

**Miljøstyrelsens Referencelaboratorium  
Metodeafprøvning – Olie/fedt i spildevand**

**Interlaboratorieundersøgelse 2005**

# Miljøstyrelsens Referencelaboratorium Metodeafprøvning – Olie/fedt i spildevand

Strandesplanaden 110  
DK-2665 Vallensbæk Strand

September 2005

Tlf: 70 22 42 30  
Fax: 70 22 42 55  
E-mail: eurofins@eurofins.dk  
Web: www.eurofins.dk

Klient		Klientens repræsentant			
Miljøstyrelsen		Lis Morthorst Munk			
Projekt		Projekt nr.			
Miljøstyrelsen Referencelaboratorium Metodeafprøvning – Olie/fedt i spildevand		20186-19			
Forfattere		Dato			
Kirsten Stuckert		28. september 2005			
		Godkendt af			
		Ulla Lund			
	Udkast til rapport	KIS	UOL	UOL	
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato
Nøgleord		Klassifikation			
Olie og fedt, olie, spildevand, IR, DS/R 209 modifikation, interlaboratorie studie, korrekthed, præcision, miljø, analyser		<input checked="" type="checkbox"/> Åben <input type="checkbox"/> Intern <input type="checkbox"/> Tilhører klienten			

Distribution	Antal kopier
Deltagende laboratorier	8
Referencelaboratoriets Styringsgruppe	10
Eurofins	0

## **INDHOLDSFORTEGNELSE**

1	INDLEDNING.....	1-1
2	BAGGRUND .....	2-1
2.1	Nuværende datakvalitet.....	2-1
3	SAMMENLIGNING MELLE MÅLING VED GRAVIMETRI OG IR.....	3-1
3.1	Gennemsnit .....	3-2
3.2	Præcision.....	3-2
3.3	Detektionsgrænse.....	3-2
3.4	Sammenfatning.....	3-2
4	TILRETTELÆGGELSE AF METODEAFPRØVNINGEN.....	4-1
4.1	Forundersøgelse.....	4-1
4.1.1	Bestemmelse af respons .....	4-1
4.1.2	Tilsætning af kendt mængde olie/fedt.....	4-2
4.1.3	Identifikation af kilder til naturlige spildevandsprøver .....	4-3
4.1.4	Metode til fremstilling af naturlige spildevandsprøver .....	4-3
4.1.5	Sorptionskapacitet for Florisil.....	4-4
4.2	Prøvefremstilling .....	4-5
4.3	Homogenitet og stabilitet .....	4-6
5	DATABEHANDLING .....	5-1
5.1	Statistisk bearbejdning.....	5-1
5.2	Fastlæggelse af nominal værdi.....	5-1
6	RESULTATER .....	6-1
6.1	Korrekthed .....	6-1
6.2	Præcision.....	6-4
6.3	Detektionsgrænse.....	6-5
7	KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER.....	7-1
8	REFERENCER .....	8-1

## **BILAG**

A	Metodeforskrift (Udkast til Reflab metode 5:2005) .....	A-1
B	Deltagerliste.....	B-1
C	Information til deltagerne .....	C-1
D	Resultater af forundersøgelser .....	D-1
E	Prøvefremstilling .....	E-1
F	Homogenitet og stabilitet .....	F-1
G	Symboler og forkortelser.....	G-1
H	Kontrol af genfindning.....	H-1
I	Resultater fra deltagerne .....	I-1

K	Grafisk afbildning af deltagernes resultater .....	K-1
L	Endelig metodeforskrift (REFLAB Metode 5:2005).....	L-1

## 1 **INDLEDNING**

Bestemmelse af olie/fedt i spildevand er hidtil sket med anvendelse af enten DS/R 208 (gravimetrisk bestemmelse) eller DS/R 209 (IR-fotometrisk bestemmelse). Begge metoder er trukket tilbage af Dansk Standard med den begrundelse, at de benytter tetrachlormethan som ekstraktionsmiddel. Tetrachlormethan og alternativet freon, der hidtil er anvendt af danske laboratorier, er ozonlagsnedbrydende stoffer, som ikke kan anvendes i henhold til Montreal-protokollen. Det er endvidere ikke mere muligt at opnå tilladelse til at købe de to opløsningsmidler, så laboratorierne er også derfor nødt til at finde en anden løsning.

Da de to metoder således ikke mere kan anvendes, har Miljøstyrelsen meldt ud med alternative løsninger til problemet.

Når der alene skal analyseres for mineralolie i spildevand har Miljøstyrelsen i Industri-spildevandsvejledningen /1/ anbefalet brugen af enten DS/R 208 med udskiftning af ekstraktionsmidlet til pentan eller den nye ISO-metode, som nu foreligger som DS-metode (DS EN/ISO 9377-2 Gaskromatografisk bestemmelse af mineralisk olie). DS/R 208 (pentan) giver imidlertid et stort tab af flygtige komponenter som f.eks. motorbenzin, hvilket gør metoden uegnet til måling på spildevand fra tankstationer. Metoden i ISO 9377-2 giver kun et lille tab, men kan dog heller ikke anvendes til måling af benzin. Detektionsgrænserne er 2-5 mg/l for DS/R 208 (pentan) og 0,1 mg/l for ISO 9377-2.

Til bestemmelse af fedtfraktionen – dvs. vegetabilsk og animalsk olie/fedt – har Miljøstyrelsen i Vejledningen foreslået anvendelse af omtalte DS/R 208 (pentan).

Efterfølgende har Miljøstyrelsen skrevet til de danske kommuner og miljølaboratorier og kommet med supplerende anbefalinger /2/.

Det konstateres heri, at DS/R 208 (pentan) ikke altid kan anvendes til fedtholdigt spildevand fra fiskeindustrien og slagterier, idet der dannes en emulsion, som medfører en ufuldstændig faseadskillelse. Resultatet er en undervurdering af indholdet af fedt i prøven.

Som alternativ peger Miljøstyrelsen på en modifikation af IR-metoden i DS/R 209. Gennem de seneste år er mange laboratorier begyndt at anvende en modifikation af IR-metoden. Modifikationen består i at erstatte tetrachlormethan som ekstraktionsmiddel med tetrachlorethylen, som ikke er omfattet af Montreal-protokollen. Den modificerede metode har i stort omfang været anvendt til bestemmelse af udledningen af mineralolie med produceret vand fra off-shore-olieinstallationerne i Nordsøen.

Nærværende rapport indeholder resultater af en afprøvning ved interlaboratorie studie af den modificerede metode.

## 2 BAGGRUND

Referencelaboratoriet foretog i 2003 indledende undersøgelser og forsøg til at belyse de praktiske muligheder for at indføre en modificeret udgave af DS/R 209, bestemmelse af olie og fedt ved IR-spektrofotometri. Undersøgelserne belyste ekstraktionsudbyttet for typiske olier og fedtstoffer i spildevand og indeholdt desuden en generel vurdering af metoden. Resultaterne er rapporteret /3/ og summeret nedenfor.

Ved bestemmelsen af olie og fedt foretages i alle metoder en adskillelse af olie og fedt ved en oprensning på en kolonne af aluminiumoxid eller Florisil. I de to danske metoder benyttes aluminiumoxid, og i ISO-metoden (DS EN/ISO 9377-2) benyttes Florisil til bestemmelse af mineralisk olie. Princippet er det samme - de mere polære komponenter (primært fedt) tilbageholdes på kolonnen, mens de upolære (primært mineralolie) passerer kolonnen og måles i eluatet.

Tendensen i det internationale arbejde med disse metoder er, at Florisil benyttes fremfor aluminiumoxid. Referencelaboratoriet undersøgte oprensning med Florisil. Resultatet var, at oprensning med Florisil og aluminiumoxid blev fundet ligeværdige. På den baggrund anbefalede Referencelaboratoriet, at erstatte aluminiumoxid med Florisil for opdatering af metoden svarende til nuværende almindelig praksis.

Undersøgelsen viste desuden, at tetrachlormethan uden problemer kan erstattes med tetrachlorethylen.

Begge ændringer blev indarbejdet i den reviderede metode, som udsendtes til metodeundersøgelse.

### 2.1 Nuværende datakvalitet

IR-metoder har tidligere været anvendt af deltagerne i en metodeafprøvning /4/ og en præstationsprøvning /5/. I præstationsprøvningen indgik dog ikke olie+fedt. Resultaterne for metodeafprøvningen er genberegnet, fordi de var beregnet efter andre principper, end der anvendes i dag. Ved genberegning er de to sammenhørende prøver betragtet som prøvepar med et split, hvor de i den oprindelige rapport er betragtet som to enkeltprøver. Den opnåede analysekvalitet er vist i Tabel 1 (olie+fedt) og Tabel 2 (olie).

Tabel 1 Oversigt over analysekvalitet for olie+fedt

PRØVETYPE	OLIE+FEDT - IR (mg/L)									
	T	N	m	S <sub>r</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>R</sub>	CV <sub>r</sub>	CV <sub>L</sub>	CV <sub>R</sub>	REF
Syntetisk prøve	96,8	11	92,3	4,21	7,51	8,60	4,3	7,8	8,9	78ME
Perkolat	449	8	444,8	8,0	16,2	18,1	1,8	3,6	4,0	78ME

T: nominel værdi; N: antal laboratorier; m: middelværdi; REF: reference

Tabel 2 Oversigt over analysekvalitet for olie

PRØVETYPE	OLIE - IR (mg/L)									
	T	N	m	S <sub>r</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>R</sub>	CV <sub>r</sub>	CV <sub>L</sub>	CV <sub>R</sub>	REF
Syntetisk prøve	48,4	11	52,1	3,95	5,32	6,63	8,2	11	13,7	78ME
	17,9	11	17,2	1,30	2,04	2,42	7,3	11	14	9303
Perkolat	14,1	8	16,6	1,95	11,3	11,5	13,9	80	81	78ME
	91,7	11	88,0	3,80	11,0	11,6	4,1	12	13	9303
	54,5	11	51,6	1,65	5,16	5,48	3,0	9,4	10	9303

T: nominel værdi; N: antal laboratorier; m: middelværdi; REF: reference

### 3 SAMMENLIGNING MELLEM MÅLING VED GRAVIMETRI OG IR

Olie+fedt og olie kan kontrolleres ved ekstraktion og slutbestemmelse ved gravimetri eller ved IR-måling. Da olie+fedt og olie er metodeafhængige parametre er foretaget en sammenligning mellem data opnået ved de to måleprincipper. Det datamateriale, der er til rådighed, er dels en metodeundersøgelse fra 1978 /4/ og dels en præstationsprøvninng fra 1993 /5/.

Tabel 3 Bestemmelse af olie+fedt (mg/L) ved gravimetri og ved IR-måling.

PRØVETYPE	Metode	Tilsat	N	m	S <sub>R</sub>	REF
Syntetisk prøve	gravimetri	96,8	12	89,90	5,95	78ME
	IR	(Shell Vitrea olie + majs-kimolie)	6	85,03	5,95	78ME
	gravimetri	113,4	12	105,27	5,95	78ME
	IR	(Shell Vitrea olie + majs-kimolie)	6	109,00	5,95	78ME
Spildevand	gravimetri		10	551,78	30,02	78ME
	IR		5	435,94	15,29	78ME
	gravimetri		10	541,65	30,02	78ME
	IR		5	457,56	15,29	78ME

Tabel 4 Bestemmelse af olie (mg/L) ved gravimetri og ved IR-måling.

PRØVETYPE	Metode	Tilsat	N	m	S <sub>R</sub>	REF
Syntetisk prøve	gravimetri	48,4	12	44,01	4,3	78ME
	IR	Shell Vitrea olie + majs-kimolie	6	47,68	4,3	78ME
	gravimetri	56,7	12	50,00	4,3	78ME
	IR	Shell Vitrea olie + majs-kimolie	6	59,15	4,3	78ME
	gravimetri	12,51	12	9,85	4,75	9303
	IR	Hexadecan	11	17,23	2,42	9303
Spildevand	gravimetri		9	21,76	23,1	78ME
	IR		4	7,65	8,27	78ME
	gravimetri		9	19,69	23,1	78ME
	IR		4	8,93	8,27	78ME
Perkolat	gravimetri	65,09	14	47,78	14,39	9303
	IR	Hexadecan	11	87,98	11,62	9303
	gravimetri	29,92	13	28,05	8,98	9303
	IR	Hexadecan	11	51,64	5,37	9303

I Tabel 3 og Tabel 4 er resultaterne fra de to interlaboratorieundersøgelser opdelt efter metode.



### **3.1 Gennemsnit**

Sammenlignes gennemsnit ved gravimetri og IR-måling for prøver indeholdende tungt-flygtige komponenter (Shell Vitrea olie + majskeimolie) ses kun små forskelle, som i tre tilfælde viser højest værdi ved IR-måling og et tilfælde højest værdi ved gravimetri. Forskellene er ikke signifikante.

For prøver indeholdende hexadecan ses markant og signifikant forskel. I syntetiske prøver ses resultater ved gravimetri, som er mindre end det tilsatte indhold, mens IR-måling giver resultater højere end det tilsatte. Hexadecan har lidt højere kogepunkt end tetradecan, som ligger netop på grænsen, hvor fuldstændigt tab ved fordampning er forventeligt ved den gravimetriske bestemmelse. Der sker således et tab på ca. 25% også for hexadecan. Ved IR bestemmelsen kalibreres mod en kulbrinteblending, hvilket som beskrevet i afsnit 4.1.1 betyder, at alkaner giver et respons over 100%. Den store forskel er således forklarlig ud fra egenskaberne ved de to måleprincipper.

I prøver af perkolat, hvor der var tilsat hexadecan, ses samme forskelle, som i syntetiske prøver. I spildevandsprøver, der ikke var tilsat olie- eller fedtstoffer, ses højere indhold ved gravimetri både for olie+fedt og olie. Forskellen er dog ikke signifikant for olie, da indholdet er lavt og usikkerheden på bestemmelsen derfor stor.

Der er således ikke en konsekvent sammenhæng mellem resultater bestemt ved gravimetri og resultater ved IR-måling. Prøver indeholdende forholdsvis flygtige komponenter må forventes at give højere resultat ved IR-måling end ved gravimetri. For øvrige prøver kan mindre forskelle forekomme. Forskellene afhænger formodentlig af responset for prøvens komponenter i forhold til den kulbrinteblending, der anvendes til kalibrering af IR-apparatet. Resultater i Tabel 3 og Tabel 4 tyder på at forskelle op til ca. 25% kan forekomme. Dette er i overensstemmelse med de forskelle i respons for forskellige produkter, der er vist i Tabel 5. Ved lave koncentrationer tæt på detektionsgrænsen for den gravimetriske bestemmelse (se afsnit 3.3) ses væsentligt større forskelle.

### **3.2 Præcision**

I syntetiske prøver ses sammenlignelig standardafvigelse ved gravimetri og IR-måling. I naturlige prøver ses i alle tilfælde størst spredning ved gravimetri. Forskellen er i nogle tilfælde ikke signifikant.

### **3.3 Detektionsgrænse**

Det mindste indhold, der kan bestemmes ved gravimetri er angivet i DS/R 208:1980 til 2 mg/L. Tilsvarende angives for IR-måling i DS/R 209:1980 et mindste indhold der kan bestemmes på 0,1 mg/L.

### **3.4 Sammenfatning**

Olie+fedt og olie bestemt ved gravimetri kan ikke forventes at give sammenlignelige resultater med olie+fedt og olie bestemt ved IR-måling. Prøver indeholdende flygtige komponenter forventes at give højest resultat ved IR-måling, men forskellens størrelse vil afhænge af graden af flygtighed. For prøver, der ikke indholder flygtige komponenter, tyder datamaterialet på at forskelle mellem 0 og 25% er sandsynlige. De højeste

resultater forekommer i lige stor andel ved gravimetri som ved IR-måling. Prøver indeholdende en stor andel af alkaner giver typisk det højeste resultat ved IR-måling.

Bestemmelse ved IR-måling giver betydeligt bedre præcision og detektionsgrænse end bestemmelse ved gravimetri.

## 4 **TILRETTELÆGGELSE AF METODEAFPRØVNINGEN**

Totalt blev 18 danske og 12 svenske laboratorier tilbudt at deltage i metodeafprøvnin-gen i en indbydelse, som blev sendt ud den 22. februar 2005, med svarfrist den 10. marts. Sammen med indbydelsen blev en oversigt over forsøgsdesign sendt ud. Af de indbudte laboratorier gav 9 en positiv tilbagemelding, heraf 7 fra Danmark og 2 fra Sve-rige. 1 laboratorium afleverede ikke resultater. En liste over de deltagende laboratorier findes i Bilag B. En kvittering for tilmelding blev udsendt den 21. marts sammen med en kopi af udkast til ny metode for olie og fedt (udkast til Reflab metode 5:2005, 1. ud-gave, uden dato). Denne metode er gengivet i Bilag A.

Prøverne blev sendt ud til laboratorierne den 4. april. Sammen med prøverne blev ud-sendt et brev med instruks for prøvebehandling og analyse samt et rapporterings-ske-ma. Se Bilag C.

Deltagerne indsendte resultater til KPMG, et uafhængigt revisionsfirma, som foretog kodning af resultaterne inden aflevering til Referencelaboratoriet. Afleveringsfrist for re-sultater til KPMG var den 2. maj 2005. Alle resultater var modtaget den 11. maj, bortset fra 1 laboratorium som ikke ønskede at deltage alligevel på grund af apparatproblemer.

### 4.1 **Forundersøgelse**

Referencelaboratoriet har kun få gange (/4/, /5/) afholdt interlaboratorieundersøgelser med bestemmelse af olie+fedt i spildevand og lignende prøvetyper, og det er derfor nødvendigt med et forholdsvis omfattende program for forundersøgelser. Forundersø-gelserne omfattede følgende punkter:

- Bestemmelse af respons for udvalgte olie- og fedt-produkter.
- Metode til tilsætning af kendt mængde af forskellige olie- og fedt-produkter til prø-ver.
- Identifikation af kilder til naturlige spildevandsprøver.
- Metode til fremstilling af naturlig spildevandsprøve.

Desuden var det nødvendigt at kontrollere et punkt i den reviderede metode. Metoden indbefatter ændring af sorptionsmiddel fra aluminiumoxid til Florisil. Inden udsendelse af metoden blev kapaciteten af Florisil undersøgt for at sikre, at sorptionskolonnen ikke bliver overbelastet.

#### 4.1.1 **Bestemmelse af respons**

Den kvantitative bestemmelse af olie og fedt ved IR foretages ved måling på alkan-bånd, hvilket f.eks. medfører, at alkaner og cykloalkaner giver høje respons, mens aromatiske kulbrinter giver lave respons. I DS/R 209 og i den afprøvede metode benyt-tes en kalibreringsblanding bestående af 37,5 vol% hexadecan, 37,5 vol% isooktan og 25 vol% benzen. Dette medfører at olier med et væsentligt indhold af oxygenforbindel-ser vil blive underbestemt. Det samme vil gælde for mineralolier med et højt aromat-indhold, mens mineralolier med et højt alkanindhold vil blive overbestemt. Til vurdering af genfinding er det derfor nødvendigt at kende det aktuelle olieprodukts respons i for-hold til den foreskrevne kalibreringsblanding. De målte respons er vist i Tabel 5.

Tabel 5 Respons for olie- og fedt-produkter

Produkt	Respons, % af afvejet mængde
Svinefedt	101%
Mineralolie	109%
Rapsolie	77%

#### 4.1.2 Tilsætning af kendt mængde olie/fedt

Følgende forsøg blev udført:

- Tilsætning af svinefedt opløst i 750 µl tetrachlorethylen.
- Tilsætning af mineralolie opløst i 750 µl tetrachlorethylen.
- Tilsætning af 700 µl rapsolie. Bestemmelse af massefylde: 0,9111 g/mL.

Hvert forsøg blev udført 3 gange. Resultatet er vist i Tabel 6.

Tabel 6 Resultater af tilsætningsforsøg.

	Svinefedt	Mineralolie	Rapsolie
Tilsat koncentration, mg/L	4,47	48,1	638
Tilsat koncentration korrigeret, mg/L	4,51	52,4	491
Målt, mg/L	3,963	55,35	473
	3,918	55,15	517
	3,935	52,65	475
Gennemsnit, mg/L	3,939	54,38	488,3
Genfindning, %	87	104	99
Spredning, mg/L	0,0227	1,504	24,8
CV, %	0,6	2,8	5,1

Genfindingen er beregnet i forhold til den tilsatte koncentration korrigeret for pågældende produkts respons ved måling i henhold til DS/R 209.

Genfindingen af mineralolie og rapsolie er tilfredsstillende, mens genfindingen for svinefedt er lav. Genfindingen er desuden lavere end den første indledende undersøgelse i 2003 viste /1/. Årsagen kan eventuelt være, at forsøg i 2003 blev udført ved at spike til en blanding af vand og ekstraktionsmiddel, mens forsøgene denne gang er udført ved spiking til vand. Der er således en mulighed for ufuldstændig ekstraktion af svinefedt.

Spredningen for spiking med svinefedt og mineralolie er tilfredsstillende lav, mens den er markant højere for spiking med rapsolie. Den høje spredning skyldes, at ét af de tre resultater afviger markant fra de to andre.

Som følge af den relativt store spredning for prøver spiket med rapsolie, er udført forsøg med pipettering af rapsolie direkte i et vejglas. Herved er fundet, at spredning på pipettering er 3,2%. Denne spredning er utilfredsstillende høj, hvorfor direkte spiking med ufortyndet rapsolie ikke er anvendt ved metodeafprøvningen.

Spiking af opløsninger i tetrachlorethylen kan således udføres med tilstrækkelig præcision og genfindning. Denne metode blev anvendt ved alle prøver, hvor der er tilsat en kendt mængde af et olie- eller fedt-produkt.

#### **4.1.3 Identifikation af kilder til naturlige spildevandsprøver**

Olie/fedt er karakteriseret ved, at prøver skal udtages som stikprøver, idet olie og fedt i vandprøven i vid udstrækning klæber til prøvebeholderens sider. Det er derfor ikke muligt at udtage en større vandmængde og derefter fordele den homogent på flere flasker uden at tabe en del af prøvens naturlige indhold af olie og fedt. Kilder til naturlige prøver er derfor identificeret ud fra flere hensyn:

- Flere koncentrationsområder (0 – 5 mg/L, 5 – 100 mg/L og >100 mg/L) repræsenteres.
- Forskellige typer af udledning.
- De anvendte udledninger skal være så stabile som muligt, således at det kan forventes, at en række stikprøver udtaget over et kort tidsrum vil være tilstrækkeligt homogene til anvendelse i metodeundersøgelsen.
- Så vidt mulig geografisk samling af virksomhederne.

Herved blev identificeret fire potentielle kilder, for hvilke ejerne af de enkelte virksomheder var indforstået med anvendelse af spildevandet i metodeundersøgelsen. Typerne af virksomhed er:

Renseanlæg  
Vaskeri  
Metallforarbejdende industri  
Slakteri

Disse potentielle kilder til naturlige spildevandsprøver blev undersøgt i forforsøg med henblik på at bestemme den mest hensigtsmæssige metode til prøvefremstilling.

#### **4.1.4 Metode til fremstilling af naturlige spildevandsprøver**

Den metode, som var foretrukket til fremstilling af naturlige spildevandsprøver, var udtagning af stikprøver hurtigt efter hinanden. Herved kan opnås, at alle indholdsstoffer findes i de fremstillede prøver i samme omfang, som de vil forekomme ved en normal prøvetagning.

Metoden blev undersøgt ved at udtage 16 stikprøver hvert sted. Stikprøverne blev udtaget umiddelbart efter hinanden. Ti af disse prøver analyseredes under repeterbarhedsbetingelser efter modtagelsen, og de øvrige prøver analyseredes to ad gangen over en periode på ca. 10 dage. Herved kunne både homogenitet og stabilitet belyses.

Resultatet fra undersøgelse af 16 stikprøver fra hvert anlæg er vist i Bilag D. Resultaterne viste ikke en forskel over en periode på 10 dage, som var større end variationen indenfor en dag. Middelværdi og standardafvigelse for alle 16 resultater er vist i Tabel 7.

