

Sammenligning af metoder til bestemmelse af klor

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Sammenligning af metoder til bestemmelse af klor

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	Klientens repræsentant
Miljøstyrelsen	Lis Morthorst Munk

Projekt		Projekt Nr.			
Sammenligning af metoder til bestemmelse af klor		20224/15			
Forfattere		Dato			
Rune Haller		29. december 2006			
	Endelig rapport	UOL	KIS	KIS	10.01.2007
	2. udkast til rapport	RUH	UOL	UOL	03.12.2006
	Udkast til rapport	RUH	UOL	UOL	04.10.2006
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato
Nøgleord		Klassifikation			
		☒ Åben ☐ Intern ☐ Tilhører klienten			

Distribution		Antal kopier
Miljøstyrelsen	Lis Morthorst Munk	0
Referencelaboratoriets styringsgruppe		0
Eurofins A/S	RUH, KIS, UOL	3

Indholdsfortegnelse

Sammenfatning	2
1 Introduktion	4
2 Materialer & Metoder.....	5
2.1 Klorstandarder og testkit metoder.	5
2.2 Prøver og prøvetilberedning.....	6
3 Eksperimentelt arbejde.....	7
4 Resultater.....	9
4.1 Testkitmetoderne DR2800 og PCII	9
4.2 Titrimetrisk bestemmelse (DS 282) og testkitmetode DR2800	10
4.3 Spektrofotometrisk bestemmelse (DS 283) og testkitmetode DR2800	11
4.4 Kalibrering af spektrofotometrisk bestemmelse	12
5 Diskussion	13
6 Konklusion.....	14
7 References	15
ANNEX A	16
ANNEX B	17
ANNEX C	18

Sammenfatning

I nærværende rapport er fire metoder til analyse til fri og total klor sammenlignet. Formålet er at undersøge, om brugen af færdigfremstillede kontra laboratoriefremstillede reagenser har indflydelse på analysekvaliteten.

Sammenligningen er lavet over flere dage på baggrund af 2-4 forskellige analysemetoder. Metoderne er blevet testet ved parallelle analyser af diverse vandprøver.

De sammenlignede analysemetoder er:

- DS 282 /1/,
- DS 283 /2/,
- Testkitmetode 1 /3/
- Testkitmetode 2 /4/

DS282 og DS283 refererer til henholdsvis Dansk Standard 282 (titrimetrisk metode) og Dansk Standard 283 (Kolorimetrisk metode). Testkitmetode 1 og 2 er begge spektrofotometriske testkits, som består af færdigfremstillede reagenser med tilhørende spektrofotometer. Testkit metoderne er begge udlånt af HachLange. Andre forhandlere af analyseudstyr til klor eller færdigfremstillede reagenser blev kontaktet med henblik på at inddrage disse i undersøgelsen, men uden succes.

DS 282 og DS 283 er begge udgået som danske standarder og er erstattet af henholdsvis DS/EN ISO 7393-1 og DS/EN ISO 7393-2. Der er ikke væsentlige tekniske forskelle på DS 282 og DS 283 og de internationale standarder, der erstatter dem med undtagelse af, at DS/EN ISO 7303-1 og -2 åbner mulighed for anvendelse af færdigfremstillede reagenser, dvs. testkits. De udførte undersøgelser har dermed til formål at undersøge om denne forskel i de to hold standarder har betydning for de opnåede resultater. DS/EN ISO 7303-2 indeholder desuden en mulighed for måling med komparator frem for spektrofotometer. Da komparatormåling er væsentligt mindre præcis end spektrofotometrisk måling kan denne ikke anvendes til kontrolformål, men alene til driftsanalyser.

Til sammenligningen af de forskellige analysemetoder er benyttet vand fra diverse svømmebassiner, drikkevandsforsyninger samt laboratoriefremstillede prøver med hypoklorit (HOCl) eller monokloramin (MCA).

Indledningsvis gav resultaterne anledning til en forskel på henholdsvis DS- og testkit-metoderne. Årsagen til dette viste sig at være et problem med DPD-kemikaliet. For DS 283 medførte brugen af DPD-reagens at laboratorie-fremstillede prøver (baseret på HOCl) og kalibreringsstandarder (baseret på KIO_3) gav forskellige respons, hvilke derfor medførte en forkert kalibrering. Ved brug af nyindkøbt DPD-kemikalie blev fejlen elimineret. Dette forhold vil blive omtalt i et kommende metodedatablad for klor.

De undersøgte testkitmetoder gav generelt ligeværdige resultater, som i de fleste tilfælde viste overensstemmelse med beregnede koncentrationer i laboratoriefremstillede prøver og tilfredsstillende præcision. Dog gav det ene, Pocket Colorimeter II, signifikant højere værdier end forventet for total klor og desuden høj standardafvigelse for frit klor i naturlige bassinprøver. Testkitmetoder må således valideres inden ibrugtagning, i lighed med øvrige metoder på akkrediterede laboratorier.

Københavns Energi (KE) bidrog med en række analyser baseret på DS 282. Resultaterne af disse analyser viste god overensstemmelse mellem DS 282, de anvendte testkitmetoder og nominelle koncentrationer.

Videre undersøgelser viste ingen signifikant forskel mellem de anvendte testkitmetoder og DS 283.

