

Notat til metodeundersøgelse af chlorid indholdets indflydelse på COD_{Cr} bestemmelsen ifølge DS 217: 1991.

(Kirsten Stuckert i samarbejde med Jill Merry)

Indledning:

Når en prøves COD_{Cr} indhold bestemmes efter DS 217:1991 er analysen følsom overfor indholdet af chlorid. I DS 217:1991 er det angivet, at chloridindholdet ikke må overstige 1000 mg/L, da højere koncentrationer af chlorid interfererer på analysen. I den tyske standard DIN 38 409, Teil 41, 1980 er det også angivet, at chloridindholdet ikke må overstige 1000 mg/L, i denne standard er der yderligere en metode til fjernelse af chlorid, hvis ovenstående chloridindhold overstiges.

En metodeundersøgelse af spildevand foretaget af Referencelaboratoriet VKI i 1998 /1/ antyder at grænsen på 1000 mg/L chlorid er for høj og at lavere chloridindhold kan interferere på analysen. Det skal derfor undersøges, hvornår chloridindholdet begynder at interferere på COD_{Cr}.

Forsøg og Resultater

Undersøgelsen deles op i tre dele:

- 1. del analyse af syntetisk prøve med et bredt spænd af chlorid koncentration
- 2+3. del analyse af to naturlige prøver med et bredt spænd af chlorid koncentration

Analyserne er udført i henhold til DS 217, 1991 af VKI, hvor s_w er 2,5 mg/L (kontrolprøver ved 50 og 500 mg/L) og DL er 10 mg/L. VKIs metode er modificeret, således at der bruges dobbelt prøvemængde og dobbelt reagensmængde for at sikre denne detektionsgrænse, som er under de 30 mg/L, der angives i DS 217.

1. del: Analyse af syntetisk prøve med forskellige chloridkoncentrationer:

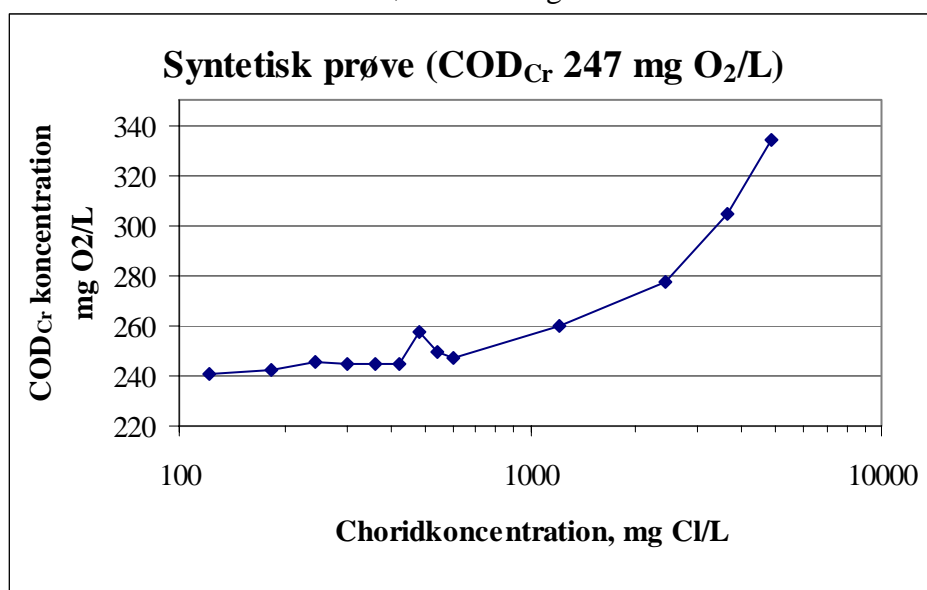
Som COD_{Cr} koncentration er valgt 247 mg O₂/L fremstillet udfra kaliumhydrogenphtalat. Der blev lavet 12 delprøver, hvor der var tilsat forskellige chloridkoncentrationer ved tilsætning af natriumchlorid.

Prøverne blev analyseret i samme analyseserie efter DS 217:1991 uden at tage hensyn til, at chlorid indholdet er for højt i nogle af prøverne i forhold til metoden.

Ved analysen blev følgende resultater opnået:

Syntetisk prøve, COD _{Cr} 247 mg O ₂ /L	
Chlorid koncentration tilsat den syntetiske prøve	Målt COD _{Cr}
mg Cl/L	mg O ₂ /L
121	241
182	242
243	245
303	245
364	245
425	245
485	257
546	250
607	247
1214	260
2427	278
3641	304
4854	334

I det efterfølgende er ovenstående resultater afbildet i et diagram:
 Herefter bliver interferensen større med stigende chloridkoncentration.