Tabel 7 Middelværdi og standardafvigelse for olie+fedt (mg/L) fra stikprøver

Virksomhed	Middelværdi	Standardafvigelse	Relativ standardafvigelse
Renseanlæg	0,24	0,20	86%
Vaskeri	17,4	5,85	33,7%
Industri	41,4	7,01	17%
Slakteri	219	40,7	19%

Tabel 7 viser en spredning mellem stikprøverne, som er langt større end det kan accepteres til metodeundersøgelsen og langt større end den analytiske spredning. Spredningen skyldes variation over tid i spildevandets sammensætning i kombination med usikkerhed på prøvetagning.

Anvendelse af stikprøver til metodeafprøvningen blev dermed forkastet. I stedet blev forsøgt at udtage spildevand i en større mængde, blande den på laboratoriet og søge at fordele denne prøve homogent på flasker. Herved forventes et fald i koncentrationen af olie og fedt som følge af sorption på beholderens sider, men spildevandet forventes i øvrigt at bevare egenskaberne fra den oprindelige prøve. Dette forsøg udførtes kun på prøve fra renseanlæg og slagteri.

Samtidig med forsøg på homogenisering af en større mængde prøve i laboratoriet blev på de samme samleprøver udført forsøg med filtrering gennem et groft papirfilter efterfulgt af fordeling på flasker. Resultaterne af de to forsøgsserier er vist i Tabel 8.

Tabel 8 Resultater af forsøg med fremstilling af naturlige prøver ud fra samleprøve og filtreret samleprøve.

	Olie+fedt, mg/L			
	Ufiltreret		Filtreret	
	Middelværdi	Standardafvigelse	Middelværdi	Standardafvigelse
Slakteri	140	21,5 (15%)	13,7	1,02 (8%)
Renseanlæg	<0,1	-	0,14	0,013 (9%)

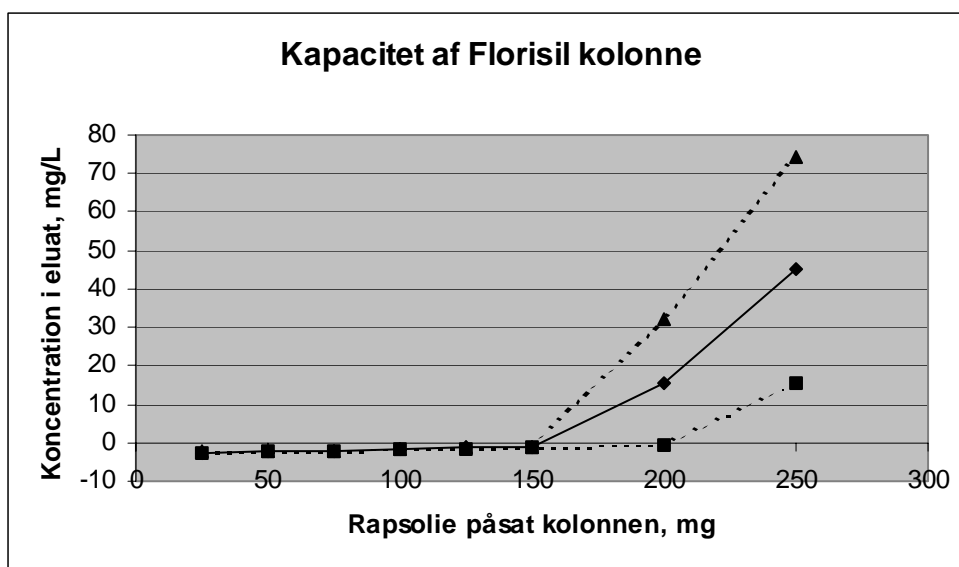
En sammenligning af resultaterne i Tabel 7 og Tabel 8 viser, at en stikprøve og en ufiltreret prøve fremstillet i laboratoriet har omtrent samme høje standardafvigelse. Tabel 8 viser, at spredningen mellem prøverne bedres markant ved filtrering. Tabel 8 viser også, at koncentrationen af olie+fedt i slagterispildevand som forventeligt falder markant ved filtrering. Tilsyneladende sker der en mindre kontaminering ved filtrering, hvilket ses af den let øgede koncentration i spildevand fra renseanlæg.

De udførte forsøg viste samlet, at det ikke var muligt at sikre homogene prøver med samtidig bevarelse af prøvens fulde egenskaber. Ved metodeafprøvningen blev prøverne derfor fremstillet på basis af filtrerede spildevandsprøver med undtagelse af spildevand fra renseanlæg, hvor koncentrationen inden filtrering er under metodens detektionsgrænse. Det vurderes, at prøverne i tilstrækkeligt omfang har bevaret indholdet af stoffer, der kan interferere på bestemmelsen, til at metodeafprøvningen giver et retvisende billede af metodens kvalitet.

#### 4.1.5 Sorptionskapacitet for Florisil

Sorptionskapaciteten blev undersøgt med henblik på at øge kendskabet til analysemetodens egenskaber. Undersøgelsen blev foretaget ved at belaste 8 Florisilkolonner med stigende mængder af rapsolie opløst i 25 mL tetrachlorethylen. Forsøget blev udført med to bestemmelser pr. koncentration. Koncentrationen i udløbet fra Florisil-

kolonnen blev målt, idet instrumentet blev kalibreret overfor den samme rapsolie, som blev anvendt til forsøgene. Resultaterne er vist i bilag D og illustreret i Figur 1.



Figur 1 Florisil-kolonnes kapacitet for sorption af rapsolie. Fuldt optrukken linie: gennemsnit; stiplede linier: højeste og laveste resultat.

Forsøget viser, at der mellem 150 og 250 mg rapsolie påsat kolonnen sker en overbelastning, således at der optræder komponenter fra rapsolien i eluatet fra kolonnen. Disse komponenter ville i givet fald blive fejlbestemt som apolære komponenter ("olie").

I DS/R 209 findes ikke angivelse af kapaciteten af aluminiumoxidkolonnen. Et tidligere begrænset forsøg til belysning af kapaciteten af en aluminiumoxid kolonne hos Eurofins Danmark har vist, at der var fuld tilbageholdelse ved påsætning af 100 mg vegetabilsk olie og gennembrud ved 250 mg påsat. Kapaciteten af aluminiumoxid er derfor af samme størrelsesorden som her vist for Florisil.

## 4.2 Prøvefremstilling

Prøverne til metodeafprøvningen blev fremstillet i perioden 30. marts til 1. april 2005.

Prøvefremstilling er beskrevet i Bilag E. Tabel 9 giver en oversigt over prøverne.

Tabel 9 Oversigt over prøver til metodeafprøvningen.

Prøve	Beskrivelse	Beholder	Vægt/volumen
A	Spildevand fra renseanlæg tilsat svinefedt	Glasflaske	850 g
B	Spildevand fra renseanlæg tilsat svinefedt og mineralolie	Glasflaske	850 g
C	Spildevand fra slagteri	Glasflaske	850 g
D	Syntetisk prøve tilsat rapsolie og mineralolie	Glasflaske	850 g
E	Spildevand fra vaskeri tilsat mineralolie	Glasflaske	850 g
F	Spildevand fra slagteri tilsat svinefedt	Glasflaske	850 g
G	Syntetisk prøve tilsat mineralolie	Glasflaske	850 g
H	Mineralolie opløst i tetrachlorethylen	Hætteglas	50 mL
I	Svinefedt opløst i tetrachlorethylen	Hætteglas	50 mL

Prøve	Beskrivelse	Beholder	Vægt/ volumen
K	Rapsolie opløst i tetrachlorethylen	Hætteglas	50 mL
Blind	Tetrachlorethylen anvendt til fremstilling af prøve H - K	Hætteglas	50 mL

I Bilag E er angivet koncentrationer beregnet på basis af de indvejede mængder. Som følge af metodens kalibrering forventes disse koncentrationer ikke at blive fundet præcist ved måling (se afsnit 4.1.1). Prøve H – K er udsendt for at gøre det muligt at korrigere for responset af det tilsatte produkt.

### 4.3 Homogenitet og stabilitet

Prøve A – G er testet for homogenitet ved analyse for olie+fedt (Bilag F).

Til test af homogenitet skal der bruges en standardafvigelse indenfor flasken. Da det ikke er muligt at analysere dobbelt på en flaske, kan denne ikke findes ved analyse i homogenitetstesten. Når dette ikke er muligt anvendes normalt data fra den daglige intern kvalitetskontrol, men i dette tilfælde findes der kun data på syntetiske prøver, da der i normalt ikke forefindes nok naturlig prøve til at lave dobbeltbestemmelse. Data fra intern kvalitetskontrol er derfor kun brugt til syntetiske prøver.

Til de naturlige prøver er der derfor blevet beregnet en standardafvigelse ud fra følgende princip. Det forventes, at analysen fremover skal overholde kvalitetsklasse 3, det vil sige at laboratoriets totale relative spredning maksimalt må være 7% ved en analyse-serie på 20 datasæt. Til vurdering af homogeniteten er anvendt en repeterbarheds standardafvigelse på 0,3 gange den totale relative spredning på 7%. Dette kan dog ikke bruges til prøve A, da denne prøve ligger tæt på detektionsgrænsen, hvor der normalt bruges en absolut  $s_{T, \max}$  istedet for den relative spredning. For prøve A er i stedet brugt 0,3 gange den forventede detektionsgrænse på 0,1 mg/L.

De opnåede repeterbarheds standardafvigelser er vurderet i forhold til  $s_r$  og  $s_L$  opnået af laboratorierne og er vurderet som fornuftige til analyse af homogenitet af prøverne.

Homogenitetstesten viser, at prøverne A, B, D, F og G er homogene og kan bruges til vurdering af analysekvaliteten i metodeafprøvningen. Endvidere viser homogenitetstesten, at prøverne C og E viser tendens til inhomogenitet. Der er derfor for prøve C og E i den endelige rapport ikke fastsat nogen nominel værdi og vurderingerne af analysekvalitet skal bruges med forbehold for inhomogenitet.

Prøve C er slagterispildevand. Denne prøvematrix er også repræsenteret i prøve F, som er slagterispildevand tilsat svinefedt. Matrixens inhomogenitet er uden betydning i prøve F på grund af denne prøves højere koncentration. Medianværdien for prøve C er anvendt i estimering af korrekthed, jvf. afsnit 6.1.

Prøve E er trods tegn på inhomogenitet anvendt i estimering af præcision, da det er eneste prøve repræsenterende spildevand fra vaskeri. Præcisionen for denne prøve viser sig at være sammenlignelig med de øvrige prøver, se afsnit 6.2, hvorfor denne fremgangsmåde vurderes at være acceptabel.

Prøve H – K, som er opløsninger i tetrachlorethylen, forventes kemisk set at være stabile og, da de består af simple opløsninger, tillige at være homogene. Stabilitetsundersøgelsen består derfor i at kontrollere, at der ikke sker fordampning. Prøverne blev kontrolvejlet i perioden fra 7. til 15. april (Bilag F). Kriteriet for stabilitet var sat til et maksimalt tab på 50 mg svarende til 0,1 % af indholdet. Prøverne var stabile.



## 5 **DATABEHANDLING**

### 5.1 **Statistisk bearbejdning**

Metodeafprøvningen er gennemført med uniform-level design, hvilket vil sige at de deltagende laboratorier er anmodet om at analysere de udsendte prøver flere gange. I dette tilfælde er laboratorierne anmodet om at foretage dobbeltbestemmelse for hver prøve. Databehandlingen er foretaget i henhold til ISO 5725: "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results" /6/. De anvendte symboler og forkortelser er beskrevet i bilag G.

Datamaterialet er for lille til at foretage test af normalfordeling. En visuel inspektion af normalfordelingsplot af residualer giver generelt ikke grund til at tvivle på datamaterialets normalfordelingsegenskaber.

I betragtning af det begrænsede antal deltagere er databehandling foretaget med robust statistik, som er en alternativ metode i henhold til ISO 5725 /7/.

Deltagerne modtog en foreløbig rapport /8/ (udsendt 13. maj 2005) med anmodning om at meddele eventuelle kommentarer senest den 25. maj 2005. Referencelaboratoriet har fra laboratorium 1 modtaget korrigerede resultater, da en efterfølgende gennemgang af opnåede resultater og apparatur på laboratorium 1 viste, at IR-apparatet ikke var kalibreret korrekt. Da resultaterne skal bruges til vurdering af metodens egnethed og ikke til vurdering af det enkelte laboratoriums egnethed har referencelaboratoriet valgt at rette i datasættet med de korrigerede resultater fra laboratorium 1. Enkelte af de nominelle værdier er derved blevet ændret en smule i forhold til deltagerreporten.

### 5.2 **Fastlæggelse af nominel værdi**

De nominelle værdier blev fastlagt som følger:

**Prøve H – K:** De nominelle værdier er fastlagt ved beregning ud fra prøvefremstilling. Ud fra de nominelle værdier og laboratoriernes medianværdi er beregnet et gennemsnitligt respons for de tre produkter, der er anvendt ved prøvefremstillingen. De beregnede responsfaktorer er angivet i Tabel 10. Responsfaktorerne er i god overensstemmelse med de, der blev bestemt ved Referencelaboratoriets undersøgelser i 2003 /3/.

Tabel 10 Respons for olie- og fedt-produkter

Prøve	Produkt	Respons, % af afvejet mængde	Standardusikkerhed %
H	Mineralolie	115%	3,7%
I	Svinefedt	88%	4,3%
K	Rapsolie	76%	5,2%

Disse respons er anvendt ved beregning af nominelle værdier for prøve A – G. Standardusikkerhed på responset er estimeret ud fra robust standardafvigelse for de medianværdier, der er anvendt til beregning af responset.

**Prøve A, B, D og G:** Nominelle værdier er fastlagt ved beregning ud fra prøvefremstilling, korrigeret for respons for det aktuelle produkt fundet ud fra resultater opnået på prøve H - K. Prøve A og B er naturlige spildevandsprøver fra renseanlæg og analyser til fastlæggelse af nominel værdi viste at indholdet i de naturlige prøver er insignifikant i forhold den tilsatte mængde, se bilag E.

Standardusikkerhederne er estimeret ud fra fabrikanternes tolerance på de anvendte vægte og volumetrisk udstyr. Hertil kommer standardusikkerhed på responsfaktorer samt en standardusikkerhed på selve fremstillingsprocessen, der er skønnet med baggrund i erfaringer fra fremstilling af prøver til præstationsprøvning. Renheden af de anvendte olie- og fedtstoffer er ikke kendt. Det er skønnet at de er mindst 99% rene. Dette skøn er inddraget i estimering af usikkerheden.

**Prøve C og F:** Prøve C og F er sammenhørende idet prøve F er fremkommet ud fra prøve C ved tilsætning af en kendt mængde svinefedt. Den er ingen nominel værdi fastsat for olie+fedt i prøve C, da homogenitetstesten indikerer, at prøven ikke er homogen. Den nominelle værdi for olie+fedt i prøve F er fastlagt ud fra medianværdien for prøve F, da koncentrationen af prøve C ikke kan bruges som basis inden tilsætning af spike. Der er ingen nominel værdi for olie i begge prøver, da de opnåede resultater for prøve C indikerer at prøven også er inhomogen med hensyn til olie og det tilsatte svinefedt til prøve F bliver ikke detekteret ved oliebestemmelsen.

Standardusikkerhed for prøve F er estimeret ud fra robust standardafvigelse for medianværdien.

**Prøve E:** Den er ingen nominel værdi fastsat, da homogenitetstest indikerer at prøven ikke er homogen.

De nominelle værdier er vist i Tabel 11. Af tabellen fremgår også de estimerede ekspanderede usikkerheder. Der er i alle tilfælde anvendt en dækningsfaktor på 2.

Tabel 11 Nominelle værdier og tilhørende usikkerheder (mg/L, prøve H – K dog mg/50 mL)

Prøve	Prøvebeskrivelse	Nominel værdi ± ekspanderet usikkerhed	
		Olie+fedt	Olie
A	Afløbsvand fra renseanlæg tilsat svinefedt	0,4 ± 0,039	< 0,1
B	Afløbsvand fra renseanlæg tilsat svinefedt og mineralolie	5,2 ± 0,47	0,5 ± 0,037
C	Spildevand fra slagteri	*	*
D	Syntetisk prøve tilsat rapsolie og mineralolie	18 ± 1,4	7,9 ± 0,53
E	Spildevand fra vaskeri tilsat mineralolie	*	*
F	Spildevand fra slagteri tilsat svinefedt	240 ± 30	**
G	Syntetisk prøve tilsat mineralolie	530 ± 35	530 ± 35
H	Mineralolie opløst i tetrachlorethylen	2,46 ± 0,046	
I	Svinefedt opløst i tetrachlorethylen	3,76 ± 0,081	
K	Rapsolie opløst i tetrachlorethylen	2,25 ± 0,048	

\* nominel værdi ikke fastlagt på grund af indikation af, at prøven ikke er homogen

\*\* ingen nominel værdi (parameteren er ikke detekterbar)

I det udsendte udkast til metode er anført, at det mindste indhold, der kan bestemmes, er 0,1 mg/L. Øvre ende af måleområdet er ikke angivet. Referencelaboratoriets undersøgelser over Florisilkolonnens kapacitet viser, at prøve G og formodentlig tillige prøve F indeholder olie+fedt i en mængde, der ville overstige kolonnens kapacitet, hvis hele ekstraktet sættes på kolonnen, og indholdet i større omfang er fedt.

Tabel 11 viser, at metodeundersøgelsen omfatter koncentrationer fra tæt på den nedre ende af metodens måleområde til koncentrationer, hvor deltagerne skal tage hensyn til Florisilkolonnens kapacitet for at opnå et korrekt resultat for olie. Undersøgelsen anses derfor for dækkende til beskrivelse af metodens egenskaber.

Overensstemmelsen af de nominelle værdier med deltagernes resultater er testet ved sammenligning af den nominelle værdi i hver prøve med middelværdien af deltagernes resultater efter udelukkelse af eventuelle outliers. Sammenligningen er foretaget ved en t-test på 95% konfidensniveau. Resultaterne er vist i Bilag H. Testen viser ingen forskel mellem middelværdier og nominelle værdier for prøve A-G. For prøve H-K er værdierne statistiske forskellige, hvilket også er forventelig, da metodens kalibreringsmetode medfører, at de forskellige produkter ikke bestemmes ens, se afsnit 4.1.1. De opnåede responsfaktorer for prøve H-K er brugt til beregning af nominelle værdier for prøve A-G, se afsnit 5.2.

## 6 RESULTATER

Metodeafprøvningen havde i alt 8 deltagere. Alle 8 laboratorier havde imidlertid ikke ressourcer til analyse af alle prøver. For den enkelte prøve er antallet af deltagere derfor mellem 6 og 8. Resultater fra alle deltagere er vist i bilag I og afbildet grafisk i bilag K.

En oversigt over kvalitetsparametre estimeret ud fra de modtagne resultater er vist i Tabel 12 (olie+fedt) og Tabel 13 (olie).

Tabel 12 Generel analysekvalitet for olie+fedt (mg/L).

Prøve	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K
p, antal laboratorier	7	7	5	6	7	7	5	4	6	6
n, antal replikater	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
$\mu$ , nominal værdi	0,4	5,2	-	18	-	240	530	2,46	3,76	2,25
m, middelværdi	0,64	5,3	17,3	16,7	95,5	254	511	2,71	3,37	1,71
M, median	0,59	5,1	20,7	16,3	87,3	237	496	2,82	3,32	1,73
$s_r$	0,021	0,14	3,1	0,16	2,6	5,2	3,3	0	0,005	0
$s_L$	0,17	0,70	4,6	2,2	19	63	47	0,13	0,35	0,20
$s_R$	0,17	0,71	5,6	2,2	19	63	47	0,13	0,35	0,20
CV <sub>r</sub> , %	5,2	2,6	17,9*	0,9	2,7*	2,2	0,6	0	0,1	0
CV <sub>L</sub> , %	42,9	13,4	26,6*	12,3	19,8*	26,2	8,9	5,2	9,2	8,9
CV <sub>R</sub> , %	42,9	13,7	32,4*	12,3	19,8*	26,2	8,9	5,2	9,2	8,9

\* CV beregnet som procent af middelværdi, da der ingen nominal værdi er sat for prøven.

Tabel 13 Generel analysekvalitet for olie (mg/L).

Prøve	A	B	C	D	E	F	G
p, antal laboratorier	3	6	4	6	6	3	6
antal data <DL	3		2			2	
n, antal replikater	2	2	2	2	2	2	2
$\mu$ , nominal værdi	<0,1	0,5	-	7,9	-	-	530
m, middelværdi	0,19	0,44	3,9	7,5	40	0,38	498
M, median	0,043	0,48	2,1	7,32	38,5	0,59	490
$s_r$	0,052	0,013	0,13	0,085	1,1	0,13	11
$s_L$	0,303	0,13	5,8	0,41	5,6	0	37
$s_R$	0,308	0,13	5,8	0,72	5,7	0,13	38
CV <sub>r</sub> , %	-	2,6	-	1,1	2,8*	-	2,0
CV <sub>L</sub> , %	-	26	-	5,2	14*	-	7,0
CV <sub>R</sub> , %	-	26	-	9,1	14*	-	7,3

\* CV beregnet som procent af middelværdi, da der ingen nominal værdi er sat for prøven.

### 6.1 Korrekthed

Bestemmelse af olie og fedt sker ved arbitrære metoder, og ved IR-bestemmelsen er tillige kalibreringen arbitrær. Egentlig korrekthed kan derfor ikke bestemmes. De produkter, der er anvendt til fremstilling af prøver, er ikke flygtige, og det må derfor forventes, at der ikke sker tab ved fordampning. Forskelle i respons for produkterne korrigeres ved hjælp af resultaterne for prøve H – K. De data for korrekthed, der findes ved denne metodeundersøgelse, vil derfor væsentligst være influeret af ekstraktionseffektivitet og forhold omkring oprensning på kolonne.

Resultaterne er vist i Tabel 14 (olie+fedt) og Tabel 15 (olie).

Tabel 14 Genfindning af tilsatte spikeopløsninger – olie+fedt (mg/L).

	Tilsat koncentration	Nominel værdi*	Målt middelværdi	Genfindning % af nominel værdi
A	0,443	0,4	0,64	160
B	5,8	5,2	5,3	102
D	19,7	18	16,7	93
F	prøve c+235	240 (256**)	254	(99**)
G	463	530	511	96
Middelgenfindning, % (uden prøve A, da den er tæt på detektionsgrænsen)				97

\*: tilsat koncentration korrigeret for respons ved kalibrering

\*\* : Den nominelle værdi i parentes er beregnet ud fra tilsat koncentration og medianværdien for prøve C, genfindingen er sat i parentes, da prøve C eventuelt er inhomogen.

Tabel 15 Genfindning af tilsatte spikeopløsninger – olie (mg/L).

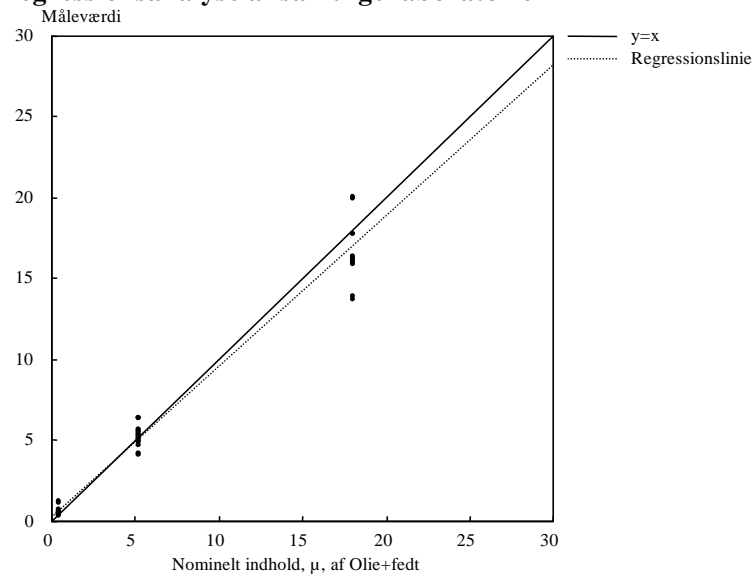
	Tilsat koncentration	Nominel værdi*	Målt gennemsnit	Genfindning % af nominel værdi
A	<0,1	<0,1	0,19	-
B	0,46	0,5	0,44	88
D	6,9	7,9	7,5	95
G	463	530	498	94
Middelgenfindning, % (uden prøve A og prøve B, da de er tæt på detektionsgrænsen)				95

\*: tilsat koncentration korrigeret for respons ved kalibrering

Genfindingen ligger i intervallet 93-102 % for olie+fedt og i intervallet 94-95% for olie når vurderingen er baseret på prøver over 5 gange detektionsgrænsen, hvilket vurderes som acceptabel taget metodens usikkerhed i betragtning. Genfindingen er desuden sammenlignelig med, hvad der tidligere er fundet, se afsnit 2.1.

