

Analyse af chlor i drikkevand og bassinvand

af Ulla Lund

Kemikaliet, som anvendes til farverekation ved bestemmelse af chlor, har vist sig at have begrænset holdbarhed. Dette kommer til udtryk ved genfindning af frit chlor på over 100%. Referencelaboratoriet har derfor udgivet et metodedatablad, som påpeger dette forhold, og foreskriver kvalitetskontrol til sikring mod anvendelse af forældet kemikalie.

Den gældende danske standard for titrimetrisk bestemmelse af chlor har i den engelsksprogede udgave en formelfejl. Der er udgivet et rettelsesblad, og fejlen er rettet i den dansksprogede version af standarden. Der må udvises påpasselighed ved anvendelse af den engelsksprogede version eller ældre versioner af DS/EN ISO 7393-1:2002.

Stabilitet af DPD-kemikaliet

Baggrund

Referencelaboratoriet foretog i 2006 en sammenligning af metoder til bestemmelse af chlor /1/. Sammenligningen omfattede blandt andet titrimetrisk og spektrofotometrisk bestemmelse i henhold til danske standarder /2, 3/.

Begge standarder anvender N,N-diethyl-1,4-phenylendiamin (DPD) til henholdsvis titrering og farverekation.

Resultat

I starten af undersøgelsen blev anvendt et DPD-kemikalie, som var ca. 2 år gammelt. Resultatet var genfindning af tilsat chlor (som hypochlorit), som var signifikant højere end 100%. Nyindkøbte testkits gav korrekt genfindning for de samme opløsninger analyseret parallelt med analyserne i henhold til DS-metoder. Effekten var særlig markant for den fotometriske metode.

Årsagen ved den fotometriske bestemmelse viste sig at være, at kalibreringskurven hældning var lavere, når DPD-reagenset blev lavet med gammelt DPD-kemikalie i forhold til fremstilling med nyt DPD-kemikalie.

Normalt vil en ændret hældning på en kalibreringskurve ikke påvirke genfindingen. Chlor er imidlertid ustabilitet og derfor anvendes en blanding af jodat og jodid (som giver jod) til kalibrering i stedet for chlor.

Bekendtgørelse nr. 1353

Tydeliggørelse af emner i bekendtgørelse nr. 1353 af 11. december 2006 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer mv.

Nedenstående notater, som udgør en administrativ tydeliggørelse af specifikke bestemmelser i bekendtgørelse nr. 1353, er den 30. november 2007 publiceret på Referencelaboratoriets hjemmeside, www.reference-lab.dk:

- Bilag 1.1, Bestemmelse af standardafvigelse s_T og CV_T (23. november 2007)
- Bilag 1.3, 1.4 og 1.5, Analysemetode for cyanid (23. november 2007)
- Bilag 1.4 Drikkevandskontrol, Enhed for cyanid (23. november 2007)

Notaterne er udarbejdet i samarbejde med By- og Landskabsstyrelsen og er derfor også udtryk for styrelsens opfattelse af bekendtgørelsens bestemmelser.

Referencelaboratoriets forsøg viser, at et ældre DPD-kemikalie giver lavere farveintensitet med jod end med chlor. Det har efterfølgende vist sig, at andre laboratorier har haft samme erfaring. Hverken de ældre DS-standarder, EN/ISO-standarder, der har afløst disse, eller fabrikanten angiver begrænset holdbarhed for DPD-kemikaliet.

Konklusion

Referencelaboratoriet har udgivet et metodedatablad for bestemmelse af chlor, som påpeger den begrænsede holdbarhed. Metodedatabladet angiver kontrol af reagensets validitet ved hjælp af en kontrolprøve indeholdende frit chlor.

Standarder for bestemmelse af chlor

De gældende danske standarder for bestemmelse af chlor i vand er DS/EN ISO 7393-1:2002 (titrimetrisk bestemmelse) /4/ og DS/EN ISO 7393-2:2002 (kolorimetrisk bestemmelse) /5/.