Det ses af diagrammet, at chlorid interfererer ved lavere koncentrationer end den i standarden fastsatte koncentration på 1000 mg Cl/L, hvor interferensen ser ud til at indtræde imellem 600 og 1200 mg/L Cl. Herefter bliver interferensen større med stigende chloridkoncentration. Stigningen er 2 mg O₂/L per 100 mgCl/L, og er rimelig ensartet for hvert interval der er målt over 600 mg Cl/L.

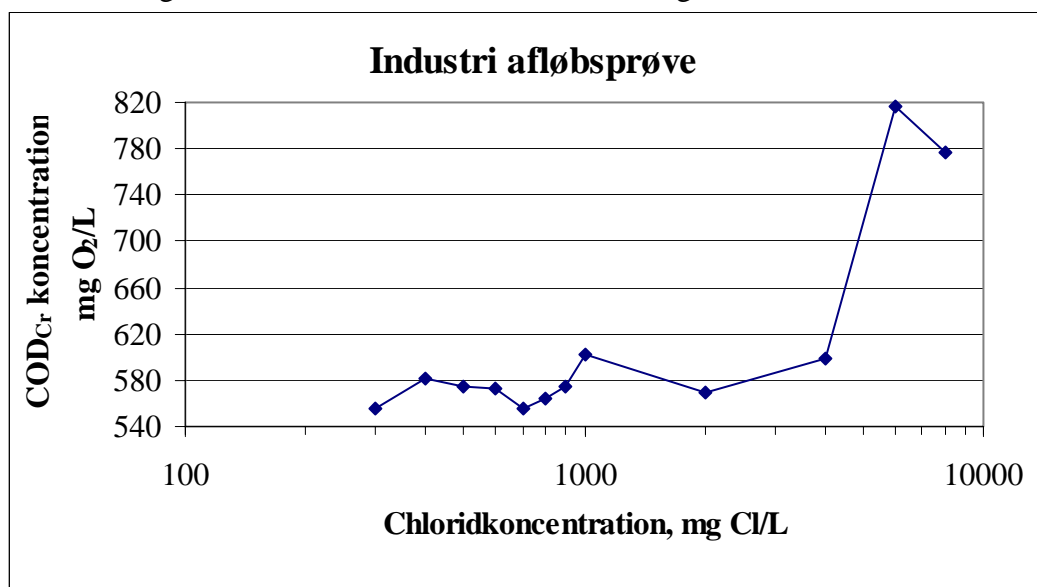
2. del: Analyse af naturlig prøve med forskellige chloridkoncentrationer:

Som naturlig prøve er valgt en industri spildevandsprøve. Prøvens koncentration var 280 mg/L. Der blev lavet 12 delprøver, hvor der var tilsat forskellige chloridkoncentrationer ved tilsætning af natriumchlorid. De 12 prøver blev analyseret i samme analyseserie efter DS 217:1991 uden at tage hensyn til, at chlorid indholdet er for højt i nogle af prøverne i forhold til metoden.

Ved analysen blev følgende resultater opnået:

Afløbsprøve fra spildevandsindustri		
Chlorid koncentration tilsat til prøven	Chlorid koncentration i alt	COD _{Cr}
mg Cl/L	mg/L Cl	mg O ₂ /L
300	580	556
400	680	581
500	780	574
600	880	572
700	980	555
800	1080	565
900	1180	575
1000	1280	603
2000	2280	569
4000	4280	599
6000	6280	817
8000	8280	777

I det efterfølgende er ovenstående tal afbildet i et diagram:

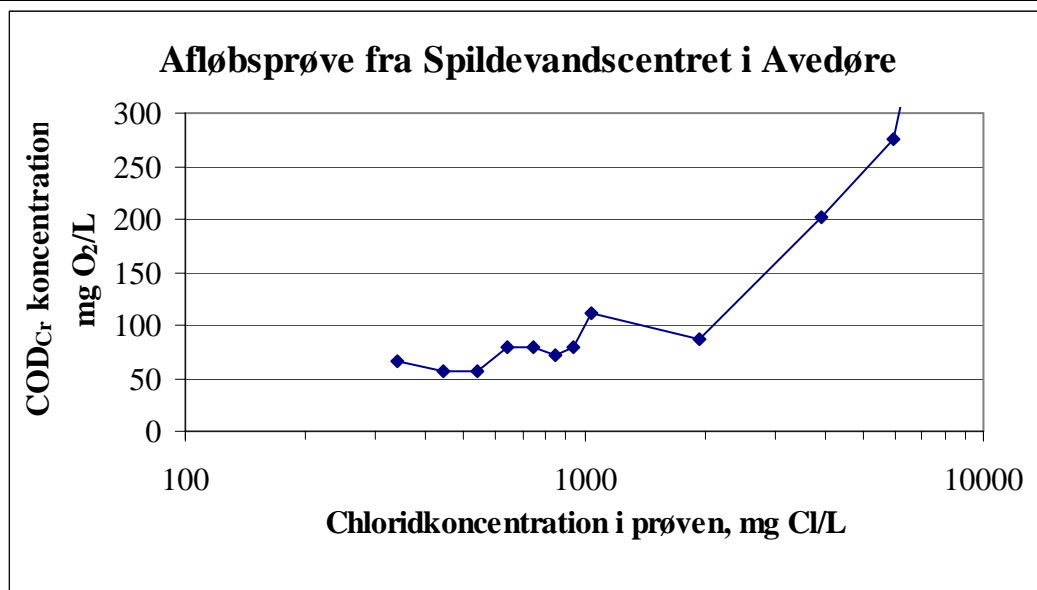


Det ses af diagrammet, at chlorid kun interfererer når koncentrationen overstiger 4000 mg/L Cl. Dette kan skyldes, at prøven indeholder stoffer, som kompleksbinder den tilsatte chlorid.

3. del: Analyse af naturlig prøve med forskellige chloridkoncentrationer:

Som naturlig prøve er valgt afløbsprøve fra Spildevandscentret i Avedøre. Der laves 12 delprøver der tilsættes forskellige chlorid koncentrationer ud fra natriumchlorid.

Afløbsprøve fra Spildevandscentre i Avedøre		
Chlorid koncentration tilsat til prøven	Chlorid koncentration i alt	COD _{Cr}
mg Cl/L	mg Cl/L	mg O ₂ /L
0	341	56
100	441	57
200	541	66
300	641	71
400	741	80
500	841	80
600	941	80
700	1041	86
1600	1941	112
3600	3941	202
5600	5941	276
7600	7941	496



Det ses af diagrammet, at chlorid interfererer når koncentrationen overstiger ca. 500 mg/L Cl. Den gennemsnitlige stigning er 9 mg O₂/L ved en forøgelse af chlorid koncentrationen på 100 mg Cl/L. Stigningen er ikke jævn ved dette forsøg, som tilfældet var ved 1. delforsøg med syntetisk prøve, som beskrevet ovenfor.

Konklusion og anbefaling

Resultaterne indikerer, at chlorid effekten indtræder ved chloridkoncentrationer på ca. 500 mg Cl /L og derover for nogle prøvetyper.

For nogle prøver, som ved den industriprøve, der er testet i dette notat, ses der ingen chlorid interferens ved koncentrationer under 4000 mg/L. Det kan skyldes komponenter i prøven, der undertrykker chloridinterferens. Hvis et laboratorium ved at dette er tilfældet, kan kviksølvtilsætning sandsynligvis undlades.

Det anbefales, at det indskræpes overfor laboratorierne at der skal tages forholdsregler for at fjerne chloridinterferenser, når koncentrationen overstiger 500 mg Cl/L.

Disse forsøg tyder på, at det ikke er muligt at bestemme en fast faktor til korrektion for chlorid.

Nogle danske miljølaboratorier har tilpasset DS metoden for at forbedre analysedetektionsgrænsen, således at de bruger mere end de 10 ml prøvemængde, der angives i standarden. Dette medfører, at mængden af kviksølv bliver endnu højere end de 400 mg per prøve, der skal bruges i henhold til standardproceduren. Det anbefales derfor at vurdere, om en alternativ metode kan erstatte DS 217, f.eks. om den kolorimetrisk metode, som nu er implementeret som ISO standard, indebærer mindre brug af kviksølv og giver mindst samme analysekvalitet. Alternativt kan brug af NVOC overvejes ved rutinekontrol af afløbsprøver.

Reference

/1/ En vurdering af anvendelse af COD_{Cr} og NVOC metoder til analyse af spildevand, Februar 1998, VKI; Jill Merry, Kirsten Andersen og Hans Peter Dybdahl