



Titel: Vandløbskemi: prøvetagning, feltmålinger og -analyser			
Dokumenttype: Teknisk anvisning	TA. nr.: B01	Version: 1	Oprettet: 28.01.2013
Forfattere: Jens Bøgestrand, Liselotte S. Johansson (DCE, AU)	Gyldig fra: 01.01.2011		
	Sider: 19		
	Sidst ændret: 28.01.2013		
TA-henvisninger	L03. Prøvetagning af drænvand i landovervågningen: intensiv prøvetagning		

Indhold

1 Indledning	2
2 Metode	3
2.1 Tid, sted og periode	3
2.2 Udstyr	3
2.3 Procedure	3
2.3.1 Udtagning af punktprøve i vandløb	3
2.3.4 Feltmålinger	6
2.3.5 Feltanalyse af Fe ²⁺ jern	6
2.3.6 Laboratorieanalyser	7
2.4 Tjekliste	7
2.5 Vedligeholdelse af instrumenter	8
2.6 Særlige forholdsregler - faldgruber	8
3 Databehandling	9
3.1 Beregninger	9
3.2 Data og koder	9
4 Kvalitetssikring	10
4.1 Kvalitetssikring af metode	10
4.2 Kvalitetssikring af data og dataaflevering	10
5 Referencer	11
6 Bilag 12	
6.1 Bilag 1 ANALYSEVEJLEDNING Fe ²⁺ I FELTEN	12
6.2 Sikkerhedsdatablade 1: Feltbestemmelse af Fe ²⁺	16
6.3 Sikkerhedsdatablade 2: Feltbestemmelse af Fe ²⁺	17
7 Oversigt over versionsændringer	19

1 Indledning

Nærværende tekniske anvisning omhandler prøvetagning til vandkemiske analyser og tilhørende fysiske målinger (temperatur, ilt) samt feltanalyse af Fe^{2+} jern i vandløb.

Forskrifterne er i overensstemmelse med metodedatabladene fra Naturstyrelsens referencelaboratorium.

Den tekniske anvisning forudsætter at prøvetagning og analyse sker i overensstemmelse med metodedatabladene fra Naturstyrelsens referencelaboratorium og kvalitetsbekendtgørelsen (Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede pers m.v.)

Denne tekniske anvisning omfatter målinger, som er omfattet af krav om kvalitetsstyring i overensstemmelse med ISO 17025 – "Generelle krav til prøvnings- og kalibreringslaboratoriers kompetence".

2 Metode

2.1 Tid, sted og periode

Prøverne udtages gennem hele året, normalt om dagen.

2.2 Udstyr

Glas- eller PE-flasker til prøvetagning

Prøvehenter

Udstyr til kontinuert prøvetagning jf. teknisk anvisning L03

pH-måler

Temperaturmåler

Køletaske med køleelementer

Feltfiltreringsudstyr (figur 1 og 2):

- enten sprøjter (10-60 ml) og 0,45 µm sprøjtefilter med forfilter (CA-MEO 30GA celluloseacetatmembran eller anden type, der er godkendt af analyselaboratoriet)
- eller sprøjte med tilhørende filterholder, 0,45 µm filter (Advan- tec mixed cellulose ester eller anden type, der er godkendt af analyselaboratoriet, ø:47 mm), filterholder, pincet, GF/C filter ø:47 mm

Feltkolorimeter og reagenser til analyse for Fe²⁺

2.3 Procedure

2.3.1 Udtagning af punktprøve i vandløb

Udtagning af punktprøver (stikprøver) i vandløb sker med glas- eller polyethylenflasker, der umiddelbart før indsamlingen skylles grundigt i vandløbsvandet. Under prøvetagningen må det sikres, at flasken fyldes helt op, så der ikke er luft i flasken, når låget er skruet på. Flasken holdes under vandoverfladen for at undgå flydende organiske fragmenter i det strømmende vand og væk fra vandløbsbredden, hvor der kan være stillestående vand med andre koncentrationsforhold end i det strømmende tværsnit. Man skal holde flasken opstrøms det sted man står og i det hele taget være påpasselig med at undgå ophvirvlet materiale fra vandløbsbunden.

