

## Ny metode til BOD<sub>5</sub> i afløbsvand fra renselanlæg

af Ulla Lund

Referencelaboratoriet har undersøgt mulighederne for at forbedre analysekvaliteten for BOD<sub>5</sub> ved lave koncentrationer i afløbsvand. En modifikation af den eksisterende metode til bestemmelse af BOD<sub>5</sub> uden fortynding, DS/EN ISO 1899-2:1999 er udviklet og afprøvet ved en interlaboratorieundersøgelse. Interlaboratorieundersøgelsen har vist, at den udviklede metode vil være egnet til måling af BOD<sub>5</sub> i området fra 0,5 til 15 mg/L O<sub>2</sub>, og den er udgivet som metode fra Referencelaboratoriet.

Referencelaboratoriet har i perioden 2000 - 2002 arbejdet med forbedring af muligheden for bestemmelse af BOD<sub>5</sub> i afløbsvand fra renselanlæg. Baggrunden herfor var en henvendelse fra Miljøankenævnet til Miljøstyrelsen, som påpegede behov for en metode, som kan bestemme BOD<sub>5</sub> på et lavere niveau end den traditionelle spildevandsmetode.

Afløbsvand fra danske renselanlæg skal i henhold til Miljøstyrelsens Spildevandsbekendtgørelse nr. 501 af 21. juni 1999 renses til et indhold på højst 15 mg/L O<sub>2</sub>, og mange renselanlæg opnår bedre rensning.

Samlet set er der behov for en metode til bestemmelse af BOD<sub>5</sub> med et måleområde fra mindre end 1 mg/L O<sub>2</sub> (så lavt som 0,1 mg/L O<sub>2</sub> ville være ønskeligt) til 15 mg/L O<sub>2</sub> eller mere. De eksisterende metoder til bestemmelse af BOD<sub>5</sub> har måleområder på henholdsvis 0,5 - 6 mg/L O<sub>2</sub> (DS/EN ISO 1899-2: 1999) og 3-6000 mg/L O<sub>2</sub> (DS/EN ISO 1899-1: 1999). Ingen af de to metoder kan således opfylde ønsket om måleområde.

### Datakvalitet ved præstationsprøvninger

På basis af præstationsprøvninger afholdt mellem 1992 og 2002 foretog Referencelaboratoriet en vurdering af muligheden for at opfylde ønsker og krav til analysekvalitet /1, 2/. Vurderingen viste, at der ofte var vanskeligheder med opnåelse af tilstrækkelig lav detektionsgrænse, samt at spredningen mellem laboratorier var forholdsvis stor. Vurderingen viste også, at laboratorierne ikke i alle tilfælde anvendte de samme metoder. Det var derfor klart, at behovet for metodeforbedring og ensretning af metodevalg var til stede.

### Usikkerhed ved bestemmelse af BOD<sub>5</sub>

Referencelaboratoriet undersøgte kilderne til usikkerhed på BOD-metoden /3/. Undersøgelsen viste, at oxygenmålingen var

den dominerende kilde til repeterbarhedsvariationen ved BOD-bestemmelse uden fortynding. Den beregnede andel af repeterbarhedsvariation, som stammer fra oxygenmåling, var en standardafvigelse af størrelsesorden 0,1 mg/L O<sub>2</sub>.

Dette viser, at den optimale detektionsgrænse for bestemmelse af BOD<sub>5</sub> på 0,1 mg/L O<sub>2</sub> ikke kan opnås med den type oxygenmålere, der er til rådighed i dag.

I Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v. er anført krav til maksimal total standardafvigelse på 0,15 mg/L O<sub>2</sub> i ferskvand og 1 mg/L O<sub>2</sub> i spildevand. Usikkerhedsbudgettet antyder, at det kan vise sig vanskeligt at honorere det fastsatte krav i ferskvand.

### Referencelaboratoriets metodeudvikling

Referencelaboratoriet foretog forsøg med henblik på at udvikle/modificere en metode med et måleområde og en analysekvalitet, som er hensigtsmæssig til bestemmelse af BOD<sub>5</sub> i afløbsvand fra renselanlæg /1/. Metoden baseredes på DS/EN ISO 1899-2: 1999, idet følgende væsentlige modifikationer og præciseringer blev indført:

- BOD måles over fem døgn.
- Nitrifikation undertrykkes ved tilsætning af ATU.
- En vis fortynding af prøverne (op til 3,5 gange) tillades.
- Oxygen bestemmes med elektrode.
- Kontrolanalyser foretages både ved dobbeltbestemmelse på naturlig prøve og ved tilsætning til naturlig prøve.
- Det præciseres, at prøver ikke må fryses.

Referencelaboratoriet validerede metoden i eget laboratorium og kunne herved vise, at metoden inden for et måleområde fra 0,5 - 15 mg/L O<sub>2</sub> var tilfredsstillende til afprøvning ved interlaboratorieundersøgelse.

### Metodeafprøvning ved interlaboratorieundersøgelse

Referencelaboratoriet gennemførte i september 2002 en interlaboratorieundersøgelse med det formål at afprøve den ny metode til BOD<sub>5</sub> i afløbsvand.

I metodeafprøvningen deltog i alt otte danske laboratorier, heri inkluderet Referencelaboratoriet. Laboratorierne analyserede i alt syv prøver med den ny metode. Tre af de udsendte prøver analyseredes yderligere med den af laboratorierne normalt anvendte metode, og én med DS/EN ISO 1899-1:1999.

Resultaterne af metodeafprøvningen findes i rapport fra Referencelaboratoriet /4/ og konklusionerne resumeres nedenfor.

### Korrekthed

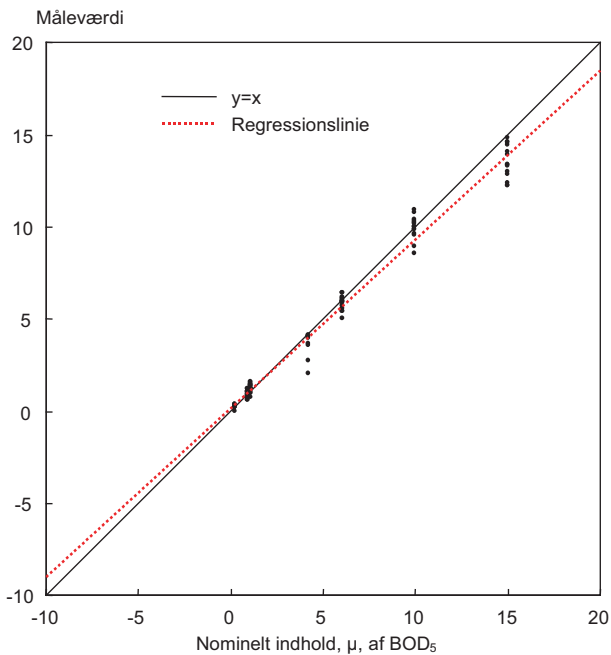
Ved bestemmelse af metodens korrekthed blev anvendt den empiriske værdi for BOD<sub>5</sub> i en blanding af glucose og glutaminsyre, som er anført i den sædvanligvis anvendte metode til spildevand, DS/EN ISO 1899-1:1999.

#### INDHOLD

Ny metode til BOD <sub>5</sub> i afløbsvand fra renselanlæg .....	1
Kvælstofforbindelser, pH og konduktivitet i tilløbsvand til renselanlæg .....	3

# REFLAB

Korrektheden illustreres i figur 1, som viser laboratoriernes måleværdier som funktion af det nominelle indhold i de udsendte prøver.



Figur 1. Sammenhæng mellem nominel værdi og målt værdi med anvendelse af ny BOD<sub>5</sub>-metode.

Det fremgår af figur 1, at regressionslinien beregnet ud fra de målte værdier har en lidt lavere hældning, end det skulle forventes ved 100% genfinding. Beregning viser en middelgenfinding på 95%. Fortyndingsmetoder (egen metode eller DS/EN ISO 1899-1) viser til sammenligning 97% genfinding.

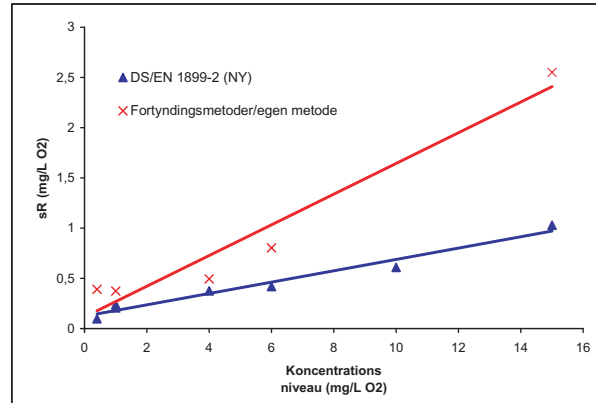
Referencelaboratoriet undersøgte efterfølgende, om den lavere genfinding kunne skyldes, at prøverne af hensyn til stabiliteten under metodeafprøvningen var stabiliseret inden udsendelse. Det viste sig ikke at være tilfældet.

Genfindingen på 95% er inden for tolerancen på det empiriske indhold, der er anført i DS/EN ISO 1899-1:1999, og antallet af data er begrænset. Det er derfor valgt at udgive metoden med samme empiriske værdi for BOD<sub>5</sub>, som findes i DS/EN ISO 1899-1, men at efterprøve værdien ved kommende præstationsprøvninger med henblik på vurdering af behov for revision.

## Præcision

Metodeundersøgelsen viste repeterbarhedsstandardafvigelser ( $s_r$ ) for de udsendte prøver mellem 0,05 og 0,4 mg/L O<sub>2</sub>. Der sås ikke sammenhæng med prøvernes koncentration. Fortyndingsmetoderne viste  $s_r$  af samme størrelsesorden.

Reproducerbarhedsstandardafvigelsen ( $s_R$ ) viste derimod tydelig koncentrationsafhængighed, se figur 2.



Figur 2. Reproducerbarhedsstandardafvigelse ( $s_R$ ) for den ny metode sammenlignet med fortyndingsmetoder, herunder egne metoder.

Figuren viser, at  $s_R$  for den ny metode er væsentligt mindre end ved fortyndingsmetoderne. Det må derfor forventes, at sammenligneligheden mellem laboratorier vil blive forbedret ved anvendelse af den ny metode.

## Detektionsgrænse

Repeterbarhedsstandardafvigelsen ( $s_r$ ) er for begge metoder mellem 0,05 og 0,4 med hovedvægten omkring 0,1 mg/L O<sub>2</sub>. Dette svarer til hvad der kunne forventes på basis af usikkerhedsbudget. Størrelsesorden for  $s_r$  viser, at en detektionsgrænse af størrelsesorden 0,5 mg/L O<sub>2</sub> skulle være mulig uanset valg af metode.

## Konklusion

Referencelaboratoriet har på basis af de udførte undersøgelser udgivet den ny metode til BOD<sub>5</sub> i afløbsvand. Den væsentligste forbedring ved den ny metode i forhold til fortyndingsmetoden DS/EN ISO 1899-1:1999 er, at standardafvigelsen mellem laboratorier er betydeligt mindre. Metoden kan hentes på Referencelaboratoriets hjemmeside ([www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk)) under Metodeforskrifter.

Miljøstyrelsen vil i den kommende revision af Bekendtgørelse nr. 637 kræve metoden anvendt til bestemmelse af BOD<sub>5</sub> i afløbsvand.

## Referencer

De rapporter, som ligger til grund for ovenstående artikel, kan hentes på Referencelaboratoriets hjemmeside: [www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk).

- 1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, BOD<sub>5</sub> på lavt niveau. Udvikling og validering af metode til bestemmelse af BOD<sub>5</sub> på lavt niveau ud fra DS/EN 1899-2. Juni 2000.
- 2/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, BOD<sub>5</sub> på lavt niveau. Evaluering af BOD<sub>5</sub> metoder til anvendelse på detektionsgrænseniveau i spildevand. December 2000.
- 3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, Usikkerhed for oxygenmålinger i forbindelse med BOD analyse. December 2001.
- 4/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, Metodeafprøvning BOD<sub>5</sub> i afløbsvand fra renseanlæg. December 2002.

# REFLAB

## Kvælstofforbindelser, pH og konduktivitet i tilløbsvand til renseanlæg

af Ulla Lund

I juni 2002 og februar 2003 blev der gennemført præstationsprøvning SPIL-2 (kvælstofparametre, pH og ledningsevne). Prøvematerialet var tilløbsvand til renseanlæg som henholdsvis syntetisk og naturligt prøve. 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. Kjeldahl nitrogen måles med 89% genfinding, hvilket er signifikant for lavt. Det tilskrives, at flere af de deltagende laboratorier har behov for optimering af metoden.

Til kvælstofparametre med undtagelse af Kjeldahl nitrogen anvendte mange laboratorier hurtigmetoder baseret på analysekits. En sammenligning mellem standardiserede metoder og hurtigmetoder (Dr Lange, Merck) viste, at de to grupper af metoder giver sammenlignelige resultater for ammonium, mens der er signifikant forskel for nitrit+nitrat og total nitrogen. For nitrit+nitrat består forskellen i, at spredningen for det ene prøvepar er meget stor med anvendelse af hurtigmetoder. Dette kan skyldes, at koncentrationen i dette prøvepar var tæt på nederste målegrænse for hurtigmetoderne. En tilsvarende markant forskel ses ikke i det andet prøvepar, som har højere koncentration. For total nitrogen giver hurtigmetoderne signifikant højere gennemsnit end de standardiserede metoder, mens spredningen for metoderne er på samme niveau. Forskel i gennemsnit er også påvist i en tidligere præstationsprøvning.

Resultaterne fra præstationsprøvning SPIL-2 (2002-4 /3/ og 2003-1 /4/) er gennemgået nedenfor. Præstationsprøvningen omfatter bestemmelse af ammonium ( $\text{NH}_4$ ), nitrit+nitrat ( $\text{NO}_{2+3}$ ), total nitrogen (TN), Kjeldahl nitrogen (Kjeld-N), pH og konduktivitet ( $\kappa_{25}$ ). Prøvematerialet var syntetisk prøve med koncentration svarende til tilløb til renseanlæg (2002-4) og naturligt tilløbsvand (2003-1). Præstationsprøvningerne var organiseret af Eurofins A/S efter aftale med DANAK.

I forbindelse med præstationsprøvningerne er foretaget en metodevurdering af analyseparametrene i de tilfælde, hvor der været mindst fire deltagende laboratorier for to forskellige metoder.

Laboratorierne har for alle parametre med undtagelse af  $\text{NO}_{2+3}$  og TN hovedsagelig benyttet samme metode, eller der har ikke kunnet påvises forskel i resultat afhængig af metode. Den generelle analysekvalitet er opsummeret i tabel 1. Som følge af metodeforskelle er TN ikke medtaget.

Den opnåede analysekvalitet ved disse præstationsprøvninger ligger på niveau med kvaliteten opnået ved tidligere interlaboratorieundersøgelser /1/. Dog er variationen for  $\text{NO}_{2+3}$  høj i forhold

til andre prøvetyper på samme koncentrationsniveau. For Kjeld-N er laboratoriernes gennemsnit (89% genfinding) signifikant lavere end den nominelle værdi i syntetisk prøve (præstationsprøvning 2002-4). Det tilskrives, at organisk kvælstof i prøverne stammer fra EDTA, hvorom det er kendt, at komplet oxidation kun sker, hvor Kjeldahl metoden er fuldstændig optimeret. Adskillige laboratorier måler forholdsvis lave resultater, og det antages, at disse laboratorier har behov for optimering af metoden.

Parameter	Præstationsprøvning	n	$\mu$	m	Enhed for $\mu$ og m	$\text{CV}_R$ %
$\text{NH}_4$	2002-4	67	26,2	26,5	mg/L N	4,7
	2003-1	61	55,0	55,1	mg/L N	5,5
$\text{NO}_{2+3}$	2002-4	65	0,81	0,82	mg/L N	20,5
	2003-1	57	1,76	1,74	mg/L N	12,3
Kjeld-N	2002-4	11	38,7	34,4	mg/L N	10,1
	2003-1	11	57,8	57,5	mg/L N	4,0
$\kappa_{25}$	2002-4	21	141,4	140,6	mS/m	1,8
	2003-1	18	157,0	157,0	mS/m	1,5
pH	2002-4	28	6,88	6,89		0,5
	2003-1	25	7,47	7,47		2,2

Tabel 1. Generel analysekvalitet for parametre i præstationsprøvningerne SPIL-2. n: antal laboratorier,  $\mu$ : nominal værdi, m: gennemsnit og  $\text{CV}_R$ : variationskoefficient.

## Metodesammenligning Nitrit+nitrat

Bestemmelse af nitrit+nitrat er foretaget dels med cadmiumreduktionsmetoden (DS 223 og tilsvarende) og dels med hurtigmetoder baseret på analysekits. Der er anvendt analysekits fra Merck (mindste målelige koncentration 0,5 mg/L N) og fra Dr. Lange (mindste målelige koncentration 0,23 mg/L N). Resultaterne er vist i tabel 2.

Præstationsprøvning	Metode	n	$\mu$ mg/L N	m mg/L N	$\text{CV}_R$ %
2002-4 syntetisk prøve	DS 223 og EN/ISO 13395:1996	16	0,81	0,787	3,7
	Merck 1.14542, 1.14563	13		0,973	40
	Dr. Lange 339	27		0,816	47
2003-1 tilløbsvand	DS 223 og EN/ISO 13395:1996	16	1,76	1,73	7,9
	Merck 1.14542, 1.14563	9		1,89	13,4
	Dr. Lange 339	22		1,72	10,0

Tabel 2. Resultater for bestemmelse af  $\text{NO}_{2+3}$  i præstationsprøvning SPIL-2. n: antal laboratorier, m: gennemsnit,  $\mu$ : nominal værdi og  $\text{CV}_R$ : variationskoefficient

# REFLAB



I den syntetiske prøve, som er prøven med lavest koncentration, er spredningen på hurtigmetoderne betydeligt større end ved anvendelse af cadmiumreduktionsmetoden. I den naturlige tilløbsprøve, som har ca. dobbelt så høj koncentration, er forskellen ikke så markant, og kun signifikant for Merck-metoderne. Årsagen hertil kan være, at prøvernes koncentration er tæt på den mindste målelige koncentration med de to hurtigmetoder.

Der er ikke signifikant forskel på gennemsnit målt med de forskellige metoder, og ingen af de målte gennemsnit afviger signifikant fra den nominelle værdi.

## Total nitrogen

Total nitrogen måles enten med standardiserede metoder baseret på oxidation med peroxodisulfat efterfulgt af måling af den dannede nitrat ved forskellige principper (DS 221:1975, ISO 11905-1:1997, DS 221 + SM 4500 NO<sub>3</sub>-B 19. udg, DS 221 + EN/ISO 10304-2:1996) eller med hurtigmetoder fra Merck eller Dr. Lange.

Præstationsprøvningerne viser, i lighed med hvad der tidligere er påvist /2/, at hurtigmetoderne giver signifikant højere værdier end de standardiserede metoder. De to hurtigmetoder afviger ikke fra hinanden. I den syntetiske prøve afviger gennemsnit både med de standardiserede metoder og hurtigmetoderne signifikant fra den nominelle værdi. Forskellen er størst for hurtigmetoderne. Derimod kan der ikke påvises forskel på spredningen.

Præstationsprøvning	Metode	n	$\mu$ mg/L N	m mg/L N	CV <sub>R</sub> %
2002-4 syntetisk prøve	DS 221:1975 og tilsvarende	20	39,6	38,23	6,1
	Merck 1.00613, 1.14537, 1.14763	13		41,38	11,8
	Dr. Lange 138, 238, 338	26		41,68	8,4
2003-1 tilløbsvand	DS 221:1975 og tilsvarende	14	59,6	59,54	6,8
	Merck 1.00613, 1.14537, 1.14763	10		63,35	7,5
	Dr. Lange 138, 238, 338	24		64,88	5,2

Tabel 2. Resultater for bestemmelse af TN i præstationsprøvning SPIL-2. n: antal laboratorier, m: gennemsnit,  $\mu$ : nominel værdi og CV<sub>R</sub>: variationskoefficient

## Referencer:

- 1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Kompendium over metoder til miljøanalyser. Gennemgang af metoder i forhold til kvalitet og kemikalieanvendelse. 1997.
- 2/ DHI – Institut for Vand og Miljø. DHI Proficiency Test SPIL-2 (2001-3). Nutrients in wastewater. Quality Documentation Report. August 2001.
- 3/ Eurofins A/S. Præstationsprøvning SPIL-2 (2002-4). Kvælstofparametre, konduktivitet og pH i spildevand. Deltager-rapport. Juni 2002.
- 4/ Eurofins A/S. Præstationsprøvning SPIL-2 (2003-1). Kvælstofparametre, konduktivitet og pH i spildevand. Deltager-rapport. Marts 2003.

*Referencelaboratoriet  
ønsker alle en god jul  
og et godt nytår.*

*Tak for samarbejdet i  
2003*



Telefon: 70 22 42 30  
Fax: 70 22 42 55  
E-mail: uol@eurofins.dk  
Adresse: Strandplanaden 110  
2665 Vallensbæk Strand

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