyserer efter 5 døgn. Anvendes alene data fra danske akkrediterede laboratorier (BOD efter 5 døgn) er analysekvaliteten tilfredsstillende. Der findes ikke tilstrækkeligt datagrundlag til at vurdere testkits til analyse af tilløbsvand.

**BOD<sub>u,ATU</sub>**: BOD<sub>u,ATU</sub> anvendes i tilløbsvand. Det overvejende flertal af laboratorier anvender den samme metode og denne giver tilfredsstillende gennemsnitlig genfindning, men for stor spredning.

**Ammonium**: Alle standardiserede metoder og ét testkit giver tilfredsstillende og sammenlignelig analysekvalitet. Et testkit giver utilfredsstillende analysekvalitet.

**Nitrit+nitrat**: Alle standardiserede metoder giver tilfredsstillende analysekvalitet. Testkits giver generelt ikke data, der er sammenlignelige med de standardiserede metoder. Det kan i et vist omfang skyldes, at disse alene bestemmer nitrat, hvorfor et indhold af nitrit betyder en lille forskel. Ved lave koncentrationer giver testkits utilfredsstillende stor spredning.

**Total nitrogen**: De af BLST krævede metoder giver tilfredsstillende og sammenlignelig analysekvalitet. Det samme er tilfældet for to af de anvendte testkits, mens tre testkits giver utilfredsstillende analysekvalitet.

**Kjeldahl nitrogen**: Kjeldahl nitrogen anvendes i tilløbsvand. Det overvejende flertal af laboratorier anvender den samme metode, og denne giver tilfredsstillende analysekvalitet.

**Orthophosphat, opløst og total**: Der ses ikke forskel mellem de anvendte filtre ved bestemmelse af opløst orthophosphat. Den standardiserede analysemetode og to testkits giver tilfredsstillende og sammenlignelig analysekvalitet, mens ét testkit giver utilfredsstillende stor spredning. Som forventeligt er spredningen generelt højere for opløst orthophosphat end for total orthophosphat.

**Total fosfor**: Alle anvendte målemetoder, herunder fem testkits, giver tilfredsstillende analysekvalitet.

**Chlorid**: \*Standardiserede analysemetoder og ét testkit giver tilfredsstillende analysekvalitet, mens to testkits giver for stor spredning.

**Sulfat**: De to anvendte standardiserede analysemetoder giver tilfredsstillende analysekvalitet, og der er ikke tilstrækkeligt datagrundlag for vurdering af testkits.

**pH**: Det overvejende flertal af laboratorier anvender den samme metode. Der findes ikke krav til analysekvaliteten for pH, hvorfor denne ikke kan vurderes.

**Konduktivitet**: Begge de anvendte standardiserede analysemetoder giver tilfredsstillende analysekvalitet.

**Suspenderet stof**: Begge de anvendte standardiserede analysemetoder giver tilfredsstillende analysekvalitet. Hvor der er tilstrækkeligt datagrundlag, viser resultaterne sammenlignelighed uanset valg af filter.

## Referencer

- /1/ By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium. *Metodevurdering for spildevandsparametre. Notat 2009.*
- /2/ Miljøministeriet. *Bekendtgørelse nr. 1353 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v. 12. december 2006.*
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. *Kompendium over metoder til miljøanalyser. Gennemgang af metoder i forhold til kvalitet og kemikalieanvendelse. 1997.*
- /4/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. *Rådgivning ved revision af bekendtgørelsen nr. 637. Sammenstilling af data fra præstationsprøvnings 1990-2001. Teknisk notat. Marts 2002.*





# Forbehandling og delprøvetagning af jordprøver til metalanalyse. Bidrag til måleusikkerhed

af Anders Kjærulff Svaneborg

Referencelaboratoriet udgav i August 2009 en rapport med titlen Forbehandling og delprøvetagning af jordprøver til metalanalyse, bidrag til måleusikkerhed. Rapporten omhandler sammenligning af tre procedurer til udtagning af delprøve. Procedure 1: i henhold til Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 13, procedure 2: Tørring, sigtning gennem 2 mm sigte og delprøveudtagning med prøveneddeler, i henhold til ISO 11464 uden formaling, og procedure 3: Tørring, knusning til < 2 mm og delprøveudtagning i henhold til NEN 5709. Resultaterne gav anledning til følgende konklusioner: Procedure 1 giver signifikant højere spredning end procedure 2 og 3. Procedure 3 giver signifikant højere værdier end procedure 2 og 1 med Pb og Cu som mulige undtagelser. Procedure 1 er den mindst tidskrævende, fulgt af procedure 3 og 2.

Resultaterne viser, at det er muligt at forbedre delprøvetagning i laboratoriet i forhold til den nuværende metode (procedure 1). Ingen af de tre procedurer kan dog i alle tilfælde sikre, at naturlige jordprøver giver samme analysekvalitet som meget findele og homogeniserede referencematerialer. Den spredning, som opgives i analyserapporter, er baseret på analyse af referencematerialer ved laboratoriernes kvalitetskontrol, og resultaterne viser, at spredningen på aktuelle naturlige prøver ofte er større end spredning fra kvalitetskontrol, og at størrelsen af spredningen varierer meget fra prøve til prøve. Usikkerhedsbidrag fra delprøvetagning i felten er ikke kendt, og det vides derfor ikke om delprøvetagning og analyse med den i øjeblikket krævede procedure (procedure 1) har væsentlig betydning for den samlede usikkerhed på målingen. En konklusion om det optimale valg af procedure for delprøvetagning forudsætter kendskab til størrelsen af bidrag til den samlede usikkerhed fra prøveudtagning i felten.

## Indledning

Referencelaboratoriet udgav i 2002 en rapport, hvor procedurer til udtagning af delprøver af jord til sporelementanalyse blev kortlagt /1/. I 2006 blev udgivet et metodetablade for bestemmelse af sporelementer i faste matricer. Heri blev metode til udtagning af en repræsentativ delprøve ikke nærmere beskrevet, idet den teknisk set optimale metode blev vurderet at være for dyr.

Der forelå derfor ikke dokumentation for hvad delprøvetagning under de nuværende forhold betyder for den samlede usikkerhed, ved bestemmelse af metalindhold i jord.

For at belyse dette gennemførte referencelaboratoriet i slutningen af 2008 et projekt med det formål, at belyse den usikkerhed, som udtagning af delprøve tilfører måleresultaterne, ved analyse af jord for de gængse tungmetaller, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni og Zn. Resultaterne blev publiceret i en rapport med titlen "Forbehandling og delprøvetagning af jordprøver til metalanalyse, bidrag til måleusikkerhed" /2/. Nedenfor er denne rapport gengivet i resumé.

## Gennemførelse

Der er sammenlignet tre procedurer til udtagning af delprøve.

- Procedure 1: I henhold til Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 13 /3/.
- Procedure 2: Tørring, sigtning gennem 2 mm sigte og delprøveudtagning med prøveneddeler, i henhold til ISO 11464 uden formaling /4/.
- Procedure 3: Tørring, knusning til < 2 mm og delprøveudtagning /5/.

De tre procedurer er hver gennemført for 12 jordprøver, og alle delprøver er herefter oplukket i henhold til DS259, og analyseret for de seks metaller ved ICP-OES.

Delprocesser for procedure 2, sigtning og tørring ses på hhv. figur 1 og 3. Kæbeknuseren anvendt ved procedure 3 ses i figur 4.

Et flowdiagram der illustrerer de tre procedurer ses på figur 2 (se næste side). For forklaring af de anvendte forkortelser på figuren henvises til rapporten "Forbehandling og delprøvetagning af jordprøver til metalanalyse, bidrag til måleusikkerhed" /2/.

## Tidsforbrug

Tidsforbruget til udtagning af en delprøve ved de tre procedurer opgjort som følger:

- Procedure 1: ca. 2 +/- ca. 0,3 minutter
- Procedure 2: ca. 24 +/- 9 minutter
- Procedure 3: ca. 7 +/- 1,5 minutter.

