

**Betydning af erstatning af DS metoder
med EN metoder
- Bestemmelse af frit og total chlor**

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder

- Bestemmelse af frit og total chlor

Strandesplanaden 110
DK-2665 Vallengbæk Strand,
Danmark

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

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

Projekt Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder - Bestemmelse af frit og total chlor	Projekt Nr.
---	-------------

Forfattere Kirsten Jebjerg Andersen	Dato December 2005
	Godkendt af

	Udkast til rapport	KJA	UOL	UOL	
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato

Nøgleord	Klassifikation ☒ Åben ☐ Intern ☐ Tilhører klienten
----------	---

Distribution	Antal kopier
Miljøstyrelsen Referencelaboratoriets styringsgruppe	5 10
Lis Morthorst Munk	

Indholdsfortegnelse

1	Baggrund	2
2	Beskrivelse og sammenligning af standarder for bestemmelse af frit og total chlor i vand	3
2.1	DS/EN ISO 7393-1:2002 og DS 282:1990 – titrimetrisk metode	3
2.2	DS/EN ISO 7393-2:2002 og DS 283:1990 – kolorimetrisk metode	4
3	Analysekvalitet	6
4	Konklusioner og anbefalinger	8
5	Referencer.....	9

1 Baggrund

Nærværende rapport indeholder en vurdering af valg af metode for bestemmelse af frit og total chlor i vand. Vurderingen er aktuelt i forbindelse med revisionen af Miljøstyrelsens bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger.

I vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 3 1988 - Kontrol med svømmebade - er stillet krav til indholdet af frit og bundet chlor (bundet chlor = total chlor minus frit chlor) i forbindelse med kontrol med svømmebade /7/. Der henvises til anvendelse af DS 282 (titrimetri) eller DS 283 (kolorimetri) som målemetoder. Der stilles ikke kvalitetskrav med hensyn til bestemmelse af frit og total chlor i svømmebadsvand i bekendtgørelse 637 fra 1997. I forslag til revision af bekendtgørelse 637 er indført kvalitetskrav til måling af frit og total chlor i svømmebadsvand. Kravene er analoge til måling af frit og total chlor i drikkevand, se nedenfor.

I bekendtgørelse nr. 871 vedrørende vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg /8/ stilles krav til indhold af frit og total chlor i drikkevand. I bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger /9/ stilles krav om overholdelse af kvalitetsklasse 2 samt krav om en maksimal total standardafvigelse på 0,03 mg/L frit chlor og 0,03 mg/L total chlor for drikkevand. Krav til målemetode for total og frit chlor er anvendelse af DS 282:1990 eller DS 283:1990.

Begge standarderne DS 282:1990 /1/ samt DS 283:1985 /2/ til måling af chlor (ved henholdsvis titrimetrisk og kolorimetrisk metode) er ophævede som danske standarder - og er erstattet af DS/EN ISO 7393-1:2002, henholdsvis DS/EN ISO 7393-2:2002. På trods af ophævelse som dansk standard vil en standard fortsat være gældende, hvis standardens anvendelse fremgår af Miljøstyrelsens bekendtgørelser, vejledninger mv. Såfremt der ikke er tekniske eller administrative begrundelser for at opretholde en ophævet dansk standard tilstræbes dog at henvise til seneste version af en europæisk standard.

Nærværende notat indeholder en redegørelse for ligheder og forskelle i de to sæt af standarder med henblik på vurdering af om DS/EN ISO 7393-1:2002, henholdsvis DS/EN ISO 7393-2:2002 kan erstatte DS 282 og DS 283.

2 Beskrivelse og sammenligning af standarder for bestemmelse af frit og total chlor i vand

Der anvendes samme princip i de to sæt standarder:

DS/EN ISO 7393-1:2002 og DS 282:1990: Frit chlor reagerer med N,N-diethyl-p-phenylendiamin (DPD) i pH-intervallet 6,2 – 6,5 under dannelse af et rødt farvestof, hvis koncentration kan bestemmes **ved titrering** med jern(II) opløsning. Bundet chlor reagerer på samme måde med DPD ved tilstedeværelse af iodidioner.

DS/EN ISO 7393-2:2002 og DS 283:1985: Frit chlor reagerer med N,N-diethyl-p-phenylendiamin (DPD) i pH-intervallet 6,2 – 6,5 under dannelse af et rødt farvestof, hvis koncentration kan bestemmes **kolorimetrisk**. Bundet chlor reagerer på samme måde med DPD ved tilstedeværelse af iodidioner.

Der er i et informativt national annekse i DS/EN ISO 7393-1:2002 redegjort for forskellene mellem DS/EN ISO 7393-1:2002 og DS 282:1990, henholdsvis DS/EN ISO 7393-2:2002 og DS 283:1985.

2.1 DS/EN ISO 7393-1:2002 og DS 282:1990 – titrimetrisk metode

DS 282 er trukket tilbage som dansk standard og erstattet af DS/EN ISO 7393-1, der anvender samme analyseprincip. DS 282 blev erstattet af DS/EN ISO 7393-1:2001. Denne standard er i 2002 erstattet af DS/EN ISO 7393-1:2002, som er gældende version. (Eneste forskel på 2001 og 2002 versionen er, at 2002 versionen indeholder en dansk oversættelse af den engelske tekst).

Følgende forskelle er anført:

DS/EN ISO 7393-1	DS 283	Bemærkning
-	Advarsel om mulig karcinogen effekt af DPD	Manglende advarsel bør påpeges af DS i en senere revision af DS/EN ISO 7393-1 (ISO 7393-1 er fra 1985)
-	Advarsel om karcinogen og allergen effekt af kaliumdichromat	
-	Advarsel om karcinogen effekt af arsen	
Anbefaler tilsætning af kviksølv til fosfatbuffer for at hindre mikrobiel vækst og for at eliminere evt. interferens fra tilstedeværende iodid.	-	I den danske oversættelse af DS/EN ISO 7393-1 er anført, at denne fremgangsmåde ikke er en del af standarden (og dermed ikke anbefales).
Specificerer, at vandet skal checkes for reducerende og oxiderende stoffer forud for anvendelse – farvereaktioner	Indeholder ikke test for oxiderende eller reducerende stoffer, blot står anført, at vandet ikke må forbruge chlor.	
Åbner mulighed for anvendelse af kommercielt færdigblandet reagens	-	

på pulver eller tablet form af bufferopløsning, DPD og iodid.		
Anvendelse af burette med mindste indstilling 0,02 ml	Anvendelse af burette med mindste indstilling 0,01 ml	Næppe signifikant indflydelse på analysekvaliteten, ændring i potentiel fejl 0,2 %. Anvendes til reagenser, hvor tabs i øvrigt er tilladt anvendt.
Stamopløsning af jern(II)sulfat indstilles	Fortyndet reagens (der fremstilles direkte) indstilles	Næppe kvalitetsmæssig indflydelse
I ISO 7393-1:1985 er anført en forkert beregningsformel for koncentrationen af den standardiserede ammonium jernsulfat opløsning. Derfor er udgivet et separat ændringsblad. Dette er ikke ændret i DS/EN ISO 7393-1:2002 i engelsk version, men rettet i den danske oversættelse af den engelske tekst.	-	Fejl i beregningsformel bør påpeges i næste 5-års revision af standarden.

DS/EN ISO 7393-1:2002 (ISO 7393-1:1985) indeholder til forskel fra DS 282 ikke advarsler om risici ved anvendelse af kemikalier i forbindelse med standardens anvendelse. Dette beror sandsynligvis på, at ISO standarden ikke er ændret siden udgivelsen i 1985. De manglende advarsler er påpeget i et dansk informativt annekst i DS/EN ISO 7393-1:2002.

ISO standarden åbner mulighed for anvendelse af kommercielle færdigfremstillede reagenser på pulver eller tablet form af bufferopløsning, DPD og iodid. Dette er der ikke mulighed for i DS 282. På trods heraf viser en rundspørge at anvendelse af færdigfremstillede reagenser for bestemmelse af total og frit chlor er almindelig praksis på nogle danske laboratorier. Analysen skal foretages på stedet og anvendelsen af færdigfremstillede reagenser er derfor praktisk.

2.2 DS/EN ISO 7393-2:2002 og DS 283:1990 – kolorimetrisk metode

DS 283 er trukket tilbage som dansk standard og erstattet af DS/EN ISO 7393-2, der anvender samme princip. DS 283 blev erstattet af DS/EN ISO 7393-2:2001. Denne standard er i 2002 erstattet af DS/EN ISO 7393-2:2002, som er gældende version. (Eneste forskel på 2001 og 2002 versionen er, at 2002 versionen indeholder en dansk oversættelse af den engelske tekst).

De samme forskelle som konstateret for de titrimetriske standarder kan findes for de tilsvarende kolorimetriske standarder, så vidt angår advarsler om reagensernes anvendelse, henholdsvis anvendelse af kommercielle reagensblandinger. De manglende advarsler i ISO standarden beror på, at ISO standarden ikke er ændret siden udgivelsen i 1985.

ISO/EN 7393-2:2002 indeholder to analyseprincipper. Det ene princip er en komparator metode og det andet princip er absorptionsmåling med et spektrofotometer og sammenligning med en kalibreringskurve. Mulighed for anvendelse af komparator er ikke tilstede i DS 283:1990. Her

er kun angivet absorbansmåling med et spektrofotometer. En komparator er et udstyr med en permanent farveskala af indfarvet glas. Der stilles ikke i standarden krav til komparatoren ud over, at den skal være beregnet til DPD målinger i området 0,03 til 5 mg/L chlor.

Den manglende differentiering mellem anvendelse af sammenligning med kalibreringsopløsninger og anvendelse af en komparator er en mulig kilde til kvalitetsforskelle. Der er ikke i standarden stillet kvalitetskrav til komparatoren og derfor bør komparatormetoden i DS/EN ISO 7393-2 ikke anvendes til kontrol af drikkevand eller svømmebadsvand. Referencelaboratoriet har ikke data, der belyser eventuelle forskelle på komparatormetoden og absorbansmåling ved spektrofotometer. I vejledning nr. 3 1988 /7/ er anført, at komparatormetoden ikke bør anvendes, da den visuelle bedømmelse af farvestyrken (i komparatormetoden) er behæftet med for stor usikkerhed.

3 Analysekvalitet

	TOTAL CHLOR (mg/L Cl ₂)									
PRØVETYPE	T	N	m	S _r	S _L	S _R	CV _f	CV _L	CV _R	REF
Syntetisk prøve	0,51	16	0,502	0,019	0,033	0,039	3,8	6,5	7,6	9401
	0,51	15	0,512	0,015	0,040	0,043	3,0	7,8	8,4	9401
	2,89	15	2,85	0,032	0,102	0,108	1,2	3,5	3,7	9401
	1,51	34	1,41	0,024	0,072	0,076	1,6	4,8	5,0	9904
	1,10	14	1,07	0,005	0,149	0,149	0,5	14	14	0203
Bassinvand	1,67	34	1,66	0,023	0,111	0,113	1,4	6,6	6,8	9904
	2,97	34	2,90	0,054	0,197	0,204	1,8	6,6	6,9	9904
	0,76	14	0,755	0,021	0,153	0,154	2,8	20	20	0203
	0,54	14	0,540	0,010	0,076	0,077	1,9	14	14	0203

	FRIT CHLOR (mg/L Cl ₂)									
PRØVETYPE	T	N	m	S _r	S _L	S _R	CV _f	CV _L	CV _R	REF
Bassinvand	-	16	0,830	0,028	0,085	0,090	3,4	10	11	9401
	-	16	0,801	0,020	0,079	0,082	2,5	9,9	10	9401
	-	16	0,453	0,018	0,076	0,078	4,1	17	18	9401
	-	15	0,668	0,018	0,065	0,067	2,8	9,9	10	9401
	1,17	32	1,19	0,020	0,064	0,067	1,7	5,5	5,7	9904
	0,37	13	0,38	0,010	0,194	0,194	2,8	53	53	0203
	0,28	14	0,27	0,016	0,071	0,073	5,7	27	27	0203

Der findes **ikke** data fra præstationsprøvninger, der belyser kvaliteten af analyse af frit chlor og total chlor i drikkevand.

Resultaterne i den senest afholdte præstationsprøvning for bassinvand tyder på en dårligere nøjagtighed i udførelse af analysen for total chlor end tidligere er set. Kravene til analysekvalitet for bestemmelse af total chlor som anført i udkast til revision af bekendtgørelse 637 er ikke opfyldt. For frit chlor er koncentrationerne i præstationsprøvningen lave og i betragtning heraf er kvalitetskravene overholdt. Antages det, at kvaliteten ved bassinvand afspejler den kvalitet, der også kunne opnås i drikkevand (samme metode), viser resultaterne, at krav til kvalitet næppe heller ville være overholdt for bestemmelse af total chlor i drikkevand. Tidligere data tyder dog på, at det er muligt at overholde analysekvalitetskravene som foreslået i revideret bekendtgørelse 637 for frit og total chlor i bassinvand ved anvendelse af DS 282 og DS 283.

I præstationsprøvningerne er udelukkende anvendt DS 282 og DS 283. På chloranalysedagene, hvor præstationsprøvningerne har foregået, har både deltaget laboratorier, der har anvendt færdigfremstillede reagenser og laboratorier, der har foretaget analyserne efter DS 282 og DS 283. Der er ikke fra præstationsprøvningerne data, der belyser hvilken indflydelse anvendelse af færdigfremstillede reagenser har.

Det kan ikke med de tilgængelige data udelukkes, at anvendelse af færdigfremstillede reagenser har en indflydelse på den vigende analysekvalitet, der blev konstateret ved præstationsprøvningen i 2003 (chloranalysedage).

For svømmebadsvand er kvalitetskrav til indholdet af frit chlor, henholdsvis bundet chlor følgende /7/:

Bundet chlor: Indholdet skal være så lavt som muligt, vejledende værdi er 0,5 mg/L chlor og maks. indhold er 1,0 mg/L chlor.

Frit chlor: minimum indhold 0,5 mg/L chlor og maks. indhold 3 mg/L chlor (gældende for bassiner på mindst 25 m).

Et krav til maksimal total standardafvigelse for total og frit chlor på 0,03 mg/L chlor og kvalitetsklasse 2 for svømmebadsvand (tilsvarende anvendt for drikkevand) vurderes nødvendige i forhold til en kvalitetsmæssig vurdering af indholdet. En maksimal total standardafvigelse på 0,03 mg/L chlor svarer til et detektionsgrænsekrav på 0,1 mg/L chlor. Da der er krav om kontrol af vejledende værdi for bundet chlor på 0,5 mg/L chlor og maksimal værdi for bundet chlor på 1 mg/L chlor (10 gange detektionsgrænsen for total chlor - bundet chlor beregnes ved differensmåling) anbefales, at krav til maksimal total standardafvigelse for total chlor ikke sættes højere end tilfældet er for kontrol af drikkevand, nemlig 0,03 mg/L chlor. Da frit chlor indgår i differensberegningen for udregning af bundet chlor, bør kravene til kvaliteten af analysen for frit chlor mindst være de samme som kravene til kvaliteten for analyse af total chlor.

4 Konklusioner og anbefalinger

Miljøstyrelsens bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger stiller krav til anvendelse af DS 282 eller DS 283 ved kontrol af total chlor og frit chlor i drikkevand. Et tilsvarende krav er ikke formuleret i bekendtgørelsen for bassinvand. I vejledning for svømmebade er det dog anført, at måling for total og frit chlor skal udføres med DS 282 eller DS 283.

En væsentlig teknisk forskel på standarderne DS 282 og DS/EN ISO/EN 7393-1 (titrimetri), henholdsvis på DS 283 og DS/EN ISO 7393-2 (kolorimetri) er, at de internationale standarder (EN/ISO) tillader anvendelse af kommercielle færdigblandede reagenser. En rundspørge blandt danske laboratorier viser imidlertid, at anvendelsen af disse reagenser allerede har en betydelig udbredelse på danske laboratorier. Referencelaboratoriet har ikke data, der belyser eventuelle kvalitetsforskelle, der hidrører fra anvendelse af kommercielle færdigfremstillede reagenser frem for fremstilling af reagenserne på laboratoriet. Senest afholdte chloranalysedage (præstationsprøvning), hvor også færdigfremstillede reagenser blev anvendt, afslørede en vigende analysekvalitet. Det kan ikke afvises, at anvendelse af færdigfremstillede reagenser kan være en del af forklaringen på den vigende analysekvalitet. På denne baggrund anbefales det, at der foretages en sammenligning af analysekvaliteten, som den kan opnås ved anvendelse af reagenser fremstillet i laboratoriet og den analysekvalitet, der kan opnås ved anvendelse af et udsnit af færdigfremstillede reagenser, som er kommercielt tilgængelige. En stillingtagen til ændring af standard henvisningen med hensyn til både DS 282 og DS 283 bør afvente undersøgelsens resultater.

ISO/EN 7393-2:2002 indeholder en mulighed for at anvende komparator, frem for absorbans måling med et spektrofotometer og sammenligning med en kalibreringskurve. Denne mulighed er ikke tilstede i DS 283:1990. Anvendelse af komparator metoden anbefales ikke i forbindelse med kontrol af drikkevand eller svømmebadsvand, da anvendelse af komparator metode er en mulig kilde til manglende nøjagtighed. Ved et eventuelt ønske om ændring af standardhenvisningen i den reviderede bekendtgørelse, jf. ovenstående undersøgelse, bør det klart fremgå, at i DS/EN ISO 7393-2 kan kun absorbansmålemetode anvendes.

Det anbefales, at der stilles samme kvalitetskrav til analyse af total chlor og frit chlor i bassinvand, som der er stillet til analyse af drikkevand. Det er samme analysemetode, der anvendes og det er ikke relevant at slække på kvalitetskravene i forhold foreslåede kravværdier til indhold af frit og total chlor i bassinvand.

Da analyseparameteren i standarderne refererer til bestemmelsen af total chlor, henholdsvis frit chlor, og da bundet chlor beregnes som total chlor minus frit chlor, anbefales at kvalitetskravene stilles til frit chlor og total chlor (frem for frit chlor og bundet chlor).

5 Referencer

1. DS 282:1990 Vandundersøgelse. Chlor – Titrimetrisk metode. 2. udg.
2. DS 283:1985. Vandundersøgelse. Chlor – Kolorimetrisk metode. 1. udg.
3. DS/EN ISO 7393-1, 2nd ed. Vandundersøgelse – Bestemmelse af frit og totalt chlor – Del 2: Titrimetrisk metode – N,N-diethyl-1,4-phenylendiamin
4. DS/EN ISO 7393-1, Technical corrigendum 1
5. DS/EN ISO 7393-2, 1st ed. Vandundersøgelse – Bestemmelse af frit og totalt chlor – Del 2: Kolorimetrisk metode – N,N-diethyl-1,4-phenylendiamin
6. DS/EN ISO 7393-3, 1st ed. Vandundersøgelse – Bestemmelse af frit og totalt chlor – Del 3: Iodometrisk metode
7. Vejledning fra Miljøstyrelsen. Nr. 3 1988. Kontrol af svømmebade
8. Miljø- og energiministeriets bekendtgørelse 871 af 21/09 2001: Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg
9. Miljø- og energiministeriets bekendtgørelse 637 af 30 juni 1997. Bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.