



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

**Måling af total
phosphor i marine
prøver**
**Undersøgelse af
mulig interferens fra
klorgas ved
autoklaveoplukning**

**Miljøstyrelsens
Referencelaboratorium for
Kemiske og Mikrobiologiske
Miljømålinger**

Marts 2021

Titel: Måling af total phosphor i marine prøver. Undersøgelse af mulig interferens fra klorgas ved autoklaveoplukning

Udgivet af: Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

www.reference-lab.dk

Redaktion: Eurofins Miljø A/S
Projektansvarlig: Stine Kjær Ottsen
Kvalitetssikring: Rikke Mikkelsen

Må citeres med kildeangivelse. Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger.

Revision	Beskrivelse	Udført	Godkendt	Dato
1	Rapport, 1. udgave	SJN	KME	22/03-2020

Indhold

Sammenfatning	5
Summary	6
1. Indledning	7
1.1 Måling af total phosphor	7
2. Materialer og metoder	8
2.1 Undersøgesdesign	8
2.1.1 Analysemetode	8
2.1.2 Fjernelse af klorgas	8
2.2 Forsøgsbeskrivelse	9
2.2.1 Syntetiske prøver	9
2.2.2 Naturlige prøver	10
2.3 Analyse af total phosphor	10
2.4 Databehandling	10
2.4.1 Identifikation af testopløsninger med særlig stor forskel på kogte og ukogte prøver	10
3. Resultater	12
3.1 Generel forskel mellem kogte og ukogte prøver	12
3.1.1 Syntetiske prøver	12
3.1.2 Naturlige prøver	13
3.2 Identifikation af testopløsninger med særlig stor forskel på kogte og ukogte prøver	14
3.3 Phosphor i havsalt	14
3.4 Effekt af kogning	14
4. Diskussion	15
5. Konklusion	16
Litteratur	17
Bilag 1. Prøvefremstilling	18
Bilag 1.1 Reagenser	18
Bilag 1.2 Testopløsninger	18
Bilag 1.3 Naturlige prøver	18
Bilag 2. Rådata	20
Bilag 2.1 Koncentration af total phosphor i syntetiske testopløsninger med salinitet på 0 ‰	20
Bilag 2.2 Koncentration af total phosphor i syntetiske testopløsninger med salinitet på ca. 10 ‰	20
Bilag 2.3 Koncentration af total phosphor i syntetiske testopløsninger med salinitet på ca. 20 ‰	21

Bilag 2.4	Koncentration af total phosphor i syntetiske testopløsninger med salinitet på ca. 35 ‰	21
Bilag 2.5	Salinitet i syntetiske testopløsninger	22
Bilag 2.6	Indhold af frit chlor	22
Bilag 2.7	Koncentration af total phosphor i naturlig prøve	22
Bilag 2.8	Koncentration af total phosphor i naturlig prøve	22
Bilag 3. Databehandling, parret t-test		24
Bilag 3.1	Generel forskel mellem resultater for total phosphor (TP) for kogte og ukogte syntetiske prøver	24
Bilag 3.2	Generel forskel mellem resultater for total phosphor (TP) med og uden kogning for syntetiske prøver, hvor der ikke er tilsat kaliumkaliumdihydrogenphosphat	25
Bilag 3.3	Generel forskel mellem resultater for total phosphor (TP) for kogte og ukogte syntetiske prøver ved en koncentration af TP på ca. 10 µg/L	26
Bilag 3.4	Generel forskel mellem resultater for total phosphor (TP) for kogte og ukogte syntetiske prøver ved en koncentration af TP på ca. 50 µg/L	27
Bilag 3.5	Generel forskel mellem resultater for total phosphor (TP) for kogte og ukogte syntetiske prøver ved en koncentration af TP på ca. 100 µg/L	28
Bilag 3.6	Generel forskel mellem resultater for total phosphor (TP) for kogte og ukogte naturlige prøver	29
Bilag 4. Databehandling, DS/ISO 5725-6		30
Bilag 4.1	Identifikation af syntetiske prøver med acceptabel forskel på resultater for total phosphor (TP) opnået med og uden kogning ved DS/EN ISO 6878	30
Bilag 4.2	Identifikation af syntetiske prøver med acceptabel forskel på dobbeltbestemmelser (-1 og -2) af total phosphor (TP) uden kogning ved DS/EN ISO 6878	31
Bilag 4.3	Identifikation af syntetiske prøver med acceptabel forskel på dobbeltbestemmelser (-3 og -4) af total phosphor (TP) på kogte prøver ved DS/EN ISO 6878	31
Bilag 4.4	Identifikation af naturlige prøver med acceptabel forskel på resultater for total phosphor (TP) opnået med og uden kogning ved DS/EN ISO 6878	32
Bilag 4.5	Identifikation af naturlige prøver med acceptabel forskel på dobbeltbestemmelser (-1 og -2) af total phosphor (TP) uden kogning ved DS/EN ISO 6878	32
Bilag 4.6	Identifikation af naturlige prøver med acceptabel forskel på dobbeltbestemmelser (-3 og -4) af total phosphor (TP) på kogte prøver ved DS/EN ISO 6878	33

Sammenfatning

Referencelaboratoriet har gennemført en undersøgelse af, hvorvidt klorgas interferer på bestemmelsen af total phosphor i marint vand ved anvendelse af DS/EN ISO 6878, del 7 eller DS 292:1985. I undersøgelsen er 15 syntetiske testopløsninger samt en naturlig prøve analyseret.

På baggrund af studiet konkluderer referencelaboratoriet, at den klorgas der dannes under autoklaveringen ikke har indflydelse på analysen af total phosphor i marint vand.

Summary

The reference laboratory has performed a study on whether chlorine gas interferes on the determination of total phosphorus in marine water using DS/EN ISO 6878, part 7 or DS 292:1985. 15 synthetic samples and a natural sample were analyzed in the study.

Based on the study it is the reference laboratory's evaluation that the chlorine gas which is formed during the autoclave treatment does not interfere with the determination of total phosphorus in marine water.

1. Indledning

Miljøstyrelsen har anmodet referencelaboratoriet om at foranstalte en undersøgelse med henblik på at klarlægge et muligt problem mht. interferens fra klorgas ved anvendelse af autoklavemetoden til måling af total phosphor (TP) i salte prøver.

Baggrunden for undersøgelsen er et notat fra Aarhus Universitet /1/, hvori der er foretaget en vurdering af betydningen af oxidationsmetode for målinger af TP i marine prøver. Vurderingen er foretaget på baggrund af et datasæt på 50 prøver indsamlet af Miljøstyrelsen i efteråret 2017, hvor prøverne er analyseret for TP både med UV- og autoklavemetoden. Det fremgår af notatet, at datasættet ikke giver grundlag for at vurdere UV-metodens effektivitet med hensyn til oxidation af organiske phosphorforbindelser. Ifølge Aarhus Universitet kompliceres fortolkningen af en mulig laboratorieeffekt, som evt. skyldes, at laboratorierne ikke har taget højde for interferens fra klorgasser, der udvikles ved autoklavering af salte prøver. Aarhus Universitet anfører, at dette underbygges af, at størrelsen af de afvigende resultater er korreleret til saltholdigheden, idet højere salinitet vil give større udvikling af klorgas.

1.1 Måling af total phosphor

Phosphor i marint vand findes i form af orthophosphat, komplekse uorganiske phosphorforbindelser og organiske phosphorforbindelser. Ved analysen for TP bliver de komplekse uorganiske phosphorforbindelser og de organiske phosphorforbindelser oxideret til orthophosphat, hvorefter den dannede orthophosphat bestemmes. Processen, hvor de komplekse uorganiske phosphorforbindelser og de organiske phosphorforbindelser oxideres til orthophosphat, benævnes oplukning eller oxidation.

Ved autoklavemetoden foregår oplukningen under opvarmning og tryk i en autoklave. Ved UV-metoden foregår oplukningen on-line ved en kombination af UV-belysning og oxidation under opvarmning og tryk.

Autoklavemetoden er beskrevet i DS/EN ISO 6878 /2/, del 7 og i DS 292:1985 /3/ (ophævet som Dansk Standard), mens UV-metoden er beskrevet i DS/EN ISO 15681-2 /4/. I alle tre standarder foregår oplukningen i surt miljø med kaliumperoxidisulfat som oxidationsmiddel.

Bestemmelse af TP i marint vand skal i henhold til bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger /5/ foretages efter metodedatabladet M011 /6/. Kravet i M011 er oplukning i henhold til DS/EN ISO 6878, del 7 eller DS 292:1985 og efterfølgende bestemmelse af den dannede orthophosphat ved spektrometrisk bestemmelse (evt automatiseret).

2. Materialer og metoder

2.1 Undersøgelhedsdesign

Undersøgelsen har til formål at undersøge, om klorgas interfererer på farverreaktionen ved oplukning med autoklave efter DS/EN ISO 6878, del 7 og DS 292:1985.

Til første fase af undersøgelsen anvendes syntetiske prøver for at have mest muligt kendskab til prøvernes koncentration af phosphor og salinitet. Prøvernes salinitet fås ved tilsætning af havsalt, hvorved prøvernes sammensætning vil ligne naturligt havvand. Kaliumdihydrogenphosphat anvendes som phosphorkilde, da det er uorganisk phosphor, som ikke kræver oplukning. Usikkerhedsbidrag fra oplukning vil derfor ikke påvirke undersøgelsen.

Koncentrationen af klorgas forventes at øges med øget salinitet /1/. Til forsøget fremstilles derfor prøver med 0, 10, 20 og 35 ‰ salinitet. De syntetiske prøver spikeres med kaliumdihydrogenphosphat til en koncentration på 10, 50 og 100 µg/L P. Koncentrationerne af total phosphor er relevante i forhold til /1/ og dækker både det lave og det høje måleområde. Desuden analyseres opløsninger uden tilsat phosphor for at kunne vurdere en evt. phosphorforurening af det anvendte havsalt.

Til anden fase af undersøgelsen anvendes en naturlig prøve for at verificere målingerne på de syntetiske prøver. Prøven er udtaget under NOVANA fra Ven station nummer 52 den 26/11-18, i 30 meters dybde og har en salinitet på 31 ‰.

Den naturlige prøve analyseres både ufortyndet, i en 1,5x fortynding og i en 3x fortynding svarende til saliniteter på ca. 30, 20 og 10 ‰. Der analyseres for TP i den oprindelige prøve og i de to fortyndinger for at se, om koncentrationen af TP svarer til fortyndingen af prøven. For at kunne udelukke at den forholdsvis lave TP-koncentration i den naturlige prøve har indflydelse på resultatet fremstilles en prøverække ud fra den naturlige prøve, der er spiket med QC RW2 batch VKI-10-5-0816 til ca. 100 µg P/L. Desuden analyseres en opløsning med en koncentration på 100 µg/L P fremstillet ud fra milli Q-vand og QC RW2 batch VKI-10-5-0816 for at kunne vurdere en evt. fejl ved prøvefremstilling.

2.1.1 Analysemetode

Princippet i både DS/EN ISO 6878 og DS 292:1985 er, at komplekst uorganisk phosphor og organiskbundet phosphor omdannes til orthophosphat ved hydrolyse med kaliumperoxidisulfat. DS 292:1985 anvender 0,25 g kaliumperoxidisulfat pr. 25 mL (10 g pr. L prøve). DS/EN ISO 6878 foreskriver anvendelse af svarende til omregnet 0,125 g kaliumperoxidisulfat pr. max. 25 mL prøve (5 g pr. L prøve). DS 292:1985 foreskriver, at oplukning med kaliumperoxidisulfat skal foregå ved autoklavering af prøven i 30 minutter (200 kPa – 120 °C), hvorimod DS/EN ISO 6878 giver valgmulighed mellem kogning ved atmosfærisk tryk og autoklavering ved et overtryk i 30 minutter, således at temperaturen ligger mellem 115 °C og 120 °C. Efter oplukningen bestemmes den dannede orthophosphat kvantitativt ved først at tilsætte ascorbinsyre til prøverne efterfulgt af molybdat og antimon(III). Orthophosphat, molybdat og antimon(III) danner antimon-12-phosphormolybdensyre, som reduceres med ascorbinsyre til et kraftigt blåfarvet kompleks (molybdænblåt). Kompleksets absorbans ved 880 nm er proportionalt med orthophosphatindholdet.

DS 292:1985 og DS/EN ISO 6878 anvender de samme reagenser til farverreaktionen, og reagensernes koncentrationer er sammenlignelige. Der forventes derfor ikke at være forskel på DS 292:1985 og DS/EN ISO 6878 mht. interferens fra klorgas. Det er derfor vurderet, at det ikke er nødvendigt at inkludere begge metoder i undersøgelsen.

Analyserne i undersøgelsen er foretaget af Eurofins Miljø A/S med anvendelse af DS/EN ISO 6878:2004, hvor oplukning er foretaget ved autoklavering af prøven i 30 minutter ved 120 °C. Metoden er akkrediteret og dens detektionsgrænse er 2 µg/L, den absolutte måleusikkerhed (U_{abs}) er 10 µg/L og den relative måleusikkerhed (U_{rel}) er 20 %.

Prøverne er så vidt muligt analyseret i samme analyseserie for at undgå, at forskel mellem dage influerer på analyseresultaterne.

2.1.2 Fjernelse af klorgas

Klorgas udvikles under oxidation og opvarmning ved autoklavering /1/. Klorgas formodes at kunne interferere på den kvantitative bestemmelse af orthophosphat ved farverreaktionen, da klorgas vil kunne oxidere både ascorbinsyre og molybdænblåt, hvilket vil føre til en underestimering af phosphatindholdet.

For at undersøge om klorgas interfererer på måling af TP ved oplukning i autoklave sammenlignes resultater af prøver ved to forskellige setups: Ét hvor klorgas fjernes efter oplukning i autoklave, og ét hvor klorgas ikke fjernes.

Klorgas kan fjernes fra de oplukkede prøver på forskellige måder. Aarhus Universitet nævner to metoder i /1/: Forsigtig udrustning med natriumsulfit i 4 timer eller henstand i 7 dage efter oxidation for at klorgassen kunne resorberes eller dampe ud af prøven. I afsnit 7.4.1 i DS/EN ISO 6878 beskrives det, hvordan tilstedeværelsen af arsen skal håndteres. I denne beskrivelse fremgår det, at ved havvand, der er oplukket i autoklave, kan frit chlor fjernes ved at koge i ca. to minutter. For at mindske håndteringen af prøverne i denne undersøgelse anvendes kogning.

Prøverne analyseres i dobbeltbestemmelse, så afvigelserne indenfor samme setup og mellem de to setups kan sammenlignes.

2.2 Forsøgsbeskrivelse

2.2.1 Syntetiske prøver

I første fase af forsøget analyseres 15 syntetiske testopløsninger med phosphorindhold og salinitet som angivet i Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Testopløsninger anvendt ved undersøgelsen. Testopløsninger med samme bogstav (A, B, C eller D) har samme salinitet, hhv. 0, 10, 20 og 35 ‰. Testopløsninger med samme tal (0, 1, 2 eller 3) har samme koncentration af phosphor, hhv. 0, 10, 50 og 100 µg P/L.

Testopløsning	Koncentration P (µg P/L)	Salinitet (‰)
A0	0	0
A1	10	0
A2	50	0
A3	100	0
B0	0	10
B1	10	10
B2	50	10
B3	100	10
C0	0	20
C1	10	20
C2	50	20
C3	100	20
D0	0	35
D1	10	35
D2	50	35
D3	100	35

Testopløsningerne fremstilles som beskrevet i Bilag 1.2. Saliniteten bestemmes for opløsning A, B, C og D, og der laves stikprøvemålinger af 8 testopløsninger for at kontrollere, at saliniteten fortsat er som forventet iht. Tabel 2.1.

2.2.2 Naturlige prøver

I anden fase af forsøget analyseres følgende testopløsninger med forventet phosphorindhold og salinitet som angivet i Tabel 2.2 på basis af en naturlig prøve.

Tabel 2.2 Naturlige prøver anvendt ved undersøgelsen.

Testopløsning	Forventet koncentration P ($\mu\text{g P/L}$)	Salinitet (‰)
Naturlig	37	31
Naturlig*1,5	25	20
Naturlig*3	12	10
Spiket naturlig	137	31
Spiket naturlig*1,5	91	20
Spiket naturlig*3	46	10

Testopløsningerne fremstilles som beskrevet i Bilag 1.3.

2.3 Analyse af total phosphor

Ved analyse af TP i testopløsningerne afpipetteres af hver testopløsning til fire glasflasker. Hver prøve tilsættes 4 M H_2SO_4 svarende til 1 mL pr 100 mL prøve. Der tilsættes kaliumperoxidulfat til glasflaskerne, og der blandes og lukkes. Flaskerne sættes i autoklaven og prøverne koges under tryk ved 120°C i 30 minutter. For hver testopløsning åbnes to af fire flasker og deres masse bestemmes, før de sættes på varmeplade, hvor de koges i 2 minutter. Efter let afkøling tilsættes Milli-Q vand, så massen før og efter kogning er ens. De oplukkede testopløsninger tilsættes ascorbinsyreopløsning svarende til $11,4\ \mu\text{mol/mL}$ prøve og blandes. Farveagens tilsættes og efter 20-30 minutter måles absorbansen ved 880 nm.

2.4 Databehandling

Sammenligneligheden af resultaterne for kogte og ukogte prøver vurderes både på, om der generelt kan siges at være forskel på resultaterne for kogte og ukogte prøver, og ved at identificere enkelte prøver, hvor der er særlig stor forskel mellem resultaterne for kogte og ukogte prøver. Nedenfor er de statistiske tests og analyser af data, der udføres ved en metodesammenligning, beskrevet.

2.4.1 Generel forskel mellem kogte og ukogte prøver

Forskellen mellem resultater opnået for kogte og ukogte prøver undersøges ved en parret t-test, hvor det testes om differensen mellem resultaterne er statistisk signifikant forskellig fra nul på 95 % konfidensniveau. Det antages, at resultaterne er normalfordelte. Da der er foretaget dobbeltbestemmelser, er det gennemsnittet af to målinger, der indgår i testen. Ved en parret t-test summeres differenserne for alle prøver, hvorefter det testes om den summerede differens er statistisk signifikant forskellig fra nul på 95 % konfidensniveau.

Ud over den parrede t-test sættes data op i et differensplot for en visuel vurdering af metodeforskellene.

2.4.2 Identifikation af testopløsninger med særlig stor forskel på kogte og ukogte prøver

For at identificere enkelte testopløsninger, hvor der er væsentlig forskel på om prøverne er kogt eller ej, undersøges, om differensen af gennemsnittet af resultaterne for hhv. ukogt og kogt prøver for en given testopløsning kan anses for statistisk signifikant. Det testes derfor, om differensen er større end usikkerheden på differensen på 95 % konfidensniveau i henhold til DS/ISO 5725-6:1995 /5/. Til beregning af usikkerheden på differensen anvendes den maksimale totale standardafvigelse for målemetoden. Den kritiske forskel på to målinger, $|x_1 - x_2|$, vurderes for prøver på lavt niveau som $2,8 \cdot \text{ST}_{\text{max}}$ og på højt niveau som $2,8 \cdot \text{CV}_{\text{T max}} \cdot \text{mean}/100$, hvor ST_{max} og $\text{CV}_{\text{T max}}$ er den maksimale totale standardafvigelse som hhv. absolut og relativ værdi og mean er gennemsnittet af x_1 og x_2 . Den maksimale totale standardafvigelse estimeres ud fra værdien af den ekspanderede måleusikkerhed som absolut værdi (U_{abs}) eller som relativ værdi (U_{rel}), som er anført i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger til hhv. 0,01 mg/L og 20 % for TP i marint vand. Bidrag fra bias indgår i den ekspanderede måleusikkerhed, men indgår ikke i standardafvigelse. Krav til ekspanderet måleusikkerhed kan derfor ikke benyttes direkte. I stedet tages udgangspunkt i det forhold mellem ekspanderet måleusikkerhed og maksimal total standardafvigelse, der blev indført ved ikrafttrædelse af den historiske bekendtgørelse nr. 1311 af 25. november /7/. Jævnfør bekendtgørelsens bilag 1.1.6

indgår standardafvigelsen til vurdering af præstation, $\hat{\sigma}$, ved evaluering af resultater fra deltagelse i præstationsprøvninger. $\hat{\sigma}$ beregnes som $0,36 \cdot U_{\text{abs}}$ eller $0,36 \cdot (U_{\text{rel}} / 100) \cdot \mu$, hvor μ er den nominelle værdi. Denne beregning af $\hat{\sigma}$ blev indført som erstatning for $1,3 \cdot s_{T \text{ max}}$ eller $1,3 \cdot CV_{T \text{ max}} \cdot \mu$, der fremgik af den historiske bekendtgørelse nr. 231 af 5. marts 2014 /8/ /9/. Heraf følger, at $s_{T \text{ max}} = 0,36 \cdot U_{\text{abs}} / 1,3 = 0,28 \cdot U_{\text{abs}}$ og $CV_{T \text{ max}} = 0,36 \cdot U_{\text{rel}} / 1,3 = 0,28 \cdot U_{\text{rel}}$.

Resultaterne ligger i intervallet fra 0 til 150 $\mu\text{g P/L}$. Ved lavere koncentrationer end 50 $\mu\text{g P/L}$ er kravet til målesikkerhed U_{abs} . Ved højere koncentrationer end 50 $\mu\text{g P/L}$ er kravet til målesikkerhed U_{rel} .

Til beregning af usikkerheden på differensen anvendes den maksimale totale standardafvigelse som absolut eller relativ værdi afhængigt af koncentration. For resultater lavere end 50 $\mu\text{g P/L}$ benyttes en maksimal total absolut standardafvigelse ($s_{T \text{ max}}$) på 0,028 mg/L beregnet ud fra bekendtgørelsens krav til U_{abs} på 10 $\mu\text{g/L}$ som $0,28 \cdot 10 \mu\text{g/L} = 2,8 \mu\text{g/L}$. For resultater højere end 50 $\mu\text{g P/L}$ benyttes en maksimal total relativ standardafvigelse ($CV_{T \text{ max}}$) på 5,6 % beregnet ud fra bekendtgørelsens krav til U_{rel} på 20 % som $0,28 \cdot 20 \% = 5,6 \%$.

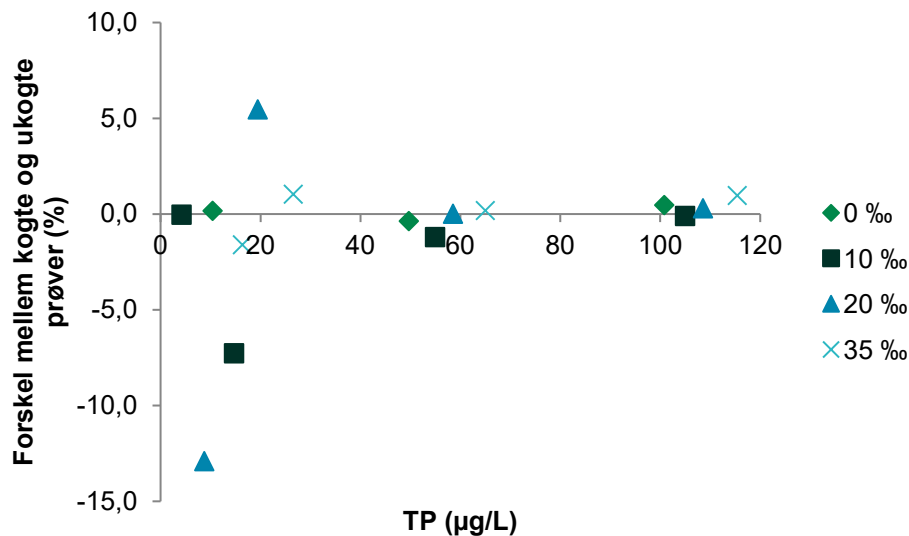
3. Resultater

Analyseresultater for total phosphor og salinitet ses i Bilag 2.

3.1 Generel forskel mellem kogte og ukogte prøver

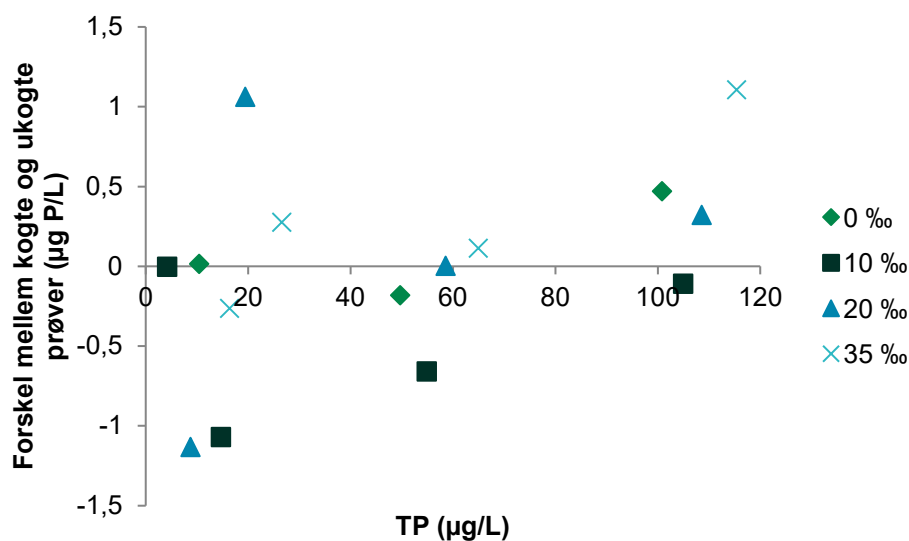
3.1.1 Syntetiske prøver

I Figur 3.1 er den procentvise forskel mellem resultaterne opnået for ukogte og kogte syntetiske prøver plottet mod resultater for kogte syntetiske prøver.



Figur 3.1 Procentvis forskel mellem resultater for kogte og ukogte syntetiske prøver plottet som funktion af koncentration af TP opnået for kogte syntetiske prøver.

I Figur 3.2 er den absolutefforskelse mellem resultaterne opnået for ukogte og kogte syntetiske prøver plottet mod resultater for kogte syntetiske prøver.



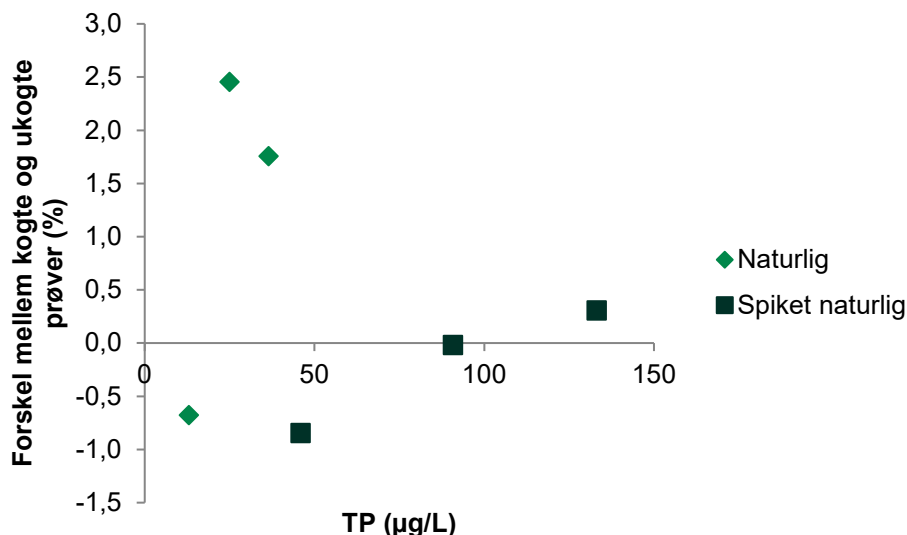
Figur 3.2 Absolut forskel mellem resultater for kogte og ukogte syntetiske prøver plottet som funktion af koncentration af TP opnået for kogte syntetiske prøver.

Det fremgår af Figur 3.1 og Figur 3.2, at forskellen på resultaterne for kogte og ukogte syntetiske prøver er både med positivt og negativt fortegn. Resultaterne for de kogte syntetiske prøver er i gennemsnit 1,0 % lavere end resultaterne for de ukogte syntetiske prøver.

Sammenligning af gennemsnittet af resultaterne for de ukogte og kogte syntetiske prøver viser, at resultaterne ikke er forskellige på 95 % konfidensniveau (Bilag 3).

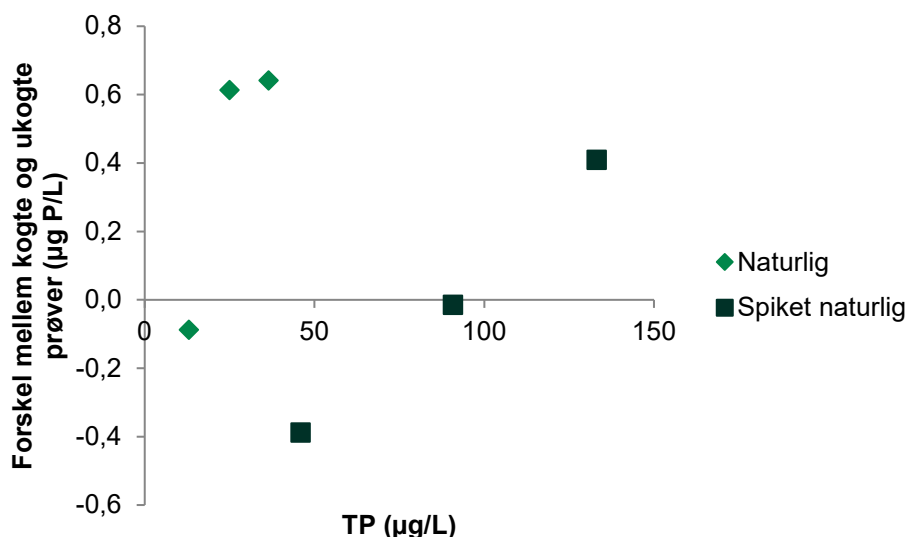
3.1.2 Naturlige prøver

I Figur 3.3 er den procentvise forskel mellem resultaterne opnået for ukogte og kogte naturlige prøver plottet mod resultater for kogte naturlige prøver.



Figur 3.3 Procentvis forskel mellem resultater for kogte og ukogte naturlige prøver plottet som funktion af koncentration af TP opnået for kogte naturlige prøver.

I Figur 3.4 er den absolutte forskel mellem resultaterne opnået for ukogte og kogte naturlige prøver plottet mod resultater for kogte naturlige prøver.



Figur 3.4 Absolut forskel mellem resultater for kogte og ukogte naturlige prøver plottet som funktion af koncentration af TP opnået for kogte naturlige prøver.

Det fremgår af Figur 3.3 og Figur 3.4Figur 3.1, at forskellen på resultaterne for kogte og ukogte naturlige prøver er både med positivt og negativt fortegn. Resultaterne for de kogte naturlige prøver er i gennemsnit 0,5 % højere end resultaterne for de ukogte naturlige prøver.

Sammenligning af gennemsnittet af resultaterne for de ukogte og kogte naturlige prøver viser, at resultaterne ikke er forskellige på 95 % konfidensniveau (Bilag 3).

3.2 Identifikation af testopløsninger med særlig stor forskel på kogte og ukogte prøver

Resultaterne for de ukogte og kogte prøver er sammenlignet for hver testopløsning for både syntetiske og naturlige prøve. Der er ingen prøver, hverken syntetiske eller naturlige, hvor der er signifikant forskellige resultater på, om de er ukogt og kogt. Databehandlingen er vist i Bilag 4.

3.3 Phosphor i havsalt

De syntetiske testopløsninger B0, C0 og D0 er ikke tilsat kaliumdihydrogenphosphat. Indholdet af TP i disse testopløsninger indikerer, at havsaltet, der er anvendt til fremstillingen, indeholder phosphor i en koncentration af ca. 0,40 µg P/g. I testopløsningerne svarer det til en baggrund på ca. 4 µg P/L i opløsningerne med en salinitet på 10 ‰, ca. 9 µg P/L i opløsningerne med en salinitet på 20 ‰ og ca. 17 µg/L i opløsningerne med en salinitet på 35 ‰.

3.4 Effekt af kogning

Analyseresultater for frit chlor i en prøve med en salinitet på 35 ‰ før og efter kogning ses i Bilag 2.6. Resultaterne viser, at der efter kogning er ca. 13 % af det oprindelige frie chlor tilbage.

4. Diskussion

I undersøgelsen er autoklavede prøver blevet kogt med det formål at fjerne klorgas, der er dannet ved autoklavering. Analyse af frit chlor i en prøve med 35 ‰ salinitet viser, at kogning i to minutter fører til, at indholdet af frit chlor reduceres til 13 % af indholdet før kogning. Den anvendte fremgangsmåde fører altså ikke til en fuldstændig fjernelse af klorgas, men det vurderes, at reduktionen er af en sådan størrelsesorden, at en evt. interferens fra klorgas vil kunne observeres ved at sammenholde TP-resultater for kogte og ikke-kogte prøver.

Sammenligning af resultater for TP i kogte og ukogte prøver viser, at der ikke er forskel på, om prøverne er kogt eller ej. Der er ikke identificeret prøver, hvor der er signifikant forskel på resultaterne af TP. I Figur 3.1 ses den største procentvise forskel på prøver med et indhold af TP på 10-20 µg/L. I absolutte tal er forskellen ca. 1 µg/L. Under 50 µg/L er den ekspanderede måleusikkerhed 10 µg/L. Forskellen på ca. 1 µg/L er således lavere end i /1/, hvor der blev fundet en forskel på ca. 2.5 µg/L.

Analysen af forskellige fortyndinger af en naturlig prøve med høj salinitet bekræfter observationen for de syntetiske testopløsninger. Der er ikke forskel på resultaterne afhængigt af, om de er kogt eller ej, og der er ikke identificeret prøver, hvor der er signifikant forskel på resultaterne af TP. Der er desuden overensstemmelse mellem TP-resultaterne for de ufortyndede prøver sammenlignet med prøver, der har været fortyndet hhv. 1,5 og 3 gange. Resultaterne for prøverne, der har været fortyndet 3 gange, er højere end resultaterne for den ufortyndede prøve, men forskellen i absolutte tal er minimal. Der vurderes derfor ikke at være en interferens i den naturlige prøve, som forsvinder ved fortynding.

Dette tyder på, at den klorgas, der dannes ved autoklavering af prøverne ikke interfererer på bestemmelsen af total phosphor, da problematikken er håndteret i DS/EN ISO 6878 og DS 292. I Koroleff (1983) /10/ anføres det, at frit klor bliver reduceret, når ascorbinsyre tilsættes før farvereagenserne, hvorved interferens fra frit klor elimineres. I DS/EN ISO 6878 og DS 292 tilsættes ascorbinsyre før farvereagenserne. Standarderne henviser til hhv. 2. og 1. udgave af Koroleff (1983). Fjernelse af klorgas, der ligger udover den beskrevne metode, fremgår ikke i DS/EN ISO 6878 eller DS 292. I DS/EN ISO 6878 er havvand nævnt i bilag A Interferences: "Variations in salinity have a negligible influence on colour intensity." I DS 292 omtales dannelsen af frit chlor i afsnit 1.2 Interferenser: "Ved oksidation af prøver med et højt chloridindhold, fx saltvand og brakvand, dannes frit chlor. Det ødelægges af ascorbinsyren ved farvefremkaldelsen."

5. Konklusion

Klorgas, der dannes under autoklaving af prøverne til bestemmelse af TP efter DS/EN ISO 6878, del 7 eller DS 292, interfererer ikke på bestemmelsen af TP

Litteratur

- /1/ Aarhus Universitet, Betydningen af oxidationsmetode for målinger af total kvælstof og total fosfor i marine prøver. Notat, 2018.
- /2/ DS/EN ISO 6878:2004 Vandundersøgelse - Bestemmelse af fosfor - Spektrometrisk metode med ammoniummolybdat
- /3/ DS 292:1985 Vandundersøgelse. Total phosphor. Fotometrisk metode
- /4/ DS/EN ISO 15681-2:2005 Vandundersøgelse - Bestemmelse af indholdet af ortofosfat og total fosfor ved flowanalyse (FIA og CFA) - Del 2: CFA-metoden
- /5/ Bekendtgørelse nr. 974 af 27. juni 2018 om kvalitetskrav til miljømålinger.
- /6/ Metodedatablad M011 Total phosphor i vand. V02C / 25.05.2011
- /7/ Bekendtgørelse nr. 1311 af 25. november 2015 om kvalitetskrav til miljømålinger
- /8/ Bekendtgørelse nr. 231 af 5. marts 2014 om kvalitetskrav til miljømålinger
- /9/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, Skal aktionsværdier bibeholdes i kvalitetsbekendtgørelsen? Notat, 2014.
- /10/ Koroleff, F: Determination of phosphorus i Grasshoff, K. et al: Methods of Seawater Analysis, Second, Revised and Extended Edition (1983)

Bilag 1. Prøvefremstilling

Bilag 1.1 Reagenser

Opløsning A 0 ‰ salinitet

Milli-Q vand

Opløsning B 10 ‰ salinitet

22,6 g sea salts fortyndes til 2 L med Milli-Q vand.

Opløsning C 20 ‰ salinitet

45,2 g sea salts fortyndes til 2 L med Milli-Q vand.

Opløsning D 35 ‰ salinitet

79,1 g sea salts fortyndes til 2 L med Milli-Q vand.

Phosphat-stamopløsning 50 mg P/L

0,2194 g kaliumdihydrogenphosphat (tørret i to timer ved 105 °C) opløses i 500 mL Milli-Q vand i en 1000 mL målekolbe. 10 mL H₂SO₄ tilsættes, hvorefter der tilsættes på til 1000 mL Milli-Q vand.

Bilag 1.2 Testopløsninger

Af Opløsning A til D fremstilles en række opløsninger med forskellige koncentrationer af phosphat. Blindværdier A0 kan ses i bilag 2.8

Til en af skemaet angivet kolbe tilsættes et lille volumen Milli-Q vand og et angivet volumen Phosphat stamopløsning, kolben fyldes dernæst til mærket med fortyndingsopløsning, hvilket vil sige enten opløsning A, B, C eller D.

Test-opløsning	Konc. P (µg P/L)	Total vol. (mL)	Volumen Phosphat-stamopl. (mL)	Volumen Milli-Q vand (mL)	Fortyndingsopløsning
A1	10	500	0,10	-	A
A2	50	250	0,25	-	A
A3	100	250	0,50	-	A
B0	0	150	0,00	0,30	B
B1	10	500	0,10	0,90	B
B2	50	250	0,25	0,25	B
B3	100	250	0,50	0,00	B
C0	0	150	0,00	0,30	C
C1	10	500	0,10	0,90	C
C2	50	250	0,25	0,25	C
C3	100	250	0,50	0,00	C
D0	0	150	0,00	0,30	D
D1	10	500	0,10	0,90	D
D2	50	250	0,25	0,25	D
D3	100	250	0,50	0,00	D

Bilag 1.3 Naturlige prøver

Der tages udgangspunkt i en naturlig prøve fra Ven stationsnummer 52, der har en salinitet på 31 ‰.

De naturlige prøver spikes med 100 µg P/L med QC RW2 batch VKI-10-5-0816 som angivet nedenfor.

Prøve	Volumen RW2 (mL)	Volumen Milli- Q vand (mL)	Total vol. (mL)
Spiket milliQ vand	2,5	497,5	500
Spiket naturlig	2,5		500

Bilag 2. Rådata

Bilag 2.1 Koncentration af total phosphor i syntetiske testopløsninger med salinitet på 0 ‰

Testopløsninger, der ender på -1 og -2, er analyseret for TP direkte efter autoklavering. Testopløsninger, der ender på -3 og -4, er kogt efter autoklavering og herefter analyseret for TP. Resultaterne er korrigeret for blindværdien A0.

Testopløsning	TP (µg/L)
A1-1	10,3
A1-2	10,6
A1-3	10,8
A1-4	10,1
A2-1	50,0
A2-2	49,7
A2-3	49,7
A2-4	49,7
A3-1	100
A3-2	100
A3-3	101
A3-4	101

Bilag 2.2 Koncentration af total phosphor i syntetiske testopløsninger med salinitet på ca. 10 ‰

Testopløsninger, der ender på -1 og -2, er analyseret for TP direkte efter autoklavering. Testopløsninger, der ender på -3 og -4, er kogt efter autoklavering og herefter analyseret for TP. Resultaterne er korrigeret for blindværdien A0.

Testopløsning	TP (µg/L)
B0-1	4,29
B0-2	4,12
B0-3	4,12
B0-4	4,29
B1-1	15,9
B1-2	15,7
B1-3	15,8
B1-4	13,6
B2-1	55,8
B2-2	55,3
B2-3	54,6
B2-4	55,2
B3-1	105
B3-2	105
B3-3	105
B3-4	105

Bilag 2.3 Koncentration af total phosphor i syntetiske testopløsninger med salinitet på ca. 20 ‰

Testopløsninger, der ender på -1 og -2, er analyseret for TP direkte efter autoklavering. Testopløsninger, der ender på -3 og -4, er kogt efter autoklavering og herefter analyseret for TP. Resultaterne er korrigeret for blindvædien A0.

Testopløsning	TP (µg/L)
C0-1	8,50
C0-2	11,3
C0-3	8,52
C0-4	9,02
C1-1	18,3
C1-2	18,5
C1-3	19,4
C1-4	19,5
C2-1	58,5
C2-2	58,6
C2-3	58,6
C2-4	58,5
C3-1	108
C3-2	108
C3-3	108
C3-4	109

C0-2 burde have været reanalyseret, men er ikke blevet det. Den reelle værdi er sandsynligvis mindre.

Bilag 2.4 Koncentration af total phosphor i syntetiske testopløsninger med salinitet på ca. 35 ‰

Testopløsninger, der ender på -1 og -2, er analyseret for TP direkte efter autoklavering. Testopløsninger, der ender på -3 og -4, er kogt efter autoklavering og herefter analyseret for TP. Resultaterne er korrigeret for blindvædien A0.

Testopløsning	TP (µg/L)
D0-1	16,9
D0-2	16,4
D0-3	16,4
D0-4	16,4
D1-1	26,4
D1-2	26,2
D1-3	26,5
D1-4	26,6
D2-1	64,8
D2-2	64,9
D2-3	64,8
D2-4	65,2
D3-1	114

Testopløsning	TP (µg/L)
D3-2	115
D3-3	115
D3-4	116

Bilag 2.5 Salinitet i syntetiske testopløsninger

Salinitet i testopløsning A, B, C og D bestemt iht. DS/EN 27888:2003.

Opløsning	Salinitet (‰)
A	0
B	10,1
C	20,5
D	34,5

Bilag 2.6 Indhold af frit chlor

Frit chlor i en syntetisk testopløsning med 35 ‰ salinitet før og efter kogning i to minutter.

Ukogt prøve	Kogt prøve
0,288 mg/L	0,040 mg/L
0,301 mg/L	0,036 mg/L

Bilag 2.7 Koncentration af total phosphor i naturlig prøve

Prøver, der ender på -1 og -2, er analyseret for TP direkte efter autoklavering. Prøver, der ender på -3 og -4, er kogt efter autoklavering og herefter analyseret for TP. Resultaterne er korrigeret for blindvædien A0.

Prøve	TP (µg/L), uden fortyndingsfaktor	TP (µg/L), med fortyndingsfaktor
Naturlig-1	36,2	-
Naturlig-2	35,5	-
Naturlig-3	36,6	-
Naturlig-4	36,4	-
Naturlig*1,5-1	24,1	36,2
Naturlig*1,5-2	24,6	36,9
Naturlig*1,5-3	24,8	36,7
Naturlig*1,5-4	25,2	37,5
Naturlig*3-1	12,9	38,7
Naturlig*3-2	13,2	39,7
Naturlig*3-3	12,9	38,7
Naturlig*3-4	13,1	39,2

Bilag 2.8 Koncentration af total phosphor i naturlig prøve

Prøver, der ender på -1 og -2, er analyseret for TP direkte efter autoklavering. Prøver, der ender på -3 og -4, er kogt efter autoklavering og herefter analyseret for TP.

Prøve	TP (µg/L), uden fortyndingsfaktor	TP (µg/L), med fortyndingsfaktor
MilliQ vand-1	0,09	-
MilliQ vand-2	0	-
MilliQ vand-3	0,09	-

Prøve	TP (µg/L), uden fortyndingsfaktor	TP (µg/L), med fortyndingsfaktor
MilliQ vand-4	0,09	-
Spiket milliQ vand-1	99,7	-
Spiket milliQ vand-2	99,5	-
Spiket milliQ vand-3	99,4	-
Spiket milliQ vand-4	99,0	-
Spiket naturlig-1	133	-
Spiket naturlig-2	132	-
Spiket naturlig-3	133	-
Spiket naturlig-4	133	-
Spiket naturlig*1,5-1	90,7	136
Spiket naturlig*1,5-2	90,9	136
Spiket naturlig*1,5-3	91,1	137
Spiket naturlig*1,5-4	90,4	136
Spiket naturlig*3-1	46,2	139
Spiket naturlig*3-2	46,4	139
Spiket naturlig*3-3	45,7	137
Spiket naturlig*3-4	46,0	138

Bilag 3. Databehandling, parret t-test

Bilag 3.1 Generel forskel mellem resultater for total phosphor (TP) for kogte og ukogte syntetiske prøver

Gennemsnittet af dobbeltbestemmelser er anvendt i databehandlingen.

Test-opløsning	TP (µg/L), kogt	TP (µg/L), ukogt	differens	diff-Xdiff	Kvadrat	Differens ifht. kogt (%)
A1	10,4	10,4	0,02	0,019380	0,000375592	0,2
A2	49,7	49,9	-0,18	-0,178280	0,031783642	-0,4
A3	101	100	0,5	0,473863	0,224545848	0,5
B0	4,21	4,21	-0,002	0,001079	1,16495E-06	0,0
B1	14,7	15,8	-1,07	-1,066518	1,137459827	-7,3
B2	54,9	55,6	-0,66	-0,655716	0,429963032	-1,2
B3	105	105	-0,1	-0,105387	0,011106404	-0,1
C0	8,77	9,90	-1,132	-1,129143	1,274964077	-12,9
C1	19,5	18,4	1,06	1,064515	1,133191308	5,5
C2	58,6	58,6	0,00	0,005960	3,55259E-05	0,0
C3	109	108	0,3	0,324692	0,10542471	0,3
D0	16,4	16,7	-0,26	-0,260637	0,067931731	-1,6
D1	26,6	26,3	0,28	0,278777	0,077716837	1,0
D2	65,0	64,9	0,11	0,117671	0,013846385	0,2
D3	115	114	1,1	1,109743	1,231529933	1,0
						Gns. -1,0
n					15	stdev 4,1
<u>Xdiff</u>					-0,002825	
S diff					0,640305508	
t					0,017087691	
fg					14	
T-tabel, 0,05 (95 % konfidens) (alfa=97,5, one tail, fg =n-1)					2,145	
Er der signifikant forskel på kogt og ukogt?					Nej	

Bilag 3.2 Generel forskel mellem resultater for total phosphor (TP) med og uden kogning for syntetiske prøver, hvor der ikke er tilsat kaliumdihydrogenphosphat

Gennemsnittet af dobbeltbestemmelser er anvendt i databehandlingen.

Test-opløsning	TP (µg/L), kogt	TP (µg/L), ukogt	differens	diff- \bar{X} diff	Kvadrat	Differens ifht. kogt (%)
B0	4,21	4,21	-0,002	0,463980	0,215277097	0,0
C0	8,77	9,90	-1,132	-0,666243	0,443879427	-12,9
D0	16,4	16,7	-0,26	0,202263	0,040910378	-1,6
						Gns. -4,9
n					3	stdev 7,0
\bar{X} diff					-0,465725	
S diff					0,591636249	
t					1,363439044	
fg					2	
T-tabel, 0,05 (95 % konfidens) (alfa=97,5, one tail, fg =n-1)					4,303	
Er der signifikant forskel på kogt og ukogt?					Nej	

Bilag 3.3 Generel forskel mellem resultater for total phosphor (TP) for kogte og ukogte syntetiske prøver ved en koncentration af TP på ca. 10 µg/L

Gennemsnittet af dobbeltbestemmelser er anvendt i databehandlingen.

Test-opløsning	TP (µg/L), kogt	TP (µg/L), ukogt	differens	diff-Xdiff	Kvadrat	Differens ifht. kogt (%)		
A1	10,4	10,4	0,02	-0,054658	0,002987546	0,2		
B1	14,7	15,8	-1,07	-1,140556	1,300868577	-7,3		
C1	19,5	18,4	1,06	0,990476	0,981042602	5,5		
D1	26,6	26,3	0,28	0,204739	0,041917958	1,0		
						Gns.	-0,2	
n						4	stdev	5,3
Xdiff						0,071214		
S diff						0,880684711		
t						0,161723254		
fg						3		
T-tabel, 0,05 (95 % konfidens) (alfa=97,5, one tail, fg =n-1)						3,182		
Er der signifikant forskel på kogt og ukogt?					Nej			

Bilag 3.4 Generel forskel mellem resultater for total phosphor (TP) for kogte og ukogte syntetiske prøver ved en koncentration af TP på ca. 50 µg/L

Gennemsnittet af dobbeltbestemmelser er anvendt i databehandlingen.

Test-opløsning	TP (µg/L), kogt	TP (µg/L), ukogt	differens	diff-Xdiff	Kvadrat	Differens ifht. kogt (%)
A2	49,7	49,9	-0,18	-0,000689	4,74161E-07	-0,4
B2	54,9	55,6	-0,66	-0,478125	0,228603119	-1,2
C2	58,6	58,6	0,00	0,183551	0,03369113	0,0
D2	65,0	64,9	0,11	0,295262	0,087179495	0,2
						Gns. -0,3
n					4	stdev 0,6
<u>Xdiff</u>					-0,180416	
S diff					0,341308374	
t					1,057203018	
fg					3	
T-tabel, 0,05 (95 % konfidens) (alfa=97,5, one tail, fg =n-1)					3,182	
Er der signifikant forskel på kogt og ukogt?					Nej	

Bilag 3.5 Generel forskel mellem resultater for total phosphor (TP) for kogte og ukogte syntetiske prøver ved en koncentration af TP på ca. 100 µg/L

Gennemsnittet af dobbeltbestemmelser er anvendt i databehandlingen.

Test-opløsning	TP (µg/L), kogt	TP (µg/L), ukogt	differens	diff-Xdiff	Kvadrat	Differens ifht. kogt (%)
A3	101	100	0,5	0,023135	0,000535229	0,5
B3	105	105	-0,1	-0,556115	0,30926344	-0,1
C3	109	108	0,3	-0,126036	0,015885061	0,3
D3	115	114	1,1	0,659016	0,434301453	1,0
						Gns. 0,4
n					4	stdev 0,4
<u>Xdiff</u>					0,447903	
S diff					0,503317389	
t					1,779801901	
fg					3	
T-tabel, 0,05 (95 % konfidens) (alfa=97,5, one tail, fg =n-1)					3,182	
Er der signifikant forskel på kogt og ukogt?					Nej	

Bilag 3.6 Generel forskel mellem resultater for total phosphor (TP) for kogte og ukogte naturlige prøver

Gennemsnittet af dobbeltbestemmelser er anvendt i databehandlingen.

Test-opløsning	TP (µg/L), kogt	TP (µg/L), ukogt	differens	diff-Xdiff	Kvadrat	Differens ifht. kogt (%)	
Naturlig	36,49	35,85	0,64	0,415326	0,172495566	1,8	
Naturlig*1,5	37,11	36,55	0,56	0,334658	0,11199616	1,5	
Naturlig*3	38,95	39,18	-0,23	-0,459258	0,210918017	-0,6	
Spiket naturlig	133,1	132,7	0,41	0,182854	0,033435407	0,3	
Spiket naturlig*1,5	136,2	136,2	-0,02	-0,247471	0,061242036	0,0	
Spiket naturlig*3	138,8	138,8	0,00	-0,226108	0,051124936	0,0	
						Gns. 0,5	
n						6	stdev 0,9
Xdiff						0,226108	
S diff						0,358109515	
t						1,546593407	
fg						5	
T-tabel, 0,05 (95 % konfidens) (alfa=97,5, one tail, fg =n-1)						2,571	
Er der signifikant forskel på kogt og ukogt?					Nej		

Bilag 4. Databehandling, DS/ISO 5725-6

Bilag 4.1 Identifikation af syntetiske prøver med acceptabel forskel på resultater for total phosphor (TP) opnået med og uden kogning ved DS/EN ISO 6878

Gennemsnittet af dobbeltbestemmelser er anvendt i databehandlingen.

Test-opløsning	CV _{T max} (%)	s _{T max} (µg/L)	TP (µg/L), ukogt	TP (µg/L), kogt	Gns.	x1-x2	2,8·CV _{T max} · Gns./100	2,8·s _{T max}	YES/NO ¹⁾
A1	5,6	2,8	10,4	10,4	10,4	0,0		7,8	YES
A2	5,6	2,8	49,9	49,7	49,8	0,2		7,8	YES
A3	5,6	2,8	100	101	101	0,5	15,8		YES
B0	5,6	2,8	4,21	4,21	4,21	0,0		7,8	YES
B1	5,6	2,8	15,8	14,7	15,2	1,1		7,8	YES
B2	5,6	2,8	55,6	54,9	55,2	0,7	8,7		YES
B3	5,6	2,8	105	105	105	0,1	16,5		YES
C0	5,6	2,8	9,90	8,77	9,34	1,1		7,8	YES
C1	5,6	2,8	18,4	19,5	18,9	1,1		7,8	YES
C2	5,6	2,8	58,6	58,6	58,6	0,0	9,2		YES
C3	5,6	2,8	108	109	108	0,3	17,0		YES
D0	5,6	2,8	16,7	16,4	16,5	0,3		7,8	YES
D1	5,6	2,8	26,3	26,6	26,4	0,3		7,8	YES
D2	5,6	2,8	64,9	65,0	64,9	0,1	10,2		YES
D3	5,6	2,8	114	115	115	1,1	18,0		YES

¹⁾ "YES" i 10. kolonne betyder, at der ikke er signifikant forskel på resultaterne. "NO" i 10. kolonne betyder, at resultaterne er signifikant forskellige.

Bilag 4.2 Identifikation af syntetiske prøver med acceptabel forskel på dobbeltbestemmelser (-1 og -2) af total phosphor (TP) uden kogning ved DS/EN ISO 6878

Test-opløsning	CV _{T max} (%)	s _{T max} (µg/L)	TP (µg/L),		Gns.	x1-x2	2,8·CV _{T max} · Gns./100	2,8·s _{T max}	YES/NO ^{*)}
			-1	-2					
A1	5,6	2,8	10,3	10,6	10,4	0,4		7,8	YES
A2	5,6	2,8	50,0	49,7	49,9	0,4		7,8	YES
A3	5,6	2,8	100	100	100	0,0	15,7		YES
B0	5,6	2,8	4,3	4,1	4,21	0,2		7,8	YES
B1	5,6	2,8	15,9	15,7	15,8	0,2		7,8	YES
B2	5,6	2,8	55,8	55,3	55,6	0,5	8,7		YES
B3	5,6	2,8	105	105	105	0,0	16,5		YES
C0	5,6	2,8	8,5	11,3	9,90	2,8		7,8	YES
C1	5,6	2,8	18,3	18,5	18,4	0,2		7,8	YES
C2	5,6	2,8	58,5	58,6	58,6	0,2	9,2		YES
C3	5,6	2,8	108	108	108	0,0	17,0		YES
D0	5,6	2,8	16,9	16,4	16,7	0,5		7,8	YES
D1	5,6	2,8	26,4	26,2	26,3	0,2		7,8	YES
D2	5,6	2,8	64,8	64,9	64,9	0,2	10,2		YES
D3	5,6	2,8	114	115	114	0,5	17,9		YES

^{*)} "YES" i 10. kolonne betyder, at der ikke er signifikant forskel på resultaterne. "NO" i 10. kolonne betyder, at resultaterne er signifikant forskellige.

Bilag 4.3 Identifikation af syntetiske prøver med acceptabel forskel på dobbeltbestemmelser (-3 og -4) af total phosphor (TP) på kogte prøver ved DS/EN ISO 6878

Test-opløsning	CV _{T max} (%)	s _{T max} (µg/L)	TP (µg/L),		Gns.	x1-x2	2,8·CV _{T max} · Gns./100	2,8·s _{T max}	YES/NO ^{*)}
			-3	-4					
A1	5,6	2,8	10,8	10,1	10,4	0,7		7,8	YES
A2	5,6	2,8	49,7	49,7	49,7	0,1		7,8	YES
A3	5,6	2,8	101	101	101	0,6	15,8		YES
B0	5,6	2,8	4,12	4,29	4,21	0,2		7,8	YES
B1	5,6	2,8	15,8	13,6	14,7	2,3		7,8	YES
B2	5,6	2,8	54,6	55,2	54,9	0,6	8,6		YES
B3	5,6	2,8	105	105	105	0,2	16,5		YES
C0	5,6	2,8	8,5	9,0	8,77	0,5		7,8	YES
C1	5,6	2,8	19,4	19,5	19,5	0,1		7,8	YES
C2	5,6	2,8	58,6	58,5	58,6	0,1	9,2		YES
C3	5,6	2,8	108	109	109	0,2	17,0		YES
D0	5,6	2,8	16,4	16,4	16,4	0,0		7,8	YES
D1	5,6	2,8	26,5	26,6	26,6	0,0		7,8	YES
D2	5,6	2,8	64,8	65,2	65,0	0,4	10,2		YES
D3	5,6	2,8	115	116	115	0,8	18,1		YES

^{*)} "YES" i 10. kolonne betyder, at der ikke er signifikant forskel på resultaterne. "NO" i 10. kolonne betyder, at resultaterne er signifikant forskellige.

Bilag 4.4 Identifikation af naturlige prøver med acceptabel forskel på resultater for total phosphor (TP) opnået med og uden kogning ved DS/EN ISO 6878

Gennemsnittet af dobbeltbestemmelser er anvendt i databehandlingen.

Test-opløsning	CV _{T max} (%)	S _{T max} (µg/L)	TP (µg/L), ukogt	TP (µg/L), kogt	Gns.	x1-x2	2,8·CV _{T max} · Gns./100	2,8·S _{T max}	YES/NO ^{*)}
Naturlig	5,6	2,8	35,85	36,49	36,2	0,6		7,8	YES
Naturlig*1,5	5,6	2,8	36,55	37,11	36,8	0,6		7,8	YES
Naturlig*3	5,6	2,8	39,18	38,95	39	0,2		7,8	YES
Spiket			132,7	133,1	132,91	0,4	20,8		YES
naturlig	5,6	2,8							
Spiket			136,2	136,2	136,2	0,0	21,4		YES
naturlig*1,5	5,6	2,8							
Spiket			138,8	138,8	138,8	0,0	21,8		YES
naturlig*3	5,6	2,8							

^{*)} "YES" i 10. kolonne betyder, at der ikke er signifikant forskel på resultaterne. "NO" i 10. kolonne betyder, at resultaterne er signifikant forskellige.

Bilag 4.5 Identifikation af naturlige prøver med acceptabel forskel på dobbeltbestemmelser (-1 og -2) af total phosphor (TP) uden kogning ved DS/EN ISO 6878

Gennemsnittet af dobbeltbestemmelser er anvendt i databehandlingen.

Test-opløsning	CV _{T max} (%)	S _{T max} (µg/L)	TP (µg/L), -1	TP (µg/L), -2	Gns.	x1-x2	2,8·CV _{T max} · Gns./100	2,8·S _{T max}	YES/NO ^{*)}
Naturlig	5,6	2,8	36,2	35,5	35,85	0,7		7,8	YES
Naturlig*1,5	5,6	2,8	36,2	36,9	36,55	0,8		7,8	YES
Naturlig*3	5,6	2,8	38,7	39,7	39,18	1,1		7,8	YES
Spiket									
naturlig	5,6	2,8	133	132	132,7	0,9	20,8		YES
Spiket									
naturlig*1,5	5,6	2,8	136	136	136,2	0,3	21,4		YES
Spiket									
naturlig*3	5,6	2,8	139	139	138,8	0,5	21,8		YES

^{*)} "YES" i 10. kolonne betyder, at der ikke er signifikant forskel på resultaterne. "NO" i 10. kolonne betyder, at resultaterne er signifikant forskellige.

Bilag 4.6 Identifikation af naturlige prøver med acceptabel forskel på dobbeltbestemmelser (-3 og -4) af total phosphor (TP) på kogte prøver ved DS/EN ISO 6878

Gennemsnittet af dobbeltbestemmelser er anvendt i databehandlingen.

Test-opløsning	$CV_{T \max}$ (%)	$s_{T \max}$ ($\mu\text{g/L}$)	TP ($\mu\text{g/L}$), -3	TP ($\mu\text{g/L}$), -4	Gns.	x1-x2	$2,8 \cdot CV_{T \max} \cdot$ Gns./100	$2,8 \cdot$ $s_{T \max}$	YES/NO ^{*)}
Naturlig	5,6	2,8	36,6	36,4	36,5	0,2		7,8	YES
Naturlig*1,5	5,6	2,8	36,7	37,5	37,1	0,7		7,8	YES
Naturlig*3	5,6	2,8	38,7	39,2	39	0,5		7,8	YES
Spiket naturlig	5,6	2,8	133	133	133,11	0,4	20,9		YES
Spiket naturlig*1,5	5,6	2,8	137	136	136,2	1,0	21,4		YES
Spiket naturlig*3	5,6	2,8	139	139	138,8	0,5	21,8		YES

^{*)} "YES" i 10. kolonne betyder, at der ikke er signifikant forskel på resultaterne. "NO" i 10. kolonne betyder, at resultaterne er signifikant forskellige.

Måling af total fosfor i marine prøver. Undersøgelse af mulig interferens fra klorgas ved autoklaveoplukning

Referencelaboratoriet har gennemført en undersøgelse af, om klorgas interferer på bestemmelse af total phosphor efter DS/EN ISO 6878, del 7 eller DS 292. Resultaterne viser, at klorgas ikke interferer.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk