

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljøanalyser

NOTAT

Til: Styringsgruppen for Miljøstyrelsen Referencelaboratorium

cc:

Fra: Kirsten Jebjerg Andersen

Dato: 16. marts 2005

Emne: Bestemmelser af ORGANISK STOF - COD - i spildevand.

Anvendelse af testkitmetoder, eller såkaldte hurtigmetoder, til bestemmelse af kemisk iltforbrug (COD) i spildevand er i dag udbredt, især for rensset spildevand, hvor koncentrationen er lavere end detektionsgrænsen for anvendelse af den konventionelle metode DS 217:1991. Ud over at der ses en bedre analysekvalitet i præstationsprøvningsprøverne for rensset spildevand ved testkitmetoderne er der også miljø- og arbejdsmiljømæssige fordele ved anvendelsen af testkitmetoderne frem for DS 217. En tilfredsstillende analysekvalitet for testkitmetoderne forudsætter, at der anvendes testkits med måleområde, der svarer til koncentrationsområdet for prøverne, herunder at testkits med meget bredt måleområde ikke anvendes til egentlig analyse, men reserveres til screening. Erfaringerne tyder på, at der i afløbsvand opnås sammenlignelige resultater med testkits og DS 217.

For urensset spildevand ses ikke en bedring af analysekvaliteten i forhold til DS 217. Datamaterialet er begrænset, men det tyder på, at testkitmetoderne i urensset spildevand giver af størrelsesorden 5% højere værdier end DS 217. For visse fabrikater af testkits er påvist en større spredning af resultaterne.

COD metoder

Analysen af kemisk iltforbrug ved kaliumdichromat (COD_{Cr}) i spildevand foretages i dag med anvendelse af:

1. konventionel COD metode – DS 217:1991
2. fortyndingsmetoden (tilsvarende DS 217, men med fortyndede reagenser) – ”DMU-metoden” /5/ og
3. såkaldte hurtigmetoder eller testkitmetoder, hvor der anvendes færdigfremstillede reagenser – testkits (ISO 15705:2002)

Væsentlige forskelle på de tre COD metoder fremgår af Tabel 1. Anvendelsen af testkit metoden i henhold ISO 15702:2002 indebærer anvendelse af kun 2 ml prøve i forhold til DS 217, hvor der anvendes 10 ml prøve. Derfor anføres i ISO 15702, at der skal udvises varsomhed med sammenligning med ISO 6060 (svarer til DS 217) for prøver med indhold af suspenderet stof, hvor der kan være vanskeligheder med udtagning af en repræsentativ prøve. Det vil især gøre sig gældende for urensset spildevand. Alle tre metoder indebærer anvendelse af kviksølv, dichromat og sølv reagenser, men i både metode 2 og 3 anvendes disse stoffer i væsentlig mindre mængder end i metode 1. Oplukningen/oxidationen af prøverne foregår ved ca. 150 grader i alle tre metoder, men oplukningstiden er forskellig. For metode 1 og 2 foregår dette i åbne svalerørssystemer, mens metode 3 benytter lukkede rør.

| | DS 217:1991 | ISO 15705:2002 | "DMU-metode" |
|-----------------------------------|--|---|--|
| Prøvevolumen | 10 ml | 2 ml | 20 ml |
| K ₂ CrO ₃ | 2 mmol/10 ml prøve 0,6 g/10 ml prøve | 0,05 mmol/2 ml prøve 0,25 mmol/10 ml prøve 0,015 g/2ml prøve 0,075 g/10 ml prøve | 0,04 mmol/20 ml 0,02 mmol/10 ml prøve 0,012 g/20 ml prøve 0,006 g/10 ml prøve |
| HgSO ₄ | 0,4 g HgSO ₄ /10 ml prøve | 0,4 g HgSO ₄ /10 ml prøve 0,08 g HgSO ₄ /2 ml prøve | 0,01 g HgSO ₄ /10 ml prøve 0,02 g HgSO ₄ /20 ml prøve |
| Ag ₂ SO ₄ | 0,15 g Ag ₂ SO ₄ /10 ml prøve | 0,15 g Ag ₂ SO ₄ /10 ml prøve 0,03 g Ag ₂ SO ₄ /2 ml prøve | 0,13 g Ag ₂ SO ₄ /10 ml prøve 0,25 g Ag ₂ SO ₄ /20 ml prøve |
| Kogetid | 120 minutter | 10 minutter | 120 minutter |
| Opvarmningstemperatur | 148 °C ± 3 °C | 150 °C ± 5 °C | |
| Kvantificering | Titration af restindhold af kaliumdicromat med jern(II) -opløsning | Fotometrisk bestemmelse af chrom (III) eller titrimetriske bestemmelse af dichromat (uklare prøver) | Titration af restindhold af kaliumdicromat med jern(II) -opløsning |
| Anvendelsesområde uden fortynding | 30 – 700 mg/L O ₂ | 6 – 1000 mg/L O ₂ | 3 – 70 mg/L O ₂ |
| Max. konc af chlorid (mg/L Cl) | 1000* | 1000 | 100 |