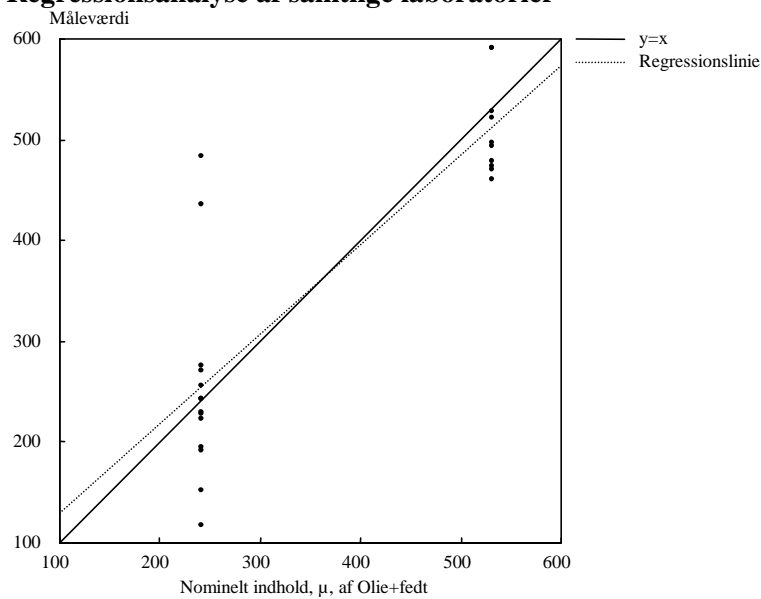
Sammenhængen mellem nominel værdi og laboratoriernes måleværdier for olie+fedt er vist i Figur 2 og Figur 3.

### Regressionsanalyse af samtlige laboratorier



Figur 2 Sammenhæng mellem nominal værdi og målt værdi for prøve A, B og D

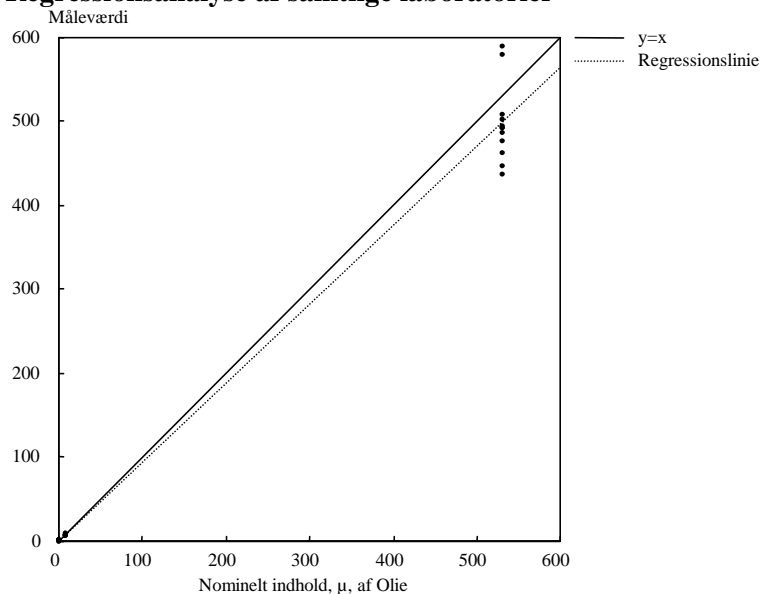
### Regressionsanalyse af samtlige laboratorier



Figur 3 Sammenhæng mellem nominal værdi og målt værdi for prøve F og G

Sammenhængen mellem nominal værdi og laboratoriernes måleværdier for olie er vist i Figur 4.

## Regressionsanalyse af samtlige laboratorier



Figur 4 Sammenhæng mellem nominel værdi og målt værdi for prøve B, D og G

Som det kan ses af Figur 2, Figur 3 og Figur 4 er der forholdsvis god overensstemmelse imellem nominel værdi og laboratoriernes målinger. Samtidig kan det ses at hovedparten af laboratorierne finder lavere værdier for prøve G, hvilket kan skyldes tab under oprensning på Florisil kolonne.

## 6.2 Præcision

Præcisionen er vist i Tabel 12 og Tabel 13, og er desuden summeret nedenfor i Tabel 16 (olie+fedt) og Tabel 17 (olie).

Tabel 16 Præcision for olie+fedt

Prøve	Koncentrations-niveau	$s_r$	$CV_r$ %	$s_R$	$CV_R$ %
	mg/L	mg/L		mg/L	
A	0,4	0,021	5,2	0,17	42,9
B	5,2	0,14	2,6	0,71	13,7
C	17,3*	3,1	17,9**	5,6	32,4**
D	18	0,16	0,9	2,2	12,3
E	95,5*	2,6	2,7**	19	19,8**
F	254	5,2	2,2	63	26,2
G	530	3,3	0,6	47	8,9
Samlet præcision, spildevand			1,8#		16,2#
H	2,26	0	0	0,13	5,2
I	3,76	0,005	0,1	0,35	9,2
K	2,25	0	0	0,2	8,9
Samlet præcision, ekstrakt			0		7,8

\* middelværdi indsat, da der ingen nominel værdi er sat for prøven.

\*\* CV beregnet som procent af middelværdi, da der ingen nominel værdi er sat for prøven.

# Prøve C er ikke medtaget, da prøvens inhomogenitet kan være skyld i den store spredning, for prøve E er spredningen sammenlignelig med de andre naturlige prøver og er derfor medta-

get i beregning. Endvidere er prøve A ikke medtaget, da koncentrationen er tæt på den forventede detektionsgrænse og derfor må en større spredning forventes.

Tabel 17 Præcision for olie

Prøve	Koncentrations-niveau	$s_r$	$CV_r$ %	$s_R$	$CV_R$ %
	mg/L	mg/L		mg/L	
B	0,5	0,013	2,6	0,13	26
D	7,9	0,085	1,1	0,72	9,1
E	40	1,1*	2,8**	5,7	14**
G	498	11	2,0	38	7,3
Samlet præcision, spildevand			1,6		8,2#

\* middelværdi indsat, da der ingen nominal værdi er sat for prøven.

\*\* CV beregnet som procent af middelværdi, da der ingen nominal værdi er sat for prøven.

# For prøve E er spredningen ikke medtaget i denne beregning, da den viser en noget større spredning, som kan skyldes inhomogenitet af prøven. Endvidere er prøve B ikke medtaget, da koncentrationen er tæt på den forventede detektionsgrænse og derfor må en større spredning forventes.

I ovenstående tabel er prøve A og F udeladt, da deres koncentration ligger så tæt på detektionsgrænsen, at præcisionen ikke er relevant til vurdering af metodens præcision. Desuden er prøve C udeladt, da der er meget stor spredning på data på grund af prøvens inhomogenitet.

Præcisionen er sammenlignelig med tidligere data for olie+fedt og olie når det drejer sig om syntetiske prøver (prøve D og G), se afsnit 2.1. Når der ses på de naturlige prøver er den opnåede reproducerbarhed ved denne metodeafprøvning dårligere end de tidligere opnåede data, imens repeterbarhedsspredningen er sammenlignelig. Dog er datagrundlaget fra tidligere spinkelt. Endeligt skal det bemærkes at spredningen også er høj for prøve H-K, hvor det kun er slutbestemmelsen på IR, der skal foretages, hvilket tyder på at kalibrering af IR-apparatet og måling på apparatet er med til at give den forholdsvis store spredning.

### 6.3 Detektionsgrænse

Til vurdering af detektionsgrænsen anvendes repeterbarhedsstandardafvigelsen, hvor det vurderes, at detektionsgrænsen er 3-5 gange den opnåede værdi for repeterbarhedsstandardafvigelsen.

Repeterbarhedsstandardafvigelsen for prøve A, som ligger på detektionsgrænseniveau ved analyse af olie+fedt er på 0,021 mg/L, hvilket betyder, at en detektionsgrænse på 0,1 mg/L burde være mulig at opnå. Ved analysen for olie i prøve A, har mange af laboratorierne valgt at afrapportere mindre end en koncentration, hvilket betyder, at der kun er tre datasæt til beregning af  $s_r$ . Dette datagrundlag vurderes for lille til vurdering af detektionsgrænsen, istedet bruges  $s_r$  for prøve B, som for olie også ligger på detektionsgrænseniveau. Repeterbarhedsstandardafvigelsen for prøve B ved analyse af olie er på 0,013 mg/L, hvilket betyder, at en detektionsgrænse på 0,1 mg/L burde være mulig at opnå for olie.



## 7 **KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER**

Metodeafprøvningen viser, at den udviklede metode til bestemmelse af olie+fedt og olie ved hjælp af IR og tetrachloretylen i forskellige typer spildevand er egnet til formålet. Metodeafprøvningen viser kvalitetsparametre for metoden som anført nedenfor.

Ved metodeafprøvningen er anvendt prøver fra renseanlæg, vaskeri, slagteri og syntetiske prøver. Af hensyn til homogeniteten af prøver fra vaskeri og slagteri var det nødvendigt at grovfiltre inden fordeling af prøve til deltagerne. Det vurderes, at prøverne har bevaret indhold af interfererende stoffer i tilstrækkeligt omfang til at metodeafprøvningen giver et retvisende billede af metodens kvalitet.

Trods foranstaltningerne til sikring af prøvernes homogenitet viste to af de udsendte prøver sig inhomogene. Resultater fra disse prøver indgår kun med forbehold i de nedenfor viste resultater.

### **Korrekthed:**

Bestemmelse af olie og fedt sker ved arbitrære metoder, og ved IR-bestemmelsen er tillige kalibreringen arbitrær. Egentlig korrekthed kan derfor ikke bestemmes. Forskelle i respons for produkterne der er spiket med (rapsolie, svinefedt og mineralolie) korrigeres ved hjælp af resultaterne for prøve H – K. De data for korrekthed, der findes ved denne metodeundersøgelse, vil derfor væsentligst være influeret af ekstraktionseffektivitet og forhold omkring oprensning på kolonne. Den opnåede korrekthed er angivet nedenfor

Olie+fedt:

Middelgenfinding 97% varierende fra 93 til 102% (4 prøver).

Olie:

Middelgenfinding 95% varierende fra 94 til 95% (2 prøver).

Metodens korrekthed er baseret på syntetiske prøver og spildevand fra renseanlæg og slagteri. Med hensyn til slagterispildevand er den ene af prøverne fra slagteri (prøve C) desværre inhomogen og derfor er det ikke muligt at fastsætte en nominal værdi. Til vurdering af genfinding af spike tilsat prøve F er anvendt medianværdi for prøve C og resultatet er kun til illustration af, at det er tegn på at metoden kan anvendes til slagterispildevand også. Til vurderingen er kun anvendt prøver, der er 5 gange over den forventede detektionsgrænse.

### **Repeterbarhedsstandardafvigelse:**

Olie+fedt:

0,02 mg/L ved koncentration 0,5 mg/L (1 prøve).

0,6 - 3% i koncentrationsområdet fra 5 til 530 mg/L (5 prøver).

Olie:

0,01-0,05 mg/L ved koncentration <0,1 til 0,5 mg/L (2 prøver).

1 – 3% i koncentrationsområdet fra 8 til 498 mg/L (3 prøver).

Repetierbarhedsstandardafvigelsen for olie+fedt er vurderet på baggrund af både syntetiske prøver og spildevand fra renseanlæg, slagteri og vaskeri. Dog er prøven fra vaskeri (prøve E) vurderet inhomogen ved homogenitetstesten, men spredningen er ikke signifikant større for denne prøve og derfor er data medtaget.

For olie er repeterbarhedsstandardafvigelsen kun baseret på syntetiske prøver og spildevand fra renseanlæg og vaskeri, da indholdet i spildevand fra slagteri tyder på inhomogenitet. Prøven fra vaskeri (prøve E) er også vurderet inhomogen ved homogenitetstesten, men spredningen er ikke signifikant større for denne prøve og derfor er data medtaget.

### **Reproducerbarhedsstandardafvigelse:**

Olie+fedt:

0,2 mg/L ved koncentration 0,5 mg/L (1 prøve).

9 - 26% i koncentrationsområdet fra 5 til 530 mg/L (5 prøver).

Olie:

0,1 mg/L ved koncentration 0,5 mg/L (1 prøve).

7 – 9 (14)% i koncentrationsområdet fra 5 til 530 mg/L (2(3) prøver).

Reproducerbarhedsstandardafvigelsen for olie+fedt er vurderet på baggrund af både syntetiske prøver og spildevand fra renseanlæg, slagteri og vaskeri. Dog er prøven fra vaskeri (prøve E) vurderet inhomogen ved homogenitetstesten, men spredningen er ikke signifikant større for denne prøve og derfor er data medtaget.

For olie er reproducerbarhedsstandardafvigelsen kun baseret på syntetiske prøver og spildevand fra renseanlæg, da indholdet i spildevand fra slagteri tyder på inhomogenitet. Reproducerbarhedsstandardafvigelsen for prøven fra vaskeri (prøve E) er angivet i parentes, da prøven er vurderet inhomogen ved homogenitetstesten, værdien i parentes angiver, at den forventede reproducerbarhed vil være lidt større end for syntetiske prøver, hvilket er forventelig, men stadig i niveau med reproducerbarheden for olie+fedt.

Generelt ser reproducerbarhedsstandardafvigelsen lidt højere ud end tidligere, men datagrundlaget fra tidligere er forholdsvis spinkelt. Repeterbarhedsstandardafvigelsen er sammenlignelig med tidligere. Desuden er spredningen på prøverne H-K også forholdsvis høje, hvilket kan tyde på, at kalibrering af IR-apparat er en væsentlig kilde til forskel mellem laboratorierne.

### **Detektionsgrænse:**

Ud fra standardafvigelsen for repeterbarhed ved lav koncentration (0,02 mg/L for olie+fedt og 0,01 mg/L for olie) findes, at en detektionsgrænse på 0,1 mg/L kan overholdes.

Detektionsgrænsen er her defineret som

$$DL = t_{0,995}(df) \cdot s_r$$

hvor  $s_r$  er standardafvigelse for repeterbarhed for prøver med koncentration tæt på den forventede detektionsgrænse,  $t_{0,995}$  er Student's t-værdi på 99,5% konfidensniveau og  $df$  er antallet af frihedsgrader for  $s_r$ .

### **Sammenligning mellem bestemmelse ved gravimetri og IR-måling**

Olie+fedt og olie bestemt ved gravimetri kan ikke forventes at give sammenlignelige resultater med olie+fedt og olie bestemt ved IR-måling. Prøver indeholdende flygtige komponenter giver højest resultat ved IR-måling, og forskellens størrelse afhænger af graden af flygtighed. For prøver, der ikke indeholder flygtige komponenter (dvs stoffer med kogepunkt under ca. 150°C), er forskelle mellem 0 og 25% sandsynlige. Det afhænger af prøvens sammensætning om gravimetri eller IR-måling giver det højeste resultat.

Bestemmelse med IR-måling giver bedre præcision og lavere detektionsgrænse end bestemmelse ved gravimetri.

### **Resumé:**

Det anbefales at udgive metoden Reflab metode 5:2005, der er anført i bilag L, som metode fra Referencelaboratoriet. Metoden erstatter DS/R 209:1980, som er trukket tilbage.

Middelgenfindingen for olie er forholdsvis lav (95%), men ikke forskellig fra tidligere præstationsprøvnings og metodeafprøvnings. Desuden er reproducerbarhedsstandardafvigelsen forholdsvis høj og generelt højere end ved tidligere præstationsprøvnings. Det anbefales at opsamle yderligere data om genfinding og reproducerbarhedsstandardafvigelsen ved metodens anvendelse i kommende præstationsprøvnings til belysning af metodens korrekthed og præcision. Såfremt disse data giver grundlag herfor, revideres metodens angivelse af korrekthed og præcision.

Metoden giver resultater, der er sammenlignelige med DS/R 209:1980. Metoden giver i lighed med DS/R 209 resultater, som ikke kan forventes at være sammenlignelige med resultater ved gravimetrisk bestemmelse, f.eks. DS/R 208:1980. Prøver indeholdende flygtige komponenter vil i særlig grad give højere resultater med IR-måling, f.eks. nærværende metode, end ved gravimetri. Prøver uden flygtige komponenter giver kun i mindre grad forskelle mellem IR-måling og gravimetri.

## 8 REFERENCER

- /1/ Miljøstyrelsens vejledning Nr. 11: *Tilslutning af industrispildevand til offentlige spildevandsanlæg*, 2002.
- /2/ Brev fra Miljøstyrelsen til kommuner, miljøcentre og miljølaboratorier, 11. juni 2003.
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, *Etablering af metode til måling af Olie/fedt i spildevand – Forundersøgelse*, Eurofins A/S, April 2004.
- /4/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, *Afprøvning af DS metode forslag DS F 78/39 – Olie og fedt*, Vandkvalitetsinstituttet, Oktober 1978.
- /5/ VKI, *Præstationsprøvning 1993/3 – Perkolat, COD<sub>Cr</sub>, NVOC, chlorid, cyanid, olie*, Statistisk rapport, December 1993.
- /6/ ISO 5725-2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results– Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*, 1994.
- /7/ ISO 5725-5, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results– Part 5: Alternative methods for the determination of precision of a standard measurement method*, 2000.
- /8/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: *Metodeafprøvning - Olie/fedt i spildevand (spildevand og syntetisk prøve)*, Deltagerrapport, 7. april 2005.

***B I L A G***

## **B I L A G A**

***Metodeforskrift (Udkast til Reflab metode 5:2005)***

**Bestemmelse af  
Olie og fedt  
Infrarødspektrofotometrisk metode  
Modificeret DS/R 209:1980**

## 1 Orientering og anvendelsesområde

Denne metode beskriver en infrarødspektrofotometrisk (IR) metode til bestemmelse af ikke-flygtig olie og fedt i spildevand. Med metoden bestemmes enten totalindholdet af ikke-flygtig olie og fedt eller disse stofgrupper hver for sig (se afsnit 3). Mindste indhold, der kan bestemmes ved metoden, er 0,1 mg/L.

Opløseligheden af olie og fedt i vand varierer fra betydeligt under 1 mg/L op til adskillige mg/L. Prøver, som indeholder dispergeret olie (olien er finfordelt ved hjælp af et overfladeaktivt stof), kan indeholde mere end 100 mg/L.

For at denne metode skal kunne anvendes med god nøjagtighed og præcision, kræves, at de søgte organiske stoffer er jævnt fordelt i prøven. Under forudsætning af, at hele den udtagne prøvemængde tages i brug ved analysen, kan et acceptabelt resultat dog opnås, selv om olien eller fedtet ikke er jævnt fordelt i prøven.

Til bestemmelse af gennemsnitskoncentrationen over en længere periode udtages ofte stikprøver, som sammenblandes til en blandingsprøve. Denne fremgangsmåde er uanvendelig ved olie- og fedtbestemmelse, fordi olie og fedt let fæstner sig på prøveudtagningsapparatet. Olie og fedt kan kun bestemmes ved stikprøver.

Den foreliggende metode er ikke specifik for olie og fedt, men disse stofgrupper er defineret i henhold til metoden.

Olie og fedt kan fysisk-kemisk inddeles i to grupper: upolære og polære stoffer.

Den upolære gruppe omfatter bl.a. flertallet af de stoffer, som indgår i mineralolie, visse organiske opløsningsmidler, mineraloliedelen i smørefedt, petroleumbaserede vokser m.fl.

Den polære gruppe omfatter bl.a. animalsk og vegetabilsk fedt og fede olier (rapsolie m.fl.), den forsæbede del af smørefedt, mælkefedt, glykoler samt mange organiske opløsningsmidler (alkoholer, ketoner m.fl.), humusstoffer, visse bestanddele i mineralolie (højmolekylære aromatiske forbindelser) og overfladeaktive stoffer. Det skal bemærkes, at for at kunne sige noget kvalitativt om de stoffer, som bestemmes i henhold til metoden (f.eks. om det er fedt eller ej), må resultatet af analyser sættes i relation til prøvens oprindelse.

## 2 Reference

DS/R 209:1980, Vandundersøgelse. Olie og fedt. Infrarødspektrofotometrisk metode.

## 3 Princip

Efter syretilsætning ekstraheres prøven med tetrachlorethylen, og ekstraktets IR-absorption måles ved bølgetallene  $2960\text{ cm}^{-1}$  og  $2925\text{ cm}^{-1}$ . Ved hjælp af søjlechromatografi gennem Florisil tilbageholdes polære stoffer på søjlen. Ved IR-spektrofotometri på gennemløbet bestemmes upolære stoffer.

Absorptionen ved ovennævnte to bølgetal er erfaringsmæssigt et mål for stoffer, der indeholder CH-, CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-. Absorptionen sammenlignes med en standardprøve.

Forskellen mellem totalindholdet af ekstraherbare stoffer og upolære stoffer er de polære stoffer.

Ved **olie og fedt** (totalindhold ekstraherbare stoffer) forstås det totale indhold af (organiske) stoffer, som kan ekstraheres fra prøven med tetrachlorethylen, og som kan bestemmes kvantitativt ved IR-spektrofotometri.

Ved **olie** (upolære stoffer, mineralolie) forstås den fraktion af olie og fedt, som opløst i tetrachlorethylen kan passere gennem en Florisilsøjle, og som kan bestemmes kvantitativt ved IR-spektrofotometri.

Ved **fedt** (polære stoffer) forstås forskellen mellem olie og fedt (totalindhold ekstraherbare stoffer) og indholdet af olie (upolære stoffer).

#### 4 Reagenser og standarder

Alle anvendte kemikalier skal være af analysekvalitet. Til fremstilling af reagenserne anvendes destilleret eller demineraliseret vand.

##### 4.1 Saltsyre, ca. 6 mol/L

Bland en volumendel koncentreret saltsyre, HCl, (densitet = 1,19 g/mL) med en volumendel vand.

##### 4.2 Magnesiumchlorid

Magnesiumchlorid, MgCl<sub>2</sub>.

##### 4.3 Florisil® 60-100 Mesh

Partikelstørrelse 150 µm til 250 µm. For at opnå en ensartet kvalitet af Florisil anbefales det, at den inden brug tørres 16 timer ved 105°C. Den skal herefter opbevares i eksikator.

##### 4.4 Tetrachlorethylen

C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, uden infrarød absorption i området 3400 – 2500 cm<sup>-1</sup>.

Det er normalt nødvendigt at rense tetrachlorethylen. Rensning kan f.eks. foretages med Florisil. Til 1,5 – 2 liter tetrachlorethylen anvendes ca. 80 g Florisil (4.3).

Blandingen rystes eller omrøres i en time, hvorefter tetrachlorethylenet filtreres. Filtreringen bør udføres umiddelbart efter rystningen, for at undgå at forureninger, som adsorberedes på Florisillet, efter henstand på ny kan opløses i tetrachlorethylen.

Tetrachlorethylens kvalitet kontrolleres som angivet i pkt. 6.4.1.

**Bemærk!** Følg nøje de sikkerhedsforskrifter m.m., som er anført i afsnit 6.3.

##### 4.5 Natriumsulfat

Natriumsulfat, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, vandfri.

