

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Naturstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Stine K. Ottsen

Dato: 4. maj 2015

QA: Ulla Lund og Peter Lund

Emne: Analysemetode for aggressiv carbondioxid

Bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger indeholder krav til analysemetode for aggressiv carbondioxid i grundvand og drikkevand. Bestemmelsen af aggressiv carbondioxid skal i henhold til gældende metodedatablad (M031 /1/) ske efter DS 236:1977 /2/. Metoden giver tolkningsvanskeligheder, idet den kan vise indhold af aggressiv carbondioxid i prøver fra grundvandsreservoirer, hvor aggressiv carbondioxid ud fra en geokemisk betragtning ikke kan forekomme /3/, og metoden ønskes derfor opdateret.

Ved høring af revision af bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg (BEK nr. 1024 af 31/10/2011) i efteråret 2013 modtog Naturstyrelsen et høringssvar /4/, hvor det blev foreslået at ændre metoden til bestemmelse af aggressiv carbondioxid fra den nuværende målemetode til en beregningsmetode.

En opdatering kan baseres på DIN 38404-10, som er udkommet i en ny udgave i 2012 /5/, og hvori aggressiviteten bestemmes vha. beregning.

I den tidligere udgave af DIN 38404-10 fra 1995 /6/ var der fem muligheder for bestemmelser af aggressiv carbondioxid: 3 beregningsmetoder (R 1, R 2 og R 3) og 2 eksperimentelle metoder (M 4 og S 5). I den nyeste udgave fra 2012 er R 1, R 2, M 4 og S 5 udgået, og R 3 er eneste tilbageværende mulighed for bestemmelse af aggressiv carbondioxid.

DS 236:1977 og den eksperimentelle metode M 4 i DIN 38404-10:1995 bygger på samme princip, og i nærværende notat undersøges det i hvor høj grad de to metoder er sammenlignelige. Formålet hermed er at belyse, om en ændring i den danske standard til en beregningsmetode modsvarer udviklingen i DIN-standardens.

Beskrivelse og sammenligning af standarder for bestemmelse af aggressiv carbondioxid

Bestemmelsen af aggressiv carbondioxid bygger både i DS 236:1977 og DIN 38404-10 – C 10-M 4:1995 på at bestemme forskellen i prøvens kapacitet til at reagere med hydrogenioner. I DS 236:1977 kaldes denne egenskab alkalinitet, mens den i DIN 38404-10 – C 10-M 4:1995 benævnes syrekapaciteten (Säurekapazität). Herefter benævnes syrekapaciteten alkalinitet.

DS 236:1977

Bestemmelsen består af to målinger af alkalinitet, hvoraf den ene udføres direkte på vandprøven, og den anden udføres efter omrøring ved 12 °C i 24 timer med kalk (calciumcarbonat) og frafiltrering af overskydende kalk. Alkalinitet bestemmes ved titrering

med 0,1 M HCl til pH 4,5 (DS/EN ISO 9963-1). Hvis prøven er aggressiv overfor kalk, vil noget af den tilsatte kalk gå i opløsning og alkaliniteten stige. Aggressiviteten beregnes som differensen mellem de to målinger af alkalinitet, udtrykt i mg/L CO₂.

Der er ikke angivet detektionsgrænse, men det anføres, at resultater afrundes til nærmeste 2 mg/L CO₂, svarende til en differens i alkalinitet på 0,05 mmol/L. Referencelaboratoriet foretog i 2010 en undersøgelse af detektionsgrænsen for aggressiv carbondioxid ifølge DS 236:1977. Undersøgelsen viste, at detektionsgrænsen stiger med prøvens indhold af hydrogencarbonat. Resultatet af denne undersøgelse blev anbefaling om, at detektionsgrænsen blev sat til minimum 4 mg/L CO₂ i prøver med højt indhold af hydrogencarbonat.

DIN 38404-10 – C 10-M 4:1995

Bestemmelsen består af to målinger af alkalinitet, hvoraf den ene udføres direkte på vandprøven, og den anden udføres efter omrøring i 2 timer med kalk og frafiltrering af overskydende kalk. Alkalinitet bestemmes ved titrering med 0,1 M HCl til pH 4,3 (DIN 38409-7). Hvis prøven er aggressiv overfor kalk, vil noget af den tilsatte kalk gå i opløsning og alkalinitet stige. Aggressiviteten beregnes som differensen mellem de to målinger af alkalinitet.

Temperaturen for kalkbehandling er ikke specificeret, men det fremgår indirekte, at temperaturen skal være 12 °C, da denne temperatur benyttes ved eksemplificering af, hvordan resultatet skal angives.

Der er ikke angivet detektionsgrænse. Resultatet skal angives med to decimaler.