*DS 217:1991 anvendt i forhold til Bek. 637 af 30 juni 1997 til kontrol af urensset og rensset spildevand samt perkolat foreskriver, at når kloridindholdet overstiger 500 mg/L, da fjernes kloridindholdet i henhold til DIN 38 409 forud for bestemmelsen af COD i henhold til DS 217:1991.

Tabel 1. Væsentlige forskelle på metoder til bestemmelse af COD.

Chloridinterferens

Det er tidligere vist, at chlorid indhold større end 500 mg/L O₂ kan give anledning til positive interferenser på resultater gennemført efter DS 217. Interferensen afhænger af spildevandstypen. Interferensen bør fastlægges af laboratoriet for de enkelte spildevandstyper, hvis muligt /3/. Der er i Bekendtgørelse 637 af 30 juni 1997 sat en grænse for indhold af chlorid på 500 mg/L, førend der skal foretages chlorid fjernelse forud for COD bestemmelse efter DS 217:1991. For anvendelse af DMU metoden er grænsen for indhold af chlorid 100 mg/L, men gives mulighed for at øge kviksølvtilsætning ved højere chloridkoncentrationer. Referencelaboratoriet har i 19. interkalibrering vist, at øget kviksølv mængde giver lavere COD-værdier, også selv om prøven ikke indeholder chlorid af betydning. Derfor er anbefalingen, at behandle DMU-metoden på samme måde som DS 217, når kloridindholdet er højere end tilladt (100 mg/L), dvs. fjerne chlorid i henhold til DIN 38 409 H41-2 og at fjerne muligheden for øget kviksølvtilsætning /3/.

For testkit metoderne efter ISO 15705 anvendes 1/8 af mængden af kviksølv i DS 217:1991. Det anføres i metoden, at chlorid koncentrationer indtil 1000 mg/L ikke interfererer. Dette er ikke bekræftet i metodevalideringen af metoden, hvor analyse af en prøve af kaliumhydrogenphthalat (20 mg/L O₂) og 1000 mg/L chlorid gav en genfindning på 151 % /4/. Det anbefales, at denne grænse maksimalt sættes til 500 mg/L O₂ på grund af de tidligere konstaterede vanskeligheder. Tabel 2 giver en oversigt over analyseresultaterne opnået over en fem-årig periode for rensset og urensset spildevand i præstationsprøvninger. Præstationsprøvninger har ikke identificeret klare problemer ved koncentrationsniveauer af chlorid i intervallet 150 – 553 mg/L. Det er uklart, om alle testkitmetoder overholder ISO 15705, og dermed indeholder kviksølv til undertrykkelse af chlorid interferens (Tabel 2).

Analysekvalitet i præstationsprøvninger – rensset spildevand

Præcision

Forskellige metoder fra samme apparatproducent er for hurtigmetoderne samlet i én gruppe i Tabel 2. Som det fremgår af tabellen, er der ved lave koncentrationer (afløbsprøver) en tendens til, at spredningen på resultaterne er større ved anvendelse af DS 217 i forhold til

hurtigmetoderne. Dette kan skyldes, at koncentrationsområdet for prøverne ligger på detektionsgrænsen ved anvendelse af DS 217, hvorimod hurtigmetoderne har kits, der er fremstillet til analyse af prøver med koncentration tilsvarende koncentrationen i præstationsprøvningerne.

Der ses en tendens til, at testkits, der dækker et stort koncentrationsområde i forhold til indholdet i den aktuelle prøve, giver stor spredning, svarende til anvendelse af en metode med for lav følsomhed. Såfremt resultater af COD ved testkit metoder anvendes i kontrol af udledning af spildevand skal analysen foregå med kontrol af analysen ved certificerede referencematerialer i et relevant koncentrationsniveau samt med anvendelse af testkits, der er afstemt til anvendelse til dette niveau. Anvendelse af ISO 15705 beskriver bestemmelse af prøver med indhold mindre end 1000 mg/L. Prøver med højere koncentrationer skal fortyndes. Dette betyder, at testkits med anvendelsesområde større end 1000 – 1500 mg/L O₂ bør reserveres screeninger.

