

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Mette Østergaard Filsø

Dato: 16-12-2025

QA: Peter Rerup

Emne: TN i spildevand: Opfølgning på erfaringsopsamling

Problemstilling

I 2021 udgav Referencelaboratoriet rapporten: "Metoder til spildevandsparametre – Erfaringsopsamling fra ekstern kvalitetskontrol" /1/. I denne rapport blev det konkluderet, at analysekvaliteten for total nitrogen ikke levede op til kravene i Analyse kvalitetsbekendtgørelsen /2/. Rapporten anbefalede, at kravene til analysen blev revurderet. Rapporten blev i 2022 efterfulgt af et notat /3/, hvor Referencelaboratoriet anbefalede at hæve kravet til den relative usikkerhed, U_{rel} , til 20%. Men siden analysen er af stor vigtighed for monitorering af vandmiljøet, blev usikkerheden på 15% besluttet fastholdt af Miljøstyrelsen.

Dette notat undersøger, om der har været en udvikling i den udførte analysekvalitet hos de danske laboratorier, eller om der stadig er behov for en justering af analysekvalitetskravene.

Baggrund

De aktuelle analysekvalitetskrav for total nitrogen i spildevand er givet i Tabel 1 nedenfor.

Tabel 1: Analyse kvalitetskrav for total nitrogen i spildevand, Analyse kvalitetsbekendtgørelsens bilag 1.7.

Matrice	Enhed	Krav til analysekvalitet			
		LD	U abs	U rel	Metode
Urenset spildevand	mg/L	1,5	5	15%	M010
Renset spildevand	mg/L	0,05	0,1	15%	M010

Metodedatablad M010 /16/ stiller metodekrav til oplukning af prøven, som skal foregå efter DS/EN ISO 11905-1:1998 eller DS 221:1975. Der er metodefrihed til analyse af den dannede nitrat.

Datamateriale

Referencelaboratoriets rapport fra 2021 var en opsamling af præstationsprøvningsdata fra udbyderen Eurofins Miljø A/S fra perioden 2014-2018 /17/. Rapporten undersøgte de delta-gende laboratoriers performance, grupperet efter den anvendte metode.

Tabel 2 angiver de præstationsprøvnninger, der præsenteres i dette notat:

Tabel 2: Præstationsprøvnings, der danner datagrundlaget i dette notat /17/.

Navn	År	Prøvetype	Reference
SPIL-2	2019	Tilløbsvand	/4/
	2021		/5/
	2023		/6/
SPIL-2	2020	Syntetisk (afløbsniveau)	/7/
	2022		/8/
	2024		/9/
SPIL-4	2019	Afløbsvand	/10/
	2020		/11/
	2021		/12/
	2022		/13/
	2023		/14/
	2024		/15/

Databehandling

Databehandling foregår efter de samme principper som brugt i rapporten fra 2021. På denne måde opnås den bedste sammenlignelighed. Data grupperes efter analysemetode, og varianskoefficienten for reproducerbarhed CV_R beregnes for hvert år ud fra bl.a. spredningen inden for serien (laboratoriernes afrapporterede dobbeltbestemmelser) og spredningen mellem serierne. Ligeledes beregnes den samlede genfindning G ud fra laboratoriernes samlede middelværdi x og den opgivne nominelle værdi μ .

Som udgangspunkt medtages alle målinger i beregningerne uden anvendelse af statistiske outliertests. Dog udelukkes åbenlyst fejlagtige resultater efter følgende kriterier: resultaterne fra et laboratorium afviger betydeligt fra flertallet af laboratorier, der anvender den pågældende metode, eller forskellen mellem laboratoriets to målinger er stærkt afvigende. Udelukkelse foretages med stor forsigtighed, og antallet af udelukkede resultater (q) registreres.

Beregning af vægtede gennemsnit over flere år/metoder foretages således:

- Genfindingen G vægtes i forhold til antallet af ikke-udelukkede laboratorier p .
- Varianskoefficienten CV_R vægtes i forhold til antallet af frihedsgrader df .

Resultaterne er præsenteret i denne rapports Bilag 1.

