

**Betydning af erstatning af DS metoder
med EN metoder
- Bestemmelse af alkalinitet**

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder

- Bestemmelse af alkalinitet

Strandesplanaden 110
DK-2665 Vallensbæk Strand,
Danmark

Tel: +45 7022 4230
Fax: +45 7022 4255
e-mail: mik@eurofins.dk
Web: www.eurofins.dk

Klient Miljøstyrelsen	Klientens repræsentant Lis Morthorst Munk
------------------------------	--

Projekt Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder - Bestemmelse af alkalinitet	Projekt Nr.
---	-------------

Forfattere Kirsten Jebjerg Andersen	Dato 16 Januar 2006
--	----------------------------

	Endelig rapport	KJA	UOL	UOL	
	Udkast til rapport	KJA	UOL	UOL	
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato

Nøgleord	Klassifikation <input checked="" type="checkbox"/> Åben <input type="checkbox"/> Intern <input type="checkbox"/> Tilhører klienten
----------	---

Distribution		Antal kopier
Miljøstyrelsen	Lis Morthorst Munk	5
Referencelaboratoriets styringsgruppe		10
Eurofins A/S	Ulla Lund	1

Indholdsfortegnelse

1	Baggrund	2
2	Krav til måling af alkalinitet.....	3
3	Beskrivelse og sammenligning af standarder for bestemmelse af phenolphthalein alkalinitet (PA) og total alkalinitet.....	4
3.1	DS 253 - Alkalinitet.....	4
3.2	DS/EN ISO 9963 del –1 og 2 – Total alkalinitet, phenolphthalein alkalinitet og karbonat alkalinitet	4
3.3	DS contra DS/EN	5
4	Analysekvalitet	7
5	Konklusioner og anbefalinger	8
6	Referencer.....	9

1 Baggrund

Nærværende rapport indeholder en vurdering af valg af metode for bestemmelse af alkalinitet i vand. Vurderingen er aktuelt i forbindelse med revisionen af Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger.

I bekendtgørelse 637 /6/ stilles kvalitetskrav til bestemmelse af karbonat i drikkevand, hydrogenkarbonat i grundvand og drikkevand og alkalinitet i lossepladsperskolat, jordvand og drænvand mm. og ved overvågning af fersk overfladevand. Der henvises for alle prøvetyper til anvendelse af DS 253 for bestemmelse af alkalinitet (og karbonat og hydrogenkarbonat) /1/. Ved bestemmelse af lav alkalinitet i fersk overfladevand stilles specifikt krav til anvendelse af Gran plot.

DS 253 /1/ indeholder en beskrivelse af bestemmelse af en "forenklet" henholdsvis en mere "nøjagtig" metode til bestemmelse af både phenolphthalein alkalinitet (omslagspunkt pH ca. 8,3) og total alkalinitet (omslagspunkt pH 4 – 5). DS 253 er udgået som dansk standard og erstattet af DS/EN ISO 9963-1:1996 /2/, henholdsvis DS/EN ISO 9963-2:1996 /3 (identiske med henholdsvis ISO 9963-1:1994, 1st ed, henholdsvis ISO 9963-2:1995, 1st ed).

På trods af ophævelse som dansk standard vil en standard fortsat være gældende, hvis standardens anvendelse fremgår af Miljøstyrelsens bekendtgørelser, vejledninger mv. Såfremt der ikke er tekniske eller administrative begrundelser for at opretholde en ophævet dansk standard tilstræbes dog at henvise til seneste version af en europæisk standard.

Nærværende notat indeholder en redegørelse for ligheder og forskelle på DS 253 og DS/EN ISO 9963 med henblik på at vurdere, om DS/EN ISO 9963 helt eller delvis bør/kan erstatte DS 253 ved analyse af prøvetyper, hvor der i bekendtgørelsen stilles krav om anvendelse af DS 253.

2 Krav til måling af alkalinitet

Kravene til måling af alkalinitet i Bekendtgørelse 637 /6/ fremgår af Tabel 1. Kvalitetskravene for hydrogenkarbonat og karbonat er angivet i mg/L. I tabellen er foretaget en beregning til mmol, der er den anvendte enhed i standarden DS 253, der henvises til.

