

# Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

## NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Karen Marie K. Kristensen

Dato: 30 marts 2020

QA: Kim Gerhardt Aakermann

Emne: Gennemgang af metodedatablad M019, M027 og M016 Kemisk oxygenforbrug med kaliumdichromat, (COD<sub>Cr</sub>) i spildevand og perkolat

---

### Problemstilling

Version V02a/25.05.2011 er den gældende version af metodedatablad M019/1/. Da det er mere end 5 år siden at metodedatabladet sidst er revideret, udføres en granskning af M019.

Herudover er Referencelaboratoriet af Miljøstyrelsen bedt om at vurdere, om der kan åbnes op for brug af Ultra-Turrex til homogenisering i forbindelse med prøveforberedelsen af urensset spildevand.

### Baggrund

I metodedatablad M019 henvises til standarderne DS217 (seneste udgave) /2/ og DS/ISO 15705 (seneste udgave) /3/. Den seneste udgave af DS217 er fra 1991 og den seneste udgave af DS/ISO 15705 er fra 2006. Både DS217 og DS/ISO 15705 er gældende standarder. DS/ISO 15705 og DS217 er metoder til totalbestemmelse af COD, hvor prøven forbehandles med kaliumdichromat i en svovlsur opløsning hvorved alt organisk materiale oxideres.

Der er krav i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger /4/ til M019 COD i urensset spildevand i afsnit 1.7 Spildevand, urensset og rensset. Der er også krav til andre matricer som: perkolat i M027 /5/ i afsnit 1.5 Perkolat fra deponeringsanlæg, rensset spildevand i M016 /6/ i afsnit 1.7 Spildevand, urensset og rensset. Der er krav til jordvand, drænvand og fersk overfladevand i M003/7/ i afsnit 1.15 Overvågning af jordvand, drænvand m.m. For matricerne i M016 og M003 er problemstilling om, hvordan prøverne skal homogeniseres ikke relevant, men i M027 finder man samme beskrivelse af håndtering for homogenitet som i M019: *Ved udtagning af delprøve til analyse skal udvises særlig påpasselighed med henblik på at den udtagne delprøve er repræsentativ for hele den modtagne prøve. Dette er særlig vigtigt ved udtagning af små volumener, f.eks. ved anvendelse af DS/ISO 15705* Den eneste forskel mellem M027 og M019 er, at metoden til håndtering af salt under afsnittet prøvehåndtering er angivet som DIN 38 409 H41-2: 1980 i M027 og ikke som i M019, hvor metoden er angivet som DIN 38 409 H41-2 (seneste udgave).

Miljøstyrelsen har bedt referencelaboratoriet tage stilling til, om en delprøve til analyse for COD i urensset spildevand kan homogeniseres med Ultra-Turrex, eller om prøver ikke må gennemgå denne proces. Der findes referencelaboratoriet bekendt ikke nogen standard, hvori homogenisering defineres. ISO 15705 har igennem de seneste år været under revision og det seneste udkast indeholder følgende sætning om homogenisering:

*In order to obtain a representative test sample, it is necessary to homogenize samples with high contents of suspended solid matter by means of a dispersing device before pipetting the required sample amount into the round cells.*

*NOTE insufficiently homogenized samples are generally regarded as one of the most significant sources of error when determining COD. /8/*

Heraf forstås at prøver med partikler er problematiske at udtage, men at dette kan løses ved dispersion. For at dispergere faste partikler i vand er det nødvendigt at reducere deres størrelse for at opnå en homogen suspension i perioden inden prøveudtag. Denne dispersion kan efterfølgende holdes stabil ved forsat langsommere omrøring. Günter Decker, der er den udvalgsansvarlige for revisionen af DS/ISO 15705, udtaler yderlig:

“The sample preparation has to be chosen by the lab depending on the sample. If you have a drinking water an easy shaking can be sufficient enough. If you have a waste water sample which is partly turbid and has some sludge particles in, a homogenization with a high speed stator stirrer is required. Homogenic samples will produce consistence results and inhomogeneous samples will produce in- consistence results.

I don't see that a high speed stator stirrer can increase the COD value of the sample.” /9/

Da DS/ISO 15705 er en metode til totalbestemmelse af COD forventes alt materiale i prøven at blive oxideret uanset, om prøven er homogeniseret eller ej.

Af udtalelsen skal “high speed stator stirrer” forstås som et udstyr der kan dispergere prøver med partikler. Det er referencelaboratoriets vurdering at det specifikke udstyr, Ultra-Turrax, er et eksempel på et sådan udstyr, da det er i stand til at findele partikler ved kraftig omrøring af prøven.

Et dansk analyselaboratorie har fremsendt et sammenligningsforsøg angående brugen af Ultra-Turrax til referencelaboratoriet.

I forsøget er 19 spildevandsprøver med et COD-indhold på mellem 43 mg/L og 6600 mg/L analyseret både efter DS217 og DS/ISO 15705. Prøverne er forbehandlet henholdsvis med Ultra-Turrex og rystet før analyse.

Der er ingen statistisk forskel mellem resultaterne for prøver, hvor der er benyttet Ultra-Turrex og prøver, der er rystet, men på flere prøver mindskes usikkerheden væsentligt, når der benyttes Ultra-Turrax til homogeniseringen.

Undersøgelsen understøtter udtalelsen fra Günter Decker.

## Løsning

Det er referencelaboratoriets vurdering, at der kan benyttes Ultra-Turrex og ligende høj hastigheds omrører til forbehandling af vand til analyse for COD. Det vurderes ikke, at det vil få konsekvenser for de opnåede resultater.

Metodedatabladene M019 og M027 er næsten identiske. Forskellen består i, at der i M019 henvises til DIN 38 409 H41-2 og i M027 henvises til DIN 38 409 H41-2: 1980.

Der bør altid henvises til seneste udgave af en standard og M027 tilrettes således, at der henvises til seneste udgave af DIN 38 409 H41-2. Brugen af højhastighedsomrører tillades som i metodedatablad M019

Når M027 tilrettes som ovenstående bliver M019 og M027 identiske i indhold. Der er derfor ingen grund til at opretholde begge metodedatablade.

Det anbefales derfor at perkolat indskrives i anvendelsesområdet i M019 hvorved M027 udgår. I den forbindelse bør kvalitetsbekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger

opdateres, således at henvisningen til M027 erstattes med M019 i afsnit 1.5 perkolat fra deponeringsanlæg.

Afviklingen af M027 kan først træde i kraft ved næstkommende ændring af kvalitetsbekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, hvor kravet til M027 i afsnit 1.5 perkolat fra deponeringsanlæg erstattes med M019.

Det anbefales ligeledes at tillade brugen af højhastighedsomrører i M016 .

## Høring

Det opdaterede metodedatablad M019 og nærværende notat har været i høring hos referencelaboratoriets følgegruppe samt analyselaboratorierne

### Hvad høring har givet anledning til

Der er modtaget høringssvar fra Cirkulær økonomi og Affald, DANAK og Eurofins Miljø Cirkulær økonomi og Affald har ingen bemærkninger.

DANAK bemærker at det er uklart hvilken del af prøven, der kan homogeniseres. Dette er tydeliggjort i metodedatabladet. Endvidere stiller DANAK spørgsmålet, om det var muligt at få stillet et krav til at forbehandling af prøven skal fremgå af analyserapporten, da det er valgfrit at bruge højhastighedsomrører. Dette er vurderet til ikke at være nødvendigt.

Det er DANAKS holdning at en behandling af f.eks. partikelholdigt spildevand med ultraturrex forud for COD bestemmelse kan give anledning til højere resultater end hvis denne behandling ikke finder sted.

Eurofins Miljø foreslår muligheden for at bruge højhastigheds omrører udvides til også at gælde metodedatablad M016 COD i rensset spildevand, da laboratoriet også modtager rensset spildevand med et højt indhold af partikler, hvor det vurderes at en homogenisering er nødvendig.

Referencelaboratoriet anbefaler at lade bestemmelsen om højhastighedsomrører gælde for metodedatablad M016 under den betragtning, at der ikke ses i en forskel på resultater for COD med og uden forbehandling med højhastighedsomrører.

## Forskel fra i dag

Referencelaboratoriet anbefaler, at metodedatablad M019, M027 og M016 opdateres som forslået i det vedlagte udkast til version 3 af metodedatabladet. Tilføjelser i forhold til version 2b er vist med blå skift og understregning.

Det anbefales at metodedatablad M027 udgår og erstattes med M019.

## Referencer

- /1/ M019, Kemisk oxygenforbrug med kaliumdichromat, (COD<sub>Cr</sub>) i urensset spildevand (2011)
- /2/ DS217:1991: Vandundersøgelse – COD (oxygenforbrug med kaliumdichromat)
- /3/ DS/ISO 15705:2006: Vandundersøgelse – Bestemmelse af kemisk oxygenforbrug (COD) - Testkitmetode
- /4/ Bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger nr 523 af 01/05/2019
- /5/ M027, Kemisk oxygenforbrug med kaliumdichromat, (COD<sub>Cr</sub>) i perkolat (2011)
- /6/ M016, Kemisk oxygenforbrug med kaliumdichromat, (COD<sub>Cr</sub>) i rensset spildevand (2011)

- /7/ M003, Kemisk oxygenforbrug med kaliumdichromat, (COD<sub>Cr</sub>) i ferskvand (2011)
- /8/ Udkast til ny version af DS/ISO 15705, ISO/TC 147/SC 2 N 1770 (2018 upubliceret).
- /9/ Decker Günter udvalgsformand for revision af DS/ISO 15705, 2016 (personlig kommentar)