Rigtighed og sammenlignelighed

Rigtighed for DS 217 og testkitmetoderne er af samme størrelsesorden og ingen af metoderne afviger signifikant fra den nominelle værdi i de to syntetiske prøver, der er vist i Tabel 2. En undtagelse er dog præstationsprøvning 2002-7, hvor testkits fra Dr Lange har et gennemsnit, der er signifikant højere end den nominelle værdi. Gennemsnit for bestemmelser med Dr Lange testkits afviger imidlertid ikke signifikant fra bestemmelser med DS 217.

I de tre præstationsprøvninger, hvor prøven har været afløbsvand fra renseanlæg, er der ikke signifikant forskel mellem bestemmelser med DS 217 og testkitmetoderne.

Analysekvalitet i præstationsprøvninger – urensset spildevand

Præcision

Der er gennemført to præstationsprøvninger med urensset spildevand /1, 2/. Resultaterne viser, at der opnås en sammenlignelig spredning for hurtigmetoderne og DS 217, når der ses bort fra laboratorier, der har anvendt testkit med for stort anvendelsesområde. Præstationsprøvninger afprøver normalt ikke indflydelsen af suspenderet stof i prøven og dermed muligheden for at udtage en repræsentativ prøve.

Sammenlignelighed

I tilløbsvand 2001-6 /2/ og 2004-8 /1/ konstateres signifikant højere værdier for testkitmetoderne end for DS 217. Forskellen drejer sig om henholdsvis 3 % og 7 %. Dette understreger yderligere nødvendigheden af kontrol af analysen med testkits med anvendelse af certificeret referencemateriale, samt anvendelse af testkit med anvendelsesområde afstemt efter koncentrationen i prøverne.

Hvilke COD metoder kan anvendes?

Samlet set vurderes, at der er store fordele forbundet med udskiftning af DS 217 metoden for bestemmelse af COD i rensset spildevand med enten "DMU-metoden" eller med testkitmetoder for rensset spildevand. Der er ikke tilstrækkelige data, der sammenligner DMU-metoden og testkitmetoder, men begge har vist kvalitetsmæssige fordele frem for DS 217, og de sparsomme data giver ikke anledning til at forvente forskelle. Der bør anvendes testkitmetoder, der overholder ISO 15705, dvs. at der er tilsat kviksølv til reagenserne og koncentrationsintervallerne for testkits ligger indenfor det område ISO 15705 er beregnet til. For urensset spildevand er der ikke klare kvalitetsmæssige fordele ved at anvende testkit metoder frem for DS 217. Begge præstationsprøvninger for urensset spildevand tyder på signifikant højere værdier for testkitmetoderne sammenlignet med DS 217. En udskiftning af DS 217 med testkitmetoder kan kun anbefales, hvis det er muligt at udtage en repræsentativ prøve af det urensede spildevand (testes ved udtagning af flerdobbeltprøver).

For prøver af spildevand med et indhold af chlorid større end 500 mg/L skal der foretages fjernelse af chlorid forud for analyse af COD både med anvendelse af DS 217 og med anvendelse af ISO 15705.