Matrice	Analyseparameter	Normal forekommende værdi	S _{Tmax}	Kvalitetsklasse
Boringskontrol og overvågning af grundvand	Hydrogenkarbonat (HCO ₃)	20 – 450 mg/L (0,3 – 7,4 mmol/L)	2 mg/L (= 0,03 mmol/L)	1
Drikkevand	Hydrogenkarbonat (HCO ₃)	20 – 450 mg/L (0,3 – 7,4 mmol/L)	2 mg/L (= 0,03 mmol/L)	1
Drikkevand	Karbonat (CO ₃)	< 5 – 10 mg/L (<0,1 – 7,4 mmol/L)	2 mg/L (= 0,03 mmol/L)	2
Losseplads-perkolat	Alkalinitet	15 – 60 mmol/L	0,3 mmol/L	1
Jordvand, drænvand mm.	Alkalinitet	Ej angivet	0,03 mmol/L	2
Fersk overfladevand	Alkalinitet*	0,5 – 6 mmol/L < 0,5 mmol/L	0,015 mmol/L 0,0015 mmol/L	2 2

*For alkalinitet < 0,5 mmol/L skal målingen foregå ved anvendelse af Gran Plot, for øvrige prøvetyper skal analysen foretages ved anvendelse af DS 253.

Bestemmelse af karbonat i drikkevand foretages efter DS 253 ved bestemmelse af phenolphthalein alkalinitet (PA): Det antal mmol hydrogenioner, der forbruges per liter til at nå omslagspunktet for phenolphthalein (ækvivalentpunkt for omdannelse af karbonat til hydrogenkarbonat). (Se senere). Også andre forbindelser, der kan forbruge hydrogenioner medbestemmes ved titreringen og i beregningen af karbonat og hydrogenkarbonat.

Bestemmelse af hydrogenkarbonat er ikke specifikt en parameter i DS 253, hvor der refereres til bestemmelse af PA og total alkalinitet. Total alkalinitet svarer til titrering af vandets indhold af karbonat og hydrogenkarbonat og andre forbindelser, der kan reagere med syre under titrering til endepunkt til pH 4,5. Indholdet af hydrogenkarbonat i drikkevand bestemt efter DS 253 beregnes ud fra differensen på total alkalinitet og PA.

DS 253 indeholder metoder for bestemmelse af total alkalinitet og PA. Benævnelsen "alkalinitet" som i bekendtgørelsen er anvendt for prøvetyperne lossepladsperkolat, jordvand, drænvand og fersk overfladevand, er strengt taget ikke tilstrækkelig præcis. Kravet bør gælde måling af total alkalinitet.

3 Beskrivelse og sammenligning af standarder for bestemmelse af phenolphthalein alkalinitet (PA) og total alkalinitet

Principperne i de tre standarder:

3.1 DS 253 - Alkalinitet

Anvendelse: Alle typer vand

Forenklet metode: Der kan foretages indikatortitrering eller potentiometrisk titrering.

Phenolphthalein alkalinitet (PA): Titrering med 0,1 M HCl til omslag med phenolphthalein som indikator, alternativt titrering til pH 8,3. Phenolphthalein alkalinitet beregnes ud fra forbrug af HCl.

Total alkalinitet: Titreringen fortsættes med 0,1 M HCl til omslag med methylorangeindikator (farveskift) alternativt titrering til pH 4,5. Total alkalinitet beregnes ud fra det samlede forbrug af 0,1 M HCl.

Med metoden opnås en nøjagtighed på ca. $\pm 0,1$ mmol/L / 1/.

Nøjagtig metode: Analysen skal foretages ved potentiometrisk titrering.

Phenolphthalein alkalinitet (PA): Der foretages indledningsvis en bestemmelse af prøvens ledningsevne samt en forenklet bestemmelse af total alkalinitet. Herudfra beregnes prøvens indhold af total kuldioxid ved tabelopslag. Ud fra prøvens total kuldioxidindhold og prøvens konduktivitet aflæses ækvivalens pH værdier ved titrering af PA-alkalinitet. Der foretages potentiometrisk titrering til denne pH værdi og PA-alkalinitet beregnes ud fra forbruget af HCl.