I små bække, hvor vanddybden ikke er tilstrækkelig til direkte neddykning af en flaske, kan prøven f.eks. udtages ved hjælp af en overskåret plasticflaske eller et plasticrør, f.eks. et Kajakrør, der holdes horisontalt nede i vandløbet på en sådan måde, at man undgår at få bundmateriale med. Rørets nedre ende lukkes derefter forsigtigt med en gummi-prop.

En anden metode i små vandløb er at lave en lokal indsnævring af vandløbet for at øge dybden og udtage prøven umiddelbart opstrøms for indsnævringen. Indsnævringen skal placeres opstrøms en eventuel hydrometristation for ikke at påvirke vandstanden ved denne.

Indtil analyse opbevares vandprøven mørkt, tildækket og køligt i kølekasse i felten og kølerum efter hjemkomst. M.h.t. opbevaringstid for de enkelte

analyser henvises til Referencelaboratoriets metodedatablade og afsnit 2.3.6.

Såfremt enkelte af prøverne formodes at afvige væsentligt fra det "normale", f.eks. unormalt højt/lavt fosforindhold, skal man notere det på rekvisitionen og gemme oplysningerne til senere dokumentation. En "dårlig" prøve, som man ikke er i stand til at kassere som fejlagtig, fordi der mangler oplysninger om prøvetagningsomstændigheder og behandling inden analysen, kan i sidste ende gøre datatolkningen usikker eller umulig.

2.3.2 Kontinuerlig prøvetagning ved intensiv P-transport (LOOP)

Intensiv prøvetagning udføres i overensstemmelse med teknisk anvisning L03. Ved intensiv prøvetagning i vandløb er der altid tale om egentlig prøvetagning.





Indtaget til ISCO sampleren, der udgøres af en slange med isat stålør, skal placeres hængende ned fra målebro eller andet stativ i en sådan afstand fra bunden, at opslugning af bundmateriale under prøvetagningen forhindres. Fordelen ved at anvende denne metode er, at flydende grøde m.v. kan drive forbi indtaget.

I små vandløb med lille vanddybde kan det være nødvendigt at fastspænde indtaget i en holder nedsat i vandløbsbunden. I givet fald placeres en bundplade under indtaget til at holde på bundmaterialet; afstanden fra indtag til bund skal være mindst 10 cm. En alternativ mulighed i små vandløb er lokalt at indsnævre vandløbet for at øge vanddybden som nævnt under punktprøvetagning. Slangen ud til indtaget skal hælde mod vandløbet for at undgå stillestående vand i slangen mellem prøvetagninger (for at undgå blanding af prøver, frysning mv.). Køleskabet, hvori prøvetageren (ISCO sampleren) er placeret, skal være udstyret med strømforsyning, således at temperaturen året rundt holdes på cirka 4°C. Derved undgås bl.a. driftsforstyrrelser ved temperaturer under frysepunktet. Indtagsslangen skal isoleres (isoleringsmateriale eller nedgravning) for at undgå dels frysning og dels sollys, der fremmer algevækst i slangen. Slinger i pumpehus og til indtag skal skiftes regelmæssigt, specielt i sommerperioden, hvor der hurtigt dannes belægninger af alger og bakterier, der kan ændre den kemiske sammensætning af det indtagne vand.

Forbehandling, opbevaring og transport til laboratoriet sker efter samme retningslinjer som for punktprøver.