##### 4.6 Standardblanding

Fremstil en blanding af 37,5 volumenprocent n-hexadekan (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>), 37,5 volumenprocent isooktan (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) og 25 volumenprocent benzen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). 3,75 mL, 3,75 mL respektive 2,50 mL af de tre væsker kan afmåles med målepipette og blandes i et



prøverør eller glaskolbe med indsløbet prop. Alternativt kan det stof eller den blanding af stoffer, som man ved findes i prøven, anvendes som standardblanding.

#### 4.7 Kalibreringsopløsning, ca. 1 mg/mL

Afvej ca. 100 mg med en nøjagtighed på 0,1 mg af standardblandingen i en 100 mL målekolbe med indsløbet glasprop. Fyld målekolben til mærket med tetrachlorethylen.

### 5 Apparat

Alle glasvarer inklusive prøveudtagningsflasker skal være absolut rene, fremfor alt med hensyn til stoffer, som kan opløses i tetrachlorethylen. Efter afvaskning og omhyggelig skylning i destilleret eller demineraliseret vand tørres og glødes glasset ved 450°C i minimum 3 timer. Kuvetten til måling glødes ikke, se 5.10. Opbevaring skal ske på et sted, hvor olie- eller fedtholdig luft ikke kan komme i kontakt med glasset. Slib, propper og haner må ikke smøres med hanefedt eller lignende midler.

#### 5.1 Prøveudtagningsflasker

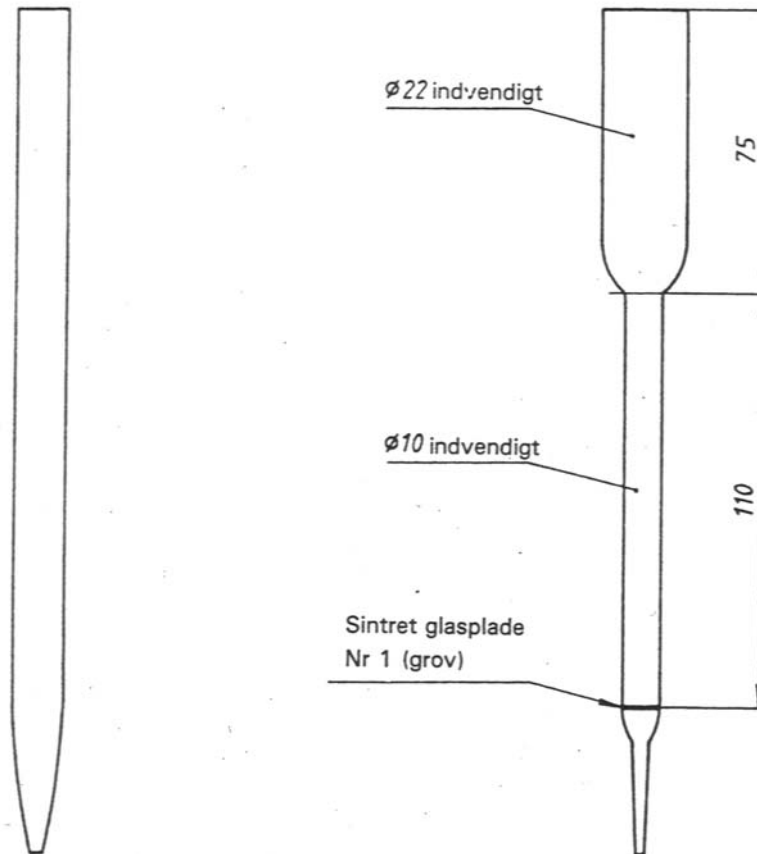
Til prøver med lavt indhold af ekstraherbare stoffer (< 5 mg/L) bør kun anvendes glasflasker med indsløbet prop. Passende størrelse er 1-2 liter. Til prøver med højere indhold kan der anvendes flasker med skruelåg, som er forsynet med indlæg af teflonfolie. Plastflasker er ikke egnede som prøveudtagningsflasker.

#### 5.2 Skilletragte

Størrelsen afpasses efter prøverumfanget. Skilletragte med rumfang op til 2 liter anvendes, og det anbefales at anvende udførelse med teflonhane.

#### 5.3 Chromatografisøjle

Søjlen bør være ca. 100-150 mm lang og have en indvendig diameter på ca. 10 mm. Den kan fremstilles af et glasrør, som trækkes ud til en spids i den ene ende. Se Figur 1.



Figur 1. Chromatografisøjler

#### 5.4 Glasuld

Korttrådet glasuld anbefales til filtrering (6.6.2), medens langtrådet glasuld er egnet til at bryde emulsioner (se 8.2 c). Inden anvendelsen skal glasulden skylles med tetrachlorethylen. Opbevar rengjort glasuld i lukket beholder.

#### 5.5 Tragt til filtrering

For at mindske fordampningstab kan høje, smalle tragte anvendes (tragtrør til glasfilterdigler), se Figur 2.



Figur 2. Tragtrør

**5.6 Erlenmeyerkolber**

Erlenmeyerkolber, 50 mL og 100 mL, med indsløbne glaspropper.

**5.7 Rystemaskine**

Rystemaskine, som giver god blanding af prøve og ekstraktionsmiddel.

**5.8 Centrifuge**

Centrifuge beregnet til 100 mL centrifugerør af glas og med en omdrejningshastighed, der kan reguleres, jf. 6.6.2.

**5.9 IR-spektrofotometer**

Registrerende dobbeltstråleinstrument beregnet til måling i området  $3400 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ .

**5.10 Kuvetter**

Kuvetter af kvarts, 10 – 50 mm lysvej. Kuvetten skal skylles med tetrachlorethylen før brug.

## 6 Fremgangsmåde

**6.1 Prøveudtagning**

Hvis prøven forventes at have et lavt indhold olie og fedt ( $< 5 \text{ mg/L}$ ), udtages en prøve på 1 – 2 liter i en glasflaske med indsløbet prop. Hvis prøven har højere indhold, kan et mindre prøverumfang vælges. I sidstnævnte tilfælde kan flaske med skruelåg anvendes (se 5.1).

Tilpasningen af prøverumfang udføres, fordi hele den udtagne prøve skal analyseres. Prøven skal udtages som stikprøve, jf. afsnit 1.

Prøven skal straks efter udtagning og konservering sendes til laboratoriet til analyse.

## 6.2 Konservering og forbehandling

For at forhindre eventuel mikrobiologisk nedbrydning af olie og fedt i prøven skal denne konserveres ved tilsætning af saltsyre (4.1) til  $\text{pH} < 2$  samt køling til  $4^\circ\text{C}$ . Sædvanligvis er en tilsætning på 2 mL/L tilstrækkelig.

Da det er vanskeligt at sikre sig, at olie og fedt er fordelt homogent i prøven, skal hele den udtagne prøvemængde analyseres.

For at lette ekstraktion i vanskelige tilfælde, som f.eks. i spildevand, emulsioner, slam osv., kan udsaltning anvendes ved tilsætning af 50 g/L magnesiumchlorid (4.2).

## 6.3 Sikkerhedsforanstaltninger (ad tetrachlorethylen)

Tetrachlorethylen skal håndteres ifølge gældende regler. Tetrachlorethylen er ikke brandfarligt, men kan ved stærk opvedning afgive den giftige gas fosgen.

Tetrachlorethylen skal håndteres med forsigtighed. Se endvidere leverandørbrugsanvisning.

Alt arbejde med tetrachlorethylen, som det beskrives i denne metode, skal foregå i stinkskaab. Ved alt arbejde med tetrachlorethylen skal beskyttelseshandsker anvendes for at beskytte huden og for at mindske optagelsen af tetrachlorethylen gennem huden.

Tetrachlorethylen må ikke hældes ud i afløbet. Opløsningsmidlet opsamles i separate beholdere og behandles jf. gældende bestemmelser.

## 6.4 Udstyr og metodekontrol

### 6.4.1 Renhedskontrol af tetrachlorethylen

Renhedsgraden i hver nyåbnet pakning med tetrachlorethylen skal kontrolleres. Det er desuden anbefalelsesværdigt at udføre en renhedskontrol hver dag for at sikre, at forurening ikke er tilført fra andre kilder.

Skyl både den ind- og den udvendige side af de kuvetter, der anvendes til fotometeret. Fyld prøvekuvetten med tetrachlorethylen og placér den i fotometerets strålegang og med en tom kuvette som reference. Registrér et spektrum mellem ca. 3300 og 2700  $\text{cm}^{-1}$ . Den absorptionstop, som findes ved 2925  $\text{cm}^{-1}$ , må ikke give et væsentligt blindbidrag. I modsat fald skal tetrachlorethylenet renses som angivet i afsnit 4.4.

### 6.4.2 Registrering af nullinie

Reference- og prøvekuvetter rengøres nøje med tetrachlorethylen og fyldes dermed, hvorefter en nullinie registreres inden for området 3400 – 2500  $\text{cm}^{-1}$ . Signifikante toppe inden for dette interval tyder på forurening af tetrachlorethylenet eller kuvetten.

Årsagen til dette må bestemmes og elimineres, således at nullinien ved fornyet kontrol er lige og uden toppe.

## 6.5 Kalibrering

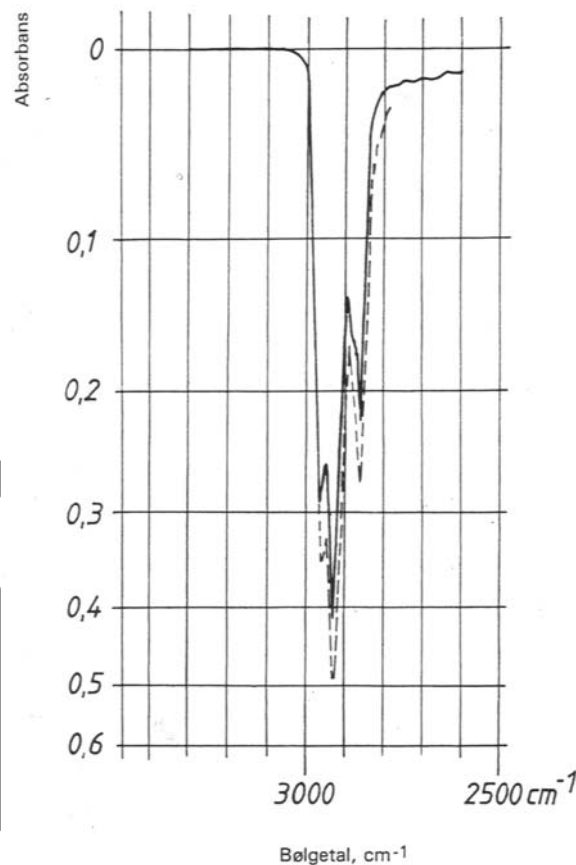
Hvis man ved, hvilket eller hvilke organiske stoffer der findes i prøven, kan man kalibrere ved hjælp af en standard af disse. Hvis dette ikke er muligt, skal standardblandingen (4.6) anvendes, fordi den stemmer godt overens med et stort antal forureninger, se 9.6.

Uanset om standardblandingen (4.6) eller andre stoffer anvendes som standard, går man ved kalibreringen ud fra en kalibreringsopløsning med koncentrationen ca. 1 mg/mL, tilberedt iht. anvisningerne i afsnit 4.7.

Til 6 stk. 50 mL målekolber med indsløbne glaspropper overføres følgende mængder kalibreringsopløsning, 4.7, med pipette:

	0,1	0,5	1,0	2,0	3,5	5,0	mL
Som efter fortynding indeholder ca.	0,1	0,5	1,0	2,0	3,5	5,0	mg/50 mL

Disse opløsningers absorbans måles med et rent tetrachlorethylen (6.4.1) i referencekuvetten, som beskrevet i afsnit 6.6.4 (bemærk, at selv en nullinie skal registreres!), og spektret udmåles på følgende måde (se Figur 3):



Figur 3

Figur 3 viser et spektrum af en olieprøve inden (punteret linie) og efter chromatografering (heloptrukken linie). Fra basislinien måles absorbansen ved  $2969\text{ cm}^{-1}$  (0,290) og  $2925\text{ cm}^{-1}$  (0,420). Summen bliver da 0,710.

Fra absorbansminimum ved  $3400 - 3300\text{ cm}^{-1}$  trækkes en vandret basislinie. Fra denne basislinie måles absorbanserne ved  $2960$  og  $2925\text{ cm}^{-1}$ . Summen af de to absorbanser beregnes.

**OBS!** Normalt skal basislinien falde sammen med linien for absorbans = 0,00. Hvis basislinien i stedet ligger forskudt nedad langs skalaen, bliver begge de målte absorbanser for store og må altså korrigeres, inden de lægges sammen.

Moderne infrarødspektrofotometre har ofte registreringspapir gradueret i absorbans med lineær eller logaritmisk skala. De søgte værdier kan aflæses direkte på papiret. For de instrumenter, som har papiret inddelt i transmission, må aflæsningerne ved hjælp af tabel eller logaritme-papir omdannes til absorbans.

Der fremstilles en kalibreringskurve, hvor summen af de ovenfor angivne absorbanser afsættes mod kalibreringsopløsningernes nøjagtige indhold (mg standard/50 mL tetrachlorethylen), altså i henhold til den foretagne indvejning (se afsnit 4.7).

## 6.6 Analyse

### 6.6.1 Valg af analysevariabel

Følgende analysevariable kan bestemmes med metoden:

- a) Olie og fedt (totalindhold ekstraherbare stoffer)
- b) Olie (upolære stoffer, mineralolie)
- c) Fedt (polære stoffer)

Vælg fremgangsmåde afhængig af, hvilken analysevariabel der skal bestemmes på prøven.

**ad a)** Olie og fedt:

ekstraktion (6.6.2) og IR-spektrofotometrisk bestemmelse (6.6.4)

**ad b)** Olie og **ad c)** Fedt:

ekstraktion (6.6.2) og IR-spektrofotometrisk bestemmelse (6.6.4). Derefter chromatograferes ekstraktet (6.6.3), og en IR-spektrofotometrisk bestemmelse (6.6.4) udføres på gennemløbet.

### 6.6.2 Ekstraktion

Hele den konserverede prøve (6.2) ekstraheres på følgende måde:

Kontrollér, at prøvens pH er mindre end 2. Justér evt. med saltsyre (4.1). Overfør prøven til en skilletragt. Ryst derefter den helt tømte prøveflaske med 50 mL tetrachlorethylen (4.4) og overfør til skilletragten, se 8.1. Sæt proppen i, ryst, udlign eventuelle trykvariationer og spænd skilletragten fast i rystemaskinen. Ryst i 60 min. Tag skilletragten op efter udrustningen og lad faserne skille. Placer glasuld (5.4) i en tragt (5.5) og skyl såvel filter som tragt med 10 – 20 mL tetrachlorethylen. Tap dernæst ekstraktet (tetrachlorethylenfasen) af gennem filtret og opsaml filtratet i en kolbe med indslebet prop.

Hvis en vis adskillelse af faserne (således at der kan aftappes ca. 25 mL tetrachlorethylenfase) ikke er opnået inden ca. 2 h, må emulsionen og en eventuel separeret fase centrifugeres (se også 8.2). Aftap direkte i centrifugerøret uden filtrering. Centrifuger prøven i ca. 10 min. ved et omdrejningstal, der ikke må overstige 0,8 gange det for vand tilladelige. Da tetrachlorethylens densitet er 1,63 g/mL, er der risiko for, at centrifugerøret sprænges ved et højere omdrejningstal. Udtag tetrachlorethylenfasen med pipette og filtrér som ovenfor anført.

Hvis tetrachlorethylenfasen indeholder store mængder olie og fedt (er da sædvanligvis ikke længere farveløs), gentages ekstraktionen (efter aftapning af første portion) med en ny 50 mL portion (se 8.3). Hvis prøven er centrifugeret efter første ekstraktion, tilbageføres vandfasen fra centrifugerøret til skilletragten inden den anden ekstraktion.

### 6.6.3 Chromatografering

Tilberedning af chromatografisøjlen (5.3). Hvis man anvender en søjle uden "sinterplade", placeres lidt glasuld (5.4) i bunden af søjlen, hvorefter Florisil (4.3) fyldes i til en højde af ca. 10 cm. Søjlen pakkes løst for ikke at hæmme tetrachlorethylenets gennemløb. Der hældes tetrachlorethylen på søjlen, indtil ca. 10 mL er løbet igennem, og der ventes, indtil det ikke mere drypper fra søjlen.

Tetrachlorethylenekstraktet (6.6.2) sættes forsigtigt og portionsvis til den frisk tilberedte søjle. De første 10 mL (brug måleglas), der passerer søjlen, kasseres. Denne mængde er lidt mere, end hvad der tilbageholdes på søjlen.

Derefter opsamles gennemløbet i en kolbe med indslebet glasprop. Der skal opsamles mindst så meget gennemløb, som bruges til fyldning af kuvetten (ca. 12 – 15 mL til en 40 mm kuvette.)

#### 6.6.4 IR-spektrofotometrisk bestemmelse

Fyld prøvekuvetten med tetrachlorethylenekstrakt og optegn dets spektrum inden for intervallet  $3400 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  med det rene tetrachlorethylen som reference. Ekstraktet skal fortyndes, hvis absorbansen overstiger 1 (mindre end 10% transmission). Udmål spektret iht. afsnit 6.5 og beregn resultatet som angivet i afsnit 7.1.

## 7 Resultat

### 7.1 Beregning

Beregn de tre analysevariabler efter følgende formler:

$$x = \frac{b_1}{a} \cdot \frac{d_1}{c_1} \cdot \frac{e}{50}$$

$$y = \frac{b_2}{a} \cdot \frac{d_2}{c_2} \cdot \frac{e}{50}$$

$$z = x - y$$

hvor

$x$  = olie og fedt i prøven, mg/L

$y$  = olie i prøven, mg/L

$z$  = fedt i prøven, mg/L

$a$  = rumfang prøve anvendt til ekstraktion, L

$b_1$  = værdi aflæst på kalibreringskurven ud for absorbansen  $A$  for tetrachlorethylenekstraktet (6.6.2), mg standard/50 mL tetrachlorethylen

$b_2$  = værdi aflæst på kalibreringskurven ud for absorbansen  $A$  for tetrachlorethylengennemløbet (6.6.3), mg standard/50 mL tetrachlorethylen

$c_1$  = rumfang tetrachlorethylenekstrakt (6.6.2) inden eventuel fortynding ved den IR-spektrofotometriske bestemmelse (6.6.4), mL

$c_2$  = rumfang tetrachlorethylengennemløb (6.6.3) inden eventuel fortynding ved den IR-spektrofotometriske bestemmelse (6.6.4), mL

$d_1$  = total rumfang tetrachlorethylenopløsning efter eventuel fortynding af  $c_1$ , mL

$d_2$  = total rumfang tetrachlorethylenopløsning efter eventuel fortynding af  $c_2$ , mL

- $e$  = total rumfang tetrachlorethylen anvendt til ekstraktion (normalt 50 mL), mL
- $A$  = summen af IR-absorbanserne ved bølgetallene  $2960\text{ cm}^{-1}$  og  $2925\text{ cm}^{-1}$ .  
Absorbansen af hver enkelt af disse to toppe er differensen mellem toppens absorbans og basisliniens absorbans.

**Bemærk:** Ved bestemmelse kun af fedt i prøven udføres en måling på tetrachlorethylenfasen inden og en efter chromatograferingen. Beregningen af  $C$  udføres da to gange,  $C_{\text{tot}}$  og  $C_{\text{olie}}$ , først for totalindholdet af ekstraherbare organiske stoffer og derefter for indholdet af olie. Det søgte indhold fedt i prøven bliver da differensen mellem disse to værdier:

$$C_{\text{fedt}} = C_{\text{tot}} - C_{\text{olie}}$$

## 7.2 Analyserapport

Analyserapporten skal indeholde:

- Nøjagtig identifikation af prøven
- Henvielse til denne rekommandation, DS/R 209, April 1980
- Resultatet udtrykt i mg/L

Resultater under  $0,1\text{ mg/L}$  opgives som  $< 0,1\text{ mg/L}$ . Resultater  $0,1 - 10\text{ mg/L}$  opgives med 1 decimal. Resultater  $> 10\text{ mg/L}$  afrundes til nærmeste hele mg/L. Resultater opgives som:

- olie og fedt (totalindhold ekstraherbare stoffer)
- olie (upolære stoffer, mineralolie)
- fedt (polære stoffer)

- Olie henholdsvis fedt kan eventuelt opgives som % af totalindholdet (olie og fedt)
- Oplysninger om, hvorvidt en anden standardblanding end (3.7) er anvendt
- Oplysninger om prøvens opbevaring og konservering
- Tidsrum mellem prøveudtagning og analyse
- Oplysninger om øvrige forhold, som kan have påvirket resultatet, herunder eventuelle afvigelser fra de beskrevne fremgangsmåder.

## 7.3 Præcision og rigtighed

Oplysning om præcision og rigtighed tilføjes efter afslutning af igangværende interlaboratorieundersøgelse.



## 8 Kommentarer

- 8.1 Olie og fedt har stor evne til at hæfte sig på glassider. Er prøven opbevaret længere tid i en flaske, tiltager vedhæftningen. Hvis lavt olieindhold skal bestemmes, kan udbyttet blive mindre end 50%, hvis ikke flasken rystes omhyggeligt med den tetrachlorethylen, som anvendes ved ekstraktionen.
- 8.2 For at bryde en emulsion, som dannes ved ekstraktion, kan foruden centrifugering følgende måder forsøges:
- Tap emulsionen af i en 100 mL skilletragt og slå emulsionen i stykker ved at ryste tragten hårdt (1 á 2 gange med ophold imellem) i lodret retning. (En vis øvelse kræves.)
  - Tap emulsionen af i en 250 mL skilletragt og tilsæt 50 mL ren tetrachlorethylen og ryst som beskrevet under a).
  - Saml emulsionen op i et måleglas. Tag en tot langhåret glasuld, stop den ned i emulsionen og rør om ved hjælp af en glasstav. Når faserne er adskilt, filtreres som beskrevet ovenfor.
  - Filtrér emulsionen gennem et lag vandfri natriumsulfat.
- 8.3 Forsøg har vist, at én ekstraktion sædvanligvis er tilstrækkelig for at få 95 – 99% udbytte af en tilsat olie. Dette gælder for indhold under 50 mg/L. Udbyttet falder med stigende olieindhold.

## 9 Litteratur

- 9.1 Anonym, 1972. Methods for the analysis of oil in water and soil. Strichting Concawe, Report N. 9/72 (Concawe, van Hogenhoucklaan 60, the Hague, 2018 Netherlands).
- 9.2 Carlberg, S T and Skarstedt, C B, 1972. Determination of small amounts of non-polar hydrocarbons (oil) in sea water. I Cons int Explor Mer, 34 (3): 506 – 515.
- 9.3 Lindgren, C G, 1957. Measurement of small quantities of hydrocarbons in water. J Am Wat Wks Assn, 49: 55 – 62.
- 9.4 Mallevalle, J, 1974. Measurement of hydrocarbons in water: Application to cases of surface water pollution. Water Research 8: 1071 – 1075.
- 9.5 Scholl, F und Fuchs, H, 1968. Bestimmung vom Mineralölspuren in Wasser. Bosch Tech Berichte, 2: 235 – 244.
- 9.6 Simard, R G, Hasegawa, I, Bandaruk, W and Headington, C E, 1951. Infrared spectrophotometric determination of oils and phenol in water. Analyt Chem 23: 1382 – 1387.