Vurdering af resultaterne

Metodernes performance vurderes ud fra kravet til den ekspanderede usikkerhed U_{rel} . Da sammenhængen mellem U_{rel} og CV_R er en faktor 2, er analysekvalitetskravet til CV_R 7,5%.

Der er ikke specifikke krav til genfinding, men denne bør dog ikke afvige væsentligt fra 100%, når det vurderes på slutresultatet af en måling. Genfindingen er derfor vurderet i forhold til om den afviger signifikant fra 100% ved at sammenligne differensen mellem genfinding og 100% med usikkerheden på differensen ved en students t-test med signifikansniveau = 0,05.

Løsning

En opsummering af data fra Bilag 1, Tabel 4, der vil blive brugt i den statistiske sammenligning, er givet i Tabel 3 herunder. Metoder, der har været anvendt af mindre end 20 laboratorier er ikke medtaget, da det statistiske grundlag vurderes for usikkert. Disse er dog stadig angivet i Tabel 4.

Tabel 3: Data fra præstationsprøverne angivet i Tabel 2. Se bilag 1 for forklaring af anvendte forkortelser. Linje 1+3 præsenterer data for metoder, som er godkendt i Analyse kvalitetsbekendtgørelsen. Linje 2 fokuserer på den delmængde af DS 221, der er analyseret med UV-spektrometri. Linje 4 samler begge godkendte metoder DS 221 og ISO 11905-1.

Prøvetype	Metode	p	q	μ	G	CV _R	df
alle prøvetyper	DS 221	52	0	3,5-64	98,4%	5,1%	40
	DS 221, UV-spektrometri	34	0	3,5-64	98,5%	4,5%	22
	ISO 11905-1	36	0	3,5-64	102,4%	6,8%	24
	Godkendte metoder samlet: DS 221 + ISO 11905-1	88	0	3,5-64	100,2%	6,5%	76
	EN 12260	100	0	3,5-64	94,3%	9,5%	88
	Hach APC 138 + LCK 138 + LCK 138, Ht	212	2	3,5-64	100,0%	9,1%	200
	Hach LCK 238 + LCK 238, Ht	23	0	3,5-64	103,2%	5,2%	13
	Hach APC 338 + LCK 338 + LCK 338, Ht	55	1	3,5-64	102,6%	11,3%	48

I rapporten for 2021 var det kun EN 12260 og "DS221, cadmiumreduktion", som overholdt kravet til CV_R på 7,5%. Det ses, at analysekvaliteten på flere af metoderne er forbedret og, at begge de i Analyse kvalitetsbekendtgørelsen godkendte metoder (DS 221 og ISO 11905-1) nu overholder kravet.

Metoden EN 12260 samt grupperne "Hach APC 138 + LCK 138 + LCK 138, Ht" og "Hach APC 338 + LCK 338 + LCK 338, Ht" overholder dog ikke kravet. I gruppen af 138-kits viser Tabel 4 fra Bilag 1, at LCK 138 overholder kravet, mens APC 138 og LCK 138, Ht begge har overskridelser. I gruppen af 338-kits ses udfordringer for alle 3 kits, hvor kun LCK 338, Ht når ned på kravet på 7,5%,

Værdier for t-testen er givet i Tabel 5 i Bilag 1. Genfindingen vurderes at være overholdt for alle metoder og grupper nævnt i Tabel 3, bortset for metoden EN 12260. Genfindingen for denne metode ligger på 87,8% for syntetiske prøver, 91,7% for afløb og 106,0% for tilløb. Der er altså ikke en gennemgående bias på metoden, men det er tydeligt ud fra disse data, at denne metode har udfordringer med spildevandsmatricen. Da metoden ikke er en del af M010, vil der ikke blive gået mere i dybden med dette.

Høring

Nærværende notat har været i høring hos Referencelaboratoriets følgegruppe, Overvågningens Laboratoriegruppe, MST MFS og punktkilder, MST Vandforsyning, MST Erhverv, fagdatacenter for punktkilder, fagdatacenter for stofudvaskning fra dyrkede arealer, de danske analyselaboratorier, GEUS og Eurolab.

Der spørges ind til, om det ses, at nogle metoder er bedre til at overholde kravet til U_{rel} end andre og om kravet eventuelt kunne skærpes yderligere. Ud fra de overordnede data angivet i Tabel 3 ses, at analyse efter DS 221 giver anledning til en lidt lavere CV_R-værdi end analyse efter ISO 11905-1. CV_R-værdien varierer dog fra år til år, og der er derfor ikke en tydelig forskel i analysekvaliteten (se Bilag 1, Tabel 4). Det er derfor ikke oplagt ud fra de præsenterede værdier at skærpe kravet til U_{rel}. Eksempelvis vil et krav på U_{rel} = 10% (CV_R = 5,0%) give udfordringer for samtlige godkendte metoder afhængig af året.

Referencelaboratoriet vurderer ud fra det tilgængelige data, at en U_{rel} på 15% er den lavest opnåelige usikkerhed på nuværende tidspunkt.

Forskel fra i dag

Erfaringsopsamlingen fra 2019-2024 viser, at laboratorierne er blevet bedre til at opretholde kvaliteten på de metoder, som er godkendte i metodedatablad M010. For alle godkendte metoder overholdes kravet til U_{rel} på 15%. Det er dermed Referencelaboratoriets vurdering, at kravene i Analyse kvalitetsbekendtgørelsen kan fastholdes.

Der foretages ingen ændringer på baggrund af dette notat.

Referencer

- /1/ Referencelaboratoriet for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, "Metoder til spildevandsparametre – Erfaringsopsamling fra ekstern kvalitetskontrol", april 2021
- /2/ "Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger", BEK nr. 1275 af 31/10/2025
- /3/ Referencelaboratoriet for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, "Analyse kvalitet for total nitrogen (N) i spildevand", 19. januar 2022
- /4/ Eurofins Miljø A/S: Præstationsprøvning SPIL-2 (2019). Kvælstofparametre i spildevand (tilløbsvand). Deltagerrapport. Maj 2019
- /5/ Eurofins Miljø A/S: Præstationsprøvning SPIL-2 (2021). Kvælstofparametre i spildevand (tilløbsvand). Deltagerrapport. Maj 2021
- /6/ Eurofins Miljø A/S: Præstationsprøvning SPIL-2 (2023). Kvælstofparametre i spildevand (tilløbsvand). Deltagerrapport. Maj 2023
- /7/ Eurofins Miljø A/S: Præstationsprøvning SPIL-2 (2020). Kvælstofparametre i spildevand (syntetisk afløbsvand). Deltagerrapport. Maj 2020
- /8/ Eurofins Miljø A/S: Præstationsprøvning SPIL-2 (2022). Kvælstofparametre i spildevand (syntetisk afløbsvand). Deltagerrapport. Maj 2022
- /9/ Eurofins Miljø A/S: Præstationsprøvning SPIL-2 (2024). Kvælstofparametre i spildevand (syntetisk afløbsvand). Deltagerrapport. Maj 2024
- /10/ Eurofins Miljø A/S: Præstationsprøvning SPIL-4 (2019). Kvælstofparametre i spildevand (afløbsvand). Deltagerrapport. Maj 2019
- /11/ Eurofins Miljø A/S: Præstationsprøvning SPIL-4 (2020). Kvælstofparametre i spildevand (afløbsvand). Deltagerrapport. Maj 2020
- /12/ Eurofins Miljø A/S: Præstationsprøvning SPIL-4 (2021). Kvælstofparametre i spildevand (afløbsvand). Deltagerrapport. Maj 2021
- /13/ Eurofins Miljø A/S: Præstationsprøvning SPIL-4 (2022). Kvælstofparametre i spildevand (afløbsvand). Deltagerrapport. Maj 2022
- /14/ Eurofins Miljø A/S: Præstationsprøvning SPIL-4 (2023). Kvælstofparametre i spildevand (afløbsvand). Deltagerrapport. Maj 2023
- /15/ Eurofins Miljø A/S: Præstationsprøvning SPIL-4 (2024). Kvælstofparametre i spildevand (afløbsvand). Deltagerrapport. Maj 2024
- /16/ Metodedatablad M010: "Total nitrogen i vand", V04/06.07.2018
- /17/ <https://www.eurofins.dk/miljoe/analyser-og-maalinger/praestationsproevninger/>