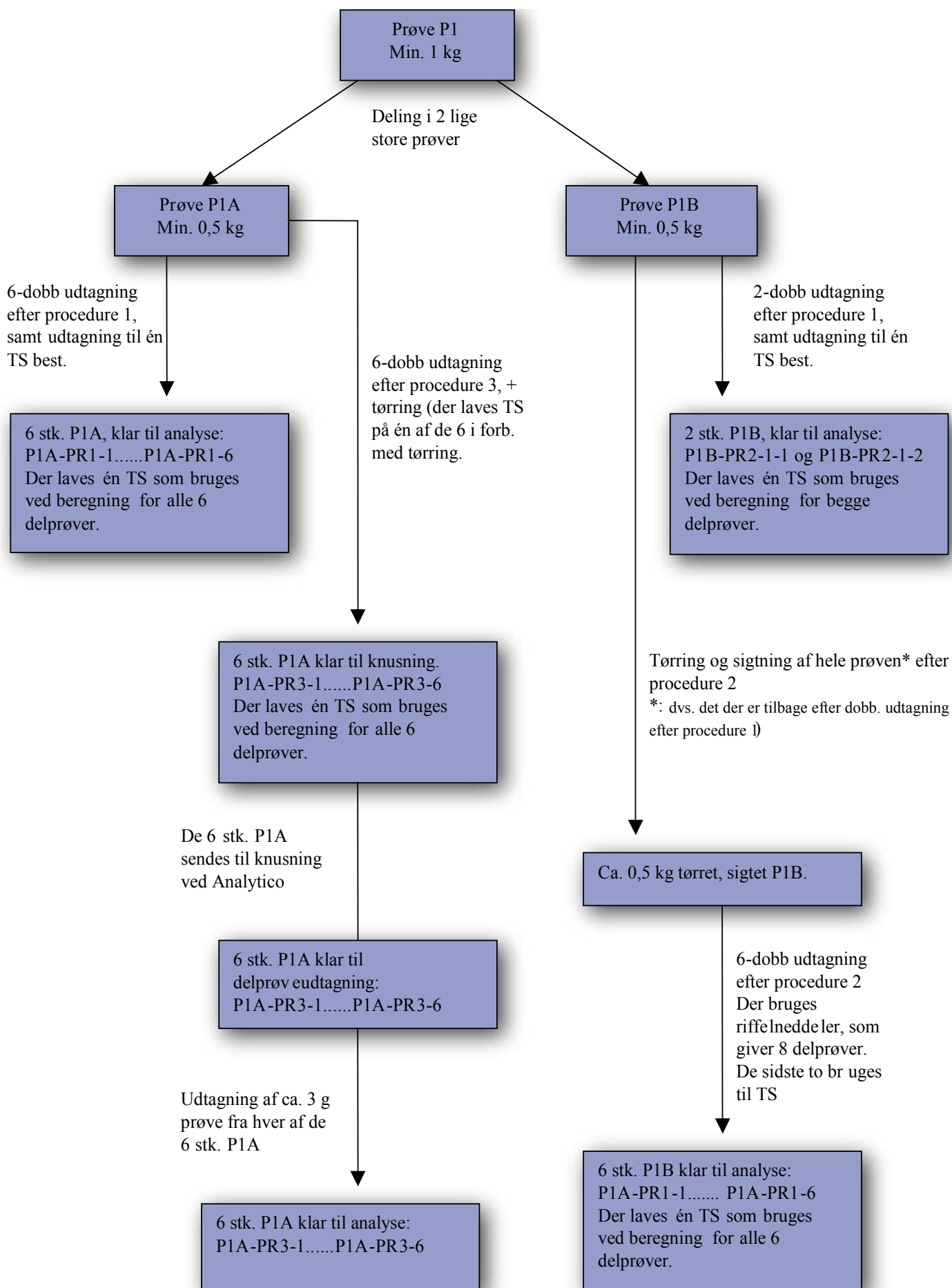
I disse tidsopgørelser er ikke taget højde for eventuelle muligheder for optimering/automatisering af processen, hvilket er specielt relevant for procedure 2, da denne indbefatter en del manuel håndtering af prøverne.



Figur 1. Sigtning på 2 mm sigte (procedure 2).



Figur 3. Prøvedeling på spalteneddeler (procedure 2).