**B I L A G B**

***Deltagerliste***

<b>DELTAGERE</b>		
AnalyCen A/S	Fredericia	Danmark
AnalyTech Miljølaboratorium ApS	Nørresundby	Danmark
Eurofins Danmark A/S	Viborg	Danmark
FORCE Technology	Brøndby	Danmark
Steins Laboratorium A/S	Brørup	Danmark
SGS Sweden AB Stockholm	Stockholm	Sverige
SSAB Tunnpå AB	Borlänge	Sverige
Teknologisk Institut, Århus	Århus C	Danmark

## **B I L A G C**

***Information til deltagerne***

Til laboratorierne

Strandesplanaden 110  
2665 Vallensbæk Strand

Tlf: 7022 4230  
Fax: 7022 4255  
E-mail: uol@eurofins.dk  
Web: www.eurofins.dk

Ref: 20186/19  
Init: uol/saa

Dato: 4. april 2005

### **Deltagelse i Metodeafprøvning - Olie/fedt i spildevand**

Hermed fremsendes prøver til ovennævnte metodeafprøvning, som afholdes

**den 7. april 2005.**

Desuden medfølger

- 1) notat vedrørende metodeafprøvningen med oversigtsskema
- 2) resultatskema for metodeafprøvningen

Resultatskemaet bedes venligst sendt til KPMG med fax eller post, så det er KPMG i hænde **senest den 2. maj 2005.**

Vi er naturligvis til rådighed, såfremt De har spørgsmål i forbindelse med gennemførelsen af metodeafprøvningen.

Med venlig hilsen  
**Eurofins A/S**

Ulla Lund

Kirsten Stuckert

## INFORMATIONSNOTAT

1. Analysen af prøverne skal indledes **den 7. april 2005**.
2. I tidsrummet mellem modtagelse af prøverne og analyseringen skal prøverne opbevares mørkt og koldt.
3. Der udsendes syv forskellige prøver bestående af spildevand og syntetisk prøve, derover udsendes tre opløsninger i tetrachlorethylen som skal måles uden ekstraktion. Information vedrørende prøvemængde, analyseparametre samt omtrentligt koncentrationsområde fremgår af vedlagte skema.
4. De tre prøver H – K skal kontrolvejes inden analyse for at sikre mod fordampningstab. Det medfølgende vejeskema viser vægten af hver flaske. Såfremt der er sket et fordampningstab på mere ned 50 mg, svarende til 1%, skal der rekvireres ny prøve fra Eurofins A/S.
5. Der skal foretages to bestemmelser af hver enkelt analyseparameter på alle prøver. Det er vigtigt for den statistiske databehandling, at begge resultater for hver prøve bliver rapporteret. Til det formål er udsendt to flasker med hver prøve for vandprøverne, A - G. Bestemmelsen af prøve A – G foretages som ægte dobbeltbestemmelse, dvs. at hver måling skal omfatte alle trin i analysemetoden.
6. Prøve H – K er klar til IR-bestemmelse. Laboratoriet anmodes om, at de to målinger *ikke* foretages umiddelbart efter hinanden. Med prøverne følger et hætteglas med den tetrachlorethylen, der er anvendt ved prøvefremstilling. Laboratoriet skal bruge denne som blindprøve ved måling af prøve H – K.
7. Alle prøver analyseres ved anvendelse af det udsendte udkast til metode: ”Bestemmelse af olie og fedt - Infrarødspektrofotometrisk metode. Modificeret DS/R 209:1980”. *Det er meget vigtigt for tolkningen af resultaterne, at det udsendte metodeforslag følges fuldstændigt.*
8. Resultater for metodeafprøvningen anføres i resultatskemaet. Resultatskema er vedlagt dette notat.
9. Resultater skal være KPMG i hænde på nedenstående adresse **senest den 2. maj 2005**.  
KPMG  
Att.: Gitte Goldschmidt/Anette Boddum  
Fax nr.: (+45) 72 29 35 06 (tel: (+45) 38 18 35 06)  
Postboks 250  
2000 Frederiksberg
10. De behandlede data sendes fra KPMG til laboratorierne **senest den 24. maj 2005**. Det enkelte laboratoriums resultater vil blive angivet med et kodenummer, der meddeles laboratoriet selv og Miljøstyrelsen. En rapport over hele metodeafprøvningens forløb med vurdering af metoden og anbefalinger baseret på metodeafprøvningen vil blive forelagt Miljøstyrelsen inden udgangen af august 2005, og efter godkendelse udsendt til deltagerne.

### INFORMATION OM PRØVERNE

Prøve- mærkning	Antal prøver	Prøvemængde Prøvetype	Konservering	Parametre	Forventet koncentration- sområde
A	2	ca. 900 mL Afløbsvand, kom- munalt renselanlæg	Tilsætning af HCl til pH<2	Olie+fedt, olie	0-10 mg/L (olie+fedt)
B	2	ca. 900 mL Afløbsvand, kom- munalt renselanlæg	Tilsætning af HCl til pH<2	Olie+fedt, olie	0-10 mg/L (olie+fedt)
C	2	ca. 900 mL Spildevand, slagte- ri, rensed	Tilsætning af HCl til pH<2	Olie+fedt, olie	5-100 mg/L (olie+fedt)
D	2	ca. 900 mL Syntetisk	Tilsætning af HCl til pH<2	Olie+fedt, olie	5-100 mg/L (olie+fedt)
E	2	ca. 900 mL Spildevand, vaskeri	Tilsætning af HCl til pH<2	Olie+fedt, olie	5-100 mg/L (olie+fedt)
F	2	ca. 900 mL Spildevand, slagteri	Tilsætning af HCl til pH<2	Olie+fedt, olie	100-1000 mg/L (olie+fedt)
G	2	ca. 900 mL Syntetisk	Tilsætning af HCl til pH<2	Olie+fedt, olie	100-1000 mg/L (olie+fedt)
H	1	50 mL Tetrachlorethylen opløsning		Olie+fedt	0-5 mg/50 mL
I	1	50 mL Tetrachlorethylen opløsning		Olie+fedt	0-5 mg/50 mL
K	1	50 mL Tetrachlorethylen opløsning		Olie+fedt	0-5 mg/50 mL
Blind	1	Tetrachlorethylen anvendt til fremstil- ling af prøve H - K		-	-

## **B I L A G D**

### ***Resultater af forundersøgelser***



Stikprøvetagning 18. februar 2005.

Renseanlæg		Vaskeri		Industri		Slagteri	
Analysedato	Olie+fedt mg/l	Analysedato	Olie+fedt mg/l	Analysedato	Olie+fedt mg/l	Analysedato	Olie+fedt mg/l
25-02-2005	0,32	28-02-2005	12	25-02-2005	40	28-02-2005	170
	0,17		12		40		150
	0,16		12		34		140
	0,36		14		33		160
	0,16		19		29		230
	0,84		25		41		260
	0,14		27		39		250
	<0,1		15		35		180
	0,10		19		50		220
	0,12		14		55		200
28-02-2005	0,46	04-03-2002	20	28-02-2005	34	04-03-2002	250
	0,28		13		30		250
04-03-2005	0,20	07-03-2005	34	04-03-2005	48	07-03-2005	270
	0,24		19		42		240
07-03-2005	0,15	11-03-2005	13	07-03-2005	52	11-03-2005	230
	<0,1		10		58		310

Prøvetagning af 50 L afløbsvand den 9. marts 2005. Hver prøve blev den 10. marts delt i to hvoraf den ene del blev fordelt på flasker og den anden del blev filtreret gennem et groft papirfilter og fordelt på plasker. Prøverne blev analyseret mellem 10. og 14. marts 2005.

Prøve	Olie+fedt mg/l	Prøve	Olie+fedt mg/l
Slagteri	180	Slagteri, filtreret	14
	140		14
	140		12
	130		12
	120		14
	130		15
Renseanlæg	<0,10	Renseanlæg, filtreret	0,16
	<0,10		0,15
	<0,10		0,13
	<0,10		0,15
	<0,10		0,16
	<0,10		0,13

## Sorptionskapacitet for Florisil

	Olie, mg/L		
Påsat kolonnen, mg	Resultat		Gennemsnit
25	-2,7	-2,4	-2,55
50	-2,4	-2,3	-2,35
75	-2,1	-2	-2,05
100	-1,8	-1,7	-1,75
125	-1,5	-1,3	-1,4
150	-1,1	-1	-1,05
200	-0,4	31,9	15,75
250	15,6	74,2	44,9

**B I L A G E**

***Prøvefremstilling***

## Tetrachlorethylen

Al tetrachlorethylen til fremstilling af stamopløsninger og prøve H – K blev inden brug rensset ved udrystning med vand i forholdet 1 del tetrachlorethylen til 5 dele vand.

<b>Stamopløsning</b>	<b>Fremstillet af</b>	<b>Koncentration</b>
Svinefedt I	15,05 g svinefedt Tetrachlorethylen op til 100,00 mL	olie+fedt 150.500 mg/L olie 0 mg/L
Svinefedt II	500 µL Stam svinefedt I tetrachlorethylen op til 50,00 mL	olie+fedt 1505 mg/L olie 0 mg/L
Mineralolie	19,68 g mineralolie BAM tetrachlorethylen op til 100,00 mL	olie+fedt 196.800 mg/L olie 196.800 mg/L
Rapsolie	4,500 g rapsolie tetrachlorethylen op til 50,00 mL	olie+fedt 90.000 mg/L olie 0 mg/L
Olie+fedt I	1500 µL Stam svinefedt I 100 µL Stam mineralolie tetrachlorethylen op til 50,00 mL	olie+fedt 4.909 mg/L olie 394 mg/L
Olie+fedt II	8,00 mL Stam rapsolie 2,00 mL Stam mineralolie tetrachlorethylen op til 100,00 mL	olie+fedt 11136 mg/L olie 3936 mg/L

## Fremstilling af grundprøver

Spildevandsprøver fra slagteri og vaskeri filtreres gennem et groft papirfilter. Der tilsættes saltsyre til pH < 2.

Spildevand fra renseanlæg tilsættes saltsyre til pH < 2.

100 L Milli-Q vand tappes. Der tilsættes saltsyre til pH < 2.

I hver prøveflaske tappes 850 g ± 5 g vand. Spildevand blandes under aftapning ved cirkulering med en pumpe. Prøveflasker: 1000 mL Red-cap glasflasker, rensset ved glødning.

## Spiking af prøver

Spiking udføres direkte til hver afvejede prøve.

Prøve	Fremstillet af	Olie+fedt mg/kg	Olie mg/kg
A	850 g spildevand fra renseanlæg 250 µL Stam svinefedt II	a + 0,443 (svinefedt)	b
B	850 g spildevand fra renseanlæg 1000 µL Stam olie+fedt I	a + 5,31 (svinefedt) + 0,463 (mineralolie)	b + 0,463 (mineralolie)
C	850 g spildevand fra slagteri	c	d
D	850 g Milli-Q vand 1500 µL Stam olie+fedt II	12,7 (rapsolie) + 6,9 (mineralolie)	6,9 (mineralolie)
E	850 g spildevand fra vaskeri 150 µL Stam mineralolie	e + 34,7 (mineralolie)	f + 34,7 (mineralolie)
F	850 g spildevand fra slagteri 1500 µL Stam svinefedt I	c + 265,6 (svinefedt)	d
G	850 g Milli-Q vand 2000 µL Stam mineralolie	463 (mineralolie)	463 (mineralolie)

## Basisprøve fra renseanlæg og vaskeri

Til basis for nominelle værdier har Referencelaboratoriet målt koncentrationen i prøve fra renseanlæg og vaskeri uden tilsætning. Resultaterne (mg/L) er:

	Renseanlæg		Vaskeri	
	Olie+fedt	Olie	Olie+fedt	Olie
	0,029	< 0,1	55,74	5,22
	0,047	< 0,1	58,81	6,06
	0,038	< 0,1	55,80	5,39
Middelkoncentration	< 0,1	< 0,1	56,8	5,56

Ovenstående viser at basisprøvens indhold fra renseanlægget er insignifikant i forhold til det tilsatte mængde og usikkerhed ved det lave niveau.

## Prøver til bestemmelse af respons

Prøve H – K og blind tappes i 50 mL hætteglas, som lukkes med teflonbeklædt membran.

Prøve	Fremstillet af	Olie+fedt mg/50 mL	Olie mg/50 mL
H	250 µL Stam mineralolie Tetrachlorethylen op til 1000 mL	2,46	2,46
I	500 µL Stam svinefedt Tetrachlorethylen op til 1000 mL	3,76	0
K	500 µL Stam rapsolie Tetrachlorethylen op til 1000 mL	2,25	0
Blind	Tetrachlorethylen		

## **B I L A G F**

### ***Homogenitet og stabilitet***

**Homogenitetstest                      Olie+fedt metodeafprøvning**

**Prøve                      A**  
**Parameter                Olie+fedt (total) mg/L**

Dato	Prøve	I	Dag mid.	Dag var.
13.05.2005	2	0,575		
	32	0,461		
	7			
	23	0,486		
	8	0,484		
	28	0,481		
	27	0,479		
	24	0,516		
	6	0,521		
	1	0,580		
				0,509

**homogenitet**

		s	var.	f
F testværdi = var.flaske/var.rep.fra DG	2,036	0,030	0,0009	20
F kritisk værdi = inv. 95%(f flaske,f rep)	2,447	0,043	0,0018	8
F kritisk værdi = inv. 99%(f flaske,f rep)	3,564			

s(r) standardafvigelse inden for et laboratorium i metodeafprøvningen = 0,042

s(L) standardafvigelse mellem laboratorier i metodeafprøvningen = 0,295

0,3 gange DG (vurderet til at være 0,1 mg/L) 0,030

s = standardafvigelse

Mid. = middelværdi

Var. = varians

Rep. = Replikat = inden for en flaske

Flaske = mellem flaskerne

f = antal frihedsgrader

DG = detektionsgrænse

**Konklusion**

**Homogenitet:** Standardafvigelsen mellem flaskerne blev testet over for standardafvigelsen inden for en flaske. Da F-test værdien er mindre end F(95%) i homogenitetstesten, anses prøverne for homogene.

**Homogenitetstest                      Olie+fedt metodeafprøvning**

**Prøve                      B**  
**Parameter                Olie+fedt (total) mg/L**

Dato	Prøve	I	Dag mid.	Dag var.
13.05.2005	2	5,09		
	32	5,20		
	7	5,09		
	23	5,15		
	8	5,07		
	28	5,08		
	27	5,16		
	24	5,09		
	6	5,02		
	1	5,07		5,102

**Homogenitet**

F testværdi = var.flaske/var.rep. Kval klasse 3	0,242
F kritisk værdi = inv. 95%(f flaske,f rep)	2,393
F kritisk værdi = inv.99%(f flaske,f rep)	3,457

	s	var.	f
Replikat fra kvalitetsklasse 3	0,107	0,011	20
Flaske	0,053	0,003	9

s(r) standardafvigelse inden for et laboratorium i metodeafprøvningen = 0,106

s(L) standardafvigelse mellem laboratorierne i metodeafprøvningen = 1,251

0,3 gange 7 % af dag mid. 0,107

s = standardafvigelse

Mid. = middelværdi

Var. = varians

Rep. = Replikat = inden for en flaske

Flaske = mellem flaskerne

f = antal frihedsgrader

Kval klasse 3 = kvalitetsklasse 3

**Konklusion**

**Homogenitet:** Standardafvigelsen mellem flaskerne blev testet over for standardafvigelsen inden for en flaske. Da F-testværdien er mindre end 1 i homogenitetstesten, anses prøverne for homogene.



**Homogenitetstest      Olie+fedt metodeafprøvning**

**Prøve      C**  
**Parameter      Olie+fedt (total) mg/L**

Dato	Prøve	I	Dag mid.	Dag var.
13.05.2005	27	17,84		
	22	23,84		
	21	16,95		
	32	25,48		
	25	23,08		
	18	21,33		
	28	22,61		
	26	23,48		
	29	23,84		
	1	17,26		21,57

**Homogenitet**

F testværdi = var.flaske/var.rep. Kval klasse 3	46,835
F kritisk værdi = inv. 95%(f flaske,f rep)	2,393
F kritisk værdi = inv.99%(f flaske,f rep)	3,457

	s	var.	f
Replikat fra kvalitetsklasse 3	0,453	0,21	20
Flaske	3,100	9,61	9

s(r) standardafvigelse inden for et laboratorium i metodeafprøvningen = 2,97

s(L) standardafvigelse mellem laboratorierne i metodeafprøvningen = 4,79

0,3 gange 7 % af dag mid. 0,453

s = standardafvigelse

Mid. = middelværdi

Var. = varians

Rep. = Replikat = inden for en flaske

Flaske = mellem flaskerne

f = antal frihedsgrader

Kval klasse 3 = kvalitetsklasse 3

**Konklusion**

**Homogenitet:** Standardafvigelsen mellem flaskerne blev testet over for standardafvigelsen inden for en flaske. F-testværdien er højere end den kritiske værdi, og prøvene anses derfor for inhomogene. Se i øvrigt i tekstdelen til denne rapport.

**Homogenitetstest                      Olie+fedt metodeafprøvning**

**Prøve                      D**  
**Parameter                Olie+fedt (total) mg/L**

Dato	Prøve	I	Dag mid.	Day var.
13.05.2005	14	16,46		
	11	16,44		
	33	16,54		
	29	16,60		
	2	16,79		
	16	16,46		
	19	16,42		
	27	16,53		
	7	16,36		
	31	16,70		
			16,53	0,02

**Homogeneity**

F testværdi = var.flaske/var.rep.fra IQC	0,602
F kritisk værdi = inv. 95%(f flaske,f rep)	2,170
F kritisk værdi = inv.99%(f bottle,f rep)	2,981

	s	var.	f
Replikat fra IQC	0,172	0,03	34
Flaske	0,133	0,02	9

s(r) standardafvigelse inden for et laboratorium i metodeafprøvningen = 0,09

s(L) standardafvigelse mellem laboratorierne i metodeafprøvningen = 4,05

s = standardafvigelse

Mid. = middelværdi

Var. = varians

Rep. = Replikat = inden for en flaske

Flaske = mellem flaskerne

f = antal frihedsgrader

IQC=Intern kvalitetskontrol

**Konklusion**

**Homogenitet:** Standardafvigelsen mellem flaskerne blev testet over for standardafvigelsen inden for en flaske. Da F-testværdien er mindre end 1 i homogenitetstesten, anses prøverne for homogene.

**Homogenitetstest                      Olie+fedt metodeafprøvning**

**Prøve                      E**  
**Parameter                Olie+fedt (total) mg/L**

Dato	Prøve	I	Dag mid.	Dag var.
13.05.2005	1	80,26		
	4	71,70		
	10	71,11		
	14	85,92		
	15	70,46		
	17	86,51		
	19	88,98		
	22	87,88		
	23	70,15		
	28	71,58		
				78,46

**Homogenitet**

F testværdi = var.flaske/var.rep. Kval klasse 3	24,691
F kritisk værdi = inv. 95%(f flaske,f rep)	2,393
F kritisk værdi = inv.99%(f flaske,f rep)	3,457

	s	var.	f
Replikat fra kvalitetsklasse 3	1,648	2,71	20
Flaske	8,187	67,02	9

s(r) standardafvigelse inden for et laboratorium i metodevurderingen = 2,78

s(L) standardafvigelse mellem laboratorierne i metodeafprøvningen = 24,66

0,3 gange 7 % af dag mid. 1,648

s = standardafvigelse

Mid. = middelværdi

Var. = varians

Rep. = Replikat = inden for en flaske

Flaske = mellem flaskerne

f = antal frihedsgrader

Kval klasse 3 = kvalitetsklasse 3

**Konklusion**

**Homogenitet:** Standardafvigelsen mellem flaskerne blev testet over for standardafvigelsen inden for en flaske. F-testværdien er højere end den kritiske værdi, og prøverne anses derfor for inhomogene. Se i øvrigt tekstedelen til denne rapport.

**Homogenitetstest                      Olie+fedt metodeafprøvning**

**Prøve                      F**  
**Parameter              Olie+fedt (total) mg/L**

Dato	Prøve	I	Dag mid.	Dag var.
13.05.2005	2	244,52		
	15	242,16		
	3	240,29		
	8	240,18		
	20	241,32		
	32	240,84		
	11	239,80		
	29	240,52		
	24	239,84		
	27	240,65		
				241,01

**Homogenitet**

F testværdi = var.flaske/var.rep. Kval klasse 3	0,079
F kritisk værdi = inv. 95%(f flaske,f rep)	2,393
F kritisk værdi = inv.99%(f flaske,f rep)	3,457

	s	var.	f
Replikat fra kvalitetsklasse 3	5,061	25,62	20
Flaske	1,421	2,02	9

s(r) standardafvigelse inden for et laboratorium i metodevurderingen = 17,53

s(L) standardafvigelse mellem laboratorierne i metodevurderingen = 109,25

0,3 gange 7 % af dag mid. 5,061

s = standardafvigelse

Mid. = middelværdi

Var. = varians

Rep. = Repliat = inden for en flaske

Flaske = mellem flaskerne

f = antal frihedsgrader

Kval klasse 3 = kvalitetsklasse 3

**Konklusion**

**Homogenitet:** Standardafvigelsen mellem flaskerne blev testet over for standardafvigelsen inden for en flaske. Da F-testværdien er mindre en 1 i homogenitetstesten, anses prøverne for homogene.

**Homogenitetstest                      Olie+fedt metodeafprøvning**

**Prøve                      G**  
**Parameter              Olie+fedt (total) mg/L**

Dato	Prøve	I	Dag mid.	Dag var.
13.05.2005	10	455,45		
	14	455,30		
	31	455,67		
	21	454,34		
	23	458,52		
	33	457,20		
	26	458,06		
	30	454,74		
	19	454,65		
	24	454,23		
				455,82

**Homogenitet**

F testværdi = var.flaske/var.rep.fra IQC	0,335
F kritisk værdi = inv. 95%(f flaske,f rep)	2,170
F kritisk værdi value = inv.99%(f flaske,f rep)	2,981

	s	var.	f
Replikat fra IQC	2,696	7,27	34
Flaske	1,560	2,43	9

s(r) standardafvigelse inden for et laboratorium i metodeafprøvningen = 6,29  
s(L) standardafvigelse mellem laboratorierne i metodeafprøvningen = 49,92

s = standardafvigelsen  
Mid. = middelværdi  
Var. = varians  
Rep. = Replikat = inden for en flaske  
Flaske = mellem flaskerne  
f = antal frihedsgrader  
IQC=Intern kvalitetskontrol

**Konklusion**

**Homogenitet:** Standardafvigelsen mellem flasker blev testet over for standardafvigelsen inden for en flaske. Da F-testsværdien er mindre end 1 i homogenitetstesten, anses prøverne for homogene.

**Stabilitetstest      Metodeafprøvning olie/fedt i spildevand****Prøve                      H**  
**Parameter                Vægt**

Dato	07-04-2005	12-04-2005		15-04-2005	
Flaske nr.	Vægt g	Vægt g	Difference g	Vægt g	Difference g
2	132,0878	132,0832	0,0046	132,0863	0,0015
5	129,3082	129,3034	0,0048	129,3076	0,0006
11	135,5682	135,5635	0,0047	135,5671	0,0011
13	135,4186	135,4150	0,0036	135,4179	0,0007
14	133,2363	133,2322	0,0041	133,2356	0,0007

**Konklusion:**

Vægttabet er mellem 0,6 og 4,8 mg. Det er dermed mindre end den kritiske værdi (50 mg) og prøverne anses derfor for stabile.

**Stabilitetstest      Metodeafprøvning olie/fedt i spildevand****Prøve                      I**  
**Parameter                Vægt**

Dato	07-04-2005	12-04-2005		15-04-2005	
Flaske nr.	Vægt g	Vægt g	Difference g	Vægt g	Difference g
4	133,8753	133,8718	0,0035	133,8749	0,0004
5	138,0124	138,0083	0,0041	138,0119	0,0005
10	133,9047	133,9001	0,0046	133,9029	0,0018
11	134,2243	134,2204	0,0039	134,2234	0,0009
15	134,4459	134,4421	0,0038	134,4443	0,0016

**Konklusion:**

Vægttabet er mellem 0,4 og 4,6 mg. Det er dermed mindre end den kritiske værdi (50 mg) og prøverne anses derfor for stabile.

**Stabilitetstest      Metodeafprøvning olie/fedt i spildevand****Prøve                      K**  
**Parameter                Vægt**

Dato	07-04-2005	12-04-2005		15-04-2005	
Flaske nr.	Vægt g	Vægt g	Difference g	Vægt g	Difference g
1	135,4333	135,4306	0,0027	135,4346	-0,0013
4	135,4896	135,4865	0,0031	135,4908	-0,0012
5	134,9515	134,9486	0,0029	134,9529	-0,0014
14	134,1390	134,1360	0,0030	134,1394	-0,0004
15	133,7285	133,7253	0,0032	133,7301	-0,0016

**Konklusion:**

Vægtændringen er mellem -1,4 og 3,2 mg. Vægttabet er dermed mindre end den kritiske værdi (50 mg) og prøverne anses derfor for stabile.