INDHOLD

Analyse af chlor i drikkevand og bassinvand.....	1
Stabilitet af prøver til bestemmelse af næringssalte, alkalinitet og pH	2

REFLAB



DS/EN ISO 7393-2:2002 er identisk med DS/EN ISO 7393-2:2001 og med ISO 7393-2:1985. Den gældende version er forsynet med et nationalt informativt anneks. Alle versioner af standarden kan anvendes.

ISO 7393-1:1985 (titrimetrisk bestemmelse) er identisk med DS/EN ISO 7393-1:2001 (udgået) og med den engelsksprogede del af DS/EN ISO 7393-1:2002. Alle tre standarder skal suppleres med tillæg DS/ISO 7393-1/Corr.1, idet der i standarderne er en

formelfejl. Denne formelfejl er rettet i den dansksprogede del af DS/EN ISO 7393-1:2002.

Der skal derfor vises agtpågivenhed ved anvendelse af den engelsksprogede version af den gældende standard for titrimetrisk bestemmelse af chlor.

Referencer

Rapporter fra referencelaboratoriet kan hentes på referencelaboratoriets hjemmeside, www.reference-lab.dk

- /1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Sammenligning af metoder til bestemmelse af klor. Rapport, December 2006.
- /2/ DS 282, Vandundersøgelse – Chlor – Titrimetrisk metode, 2. udgave, 1985.
- /3/ DS 283, Vandundersøgelse – Chlor – Kolorimetrisk metode, 1. udgave, 1985.
- /4/ DS/EN ISO 7393-1, Vandundersøgelse – Fri klor og total klor – Del 1: Titrimetrisk metode – N,N-diethy-1,4-phenylendiamin, 2. udgave, 2002.
- /5/ DS/EN ISO 7393-2, Vandundersøgelse – Fri klor og total klor – Del 2: Kolorimetrisk metode – N,N-diethy-1,4-phenylendiamin, 2. udgave, 2002.

Stabilitet af prøver til bestemmelse af nærings-salte, alkalinitet og pH

af Ulla Lund

Referencelaboratoriet har undersøgt stabiliteten af rensset spildevand, fersk overfladevand, drikkevand og grundvand med hensyn til analyse af ammonium, nitrit+nitrat, orthophosphat, alkalinitet og pH. Undersøgelsen viser, at pH bør måles i felten. Orthophosphat har vist sig ustabil i visse typer prøver af fersk overfladevand. Det er derfor nødvendigt, at prøver til orthophosphat filtreres i felten hvis risiko for tab på op til 30% skal undgås. Undersøgelserne har givet en række konklusioner, som betyder, at den maksimale opbevaringstid for ammonium, nitrit+nitrat og orthophosphat i Reference-laboratoriets metodedatablade kan øges fra de nuværende 12 timer til 36 timer og krav til tidspunkt for analyse efter filtrering kan fjernes. Nuværende krav til opbevaring for alkalinitet bevares. Disse konklusioner kan betyde revision af Referencelaboratoriets metodedatablade. Krav i de eksisterende datablade er dog fortsat gældende, indtil eventuelt reviderede datablade er udgivet.

Referencelaboratoriet har siden 2005 undersøgt stabiliteten af nærings-salte, alkalinitet og pH i rensset spildevand, fersk overfladevand, grundvand og drikkevand. Rapporterne /1/, /2/ og /3/ kan findes på Referencelaboratoriets hjemmeside, www.reference-lab.dk.

Undersøgelserne har til formål at skaffe tilgængelig dokumentation for krav til opbevaring i metodedatablade fra Referencelaboratoriet og, så vidt det har været muligt, at have ensartede krav til opbevaring for alle parametre af en given type, f.eks. nærings-salte, i alle prøvetyper.

Undersøgelserne kan muligvis føre til revision af Referencelaboratoriets metodedatablade, men krav i eksisterende datablade vil fortsat være gældende, indtil eventuelt reviderede datablade er udgivet.

Tilrettelæggelse af undersøgelserne

For hver prøvetype er udført forsøg med mindst fem forskellige prøver. Hver prøve er opdelt i et større antal delprøver, som i volumen og emballage svarer til de prøver, som laboratorierne normalt modtager til analyse. Hver delprøve er hensat til opbevaring ved nærmere specificeret temperatur, og til forudbestemte tider er en af delprøverne udtaget til analyse.