Rapporten konkluderer, at brugen af færdigfremstillede reagenser ikke adskiller sig fra DS 282 eller DS 283 mht. analysen af klor. De ny standarder, DS/EN ISO 7393-1 og DS/EN ISO 7393-2 (spektrofotometri), kan derfor direkte erstatte de udgåede standarder, DS 282 og DS 283.

1 Introduktion

Nærværende rapport beskriver det eksperimentelle arbejde som er blevet udført for at kunne sammenligne kloranalysemetoder baseret på henholdsvis færdigfremstillede reagenser og laboratoriefremstillede reagenser. Arbejdet er blevet udført for Miljøstyrelsen (Miljøstyrelsen Referencelaboratorium).

Formålet med undersøgelsen er at teste ensartetheden af resultater for frit og total klor analyseret med henholdsvis DS og diverse testkitmetoder, idet de to DS-metoder er trukket tilbage og erstattet af DS/EN-metoderne, DS/EN ISO 7393-1:2002 og DS 7393-2:2002.

DS/EN ISO 7393-1 er en titrimetrisk metode, som teknisk ikke adskiller sig fra DS 282. Tilsvarende er DS/EN ISO 7302-2 en fotometrisk metode, som i den spektrofotometriske variant ikke adskiller sig teknisk fra DS 283. Imidlertid indeholder DS/EN ISO 7393-2 tillige en komparator metode. Den er alene egnet til driftsanalyser og kan ikke anvendes til kontrolformål. DS/EN ISO 7392-1 og -2 har yderligere den forskel fra DS 282 og DS 283, at de åbner for muligheden af at anvende færdigfremstillede reagenser, dvs. testkits.

Efter en rundspørge hos forskellige leverandører af klortestkits (Swan, Merck og HachLange) blev følgende analysemetoder inkluderet i sammenligningerne:

- DS 282, 2. udgave 1990 (Vandanalyse – Chlor – Titrimetrisk metode)
- DS 283 1. udgave 1985 (Vandanalyse– Chlor – Kolorimetrisk metode)
- DR2800 (spectrophotometer) med tilhørende testkit: LCK 310/343
- Pocket Colorimeter II (spectrophotometer) med tilhørende testkit 8021/8167

De udførte forsøg er i denne rapport opdelt i:

- Forsøgsrække 1, som omfatter en række indledende analyser der gav anledning til en signifikant forskel mellem DS og testkit metoderne. Denne forskel viste sig at være forårsaget af et kemikalie brugt ved DS analyserne. Denne forsøgsrække anvendes derfor alene til sammenligning mellem to testkitmetoder og til belysning af stabilitet af DPD-kemikaliet.
- Forsøgsrække 2, som omfatter analyser foretaget i samarbejde med Københavns Energi og giver sammenligning mellem testkit og titrimetrisk analyse.
- Forsøgsrække 3, som beskriver en række analyser som sammenligner DS 283 og en testkitmetode på naturlige prøver.

2 Materialer og metoder

Det analytiske princip er ens for alle metoderne: Frit klor reagerer med N,N-diethyl-p-phenylendiamin (DPD) og danner en rød farve, som er et mål for koncentrationen af klor. Ved at tilsætte iodid bestemmes koncentrationen af total klor på samme måde.

2.1 Klorstandarder og testkit metoder

Metoderne brugt til analysen af frit og bundet klor i vandprøver er vist i Tabel 1.

Dansk Standard 282 og 283 inkludere normative beskrivelser af kemikalier, opløsninger, procedurer og måletekniker. Alle normative dele af standarderne er fulgt ved undersøgelserne beskrevet i denne rapport.

To spektrofotometriske testkitmetoder blev udlånt af HachLange og er begge baseret på færdigfremstillede reagenser. Til begge metoder følger en analyseforskrift som er i overensstemmelse med ISO 7393. Den ene metode består af et spektrofotometer (forkortet DR2800) med tilhørende engangskuvetter indeholdende færdigfremstillet reagens. Den anden metode bygger også på et spektrofotometer (Pocket Colorimeter II) med tilhørende genbrugskuvetter og færdigfremstillet reagens på pulverform. Metoderne benytter henholdsvis testkit LCK 310/343 og testkit 8021/8167. Analyserne foretaget med testkits er udført i overensstemmelse med de medfølgende analyseforskrifter.

Andet udstyr eller reagenser til kloranalyser blev forsøgt lånt eller lejet, men desværre uden held.

Tabel 1 Kloranalysemetoder brugt i de beskrevne studier.

Metode ID	Metodebeskrivelse	Måleteknik	Måleområde
DS 282	DS282 2. udg. 1990 (Vandundersøgelse – Chlor – Titrimetrisk metode).	Titrimetri	0,03-3 mg/l
DS 283	DS283 1 udg. 1985 (Vandundersøgelse – Chlor – Kolorimetrisk metode).	UNICAM: Spektrofotometer med variabel bølglængde.	0,03-3 mg/l
DR2800	Testkit (LCK 310/343) består af forpakkede kuvetter til analysen af frit klor. Indholdet af total klor bestemmes efter tilsætning af opløst iodid.	DR2800: Spektrofotometer med variabel bølglængde og inkorporeret kalibreringskurve.	0,05-2 mg/l
PC II	Testkits (8021 (Free); 8167 (Total)) består af genbrugskuvetter som tilsættes prøve efterfulgt af reagens på pulverform. Der er én reagensblanding til frit klor og én til total klor.	Pocket Colorimeter: Spektrofotometer med monokromatisk bølglængde og inkorporeret kalibreringskurve.	Low range: 0,02-2 mg/l High range: 0,1-8 mg/l

2.2 Prøver og prøvetilberedning

Prøverne brugt til metodesammenligningerne er hentet fra svømmehaller, drikkevandsforsyninger eller fremstillet i laboratoriet. En oversigt over de forskellige prøver er givet i Tabel 2.

Tabel 2 Prøver inkluderet i denne rapport.

Prøver fra forsøgsrække 1:

- 1) Koncentreret HOCL tilsat demineraliseret vand til en koncentration på 0,050; 0,099; 0,20; 0,30; 0,50; 0,53; 1,00 mg/l Cl₂ (prøverne blev fremstillet og analyseret over forskellige dage).
- 2) SPA-tabletter opløst i demineraliseret vand til en koncentration på ca. 0,5 mg/l SPA tablet.
- 3) Bassinvand fra Frederiksberg Svømmehal (Stort bassin)[#].
- 4) Bassinvand fra Frederiksberg Svømmehal (Babybassin)[#].
- 5) Bassinvand fra Frederiksberg Svømmehal (Undervisningsbassin)[#].
- 6) Bassinvand fra Frederiksberg Svømmehal (Undervisningsbassin)[#].
- 7) Bassinvand fra Frederiksberg Svømmehal (Lille bassin)[#].
- 8) Bassinvand fra Emdrup Svømmehal (Stort bassin)[#].
- 9) Bassinvand fra Emdrup Svømmehal (Lille bassin)[#].

[#]) Prøverne blev analyseret 24 timer efter prøvetagning.

Prøver fra forsøgsrække 2:

- 1) Koncentreret HOCL tilsat demineraliseret vand til en koncentration på 0,454 mg /l Cl₂.
- 2) Koncentreret HOCL tilsat demineraliseret vand til en koncentration på 1,41 mg /l Cl₂.
- 3) Koncentreret monokloramin (MCA) tilsat demineraliseret vand til en koncentration på ca. 0,6 mg /l Cl₂*.
- 4) Koncentreret monokloramin (MCA) tilsat demineraliseret vand til en koncentration på ca. 1,8 mg /l Cl₂*.
- 5) Avedøre ledningsvand.
- 6) Regnemark afgangsvand.

Prøver fra forsøgsrække 3:

- 1) Koncentreret HOCL tilsat demineraliseret vand til en koncentration på 0,9 mg /l Cl₂.
- 2) Koncentreret HOCL tilsat demineraliseret vand til en koncentration på 1,8 mg /l Cl₂.
- 3) Bassinvand fra DGI-byen (Indsøen).
- 4) Bassinvand fra DGI-byen (SPA'en).
- 5) Bassinvand fra DGI-byen (Gryden).
- 6) Bassinvand fra DGI-byen (Ida's bassin).
- 7) Bassinvand fra DGI-byen (Udspring).
- 8) Bassinvand fra DGI-byen (Koldtvandsbad, Herre).
- 9) Bassinvand fra DGI-byen (Koldtvandsbad, Damer).
- 10) Avedøre ledningsvand.
- 11) Regnemark afgangsvand.

*: monokloramin er fremstillet som et koncentrat på ca. 1200 mg/L Cl₂ på Regnemark Vandværk. Den nøjagtige koncentration er ikke kendt.

3 Eksperimentelt arbejde

Det udførte laboratoriearbejdet kan deles op i tre grupper, som beskriver forløbet og de enkelte opståede problemstillinger og konklusioner. Laboratorieforløbet er beskrevet i Tabel 3.

Tabel 3 Metoder og prøver inkluderet i forsøgsrække 1, 2 og 3.

Forsøgsrække 1	Metode	Prøvetyper	N
1	DS 282 DS 283 DR2800 PCII	6 x Svømmehalsprøver 9 x Fremstillede HOCl prøver 1 x Opløst SPA-tablet	2
2	DS 282-KE* DR2800	2 x Fremstillede HOCl prøver 2 x Fremstillede MCA prøver 2 x Drikkevandsprøver	2
3	DS 283 DR2800	8 x Svømmehalsprøver 2 x Drikkevandsprøver	2

*) Københavns Energi

Generelt for alle forsøgsrækker er hver enkel prøve blevet analyseret indenfor kort tid, dvs. inden for 5-10 minutter, med de respektive analysemetoder. Dette er gjort for at optimere ensartetheden af de relative ustabile klorprøver. For alle prøver er frit klor blevet bestemt før total klor. Der er lavet dobbeltbestemmelser på alle prøver.

Alle prøver er blevet analyseret med de forskellige analysemetoder i henhold til de foreliggende analyseforskrifter.

For DS 283 er der blevet konstrueret en kalibreringskurve for hver analysedag.

Laboratoriefremstillede prøver indeholdende hypoklorit (HOCl) er lavet ud fra fortyndinger af koncentreret HOCl (ca. 5 og 10 vol%). Styrken af HOCl er blevet præcist bestemt (dvs. indstillet) vha. DS 224. Indstillinger er lavet af Eurofins eller af Bie & Berntsen inden for 24 timer af analyserne.

Laboratoriefremstillede prøver indeholdende monokloramin (MCA) er lavet ud fra fortyndinger af koncentreret MCA (ca. 1,2 vol%). MCA er leveret af Københavns Energi.

Forsøgsrække 1:

Forsøgsrække 1 består af 3 analysedage:

Den 10/7-06, hvor svømmebassinprøver (N = 6), laboratoriefremstillede HOCl-prøver (N = 1) og prøver af opløste SPA-tabletter (N = 1) blev analyseret. Metoderne DS 283 og de to testkitmetoder blev anvendt. Alle prøver blev analyseret med dobbeltbestemmelser (n = 2).

Den 31/8-06, hvor laboratoriefremstillede HOCl-prøver (N = 5) blev analyseret. Metoderne DS 283, og de to testkitmetoder blev anvendt. Alle prøver blev analyseret med dobbeltbestemmelser (n = 2).

Den 29/9-06, hvor laboratoriefremstillede HOCl-prøver blev analyseret (N = 3). Disse analyser blev foretaget i samarbejde med HachLange. Metoderne DS 283, og de to testkitmetoder blev anvendt. Alle prøver blev analyseret med dobbeltbestemmelser (n = 2).

Forsøgsrække 1 anvendes til belysning af den effekt, DPD-kemikaliet alder kan have på rigtigheden af den spektrofotometriske måling, samt til sammenligning af de to undersøgte testkitmetoder.

Forsøgsrække 2:

Forsøgsrække 2 består af 1 analysedag:

Den 23/10-06, hvor laboratoriefremstillede HOCl-prøver (N = 2), laboratoriefremstillede MCA-prøver (N = 2) og drikkevandsprøver blev analyseret (N = 2). Metoderne DS 282 og HachLanges DR2800 med tilhørende testkit LCK 310/343 blev anvendt. Målinger med DS 282 blev udført af Københavns Energi (KE). Alle prøver blev analyseret med dobbeltbestemmelser (n = 2).

I denne analyseserie blev yderligere analyseret med DS 283, idet vanskeligheder som følge af DPD-kemikaliet alder endnu ikke var erkendt. Disse resultater rapporteres ikke.

Forsøgsrække 3:

Forsøgsrække 3 består af 1 analysedag:

Den 31/10-06, hvor svømmebassinprøver fra DGI-byen (N = 8), drikkevandsprøver (N = 2) og laboratoriefremstillede HOCl-prøver (N = 2) blev analyseret. Metoderne DS 283 og HachLanges DR2800 med tilhørende testkit LCK 310/343 blev anvendt. Alle prøver blev analyseret med dobbeltbestemmelser (n = 2).

Målinger med DS 283 er udført med nyindkøbt DPD-kemikalie.

4 Resultater

Resultaterne fra de 3 analyserækker er vist i Bilag A, B og C. De statistiske sammenligninger af de forskellige metoder er udført vha. parret t-test ($p = 0,95$; forventet differens = 0). Desuden er resultater for syntetiske prøver med kendt indhold sammenlignet med den nominelle værdi ved hjælp af en t-test ($p = 95\%$).

4.1 Testkitmetoderne DR2800 og PCII

De to testkitmetoder, DR2800 og PCII er belyst ved hjælp af resultater fra forsøgsrække 1. Data er vist i Bilag A. De behandlede data ses nedenfor i Tabel 4 (frit klor) og Tabel 5 (total klor)

Tabel 4 Bestemmelse af frit klor (mg/l Cl_2) med testkitmetoderne DR2800 og PCII.

Prøve	Nominel værdi	DR2800		PCII		Differens
		Middelværdi	Standardafvigelse	Middelværdi	Standardafvigelse	
Syntetisk, natrium-hypoklorit	0,050	0,054	0,0106	0,065*	0,0071	0,0115
	0,099	0,091	0,0120	0,10	0	0,0095
	0,20 (31/8)	0,182	0,0035	0,21	0	0,0285
	0,20 (29/9)	0,190	0,0106	0,19	0	0,0005
	0,30	0,296	0,0035	0,34	0	0,0445
	0,50 (31/8)	0,483	0,0014	0,53	0,0071	0,0420
	0,50 (29/9)	0,491	0,0028	0,50	0	0,0090
	0,53 (10/7)	0,546	0,0007	0,58	0	0,0245
	1,0	0,963	0,0050	0,97	0,0071	0,0025
Spa-tablet		0,293	0,0071	0,33	0,0283	0,037
Fr.berg Sv. "baby bassin"		0,169	0,0424	0,43	0,0849	0,261
Fr.berg Sv. "undervisning"		0,391	0,0007	0,23	0,0071	-0,166
Fr.berg Sv. "lille bassin"		0,132	0,0078	0,13	0,0212	-0,007
Emdrup Sv. "stort bassin"		0,224	0,0071	0,26	0,0424	0,036
Emdrup Sv. "lille bassin"		0,247	0,0127	0,22	0,0495	-0,032
Repeterbarhedsstandardafvigelse			0,013		0,029	
Middeldifferens						0,0208

*: Middelværdien/middeldifferensen afviger signifikant fra den forventede værdi (95% konfidensniveau)

Tabel 5 Bestemmelse af total klor (mg/l Cl₂) med testkitmetoderne DR2800 og PCII.

Prøve	Nominel værdi	DR2800		PCII		Differens
		Middelværdi	Standardafvigelse	Middelværdi	Standardafvigelse	
Syntetisk, natrium-hypoklorit	0,050	0,068	0,0071	0,075***	0,0071	0,007
	0,099	0,120	0,0049	0,13***	0,0071	0,006
	0,2 (31/8)	0,201	0,0028	0,22	0	0,019
	0,2 (29/9)	0,197	0,0064	0,19	0	-0,007
	0,3	0,318	0,0120	0,35*	0,0071	0,028
	0,5 (31/8)	0,505	0,0071	0,55*	0	0,045
	0,5 (29/9)	0,493	0,0085	0,51	0,0071	0,012
	0,53 (10/7)	0,554	0	0,58*	0	0,026
	1,0	0,989	0,0014	1,01	0,0141	0,021
Spa-tablet		0,309	0,0064	0,37	0,0141	0,062
Fr.berg Sv. "baby bassin"		0,332	0,0700	0,82	0,0778	0,483
Fr.berg Sv. "undervisning"		0,565	0,0311	0,55	0,0071	-0,02
Fr.berg Sv. "lille bassin"		0,260	0,0021	0,31	0,0141	0,05
Emdrup Sv. "stort bassin"		0,451	0,0035	0,51	0,0071	0,05
Emdrup Sv. "lille bassin"		0,462	0,0099	0,52	0,0283	0,06
Repeterbarhedsstandardafvigelse			0,021		0,023	
Middeldifferens						0,056

*: Middelværdien/middeldifferensen afviger signifikant fra den forventede værdi (95% konfidensniveau)

***: Middelværdien/middeldifferensen afviger signifikant fra den forventede værdi (99,9% konfidensniveau)

I Tabel 4 og Tabel 5 ses i mange tilfælde en standardafvigelse på "0" for testkit PCII. Dette må tilskrives, at dette testkit kun giver mulighed for aflæsning af to cifre efter kommaet, og er derfor kun i begrænset omfang et udtryk for præcisionen ved målingen.

Resultaterne viser:

- Ingen signifikant forskel mellem de to testkitmetoder, DR2800 og PCII.
- Testkit DR2800 genfinder den nominelle værdi i alle tilfælde.
- Testkit PCII har tendens til højere resultater end den nominelle værdi. For frit klor er afvigelsen alene signifikant ved den laveste koncentration, mens afvigelsen er signifikant i en række tilfælde for total klor. Afvigelsen for total klor er særlig markant ved lave koncentrationer.
- Repeterbarhedsstandardafvigelsen viser for begge testkits ikke afhængighed af prøvernes koncentration. For frit klor i naturlige bassinprøver ses generelt en høj standardafvigelse for PCII, mens der i øvrigt ikke er markant forskel på standardafvigelsen for de to testkits.

4.2 Titrimetrisk bestemmelse (DS 282) og testkitmetode DR2800

Resultaterne for sammenligning af testkitmetode DR2800 og titrimetrisk bestemmelse i henhold til DS 282 er vist i Bilag B. De titrimetriske bestemmelser er udført af Københavns Energi. Grundet det lille datasæt for forsøgsrække 2 er analyseresultaterne for frit og total klor behandlet i samme statistiske test (parret t-test, $p = 0,95$). Resultaterne af databehandlingen er vist i Tabel 6.

Tabel 6 Bestemmelse af frit og total klor (mg/l Cl₂) med testkitmetode DR2800 og DS 282, titrimetrisk bestemmelse.

Prøve	Nominel værdi	DR2800		DS 282		Differens
		Middelværdi	Standardafvigelse	Middelværdi	Standardafvigelse	
Frit klor						
Syntetisk, natrium-hypoklorit	0,454	0,468	0,0064	0,466	0,0078	-0,002
	1,36	1,41	0	1,41	0	0,00
Total klor						
Syntetisk, monokloramin	-	0,608	0,0028	0,585	0,0071	0,004
	-	1,79	0,0071	1,77	0,0283	0,021
Avedøre ledningsvand	-	0,145	0,0255	0,13	-	-0,015
Regnemark afgang vv	-	0,266	-	0,24	-	-0,026
Repetierbarhedsstandardafvigelse			0,0122		0,0151	
Middeldifferens						-0,003

Resultaterne viser:

- Ingen signifikant forskel mellem DS 282 (analyseret af KE) og testkitmetoden DR2800 med tilhørende kuvetter LCK 310/343.
- Begge metoder genfinder de tilsatte koncentrationer i laboratoriefremstillede prøver.
- Repeterbarhedsstandardafvigelserne for de to metoder afviger ikke signifikant fra hinanden, og er i de fleste tilfælde bedre end 2%.

4.3 Spektrofotometrisk bestemmelse (DS 283) og testkitmetode DR2800

Resultaterne for disse forsøg er vist i Bilag C. Resultater af databehandlingen er vist i Tabel 7 og Tabel 8.

Tabel 7 Bestemmelse af frit klor (mg/l Cl₂) med DS 283 (spektrofotometrisk bestemmelse) og testkitmetode DR2800.

Prøve	DR2800		DS 283		Differens
	Middelværdi	Standardafvigelse	Middelværdi	Standardafvigelse	
DGI-byen "Indsøen"	0,055	0,0007	0,035	0	0,020
DGI-byen "Spa-en"	1,35	0,0212	1,37	0,0707	-0,025
DGI-byen "Gryden"	0,378	0,0021	0,373	0,0120	0,005
DGI-byen "Fjeldsø"	0,948	0,0028	0,990	0,0128	-0,042
DGI-byen "Ida's bassin"	1,07	0	1,10	0,0141	-0,030
DGI-byen "Udspring"	1,36	0,0071	1,43	0,0071	-0,070
DGI-byen "Kurbad damer"	0,987	0,0325	0,995	0,0212	-0,008
DGI-byen "Kurbad herrer"	0,997	0,0050	1,07	0,0071	-0,069
Repetierbarhedsstandardafvigelse		0,0141		0,0275	
Middeldifferens					-0,027

Tabel 8 Bestemmelse af total klor (mg/l Cl_2) med DS 283 (spektrofotometrisk bestemmelse) og testkitmetode DR2800.

Prøve	DR2800		DS 283		Differens
	Middelværdi	Standardafvigelse	Middelværdi	Standardafvigelse	
DGI-byen "Indsøen"	0,697	0,0679	0,867	0,0056	-0,170
DGI-byen "Spa-en"	1,75	0,0071	1,83	0	-0,085
DGI-byen "Gryden"	0,983	0,0205	1,12	0,0092	-0,139
DGI-byen "Fjeldsø"	1,50	0,0354	1,64	0	-0,149
DGI-byen "Ida's bassin"	1,53	0,0283	1,73	0,0071	-0,195
DGI-byen "Udspring"	1,89	0,0071	1,97	0,0071	-0,080
DGI-byen "Kurbad damer"	1,35	0,0424	1,47	0	-0,120
DGI-byen "Kurbad herrer"	1,34	0,0071	1,45	0,0141	-0,115
Avedøre ledningsvand	0,172	0,0106	0,186	0,0014	-0,015
Regnemark afgang vv	0,266	0,0007	0,255	0,0021	0,011
Repetierbarhedsstandardafvigelse		0,0303		0,0065	
Middeldifferens					-0,106***

***: Middelværdien/middeldifferensen afviger signifikant fra den forventede værdi (99,9% konfidensniveau)

Resultaterne viser:

Frit klor:

- Ingen signifikant forskel mellem frit klor målt med DS 283 og testkitmetoden DR2800 med tilhørende kuvette kit LCK 310/343. Den parrede t-test viste, at DS 283 målte i gennemsnit ca. 3% højere end testkitmetoden, hvilket med den opnåelige præcision ikke er signifikant.
- Repetierbarhedsstandardafvigelsen for DS 283 er dårligere end for DR2800 (95% konfidensniveau). Det svarer dog i de fleste tilfælde til bedre end 5%, og må derfor betragtes som acceptabelt.

Total klor:

- Den parrede t-test viste, at DS 283 målte i gennemsnit ca. 7% højere end testkitmetoden. Dette betyder, at der er signifikant forskel mellem total klor målt med DS 283 og testkitmetoden. Forskellen ses i bassinvand, men ikke i drikkevand.
- Repetierbarhedsstandardafvigelsen for testkitmetoden, DR2800, er signifikant dårligere end for DS 283. Dette er modsat, hvad der blev set for frit klor, og det kan derfor tænkes, at de observerede forskelle er tilfældige. Størrelsesorden af standardafvigelse er ligesom for frit klor i de fleste tilfælde bedre end 5%.

4.4 Kalibrering af spektrofotometrisk bestemmelse

Resultaterne i forsøgsrække 1 viste en signifikant forskel på DS 283 og de to testkitmetoder. Denne forskel viste sig at være grundet det benyttede DPD-reagens. Ved en nærmere undersøgelse viste det sig, at DPD-reagenset reagerede anderledes med henholdsvis fremstillede HOCl-prøver og KIO_3 -standarder, hvilket kom til udtryk ved en forskel i respons/koncentration-forholdet (dvs. en forskel i absorbans ved i øvrigt ens koncentration af henholdsvis HOCl og KIO_3). Denne uoverensstemmelse mellem prøver og kalibreringsstandarder medførte en overestimering af frit og total klor på ca. 30 %. Nye opløsninger af samme DPD-kemikalie blev testet, men uden forbedringer. Først ved brug af nyt DPD-kemikalie, blev fejlen omgået. Dette blev testet i forsøgsrække 3.

5 Diskussion

På grund af fejlen ved DPD-reagenset, er datamaterialet, som kan bruges til at vurdere de færdigfremstillede reagenser, begrænset til:

- 1) prøver med kendt klorkoncentration (dvs. laboratoriefremstillede prøver),
- 2) data indhentet ved hjælp fra Københavns Energi (forsøgsrække 2)
- 3) forsøgsrække 3

De indledende forsøg (forsøgsrække 1 og 2) gav ikke mulighed for at sammenligne DS 283 med andre metoder. Årsagen til dette var en fejl ved et reagens (DPD-reagenset) som betød at farvereaktionen (som bruges som mål for klorkoncentrationen) ikke forløb som den skulle. Problemet opstod da dannelsen af farve ikke var ens for henholdsvis prøver og kalibreringsstandarder, hvorved prøverne blev kalibreret forkert. Kalibrering resulterede i en overestimering af både frit og total klor på ca. 30% for alle prøver analyseret med DS 283 i forsøgsrække 1 og 2. Havde fejlen ved DPD-reagenset været mindre end f.eks. 5%, var fejlen på kalibreringen evt. blevet overset og set som en mere eller mindre signifikant metodeforskel. Set i lyset af de problemer det har medført i forhold til denne rapport, er det tilrådeligt at kvaliteten af DPD-reagenset kontrolleres inden påbegyndelse af analyse. Dette kan f.eks. gøres ved at sikre at responset af klor og kalibreringsstandarder (KIO_3) er ens ved ens koncentrationer.

De to testkitmetoder, DR2800 og PCII giver resultater, der ikke afviger signifikant fra hinanden. Det ene kit, PCII, giver dog i en række tilfælde resultater for syntetiske prøver, der afviger signifikant fra den forventede værdi. For frit klor giver det samme testkit en høj standardafvigelse for naturlige bassinprøver.

DS 282 viste stor overensstemmelse med testkitmetoden DR2800 med tilhørende kuvettekit LCK 310/343. Ligeledes var der god overensstemmelse mellem nominelle koncentrationer og målte koncentrationer, og begge metoder har tilfredsstillende repeterbarhedsstandardafvigelse. På baggrund af dette leverer både DS 282 og testkitmetode DR2800 tilfredsstillende resultater.

Den sidste forsøgsrække (forsøgsrække 3) som hovedsagelig indeholder "naturlige" klorprøve fra svømmebassin og drikkevand viste god overensstemmelsen mellem DS 283 og testkitmetoden DR2800 med tilhørende kuvettekit LCK 310/343. Analysen for frit klor gav en meget lille, ikke signifikant, forskel på DS 283 og testkitmetoden (ca. 3% højere resultater for DS 283). Denne forskel er indenfor metodernes usikkerhed. Forskellen på de to metoders bestemmelser af total klor er dog lidt større (ca. 7 % højere for DS 283), hvilket stadig betragtes som indenfor analysemetodernes usikkerheder. Repeterbarhedsstandardafvigelsen på begge metoder er tilfredsstillende.

6 Konklusion

Følgende konklusioner er nået:

- Færdigfremstillede reagenser og DS 282 har vist sig at måle nøjagtigt når analysen er baseret på laboratoriefremstillede prøver af hypoklorit (HOCl) og monokloramin (MCA). De testede prøver er analyseret i intervallet (0,05-1,6 mg/l). Dog giver et testkit, PCII, tendens til for høje resultater for total klor.
- Standarderne DS282/DS283 og de to testkit metoder viste sig ikke at være signifikant forskellige.
- For naturlige prøver ses en forskel af størrelsesordenen 5-10%, eller mindre, mht. analysen for total klor, baseret på sammenligningen mellem DS 283 og testkit metoden LCK 310/343. Øvrige metoder giver bedre overensstemmelse end dette.
- Undersøgelsen har omfattet to testkits. Andre testkits er formodentlig lige så anvendelige, men disse har ikke været til rådighed for undersøgelsen. Testkits skal verificeres inden brug for det relevante måleområde og den relevante prøvetype på samme måde som akkrediterede laboratorier verificerer øvrige standardiserede metoder.
- DS/EN ISO 7393-1 og DS/EN ISO 7393-2 erstatter DS 282 henholdsvis DS 283. DS/EN ISO 7393-1 og 2 åbner mulighed for anvendelse af færdigblandede reagenser, men de to sæt af metoder er med undtagelse heraf teknisk set ikke væsentligt forskellige. De udførte undersøgelser giver ikke anledning til betænkelighed ved anvendelse af færdigblandede reagenser (testkitmetoder).
- Det anbefales, at ændre metodekrav fra DS-metoderne til DS/EN ISO 7393-1 og DS/EN ISO 7393-2. DS/EN ISO 7393-2 skal anvendes med spektrofotometrisk måling, da komparator, som også kan anvendes i henhold til standarden, ikke er tilstrækkelig nøjagtig til kontrol af drikkevand og bassin vand.
- De udførte undersøgelser viser, at kemikaliet (N,N-diethyl-p-phenylendiamin), som anvendes til fremstilling af DPD-reagens, der anvendes til farveudvikling, har begrænset holdbarhed. Dette fremgår ikke af hverken kemikaliet, DS-standarderne eller DS/EN ISO-standarderne.
- Det anbefales, at lade kontrol af DPD-kemikaliet indgå i et kommende metodedatablad for klor.

7 Referencer

- /1/ DS 282, Vandundersøgelse – Chlor – Titrimerisk metode, 2. udgave, maj 1985.
- /2/ DS283, Vandundersøgelse – Chlor – Kolorimetrisk metode, 1. udgave, marts 1985.
- /3/ HACH Lange Pocket Colorimeter II – Analysis – Chlorine, Free and Total. Method 8021 (Free) and Method 8167 (Total).
- /4/ HACH Lange DR2800 Method 310/343.

ANNEX A

Dato	Prøve	DS 283*		DR 2800		PCII	
		Fri	Total	Fri	Total	Fri	Total
10.07.2006	Blind	0,027	0,033	0	0,032	0,01	0,01
	0,53 mg/l HCIO	0,665	0,679	0,545	0,554	0,58	0,58
		0,679	0,679	0,546	0,554	0,58	0,58
	SPA-tablet	0,390	0,459	0,288	0,313	0,35	0,38
		0,381	0,441	0,298	0,304	0,31	0,36
	Frederiksberg svømmehal, stort bassin	0,399	0,807	-	-	0,4	0,74
		0,454	0,807	-	-	0,32	0,78
	Frederiksberg svømmehal, baby bassin	0,427	0,826	0,199	0,381	0,49	0,87
		0,418	0,803	0,139	0,282	0,37	0,76
	Fr.berg sv.hal, undervisnings bassin	0,468	0,830	0,391	0,587	0,22	0,55
		0,464	0,821	0,390	0,543	0,23	0,54
	Frederiksberg svømmehal, lille bassin	0,134	0,386	0,137	0,261	0,14	0,30
		0,152	0,381	0,126	0,258	0,11	0,32
	Emdrup svømmehal, stort bassin	0,308	0,661	0,219	0,448	0,29	0,51
		0,308	0,661	0,229	0,453	0,23	0,50
	Emdrup svømmehal, lille bassin	0,294	0,610	0,238	0,455	0,18	0,50
		0,331	0,610	0,256	0,469	0,25	0,54
31.08.2006	Blind	0,011	0,011	0	0,013	0	0
		0,011	0,011	0	0,01	0	0
	0,50 mg/ HOCl	0,804	0,896	0,482	0,500	0,53	0,55
		0,863	0,896	0,484	0,510	0,52	0,55
	0,30 mg/ HOCl	0,542	0,542	0,293	0,309	0,34	0,34
		0,535	0,548	0,298	0,326	0,34	0,35
	0,20 mg/ HOCl	0,332	0,371	0,184	0,199	0,21	0,22
		0,339	0,378	0,179	0,203	0,21	0,22
	0,099 mg/ HOCl	0,162	0,188	0,099	0,123	0,1	0,13
		0,155	0,194	0,082	0,116	0,1	0,12
	0,050 mg/ HOCl	0,076	0,103	0,046	0,073	0,07	0,08
		0,083	0,109	0,061	0,063	0,06	0,07
29.09.2006	Blind	0,025	0,0246	0,00	0,00	0,00	0,00
		0,019	0,0246	0,00	0,00	0,00	0,00
	1,00 mg/ HOCl	1,34	1,36	0,959	0,988	0,96	1,02
		1,33	1,36	0,966	0,990	0,97	1,00
	0,500 mg/ HOCl	0,708	0,720	0,493	0,499	0,5	0,50
		0,714	0,725	0,489	0,487	0,5	0,51
	0,200 mg/ HOCl	0,277	0,310	0,197	0,201	0,19	0,19
		0,305	0,310	0,182	0,192	0,19	0,19

* målinger udført med forældet DPD-kemikalie

ANNEX B

Data fra den 23/10-06:

	DR 2800, Eurofins		DS 282, Kbh Energi	
	Fri	Total	Fri	Total
0,454 mg/l HClO	0,463		0,471	
	0,472		0,460	
1,36 mg/l HClO	1,41		1,41	
	1,41		1,41	
Ca. 0,6 mg/l Chloramin		0,610		0,580
		0,606		0,590
Ca. 1,8 mg/l Chloramin		1,79		1,79
		1,78		1,75
Avedøre ledningsvand	0,0790	0,127	0	0,13
		0,163		
Regnemark afgang vandværk	0	0,266	0	0,24

ANNEX C

	Metode: DR2800		Metode: DS 283	
	Fri	Total	Fri	Total
DGI-byen "Indsøen"	0,054	0,649	0,0350	0,871
	0,055	0,745	0,0350	0,863
DGI-byen "SPA'en"	1,36	1,75	1,42	1,83
	1,33	1,74	1,32	1,83
DGI-byen "Gryden"	0,376	0,997	0,381	1,128
	0,379	0,968	0,364	1,115
DGI-byen "Fjeldsø"	0,950	1,52	0,999	1,644
	0,946	1,47	0,981	1,644
DGI-byen "Ida's Bassin"	1,07	1,51	1,09	1,73
	1,07	1,55	1,11	1,72
DGI-byen "Udspring"	1,36	1,88	1,43	1,97
	1,35	1,89	1,42	1,96
DGI-byen "Kurbad, Damer"	1,01	1,38	1,01	1,47
	0,964	1,32	0,98	1,47
DGI-byen "Kurbad, Herre"	0,993	1,33	1,06	1,44
	1,00	1,34	1,07	1,46
Avedøre ledningsvand	-	0,179	-	0,185
	-	0,164	-	0,187
Regnemark afgang vandværk	-	0,266	-	0,256
	-	0,265	-	0,253