Bilag 1

De statistiske data er præsenteret i Tabel 4. De angivne værdier er som følger:

p =	antallet af laboratorier, der har anvendt den pågældende metode, og hvis data indgår i databehandlingen
q =	antallet af udelukkede laboratorier
μ =	nominel værdi for præstationsprøvningen
G =	genfinding (gennemsnit i procent af nominal værdi)
CV_R =	varianskoefficienten for reproducerbarhed
df =	antallet af frihedsgrader

Tabel 4: Data fra statistisk analyse af præstationsprøverne angivet i Tabel 1.

Prøvetype	Metode		p	q	μ	G	CV_R	df
syntetisk	DS 221	alle år	12	0	4,5-7	96,0%	6,5%	9
afløb		alle år	22	0	3,5-9,8	99,5%	4,8%	16
tilløb		alle år	18	0	39-64	98,6%	4,5%	15
alle prøvetyper		alle år	52	0	3,5-64	98,4%	5,1%	40
syntetisk	DS 221, cadmiumreduktion	alle år	4	0	4,5-7	95,6%	8,2%	2
afløb		alle år	9	0	3,5-9,8	98,9%	7,3%	3
tilløb		alle år	5	0	39-64	99,1%	3,9%	2
alle prøvetyper		alle år	18	0	3,5-64	98,2%	6,6%	7
syntetisk	DS 221, UV-spektrometri	alle år	8	0	4,5-7	96,2%	6,0%	5
afløb		alle år	13	0	3,5-9,8	99,9%	3,3%	7
tilløb		alle år	13	0	39-64	98,4%	4,7%	10
alle prøvetyper		alle år	34	0	3,5-64	98,5%	4,5%	22
syntetisk	ISO 11905-1	alle år	4	0	4,5-7	105,5%	1,7%	1
afløb		alle år	24	0	3,5-9,8	102,3%	7,8%	18
tilløb		alle år	8	0	39-64	101,3%	4,1%	5
alle prøvetyper		alle år	36	0	3,5-64	102,4%	6,8%	24
syntetisk	Godkendte metoder	alle år	16	0	4,5-7	98,4%	8,0%	13
afløb		alle år	46	0	3,5-9,8	101,2%	7,1%	40
tilløb		alle år	26	0	39-64	99,5%	4,5%	23
alle prøvetyper		alle år	88	0	3,5-64	100,2%	6,5%	76
syntetisk	EN 12260	alle år	20	0	4,5-7	87,8%	8,8%	17
afløb		alle år	56	0	3,5-9,8	91,7%	11,0%	50
tilløb		alle år	24	0	39-64	106,0%	6,6%	21
alle prøvetyper		alle år	100	0	3,5-64	94,3%	9,5%	88
syntetisk	Hach APC (1-16 mg/l)	alle år	16	1	4,5-7	97,4%	13,3%	13
afløb		alle år	33	0	3,5-9,8	101,2%	9,9%	27
tilløb		alle år	2	0	39-64	83,5%	3,2%	1
alle prøvetyper		alle år	51	1	3,5-64	99,3%	10,8%	41

