

**Betydning af erstatning af DS metoder
med EN metoder
- Bestemmelse af opløst oxygen**

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder

- Bestemmelse af opløst oxygen

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 opløst oxygen	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
Lis Morthorst Munk	10

Indholdsfortegnelse

1	Baggrund	2
2	Kvalitetskrav til måling af opløst oxygen	3
3	Beskrivelse og sammenligning af standarder for bestemmelse af opløst oxygen i vand	4
3.1	DS/EN 25813:1993 og DS 2205:1990 – Iodometrisk titrering.....	4
2.2	DS/EN 25814:1993 og DS 2206:1990 – Elektrokemisk metode	5
4	Analysekvalitet	7
5	Konklusioner og anbefalinger	8
6	Referencer.....	9

1 Baggrund

Nærværende rapport indeholder en vurdering af valg af metode for bestemmelse af opløst oxygen i vand. Vurderingen er aktuelt i forbindelse med revisionen af Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger.

I bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger /1/ stilles kvalitetskrav til måling oxygen ved boringskontrol, i kontrol og overvågning af drikkevand, i ferskvand til fremstilling af drikkevand, og i overvågning af salt og fersk overfladevand. Ved boringskontrol og ved overvågning af grundvandet stilles krav om anvendelse af iodometrisk titrering efter DS 2205:1990. For de øvrige prøvetyper er der ikke i bekendtgørelsen anført et metodekrav.

I 1990 blev udgivet to danske standarder for måling af opløst oxygen i vand:

DS 2205:1990 - Vandundersøgelse. Bestemmelse af opløst oxygen – Titrimerisk metode

DS 2206:1990 - Vandundersøgelse. Bestemmelse af opløst oxygen – Elektrokemisk metode

Standarderne blev ophævet som danske standarder i 1993 og erstattet af følgende DS/EN standarder:

DS/EN 25813:1993 - Vandundersøgelse. Bestemmelse af opløst oxygen – Iodometrisk metode

DS/EN 25814:1993 - Vandundersøgelse. Bestemmelse af opløst oxygen – Elektrokemisk metode

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 sammenligning af de to sæt af standarder. Herudover diskuteres, hvorvidt et metodekrav er nødvendigt for bestemmelse af opløst oxygen i bekendtgørelse 637.

2 Kvalitetskrav til måling af opløst oxygen

I tabel 1 er gengivet kvalitets- og metodekrav til måling af opløst oxygen i bekendtgørelse 637 af 1997. Det fremgår af tabellen, at der kun stilles metodekrav for bestemmelse af opløst oxygen i grundvand (boringskontrol og overvågning).

Tabel 1 Metode og kvalitetskrav til bestemmelse af opløst oxygen i bekendtgørelse 637, 1997.

Matrice	Normal forekommende værdi mg/L O ₂	S _{Tmax} mg/L O ₂	Kvalitets- klasse	Metode
Grundvand, boringskontrol og overvågning	< 0,1 - 5	0,03	2	DS 2205:1990
Drikkevand	1 - 9	0,06	2	-
Fersk overfladevand til drikkevand	5 - 14	0,06	2	-
Salt og fersk overfladevand	< 0,2 - 20	0,06	2	-

- ingen metodekrav

3 Beskrivelse og sammenligning af standarder for bestemmelse af opløst oxygen i vand

Der anvendes samme princip i de to sæt standarder:

Iodometrisk titrering:

DS/EN 25813:1993 og DS 2205:1990: Mangan(II)ioner sættes til vandprøven, der herefter gøres basisk med natriumhydroxid, og der tilsættes iodidioner. Mangan(II)hydroxid fældes i det basiske miljø. Udfældningen oxideres af opløst oxygen i prøven til brunt bundfald – mangan(III)hydroxid. Bundfaldet opløses ved syring og mangan(III) ionerne oxiderer iodid til en ækvivalent mængde iod, som titreres med natriumthiosulfat. Oxygen koncentrationen beregnes ud fra forbruget af natriumthiosulfat.

Elektrometrisk metode:

DS/EN 25814:1993 og DS 2206:1990: Opløst oxygen måles med en målecelle, bestående af to metalelektroder i en elektrolyt, som er omgivet af en selektiv membran. Membranen er stort set uigennemtrængelig for vand og opløste stoffer på ionform, mens oxygen og visse andre gasser samt lyofile stoffer kan trænge i gennem. Der etableres en potentialforskel mellem elektroderne, der bevirker, at oxygen reduceres ved katoden og metalioner går i opløsning ved anoden. Den dannede strøm er direkte proportionel med den mængde oxygen, der per tidsenhed passerer gennem membranen og elektrolytten i cellen, og er derfor også proportional med partialtrykket af oxygen i prøven.