Undersøgelserne omfattede opbevaring i kølerum, som er den opbevaringsform, som normalt foretrækkes for disse parametre. Desuden er undersøgt opbevaring ved 20°C for at illustrere

REFLAB

hvilken risiko for nedbrydning, der eksisterer hvis prøverne ikke er tilstrækkeligt nedkølede under transport eller ved døgnprøvetagning. For fersk overfladevand, drikkevand og grundvand er desuden undersøgt opbevaring i fryser for at se, om det vil være muligt at opbevare en frosset reserveprøve i tilfælde af, at den originale prøve går tabt, eller et resultat skal bekræftes.

En oversigt over forsøgenes omfang er vist i nedenstående skema. Antallet af timer eller dage efter prøvetagning angiver det tidsrum, der er undersøgt. Antallet af prøver viser hvor mange gange i løbet af dette tidsrum, der er foretaget analyse. Prøverne er fordelt således, at der er analyseret tæt i starten af forløbet og med gradvist stigende mellemrum i løbet af forsøgene.

Temperatur		Renset spildevand	Fersk overfladevand	Drikkevand, grundvand
- 18°C	antal prøver	0	5 * 2**	5
	døgn efter prøvetagning		0 - 7	0 - 14
+ 4°C	antal prøver	8*	12	11
	timer efter prøvetagning	1½ - 32	1 - 49	2½ - 51
+ 20°C	antal prøver	5*	9	8
	timer efter prøvetagning	1½ - 24	1 - 25	2½ - 27

*: plus i alt 15 prøver til undersøgelse af effekten af tid fra filtrering til analyse

** : frysning blev undersøgt med to optøningsprocedurer

I forsøget med rensset spildevand er undersøgt både tidspunkt for filtrering og tidspunkt for analyse efter filtrering for nitrit+nitrat og orthophosphat. Da det viste sig, at tidsrum mellem filtrering og analyse ikke havde betydning, er dette ikke medtaget i undersøgelserne for fersk overfladevand, drikkevand og grundvand. Prøver til analyse for ammonium og pH filtreres ikke, og her er alene undersøgt tidspunkt for analyse.

Opbevaring ved frysning blev ikke undersøgt i rensset spildevand.

Resultater

Optøning af frosne prøver

I undersøgelsen for fersk overfladevand indgik forsøg med to procedurer til optøning af frosne prøver:

- Optøning ved henstand på laboratoriebord, hvilket tog fire til seks timer.
- Optøning i vandbad under hyppig omrystning.

Undersøgelsen omfattede ammonium, nitrit+nitrat og orthophosphat.

Resultatet var, at der ikke var forskel hverken på den målte koncentration eller spredningen i resultaterne mellem de to optøningsprocedurer. I de efterfølgende undersøgelser er anvendt optøning i vandbad, da denne metode er langt den hurtigste. Desuden er metoden i en undersøgelse af prøver til bestemmelse af nitrifikationshæmning /4/ vist at være den mest skånsomme.

Optøning skete for ferskvandsprøver i vandbad ved 20°C, hvilket for prøver af drikkevand og grundvand blev øget til 30°C.

Tidsrum mellem filtrering og analyse

Prøver til bestemmelse af nitrit+nitrat og orthophosphat skal i henhold til de gældende metodetabeller filtreres inden analyse. Forsøg med opbevaringstid for spildevand indeholdt undersøgelse af både tidspunkt for filtrering og tidspunkt for analyse efter filtrering. Resultaterne for filtreringstidspunkt indgår i omtalen af de enkelte parametre nedenfor.

Efter filtrering er der opbevaret delprøver i mellem 0 og 11 timer. Spredningen mellem disse delprøver kan ses tillige med den analytiske spredning i tabel 1.

Renseanlæg	Spredning mellem analysetidspunkter		
	Nitrit+nitrat	Orthophosphat	
	%	mg/L P	%
Esbjerg	2,0	0,00194	
Holsted	1,9	0,00385	
Brørup	1,3	0,00277	
Vejen	2,2		0,7
Lindknud	1,5		1,5
Bække	0,8		2,1
Analytisk variation	1,2	0,00227	1,9

Tabel 1 Variation ved varierende analysetidspunkter efter filtrering sammenlignet med analytisk variation.

REFLAB

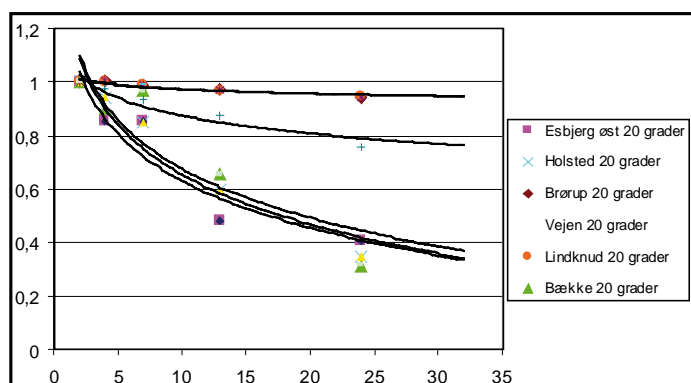
Som det fremgår af tabel 1 er størrelsen af variation mellem analysetidspunkter tæt på den analytiske variation, og den er på intet tidspunkt signifikant større (F-test, 95% konfidensniveau). Det konkluderes derfor, at tidspunktet for analyse efter filtrering ingen betydning har for resultatet indenfor det undersøgte tidsrum på 11 timer.

Ammonium

Enkelte prøver af spildevand og fersk overfladevand opbevaret i kølerum viser ammoniumkoncentrationer, der er mere varierende, end der kan forklares ud fra usikkerhed på analysen, og i spildevand kan i disse prøver ses en svagt faldende tendens. De fleste prøver af rensat spildevand og fersk overfladevand og alle prøver af drikkevand og grundvand er imidlertid stabile.

Spildevand og fersk overfladevand er ikke stabile når de opbevares ved 20°C. Det er illustreret i figur 1, som viser koncentrationsforløbet i seks spildevandsprøver.

Drikkevand og grundvand viser ikke ustabilitet ved opbevaring ved 20°C i ca. 27 timer efter prøvetagning.



Figur 1 Koncentrationen af ammonium i spildevand (normaliseret) som funktion af tiden efter prøvetagning ved opbevaring ved 20°C.

Opbevaring i fryser i 7 til 14 dage giver samme stabilitet som opbevaring i kølerum i ca. 2 døgn.

Nitrit+nitrat

Nitrit+nitrat har vist sig stabilt i både spildevand, fersk overfladevand, drikkevand og grundvand ved 20°C i 24 timer, i kølerum ved 4°C i 36 - 48 timer og i fryser ved -18°C i 7 - 14 døgn.

Nitrit

Stabiliteten af nitrit er undersøgt i drikkevand og grundvand. Det er meget vanskeligt at finde prøver med måleligt indhold af nitrit, og resultaterne baseres på data fra fire prøver med koncentrationer mellem en og fem gange detektionsgrænsen.

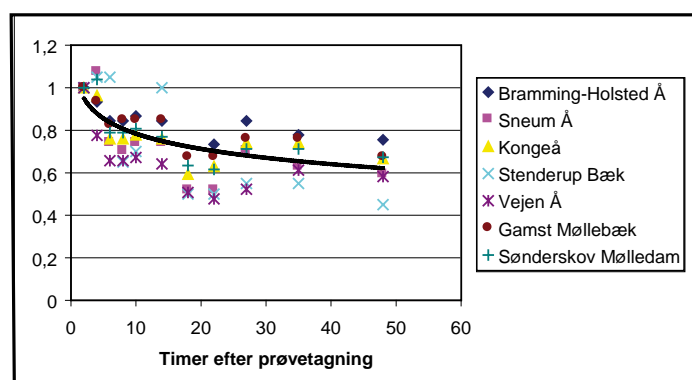
Resultaterne er på grund af de lave koncentrationer forbundet med stor usikkerhed, men de giver ikke grund til at formode en kortere holdbarhed for nitrit end den, der er angivet i DS/EN ISO 5667-3, dvs. 24 timer /5/.

Orthophosphat

Stabiliteten af orthophosphat er undersøgt i spildevand og fersk overfladevand.

I spildevand er orthophosphat stabilt og tidspunktet for filtrering uden betydning ved opbevaring ved 4°C i 48 timer og ved 20°C i 24 timer.

Visse prøver af fersk overfladevand viser betydelig ustabilitet uanset opbevaringsforhold. Figur 2 viser koncentrationsforløbet for fersk overfladevand fra syv lokaliteter.



Figur 2 Koncentrationen af orthophosphat i fersk overfladevand (normaliseret) som funktion af tiden efter prøvetagning ved opbevaring i kølerum.

Overfladevandsprøverne, der er basis for data i figur 2, er opbevaret uden nogen forbehandling eller konservering. De stammer alle fra et område, hvor der er højt indhold af jern i overfladevandet. Det er derfor muligt, at faldet i orthophosphat skyldes udfældning sammen med jern, men også optagelse i alger er en mulighed.

Der er undersøgt prøver fra andre lokaliteter, hvor indholdet af opløst jern er væsentligt mindre, og disse prøver har ikke vist samme ustabilitet.

Filtrering af prøverne umiddelbart efter prøvetagning medfører, at prøverne ikke længere er ustabile. Ligeledes er prøver, som både er filtreret og syrekonservet, stabile. Syrekonserverede prøver viser lidt højere koncentration - mellem 0,002 og 0,007 mg/L P - end prøver, der ikke er syrekonserverede.

I fersk overfladevand er det vist, at frysning er uegnet til prøver, der skal analyseres for orthophosphat. Dette er illustreret i tabel 2, hvor der ses at markant fald i alle prøver, der er opbevaret ved frysning. Opbevaring ved 20°C synes derimod ikke at påvirke prøverne. Data i tabel 2 stammer fra prøver, der er filtreret straks efter prøvetagning.

REF LAB

Opbevaring	Orthophosphat i % af koncentrationen ved opbevaring i kølerum	
	Fryser (-18°C)	20°C
Fribrødre Å	85	100
Sakskøbing Å	77	101
Tingsted Å	88	100
Bramming-Holsted Å	68	100
Vejen Å	70	102
Sønderskov Mølledam	86	100

Tabel 2 Effekt af opbevaringsforhold for prøver til analyse for orthophosphat.

Alkalinitet

Alkalinitet er undersøgt i fersk overfladevand, drikkevand og grundvand.

Alkalinitet har vist sig at være stabil ved opbevaring både ved 4°C og ved 20°C. Den gennemsnitlige koncentration efter opbevaring ved 20°C er marginalt (1 - 2%) lavere end ved 4°C, men forskellen er i de fleste tilfælde ikke signifikant.

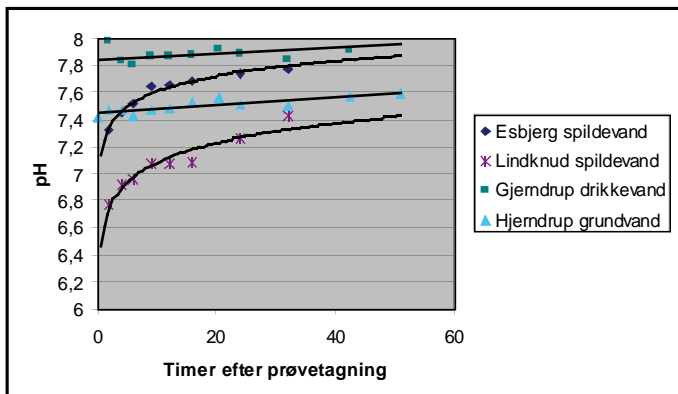
Frysning er ikke egnet til opbevaring af prøver til analyse for alkalinitet.

pH

Stabiliteten af pH er undersøgt i spildevand, drikkevand og grundvand.

pH stiger markant med tiden uanset opbevaringstemperaturen. Eksempler er vist i figur 3.