Tabel 4 fortsat

Prøvetype	Metode				p	q	μ	G	CV _R	df
syntetisk	Hach LCK 138 (1-16 mg/l)			alle år	32	0	4,5-7	97,6%	6,8%	29
afløb				alle år	62	0	3,5-9,8	101,0%	6,7%	55
tilløb				alle år	12	0	39-64	101,7%	5,6%	9
alle prøvetyper				alle år	106	0	3,5-64	100,1%	6,6%	93
syntetisk	Hach LCK 138, Ht (1-16 mg/l)			alle år	16	0	4,5-7	99,6%	9,9%	13
afløb				alle år	36	0	3,5-9,8	99,9%	8,6%	29
tilløb				alle år	3	1	39-64	114,0%	22,0%	1
alle prøvetyper				alle år	55	1	3,5-64	100,6%	9,3%	43
syntetisk	Hach APC 138 + LCK 138 + LCK, Ht			alle år	64	1	4,5-7	98,1%	9,5%	61
afløb				alle år	131	0	3,5-9,8	100,7%	8,7%	125
tilløb				alle år	17	1	39-64	101,6%	11,1%	14
alle prøvetyper				alle år	212	2	3,5-64	100,0%	9,1%	200
syntetisk	Hach LCK 238 (5-40 mg/l)			alle år	3	0	4,5-7	104,4%	11,3%	1
afløb				alle år	7	0	3,5-9,8	104,7%	6,7%	3
tilløb				alle år	9	0	39-64	102,0%	3,8%	6
alle prøvetyper				alle år	19	0	3,5-64	103,4%	5,4%	10
afløb	Hach LCK 238, Ht (5-40 mg/l)			alle år	3	0	3,5-9,8	103,9%	-	0
tilløb				alle år	1	0	39-64	98,5%	-	0
alle prøvetyper				alle år	4	0	3,5-64	102,6%	-	0
syntetisk	Hach LCK 238 + LCK 238, Ht			alle år	3	0	4,5-7	104,4%	11,3%	1
afløb				alle år	10	0	3,5-9,8	104,5%	6,2%	5
tilløb				alle år	10	0	39-64	101,7%	3,6%	7
alle prøvetyper				alle år	23	0	3,5-64	103,2%	5,2%	13
tilløb	Hach APC 338 (20-100 mg/l)			alle år	15	0	39-64	100,2%	16,6%	12
afløb	Hach LCK 338 (20-100 mg/l)			alle år	4	0	3,5-9,8	100,4%	-	0
tilløb				alle år	20	1	39-64	101,4%	9,4%	17
alle prøvetyper				alle år	24	1	3,5-64	101,2%	9,4%	17
tilløb	Hach LCK 338, Ht (20-100 mg/l)			alle år	16	0	39-64	108,0%	7,5%	14
afløb	Hach APC 338 + LCK 338 + LCK 338, Ht			alle år	4	0	3,5-9,8	96,4%	-	0
tilløb				alle år	51	1	39-64	103,1%	11,3%	48
alle prøvetyper				alle år	55	1	3,5-64	102,6%	11,3%	48
syntetisk	Macherey-Nagel 985 083 (0,5-22 mg/l)			alle år	4	0	4,5-7	93,0%	3,7%	2
afløb				alle år	10	0	3,5-9,8	94,7%	3,3%	5
alle prøvetyper				alle år	14	0	3,5-64	94,2%	3,3%	7
tilløb	Macherey-Nagel 985 088 (5-220 mg/l)			alle år	4	0	39-64	103,1%	6,5%	1

Tabel 5: Data fra t-test på genfindning af data fra Tabel 4.

