

**By- og Landskabsstyrelsens
Referencelaboratorium**

Betydning af ny DS/ISO standard

Total nitrogen i vandige prøver 2

Betydning af ny DS/ISO standard

Strandesplanaden 110
DK-2665 Vallensbæk Strand

Total nitrogen i vandige prøver 2

Tlf: 70 22 42 66
Fax: 70 22 42 55
E-mail: miljø@eurofins.dk
Web: www.eurofins.dk

Klient By- og Landskabsstyrelsen	Klientens repræsentant Lis Morthorst Munk
---	--

Projekt By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium	Projekt nr. 20421-17
---	-----------------------------

Forfattere Lars Møller Jensen	Dato 15. juni 2010
	Godkendt af Ulla Lund

		LMJ	UOL	UOL	17062010
	Rapport	LMJ	UOL	UOL	24052010
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato

Nøgleord Danish Standard (DS) methods, EN methods, ISO methods, total nitrogen, digestion in autoclave, in-line digestion	Klassifikation <input checked="" type="checkbox"/> Åben <input type="checkbox"/> Intern <input type="checkbox"/> Tilhører klienten
--	---

Distribution		Antal kopier
By- og Landskabsstyrelsen	Lis Morthorst Munk	fil
Referencelaboratoriets Styringsgruppe		fil
Eurofins	Ulla Lund	1

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	BAGGRUND	1
2	BESKRIVELSE AF STANDARDER FOR BESTEMMELSE AF TOTAL NITROGEN I VAND EFTER OXIDATION MED PEROXODISULFAT	2
3	ANALYSEKVALITET OG KONSEKVENSER VED METODEVALG	4
4	KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER	5
5	REFERENCER	6

1 BAGGRUND

Nærværende rapport indeholder en vurdering af valg af metode for bestemmelse af nitrogenindhold i vand ved oxiderende oplukning med peroxodisulfat under tryk og ved 120 °C (DS/EN ISO 11905-1 /1/) og oxiderende oplukning med peroxodisulfat og in-line termisk UV-bestråling (DS/ISO 29441 /2/). Vurderingen er aktuell fordi en ny standard til bestemmelse af total nitrogen, DS/ISO 29441 /2/, er udkommet. Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr. 1353 om kvalitetskrav til miljømålinger /3/, jvf. Referencelaboratoriets metodedatablad "Total nitrogen i vand" /4/ er indeholder metodekrav til måling af total-N i marint vand, fersk overfladevand, lossepladsperkolat, jordvand, drænvand mv. og spildevand. Heri kræves anvendelse af DS/EN ISO 11905-1 (evt. DS 221:1975). Den nye standard er automatiseret i højere grad end DS/EN ISO 11905-1, og standardens relevans i forhold til dansk miljøovervågning er derfor vurderet.

ISO/TR 11905-2 er en teknisk rapport, som beskriver oxidation og detektion efter et andet princip end DS/EN ISO 11905-1. ISO/TR 11905-2 er ikke udgivet af Dansk Standard og kan ikke anvendes til målinger, der er omfattet af bekg. 1353. I det følgende skal alle reference til DS/EN ISO 11905 forstås som referencer til del 1.

Referencelaboratoriet har tidligere /5/ sammenlignet DS/EN ISO 11905 med den nu udgående standard DS 221 og fundet, at de to metoder er ligeværdige.

2 **BESKRIVELSE AF STANDARDER FOR BESTEMMELSE AF TOTAL NITROGEN I VAND EFTER OXIDATION MED PEROXODISULFAT**

De to standarder, der kan sammenlignes er:

- DS/EN ISO 11905-1:1997. Vandundersøgelse – Bestemmelse af nitrogen.
- DS/ISO 29441:2010. Water quality – Determination of total nitrogen after UV digestion – Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection

Begge disse standarder benytter som første trin i bestemmelsen oxiderende oplukning med peroxodisulfat for omdannelse af uorganiske og organiske nitrogenforbindelser til nitrat. Ved begge metoder foregår oxidationen i et alkalisk miljø, men mens der ved DS/EN ISO 11905-1:1997 sker en kogning i lukket beholder under tryk foregår det i DS/ISO 29441:2010 ved en in-line termisk UV-bestråling. In-line behandling kan ske i en continuous flow analyzer (CFA) eller flow injection analyzer (FIA). Forskellen i disse er primært metoden til adskillelse mellem to prøver, enten ved luftbobler (CFA) eller ved reagensopløsning (FIA).

Princippet for den videre reduktion af nitrat til nitrit ved hjælp af en cadmiumkolonne og derefter for slutbestemmelsen af nitrit ved spektrofotometri er ens i de to metoder.

