

**Betydning af erstatning af DS metoder  
med EN metoder  
- Kjeldahl nitrogen**

**Miljøstyrelsens Referencelaboratorium**

# Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder

## - Kjeldahl nitrogen

Strandesplanaden 110  
DK-2665 Vallensbæk Strand,  
Danmark

Tel: +45 7022 4230  
Fax: +45 7022 4255  
e-mail: eurofins@eurofins.dk  
Web: www.eurofins.dk

Klient  Miljøstyrelsen	Klientens repræsentant  Lis Morthorst Munk
------------------------------	--

Projekt  Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder - Kjeldahl nitrogen	Projekt Nr.  20186-12
--	-----------------------------

Forfattere  Kirsten Jebjerg Andersen	Dato December 2004
	Godkendt af  Ulla Lund

	Endelig rapport	KJA	UOL	UOL	02.03.05
	Udkast til rapport	KJA	UOL	UOL	12.2004
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato

Nøgleord DS metoder, EN metoder, total nitrogen, Kjeldahl nitrogen	Klassifikation <input checked="" type="checkbox"/> Åben <input type="checkbox"/> Intern <input type="checkbox"/> Tilhører klienten
---	---

Distribution		Antal kopier
Miljøstyrelsen	Lis Morthorst Munk	5
Referencelaboratoriets styringsgruppe		10
Eurofins A/S	Ulla Lund	1

## Indholdsfortegnelse

1	Baggrund .....	2
2	Kjeldahl metode .....	3
3	Beskrivelse af standarder for bestemmelse af Kjeldahl nitrogen .....	4
4	Analysekvalitet og konsekvenser ved metodevalg.....	6
5	Referencer .....	8

## **1 Baggrund**

Nærværende rapport indeholder en vurdering af valg af metode for bestemmelse af Kjeldahl nitrogen. Vurderingen er aktuel i forbindelse med den kommende revision af Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr. 637 af 30 juni 1997 (herefter benævnt bekendtgørelsen) om kvalitetskrav til miljømålinger, da der eksisterer en EN-standard for Kjeldahl nitrogen (DS/EN 25663:1994), og da den danske standard for bestemmelse af Kjeldahl nitrogen (DS 242:1988) som konsekvens heraf er trukket tilbage som dansk standard.

## 2 Kjeldahl metode

Former af nitrogen af størst interesse i forbindelse med diskussion om omsætning af nitrogen er i faldende oxidationsgrad: nitrat ( $\text{NO}_3$ ), nitrit ( $\text{NO}_2$ ), ammoniak/ammonium ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ ), organisk nitrogen (N-org). Alle disse former (inklusive nitrogen gas ( $\text{N}_2$ )) er biokemisk interkonvertible. Summen af former af nitrogen udgør total nitrogen. Kjeldahl metoden er en metode, der bestemmer organisk bundet nitrogen og ammonium nitrogen.

Metoden består af tre trin:

- 1) Oplukning af prøven - Destruktion af organiske nitrogenforbindelser ved kogning med koncentreret svovlsyre.
- 2) Destillation – tilsætning af overskud af base til den oplukkende prøve, således at ammonium omdannes til ammoniak, der destilleres over i et forlag.
- 3) Titration – bestemmelse af mængden af destilleret ammoniak

Der findes en lang række standarder, der beskriver Kjeldahl nitrogen bestemmelse, men med varierende betingelser for destruktionsprocessen, samt den efterfølgende bestemmelse af Kjeldahl nitrogen. Reaktionshastigheden og graden af omsætning af nitrogen under destruktionsprocessen er afhængig af varmeinput, mængden af uorganiske salte i destruktionsblandingen, reflux hastigheden af svovlsyre i oplukningsflasken, opvarmningstiden og tilsætning af katalysator til blandingen. Kjeldahl nitrogen er en metodeafhængig parameter og specificerede metoder til bestemmelse af Kjeldahl nitrogen må som udgangspunkt ikke fraviges.

### 3 Beskrivelse af standarder for bestemmelse af Kjeldahl nitrogen

De to standarder for bestemmelse af Kjeldahl nitrogen, der i denne sammenhæng er relevante for en sammenligning, er:

- DS 242:1988 Vandundersøgelse. Kjeldahl-nitrogen. Kjeldahl-metode
- DS/EN 25663:1994. Vandundersøgelse – Bestemmelse af Kjeldahl-nitrogen - metode med selen som katalysator

Metoderne benytter ikke identiske principper. Nedenstående tabel skal tjene til illustration af dette:

	DS 242:1988	DS/EN 25663:1994
Oplukning	Destruktion i svovlsyre med kobber(II)sulfat som katalysator og tilsætning af Fe(II) sulfat til eliminering af NO <sub>3</sub> og NO <sub>2</sub> interferens	Destruktion i svovlsyre med selen som katalysator.
Destillation og titrering	Tilsætning af NaOH. Destillation og opsamling af ammoniak i forlag med svovlsyre. Bestemmelse af mængden af ammoniak ved titrering med natriumhydroxid.	Tilsætning af NaOH. Destillation og opsamling af ammoniak i forlag med borsyre og indikator. Bestemmelse af mængden af ammoniak ved titrering med saltsyre. (Alternativt kan mængden af ammonium ion i den destruerede prøve bestemmes ved spektrometri)

Metoderne DS 242 og DS/EN 25663 beskriver begge, at de ikke medbestemmer nitrit og nitrat forbindelser, og at de ikke nødvendigvis medbestemmer alt organisk bundet nitrogen. DS 242 anfører, at heterocykliske nitrogenforbindelser og organisk bundet nitrogen i form af azid-, azin-, azo-, hydrazon-, nitro-, nitroso-, oxim- og semicarbazonforbindelser kun medbestemmes delvist. I DS/EN 25663 anføres endvidere, at heterocykliske nitrogen forbindelser kun medbestemmes delvist.

#### Anvendelsesområde.

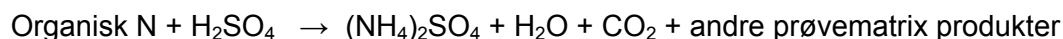
DS 242:1988: Metoden er beregnet til bestemmelse af nitrogenindholdet i spildevand, slam og sediment. Måleområdet er angivet til 1 – 60 mg/L N for en prøve på 250 ml.

DS/EN 25663:1994: Metoden er beregnet til bestemmelse af nitrogenindholdet i råvand, drikkevand og spildevand. Måleområdet er angivet til 1 – 1 000 mg/L N for en prøve på 10 ml.

**Detektionsgrænse.** Begge standarder angiver en detektionsgrænse på 1 mg/L.

**Oxidationsbetingelser.** Der anvendes samme oxidationsprincip, men forskellige katalysatorer.

Destruktionen kan beskrives ved følgende proces:



Temperaturen ved kogning af koncentreret svovlsyre alene er ca. 330 °C. Tilsætning af salte, f.eks. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kan øge temperaturen i blandingen afhængig af tilsat mængde. En

øgning af temperaturen øger hastigheden af destruktions af organisk stof. Ved tilsætning af salte, således at temperaturen overstiger 400 °C kan flygtige nitrogen forbindelser tabes. Ingen af standarderne stiller krav til kontrol af destruktionsstemperatur. I DS 242 tilsættes kobbersulfat, der både virker som katalysator for processen og øger temperaturen i destruktionsbeholderen. I DS/EN 25663:1994 tilsættes en blanding af kaliumsulfat og selen, hvor selen virker som katalysator.

Anvendelse af selen (50 mg Se/prøve) i DS/EN 25663:1994 er kritiseret af miljømæssige årsager af en del lande (men ikke et tilstrækkeligt antal) i forbindelse med seneste review af metoden. Ændringer af metoden ved næste revision kan ikke afvises.

### **Destillation og titrering**

Der foretages i begge standarder en destillation af ammoniak over i et forlag af borsyre/methylenblåt (DS/EN 25663:1994) henholdsvis svovlsyre (DS 242:1988), hvorefter mængden af ammoniak bestemmes titrimetrisk. DS/EN 25663:1994 anfører yderligere muligheden for direkte bestemmelse af ammoniak ved spektrometri af destruktionsopløsningen.

Det kan konstateres, at titreringsmetoderne er forskellige. Forudsat at den efterfølgende bestemmelse af ammoniakmængden giver anledning til mindst samme præcision er titreringsmetoden ikke afgørende, såfremt der foretages en kvantitativ bestemmelse.

## 4 Analysekvalitet og konsekvenser ved metodevalg

Bekendtgørelse nr. 637 har krav til anvendelse af DS 242:1988 ved analyse for indhold af Kjeldahl nitrogen i lossepladsperkolat samt i urensset spildevand. En oversigt over analysekvaliteten som den er opnået ved de seneste præstationsprøvninger fremgår af Tabel 1

PRØVETYPE	KJELDAHL-N (mg/L N)									
	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	297	9	285	4,8	19,5	20,1	1,6	6,6	6,8	0108
Råspildevand, syntetisk	38,7	11	34,4	1,12	3,75	2,91	2,9	9,7	10,1	0201
Perkolat	146	9	143	2,3	12,6	12,8	1,6	8,6	8,8	0108
	126	8	126	1,1	7,0	7,0	0,8	5,6	5,6	0108
Spildevand, urensset	57,8	11	57,5	1,26	1,91	2,29	2,2	3,3	4,0	0301

Tabel1: Oversigt over analysekvalitet i seneste præstationsprøvninger af Kjeldahl nitrogen.

Der konstateres ikke umiddelbart problemer med overholdelse af kvalitetskrav for Kjeldahl analysen i forhold til bekendtgørelsen. I Tabel 1 er medtaget alle Kjeldahl metoder. I 2002 anvendte en tredjedel andre metoder end DS 242 og i 2003 var det halvdelen. Disse laboratorier forventes ikke at være danske. Der er ikke datagrundlag for en metodevurdering.

## **5 Konklusioner og anbefalinger**

I bekendtgørelse 637 af 30 juni 1997 stilles krav til anvendelse af DS 242:1988 for bestemmelse af Kjeldahl nitrogen. DS 242:1988 er i 1994 som dansk standard erstattet af en europæisk standard, DS/EN 25563:1994. Denne er ikke identisk med DS 242 og der foreligger ikke dokumentation for, at de to metoder giver sammenlignelige resultater.

Anvendelse af selen som katalysator i DS/EN 25563 er ikke hensigtsmæssig.

Da betingelserne ved Kjeldahl analysen ikke bevirker destruktion og medbestemmelser af alle organiske forbindelser og da andelen, der medbestemmes, forventes at være påvirket af metoden, anbefales det, at der stilles krav til hvilken Kjeldahl metode, der skal anvendes. Det anbefales, at metodekrav om anvendelse af DS 242 for bestemmelse af Kjeldahl nitrogen i urenset spildevand og i lossepladsperkolat opretholdes.

## **6 Referencer**

1. DS/EN ISO 11905-1:1997. Vandundersøgelse. Nitrogen – Del 1: Oxiderende oplukning med peroxodisulfat
2. DS 221. Vandundersøgelse. Bestemmelse af nitrogenindhold efter oxidation med peroxodisulfat.
3. Rådgivning ved revision af Bekendtgørelse nr. 637. Sammenstilling af analysekvalitet fra præstationsprøvninger 1990 – 2001. Teknisk notat, marts 2002.