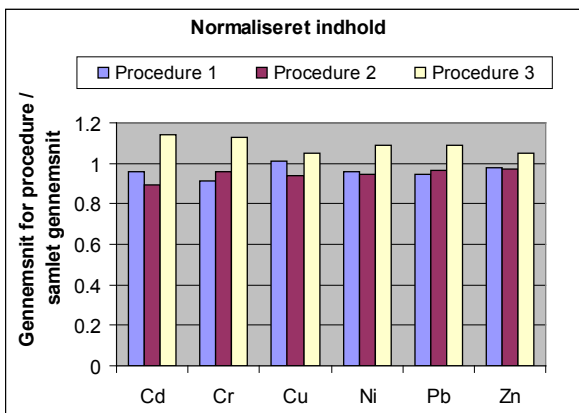
Figur 2. Flowdiagram for forbehandling af prøver



Figur 4. Knusning af jord i kæbeknuser, Retch Jaw Crusher BB51 (procedure 3).

## Resultater - koncentrationsniveau

For at kunne sammenligne procedure 1, 2 og 3 mht. indhold af de 6 metaller, er for hver af de 12 prøver foretaget normalisering af middelværdierne for de tre procedurer. Talbehandlingen er foretaget både før og efter frasortering af outliere (baseret på dixon outliertest). Resultaterne - efter frasortering af outliere - er afbildet på figur 5.



Figur 5. Normaliseret indhold af metaller, efter frasortering af outliere

## Konklusioner - koncentrationsniveau

Figur 5 giver umiddelbart det indtryk at procedure 3 giver højere resultater end procedure 1 og 2, og at procedure 1 og 2 giver sammenlignelige resultater. For at afgøre om disse forskelle er statistisk signifikante er de normaliserede resultater for hhv. procedure 1 og 2, procedure 1 og 3 samt procedure 2 og 3 sammenholdt vha. en parret t-test /2/.

Konklusionerne er følgende:

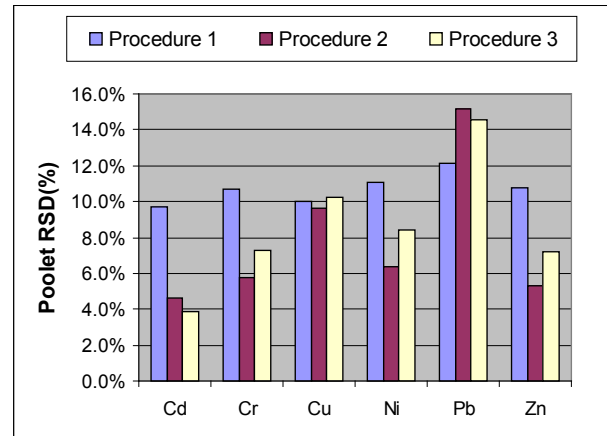
- Procedure 1 og 2 giver signifikant forskellige resultater for Cu, men ikke for Cd, Cr, Ni, Pb og Zn.
- Procedure 1 og 3 giver signifikant forskellige resultater for Cd, Cr, Ni, Pb og Zn, men ikke for Cu.
- Procedure 2 og 3 giver signifikant forskellige resultater for Cd, Cr, Cu, Ni og Zn, men ikke for Pb.

Hvor forskellene er signifikante er de typisk af samme størrelsesorden som for databehandling uden frasortering af outliere /2/. Det betyder, at procedure 3 typisk giver omkring 10% højere resultater end procedure 1 og 2 for de Cu, Ni, Pb og Zn og omkring 20% højere resultater for Cd og Cr.

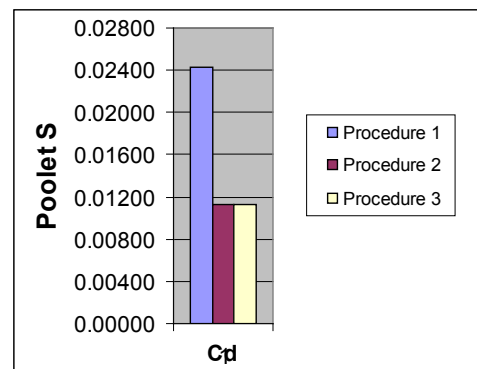
## Resultater - analyseusikkerhed

Der er observeret stor variation på RSD% fra prøve til prøve, indenfor hver af de tre forbehandlingsprocedurer /2/. Det er oplagt at dette skyldes varierende - og i mange tilfælde høj - grad af heterogenitet i de 12 prøver mht. indhold af de 6 metaller.