Nitritindholdet i opløsningen bestemmes spektrofotometrisk efter at nitrit i stærk sur opløsning reagerer med sulfanilamid til en diazoforbindelse, som kobles sammen med N-1-naphtyl ethylendiamin til et azofarvestof, hvis absorbans måles ved 545 nm.

Væsentlige metodemæssige forskelle på standarderne er:

1. **Anvendelsesområde.** Metoderne kan anvendes til bestemmelse af total nitrogen i naturligt ferskvand, havvand, drikkevand, overfladevand og rensset spildevand.

DS/EN ISO 11905 anfører, at metoden kun kan anvendes til analyse af rå spildevand, hvis indholdet af organisk stof er mindre end 120 mg/L O₂ eller 40 mg/L C, målt ved henholdsvis COD og TOC. I DS/ISO 29441 anføres, at såfremt TOC indholdet er større end 100 mg C/l skal der analyseres ved flere fortyndinger, eller der skal anvendes standard additions teknikker. I ISO 29441 fremhæves også, at ekstreme pH værdier kan resultere i interferens, hvorfor det anbefales at analysere ved flere fortyndinger. Hvad der forstås ved en ekstrem pH værdi er ikke præciseret. Ligeledes fremhæves det i ISO 29441, at såfremt en prøve indeholder partikler med en diameter større end 50 µm skal prøven homogeniseres f.eks. ved anvendelse af ultraturax. Sluttelig angives det, at indholdet af suspenderende stoffer ikke må overstige 30 mg/L. Er dette tilfældet skal prøven homogeniseres.

2. **Detektionsgrænse.** Med den maksimale mængde prøve i arbejde (50 ml), som anført i DS/EN ISO 11905, er måleområdet 0,02 – 5 mg/L N. Koncentrationsområdet for ISO 29441:2009 er angives til 0,2 – 20 mg/L N, men måleområdet kan sænkes ved at ændre på kørselsbetingelserne.
3. **Oxidationsbetingelser – fysiske forhold.** De fysiske betingelser under oxidation er forskellige i de to standarder. DS/EN ISO 11905 anvender oxidation i autoklave, dvs. opvarmning til 120°C under tryk i 30 minutter. DS/ISO 29441 tilføjer energi til

oxidationsprocessen ved opvarmning til 70°C og UV-b elysning, mens prøve og reagenser flyder gennem reaktionsspiraler.

- 4. Oxidationsbetingelser - reagenser.** Der anvendes samme oxidationsprincip, men metoderne er ikke identiske. I DS/EN ISO 11905 anvendes en opløsning af kaliumperoxodisulfat, borsyre og natriumhydroxid. I DS/ISO 29441:2010 skelnes der mellem, om der anvendes CFA eller FIA teknik. Ved anvendelse af CFA teknik anvendes kaliumperoxodisulfat og natriumhydroxid, mens der ved FIA teknikken anvendes en oxidationsopløsning bestående af kaliumperoxodisulfate, svovlsyre og borsyre. Ved CFA teknikken kan anvendes en titaniumtetrachlorid opløsning som katalysator til at forbedre oxidationen af prøvens kvælstofkomponenter.

Det skal bemærkes, at DS/EN 11905 indeholder krav om, at COD eller TOC indhold i prøven skal fremgå af analyserapporten, mens dette ikke er et krav i ISO 29441:2009.

- 5. Kontrol af oxidationen.** Kontrol af de fysiske oxidationsbetingelser foretages i DS/EN ISO 11905 ved destruktion af en prøve med kendt indhold af nitrogen (i form af glycin). Derved sker ikke en kontrol af oxidationsgraden for aktuelle organiske nitrogenforbindelser i prøver, men udelukkende en kontrol af opvarmningen og tilsætningen af oxidationsopløsning. En tilsvarende kontrol findes i DS/ISO 29441:2010, hvor der dog anvendes en urea opløsning.
- 6. Reduktion af dannet nitrat til nitrit og bestemmelse af nitrit.** Der er ingen væsentlig forskel mellem de to standarder.

Anneks C i DS/EN ISO 11905 indeholder en oversigt over andre metoder for reduktion af nitrat og bestemmelse af nitrit, der kan anvendes. Anneks C har informativ karakter i modsætning til metoden i den normative del af standarden. Det anføres, at andre metoder for bestemmelse af indhold af total nitrogen i den destruerede prøve kan anvendes, blot skal det af laboratoriet dokumenteres, at der kan opnås tilsvarende eller bedre kvalitet end kvalitetsparametrene beskrevet i standardens Anneks A1. Et tilsvarende anneks findes ikke i ISO 29441:2009.