## **B I L A G G**

### ***Symboler og forkortelser***



## Tabeller

<	"Mindre end" er ikke medtaget i beregningerne
U, UL, **	Manuelt udelukkede resultater
UC, C**	Cochran outlier. Resultaterne er ikke medtaget i den statistiske behandling
UG, G**	Grubbs outlier. Resultaterne er ikke medtaget i den statistiske behandling

## Plots

<	"Mindre end" er ikke medtaget i plots
U, UL, **	Manuelt udelukkede resultater, ikke medtaget i plots
•	Nominel værdi (= "sand" værdi)

## Statistiske symboler

$\mu$	Nominel værdi
p	Antal laboratorier der indgår i beregningerne. Dette svarer til antal rapporterede resultater minus eventuelle udelukkelse efter sagkyndig vurdering (**) minus Cochran outliers (UC) og minus Grubbs outliers (UG)
n	Antal resultater medtaget i beregningerne
m	Middelværdi af alle ikke-udelukkede resultater
M	Median
d	Den gennemsnitlige differens mellem resultater fra et prøvepar, korrigeret for split
t	Test størrelse ved Student's t-test
p	Et sandsynlighedsniveau for en statistisk test
s	Standardafvigelse
F	Test størrelse for F-test
$s_i$	Den enkelte deltagers standardafvigelse, svarende til variationen ved gentagene bestemmelser af en prøve
$s_r$	Standardafvigelse inden for ét laboratorium
$s_r^2$	Repeterbarhed
$s_L$	Standardafvigelse mellem laboratorierne

$s_L^2$	Laboratorievarians
$s_R$	Standardafvigelse på reproducerbarheden
$s_R^2$	Reproducerbarhed $s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$
$CV_r$	Variationskoefficient inden for ét laboratorium $(s_r \cdot 100)/\mu$
$CV_R$	Total variationskoefficient $(s_R \cdot 100)/\mu$

**B I L A G H**

***Kontrol af genfinding***

Olie+fedt, mg/L

Kontrol af genfinding, gennemsnit af resultater

Laboratorium	Niveau A	Niveau B	Niveau C	Niveau D	Niveau E	Niveau F	Niveau G
1	0.480	4.160	18.39	13.80	81.00	243.00	614.50
2	0.593	4.808	13.75	16.65	87.33	193.35	470.60
3	0.435	5.620	19.90	17.80	120.55	273.60	526.30
4	0.742	6.386	185.97	20.01	110.93	459.97	591.70
5	0.436	5.060	11.65	15.95	80.80	226.50	473.00
6	0.600	5.235	22.75	16.30	106.90	134.85	495.95
7	1.000	1.300	111.00	16.20	81.20	243.50	13.85
8	1.205	5.510	-	-	-	-	-
Antal lab., p	7	7	5	6	7	7	5
Antal repl., n	2	2	2	2	2	2	2
m	0.642	5.254	17.29	16.68	95.53	253.54	511.51
s <sup>2</sup>	0.074	0.486	20.55	4.30	282.20	10278.16	2511.99
s	0.272	0.697	4.53	2.07	16.80	101.38	50.12
Nominel værdi, $\mu$	0.4	5.2	-	18	-	240	530
Genfinding, %	160.4	101.0	-	92.6	-	105.6	96.5
$t = \sqrt{p} \cdot (m - \mu) / s$	2.3538	0.2058	-	-1.5631	-	0.3533	-0.8249
Sign. niveau, p(t)	0.0568	0.8438	-	0.1788	-	0.7359	0.4558

H-1

Ingen teststørrelser blev fundet signifikante

UC markerer en Cochran outlier

UG markerer en Grubbs outlier

Olie+fedt, mg/50 mL

Kontrol af genfinding, gennemsnit af resultater

Laboratorium	Niveau H	Niveau I	Niveau K
1	3.315	2.900	1.500
2	2.647	3.320	1.728
3	2.820	3.520	1.825
4	3.106	3.930	1.998
5	2.580	3.235	1.645
6	2.790	3.315	1.560
7	-	-	-
8	4.265	4.460	3.110
Antal lab., p	4	6	6
Antal repl., n	2	2	2
m	2.709	3.370	1.709
s <sup>2</sup>	0.013	0.116	0.033
s	0.115	0.341	0.183
Nominel værdi, μ	2.46	3.76	2.25
Genfinding, %	110.1	89.6	76.0
$t = \sqrt{p} \cdot (m-\mu)/s$	4.3517	-2.8046	-7.2419
Sign. niveau, (t)	0.0224 *	0.0378 *	0.0008 ***

\* markerer, at t-testet er signifikant på et 5%-niveau

\*\* markerer, at t-testet er signifikant på et 1%-niveau

\*\*\* markerer, at t-testet er signifikant på et 0.1%-niveau

UC markerer en Cochran outlier

UG markerer en Grubbs outlier

Olie, mg/L

Kontrol af genfinding, gennemsnit af resultater

Laboratorium	Niveau A	Niveau B	Niveau C	Niveau D	Niveau E	Niveau F	Niveau G
1	-	0.3600	-	4.810	38.50	0.300	490.00
2	-	0.4329	0.375	6.834	35.02	0.436	470.30
3	-	0.5000	-	7.320	43.15	-	500.95
4	0.026	0.5900	3.929	8.717	47.09	3.636	585.62
5	-	0.2900	-	6.740	34.35	-	442.00
6	0.035	0.4850	0.160	7.595	42.60	0.405	498.90
7	0.500	0.8000	11.250	7.805	21.70	34.900	13.20
8	-	-	-	-	-	-	-
Antal lab., p	3	6	4	6	6	3	6
Antal repl., n	2	2	2	2	2	2	2
m	0.187	0.4430	3.929	7.502	40.12	0.380	497.96
s <sup>2</sup>	0.074	0.0114	26.810	0.528	25.18	0.005	2330.64
s	0.271	0.1068	5.178	0.726	5.02	0.071	48.28
Nominel værdi, μ	0.1	0.5	-	7.9	-	-	530
Genfinding, %	186.8	88.6	-	95.0	-	-	94.0
$t = \sqrt{p} \cdot (m - \mu) / s$	0.5546	-1.3076	-	-1.3425	-	-	-1.6256
Sign. niveau, p(t)	0.6349	0.2479	-	0.2372	-	-	0.1650

Ingen teststørrelser blev fundet signifikante

UC markerer en Cochran outlier

UG markerer en Grubbs outlier

## **B I L A G I**

### ***Resultater fra deltagerne***

Prøve	Olie+fedt, mg/L			Olie+fedt, mg/L			Olie+fedt, mg/L		
	A		Metode nr.	B		Metode nr.	C		Metode nr.
Laboratorium	Nominel værdi 0.4			Nominel værdi 5.2			Nominel værdi		
1	0.48	0.48	-	4.14	4.18	-	19.86	16.93	-
2	0.598	0.589	-	4.719	4.897	-	12.74	14.76	-
3	0.44	0.43	-	5.50	5.74	-	16.4	23.4	-
4	0.70699	0.7769	-	6.379	6.394	-	182.3	189.64	-
5	0.395	0.477	-	5.11	5.01	-	14.2	9.10	-
6	0.61	0.59	-	5.17	5.30	-	21.6	23.9	-
7	0.8	1.2	-	1.7	0.9	-	110	112	-
8	1.26	1.15	-	5.61	5.41	-	-	-	-

Prøve	Olie+fedt, mg/L			Olie+fedt, mg/L			Olie+fedt, mg/L		
	D		Metode nr.	E		Metode nr.	F		Metode nr.
Laboratorium	Nominel værdi 18			Nominel værdi			Nominel værdi 240		
1	13.7	13.9	-	82	80	-	243	243	-
2	17.69	15.61	-	86.11	88.54	-	191.9	194.8	-
3	17.8	17.8	-	117.5	123.6	-	271.4	275.8	-
4	20.05	19.963	-	111.00	110.859	-	484.18	435.76	-
5	15.9	16.0	-	78.1	83.5	-	229	224	-
6	16.4	16.2	-	106.6	107.2	-	152.0	117.7	-
7	16.1	16.3	-	78.4	84.0	-	257	230	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Prøve	Olie+fedt, mg/L		
	G		Metode nr.
Laboratorium	Nominel værdi 530		
1	573	656	-
2	479.8	461.4	-
3	523.0	529.6	-
4	591.70	591.70	-
5	472	474	-
6	494.4	497.5	-
7	13.4	14.3	-
8	-	-	-

Prøve	Olie+fedt, mg/50 mL			Olie+fedt, mg/50 mL			Olie+fedt, mg/50 mL		
	H		Metode nr.	I		Metode nr.	K		Metode nr.
Laboratorium	Nominel værdi 2.46			Nominel værdi 3.76			Nominel værdi 2.25		
1	3.33	3.30	-	2.9	2.9	-	1.5	1.5	-
2	-	2.647	-	3.320	-	-	1.728	-	-
3	2.82	2.82	-	3.53	3.51	-	1.80	1.85	-
4	3.105	3.1079	-	3.9296	3.9296	-	1.9979	1.9978	-
5	2.58	2.58	-	3.23	3.24	-	1.64	1.65	-
6	2.79	2.79	-	3.31	3.32	-	1.56	1.56	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	4.26	4.27	-	4.41	4.51	-	3.14	3.08	-



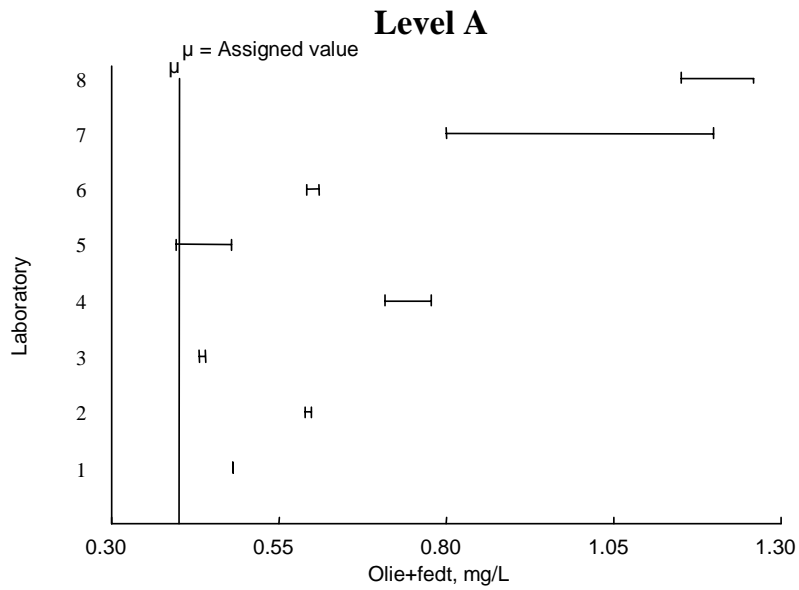
Prøve	Olie, mg/L			Olie, mg/L			Olie, mg/L		
	A		Metode nr.	B		Metode nr.	C		Metode nr.
Laboratorium	Nominel værdi 0.1			Nominel værdi 0.5			Nominel værdi		
1	-	-	-	0.33	0.39	-	-	-	-
2	<0.10	<0.10	-	0.4267	0.4390	-	0.3796	0.3710	-
3	<0.5	<0.5	-	<0.5	0.50	-	<0.5	<0.5	-
4	0.0251	0.0260	-	0.5891	0.591	-	3.821	4.037	-
5	<0.1	<0.1	-	0.259	0.321	-	<0.1	<0.1	-
6	0.06	0.01	-	0.48	0.49	-	0.14	0.18	-
7	0.3	0.7	-	1.0	0.6	-	10.7	11.8	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Prøve	Olie, mg/L			Olie, mg/L			Olie, mg/L		
	D		Metode nr.	E		Metode nr.	F		Metode nr.
Laboratorium	Nominel værdi 7.9			Nominel værdi			Nominel værdi		
1	4.43	5.19	-	38	39	-	0.3	0.3	-
2	6.955	6.713	-	34.91	35.12	-	0.498	0.3741	-
3	7.40	7.24	-	42.5	43.8	-	<0.5	<0.5	-
4	8.754	8.681	-	46.54	47.64	-	4.123	3.1496	-
5	6.71	6.77	-	33.7	35.0	-	<0.1	<0.1	-
6	7.61	7.58	-	42.6	42.6	-	0.69	0.12	-
7	7.85	7.76	-	18.7	24.7	-	37.9	31.9	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-

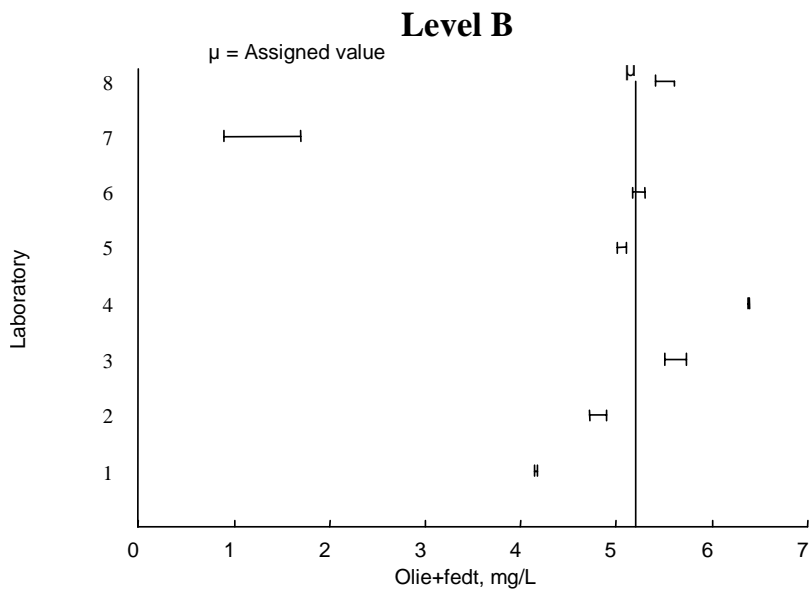
Prøve	Olie, mg/L		
	G		Metode nr.
Laboratorium	Nominel værdi 530		
1	493	487	-
2	476.8	463.8	-
3	508.2	493.7	-
4	590.90	580.33	-
5	437	447	-
6	495.1	502.7	-
7	12.7	13.7	-
8	-	-	-

## **B I L A G K**

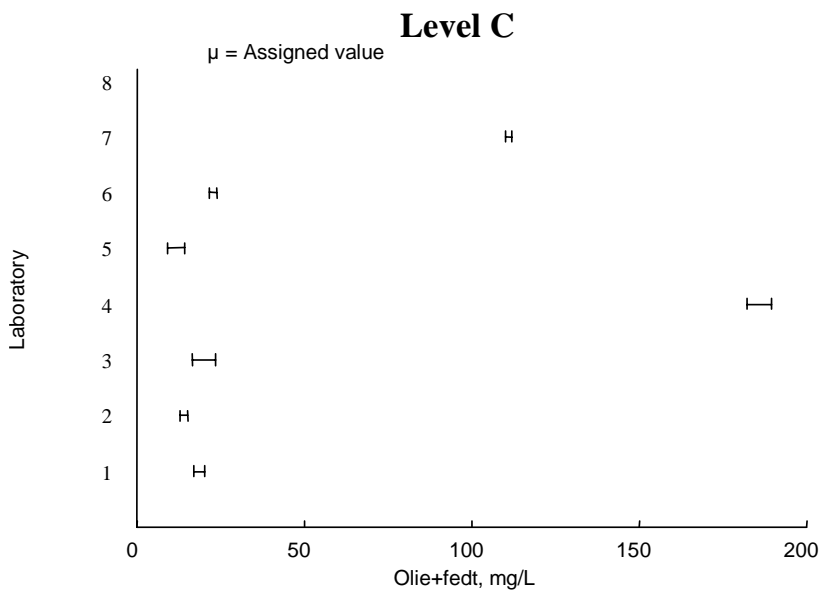
### ***Grafisk afbildning af deltagernes resultater***



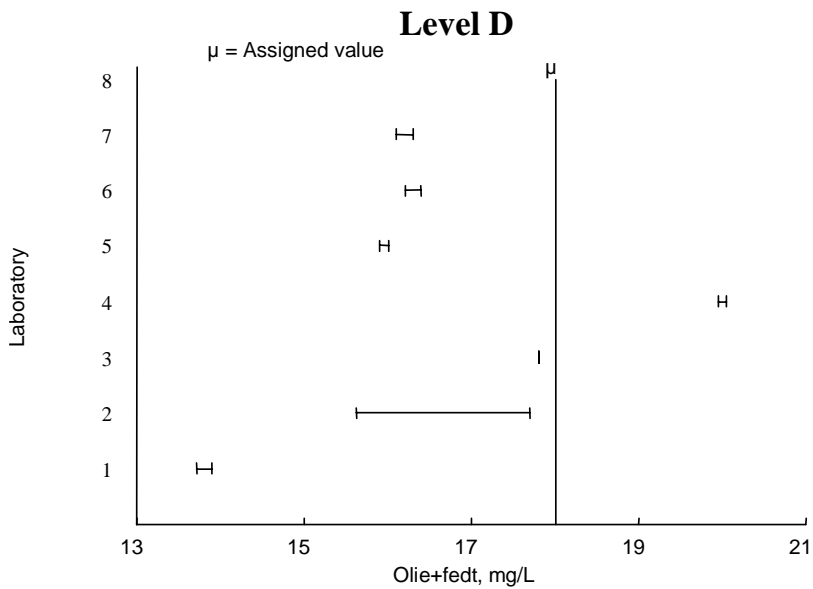
All results including outliers: n = 16 Mean = 0.69  
 Std.dev = 0.28  
 All results excluding outliers: n = 16 Mean = 0.69  
 Std.dev = 0.28



All results including outliers: n = 16 Mean = 4.80  
 Std.dev = 1.50  
 All results excluding outliers: n = 16 Mean = 4.80  
 Std.dev = 1.50

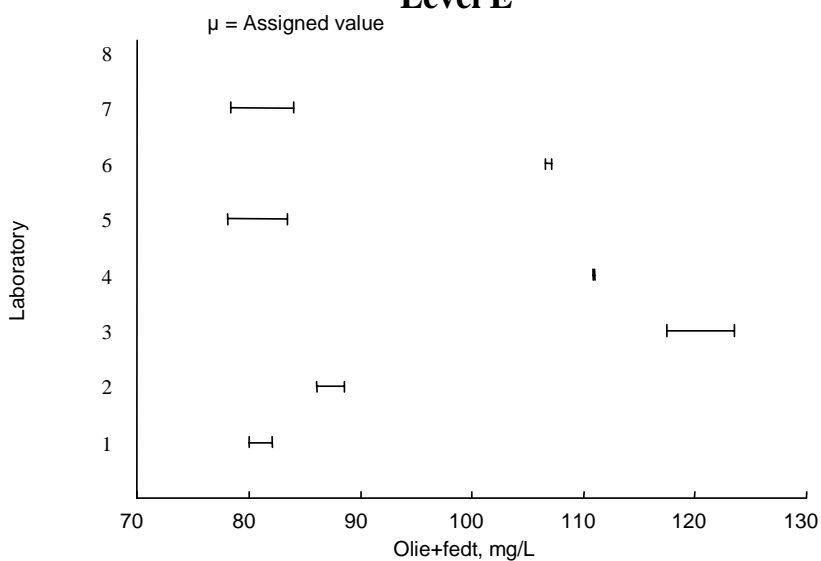


All results including outliers: n = 14 Mean = 55.0  
 Std.dev = 65.0  
 All results excluding outliers: n = 14 Mean = 55.0  
 Std.dev = 65.0



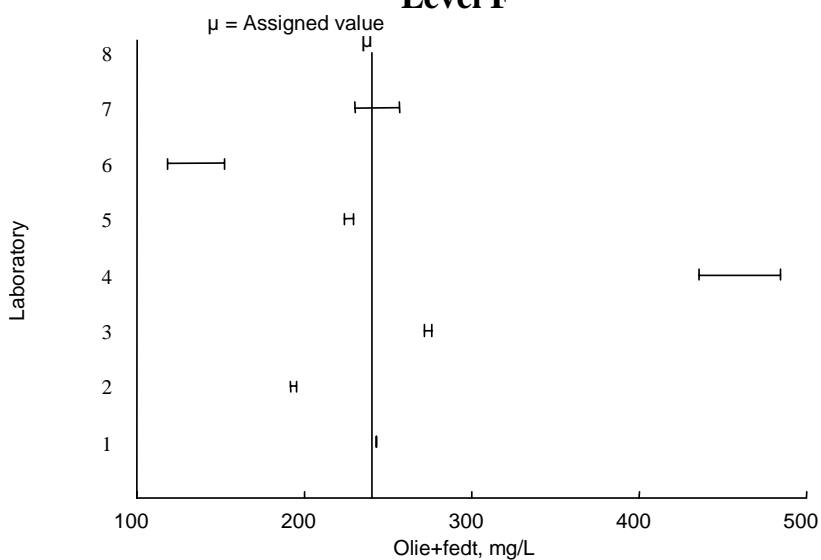
All results including outliers: n = 14 Mean = 17.0  
 Std.dev = 1.9  
 All results excluding outliers: n = 14 Mean = 17.0  
 Std.dev = 1.9

### Level E

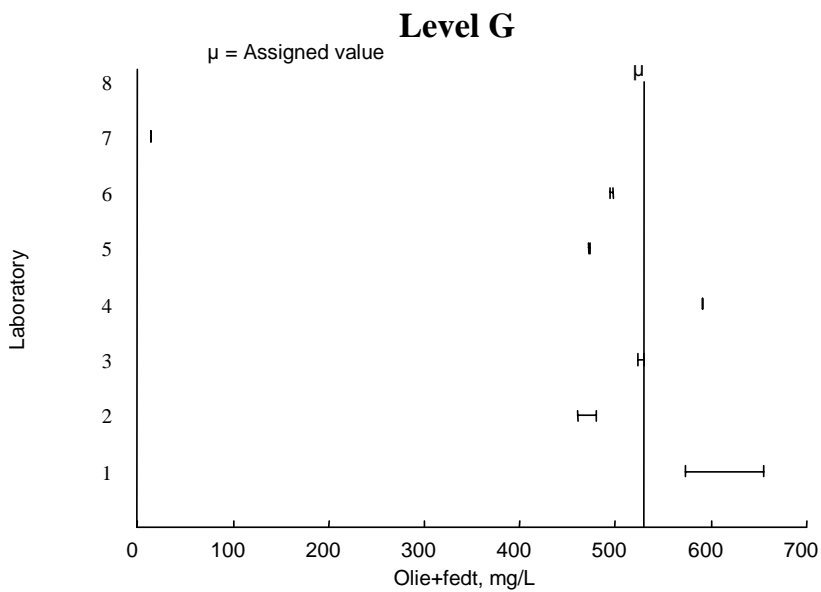


All results including outliers: n = 14 Mean = 96.0  
 Std.dev = 16.0  
 All results excluding outliers: n = 14 Mean = 96.0  
 Std.dev = 16.0