Som det fremgår af figuren stiger pH i spildevand særdeles kraftigt i de første timer efter prøvetagning. Stigningen er mindre i drikkevand og grundvand, men alligevel betydelig. Figuren viser data fra opbevaring i kølerum, men forløbet var parallelt hermed ved opbevaring ved 20°C.



Figur 3 pH som funktion af tiden efter prøvetagning ved opbevaring i kølerum.

Konklusioner

De konklusioner om opbevaring, der er udledt af de udførte forsøg, er først og fremmest baseret på de opnåede resultater. Derudover er det så vidt muligt søgt at holde samme krav til opbevaring for ammonium, nitrit+nitrat og orthophosphat, og så vidt muligt samme krav til opbevaring for de undersøgte prøvetyper. Det betyder for eksempel, at nitrit+nitrat er stabilt længere end den foreskrevne maksimale opbevaringstid, men det er ikke anset for hensigtsmæssigt at opdele.

På basis af de udførte forsøg og ovennævnte hensyn gives nedenstående anbefalinger. Anbefalingerne kan med tiden få indflydelse på bestemmelserne i metodetablade. Det skal understreges, at metodetablade fortsat er gældende med de nuværende krav, indtil alle relevante prøvetyper er undersøgt og reviderede datablade udgivet.



- pH måles i felten i forbindelse med prøvetagning.
- Prøver af fersk overfladevand til analyse for orthophosphat filtreres i felten i forbindelse med prøvetagning.
- Spildevandsprøver til analyse for ammonium nedkøles hurtigt og der skal udvises stor påpasselighed med sikring af temperatur omkring 4°C under hele opbevaringsforløbet, herunder prøvetagning og transport efter prøvetagning.
- Krav til filtreringstidspunkt i metodetablade for nitrit+nitrat og orthophosphat kan fjernes.
- Analyse for ammonium, nitrit+nitrat og orthophosphat i renset spildevand, fersk overfladevand, drikkevand og grundvand skal ske senest 36 timer efter prøvetagning. Prøverne opbevares i kølerum.

REFLAB

- Prøver til måling af nitrit i grundvand og drikkevand opbevares i kølerum i op til 24 timer efter prøvetagning.
- Prøver til måling af alkalinitet opbevares i kølerum i op til 24 timer efter prøvetagning.
- Prøver til analyse for orthophosphat må ikke fryses.
- Reserveprøve til eventuel gentagen analyse for ammonium og nitrit+nitrat kan opbevares i fryser.

Referencer

- /1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Stabilitet af nærings-salte og pH i spildevand, Pilotundersøgelse 2005 og 2006, Rapport, 2006.
- /2/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Stabilitet af nærings-salte og alkalinitet i fersk overfladevand, Rapport, 2006.
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Stabilitet af nærings-salte, alkalinitet og pH i drikkevand og råvand, Rapport, 2007.
- /4/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Nitrifikationshæmningstest ved brug af ISO 9509 - Del 1. Rapport, 2003.
- /5/ DS/EN ISO 5667-3: Vandundersøgelse - Prøvetagning – Del 3: Retningslinjer for konservering og transport af vandprøver, 2004.

Metodedatablade

Nedenstående metodedatablad indeholder præciseringer til analysemetode ved målinger, der udføres som grundlag for myndigheders forvaltningsafgørelser, i medfør af bekendtgørelse nr. 1353 af 11. december 2006 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer mv. Metodedatabladet er den 27. november 2007 publiceret på Referencelaboratoriets hjemmeside, www.reference-lab.dk. Eventuelle ændringer fra en tidligere version kan findes i Revisionshistorie samme sted.

- Nitrit i grundvand og drikkevand (version 2 05.11.2007)

Telefon: 70 22 42 66
Fax: 70 22 42 55
E-mail: uol@eurofins.dk
Adresse: Strandepplanaden 110
2665 Vallensbæk Strand

www.reference-lab.dk