

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Rikke Mikkelsen

Dato: 19. januar 2022

QA: Jes Leisgaard Poulsen

Emne: Analysekvalitet for total nitrogen (N) i spildevand

Problemstilling

Resultaterne fra Referencelaboratoriets erfaringsopsamling fra præstationsprøvnings udført i 2019 /1/ (herefter Erfaringsopsamling 2019) viser, at de krævede metoder til analyse af total nitrogen ikke opfylder det opstillede kriterium for vurderingen af måleusikkerhed for spildevand. Dette er forskelligt fra erfaringsopsamlingen fra præstationsprøvnings udført i perioden 2009 til 2013 /2/, hvor de krævede metoder overholdt kravet til usikkerhed.

Baggrund

Der er metodekrav og analysekrav for total nitrogen i spildevand anført i Analysekvalitetsbekendtgørelsen /3/. Kravene er vist i nedenstående tabel.

	Enhed	LD	U_{abs}	U_{rel}	Metode	skel*
Urenset spildevand	mg/L	1,5	5	15 %	M010	33
Renset spildevand	mg/L	0,05	0,1	15 %	M010	0,68

*Den statistiske grænse mellem højt og lavt niveau beregnet ud fra U_{abs} og U_{rel} .

Referencelaboratoriet har udført en erfaringsopsamling fra præstationsprøvnings udført på spildevand i perioden 2014-18 /1/. Præstationsprøvningserne er syntetisk og naturligt spildevand (både rensed og urensed spildevand).

Metodedatabladet M010 – Total nitrogen i vand /4/ har følgende tekst under Målemetode(r).

Oplukning vha. autoklave efter DS/EN ISO 11905-1:1998 (evt. DS 221:1975, ophævet som DS) og bestemmelse af den dannede nitrat, f.eks. ved automatiseret bestemmelse. Laboratoriet skal sikre, at det kan anvende metoden med mindst den analysekvalitet (måleområde og øvrige kvalitetsparametre), der er nødvendig til det ønskede formål.

Analysekvalitet

I nedenstående tabel ses analysekvaliteten for total nitrogen fra Erfaringsopsamling 2019 for de i M010 foreskrevne metoder.

Total nitrogen, mg/l								
Prøvetype	Metode		p	q	μ	G	CV _R	df
syntetisk		alle år	14	0	3-8	99,5%	2,9%	11
afløb	DS 221	alle år	22	0	3-7	100,8%	6,5%	17
tilløb		alle år	20	0	34-59	97,8%	10,9%	18
alle prøvetyper		alle år	56	0	3-59	99,4%	8,0%	46
syntetisk		alle år	5	0	3-8	99,9%	4,8%	2
afløb	DS 221, cadmiumreduktion	alle år	7	0	3-5	102,8%	6,4%	4
tilløb		alle år	8	0	34-59	100,1%	8,1%	6
alle prøvetyper		alle år	20	0	3-59	101,0%	7,1%	12
syntetisk		alle år	9	0	3-8	99,4%	2,6%	6
afløb	DS 221, UV- spektrometri	alle år	15	0	3-7	99,9%	6,3%	10
tilløb		alle år	12	0	34-59	96,2%	11,3%	10
alle prøvetyper		alle år	36	0	3-59	98,5%	8,2%	26
syntetisk		alle år	14	0	3-8	98,8%	5,3%	11
afløb	ISO 11905-1	alle år	30	0	3-7	101,3%	8,7%	25
tilløb		alle år	11	0	34-59	99,0%	8,1%	9
alle prøvetyper		alle år	55	0	3-59	100,2%	7,9%	45
syntetisk		alle år	28	0	3-8	99,2%	4,1%	25
afløb	Godkendte metoder	alle år	52	0	3-7	101,1%	7,7%	47
tilløb		alle år	31	0	34-59	98,2%	9,8%	29
alle prøvetyper		alle år	111	0	3-59	99,8%	7,7%	101

Kravet til standardafvigelse for reproducerbarhed i Erfaringsopsamling 2019 er 7,5 %. Det ses, at standardafvigelsen for reproducerbarhed er acceptabel for syntetiske prøver, men ikke for naturlige prøver. De naturlige prøver er forbehandlet på en sådan måde, at standardafvigelsen for reproducerbarhed i meget lille grad forventes at stamme fra inhomogen prøveudtagelse.

I ISO 11905:1997 /5/ Annex B findes en tabel med genfindning for 15 forskellige nitrogenholdige forbindelser. Genfindingen og størrelsen på genfindingsintervallet variere afhængig af forbindelsernes kompleksitet. Fx har 3 mg N/l pyridine en genfinding på 96-97 %, mens 3 mg N/l adenosine triphosphate har en genfinding på 75-94 %.

Da der er større eller mindre intervalbredde for de undersøgt nitrogenholdige forbindelser er det muligt at en del af standardafvigelsen for reproducerbarhed stammer fra mindre god genfinding af komplekse forbindelser, hvor standardmetoden ISO 11905:1997 tillader afvigelse fra 100 %.

Metodekrav

Der er tidligere lavet en undersøgelse af "Biokemisk oxygenforbrug og total nitrogen; Mulighed for anvendelse af analysekits" /6/. Det er undersøgt, om de tre producenter af testkit, der anvendes i præstationsprøvningerne har testkit med måleområde ned til detektionsgrænsen for rensset spildevand. Det blev fundet, at dette ikke var tilfældet.

En række producenter er undersøgt, for at se, om der findes testkit, der går ned til detektionsgrænsen for rensset spildevand. Generelt ligger standardafvigelsen for reproducerbarhed højere end for de godkendte metoder. Vurderingen fra "Biokemisk oxygenforbrug og total nitrogen; Mulighed for anvendelse af analysekits" – at der ikke kan åbnes op for testkit som anvendt målemetode kan dermed bekræftes.

Løsning

Der findes ikke miljøkvalitetskrav eller generelle krav i bekendtgørelse eller direktiver, der kan vise behov for en bestemt analysekvalitet. Det er Referencelaboratoriets anbefaling at øge U_{rel} for Renset og Urenset spildevand til 20 %.

Forskel fra i dag

U_{rel} for Renset og Urenset spildevand ændres fra 15 % til 20 %.

Referencer

- /1/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger: Metoder til spildevandsparametre. Erfaringsopsamling fra ekstern kvalitetskontrol, Udkast 2019
- /2/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger: Metoder til spildevandsparametre. Erfaringsopsamling fra ekstern kvalitetskontrol, 2014
- /3/ Miljøministeriet: Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, BEK nr 2362 af 26/11/2021
- /4/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger: M010 Total nitrogen i vand, V04 2018
- /5/ DS/EN ISO 11905-1:1998. Vandundersøgelse. Nitrogen. Del 1: Oxiderende oplukning med peroxodisulfat.
- /6/ Styrelsen for Vand- og Naturforvaltnings Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger: Biokemisk oxygenforbrug og total nitrogen; Mulighed for anvendelse af analysekits, Okt. 2016