DS 236:1977 contra DIN 38404-10 – C 10-M 4:1995

I DS 236 skal behandling af kalk foregå i 24 timer, hvorimod behandlingen med kalk i DIN 38404-10 skal foregå i 2 timer. Da kalkbehandlingen foregår over længere tid i DS 236 end i DIN 38404-10, kan det muligvis bevirke, at en prøve forekommer mere aggressiv efter DS 236 end DIN 38404-10.

Der er forskel på endepunktet for titrering: I DS 236 titreres til pH 4,5 jf. DS/EN ISO 9963-1, mens der i DIN 38404-10 titreres til pH 4,3. Titreringskurvens stigning er imidlertid stejl ved omslagspunktet, og forskellen i endepunkt har derfor sandsynligvis begrænset betydning for slutresultatet.

Konklusion

Gennemgangen af DS 236:1977 og DIN 38404-10 – C 10-M 4:1995 viser, at de to metoder til bestemmelse af carbondioxid i høj grad er sammenlignelige. I DIN 38404-10 fra 2012 er metode M 4 udgået og eneste mulighed for bestemmelse af aggressiv carbondioxid er ved beregning. Eftersom DIN har foretaget denne afgrænsning for en metode, der tilsvarende DS 236:1977, mener referencelaboratoriet, at en opdatering af DS 236 kan foregå som en oversættelse af DIN 38404-10 fra 2012.

DIN 38404-10:2012

DIN 38404-10 fra 2012 er skrevet i et meget teknisk sprog, og referencelaboratoriet har derfor forestået oversættelsen. Efter aftale med Dansk Standard overlades den oversatte standard til dem med henblik på udgivelse. Dansk Standard har skaffet DIN-standardens og vil varetage kontakten til DIN med henblik på afklaring af ophavsrettigheder.

Beskrivelse af DIN 38404-10:2012

I DIN 38404-10:2012 bestemmes calcitopløsningsevne hhv. calcitfældningsevne (D_C), som den stofmængde calcit en vandprøve kan opløse hhv. udfælde pr. liter. Calcitopløsningsevne svarer til aggressiv carbondioxid. I DIN 38404-10:2012 er denne en beregningsparameter.

Beregningen forudsætter kendskab til følgende parametre: pH og temperatur ved prøveudtagning, temperatur ved analyse, syrekapaciteten ved titrering til pH 4,3 ($K_{S4,3}$), syre- eller basekapaciteten ved titrering til pH 8,2 ($K_{S8,2}$ eller $K_{B8,2}$), calcium, magnesium, natrium, kalium, chlorid, nitrat, orthophosphat og sulfat.

Der kan gennemføres en plausibilitetskontrol, dvs. en kontrol som sandsynliggør de beregnede analyseværdiers nøjagtighed, hvis alle tre værdier pH, $K_{S4,3}$ og $K_{B8,2}$ (hhv. $K_{S8,2}$) foreligger. Gennemførelse af plausibilitetskontrol er ifølge DIN 38404-10:2012 ikke meningsfuld for alle vandtyper, og standarden anfører, at calcitopløsningssevne i drikkevand som regel (in der Regel) beregnes ud fra pH-værdi og syrekapacitet til pH 4,3, forudsat at der gives afkald på plausibilitetskontrol.

Beregningen af aggressiv carbondioxid iflg. DIN 38404-10:2012 omfatter beregning af en række ligevægts- og kompleksdannelsesreaktioner, hvori temperatur, aktiviteter samt ionstyrke indgår som parametre. Det er et omfattende regneprogram, der skal opstilles for at kunne benytte DIN 38404-10:2012. Beregningen foregår ved iteration af to omgange. Først bestemmes ladningsbalancen, ionstyrken, aktivitetskoefficienter, ligevægtskonstanter afsluttende med beregning af koncentrationerne for specierne indtil forskellen i pH mellem to iterationstrin er mindre end 10^{-4} . Dernæst simuleres tilførslen af calciumcarbonat. Iterationen afbrydes, når forskellene i mætningsindekset er mindre end 10^{-4} . I standarden findes 10 datasæt, som kan benyttes til validering af et regneprogram. Referencelaboratoriet har erfaret, at der findes programmer, der er udviklet til at beregne aggressiv carbondioxid iflg. DIN 38404-10:2012-12.

DIN 38404-10:2012 har ikke en detektionsgrænse, da der kan angives et resultat for alle værdier af D_C : Hvis D_C er større end 0 er vandet calcitopløsende, hvis D_C er lig med 0 er vandet calcitmættet, og hvis D_C er mindre end 0 er vandet calcitfældende.

Resultatet angives i mg/L $CaCO_3$ med én decimal.

