

Metoder til bestemmelse af olie/fedt og mineralsk olie

af Ulla Lund

Udledningstilladelser for vegetabilsk og animalsk olie/fedt og mineralsk olie har hidtil henvist til enten DS/R 208 eller DS/R 209. Disse metoder kan imidlertid ikke længere anvendes. Referencelaboratoriet giver nedenfor en oversigt over alternative metoder til bestemmelse af olie/fedt og mineralsk olie.

Bestemmelse af animalsk og vegetabilsk olie/fedt og mineralsk olie foregik gennem mange år ved ekstraktion med tetrachlormethan og efterfølgende måling enten ved vejning - gravimetri (DS/R 208:1980) eller IR-fotometri (DS/R 209:1980). Disse metoder kan ikke længere anvendes da tetrachlormethan og de opløsningsmidler, der har været anvendt i stedet, f.eks. freon, ikke kan købes længere. Årsagen er, at de bidrager til nedbryd-

ning af ozonlaget, og anvendelse derfor er forbudt i henhold til Montrealprotokollen.

Referencelaboratoriet har derfor arbejdet med alternative metoder, hvoraf en modifikation af DS/R 209:1980 er beskrevet andetsteds i dette nummer af NYT.

Tabel 1 viser en oversigt over gældende metoder til bestemmelse af olie/fedt og mineralsk olie. Detaljer og kommentarer kan ses i notater og rapporter fra Referencelaboratoriet /1/, /2/ og /3/. Rapporter og notater kan hentes på Referencelaboratoriets hjemmeside (www.reference-lab.dk).

Metode	Anvendelse	Princip	Bemærkninger
REFLAB metode 5:2005 (forventes at udkomme som DS-metode) Metoden er også kendt som DS/R 209 (modificeret)	Vegetabilsk og animalsk olie/fedt Mineralsk olie	Parameter: Olie og fedt; Olie; Fedt	<ul style="list-style-type: none"> Resultater er sammenlignelige med DS/R 209. Mulighed for tab af meget flygtige kulbrinter (< C10, f.eks. BTEX'er) Forventes at give højere resultater end DS/R 208 for prøver indeholdende lettere kulbrinter (< C14).
		Ekstraktion: Tetrachlorethylen	
		Oprensning: Florisil	
		Måling: IR-spektrofotometri	
		Detektionsgrænse: 0,1 mg/L	
DS/R 208, modificeret til ekstraktion med pentan	(Vegetabilsk og animalsk olie/fedt- kan generelt ikke anbefales) Mineralsk olie	Parameter: Olie og fedt; Olie; Fedt	<ul style="list-style-type: none"> Analysetekniske vanskeligheder ved meget fedtholdige prøver. Begrænset anvendelighed til vegetabilsk og animalsk olie/fedt. Hovedparten af meget flygtige og lettere kulbrinter (< C14) tabes. Forventes generelt sammenlignelig med olie bestemt ved DS/R 208.
		Ekstraktion: Pentan	
		Oprensning: Aluminiumoxid	
		Måling: Gravimetri	
		Detektionsgrænse: 2 mg/L	
DS/EN ISO 9377-2:2001	Mineralsk olie	Parameter: Mineralolie (hydrocarbon-olie-indeks)	<ul style="list-style-type: none"> Bestemmer alene olie. Giver mulighed for karakterisering af olieproduktets sammensætning. Medbestemmer kun kulbrinter fra <C10 og op. Direkte sammenlignelighed med DS/R 209 kan ikke forventes. Forventes at give højere resultater end DS/R 208 for prøver indeholdende lettere kulbrinter (< C14)
		Ekstraktion: Pentan	
		Oprensning: Florisil	
		Måling: Gaschromatografi	
		Detektionsgrænse: 0,1 mg/L	

Tabel 1 Gældende metoder til bestemmelse af olie/fedt og mineralsk olie i spildevand.

INDHOLD

Metoder til bestemmelse af olie/fedt og mineralsk olie.....	1
IR-fotometrisk bestemmelse af olie og fedt i spildevand	3
Bestemmelse af organisk stof, COD i spildevand	5

REFLAB

Til sammenligning med de gældende metoder er nedenfor angivet principperne for de tidligere anvendte metoder, DS/R 208 og DS/R 209.

Metode	Princip	Bemærkninger
DS/R 208:1980	Parameter: Olie og fedt; Olie; Fedt	Kan ikke anvendes, da ekstraktionsmiddel er forbudt pga. ozonlagnedbrydende egenskaber.
	Ekstraktion: Tetrachlormethan	
	Oprensning: Aluminiumoxid	
	Måling: Gravimetri	
	Detektionsgrænse: 2 mg/L	
DS/R 209:1980	Parameter: Olie og fedt; Olie; Fedt	Kan ikke anvendes, da ekstraktionsmiddel er forbudt pga. ozonlagnedbrydende egenskaber.
	Ekstraktion: Tetrachlormethan	
	Oprensning: Aluminiumoxid	
	Måling: IR-spektrofotometri	
	Detektionsgrænse: 0,1 mg/L	

Tabel 2 Principper i de udgåede standarder, DS/R 208:1980 og DS/R 209:1980.

Den ny metode, Reflab metode 5:2005, til bestemmelse ved IR-fotometri anvender samme princip som DS/R 209, og der forventes ikke forskelle i resultater for de to metoder. Metoden er også kendt som DS/R 209 (modificeret).

Der findes ikke gældende metoder til gravimetrisk bestemmelse, som på tilsvarende måde kan forventes at give resultater, der for alle prøver vil være sammenlignelige med DS/R 208. DS/R 208 var anvendelig både til fedtholdige prøver og til tungere mineralolier. Til erstatning er foreslået en modificeret DS/R 208, som i stedet for tetrachlormethan anvender pentan til ekstraktion. Den har imidlertid vist sig at give analysetekniske vanskeligheder ved meget fedtholdigt spildevand på grund af emulsionsdannelse.

Til bestemmelse af vegetabilsk og animalsk olie/fedt anbefales den IR-fotometriske metode, Reflab metode 5:2005. Denne metode kan ikke forventes at give resultater, der er sammenlignelige med resultater fra den gravimetriske bestemmelse efter den nu udgåede DS/R 208.

Reflab metode 5:2005 anbefales også til bestemmelse af mineralsk olie. Gravimetrisk bestemmelse ved modificeret DS/R 208 kan dog også anvendes til bestemmelse af mineralsk olie, men metoden medtager ikke prøvens indhold af letflygtige komponenter som f.eks. benzin og kan derfor ikke generelt anbefales. Den gaschromatografiske metode, DS/EN ISO 9377-2, giver mulighed for en karakterisering af olieproduktets sammensætning, som de øvrige metoder ikke giver i samme omfang. Metoden vurderes ikke at give fordele frem for IR-metoden ved måling af koncentrationen af olie.

For prøver indeholdende letflygtige komponenter vil den IR-fotometriske metode give højere resultater end DS/R 208 og modificeret DS/R 208 som følge af tab ved den gravimetriske bestemmelse. For øvrige prøver kan der ikke gives faste retningslinier for, hvilken metode der giver det højeste resultat.

Referencer

- /1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Etablering af metode til måling af olie/fedt i spildevand – Forundersøgelse. Eurofins A/S, April 2004.
- /2/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Gravimetrisk bestemmelse af olie/fedt – Vurdering af tekniske muligheder. Eurofins A/S, Oktober 2004.
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Metodeafprøvning – Olie/fedt i spildevand. Eurofins A/S, September 2005.



IR-fotometrisk bestemmelse af olie og fedt i spildevand

af Ulla Lund

Referencelaboratoriet har undersøgt en modifikation af standardmetode til bestemmelse af olie+fedt og olie ved infrarød spektrometri, DS/R 209:1980. Modifikationen består i erstatning af tetrachlormethan som ekstraktionsmiddel med tetrachlorethylen. Behovet for modifikation er opstået, fordi tetrachlormethan er et ozonlagnedbrydende stof, som ikke længere forhandles. Den modificerede metode er indledningsvis undersøgt i Referencelaboratoriets laboratorium og derefter underkastet en interlaboratorieundersøgelse. Interlaboratorieundersøgelsen har vist, at den modificerede metode vil være egnet til måling af olie+fedt og olie i måleområdet fra 0,1 til 500 mg/L. Metoden er udgivet som metode fra Referencelaboratoriet. En øget opmærksomhed på metodens bestemmelser om kalibrering vil sandsynligvis kunne forbedre sammenligneligheden mellem laboratorier.

Bestemmelse af olie+fedt i spildevand er hidtil sket med anvendelse af enten DS/R 208 (gravimetrisk bestemmelse) eller DS/R 209 (IR-fotometrisk bestemmelse). Begge metoder er trukket tilbage af Dansk Standard med den begrundelse, at de benytter tetrachlormethan som ekstraktionsmiddel. Tetrachlormethan og alternativet freon, der hidtil er anvendt af danske laboratorier, er ozonlagnedbrydende stoffer, som ikke kan anvendes i henhold til Montreal-protokollen. Det er endvidere ikke mere muligt at opnå tilladelse til at købe de to opløsningsmidler, så laboratorierne er også derfor nødt til at finde en anden løsning.

Et alternativ er IR-spektrofotometri med erstatning af tetrachlormethan med tetrachlorethylen, som ikke er omfattet af Montreal-protokollen. Denne modifikation har været anvendt blandt andet til bestemmelse af mineralolie i vand fra off-shore installationer.

Referencelaboratoriet har gennemført en undersøgelse af den modificerede metodes kvalitet med deltagelse af seks danske og to svenske laboratorier /1/.

Metode

Den metode, der blev afprøvet, var baseret på DS/R 209:1980. Den væsentligste modifikation var erstatning af tetrachlormethan med tetrachlorethylen som opløsningsmiddel. Desuden blev metoden moderniseret, blandt andet er aluminiumoxid erstattet af Florisil som kolonnemateriale ved adskillelse af olie og fedt.

Den kvantitative bestemmelse af olie og fedt ved IR foretages ved måling på alkanbånd, hvilket f.eks. medfører, at alkaner og cykloalkaner giver høje respons, mens aromatiske kulbrinter giver lave respons. I DS/R 209 og i den afprøvede metode benyttes en kalibreringsblanding bestående af 37,5 vol% hexadecan, 37,5 vol% isooktan og 25 vol% benzen. Dette medfører at olier med et væsentligt indhold af oxygenforbindelser vil blive underbestemt. Det samme vil gælde for mineralolier med et højt aromatinhold, mens mineralolier med et højt alkanindhold vil blive overbestemt.

Interlaboratorieundersøgelse

I april 2005 gennemførte Referencelaboratoriet en interlaboratorieundersøgelse med det formål at afprøve den modificerede metode til bestemmelse af olie+fedt og olie i spildevand. Deltagerne analyserede i alt 10 prøver, som vist i tabel 1.

Prøve	Beskrivelse
A	Spildevand fra renseanlæg tilsat svinefedt
B	Spildevand fra renseanlæg tilsat svinefedt og mineralolie
C	Spildevand fra slagteri
D	Syntetisk prøve tilsat rapsolie og mineralolie
E	Spildevand fra vaskeri tilsat mineralolie
F	Spildevand fra slagteri tilsat svinefedt
G	Syntetisk prøve tilsat mineralolie
H	Mineralolie opløst i tetrachlorethylen
I	Svinefedt opløst i tetrachlorethylen
K	Rapsolie opløst i tetrachlorethylen

Tabel 1 Udsendte prøver.

Prøve H – K var opløsninger i tetrachlorethylen, som var udsendt med det formål at bestemme respons for de produkter, der blev anvendt til fremstilling af syntetiske prøver samt som tilsætning til naturlige prøver.

To af prøverne, prøve C og E, viste sig at være inhomogene. Hovedkonklusionerne fra metodeafprøvningen er derfor baseret på de øvrige prøver.

Respons

Respons for hver af de tre produkter, der blev anvendt til prøvefremstilling, blev bestemt ud fra deltagerens resultater for prøve H – K.

Produkt	Respons ± expanderet usikkerhed % af afvejnet mængde
Mineralolie	115 ± 7,4
Svinefedt	88 ± 8,6
Rapsolie	76 ± 10,4

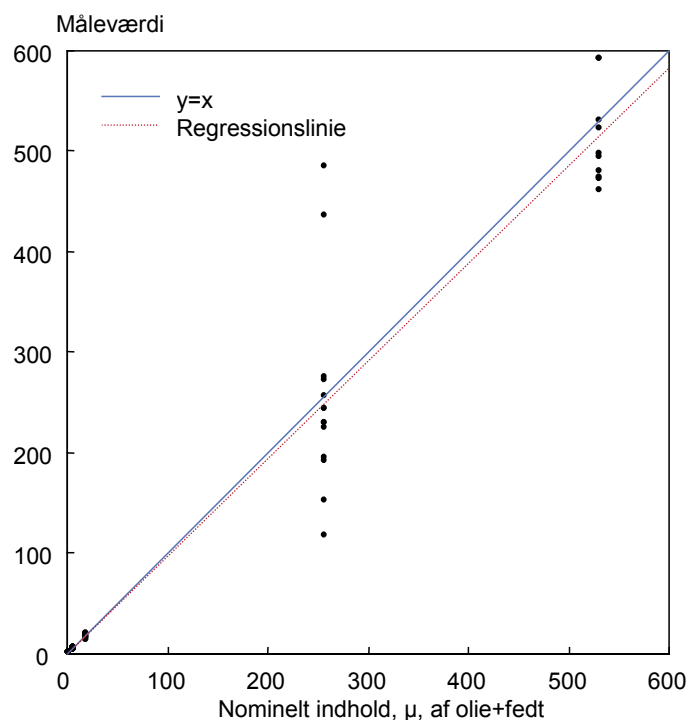
Tabel 2 Respons for fedt- og olieprodukter anvendt til prøvefremstilling.

Den ekspanderede usikkerhed er baseret på den totale spredning (reproducerbarheden) på målinger fra alle deltagende laboratorier. Som det fremgår er den ekspanderede usikkerhed stor, særlig i betragtning af at måling af respons alene indebærer IR-måling på den udsendte opløsning i forhold til en blindprøve af tetrachlorethylen. Blindprøve var også udsendt. Dette tyder på, at selve kalibreringen, herunder blindkorrektion og indstilling af instrument, giver et betydeligt bidrag til spredningen mellem laboratorier.

Korrekthed

Til bestemmelse af korrekthed blev anvendt syntetiske prøver og prøver fra renseanlæg. Desuden blev en prøve af spildevand fra slagteri anvendt til at give en indikation af korrekthed.

Korrektheden for olie+fedt er illustreret i figur 1, som viser laboratoriernes måleværdier som funktion af det nominelle indhold i de udsendte prøver.



Figur 1 Sammenhæng mellem nominal værdi og målt værdi for olie+fedt (prøve A, B, D, F og G).

Som det fremgår af figur 1 har regressionslinien lidt lavere hældning end det skulle forventes ved 100% genfindning. Den gennemsnitlige genfindning er 97%. Genfindingen er indenfor den usikkerhed, der er på bestemmelsen af respons for de anvendte olie- og fedtprodukter, jvf. tabel 2, og derfor tilfredsstillende.

For olie ses et tilsvarende billede og den gennemsnitlige genfindning er 95%.



Præcision

Den opnåede præcision er vist for olie+fedt i tabel 3 og for olie i tabel 4.

Prøve	Koncentrationsniveau	s_r	CV_r %	s_R	CV_R %
	mg/L	mg/L		mg/L	
A	0,4	0,021	5,2	0,17	42,9
B	5,2	0,14	2,6	0,71	13,7
D	18	0,16	0,9	2,2	12,3
F	254	5,2	2,2	63	26,2
G	530	3,3	0,6	47	8,9
Samlet præcision, spildevand			1,8		16,2
H	2,26	0	0	0,13	5,2
I	3,76	0,005	0,1	0,35	9,2
K	2,25	0	0	0,2	8,9
Samlet præcision, ekstrakt			0		7,8

Tabel 3 Præcision for olie+fedt

Resultaterne viser, at den relative repeterbarhedsspredning (CV_r) for prøve H – K, som var opløsninger i tetrachlorethylen, er meget lav, mens den relative reproducerbarhedsspredning (CV_R) ikke er så meget bedre end for prøve A – G, som man skulle forvente i betragtning af at prøve H – K ikke skulle ekstraheres eller forbehandles på deltagerens laboratorier. Den mest nærliggende forklaring er forskelle i kalibrering mellem deltagerne.

De syntetiske prøver (D og G) viser bedre præcision end flertallet af de øvrige prøver. Dette er særlig markant for repeterbarhed, udtrykt ved CV_r . Data for præcision i syntetisk prøve, spildevand fra slagteri og afløbsvand fra renseanlæg understøttes af resultaterne for prøve E, spildevand fra vaskeri, til trods for at denne prøve var inhomogen. Data for prøve E er ikke vist i tabel 3.

Prøve	Koncentrationsniveau	s_r	CV_r %	s_R	CV_R %
	mg/L	mg/L		mg/L	
B	0,5	0,013	2,6	0,13	26
D	7,9	0,085	1,1	0,72	9,1
G	498	11	2,0	38	7,3
Samlet præcision, spildevand			1,6		8,2

Tabel 4 Præcision for olie.

Præcisionen for olie svarer nogenlunde til det billede, der ses for olie+fedt.

Sammenlignet med tidligere ses en analysekvalitet i syntetiske prøver svarende til erfaringer fra en metodeundersøgelse i 1978 /3/ og en præstationsprøvning i 1993 /4/. For naturlige prøver er repeatabilitetsstandardafvigelsen på linje med hvad der tidligere er set. Det samme er tilfældet for reproducerbarhedsstandardafvigelsen for olie, mens den for olie+fedt synes dårligere. Datamaterialet fra tidligere undersøgelser er dog yderst begrænset.

Detektionsgrænse

På basis af repeatabilitetsstandardafvigelsen for olie+fedt i prøve A og for olie i prøve B vurderes, at en detektionsgrænse på 0,1 mg/L, kan overholdes med den ny metode. Det svarer til nederste ende af måleområdet for DS/R 209.

Konklusion

De udførte undersøgelser viser, at den modificerede metode er anvendelige til analyse af olie+fedt og olie i spildevand. Referencelaboratoriet har udgivet den modificerede metode. Metoden kan hentes på Referencelaboratoriets hjemmeside (www.reference-lab.dk) under Metodeforskrifter.

Der er tegn på, at kalibrering giver et væsentligt bidrag til spredning mellem laboratorier. Det er derfor vigtigt, at metodens bestemmelser om kalibrering nøje overholdes.

Referencer

De rapporter, der ligger til grund for ovenstående artikel – reference /1/ og /2/ - kan hentes på Referencelaboratoriets hjemmeside: www.reference-lab.dk.

/1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, Metodeafprøvning – Olie/ fedt i spildevand. Interlaboratorieundersøgelse 2005. Eurofins A/S, September 2005.

/2/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, Etablering af metode til måling af olie/fedt i spildevand – Forundersøgelse, Eurofins A/S, April 2004.

/3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, Afprøvning af DS metode forslag DS F 78/39 – Olie og fedt, Vandkvalitetsinstituttet, Oktober 1978.

/4/ VKI, Præstationsprøvning 1993/3 – Perkolat, CODCr, NVOC, chlorid, cyanid, olie, Statistisk rapport, December 1993.

Bestemmelser af organisk stof, COD i spildevand

af Kirsten Jebjerg Andersen

Anvendelse af testkit metoder, eller såkaldte hurtigmetoder, til bestemmelse af kemisk iltforbrug (COD) i spildevand er i dag udbredt, især for rensat spildevand, hvor koncentrationen er lavere end detektionsgrænsen for anvendelse af den konventionelle metode DS 217:1991. Ud over at der ses en bedre analysekvalitet i præstationsprøvningerne for rensat spildevand ved testkitmetoderne er der også miljø- og arbejdsmiljømæssige fordele ved anvendelsen af testkitmetoderne frem for DS 217. En tilfredsstillende analysekvalitet for testkitmetoderne forudsætter, at der anvendes testkits med måleområde, der svarer til koncentrationsområdet for prøverne, herunder at testkits med meget bredt måleområde ikke anvendes til egentlig analyse, men reserveres til screening. Erfaringerne tyder på, at der i afløbsvand opnås sammenlignelige resultater med testkits og DS 217.

For urensat spildevand ses ikke en bedring af analysekvaliteten i forhold til DS 217. Datamaterialet er begrænset, men det tyder på, at testkitmetoderne i urensat spildevand giver af størrelsesorden 5% højere værdier end DS 217. For visse fabrikater af testkits er påvist en større spredning af resultaterne.

COD metoder

Analysen af kemisk iltforbrug ved kaliumdichromat (CODCr) i spildevand foretages i dag med anvendelse af:

1. konventionel COD metode – DS 217:1991
2. fortyndingsmetoden (tilsvarende DS 217, men med fortyndede reagenser) – ”DMU-metoden” /5/ og
3. såkaldte hurtigmetoder eller testkitmetoder, hvor der anvendes færdigfremstillede reagenser – testkits (ISO 15705:2002)

Væsentlige forskelle på de tre COD metoder fremgår af Tabel 1. Anvendelsen af testkit metoden i henhold ISO 15702:2002 indebærer anvendelse af kun 2 ml prøve i forhold til DS 217, hvor der anvendes 10 ml prøve. Derfor anføres i ISO 15702, at der skal udvises varsomhed med sammenligning med ISO 6060 (svarer til DS 217) for prøver med indhold af suspenderede

	DS 217:1991	ISO 15705:2002	”DMU-metode”
Prøvevolumen	10 ml	2 ml	20 ml
K ₂ CrO ₃	2 mmol/10 ml prøve 0,6 g/10 ml prøve	0,05 mmol/2 ml prøve 0,25 mmol/10 ml prøve 0,015 g/2ml prøve 0,075 g/10 ml prøve	0,04 mmol/20 ml 0,02 mmol/10 ml prøve 0,012 g/20 ml prøve 0,006 g/10 ml prøve
HgSO ₄	0,4 g HgSO ₄ /10 ml prøve	0,4 g HgSO ₄ /10 ml prøve 0,08 g HgSO ₄ /2 ml prøve	0,01 g HgSO ₄ /10 ml prøve 0,02 g HgSO ₄ /20 ml prøve
Ag ₂ SO ₄	0,15 g Ag ₂ SO ₄ /10 ml prøve	0,15 g Ag ₂ SO ₄ /10 ml prøve 0,03 g Ag ₂ SO ₄ /2 ml prøve	0,13 g Ag ₂ SO ₄ /10 ml prøve 0,25 g Ag ₂ SO ₄ /20 ml prøve
Kogetid	120 minutter	10 minutter	120 minutter
Opvarmningstemperatur	148 °C ± 3 °C	150 °C ± 5 °C	
Kvantificering	Titration af restindhold af kaliumdichromat med jern(II) -opløsning	Fotometrisk bestemmelse af chrom (III) eller titrimetrisk bestemmelse af dichromat (uklare prøver)	Titration af restindhold af kaliumdichromat med jern(II) -opløsning
Anvendelsesområde uden fortynding	30 – 700 mg/L O ₂	6 – 1000 mg/L O ₂	3 – 70 mg/L O ₂
Max. konc af chlorid (mg/L Cl)	1000*	1000	100

*□

ov□

Tabel 1. Væsentlige forskelle på metoder til bestemmelse af COD.

, at når kloridindholdet



ret stof, hvor der kan være vanskeligheder med udtagning af en repræsentativ prøve. Det vil især gøre sig gældende for urensset spildevand. Alle tre metoder indebærer anvendelse af kviksølv, dichromat og sølv reagenser, men i både metode 2 og 3 anvendes disse stoffer i væsentlig mindre mængder end i metode 1. Oplukningen/oxidationen af prøverne foregår ved ca. 150 grader i alle tre metoder, men oplukningstiden er forskellig. For metode 1 og 2 foregår dette i åbne svalerørssystemer, mens metode 3 benytter lukkede rør.

Chloridinterferens

Det er tidligere vist, at chlorid indhold større end 500 mg/L O₂ kan give anledning til positive interferenser på resultater gennemført efter DS 217. Interferensen afhænger af spildevandstypen. Interferensen bør fastlægges af laboratoriet for de enkelte spildevandstyper, hvis muligt /3/. Der er i Bekendtgørelse 637 af 30 juni 1997 sat en grænse for indhold af chlorid på 500 mg/L, førend der skal foretages chlorid fjernelse forud for COD bestemmelse efter DS 217:1991. For anvendelse af DMU metoden er grænsen for indhold af chlorid 100 mg/L, men gives mulighed for at øge kviksølvtilsætning ved højere chloridkoncentrationer. Referencelaboratoriet har i 19. interkalibrering vist, at øget kviksølv mængde giver lavere COD-værdier, også selv om prøven ikke indeholder chlorid af betydning. Derfor er anbefalingen, at behandle DMU-metoden på samme måde som DS 217, når chloridindholdet er højere end tilladt (100 mg/L), dvs. fjerne chlorid i henhold til DIN 38 409 H41-2 og at fjerne muligheden for øget kviksølvtilsætning /3/.

For testkit metoderne efter ISO 15705 anvendes 1/8 af mængden af kviksølv i DS 217:1991. Det anføres i metoden, at chlorid koncentrationer indtil 1000 mg/L ikke interfererer. Dette er ikke bekræftet i metodevalideringen af metoden, hvor analyse af en prøve af kaliumhydrogenphthalat (20 mg/L O₂) og 1000 mg/L chlorid gav en genfinding på 151 % /4/. Det anbefales, at denne grænse maksimalt sættes til 500 mg/L O₂ på grund af de tidligere konstaterede vanskeligheder. Tabel 2 giver en oversigt over analyseresultaterne opnået over en fem-årig periode for rensset og urensset spildevand i præstationsprøvninger. Præstationsprøvninger har ikke identificeret klare problemer ved koncentrationniveauer af chlorid i intervallet 150 – 553 mg/L. Det er uklart, om alle testkitmetoder overholder ISO 15705, og dermed indeholder kviksølv til undertrykkelse af chlorid interferens (Tabel 2).

Analysekvalitet i præstationsprøvninger – rensset spildevand

Præcision

Forskellige metoder fra samme apparatproducent er for hurtigmetoderne samlet i én gruppe i Tabel 2. Som det fremgår af tabellen, er der ved lave koncentrationer (afløbsprøver) en tendens til, at spredningen på resultaterne er større ved anvendelse af DS 217 i forhold til hurtigmetoderne. Dette kan skyldes, at koncentrationsområdet for prøverne ligger på detektionsgrænsen ved anvendelse af DS 217, hvorimod hurtigmetoderne har kits, der er fremstillet til analyse af prøver med koncentration tilsvarende koncentrationen i præstationsprøvningerne.

Der ses en tendens til, at testkits, der dækker et stort koncentrationsområde i forhold til indholdet i den aktuelle prøve, giver stor spredning, svarende til anvendelse af en metode med for lav følsomhed. Såfremt resultater af COD ved testkit metoder anvendes i kontrol af udledning af spildevand skal analysen foregå med kontrol af analysen ved certificerede referencematerialer i et relevant koncentrationsniveau samt med anvendelse af testkits, der er afstemt til anvendelse til dette niveau. Anvendelse af ISO 15705 beskriver bestemmelse af prøver med indhold mindre end 1000 mg/L. Prøver med højere koncentrationer skal fortyndes. Dette betyder, at testkits med anvendelsesområde større end 1000 – 1500 mg/L O₂ bør reserveres screeninger.

Rigtighed og sammenlignelighed

Rigtighed for DS 217 og testkitmetoderne er af samme størrelsesorden og ingen af metoderne afviger signifikant fra den nominelle værdi i de to syntetiske prøver, der er vist i Tabel 2. En undtagelse er dog præstationsprøvning 2002-7, hvor testkits fra Dr Lange har et gennemsnit, der er signifikant højere end den nominelle værdi. Gennemsnit for bestemmelser med Dr Lange testkits afviger imidlertid ikke signifikant fra bestemmelser med DS 217.

I de tre præstationsprøvninger, hvor prøven har været afløbsvand fra renselanlæg, er der ikke signifikant forskel mellem bestemmelser med DS 217 og testkitmetoderne.

Analysekvalitet i præstationsprøvninger – urensset spildevand

Præcision

Der er gennemført to præstationsprøvninger med urensset spildevand /1, 2/. Resultaterne viser, at der opnås en sammenlignelig spredning for hurtigmetoderne og DS 217, når der ses bort fra laboratorier, der har anvendt testkit med for stort anvendelsesområde. Præstationsprøvninger afprøver normalt ikke indflydelsen af suspenderet stof i prøven og dermed muligheden for at udtage en repræsentativ prøve.

Sammenlignelighed

I tilløbsvand 2001-6 /2/ og 2004-8 /1/ konstateres signifikant højere værdier for testkitmetoderne end for DS 217. Forskellen drejer sig om henholdsvis 3 % og 7 %. Dette understreger yderligere nødvendigheden af kontrol af analysen med testkits med anvendelse af certificeret referencemateriale, samt anvendelse af testkit med anvendelsesområde afstemt efter koncentrationen i prøverne.

Hvilke COD metoder kan anvendes?

Samlet set vurderes, at der er store fordele forbundet med udskiftning af DS 217 metoden for bestemmelse af COD i rensset spildevand med enten "DMU-metoden" eller med testkitmetoder for rensset spildevand. Der er ikke tilstrækkelige data, der sammenligner DMU-metoden og testkitmetoder, men begge har vist kvalitetsmæssige fordele frem for DS 217, og de sparsomme data giver ikke anledning til at forvente forskelle. Der bør anvendes testkitmetoder, der overholder ISO 15705, dvs. at der er tilsat kviksølv til reagenserne og koncentrationsintervallerne for testkits ligger indenfor det område ISO 15705 er beregnet til. For urensset spildevand er der ikke klare kvalitetsmæssige fordele ved at anvende testkit metoder frem for DS 217. Begge præstationsprøvninger for urensset spildevand tyder på signifikant højere værdier for testkitmetoderne sammenlignet med DS 217. En udskiftning af DS 217 med testkitmetoder kan kun anbefales, hvis det er muligt at udtage en repræsentativ prøve af det urensede spildevand (testes ved udtagning af flerdobbelprøver).

Prøvetype	Præstationsprøvning	Metode	n	μ mg/L O ₂	m mg/L O ₂	Rigtighed (%)	CV _R %		
Spildevand renset, syntetisk	2002-7	DS217, 1. og 2. udgave	13	33,3	36,5	+9	19		
		Vand- og sedimentanalyser, DMU	2		33,3	0	-		
		Dr Lange LCK 314; 15 - 150 mg/L O ₂	26		36,0	+8	6		
		Dr Lange LCK 414; 5 - 60 mg/L O ₂	3		31,7	-5	-		
		HACH 8000; 0 - 1500 mg/L O ₂	5		31,1	-7	24		
		Merck; 4 - 40 mg/L O ₂	12		35,3	-6	14		
		Merck; 10 - 150 mg/L O ₂							
	2003-6	DS217, 1. og 2. udgave	6	23,5	22,8	-3	34		
		Vand- og sedimentanalyser, DMU	4		23,9	+2	8		
		Dr Lange LCK 314; 15 - 150 mg/L O ₂ Dr Lange LCK 414; 5 - 60 mg/L O ₂	11		24,7	+5	12		
		HACH 8000; 0 - 150 mg/L O ₂	2		23,9	+2	-		
		HACH 8000; 0 - 1500 mg/L O ₂	5		23,0	-2	42		
		Merck; 4 - 40 mg/L O ₂ Merck; 10 - 150 mg/L O ₂	2		30,7	+30	-		
	Spildevand renset	2000-8 CI 169 mg/L	DS217, 1. og 2. udgave	16	27,0	31,5		33	
Dr Lange LCK 314; 15 - 150 mg/L O ₂			38	26,4			29		
Dr Lange LCK 414; 5 - 60 mg/L O ₂									
HACH 8000; 0 - 150 mg/L O ₂									
HACH 8000; 0 - 1500 mg/L O ₂									
Merck; 4 - 40 mg/L O ₂									
Merck; 10 - 150 mg/L O ₂									
2003-9 CI 301 mg/L		DS217, 1. og 2. udgave	8	27,7	27,2		14		
		Vand- og sedimentanalyser, DMU	2		23,1		-		
		Dr Lange LCK 314; 15 - 150 mg/L O ₂	30		24,8		12		
		Dr Lange LCK 414; 5 - 60 mg/L O ₂							
		HACH 8000; 0 - 150 mg/L O ₂	2		19,2		-		
		HACH 8000; 0 - 1500 mg/L O ₂	5		28,6		11		
		Merck 1.14560; 4 - 40 mg/L O ₂	10		27,3		27		
		Merck 1.14540; 10 - 150 mg/L O ₂							
		2004-3 CI 553 mg/L	DS217, 1. og 2. udgave		8	38,2	42,5		30
			Dr Lange LCK 314; 15 - 150 mg/L O ₂		23		38,0		9
Dr Lange LCK 414; 5 - 60 mg/L O ₂									
HACH 8000; 0 - 150 mg/L O ₂			2	42,7			-		
HACH 8000; 0 - 1500 mg/L O ₂			4	57,4			17		
Merck 1.14560; 4 - 40 mg/L O ₂			7	37,4			21		
Merck 1.14540; 10 - 150 mg/L O ₂									
Spildevand urenset	2001-6 CI 148 mg/L	DS217, 1. og 2. udgave	20	595	593		1		
		Dr Lange LCK 114; 150 - 1000 mg/L O ₂	24		608		3		
		Dr Lange LCK 514; 100 - 2000 mg/L O ₂							
		HACH 8000; 0 - 1500 mg/L O ₂	6		625		3		
		Merck 1.14541; 100 - 1500 mg/L O ₂	19		628		11		
	2004-8CI 250 mg/L	DS217, 1. og 2. udgave	8	172	173		5		
		Dr. Lange LCK 614; 50 - 300 mg/L O ₂	22		185		6		
		Dr Lange LCK 114; 150 - 1000 mg/L O ₂							
		Dr Lange LCK 514; 100 - 2000 mg/L O ₂							
		HACH 8000; 0 - 1500 mg/L O ₂	5		192		13		

Tabel 2. Resultater fra præstationsprøvninger – metodevurdering. Resultater fra laboratorier, der har anvendt testkits med forkert anvendelsesområde, er ikke medtaget. Resultater fra laboratorier, hvor der er anvendt testkits med meget store anvendelsesområder i forhold til indholdet i prøverne, er anført særskilt. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CVR: variationskoefficient.

For prøver af spildevand med et indhold af chlorid større end 500 mg/L skal der foretages fjernelse af chlorid forud for analyse af COD både med anvendelse af DS 217 og med anvendelse af ISO 15705.

Referencer:

- 1/ Eurofins A/S, Præstationsprøvning SPIL-1 (2001-6). Organisk stof, phosphorparametre, chlorid, sulfat og suspenderet stof i spildevand. Deltagerrapport, December 2001.
- 2/ Eurofins A/S, Præstationsprøvning SPIL-1 (2004-8). Organisk stof, phosphorparametre, chlorid, sulfat og suspenderet stof i spildevand. Deltagerrapport, Oktober 2004.
- 3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, Notat til metodeundersøgelse af chlorid indholdets indflydelse på CODCr bestemmelsen ifølge DS 217:1991. DHI Institut for Vand og Miljø, 2000.
- 4/ ISO 15705:2002, Water Quality – Determination of the chemical oxygen demand index (St-COD) – Small-scale sealed-tube method
- 5/ Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium, Overvågningsprogram. Vand- og sedimentanalyser i ferskvand – særlige kemiske analyse og beregningsmetoder. Udateret.

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