For at kunne vurdere om der er *systematisk* forskel på de tre forbehandlingsprocedurer mht. RSD% er antaget, at *den sande* RSD% (hvoraf den estimerede kun er et estimat) - for et givet metal - er sammenlignelig i de 12 prøver. RSD% er på basis af denne antagelse poollet for de 12 prøver, for hvert metal og hver forbehandlingsprocedure. Dette er afbildet grafisk på figur 6. For Cd er foretaget en opdeling, sådan at der for prøver med indhold < 0,3 mg/kg TS er poollet spredninger, mens der for prøver med indhold > 0,3 mg/kg TS er poollet RSD%, som for de øvrige metaller. Dette fordi niveauerne for Cd for mange af prøverne ligger indenfor 3\*detektionsgrænsen (0,1 mg/kg TS). Poolede spredninger for Cd ses på figur 7.



Figur 6. Poolede RSD% for de tre procedurer



Figur 7. Cd, poollet spredning for prøver med indhold < 0,3 mg/kg TS, for hver af de tre procedurer

Der er herefter udført F-test for at afgøre, om der er signifikant forskel på de poolede RSD% (og spredning for Cd) mellem de tre forbehandlingsprocedurer. Dette er gjort både før og efter frasortering af outliere (baseret på dixon outliertest).

## Konklusioner - analyseusikkerhed

På basis af ovennævnte F-test kan drages følgende konklusioner:

- For procedure 1 og 2 ses signifikant forskellige RSD% for Cd, Cr, Ni, og Zn, men ikke for Cu og Pb. For Cd ses signifikant forskellig spredning.
- For procedure 1 og 3 ses signifikant forskellige RSD% for Cd, Cr, Ni, og Zn, men ikke for Cu og Pb. For Cd ses signifikant forskel i spredning.
- For procedure 2 og 3 g ses signifikant forskellige RSD% for Cr, Ni og Zn, men ikke for Cd, Cu og Pb. For Cd ses *ikke* signifikant forskel

Frasortering af outliere har ikke væsentligt betydning for disse konklusioner.

## Sammenligning af de tre procedurer

- Procedure 1 giver generelt signifikant højere spredning end procedure 2 og 3 og en væsentlig større andel af prøver / metaller med meget stor spredning (dvs. RSD% > 15%).
- Procedure 2 kan sandsynligvis sikre, at spredning i naturlige prøver er sammenlignelig med spredning i stærkt findelte og homogeniserede kontrolprøver for de fleste prøver / de fleste metaller.
- Procedure 3 giver signifikant højere værdier end procedure 2 og 1 med Pb og Cu som mulige undtagelser.

### Konsekvenser ved skift til procedure 2

Grundet øget tidsforbrug vil evt. skift til procedure 2 med stor sandsynlighed medføre en væsentlig højere pris for analyser, end markedsprisen for den procedure, som kræves i dag (procedure 1). Hvor stor stigningen vil være skal dog undersøges nærmere, idet der i nærværende projekt ikke er taget højde for eventuelle muligheder for automatisering af processen.

### Konsekvenser ved skift til procedure 3

Procedure 3 vil sikre en noget lavere variation end procedure 1, men vil evt. medføre øgede udgifter til analyser grundet en stigning af tidsforbrug. Da procedure 3 giver signifikant højere resultater end procedure 1 vil et skift til procedure 3 desuden have som konsekvens at flere jordpartier end i dag vil blive kategoriseret som forurenede i henhold til gældende krav om jordkvalitet, hvilket vil medføre øgede udgifter til oprensning alene som følge af den anvendte procedure.

## Perspektivering af kvalitetskrav til analyse

Ved kvalitetskontrol i laboratoriet anvendes meget findelte og homogeniserede materialer, således at der opnås størst mulig sikkerhed for at afsløre en utilfredsstillende analysekvalitet. Findelte og homogeniserede materialer forudsættes også anvendt ved dokumentering af overholdelse af myndighedskrav til ana-

lysekvalitet. For jordprøver viser dette projekt, at den spredning, der dokumenteres ved laboratoriets kvalitetskontrol, i mange tilfælde er bedre end den spredning, der kan opnås for heterogene naturlige prøver. Ingen af de tre undersøgte procedurer kan i alle tilfælde sikre at der opnås lige så lille spredning (dvs. bedre end 7% /6/) for naturlige jordprøver, som for meget findelte og homogeniserede referencematerialer. Procedure 2 er dog tæt på at opnå dette.