Opdatering af DS 236 med DIN 38404-10:2012

Vandkvalitetskravet for aggressiv carbondioxid er ifølge bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg 2 mg/L CO_2 . På baggrund af referencelaboratoriets undersøgelse i 2010 blev aggressiv carbondioxid opdelt i to linjer ved revision af bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v. (BEK nr. 866 af 01/07/2010): én for hydrogencarbonat under 100 mg/L HCO_3 og én for hydrogencarbonat større end eller lig med 100 mg/L HCO_3 /7/. Detektionsgrænsen for aggressiv carbondioxid ved hydrogencarbonat under 100 mg/L HCO_3 er 2 mg/L CO_2 , og detektionsgrænsen for aggressiv carbondioxid ved hydrogencarbonat over 100 mg/L HCO_3 er 5 mg/L CO_2 .

Ved bestemmelse af aggressiv carbondioxid efter DIN 38404-10:2012 fastsættes der som nævnt ovenfor ikke en detektionsgrænse, og der vil derfor kunne måles ved alle koncentrationer af hydrogencarbonat.

Parametre

De i DIN 38404-10:2012 krævede parametre til beregning af aggressiv carbondioxid er indeholdt i boringskontrollen på nær $K_{S8,2}$ eller $K_{B8,2}$, $K_{S4,3}$ og orthophosphat. Ifølge DIN 38404-10:2012 kan aggressiv carbondioxid i drikkevand beregnes uden kendskab til $K_{S8,2}$ eller $K_{B8,2}$. Således er det kun nødvendigt at bestemme $K_{S4,3}$ og orthophosphat ud over de parametre, der allerede indgår i boringskontrollen. Hydrogencarbonat, som indgår i boringskontrollen, beregnes ud fra alkalinitet. Ved alkalinitet titreres til pH 4,5, og der kræves derfor yderligere titrering for at bestemme $K_{S4,3}$. Referencelaboratoriet finder det en mulighed, at hydrogencarbonat og $K_{S4,3}$ kan bestemmes i én analysegang ved at ændre endepunktet for titrering fra pH 4,5 til 4,3 og uddrage værdien ved pH 4,5 for bestemmelse af hydrogencarbonat.

Referencetemperatur

I DIN 38404-10:2012 er referencetemperaturen defineret som den vandtemperatur ved hvilken calcitmætningen beregnes. I DS 236:1977 er referencetemperaturen 12 °C. Det er referencelaboratoriets anbefaling, at referencetemperaturen fastsættes til 12 °C i et metodedatablad for at sikre overensstemmelse mellem DS 236:1977 og DIN 38404-10:2012.

Enhed for angivelse af resultat

Ifølge DS 236:1977 angives resultatet i mg/L CO₂, hvorimod DIN 38404-10:2012 anvender mg/L CaCO₃. Referencelaboratoriet finder det ønskeligt at bevare enheden mg/L CO₂, da denne anvendes i mange sammenhænge. Omregning fra mg/L CaCO₃ til mg/L CO₂ sker ved division med 2,3, hvilket er forholdet mellem molvægten af de to stoffer.

Praktisk implementering

Metoden kan implementeres alene ud fra metodedatabladet uden at afvente, at den oversatte tekst bliver optaget som dansk standard.

Hvad hørings svar har givet anledning til

Et hørings svar påpeger bekymring vedrørende analyseusikkerheden på målingen, når målemetoden ændres. Der er i DIN 38404-10 ikke angivet analyseusikkerhed for metoden eller hvor mange betydende cifre resultatet skal angives med. Laboratorierne må derfor bl.a. på baggrund af måleusikkerhederne for parametrene, der indgår i beregningen, afgøre, hvor mange betydende cifre resultatet skal angives med. Da aggressiv carbondioxid bestemt i overensstemmelse med DIN 38404-10 er en beregningsparameter, skal der ikke stilles analysekvalitetskrav til parameteren i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger. Dette svarer til bestemmelsen af hårdhed, der også er en beregningsparameter: Der er ikke stillet analysekvalitetskrav til hårdhed, men til de parametre der indgår i beregningen af hårdhed. Bekendtgørelsen indeholder analysekvalitetskrav til de parametre, der indgår i beregningen af aggressiv carbondioxid, og dermed er situationen helt tilsvarende den for hårdhed.

Et hørings svar mener ikke, at plausibilitetskontrol kan undlades, da det er opfattelsen at iterative beregninger kan komme frem til et forkert resultat. Formålet med plausibilitetskontrollen, der er anført i DIN 38404-10, er at kontrollere nøjagtigheden af måleværdierne pH, $K_{S4,3}$ og $K_{B8,2}$, og ikke selve resultatet. I DIN 38404-10 er der anført 10 datasæt, som skal benyttes ved validering af et beregningsprogram. Beregningsprogrammet evne til at beregne er dermed dokumenteret.

DIN 38404-10 anfører, at "Gennemførelse af plausibilitetskontrol er ikke meningsfuld for alle vandtyper. For vand, hvis basekapacitet (ved titrering) til pH 8,2 måles til mindre end 0,1 mmol/L, skal calcitopløsningssevnen udelukkende beregnes ud fra pH-værdi og syrekapacitet til pH 4,3." Andetsteds i standarden anbefales plausibilitetskontrol for sure vandtyper. I et af de regneprogrammer, der er udviklet til bestemmelse af aggressiv carbondioxid, udføres der i forbindelse med beregningen en ionbalance-beregning. Det er referencelaboratoriets vurdering, at en vurdering af de benyttede måleværdier ved ionbalance er lige så informerende som en plausibilitetskontrol som anført i standarden, og derfor anbefaler referencelaboratoriet, at der ikke skal udføres plausibilitetskontrol i forbindelse med beregning af aggressiv carbondioxid. Dette vil ikke være i modstrid med standarden.

I et hørings svar spørges ind til, om tab af carbondioxid under transport fra prøvested til laboratorium kan have betydning for resultatet. Tab af carbondioxid under transport er ikke nævnt i DIN 38404-10. I beregningen i DIN 38404-10 indgår følgende parametre: pH og temperatur ved prøveudtagning, temperatur ved analyse, syrekapacitet ved titrering til pH 4,3 ($K_{S4,3}$), calcium, magnesium, natrium, kalium, chlorid, nitrat, orthophosphat og sulfat. Det er kendt, at pH er afhængig af indholdet af carbondioxid, men da pH bestemmes ved prøveudtagning, har tab under transport ingen indflydelse på resultatet. Fremgangsmåden for bestemmelse af syrekapacitet ved titrering til pH 4,3 er den samme som for bestemmelse

af alkalinitet, dog titreres der til pH 4,3 i stedet for pH 4,5. Alkalinitet ændres ikke selv om der tabes carbondioxid fra prøven under transport, da alkalinitet er uafhængig af mængden af opløst carbondioxid i prøven /8/. I det fremgangsmåderne for bestemmelse af syrekapacitet og alkalinitet er ens, vil syrekapacitet ved titrering til pH 4,3 heller ikke ændres ved tab af carbondioxid under transport. Bestemmelsen af de øvrige parametre er uafhængig af ændringer i carbondioxidindhold. Det er derfor referencelaboratoriets vurdering, at tab af carbondioxid under transport fra prøvested til laboratorium ikke har betydning for bestemmelse af aggressiv carbondioxid efter DIN 38404-10.

Anbefalinger

Det er referencelaboratoriets anbefaling, at en opdatering af DS 236 kan foregå som en oversættelse af DIN 38404-10 fra 2012. Som supplement til standarden revideres metodedatablad M031 med nedenstående præciseringer:

1. Ved beregning anvendes pH og temperatur ved prøveudtagning, temperatur ved analyse, syrekapaciteten ved titrering til pH 4,3 ($K_{S4,3}$), calcium, magnesium, natrium, kalium, chlorid, nitrat, orthophosphat og sulfat.
2. Parametre, der indgår i beregningen, skal kontrolleres enten ved beregning af ionbalance eller plausibilitetskontrol.
3. Referencetemperaturen, t_b , er 12 °C.
4. Resultat omregnes fra mg/L CaCO₃ til mg/L CO₂ ved division med 2,3.
5. Hvis resultatet er negativt, skal det opgives som 0 på analyserapporten.

Som konsekvens af metoden vil kravet til detektionsgrænse, U_{abs} og U_{rel} blive slettet i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger.

Parameteren i bekendtgørelsen ændres til aggressiv carbondioxid ved 12 °C.

I tillæg til dette notat er udarbejdet udkast til revision af metodedatablad M031.

Referencer

- /1/ Metodedatablad M031. Aggressiv carbondioxid. 2011.
- /2/ DS 236. Aggressivitet over for calciumcarbonat. 1977.
- /3/ By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium: Aggressiv carbondioxid – Vurdering af analysemetodens detektionsgrænse. Rapport 2010.
- /4/ Høringssvar j. nr. NST-400-00073, 26. oktober 2013.
- /5/ DIN 38404-10 (2012) Deutsche Einheitsverfahren zur Waaer-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Physikalische und physikalisch-chemische Stoffkenngrößen (Gruppe C) – Teil 10: Calcitsättigung eines Wassers (C 10).
- /6/ DIN 38404-10 (1995). Deutsche Einheitsverfahren zur Waaer-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Physikalische und physikalisch-chemische Stoffkenngrößen (Gruppe C) – Teil 10: Berechnung der Calcitsättigung eines Wassers (C 10).
- /7/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger: Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen. Notat 10.3. 2011.
- /8/ DHI. Aggressiv carbondioxid – Undersøgelse af metodemæssige aspekter. Teknisk notat 2000.