3 ANALYSEKVALITET OG KONSEKVENSER VED METODEVALG

Bekendtgørelse nr. 1353 har krav til anvendelse af DS/EN ISO 11905-1 ved analyse for indhold af total nitrogen ved lossepladsperkolat, salt overfladevand, urensset spildevand, rensset spildevand, overvågning af jordvand, drænvand mv., overvågning af fersk overfladevand, samt overvågning af salt overfladevand.

DS/EN ISO 11905 og DS/ISO 29441 anvender oxidationsprincipper, der er så lig hinanden, at der ikke forventes forskelle i oxidationsgrad.

DS/EN ISO 11905 er ikke følsom for indhold af suspenderet stof i prøven, da prøven destrueres separat og dermed om nødvendigt kan filtreres inden den fotometriske analyse. Ved DS/ISO 29441 foretages destruktion og måling i én arbejdsgang, hvorfor suspenderet stof kan interferere, enten ved tilstopning af slanger og reaktionsspiraler eller ved den fotometriske bestemmelse, såfremt det suspenderede stof ikke går i opløsning ved destruktionen. Det må derfor forventes, at DS/ISO 29441 har sit primære anvendelsesområde til prøver med et lavt indhold af suspenderet stof.

DS/ISO 29441 indeholder desuden en bestemmelse om at prøver med indhold af store partikler skal homogeniseres inden analyse. For industrispildevand eller tilløbsvand til renseanlæg, hvor store partikler som f.eks. papir er almindeligt forekommende, indebærer homogenisering inden analyse en mulighed for, at større partikler, som ville blive frasorteret ved udtagning af delprøve til DS/EN ISO 11905, vil blive medtaget ved bestemmelse efter DS/ISO 29441. Det medfører en risiko for manglende sammenlignelighed mellem de to metoder.

Der er ikke foretaget præstationsprøvninger vedr. analyse af total nitrogen i vand, hvor det er muligt at se om DS/ISO 29441 analyseprincipperne er anvendt, idet disse i princippet kun adskiller sig fra DS/EN ISO 11905 ved at benytte en in-line termisk oplukning ved UV-belysning, og derfor kan være rapporteret som DS/EN ISO 11905.

4 KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER

Referencelaboratoriet har tidligere /5/ sammenlignet DS/EN ISO 11905:1997 med den nu udgåede standard DS 221:1975 og fundet, at de to metoder må forventes at give sammenlignelige resultater og sammenlignelig analysekvalitet.

I Bekendtgørelse nr. 1353 henvises til Referencelaboratoriets metodedatablad "Total nitrogen i vand", hvor det angives, at Total-N skal analyseres efter DS/EN ISO 11905-1 eller evt. DS 221.

Der er ingen væsentlige forskelle i oxidations- og analyseprincipper mellem DS/EN ISO 11905-1:1997 og ISO 29441:2009, og det forventes, at der ikke vil være forskel i analysekvalitet ved anvendelse af DS/EN ISO 11905-1:1997 frem for DS/ISO 29441:2010 til prøver med lavt indhold af suspenderet stof. Der findes imidlertid ikke data der sammenligner resultaterne fra de to metoder. Desuden er der potentelt et problem med sammenlignelighed for prøver med indhold af større partikler, som må findeles inden analyse efter DS/ISO 29441.

Såfremt DS/ISO 29441 skal kunne anvendes til analyser, der er omfattet af bkg. 1353, er der behov for en mindre undersøgelse til dokumentation af sammenlignelighed mellem DS/EN ISO 11905-1 og DS/ISO 29441 afhængig af prøvernes indhold af suspenderet stof og findeling af dette.

DS/ISO 29441:2010 anvendes muligvis i dag til analyse af total nitrogen i vand med et lavt indhold af suspenderet stof, blot angivet som en automatiseret version af DS/EN ISO 11905. Det anbefales derfor, at der ved kommende præstationsprøvnings gennemføres en metodevurdering for bestemmelse af total nitrogen i vand efter ISO 29441.

Baseret på de ovenstående overvejelser konkluderes det, at der på nuværende tidspunkt ikke er tilstrækkeligt fagligt grundlag for at åbne for anvendelse af DS/ISO 29441 parallelt med DS/EN ISO 11905 til bestemmelse af total nitrogen i vand indenfor anvendelsesområdet for bkg. 1353.

5 *REFERENCER*

- /1/ DS/EN ISO 11905-1:1997. Vandundersøgelse. Nitrogen – Del 1: Oxiderende oplukning med peroxodisulfat
- /2/ DS/ISO 29441: 2010. Water quality – Determination of total nitrogen after UV digestion – Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric determination
- /3/ Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr. 1353 om kvalitetskrav til miljømålinger, 2006
- /4/ Referencelaboratoriets metodedatablad "Total nitrogen i vand" , 20.11.2009
- /5/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Betydning af erstatning af DS- med EN-metoder – Total nitrogen i vandige prøver, Rapport 2004.