Prøvetype	Metode		G-100%	t-værdi	μ	t-test
syntetisk	DS 221	alle år	3,97%	2,26	6,01%	OK
afløb		alle år	0,50%	2,12	3,09%	OK
tilløb		alle år	1,38%	2,13	3,17%	OK
alle prøvetyper		alle år	1,60%	2,02	2,01%	OK
syntetisk	DS 221, cadmiumreduktion	alle år	4,39%	4,30	24,81%	OK
afløb		alle år	1,15%	3,18	10,94%	OK
tilløb		alle år	0,93%	4,30	10,72%	OK
alle prøvetyper		alle år	1,81%	2,36	5,19%	OK
syntetisk	DS 221, UV-spektrometri	alle år	3,76%	2,57	7,70%	OK
afløb		alle år	0,05%	2,36	3,02%	OK
tilløb		alle år	1,55%	2,23	4,12%	OK
alle prøvetyper		alle år	1,50%	2,07	2,28%	OK
syntetisk	ISO 11905-1	alle år	5,47%	12,71	15,71%	OK
afløb		alle år	2,30%	2,10	4,73%	OK
tilløb		alle år	1,33%	2,57	5,29%	OK
alle prøvetyper		alle år	2,44%	2,06	3,30%	OK
syntetisk	Godkendte metoder	alle år	1,61%	2,16	6,10%	OK
afløb		alle år	1,20%	2,02	2,99%	OK
tilløb		alle år	0,54%	2,07	2,56%	OK
alle prøvetyper		alle år	0,17%	1,99	1,94%	OK
syntetisk	EN 12260	alle år	12,19%	2,11	5,84%	Fejl
afløb		alle år	8,30%	2,01	4,18%	Fejl
tilløb		alle år	5,97%	2,08	3,97%	Fejl
alle prøvetyper		alle år	5,65%	1,99	2,68%	Fejl
syntetisk	Hach APC 138 (1-16 mg/l)	alle år	2,60%	2,16	10,16%	OK
afløb		alle år	1,20%	2,05	4,98%	OK
tilløb		alle år	16,49%	12,71	40,58%	OK
alle prøvetyper		alle år	0,69%	2,02	4,32%	OK
syntetisk	Hach LCK 138 (1-16 mg/l)	alle år	2,37%	2,05	3,47%	OK
afløb		alle år	1,00%	2,00	2,41%	OK
tilløb		alle år	1,73%	2,26	5,17%	OK
alle prøvetyper		alle år	0,06%	1,99	1,81%	OK
syntetisk	Hach LCK 138, Ht (1-16 mg/l)	alle år	0,40%	2,16	7,56%	OK
afløb		alle år	0,10%	2,05	4,15%	OK
tilløb		alle år	14,00%	12,71	228,34%	OK
alle prøvetyper		alle år	0,58%	2,02	3,58%	OK
syntetisk	Hach APC 138 + LCK 138 + LCK, Ht	alle år	1,90%	2,00	3,36%	OK
afløb		alle år	0,70%	1,98	2,13%	OK
tilløb		alle år	1,60%	2,14	8,16%	OK
alle prøvetyper		alle år	0,01%	1,97	1,75%	OK

Tabel 5 fortsat

Prøvetype	Metode				G-100%	t-værdi	μ	t-test
syntetisk	Hach LCK 238 (5-40 mg/l)		238	alle år	4,43%	12,71	116,95%	OK
afløb				alle år	4,73%	3,18	11,45%	OK
tilløb				alle år	2,01%	2,45	4,41%	OK
alle prøvetyper				alle år	3,39%	2,23	3,93%	OK
afløb	Hach LCK 238, (5-40 mg/l)		238, Ht	alle år	3,93%	-	-	-
tilløb				alle år	1,54%	-	-	-
alle prøvetyper				alle år	2,57%	-	-	-
syntetisk	Hach LCK 238 + LCK 238, Ht			alle år	4,43%	12,71	116,95%	OK
afløb				alle år	4,49%	2,57	7,09%	OK
tilløb				alle år	1,65%	2,36	3,85%	OK
alle prøvetyper				alle år	3,25%	2,16	3,31%	OK
tilløb	Hach APC (20-100 mg/l)		338	alle år	0,20%	2,18	13,21%	OK
afløb	Hach LCK 338 (20-100 mg/l)		338	alle år	0,36%	-	-	-
tilløb				alle år	1,40%	2,11	6,27%	OK
alle prøvetyper				alle år	1,23%	2,11	5,73%	OK
tilløb	Hach LCK 338, (20-100 mg/l)		338, Ht	alle år	8,00%	2,14	5,69%	Fejl
afløb	Hach APC 338 + LCK 338 + LCK 338, Ht			alle år	3,56%	-	-	-
tilløb				alle år	3,10%	2,01	4,50%	OK
alle prøvetyper				alle år	2,62%	2,01	4,33%	OK
syntetisk	Macherey-Nagel 985 (0,5-22 mg/l)		083	alle år	6,98%	4,30	11,18%	OK
afløb				alle år	5,35%	2,57	3,84%	Fejl
alle prøvetyper				alle år	5,81%	2,36	2,99%	Fejl
tilløb	Macherey-Nagel 985 (5-220 mg/l)		088	alle år	3,05%	12,71	58,81%	OK