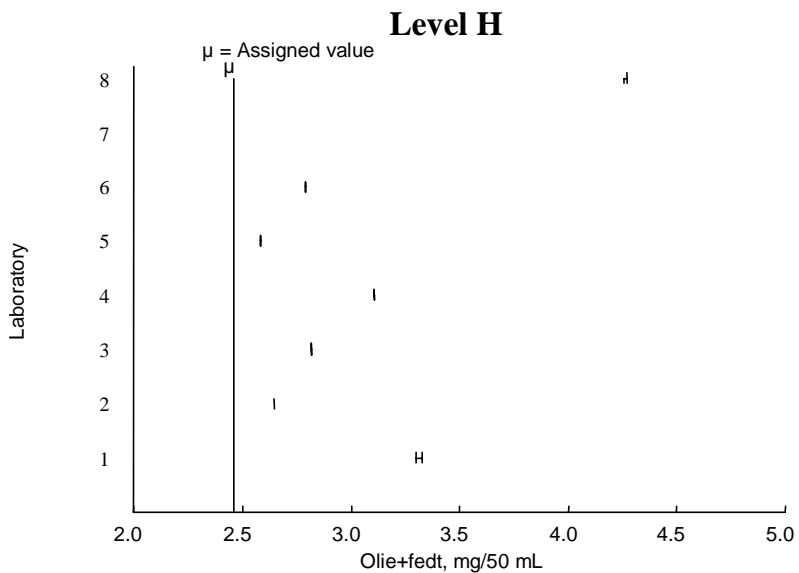
### Level F



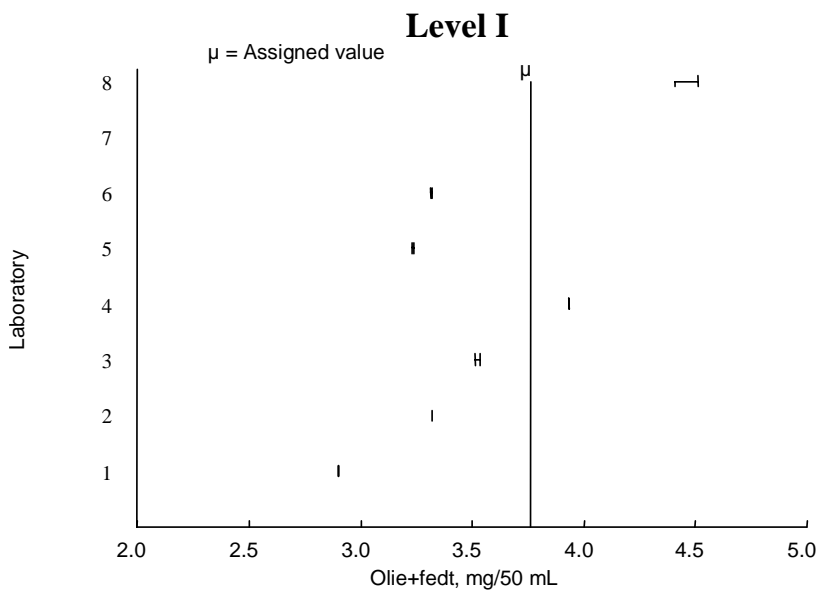
All results including outliers: n = 14 Mean = 2.5E2  
 Std.dev = 98.0  
 All results excluding outliers: n = 14 Mean = 2.5E2  
 Std.dev = 98.0



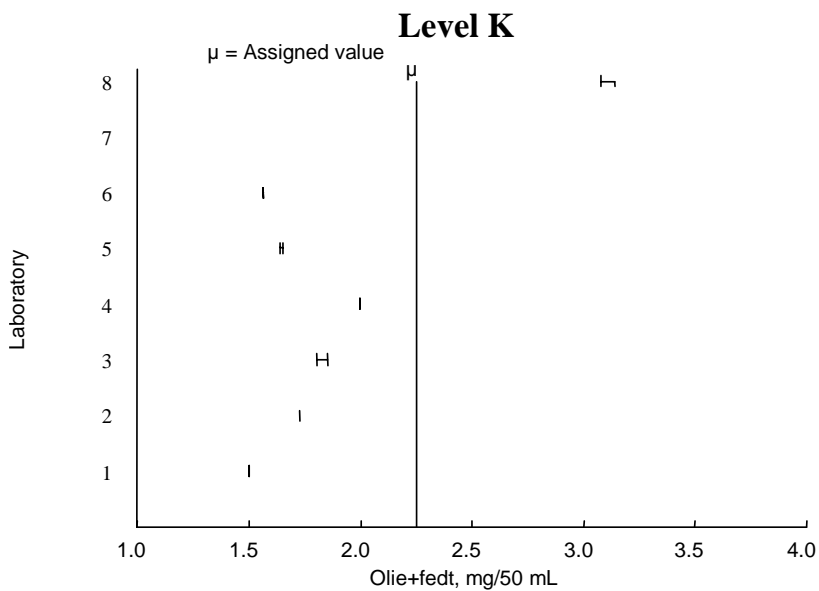
All results including outliers: n = 14 Mean = 4.6E2  
 Std.dev = 2E2  
 All results excluding outliers: n = 14 Mean = 4.6E2  
 Std.dev = 2E2



All results including outliers: n = 13 Mean = 3.10  
 Std.dev = 0.57  
 All results excluding outliers: n = 13 Mean = 3.10  
 Std.dev = 0.57

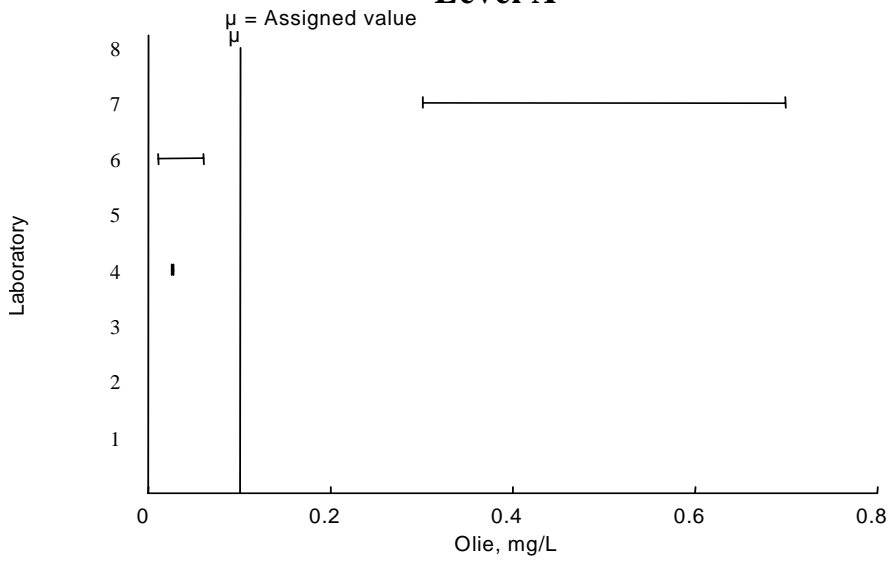


All results including outliers: n = 13 Mean = 3.50  
 Std.dev = 0.51  
 All results excluding outliers: n = 13 Mean = 3.50  
 Std.dev = 0.51



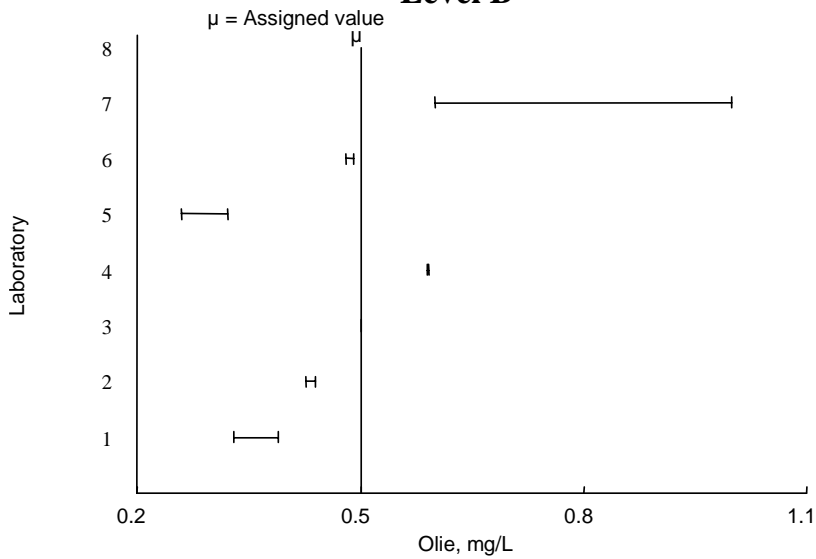
All results including outliers: n = 13 Mean = 1.90  
 Std.dev = 0.55  
 All results excluding outliers: n = 13 Mean = 1.90  
 Std.dev = 0.55

### Level A



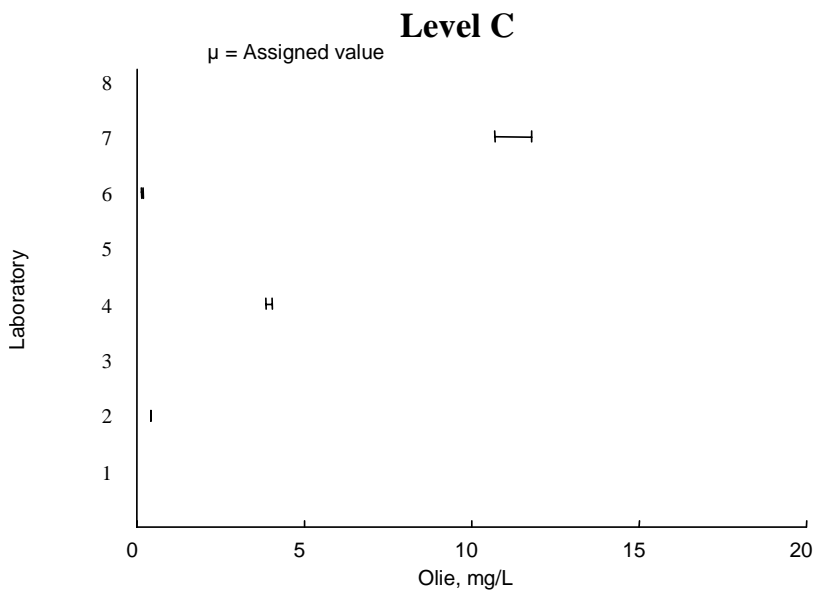
All results including outliers: n = 6 Mean = 0.19  
Std.dev = 0.27  
All results excluding outliers: n = 6 Mean = 0.19  
Std.dev = 0.27

### Level B

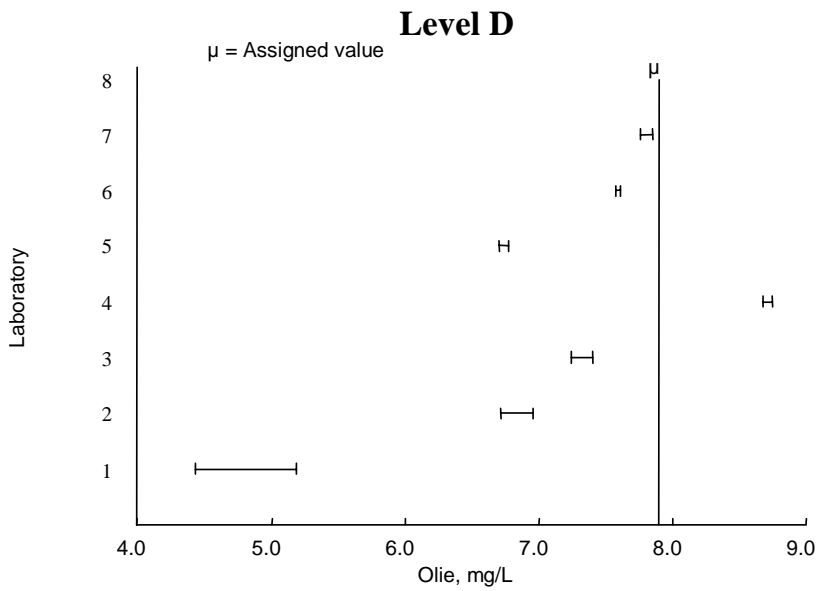


All results including outliers: n = 13 Mean = 0.490  
Std.dev = 0.190  
All results excluding outliers: n = 13 Mean = 0.490  
Std.dev = 0.190

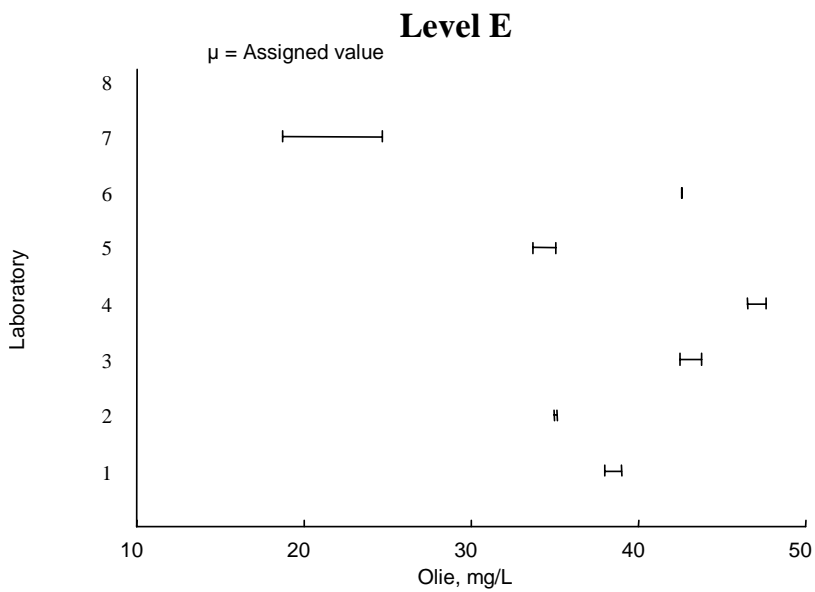




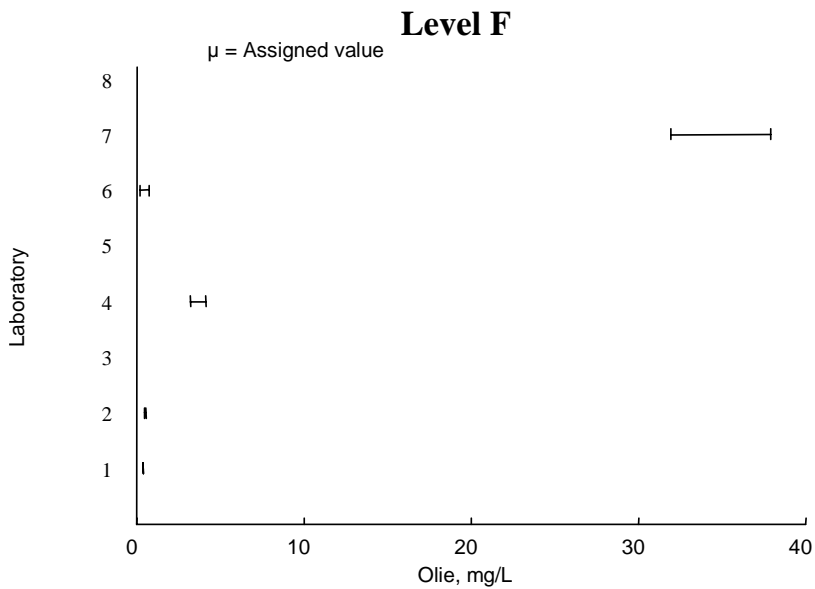
All results including outliers: n = 8 Mean = 3.90  
 Std.dev = 4.80  
 All results excluding outliers: n = 8 Mean = 3.90  
 Std.dev = 4.80



All results including outliers: n = 14 Mean = 7.10  
 Std.dev = 1.20  
 All results excluding outliers: n = 14 Mean = 7.10  
 Std.dev = 1.20

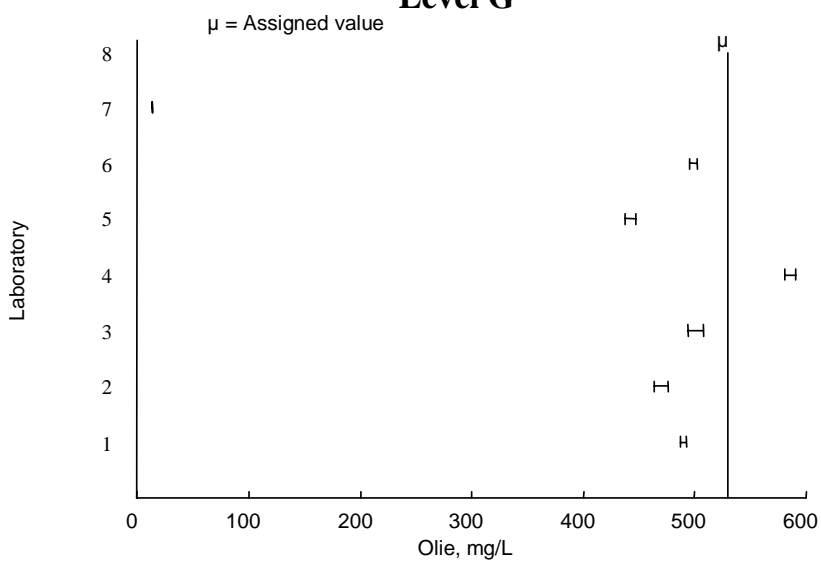


All results including outliers: n = 14 Mean = 37.0  
 Std.dev = 8.1  
 All results excluding outliers: n = 14 Mean = 37.0  
 Std.dev = 8.1



All results including outliers: n = 10 Mean = 7.90  
 Std.dev = 14.00  
 All results excluding outliers: n = 10 Mean = 7.90  
 Std.dev = 14.00

### Level G



All results including outliers: n = 14 Mean = 4.3E2  
Std.dev = 1.8E2  
All results excluding outliers: n = 14 Mean = 4.3E2  
Std.dev = 1.8E2

## **B I L A G L**

***Endelig metodeforskrift (REFLAB Metode 5:2005)***

**Bestemmelse af  
Olie og fedt  
Infrarødspektrofotometrisk metode  
Modificeret DS/R 209:1980**

## 1 Orientering og anvendelsesområde

Denne metode beskriver en infrarødspektrofotometrisk (IR) metode til bestemmelse af ikke-flygtig olie og fedt i spildevand. Med metoden bestemmes enten totalindholdet af ikke-flygtig olie og fedt eller disse stofgrupper hver for sig (se afsnit 3). Mindste indhold, der kan bestemmes ved metoden, er 0,1 mg/L.

Opløseligheden af olie og fedt i vand varierer fra betydeligt under 1 mg/L op til adskillige mg/L. Prøver, som indeholder dispergeret olie (olien er finfordelt ved hjælp af et overfladeaktivt stof), kan indeholde mere end 100 mg/L.

For at denne metode skal kunne anvendes med god nøjagtighed og præcision, kræves, at de søgte organiske stoffer er jævnt fordelt i prøven. Under forudsætning af, at hele den udtagne prøvemængde tages i brug ved analysen, kan et acceptabelt resultat dog opnås, selv om olien eller fedtet ikke er jævnt fordelt i prøven.

Til bestemmelse af gennemsnitskoncentrationen over en længere periode udtages ofte stikprøver, som sammenblandes til en blandingsprøve. Denne fremgangsmåde er uanvendelig ved olie- og fedtbestemmelse, fordi olie og fedt let fæstner sig på prøveudtagningsapparatet. Olie og fedt kan kun bestemmes ved stikprøver.

Den foreliggende metode er ikke specifik for olie og fedt, men disse stofgrupper er defineret i henhold til metoden.

Olie og fedt kan fysisk-kemisk inddeles i to grupper: upolære og polære stoffer.

Den upolære gruppe omfatter bl.a. flertallet af de stoffer, som indgår i mineralolie, visse organiske opløsningsmidler, mineraloliedelen i smørefedt, petroleumbaserede vokser m.fl.

Den polære gruppe omfatter bl.a. animalsk og vegetabilsk fedt og fede olier (rapsolie m.fl.), den forsæbede del af smørefedt, mælkefedt, glykoler samt mange organiske opløsningsmidler (alkoholer, ketoner m.fl.), humusstoffer, visse bestanddele i mineralolie (højmolekylære aromatiske forbindelser) og overfladeaktive stoffer. Det skal bemærkes, at for at kunne sige noget kvalitativt om de stoffer, som bestemmes i henhold til metoden (f.eks. om det er fedt eller ej), må resultatet af analyser sættes i relation til prøvens oprindelse.

## 2 Reference

DS/R 209:1980, Vandundersøgelse. Olie og fedt. Infrarødspektrofotometrisk metode.

## 3 Princip

Efter syretilsætning ekstraheres prøven med tetrachlorethylen, og ekstraktets IR-absorption måles ved bølgetallene  $2960\text{ cm}^{-1}$  og  $2925\text{ cm}^{-1}$ . Ved hjælp af søjlechromatografi gennem Florisil tilbageholdes polære stoffer på søjlen. Ved IR-spektrofotometri på gennemløbet bestemmes upolære stoffer.

Absorptionen ved ovennævnte to bølgetal er erfaringsmæssigt et mål for stoffer, der indeholder CH-, CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-. Absorptionen sammenlignes med en standardprøve.

Forskellen mellem totalindholdet af ekstraherbare stoffer og upolære stoffer er de polære stoffer.

Ved **olie og fedt** (totalindhold ekstraherbare stoffer) forstås det totale indhold af (organiske) stoffer, som kan ekstraheres fra prøven med tetrachlorethylen, og som kan bestemmes kvantitativt ved IR-spektrofotometri.

Ved **olie** (upolære stoffer, mineralolie) forstås den fraktion af olie og fedt, som opløst i tetrachlorethylen kan passere gennem en Florisilsøjle, og som kan bestemmes kvantitativt ved IR-spektrofotometri.

Ved **fedt** (polære stoffer) forstås forskellen mellem olie og fedt (totalindhold ekstraherbare stoffer) og indholdet af olie (upolære stoffer).

#### 4 Reagenser og standarder

Alle anvendte kemikalier skal være af analysekvalitet. Til fremstilling af reagenserne anvendes destilleret eller demineraliseret vand, som overholder grade 1 i henhold til ISO 3696.

##### 4.1 Saltsyre, ca. 6 mol/L

Bland en volumendel koncentreret saltsyre, HCl, (densitet = 1,19 g/mL) med en volumendel vand.

##### 4.2 Magnesiumchlorid

Magnesiumchlorid, MgCl<sub>2</sub>.

##### 4.3 Florisil® 60-100 Mesh

Partikelstørrelse 150 µm til 250 µm. For at opnå en ensartet kvalitet af Florisil anbefales det, at den inden brug tørres 16 timer ved 105°C. Den skal herefter opbevares i eksikator.

##### 4.4 Tetrachlorethylen

C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, uden infrarød absorption i området 3400 – 2500 cm<sup>-1</sup>.

Det er normalt nødvendigt at rense tetrachlorethylen. Rensning kan f.eks. foretages med Florisil. Til 1,5 – 2 liter tetrachlorethylen anvendes ca. 80 g Florisil (4.3).

Blandingen rystes eller omrøres i en time, hvorefter tetrachlorethylenet filtreres. Filtreringen bør udføres umiddelbart efter rystningen, for at undgå at forureninger, som adsorberedes på Florisil, efter henstand på ny opløses i tetrachlorethylen.

Oprensningen fjerner tilsat stabiliseringsreagens. Oprenset tetrachlorethylen er derfor begrænset holdbar.

Tetrachlorethylens kvalitet kontrolleres som angivet i pkt. 6.4.1.

**Bemærk!** Følg nøje de sikkerhedsforskrifter m.m., som er anført i afsnit 6.3.

##### 4.5 Natriumsulfat

Natriumsulfat, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, vandfri.

#### 4.6 Standardblanding

Fremstil en blanding af 37,5 volumenprocent n-hexadekan ( $C_{16}H_{34}$ ), 37,5 volumenprocent isooktan ( $C_8H_{18}$ ) og 25 volumenprocent benzen ( $C_6H_6$ ). 3,75 mL, 3,75 mL respektive 2,50 mL af de tre væsker kan afmåles med målepipette og blandes i et prøverør eller glaskolbe med indslebet prop.

NOTE: Alternativt kan det stof eller den blanding af stoffer, som man ved findes i prøven, anvendes som standardblanding. Anvendelse heraf er en modifikation af nærværende metode.

#### 4.7 Kalibreringsopløsning, ca. 1 mg/mL

Afvej ca. 100 mg med en nøjagtighed på 0,1 mg af standardblandingen i en 100 mL målekolbe med indslebet glasprop. Fyld målekolben til mærket med tetrachlorethylen.

### 5 Apparat

Alle glasvarer inklusive prøveudtagningsflasker skal være absolut rene, fremfor alt med hensyn til stoffer, som kan opløses i tetrachlorethylen.