| Prøvetype | Præstationsprøvning | Metode | n | μ mg/L O ₂ | m mg/L O ₂ | Rigtighed (%) | CV _R % |
|---|-------------------------------------|--|------|------------------------------|--------------------------|------------------|----------------------|
| Spildevand rensed, syntetisk | 2002-7 | DS217, 1. og 2. udgave | 13 | 33,3 | 36,5 | +9 | 19 |
| | | Vand- og sedimentanalyser, DMU | 2 | | 33,3 | 0 | - |
| | | Dr Lange LCK 314; 15 - 150 mg/L O ₂ | 26 | | 36,0 | +8 | 6 |
| | | Dr Lange LCK 414; 5 - 60 mg/L O ₂ | 3 | | 31,7 | -5 | - |
| | | HACH 8000; 0 - 150 mg/L O ₂ | 5 | | 31,1 | -7 | 24 |
| | | Merck; 4 - 40 mg/L O ₂ | 12 | | 35,3 | -6 | 14 |
| | | Merck; 10 - 150 mg/L O ₂ | | | | | |
| | 2003-6 | DS217, 1. og 2. udgave | 6 | 23,5 | 22,8 | -3 | 34 |
| | | Vand- og sedimentanalyser, DMU | 4 | | 23,9 | +2 | 8 |
| | | Dr Lange LCK 314; 15 - 150 mg/L O ₂ | 11 | | 24,7 | +5 | 12 |
| | | Dr Lange LCK 414; 5 - 60 mg/L O ₂ | 2 | | 23,9 | +2 | - |
| | | HACH 8000; 0 - 150 mg/L O ₂ | 5 | | 23,0 | -2 | 42 |
| | | Merck; 4 - 40 mg/L O ₂ | 2 | | 30,7 | +30 | - |
| | | Merck; 10 - 150 mg/L O ₂ | | | | | |
| Spildevand rensed | 2000-8 Cl 169 mg/L | DS217, 1. og 2. udgave | 16 | 27,0 | 31,5 | | 33 |
| | | Dr Lange LCK 314; 15 - 150 mg/L O ₂ | 38 | | 26,4 | | 29 |
| | | Dr Lange LCK 414; 5 - 60 mg/L O ₂ | | | | | |
| | | HACH 8000; 0 - 150 mg/L O ₂ | | | | | |
| | | HACH 8000; 0 - 1500 mg/L O ₂ | | | | | |
| | | Merck; 4 - 40 mg/L O ₂ | | | | | |
| | Merck; 10 - 150 mg/L O ₂ | | | | | | |
| | 2003-9 Cl 301 mg/L | DS217, 1. og 2. udgave | 8 | 27,7 | 27,2 | | 14 |
| | | Vand- og sedimentanalyser, DMU | 2 | | 23,1 | | - |
| | | Dr Lange LCK 314; 15 - 150 mg/L O ₂ | 30 | | 24,8 | | 12 |
| | | Dr Lange LCK 414; 5 - 60 mg/L O ₂ | 2 | | 19,2 | | - |
| | | HACH 8000; 0 - 150 mg/L O ₂ | 5 | | 28,6 | | 11 |
| | | HACH 8000; 0 - 1500 mg/L O ₂ | | | | | |
| | | Merck 1.14560; 4 - 40 mg/L O ₂ | 10 | | 27,3 | | 27 |
| | 2004-3 Cl 553 mg/L | DS217, 1. og 2. udgave | 8 | 38,2 | 42,5 | | 30 |
| | | Dr Lange LCK 314; 15 - 150 mg/L O ₂ | 23 | | 38,0 | | 9 |
| | | Dr Lange LCK 414; 5 - 60 mg/L O ₂ | 2 | | 42,7 | | - |
| | | HACH 8000; 0 - 150 mg/L O ₂ | 4 | | 57,4 | | 17 |
| HACH 8000; 0 - 1500 mg/L O ₂ | | | | | | | |
| Merck 1.14560; 4 - 40 mg/L O ₂ | | 7 | 37,4 | | | 21 | |
| Spildevand urensed | 2001-6 Cl 148 mg/L | DS217, 1. og 2. udgave | 20 | 595 | 593 | | 1 |
| | | Dr Lange LCK 114; 150 - 1000 mg/L O ₂ | 24 | | 608 | | 3 |
| | | Dr Lange LCK 514; 100 - 2000 mg/L O ₂ | 6 | | 625 | | 3 |
| | | HACH 8000; 0 - 1500 mg/L O ₂ | 19 | | 628 | | 11 |
| | 2004-8 Cl 250 mg/L | DS217, 1. og 2. udgave | 8 | 172 | 173 | | 5 |
| | | Dr. Lange LCK 614; 50 - 300 mg/L O ₂ | 22 | | 185 | | 6 |
| | | Dr Lange LCK 114; 150 - 1000 mg/L O ₂ | | | | | |
| | | Dr Lange LCK 514; 100 - 2000 mg/L O ₂ | | | | | |
| | | HACH 8000; 0 - 1500 mg/L O ₂ | 5 | | 192 | | 13 |

Tabel 2. Resultater fra præstationsprøvninger – metodevurdering. Resultater fra laboratorier, der har anvendt testkits med forkert anvendelsesområde, er ikke medtaget. Resultater fra laboratorier, hvor der er anvendt testkits med meget store anvendelsesområder i forhold til indholdet i prøverne, er anført særskilt. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R: variationskoefficient.

Referencer:

- /1/ Eurofins A/S. Præstationsprøvning SPIL-1 (2001-6). Organisk stof, phosphorparametre, chlorid , sulfat og suspenderet stof i spildevand. Deltagerrapport. December 2001.*
- /2/ Eurofins A/S. Præstationsprøvning SPIL-1 (2004-8). Organisk stof, phosphorparametre, chlorid , sulfat og suspenderet stof i spildevand. Deltagerrapport. Oktober 2004.*
- /3/ Notat til metodeundersøgelse af chlorid indholdets indflydelse på COD_{Cr} bestemmelsen ifølge DS 217:1991. Referencelaboratoriet 2000.*
- /4/ ISO 15705:2002 Water Quality – Determination of the chemical oxygen demand index (St-COD) – Small-scale sealed-tube method*
- /5/ Overvågningsprogram. Vand- og sedimentanalyser i ferskvand – særlige kemiske analyse og beregningsmetoder. Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium. Udateret.*