3.1 DS/EN 25813:1993 og DS 2205:1990 – Iodometrisk titrering

De to standarder for iodometrisk titrering bygger på samme princip, men der konstateres forskelle på f.eks. anvendelse af reagenser i analysen. Tabel 2 indeholder en sammenligning af de to standardtekster

Tabel 2. Væsentlige tekniske forskelle på DS/EN 25813 og DS 2205 – iodometrisk titrering

DS/EN 25813:1993	DS 2205:1990	Bemærkning
Hvis nitrit nitrogen ikke er tilstede skal der ikke nødvendigvis tilsættes natriumazid til den basiske iodidopløsning. Der opgives ingen grænse for indhold af nitrit-nitrogen. Der tilsættes 10 g natrium azid per L opløsning	For prøver med et indhold af nitrit-nitrogen mindre end 0,2 mg/L skal ikke tilsættes natriumazid (stærkt giftigt) til den basiske iodidopløsning. Der tilsættes 4 g natriumazid per L opløsning.	Natriumazid er stærkt giftigt, hvorfor arbejde med stoffet i størst mulig udstrækning bør reserveres tilfælde, hvor det er nødvendigt, som anført i DS 2205
Indeholder ikke anvisning i kontrol og korrektion for oxiderende og reducerende stoffer i reagensopløsninger	Indeholder anvisning i kontrol og korrektion for oxiderende og reducerende stoffer i reagensopløsninger	Ved lave oxygenindhold i prøver kan korrektion for reagens blindværdi være betydende.
Indeholder ikke anvisning i korrektion for oxygen indhold i reagenser.	Indeholder anvisning i korrektion for oxygen indhold i reagenser.	
Det dannede bundfald opløses ved tilsætning af svovlsyre , men angiver at phosphorsyre kan anvendes ved tilstedeværelse af Fe(III)	Det dannede bundfald opløses ved tilsætning af phosphorsyre , med undtagelse af prøver med lave jernindhold, hvor	DS/EN 25813 er følsom for indhold af jern(III) i prøverne pga. prioritet for anvendelse af svovlsyre

	svovlsyre kan anvendes i stedet	
Den fikserede prøve kan opbevares 24 timer før bestemmelse af opløst oxygen	Den fikserede prøve kan opbevares 3 døgn før bestemmelse af opløst oxygen	
-	Indeholder beregning af oxygenmætningsgrad og tilhørende tabel	

DS/EN 25813 angiver generelt anvendelse af natriumazid, med mulighed for at undlade, hvis der ikke er nitrit i prøven. I modsætning hertil angiver DS 2205, at natriumazid generelt ikke skal anvendes, med mindre indhold af nitrit er større end 0,2 mg/L N. Ved måling efter DS 2205 kan reagenset i de fleste tilfælde udelades i forbindelse med kontrol af drikkevand, grundvand og overfladevand, hvor nitritindholdet er mindre end 0,2 mg/L N. Natriumazid er et giftigt reagens og dets anvendelse bør begrænses til tilfælde, hvor det er nødvendigt.

DS 2205 indeholder i modsætning til DS EN 25813 anvisning i reagensblind korrektion ved måling af lave indhold af oxygen eller hvor der er krav om mere nøjagtige resultater.

DS 2205 tager i højere grad end DS/EN 25813 højde for interferenser fra indhold af jern(III) i prøven.

DS/EN 25813 er ikke udgivet i dansk oversættelse.

DS 2205 er i forhold til DS/EN 25813 mere selektiv i anvendelsen af natriumazid. Da der yderligere eksisterer ovenstående tekniske forskelle til fordel for DS 2205 vedrørende blindkorrektion og interferens fra jern (III) konkluderes, at DS 2205 **ikke** bør erstattes af DS/EN 25813. DS/EN 25813 anses ikke som et fremskridt i forhold til DS 2205. Ved et metodekrav, hvor der skal anvendes iodometrisk titrering, anbefales derfor, at der henvises til DS 2205.

2.2 DS/EN 25814:1993 og DS 2206:1990 – Elektrokemisk metode

DS 2206 er en oversættelse af en tidligere version af DS/EN 25814, men der er elementer, der ikke er anført i DS 2206, som er en del af DS/EN 25814 og omvendt. Tabel 3 indeholder en oversigt over de væsentligste forskelle.

Tabel 3. Tekniske forskelle på DS/EN 25814 og DS 2206

DS/EN 25814:1993	DS 2206:1990	Bemærkning
Anfører, at korrektion for salinitet er essentiel – korrektionstabel en del af informativt annek	Salinitetskorrektion udeladt	Salinitetskorrektion er en integreret del af flere instrumenter. Korrektionstabellen giver da mulighed for kontrol af instrumentets beregninger og funktion
Opbevaringstid af prøve før måling ej eksplicit anført	Anfører, at målingen skal udføres umiddelbart efter prøvetagningen	
Metode til kontrol af linearitet af målecelle anført	Check af linearitet af målecelle ej del af standard	Linearitetskontrol er en mulig kontrol af cellens funktion

DS/EN 25814 indeholder i forhold til DS 2206 bedre muligheder for kontrol af målecellens funktion i forhold til salinitetskorrektur og i forhold til kontrol af målecellens linearitet. Herudover er der ikke tekniske forskelle på standarderne. DS/EN 25814 indeholder ikke en anvisning i opbevaringstid af prøver og er ikke udgivet i dansk oversættelse.

På baggrund af ovenstående tekniske forskelle konkluderes, at DS/EN 25814 er en forbedring i forhold til DS 2206 og anbefales anvendt som reference ved elektrokemiske målinger af oxygenindhold i stedet for DS 2206. Det kan henstilles til DS arbejdsgruppe, at der ved først kommende revision af EN standarden kommenteres på den manglende angivelse af opbevaringstid af prøver. Som anført i afsnit 2 indeholder bekendtgørelse 637 ikke krav om anvendelse af den elektrokemiske metode.

4 Analysekvalitet

Opløst oxygen har ikke været medtaget i interlaboratorieundersøgelse siden 1982. Der er siden sket betydelig udvikling indenfor oxygenelektroder, og data fra 1982 vil derfor ikke afspejle den nuværende analysekvalitet.

Der blev i 2001 foretaget en beregning af usikkerhedsbudgettet for oxygenmålinger i forbindelse med BOD analyse /2/. Det viste sig her, at den beregnede ekspanderede usikkerhed ved den elektrokemiske metode efter DS 2206 var sammenlignelig med den ekspanderede usikkerhed ved den iodometriske måling efter DS 2205. Der blev opnået ekspanderede usikkerheder på 1,3 % og 1,8 % for henholdsvis DS 2206 og DS 2205. Ud fra disse beregninger er der således ikke grund til at foretrække den iodometriske metode frem for anvendelse af den elektrokemiske metode. Beregningerne viser også, at der kan forventes en analysekvalitet, der opfylder kravene til klasse 2 i bekendtgørelse 637.

Bestemmelse af opløst oxygen ved den elektrokemiske metode er betydelig hurtigere og nemmere at foretage i felten end den iodometriske titrering. Da der er tegn på, at den elektrokemiske metode giver mindst samme analysekvalitet som den iodometriske metode, er der ikke belæg for at kræve anvendelse af iodometrisk titrering for bestemmelse af opløst oxygen i grundvand. Det vil sige, at det anbefales, at metodekravet for bestemmelse af opløst oxygen i grundvand slettes.

Det er helt afgørende for kvaliteten af analysen ved den elektrokemiske metode, at målingen foregår i felten. For den iodometriske metode skal fikseringen forgå i felten. Dette krav kan anføres i et metodedatablad.

5 Konklusioner og anbefalinger

I bekendtgørelse 637 stilles kvalitetskrav for bestemmelse af opløst oxygen i grundvand, drikkevand samt i fersk og salt overfladevand. Der stilles udelukkende metodekrav (DS 2205 – iodometrisk titrering) for grundvand.

Der er ikke foretaget præstationsprøvninger af opløst oxygen de seneste år, men det kan konstateres, at der er sket en kvalitetsmæssig udvikling af oxygenelektroder. Ud fra vurdering af usikkerhedsbudgetter er det i en undersøgelse gennemført af Referencelaboratoriet vist, at den elektrokemiske metode giver mindst samme analysekvalitet som den iodometriske metode. På denne baggrund anbefales, at der i bekendtgørelsen ikke stilles krav om anvendelse af det ene metodeprincip frem for det andet. Måling ved elektrokemisk metode skal foretages i felten ligesom fiksering ved den iodometriske titrering skal foregå i felten. Dette krav kan anføres i et metodedatablad, hvortil der henvises i bekendtgørelsen.

Vurderingen af DS standarderne overfor de europæiske DS/EN standarder giver i øvrigt anledning til følgende konklusioner og anbefalinger:

Iodometrisk titrering (DS 2205 og DS/EN 25313): Der er en bedre specifikation for anvendelse af det sundhedsskadelige stof natriumazid, en mindre interferens fra tilstedeværende jern(III) i prøverne og bedre blindkorrektur ved anvendelse af iodometrisk titrering efter DS 2205 frem for DS/EN 25813. Ved et metodekrav, hvor der skal anvendes iodometrisk titrering, anbefales, at der henvises til DS 2205.

Elektrokemisk metode (DS 2206 og DS/EN 25314): DS/EN 25814 indeholder i forhold til DS 2206 bedre muligheder for kontrol af målecellens funktion i forhold til salinitetskorrektur og i forhold til kontrol af målecellens linearitet. Herudover er der ikke tekniske forskelle på standarderne. Det konkluderes, at DS/EN 25814 er en teknisk forbedring i forhold til DS 2206. DS/EN 25814 anbefales anvendt som reference ved målinger af oxygenindhold i stedet for DS 2206, hvor der ønskes anvendt elektrokemisk metode. DS/EN 25814 mangler en angivelse af, at bestemmelsen af opløst oxygen skal foretages i felten.

Den elektrokemiske metode vurderes kvalitetsmæssigt at give resultater, der er fuldt på højde med resultater efter iodometrisk titrering. For at tilgodese konstaterede forskelle i standarderne, der beskriver principperne, anbefales at der udarbejdes et metodedatablad der ligestiller principperne, men specificerer de konkrete standarder.

6 Referencer

1. Miljø- og energiministeriets bekendtgørelse 637 af 30 juni 1997. Bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.
2. Usikkerhedsbudgetter for oxygenmålinger i forbindelse med BOD analyse. Notat til Miljøstyrelsen. Rapport publiceret på www.reference-lab.dk