

# Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

## NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Kim Gerhardt Aakermann

Dato: 16. november 2020

QA: Stine Kjær Ottosen/Karen Marie Kristensen

Emne: Måling af pH i ionfattigt vand

---

### Problemstilling

I bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger /1/ er der analysekvalitetskrav for måling af aggressiv carbondioxid i bilag 1.3 Kontrol/overvågning af grundvand og bilag 1.4 Drikkevandskontrol. Metodekravet er angivet i M031 /2/, hvori der er mulighed for at analysere efter både DS 236 /3/ og DIN 38404-10 /4/. Der er betydelig forskel på disse metoder, herunder hvilke parametre der skal analyseres på prøven for at udregne aggressiv carbondioxid. I M031 er det beskrevet, at det med DS 236 er vanskeligt at overholde detektionsgrænsen ved høje hydrogencarbonatkoncentrationer. Årsagen til dette er, at udregningen sker på baggrund af to høje alkalinitetsværdier, hvor den absolutte spredning for aggressiv carbondioxid er større end ved lave hydrogencarbonatkoncentrationer. Dette problem kan omgås ved brug af DIN 38404-10, da den teoretiske iterative beregning tager højde for ligevægtssituationen selv ved høje hydrogencarbonatkoncentrationer. For at anvende DIN 38404-10 kræver det, at pH i prøven er målt. I M031 er der beskrevet et potentielt problem med DIN 38404-10, idet metoden er følsom over for korrektheden af pH. Hvis pH ikke er målt korrekt forskydes den teoretiske specieringen af hydrogencarbonat i DIN 38404-10 beregningen, hvilket kan påvirke om beregningen viser, at vandet er aggressivt eller ej. For prøver, der er aggressive, vil man jævnligt opleve problemet, da disse ofte er ionfattige med deraf følgende udfordringer ved målinger af pH.

I bekendtgørelsen er kravet til usikkerhederne for DIN 38404-10 udelukkende defineret på de parametre, der indgår i udregningen. Derfor skal der være god praksis på alle parametre for at opnå korrekt resultat, og derfor er det af stor vigtighed at forskrifter følges.

I praksis er det problematisk, at M031 beskriver, at pH måles forskriftsmæssigt uden at definere, hvilken forskrift der er tale om. I metodedatabladet for måling af pH i grundvand og drikkevand, M051 /5/, beskrives, at pH skal måles i felten, og at grundvand, der er omfattet af national overvågning af vandmiljøet, skal måles under overholdelse af den tekniske anvisning. Der er ikke angivet retningslinjer for grundvand, der ikke er omfattet af national overvågning af vandmiljøet, og drikkevand.

I nærværende notat undersøges mulighederne for at opstille retningslinjer for måling af pH i ionfattige prøver af grundvand og drikkevand.

### Baggrund

M051 angiver intet krav til metode, hvilket heller ikke er tilfældet i teknisk anvisning for grundvand G02 /7/. I nærværende notat tages der udgangspunkt i den internationale standard for pH, ISO 10523 /8/. Her defineres ionfattigt vand som vand, der har en

ledningsevne, der er lavere end  $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Denne definition er meget anvendelig, da man ofte også måler ledningsevne på vandet, mens man måler pH.

En pH-elektrode er opbygget af en elektrokemisk celle, hvor potentialeforskellen fremkommer af hydrogen-ionerne i prøven. Den ene halvcelle består af et specielt glasmateriale, der tillader ionbytning af hydrogen, hvilket skaber et potentiale. Inde i glasset er en chloridholdig opløsning, som er i forbindelse med en elektrode, som måler potentialet. Den anden halvcelle er opbygget med en referenceelektrode i kontakt med en kaliumchlorid-opløsning. Halvcellen er eksponeret til prøven via et diaphragma med et veldefineret flow og giver et referencepotentiale til måling af potentialet. Potentialet dannet af hele cellen vil være positivt eller negativt, alt efter om pH er lav eller høj, og måles af et præcist potentiometer /6/.

ISO 10523 beskriver udfordringerne i ionfattigt vand som værende 3 mulige senarier:

1. *Diffusionspotentiale*, et ekstra potentiale der generes ved elektroden pga. en høj koncentrationsgradient til prøven.
2. *Stirring effekt*, en ændring i potentiale der fremkommer af omrøring. Ændringen opstår pga. forstyrrelser i det elektriske dobbeltlag på elektroden.
3. *Memory effekt*, en effekt der forhindrer elektroden i at indstille sig i prøven. Effekten opstår, når diffusionen af prøve ind i referencecellen overstiger det hydrostatiske tryk fra referenceelektrolytten.

I praksis vil man med disse effekter opleve, at elektroden responderer langsommere, at der kan komme mere støj i signalet, eller at elektroden ikke indstiller sig til pH i en given prøve.

ISO 10523 beskriver, at dette kan løses med en speciel pH-elektrode, der er designet efter følgende principper:

1. Referenceelektrode og elektrode skal have så kort distance til hinanden som muligt.
2. Flowet af referenceelektrolyt ud af diaphragmaet skal være højt.
3. Referenceelektrolyt, der strømmer ud i prøven, skal ikke komme i kontakt med elektrodens glasoverflade.

Der er en række elektroder, der helt eller delvist opfylder disse krav. Et eksempel er en elektrode med et "Ground diaphragma". Dette specielle diaphragma har højere flow af elektrolyt end klassiske keramiske diaphragmaer og følger princip 2. Et andet eksempel er elektroder med faste referenceelektrolytter, fx en gel eller polymer. Denne type referenceelektrolytter fungerer ved diffusion af ioner ud af det faste materiale fremfor et flow af kaliumchlorid-opløsning. Disse elektroder kan ikke genfyldes, men undgår memory effekten som elektroder med diaphragma udsættes for.

Et alternativ til at anvende en speciel elektrode er ifølge ISO 10523 at spike prøven med kaliumchlorid, så prøven ikke er ionfattig mere. Dette er ikke muligt, når pH måles i felten under prøvetagning. For at teste om en elektrode er i stand til at måle pH i en ionfattig prøve, beskrives det i ISO 10523, at det er muligt at fortynde bufferopløsninger af kaliumhydrogenphosphat (pH 4) eller fosfat (pH 6,88). Ved at gøre dette får man skabt en ionfattig opløsning uden at forskyde pH i bufferen. Som alternativ til at laboratorierne fortynder bufferopløsninger, har referencelaboratoriet identificeret mindst en leverandør af kommercielle lav-ionstyrke buffere.

## Høring

Forslaget til opdatering af M051 og indeværende notat har været i høring ved referencelaboratoriets følgegruppe og ved analyselaboratorierne.

## Løsning

I grundvand og drikkevand, hvor aggressiv carbondioxid er af interesse, bliver pH målt i felten i flowsystemer. Princippet med at øge flowet af referenceelektrolyt fungerer ikke i disse systemer, da flowet af vand i flowsystemet kan forhindre flowet af referenceelektrolyt. I stedet er det referencelaboratoriets vurdering, at elektroder med gel eller polymer kan anvendes. Disse er robuste overfor tryk i et flowsystem og kan teoretisk fungere ved de lave ionkoncentrationer.

For at sikre at de valgte elektroder måler korrekt pH i ionfattige prøver, er det ifølge ISO 10523 muligt at fortynde buffere. I bekendtgørelsen er det defineret, at der skal udføres kontrolmålinger på højt og lavt niveau i enhver prøveserie. Det kan i dette tilfælde ekstrapoleres, så der måles ved høj og lav pH i kontrolprøver med både høj og lav ionstyrke. Ved at anvende disse ekstra kontrolprøver kan elektroders evne til at måle pH ved både høj og lav ionkoncentration verificeres, og det vil ikke være nødvendigt at vurdere prøvens ionkoncentration baseret på prøvens ledningsevne.

Det vurderes derfor, at retningslinjer for måling af pH i ionfattige prøver af grundvand og drikkevand bør bestå af krav til måling af ionfattige kontrolprøver. Det vurderes, at der ikke skal stilles krav, om anvendelse af en specifik elektrode, da det vurderes, at laboratorierne kan anvende den elektrode som er bedst egnet til formålet selvfølgelig under forudsætning af, at den er validerbar til ionfattige prøver. Et krav til kontrolmåling af buffere med lav ionstyrke vil betyde, at laboratorierne skal anvende kommercielle lav-ionstyrke buffere eller fortynde kommercielle buffere af normal ionstyrke, så de falder indenfor definitionen af ionfattigt vand. Til denne fortynding skal anvendes type 1 vand.

I nærværende notat arbejdes der rent teoretisk med problemstillingen. Der bør tages kontakt til udførende laboratorier for at sikre, at løsningsforslaget er anvendeligt i praksis.

Anvendelsesområdet i metodedatablad M051 foreslås tilrettet i overensstemmelse med bekendtgørelsen om analysekvalitetskrav til miljømålinger

## Hvad høring har givet anledning til

Et analyselaboratorie foreslår at der laves et undersøgelsesprojekt inden der sættes krav til brug ionfattige kontrolprøver.

## Forskel fra i dag

Reference laboratoriet anbefaler, at anvendelsesområdet i metodedatablad M051 tilrettes i henhold til bekendtgørelsen om analysekvalitetskrav for miljømålinger.

## Referencer

- /1/ Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger (BEK nr. 1071 af 28/10/2019)
- /2/ Metodedatablad M031: Aggressiv carbondioxid, 2015
- /3/ DS 236: Vandundersøgelse. Aggressivitet over for calciumcarbonat, 1977
- /4/ DIN 38404-10: Berechnung der Calcitsättigung eines Wassers, 2012
- /5/ Metodedatablad M051 pH, V01 / 22.02.2011
- /6/ Standard methods for examination of water and wastewater: 4500-H<sup>+</sup> pH value, 19<sup>th</sup> edition 1995

/7/ Teknisk anvisning G02: Prøvetagning af grundvand, 2017

/8/ ISO 10523: Water quality - Determination of pH, 2008