Total alkalinitet: Titreringen fortsættes med 0,1 M HCl til pH-omslag efter tabelopslag ud fra indholdet af total kuldioxid. Med metoden opnås en nøjagtighed på ca. $\pm 0,01$ mmol/L /1/

DS 253 angives at være anvendelig til bestemmelse af alkalinitet i området mellem 0,1 og 10 mmol/L. Ved titrering af prøver med alkalinitet mindre end 0,1 mmol/L anbefales anvendelse af Gran plot med henvisning til /4/ eller Svensk Standard SIS 028139.

Standarden anfører i øvrigt ikke kvalitetsparametre og kvantificerer ikke forskellen på anvendelse af den "forenklede" metode, og den mere "nøjagtige" metode. Der forventes samme detektionsgrænse (samme usikkerhed) ved den forenklede metode og den mere nøjagtige metode. Derimod kan forventes forskelligt resultat med de to metoder, hvor forskellen vil afhænge af prøvens beskaffenhed. Ved den nøjagtige metode titreres til et forskelligt endepunkt afhængig af beregnet kuldioxidindhold i prøven. Det er blandt andet ud fra prisen og skønnet tidsforbrug på alkalinitetsbestemmelse mest sandsynligt, at danske laboratorier, der anvender DS 253, anvender den "forenklede" metode. En telefonisk henvendelse til flere laboratorier bekræfter dette.

3.2 DS/EN ISO 9963 del –1 og 2 – Total alkalinitet, phenolphthalein alkalinitet og karbonat alkalinitet

Anvendelse:

DS /EN ISO 9963-1: Naturligt og behandlet vand og spildevand

DS /EN ISO 9963-2: Naturligt vand (grundvand og overfladevand) og drikkevand

DS/EN ISO 9963-1

Der kan foretages indikatortitrering eller potentiometrisk titrering

Phenolphthalein alkalinitet (Engelsk: også composite alkalinity). Titrering med 0,1 M HCl (henholdsvis 0,02 M HCl afhængig af alkaliniteten af prøven) til omslag med phenolphthalein

som indikator, alternativt titrering til pH 8,3. Phenolphthalein alkalinitet beregnes ud fra forbrug af HCl.

Total alkalinitet (Engelsk: total alkalinity): Titreringen fortsættes med 0,1 M HCl henholdsvis 0,02 M HCl til omslag med bromcresolgrøn-methylrød indikator (farveskift), alternativt måling af pH $4,5 \pm 0,05$. Total alkalinitet beregnes ud fra det samlede forbrug af HCl.

Der er ikke angivet valideringsdata, men metoden angives at være anvendelig til bestemmelse af alkalinitet mellem 0,4 mmol/L til 10 mmol/L.

DS/EN ISO 9963-2

Der kan foretages indikatortitrering eller potentiometrisk titrering til pH 5,4

Karbonat alkalinitet: Alkaliniteten bliver bestemt ved titrering med 0,02 M HCl til pH 5,4 med samtidig fjernelse af kuldioxid (gennembobling af prøven med kuldioxid-frit luft). Titreringen kan foretages ved potentiometrisk titrering eller visuelt med farveomslag for methylrødt-bromcresolgrønt.

Metoden er anvendelig til bestemmelse af alkalinitet mellem 0,01 mmol/L til 4 mmol/L. Der er angivet data i metoden fra en interlaboratorieundersøgelse, der viser en variationskoefficient mellem laboratorierne på 3 – 4 %.

3.3 DS contra DS/EN

Forenklet metode:

Den forenklete metode, som er anført i DS 253, er i princippet sammenlignelig med metode for bestemmelse af PA og total alkalinitet efter DS/EN ISO 9963-1. I begge metoder er anført mulighed for bestemmelse ved potentiometrisk titrering eller visuel bestemmelse af omslagspunkt. Tekniske forskelle på de to standarder fremgår af Bilag 1. Den kvantitative betydning af forskelle på standarderne vil til dels afhænge af prøvebeskaffenhed. Desuden beror forskellene på, at DS/EN ISO 9963-1 i højere grad specificerer krav til f.eks. pH målingen end tilfældet er i DS 253. Derudover skal følgende forskelle fremhæves:

DS/EN ISO 9963-1 foreskriver anvendelse af en mere fortyndet syre og dermed en større mængde syre i prøver med lav alkalinitet. For bestemmelse af prøver med lav alkalinitet forventes en større nøjagtighed ved anvendelse af DS/EN ISO 9963-1 begrundet i en større sikkerhed ved aflæsningen af anvendt syremængde på buretten eller en mere præcis bestemmelse af farveomslag.

Det er anført i DS/EN ISO 9963-1 at anvendelse af metylorange og blandingen bromcresolgrønt-methylrød giver anledning til svagt forskellige resultater, men forskellen er ikke kvantificeret i standarden. Ud fra præstationsprøvninger er det konstateret, at det udelukkende er den potentiometriske metode i DS 253 henholdsvis DS/EN ISO 9963-1, der er anvendt. Således kommer denne eventuelle forskel ikke til syne.

DS 253 indeholder to metoder (en forenklet og en mere nøjagtig metode), der forventes at give forskellige resultater afhængig af prøvens beskaffenhed. Henvisningen i bekendtgørelse 637 angiver ikke hvilken af de to metoder, der skal anvendes. Da DS/EN ISO 9963-1 for prøver med lav alkalinitet forventes at give mere reproducerbare resultater og muligvis større nøjagtighed anbefales, at der henvises til DS/EN ISO 9963-1 i den reviderede bekendtgørelse med hensyn til metodevalg for grundvand, drikkevand, perkolat og overfladevand.

”Nøjagtighed” metode

Den mere nøjagtige metode for bestemmelse af total alkalinitet, som anført i DS 253, består af en titrering til en beregnet pH værdi ud fra måling af konduktivitet og start-pH og beregning af kuldioxidindholdet i prøven. Det forudsættes i denne beregning, at kuldioxid **ikke** fjernes under titreringen. Det er derfor i metoden anført, at omrøring skal foretages med forsigtighed. Ved et lille indhold af total CO₂ i prøven titreres til pH 5,5

Dette er i modsætning til DS/EN ISO 9963-2, hvor titreringen foretages under simultan fjernelse af kuldioxid fra prøven ved gennembobling med luft. Der titreres med 0,02 M HCL i modsætning til DS 253, hvor der anvendes 0,1 N HCL. Fjernelse af kuldioxid og anvendelse af en højere pH værdi til endepunktsbestemmelse har til formål at reducere indflydelsen/interferensen fra reaktion med tilstedeværende humussyrer i prøven. Der titreres til pH værdi 5,4 (i modsætning til DS/EN ISO 9963-1 (pH værdi 4,5) og DS 253 (pH værdi 4,2 – 5,5 afhængig af beregnet indhold af kuldioxid i prøven).

Forskellen på DS 253 (mere nøjagtig metode) og DS/EN ISO 9963-2 vil være afhængig af prøvens indhold af interfererende stoffer (eksempelvis prøver med indhold af humus og fulvinsyrer) med pKa værdier omkring de anvendte omslagspunkter. Der foreligger ikke data for sammenligneligheden af disse metoder.

Ud fra præstationsprøvninger (se senere) kan konstateres, at DS/EN ISO 9963-2 ikke har en udbredt anvendelse. Det kan ikke ud fra metodeafrapporteringen i præstationsprøvningen konstateres, om laboratorier har anvendt den "mere nøjagtige" metode eller med den "forenklede" metode i DS 253.

DS 253 (forenklet metode) kan teoretisk give resultater, der er signifikant større, end ved anvendelse af DS/EN ISO 9963-2 og DS 253 (merenøjagtig metode) for prøver med et indhold af "interfererende stoffer" med omslagspunkter mellem 4,5 og 5,4.

4 Analysekvalitet

PRØVETYPE	ALKALINITET (mmol/L)									
	T	N	m	S _r	S _L	S _R	CV _r	CV _L	CV _R	REF
Syntetisk prøve	1,04	82	1,07	0,015	0,026	0,030	1,4	2,5	2,9	9602
	3,93	22	4,00	0,008	0,049	0,049	0,2	1,3	1,3	9702
	12,3	12	12,6	0,212	0,165	0,269	1,7	1,3	2,2	0108
Drikkevand	3,12	84	3,12	0,022	0,054	0,059	0,7	1,7	1,9	9602
	0,55	80	0,55	0,10	0,025	0,027	1,8	4,6	5,0	9602
	3,58	13	3,59	0,020	0,044	0,048	0,5	1,2	1,3	0011
	5,57	17	5,59	0,047	0,108	0,118	0,8	1,9	2,1	0403
	2,43	13	2,42	0,012	0,31	0,33	0,5	1,3	1,4	0404
Perkolat	12,3	23	12,33	0,069	0,164	0,179	0,6	0,3	1,4	9702
	5,89	23	5,88	0,038	0,118	0,123	0,6	2,0	2,1	9702
	18,0	11	18,3	0,062	0,282	0,289	0,3	1,6	1,6	0108
	23,2	10	23,0	0,072	0,759	0,764	0,3	3,3	3,3	0108
	10,6	9	10,6	0,034	0,195	0,198	0,3	1,9	1,9	0405

Kravene til analysekvalitet jf. kravene i Bekendtgørelse 637 overholdes i alle prøvetyper.

I præstationsprøvning for drikkevand 2004-4 anvendte 7 ud af 14 laboratorier potentiometrisk titrering efter DS 253, 2 laboratorier anvendte potentiometrisk titrering efter DS/EN ISO 9963-1, 2 laboratorier anvendte DS/EN ISO DS/EN ISO 9963-2.

I præstationsprøvning for perkolat 2004-5 anvendte 2 laboratorier ud af 9 deltagere potentiometrisk titrering efter DS/EN ISO 9963-1, mens 6 laboratorier angav potentiometrisk titrering med DS 253 som metode. 2 laboratorier har anvendt Gran plot.

De seneste præstationsprøvninger, hvor laboratorier har deltaget både med DS 253, DS/EN ISO 9963 del 1 og del 2 samt Gran plot tyder på, at metodevalg for disse prøver og koncentrationsniveauer ikke har en signifikant betydning for analyseresultaterne.

Såfremt det antages, at detektionsgrænsen beregnes som $3 \cdot S_{Tmax}$ kan kravene i Bekendtgørelse 637 om opnåelse af S_{Tmax} på 0,3 mmol for perkolat og 0,03 mmol for grundvand, drikkevand og jordvand/drænvand opfyldes med anvendelse af DS 253 (angivet detektionsgrænse 0,1 mmol/L). DS/EN ISO 9963-1 angiver en detektionsgrænse på 0,4 mmol/L med en metode, der er sammenlignelig med den forenkede metode i DS 253.

Der stilles krav om S_{Tmax} på 0,015 mmol ved analyse af total alkalinitet i fersk overflade, svarende til en metode med detektionsgrænse 0,05 mmol. De seneste præstationsprøvninger af grundvand tyder på, at dette faktisk kan honoreres af laboratorierne (endog vurderet ud fra drikkevandsprøver med et højere koncentrationsniveau).

5 Konklusioner og anbefalinger

Bekendtgørelse 637 henviser til DS 253 for måling af alkalinitet, karbonat og hydrogenkarbonat. DS 253 omfatter to metoder: en forenklet titreringsmetode og en mere nøjagtig metode, hvor der korrigeres for prøvens indhold af kuldioxid. Teoretisk giver de to metoder forskelligt resultat afhængigt af prøvens beskaffenhed. Bekendtgørelse 637 angiver ikke hvilken af de to metoder, der skal anvendes, og der findes ikke information om hvilken af de to metoder, der i praksis anvendes af laboratorierne, men det er overvejende sandsynligt, at det er den "forenklede" metode. DS/EN ISO 9963-1 er sammenlignelig med den forenklede metode i DS 253. Analyse kvaliteten ved præstationsprøvninger, hvor både DS 253 og DS/EN ISO 9963-1 og -2 har været anvendt, er fuldt tilfredsstillende.

Da DS/EN ISO 9963-1 for prøver med lav alkalinitet forventes at give mere reproducerbare resultater end DS 253 anbefales, at der henvises til DS/EN ISO 9963-1 i den reviderede bekendtgørelse med hensyn til metodevalg for grundvand, drikkevand, perkolat og overfladevand, hvor der i øjeblikket er anført DS 253. En henvisning til DS/EN ISO 9963-1 er desuden en mere entydig henvisning end henvisningen til DS 253.

For overvågning af fersk overfladevand er foreskrevet anvendelse af Grans plot som beskrevet i /5/ for koncentrationer mindre end 0,5 mmol/L. Der findes ikke en EN standard, der beskriver anvendelse af Gran plot og som kan erstatte den nuværende henvisning i Bekendtgørelse 637. Henvisning til Gran plot (DMU 1 /5/) bør opretholdes.

6 Referencer

1. DS 253:1977 Vandundersøgelse. Alkalinitet. 1. udg.
2. DS/EN ISO 9963-1:1996. Vandundersøgelse. Bestemmelse af alkalinitet. Del 1: Totalalkalinitet og phenolalkalinitet. (ISO 9963-1:1994 (E) Determination of total and composite alkalinity)
3. DS/EN ISO 9963-2:1996. Vandundersøgelse. Bestemmelse af alkalinitet. Del 2: Karbonatalkalinitet. (ISO 9963-2:1994 (E) Determination of carbonate alkalinity)
4. Gran, G. 1952: Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations. Analyst 77, 661-671.
5. Teknisk Rapport nr. 21 1988 Miljøstyrelsens ferskvandslaboratorium: Vand- og sedimentanalyser i ferskvand, Særlige kemiske analyse- og beregningsmetoder.
6. Miljø- og energiministeriets bekendtgørelse 637 af 30 juni 1997. Bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.

Bilag 1

Tekniske forskelle på DS 253 og DS EN 9963-1

1. DS/EN ISO 9963-1 sætter krav om at reagensvandets skal være klasse 2 og foreskriver bestemmelse af kuldioxidindhold i vandet ved blindbestemmelse. DS 253 foreskriver, at vandet forud for anvendelse skal være befriet for kuldioxid og anviser metoder for dette.
2. Natriumkarbonat opløsning til standardisering af 0,1 M HCL skal ifølge DS 253 være friskfremstillet, hvorimod den har en holdbarhed på op til 1 måned i DS/EN ISO 9963-1.
3. Standardiseringen af saltsyren har ifølge DS/EN ISO 9963-1 en holdbarhed på 1 uge, hvorimod der ikke er anført holdbarhed af standardiseringen i DS 253.
4. DS/EN ISO 9963-1 indeholder krav om titrering med 0,02 M HCL (friskfremstillet ud fra 0,1 M HCL) ved bestemmelse af alkalinitet i området 0,4 mmol/L – 4 mmol/L. DS 253 indeholder ikke et tilsvarende krav.
5. Omslagspunkt ved pH 4,5 skal ved den visuelle bestemmelse i DS 253 foretages med metylorange som indikator (gråt til rødfarvning), mens omslaget i DS/EN ISO 9963-1 skal bestemmes med bromcresolgrønt-metylrodt som indikator (omslag grønblå til gråt).
6. Omslagspunktet ved pH 4,5 er i DS/EN ISO 9963-1 defineret som pH $4,5 \pm 0,05$, ligesom der sættes krav til pH metret. Disse krav fremgår ikke af DS 253.
7. Ifølge DS 253 skal analysen foretages senest 24 efter prøveudtagningen. For prøver med biologisk aktivitet, prøver med højt jernindhold eller højt karbonatindhold skal analysen foretages indenfor 2 timer efter prøveudtagning. DS/EN ISO 9963-1 stiller ikke krav til opbevaringstid, men anfører at prøven skal opbevares koldt, såfremt det ikke analyseres umiddelbart efter prøvetagningen.
8. DS 253 anfører, at analysen skal foretages på en prøve, der forud for analysen er tempereret til 20 – 22 °C. DS/EN ISO 9963-1 stiller ikke krav til temperering af prøven.
9. DS 253 stiller krav om anvendelse af burette med mindste inddeling på 0,05 ml og stiller ikke krav til aflæsning af pH, hvorimod DS/EN ISO 9963-1 stiller krav om mindste indstilling på 0,02 ml og krav om pH måling indenfor 0,05 pH enheder.
10. DS/EN ISO 9963-1 anfører (i modsætning til DS 253) beregningsformel for omregning af mmol/L til mg/L (omregnet til HCO_3 og CO_3).