Projektet illustrerer desuden, at spredningen varierer fra prøve til prøve.

Et andet aspekt vedr. kvalitetskrav til analyse er, at der i dag kun tages højde for usikkerhed i den delprøve som kunden fremsender til laboratoriet. Vurdering af procedure til neddeling og udtagning af delprøve til analyse bør afhænge af en samlet vurdering af usikkerheden ved delprøvetagning på laboratoriet i forhold til den samlede usikkerhed ved undersøgelser af jord, herunder både usikkerhed ved delprøvetagning og analyse på laboratoriet, samt usikkerhed ved prøveudtagning i felten.

## Forhold som kunne undersøges nærmere

Resultaterne af nærværende projekt har affødt en række spørgsmål, som kunne være interessante at undersøge nærmere:

1. Hvor stort bidrag til den samlede usikkerhed fås fra prøveudtagning i felten?

Hvis felt-bidraget er signifikant (hvilket må forventes), vil det være relevant at inddrage dette i en samlet usikkerhedsbetragtning. Hvis det viser sig, at felt-bidraget er dominerende uanset valg af laboratorieprocedure, bør den eksisterende laboratorieprocedure fastholdes, fordi det er den billigste. Projektet har imidlertid vist, at den analysekvalitet, som kan udledes fra laboratoriernes kvalitetskontrol, ikke giver et fuldstændigt billede af analysekvaliteten for naturlige, heterogene prøver. Følgende punkt kunne derfor være relevant uanset de relative bidrag til måleusikkerheden fra feltarbejde og laboratoriearbejde:



2. Hvorledes beskrives analysekvalitet for naturlige prøver, herunder inddragelse af usikkerhedsbidraget fra disse prøvers heterogenitet?
3. Hvad er størrelsen af dag-til-dag variation for naturlige prøver?

Spørgsmål som kunne være relevante, såfremt felt-bidraget viser sig ikke at være dominerende, er følgende:

1. Procedure 2: Hvor meget kan tidsforbruget for procedure 2 nedbringes gennem optimering/automatisering, herunder evt. anvendelse af frysetørring og robotter?
2. Hvad er årsag til de observerede "peaks" (f.eks. delprøver med ekstremt højt blyindhold)? Hvor meget skal delprøverne findeles for at nedbringe disse peaks til et acceptabelt niveau, og hvad vil omkostningerne for dette være ?
3. Hvad er årsag til højere niveauer for procedure 3 og kan dette undgås?

## Referencer

/1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljøanalyser: Homogenisering og delprøvetagning af jordprøver til sporelementanalyse. Rapport 2002 (se [www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk)).

/2/ Forbehandling og delprøvetagning af jordprøver til metalanalyse. Bidrag til måleusikkerhed. Rapport 2009 (se [www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk))

/3/ Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 13: Prøvetagning og analyse af jord. 1998.

/4/ DS/ISO 11464: Jordundersøgelser – Forbehandling af prøver til fysisk-kemisk analyse. 2006.

## Metodedatablade

Nedenstående metodedatablade indeholder præciseringer til analysemetode ved målinger, der udføres som grundlag for myndigheders forvaltningsafgørelser, i medfør af bekendtgørelse nr. 1353 af 11. december 2006 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer mv. Metodedatabladene er den 17. december 2009 publiceret på Referencelaboratoriets hjemmeside, [www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk). Eventuelle ændringer fra en tidligere version kan findes i Revisionshistorie samme sted.

- Total nitrogen i vand
- Total phosphor i vand
- Total phosphor, opløst, i grundvand
- Opløst oxygen

/5/ NEN 5709: Soil – Sample pretreatment for determination of organic and anorganic parameters in soil. 2006 (på hollandsk).

/6/ Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 1353 af 12. december 2006 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.



Telefon: 70 22 42 66  
Fax: 70 22 42 55  
E-mail: [uol@eurofins.dk](mailto:uol@eurofins.dk)  
Adresse: Strandepplanaden 110  
2665 Vallensbæk Strand

[www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk)