

med DS 221. Bestemmelse ved destruktion i henhold til DS 221 og bestemmelse af dannet nitrat enten ved cadmiumreduktionsmetoden (DS 221 og ISO 11905-1) eller ved direkte UV-spektrofotometri (DS 221 + SM 4500 B) giver sammenlignelige resultater både hvad angår midelværdi og spredning.

Orthophosphat (PO₄)

I præstationsprøvningen 2000-8 og 2001-6 er nogle af resultaterne fremkommet ved hurtigmetoder, som alle er baseret på samme princip som DS 291. I nedenstående tabel er de opnåede resultater angivet.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ mg/l P	m mg/l P	CV _R %
2000-8 spildevand afløb	DS291:1985	22	0,464	0,469	6,2
	Dr Lange LCK 349	8		0,476	3,6
	Merck 1.14543	7		0,483	6,0
2001-6 spildevand tilløb	DS291:1985	11	6,63	6,96	15
	Dr Lange LCK 349	8		6,53	7,1
	Merck 1.14543	8		6,59	5,3

Tabel 8. Resultater for bestemmelse af orthophosphat i præstationsprøvning SPIL-1. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R: variationskoefficient

Det fremgår af tabel 8, at både gennemsnit og spredning for hurtigmetoderne stemmer fint overens med DS 291.

Total phosphor (TP)

I præstationsprøvning 2000-8 og 2001-6 er nogle af resultaterne fremkommet ved hurtigmetoder, som alle er baseret på samme princip som DS 292. I nedenstående tabel er de opnåede resultater angivet.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ mg/l P	m mg/l P	CV _R %
2000-8 spildevand afløb	DS292:1985	26	0,486	0,508	10
	Dr Lange LCK 349	12		0,504	3,4
	Merck 1.14543	15		0,502	9,2
2001-6 spildevand tilløb	DS292:1985	26	6,62	6,70	13
	Dr Lange LCK 348, 349, 350	22		6,69	6,9
	Merck 1.14543	18		6,44	9,7

Tabel 9. Resultater for bestemmelse af total phosphor i præstationsprøvning SPIL-1. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R: variationskoefficient

Det fremgår af tabel 9, at både gennemsnit og spredning for hurtigmetoderne stemmer fint overens med DS 292.

Chlorid

En sammenligning af de opnåede resultater ved forskellige metoder er givet nedenfor.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ mg/l	m mg/l	CV _R %
2000-8 spildevand afløb	DS249:1973	5	161	161	1,0
	DS239:1984	7		162	1,6
	Ionkromatografi	15		159	1,4
	Dr Lange LCK 311	5		172	6,1
2001-6 spildevand tilløb	DS239:1984	6	145	147	5,8
	Ionkromatografi	12		144	4,4
	Dr Lange LCK 311, 311M	9		160	22

Tabel 10. Resultater for bestemmelse chlorid i præstationsprøvning SPIL-1. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R: variationskoefficient

Der ses en tendens til, at hurtigmetoden giver et højere resultat end de øvrige metoder. Desuden er spredningen signifikant højest med hurtigmetoden. Den høje spredning tyder på, at denne hurtigmetode kræver særlig opmærksomhed for at opnå resultater, der er sammenlignelige mellem laboratorierne.

Reference

- 1/ DHI - Institut for Vand og Miljø. Præstationsprøvning SPIL-1 (1999-2, 2000-2, 2000-8), Organisk stof, phosphor, chlorid og sulfat i spildevand. Statistisk rapport. Januar 2001.
- 2/ DHI - Institut for Vand og Miljø. Præstationsprøvning SPIL-1 (2001-6), Organisk stof, phosphor, chlorid og sulfat i spildevand. Deltagerreport. November 2001.
- 3/ DHI - Institut for Vand og Miljø. Præstationsprøvning VKI-SPILD-2 (1998-4, 1999-3, 2000-2), Næringsstoffer i spildevand. Statistisk rapport. Marts 2000.
- 4/ DHI - Institut for Vand og Miljø. Præstationsprøvning SPIL-2 (2001-3), Næringsstoffer i spildevand. Deltagerreport. Juni 2001.
- 5/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Kompendium over metoder til miljøanalyser. Gennemgang af metoder i forhold til kvalitet og kemikalieanvendelse. 1997.



Bestemmelse af næringsstoffer, organisk stof, pH, ledningsevne, chlorid og sulfat i spildevand

af Kirsten Stuckert og Anders Favro, Eurofins A/S

I perioden forår 1998 til efterår 2001 blev der gennemført fire runder i præstationsprøvning VKI-SPIL-1 (organisk stof, phosphorparametre, suspenderet stof, chlorid og sulfat) og fire runder i præstationsprøvning SPIL-2 (kvælstofparametre, pH og ledningsevne). På basis af disse data har Referencelaboratoriet uddraget information om den generelle analysekvalitet, og hvor det er muligt desuden om metodeforskelle. Resultaterne viste, at den generelle analysekvalitet var på niveau med, hvad der er set i tidligere præstationsprøvninger.

I afløbsvand anvendte flere laboratorier uhensigtsmæssige metoder for COD_{Cr} og NH₄. For COD_{Cr} anvendes generelt DS 217. Denne metode har imidlertid detektionsgrænse omkring eller over den normale koncentration i afløbsvand. Her bør i stedet anvendes den modifikation, som i øvrigt anvendes til fersk overfladevand. Enkelte laboratorier anvender DS 241 til NH₄. Denne metode har ikke tilstrækkeligt lav detektionsgrænse til afløbsvand. Her bør i stedet anvendes fx DS 224 eller andre metoder med tilsvarende lav detektionsgrænse.

En sammenligning mellem standardiserede metoder og hurtigmetoder (Dr Lange, HACH, Merck) viste, at de to grupper af metoder giver sammenlignelige resultater for phosphorparametrene og ammonium, mens der er signifikant forskel for COD_{Cr}, total nitrogen og chlorid.

Resultaterne fra præstationsprøvning SPIL-1 (1999-2, 2000-2, 2000-8, 2001-6) /1,2/ og SPIL-2 (1998-4, 1999-3, 2000-2, 2001-3) /3,4/ er gennemgået nedenfor. Præstationsprøvningerne omfatter bestemmelse af kemisk oxygenforbrug med dichromat (COD_{Cr}), 5-døgns biokemisk oxygenforbrug (BOD₅), ikke flygtig organisk kulstof (NVOC), suspenderet stof (SST), chlorid, sulfat (SO₄), orthophosphat (PO₄), total phosphor (TP), ammoniumnitrogen (NH₄), nitrat+nitrit (NO₂₊₃), total nitrogen (TN), pH og konduktivitet (κ₂₅). Præstationsprøvningerne var organiseret af DHI – Institut for Vand og Miljø efter aftale med DANAK.

I forbindelse med præstationsprøvningerne er der foretaget en metodevurdering af analyseparametrene i de tilfælde, hvor der været mindst fire deltagende laboratorier for to forskellige metoder. Metodevurderingerne og oversigten over generel analysekvalitet omfatter alene danske deltagere i præstationsprøvningerne. Af hensyn til sammenlignelighed med tidligere data omfatter de statistiske beregninger ikke data fra driftslaboratorier på renseanlæg.

Laboratorierne har hovedsageligt benyttet samme metode, eller der har ikke kunnet påvises forskel i resultat afhængig af metode. Den generelle analysekvalitet for andre parametre end NH₄ (runde 1 - 3) og PO₄ (runde 2) er opsummeret i tabel 1 på næste side.

INDHOLD

Bestemmelse af næringsstoffer, organisk stof, pH, ledningsevne, chlorid og sulfat i spildevand 1

Den opnåede analysekvalitet ved alle præstationsprøvninger i tabel 1 ligger på niveau med kvaliteten opnået ved tidligere interlaboratorieundersøgelser /5/.

Ammonium (NH₄)

I alle runder af præstationsprøvningen er hovedparten af laboratoriernes resultater fremkommet ved anvendelse af DS 224:1975 (reaktion mellem ammonium og hypochlorit/phenol i alkalisk miljø med dannelse af indophenolblåt). Omkring en femtedel af laboratorierne benyttede DS 241:1988 (Destillation af ammonium over i svovlsyre. Tilbage titrering med natriumhydroxid) i de første tre præstationsprøvninger. I 2001 var antallet af laboratorier, der anvendte DS 241, utilstrækkeligt til metodevurdering. En del driftslaboratorier fra renseanlæg har anvendt metoder baseret på analysekits, hvilket omtales nærmere i et senere afsnit. De opnåede resultater er angivet i nedenstående tabel.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ mg/l N	m mg/l N	CV _R %
1998-4 syntetisk prøve	DS224:1975	24	2,1	2,10	15
	DS241:1988	4		2,08	22
1999-3 spildevand tilløb	DS224:1975	25	44,7	45,0	7,0
	DS241:1988	5		43,5	2,3
2000-2 spildevand afløb	DS224:1975	16	0,49	0,476	9,8
	DS241:1988	4		0,783	124

Tabel 2. Resultater for bestemmelse af ammonium i præstationsprøvning SPIL-2. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R: variationskoefficient

Det fremgår af tabel 2, at analysekvaliteten for de laboratorier, der benytter DS 241:1988, findes væsentligt dårligere end for laboratorier, der benytter DS 224:1975

Telefon: 70 22 42 30
Fax: 70 22 42 55
E-mail: uol@eurofins.dk
Adresse: Agern Allé 11, DK-2970 Hørsholm