Eksempel på rengøringsprocedure: Efter afvaskning og omhyggelig skylning i destilleret eller demineraliseret vand tørres glasset. Rester af organisk stof på glasset fjernes. Det kan f.eks. ske ved at gløde ved 450°C i minimum 3 timer. Alternativt kan skylles med tetrachlorethylen efterfulgt af afdampning af rester af dette. Kuvetten til måling glødes ikke, se 5.10. Opbevaring skal ske på et sted, hvor olie- eller fedtholdig luft ikke kan komme i kontakt med glasset. Slib, propper og haner må ikke smøres med hanefedt eller lignende midler.

#### 5.1 Prøveudtagningsflasker

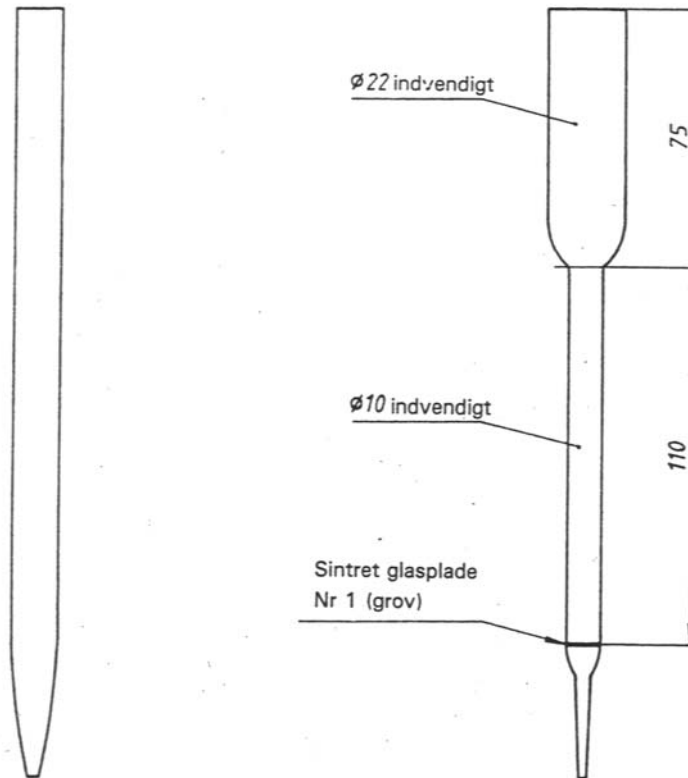
Til prøvetagning anvendes glasflasker med indslebet prop eller skruelåg, som er forsynet med indlæg af teflonfolie. Passende størrelse er 1-2 liter. Plastflasker er ikke egnede som prøveudtagningsflasker.

#### 5.2 Skilletragte

Størrelsen afpasses efter prøverumfanget. Skilletragte med rumfang op til 2 liter anvendes, og det anbefales at anvende udførelse med teflonhane.

#### 5.3 Chromatografisøjle

Søjlen bør være ca. 100-150 mm lang og have en indvendig diameter på ca. 10 mm. Den kan fremstilles af et glasrør, som trækkes ud til en spids i den ene ende. Se Figur 1.



Figur 1. Chromatografisøjler

#### 5.4 Glasuld

Korttrådet glasuld anbefales til filtrering (6.6.2), medens langtrådet glasuld er egnet til at bryde emulsioner (se 8.2 c). Inden anvendelsen skal glasulden skylles med tetrachlorethylen. Opbevar rengjort glasuld i lukket beholder.

#### 5.5 Tragt til filtrering

For at mindske fordampningstab kan høje, smalle tragte anvendes (tragtrør til glasfilterdigler), se Figur 2.



Figur 2. Tragtrør

#### 5.6 Erlenmeyerkolber

Erlenmeyerkolber, 50 mL og 100 mL, med indslebne glaspropper.



### 5.7 Rystemaskine

Rystemaskine, som giver god blanding af prøve og ekstraktionsmiddel.

### 5.8 Centrifuge

Centrifuge beregnet til 100 mL centrifugerør af glas og med en omdrejningshastighed, der kan reguleres, jf. 6.6.2.

### 5.9 IR-spektrofotometer

Registrerende instrument beregnet til måling i området  $3400 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.10 Kuvetter

Kuvetter af kvarts, 1 – 50 mm lysvej. Kuvetten skal skylles med tetrachlorethylen før brug.

## 6 Fremgangsmåde

### 6.1 Prøveudtagning

Hvis prøven forventes at have et lavt indhold olie og fedt ( $< 5 \text{ mg/L}$ ), udtages en prøve på 1 – 2 liter i en glasflaske. Hvis prøven har højere indhold, kan et mindre prøverumfang vælges. Prøveflasken må højst fyldes ca. 70% såfremt udrystning foretages i prøveflasken.

Tilpasningen af prøverumfang udføres, fordi hele den udtagne prøve skal analyseres. Prøven skal udtages som stikprøve, jf. afsnit 1.

Prøven skal straks efter udtagning sendes til laboratoriet til analyse.

### 6.2 Konservering og forbehandling

For at forhindre eventuel mikrobiologisk nedbrydning af olie og fedt i prøven skal denne konserveres ved tilsætning af saltsyre (4.1) til  $\text{pH} < 2$  samt køling til  $4^\circ\text{C}$ . Sædvanligvis er en tilsætning på 2 mL/L tilstrækkelig.

Da det er vanskeligt at sikre sig, at olie og fedt er fordelt homogent i prøven, skal hele den udtagne prøvemængde analyseres.

For at lette ekstraktion i vanskelige tilfælde, som f.eks. i spildevand, emulsioner, slam osv., kan udsaltning anvendes ved tilsætning af 50 g/L magnesiumchlorid (4.2).

### 6.3 Sikkerhedsforanstaltninger (ad tetrachlorethylen)

Tetrachlorethylen skal håndteres ifølge gældende regler. Tetrachlorethylen er ikke brandfarligt, men kan ved stærk opvedning afgive den giftige gas fosgen.

Tetrachlorethylen skal håndteres med forsigtighed. Se endvidere leverandørbrugsanvisning.

Alt arbejde med tetrachlorethylen, som det beskrives i denne metode, skal foregå i stinkskab. Ved alt arbejde med tetrachlorethylen skal beskyttelseshandsker anvendes for at beskytte huden og for at mindske optagelsen af tetrachlorethylen gennem huden.

Tetrachlorethylen må ikke hældes ud i afløbet. Opløsningsmidlet opsamles i separate beholdere og behandles jf. gældende bestemmelser.

## 6.4 Udstyr og metodekontrol

### 6.4.1 Renhedskontrol af tetrachlorethylen

Renhedsgraden i hver nyåbnet pakning med tetrachlorethylen skal kontrolleres. Det er desuden anbefalelsesværdigt at udføre en renhedskontrol hver dag for at sikre, at forurening ikke er tilført fra andre kilder.

Skyl både den ind- og den udvendige side af de kuvetter, der anvendes til fotometeret. Gennemløbskuvetter skylles kun indvendig. Fyld prøvekuvetten med tetrachlorethylen. Registrér et spektrum mellem ca. 3300 og 2700  $\text{cm}^{-1}$  med luft som reference. Den absorptionstop, som findes ved 2925  $\text{cm}^{-1}$ , må ikke give et væsentligt blind-bidrag. I modsat fald skal tetrachlorethylen renses som angivet i afsnit 4.4.

### 6.4.2 Registrering af nullinie

Kuvetten rengøres nøje med tetrachlorethylen og fyldes dermed, hvorefter en nullinie registreres inden for området 3400 – 2500  $\text{cm}^{-1}$  med tetrachlorethylen som reference. Signifikante toppe inden for dette interval tyder på forurening af tetrachlorethylenet eller kuvetten.

Årsagen til dette må bestemmes og elimineres, således at nullinien ved fornyet kontrol er lige og uden toppe.

## 6.5 Kalibrering

Standardblandingen (4.6) anvendes til kalibrering, fordi den stemmer godt overens med et stort antal forureninger (se 9.6).

NOTE: Såfremt en opgave kræver det, kan kalibreres ved hjælp af en standard bestående af det stof eller den blanding af stoffer, som man ved findes i prøven. Anvendelse heraf er en modifikation af nærværende metode.

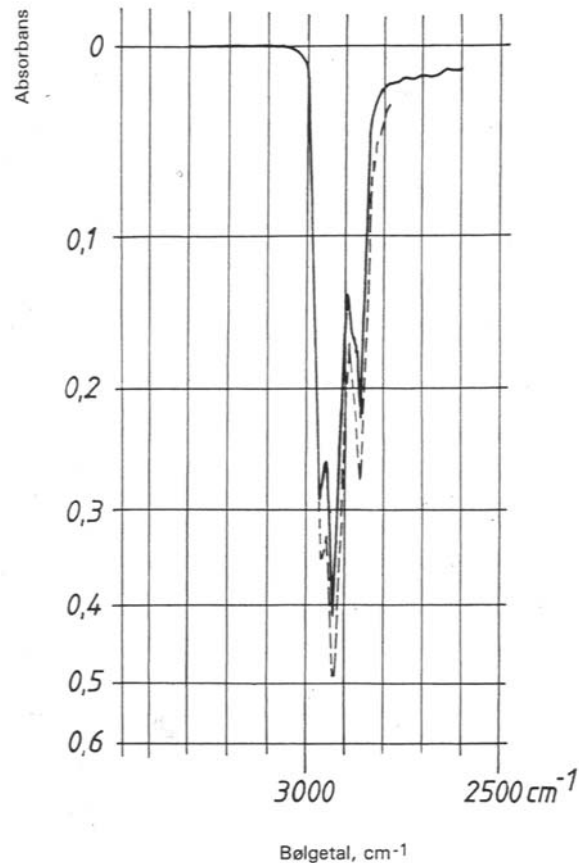
Uanset om standardblandingen (4.6) eller andre stoffer anvendes som standard, går man ved kalibreringen ud fra en kalibreringsopløsning med koncentrationen ca. 1 mg/mL, tilberedt iht. anvisningerne i afsnit 4.7.

Til kalibrering kan f.eks. anvendes følgende fortyndinger:

Til 6 stk. 50 mL målekolber med indslebne glaspropper overføres følgende mængder kalibreringsopløsning, 4.7, med pipette:

	0,1	0,5	1,0	2,0	3,5	5,0	mL
Som efter fortynding indeholder ca.	0,1	0,5	1,0	2,0	3,5	5,0	mg/50 mL

Disse opløsningers absorbans måles med et rent tetrachlorethylen (6.4.1) som reference, som beskrevet i afsnit 6.6.4 (bemærk, at selv en nullinie skal registreres!), og spektret udmåles på følgende måde (se Figur 3):



Figur 3

Figur 3 viser et spektrum af en olieprøve inden (punteret linie) og efter chromatografering (heloptrukken linie). Fra basislinien måles absorbansen ved  $2969\text{ cm}^{-1}$  (0,290) og  $2925\text{ cm}^{-1}$  (0,420). Summen bliver da 0,710.

Fra absorbansminimum ved  $3400 - 3300\text{ cm}^{-1}$  trækkes en vandret basislinie. Fra denne basislinie måles absorbanserne ved  $2960$  og  $2925\text{ cm}^{-1}$ . Summen af de to absorbanser beregnes.

**OBS!** Normalt skal basislinien falde sammen med linien for absorbans = 0,00. Hvis basislinien i stedet ligger forskudt nedad langs skalaen, bliver begge de målte absorbanser for store og må altså korrigeres, inden de lægges sammen.

Der fremstilles en kalibreringskurve, hvor summen af de ovenfor angivne absorbanser afsættes mod kalibreringsopløsningernes nøjagtige indhold (mg standard/50 mL tetrachlorethylen), altså i henhold til den foretagne indvejning (se afsnit 4.7).

## 6.6 Analyse

### 6.6.1 Valg af analysevariabel

Følgende analysevariable kan bestemmes med metoden:

- Olie og fedt (totalindhold ekstraherbare stoffer)
- Olie (upolære stoffer, mineralolie)
- Fedt (polære stoffer)

Vælg fremgangsmåde afhængig af, hvilken analysevariabel der skal bestemmes på prøven.

**ad a)** Olie og fedt:

ekstraktion (6.6.2) og IR-spektrofotometrisk bestemmelse (6.6.4)

**ad b)** Olie og **ad c)** Fedt:

ekstraktion (6.6.2) og IR-spektrofotometrisk bestemmelse (6.6.4).  
Derefter chromatograferes ekstraktet (6.6.3), og en IR-spektrofotometrisk bestemmelse (6.6.4) udføres på gennemløbet.

### 6.6.2 Ekstraktion

Hele den konserverede prøve (6.2) ekstraheres på følgende måde:

Kontrollér, at prøvens pH er mindre end 2. Justér evt. med saltsyre (4.1). Overfør prøven til en skilletragt. Ryst derefter den helt tømte prøveflaske med 50 mL tetrachlorethylen (4.4) og overfør til skilletragten, se 8.1. Sæt proppen i, ryst, udlign eventuelle trykvariationer og spænd skilletragten fast i rystemaskinen. Ryst i 60 min. Tag skilletragten op efter udrystningen og lad faserne skille.

NOTE: Alternativt kan ekstraktion foretages i prøvetagningsflasken.

Placér glasuld (5.4) i en tragt (5.5) og skyl såvel filter som tragt med 10 – 20 mL tetrachlorethylen. Tap dernæst ekstraktet (tetrachlorethylenfasen) af gennem filtret og opsaml filtratet i en kolbe med indsløbet prop.

Hvis en vis adskillelse af faserne (således at der kan aftappes ca. 25 mL tetrachlorethylenfase) ikke er opnået inden ca. 2 h, må emulsionen og en eventuel separeret fase centrifugeres (se også 8.2). Aftap direkte i centrifugerøret uden filtrering. Centrifuger prøven i ca. 10 min. ved et omdrejningstal, der ikke må overstige 0,8 gange det for vand tilladelige. Da tetrachlorethylens densitet er 1,63 g/mL, er der risiko for, at centrifugerøret sprænges ved et højere omdrejningstal. Udtag tetrachlorethylenfasen med pipette og filtrér som ovenfor anført.

Hvis tetrachlorethylenfasen indeholder store mængder olie og fedt (er da sædvanligvis ikke længere farveløs), gentages ekstraktionen (efter aftapning af første portion) med en ny 50 mL portion (se 8.3). Hvis prøven er centrifugeret efter første ekstraktion, tilbageføres vandfasen fra centrifugerøret til skilletragten inden den anden ekstraktion.

### 6.6.3 Chromatografering

Tilberedning af chromatografisøjlen (5.3). Hvis man anvender en søjle uden "sinterplade", placeres lidt glasuld (5.4) i bunden af søjlen, hvorefter Florisil (4.3) fyldes i til en højde af ca. 10 cm. Søjlen pakkes løst for ikke at hæmme tetrachlorethylenets gennemløb. Der hældes tetrachlorethylen på søjlen, indtil ca. 10 mL er løbet igennem, og der ventes, indtil det ikke mere drypper fra søjlen.

Tetrachlorethyleneekstraktet (6.6.2) sættes forsigtigt og portionsvis til den frisk tilberedte søjle. De første 10 mL (brug måleglas), der passerer søjlen, kasseres. Denne mængde er lidt mere, end hvad der tilbageholdes på søjlen.

Derefter opsamles gennemløbet i en kolbe med indsløbet glasprop. Der skal opsamles mindst så meget gennemløb, som bruges til fyldning af kuvetten (ca. 12 – 15 mL til en 40 mm kuvette.)

### 6.6.4 IR-spektrofotometrisk bestemmelse

Fyld prøvekuvetten med tetrachlorethyleneekstrakt og optegn dets spektrum inden for intervallet 3400 – 2500 cm<sup>-1</sup> med det rene tetrachlorethylen som reference. Ekstraktet skal fortyndes, hvis absorbansen overstiger 1 (mindre end 10% transmission). Alternativt anvendes kortere lysvej til både prøver og kalibrering. Udmål spektret iht. afsnit 6.5 og beregn resultatet som angivet i afsnit 7.1.

## 7 Resultat

### 7.1 Beregning

Beregn de tre analysevariabler efter følgende formler:

$$x = \frac{b_1}{a} \cdot \frac{d_1}{c_1} \cdot \frac{e}{50}$$

$$y = \frac{b_2}{a} \cdot \frac{d_2}{c_2} \cdot \frac{e}{50}$$

$$z = x - y$$

hvor

$x$  = olie og fedt i prøven, mg/L

$y$  = olie i prøven, mg/L

$z$  = fedt i prøven, mg/L

$a$  = rumfang prøve anvendt til ekstraktion, L

$b_1$  = værdi aflæst på kalibreringskurven ud for absorbansen  $A$  for tetrachlorethylenekstraktet (6.6.2), mg standard/50 mL tetrachlorethylen

$b_2$  = værdi aflæst på kalibreringskurven ud for absorbansen  $A$  for tetrachlorethylengennemløbet (6.6.3), mg standard/50 mL tetrachlorethylen

$c_1$  = rumfang tetrachlorethylenekstrakt (6.6.2) inden eventuel fortynding ved den IR-spektrofotometriske bestemmelse (6.6.4), mL

$c_2$  = rumfang tetrachlorethylengennemløb (6.6.3) inden eventuel fortynding ved den IR-spektrofotometriske bestemmelse (6.6.4), mL

$d_1$  = total rumfang tetrachlorethylenopløsning efter eventuel fortynding af  $c_1$ , mL

$d_2$  = total rumfang tetrachlorethylenopløsning efter eventuel fortynding af  $c_2$ , mL

$e$  = total rumfang tetrachlorethylen anvendt til ekstraktion (normalt 50 mL), mL

$A$  = summen af IR-absorbanserne ved bølgetallene  $2960 \text{ cm}^{-1}$  og  $2925 \text{ cm}^{-1}$ . Absorbansen af hver enkelt af disse to toppe er differensen mellem toppens absorbans og basisliniens absorbans.

**Bemærk:** Ved bestemmelse kun af fedt i prøven udføres en måling på tetrachlorethylenfasen inden og en efter chromatograferingen. Beregningen af  $C$  udføres da to gange,  $C_{\text{tot}}$  og  $C_{\text{olie}}$ ; først for totalindholdet af ekstraherbare organiske stoffer og derefter for indholdet af olie. Det søgte indhold fedt i prøven bliver da differencen mellem disse to værdier:

$$C_{\text{fedt}} = C_{\text{tot}} - C_{\text{olie}}$$

### 7.2 Analyserapport

Analyserapporten skal indeholde:

- Nøjagtig identifikation af prøven

- Henvisning til denne metode, Reflab metode 5:2005
- Resultatet udtrykt i mg/L (eller anden enhed)

Resultater under 0,1 mg/L opgives som < 0,1 mg/L. Resultater 0,1 – 10 mg/L opgives med 1 decimal. Resultater > 10 mg/L afrundes til nærmeste hele mg/L. Resultater opgives som:

olie og fedt (totalindhold ekstraherbare stoffer)

olie (upolære stoffer, mineralolie)

fedt (polære stoffer)

- Olie henholdsvis fedt kan eventuelt opgives som % af totalindholdet (olie og fedt)
- Oplysninger om, hvorvidt en anden standardblanding end (4.6) er anvendt
- Prøveudtagningstidspunkt og tidspunkt for igangsættelse af analyse
- Oplysninger om øvrige forhold, som kan have påvirket resultatet, herunder eventuelle afvigelser fra de beskrevne fremgangsmåder.

### 7.3 Præcision og korrekthed

Metodens kvalitet er undersøgt ved en interlaboratorieundersøgelse /9.7/.

#### **Korrekthed:**

Metodens korrekthed er baseret på syntetiske prøver samt spildevand fra renseanlæg og slagteri.

*Olie+fedt:*

Middelgenfinding 97% varierende fra 93 til 102% (4 prøver).

*Olie:*

Middelgenfinding 95% varierende fra 94 til 95% (2 prøver).

#### **Repetierbarhedsstandardafvigelse:**

Repetierbarhedsstandardafvigelsen for olie+fedt er vurderet på baggrund af syntetiske prøver samt spildevand fra renseanlæg, slagteri og vaskeri.

*Olie+fedt:*

0,02 mg/L ved koncentration 0,5 mg/L (1 prøve).

0,6 - 3% i koncentrationsområdet fra 5 til 530 mg/L (5 prøver).

*Olie:*

For olie er repetierbarhedsstandardafvigelsen baseret på syntetiske prøver og spildevand fra renseanlæg og vaskeri.

0,01-0,05 mg/L ved koncentration <0,1 til 0,5 mg/L (2 prøver).

1 – 3% i koncentrationsområdet fra 5 til 530 mg/L (3 prøver).

### Reproducerbarhedsstandardafvigelse:

#### *Olie+fedt:*

Reproducerbarhedsstandardafvigelsen for olie+fedt er vurderet på baggrund af syntetiske prøver samt spildevand fra renseanlæg, slagteri og vaskeri.

0,2 mg/L ved koncentration 0,5 mg/L (1 prøve).

9 - 26% i koncentrationsområdet fra 5 til 530 mg/L (5 prøver).

#### *Olie:*

For olie er reproducerbarhedsstandardafvigelsen baseret på syntetiske prøver og spildevand fra renseanlæg og vaskeri.

0,1 mg/L ved koncentration 0,5 mg/L (1 prøve).

7 – 9 (14)% i koncentrationsområdet fra 5 til 530 mg/L (2(3) prøver).

### Detektionsgrænse:

0,1 mg/L for både olie+fedt og olie.

## 8 Kommentarer

- 8.1 Olie og fedt har stor evne til at hæfte sig på glassider. Er prøven opbevaret længere tid i en flaske, tiltager vedhæftningen. Hvis lavt olieindhold skal bestemmes, kan udbyttet blive mindre end 50%, hvis ikke flasken rystes omhyggeligt med den tetrachlorethylen, som anvendes ved ekstraktionen.
- 8.2 For at bryde en emulsion, som dannes ved ekstraktion, kan foruden centrifugering følgende måder forsøges:
  - a) Tap emulsionen af i en 100 mL skilletragt og slå emulsionen i stykker ved at ryste tragten hårdt (1 á 2 gange med ophold imellem) i lodret retning. (En vis øvelse kræves.)
  - b) Tap emulsionen af i en 250 mL skilletragt og tilsæt 50 mL ren tetrachlorethylen og ryst som beskrevet under a).
  - c) Saml emulsionen op i et måleglas. Tag en tot langhåret glasuld, stop den ned i emulsionen og rør om ved hjælp af en glasstav. Når faserne er adskilt, filtreres som beskrevet ovenfor.
  - d) Filtrér emulsionen gennem et lag vandfri natriumsulfat.
- 8.3 Forsøg har vist, at én ekstraktion sædvanligvis er tilstrækkelig for at få 95 – 99% udbytte af en tilsat olie. Dette gælder for indhold under 50 mg/L. Udbyttet falder med stigende olieindhold.

## 9 Litteratur

- 9.1 Anonym, 1972. Methods for the analysis of oil in water and soil. Strichting Concawe, Report N. 9/72 (Concawe, van Hogenhoucklaan 60, the Hague, 2018 Netherlands).
- 9.2 Carlberg, S T and Skarstedt, C B, 1972. Determination of small amounts of non-polar hydrocarbons (oil) in sea water. I Cons int Explor Mer, 34 (3): 506 – 515.

- 9.3 Lindgren, C G, 1957. Measurement of small quantities of hydrocarbons in water. J Am Wat Wks Assn, 49: 55 – 62.
- 9.4 Mallevalle, J, 1974. Measurement of hydrocarbons in water: Application to cases of surface water pollution. Water Research 8: 1071 – 1075.
- 9.5 Scholl, F und Fuchs, H, 1968. Bestimmung vom Mineralölspuren in Wasser. Bosch Tech Berichte, 2: 235 – 244.
- 9.6 Simard, R G, Hasegawa, I, Bandaruk, W and Headington, C E, 1951. Infrared spectrophotometric determination of oils and phenol in water. Analyt Chem 23: 1382 – 1387.
- 9.7 Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: *Metodeafprøvnig – Olie/fedt i spildevand. Interlaboratoriundersøgelser 2005*, Rapport, 28. september 2005.