2.3.3 Filtrering i felten

Prøver til analyse for opløst ortofosfat og opløst totalfosfor skal filtreres gennem et 0,45 µm membranfilter (eventuelt med forfilter) i forbindelse med prøvetagning

	
<p>Figur 1a. Engangssprøjte og sprøjtefilter</p>	<p>Figur 1b. Engangssprøjte med påmonteret sprøjtefilter</p>
	
<p>Figur 2a. Sprøjte, filterholder, filter, pincet, æske med filtre</p>	<p>Figur 2b. Sprøjte med påmonteret filterholder</p>

Filtrering sker ved hjælp af sprøjter og sprøjtefiltre (figur 1 og 2). Husk at sikre at vandprøven omrøres grundigt og er fuldt opblandet umiddelbart inden sprøjten fyldes. Det er desuden vigtigt, at der ikke er luftbobler mellem filteret og vandet, når prøven presses ud gennem filtret.

NB! det er vigtigt, at der ikke er luftbobler mellem filteret og vandet, og at spidsen af sprøjten ikke rører filteret, når prøven presses ud.

A. Filtrering vha. sprøjter med færdigpakket filter.

Hvis der anvendes sprøjter og sprøjtefiltre (figur 1a), suges der med sprøjten hurtigt 22 ml op. Sprøjten holdes lodret med studsens opad og eventuelle luftbobler knipses/presses forsigtigt ud af sprøjten. Filteret påmonteres (figur 1b) og der presses 2 ml prøve gennem filteret. Denne mængde vand kasseres. Resten af prøven presses gennem filteret og ned i den mærkede prøvebeholder.

B. Filtrering vha. sprøjte med filterholder og løst filter

Hvis der anvendes sprøjte med filterholder og løst filter (figur 2a), lægges filteret vha. pincetten i holderen og denne samles. Der suges hurtigt 22 ml op i sprøjten. Sprøjten holdes lodret med studsens opad og luftbobler knippes/presses forsigtigt ud af sprøjten. Holder med filter påmonteres (figur 2b) og der presses 2 ml prøve gennem filteret. Denne mængde kasseres. Derefter presses resten af prøven gennem filteret og ned i den mærkede prøvebeholder.

Hvis der er mange alger eller andet organisk eller uorganisk materiale i prøven stopper filteret hurtigt til, og det kan i disse tilfælde være en fordel at opsuge mindre prøvolumener ad gangen, eventuelt i mindre sprøjter, og skifte filter efter hver opsugning - husk altid at skylle et nyt filter igennem. Ved anvendelse af sprøjte med løst filter er det ved uklare prøver en fordel at anvende forfilter (GF/C), der lægges direkte på 0,45 µm filteret. Sprøjten skal altid tømmes helt hver gang, og der skal omrøres grundigt i den beholder hvorfra der suges før hver opsugning.

Sprøjter kan genanvendes, hvis de rengøres på samme måde som andet prøvetagningsudstyr mellem hver prøvetagning.

Ved analyse for opløst Fe²⁺ i felten filtreres prøven gennem et 0,45 µm membranfilter og analyseres umiddelbart derefter. Se afsnit 2.3.5. for detaljer.

2.3.4 Feltnmålinger

pH, øjeblikstemperatur, kontinuert temperatur og ilt måles i felten med instrumenter af professionel standard. Man skal være omhyggelig med at anvende og vedligeholde instrumenterne efter producentens anvisninger for at sikre kvaliteten af målingerne. Målenøjagtigheden skal være i overensstemmelse med kvalitetsbekendtgørelsen. Temperatur skal måles med en nøjagtighed på ± 0,2 °C eller bedre.

2.3.5 Feltanalyse af Fe²⁺ jern

Analysen bygger på en kompleks-binding mellem prøvens Fe²⁺ indhold og 2,2'-bipyridin, som danner et rødfarvet kompleks. Farvens intensitet er afhængig af koncentrationen af Fe²⁺ og måles kolorimetrisk ved 520 nm ved hjælp af et felt-kolorimeter.

Felt-kolorimetret skal varme op i mindst 10 minutter før analysen for at lyskilden opnår konstant udstråling. Analysen skal foretages hurtigst muligt efter prøvetagning. Analysen foretages på prøve filtreret gennem 0,45 µm membranfilter. Proceduren er som følger punkt for punkt:

1. Skyl filteret med ca. 20 ml prøve (vigtigt da filteret afhængig af prøvens jernindhold med fordel kan bruges til flere prøver)
2. I samme arbejdsgang fyldes nul-kuvetten nu halvt op med filtreret prøve og derefter helt op med destilleret vand (det er nu blindprøven).
3. Filtrer yderligere 25 ml prøve over i en 50 ml målekolbe

4. Tilsæt prøven 2 ml bipyridin og herefter 5 ml acetatbuffer
5. Fyld kolben op med destilleret vand
6. Nulstil apparatet på blindprøven
7. Senest 10 min. efter tilsætning af reagenser: Sæt prøven i kolorimeteret, aflæs og notér absorbans og anvendt prøvemængde
8. Hæld prøven ud og skyl kolben med destilleret vand.

OBS: Hvis absorbansen er større end 0,3, gentages proceduren med større (1/5) fortynding, således at blindprøven består af 1/5 prøve + 4/5 destilleret vand (punkt 2), og måleprøven kun tilberedes af 10 ml filtreret prøve (punkt 3).

Metodebeskrivelsen bygger på bilag 2 til Okkerrederegørelsen (1984), der indeholder vejledning i tilberedning af reagenserne bipyridin og acetatbuffer, metode til beregning af koncentrationen, og vejledning i hvordan man laver en standardkurve. Vejledningen er udarbejdet af DGU og findes på <https://naturstyrelsen.dk/naturbeskyttelse/naturprojekter/tilskudsordninger/ophoerte-tilskudsordninger/okkerbekaempelse>

2.3.6 Laboratorieanalyser

Opbevaring, forbehandling og laboratorieanalyser udføres i overensstemmelse med referencelaboratoriets metodedatablade og med en kvalitet som lever op til Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger. Desuden er nedenstående to retningslinier gældende:

- Analysen for BI5 kan eventuelt udføres som BI2+5, hvilket vil sige at prøverne opbevares først 2 døgn ved højst 4 °C, og derpå 5 døgn ved 20 °C.
- Prøven til analyse for suspenderet stof og glødetab må højst henstå 24 timer ved højst 4 °C inden analyse.

2.4 Tjekliste

- Anskaf forbehandlede glasflasker/polyethylenflasker fra analyselaboratoriet
- Bestil afhentning/transport af prøver til analyselaboratoriet
- Pak bil med det nødvendige udstyr (prøveflasker, kølekasser med fryseelementer)
- Indsaml de nødvendige prøver
- Sørg for omhyggelig mærkning af prøverne – herunder hvilke flasker der skal analyseres for hvad
- Hjemtransport af prøverne skal ske i nedkølet tilstand
- Noter særlige forhold omkring prøvetagningen eller i forbindelse med opbevaring/transport, og sørg for at disse oplysninger følger prøven til analyselaboratoriet
- Kontroller nøje de modtagne resultater fra analyselaboratoriet
- Indberet data til fagsystemerne og gennemfør kvalitetssikring i ODa.

2.5 Vedligeholdelse af instrumenter

Elektronisk udstyr skal opbevares, vedligeholdes og kalibreres efter producentens anvisninger. Kalibrering af måleudstyr skal ske indenfor det forventede måleinterval.

Krav til holdbarhed af væsker til vedligeholdelse af elektroder, buffere til kalibrering af udstyr samt elektrodens holdbarhed skal overholdes.

Til hvert stykke apparatur, der bruges til feltmålinger, skal der forefindes en logbog. I denne skal det anføres, hvornår der er udført kalibrering af udstyret, dato for serviceeftersyn eller reparationer, hvis der opdages uregelmæssigheder ved apparaturet eller andet, der kan have indflydelse på kvaliteten af dets målinger.

Vedligehold af udstyr til kontinuerlig prøvetagning sker i overensstemmelse med retningslinierne i L03.

2.6 Særlige forholdsregler - faldgruber

Undgå at få sediment og andre fremmedelementer med i vandprøven.

3 Databehandling

3.1 Beregninger

Der forudsættes ingen beregninger – undtagen i forbindelse med feltmålinger for Fe^{2+} .

3.2 Data og koder

Analyseresultaterne indlægges i STOQ med nedenstående standarder.

Variabel	STOQ kode	Fraktion	Enhed	STOQ Enhedskode
Ilt, kontinuert feltmåling	251		mg/l	1
Temperatur, kont. feltmåling	9902		Grader C	29
Temperatur, feltmåling	9902		Grader C	29
pH, feltmåling	41		pH	3
Total N	1211	Total	mg/l	1
Nitrat- og nitrit-N	1191	Opløst	mg/l	1
Ammoniak- og Ammonium-N	1012	Opløst	mg/l	1
Total P	1376	Total	mg/l	1
Total P, filtreret	10031	Opløst	mg/l	1
Orto-P	1302	Opløst	mg/l	1
BI5	501	Total	mg/l	1
Suspenderet stof	91	Total	mg/l	1
Glødetab	147	Total	mg/l	1
Alkalinitet	291	Total	mmol/l	9
Total Fe	2041	Total	mg/l	1
Opløst Fe^{2+}	2043	Opløst	mg/l	1

4 Kvalitetssikring

4.1 Kvalitetssikring af metode

Den tekniske anvisning skal følges ligesom retningslinjer fra udstyrets producenter og analyselaboratorier.

4.2 Kvalitetssikring af data og dataaflevering

Data kvalitetssikres med faciliteterne i ODa.

Status for dataindlæggelse og kvalitetssikring skal kontrolleres med faciliteterne i ODa.

5 Referencer

Okkerredegørelsen. Redegørelse om den tre-årige forsøgsordning til nedbringelse af okkergener i vandløb. Udarbejdet af styringsgruppen for Forsøgsordningen. Miljøstyrelsen, maj 1984.

BEK nr 900 af 17/08/2011: Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger. <https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=138231>

6 Bilag

6.1 Bilag 1 ANALYSEVEJLEDNING Fe²⁺ I FELTEN

PRINCIP

Analysen bygger på en kompleks-binding mellem prøvens Fe²⁺-indhold og 2, 2'-bipyridin, hvorved der dannes et rødfarvet kompleks. Denne farve er afhængig af koncentrationen af Fe²⁺ og dannes ved et pH fra ca. 3 til 10. Farvens intensitet måles colorimetrisk ved 520 nm.

Referencer:

Rainwater & Thatcher, 1960: Methods for collection and analysis of water samples, Washington, U.S. Govt. Print. Off. pp 183-187

Heaney & Davison 1977: The determination of ferrous iron in natural waters with 2,2'-bipyridyl, Limnol. Oceanogr. 22 pp 753-760.

PRØVEUDTAGNING OG PRØVEFORBEREDELSE

Prøven udtages med en egnet prøvetager, der kan bestå af en simpel plastflaske (evt. monteret på en stang), et repræsentativt sted i vandløbet (rimelig strøm, ikke spildevandsudløb eller dræn umiddelbart opstrøms). Prøven filtreres hurtigst muligt gennem et 0.45 µm membranfilter (evt. med glasfiber forfilter). Filtrerpatronen fyldes helt, de første ca. 50 ml smides væk, og resten af prøven opsamles. Når hele prøven er filtreret, foretages hurtigst muligt og senest 10 min. efter filtreringen selve analysen. Er den filtrerede prøve ikke helt farveløs, kompenseres for egenfarve (se Fejlkilder, a).

ANALYSE

En delmængde af den filtrerede prøve overføres til en 40 ml målekolbe. Denne delmængde må højst indeholde 125 mg Fe²⁺ (se Fortynding). Der anvendes ved lave Fe²⁺-koncentrationer maksimalt 25 ml prøve. Til delmængden tilsættes først 2 ml bipyridin-reagens, derefter 5 ml acetatbuffer. Kolben fyldes med destilleret vand til mærket og omrystes. Absorbansen måles på kolorimeter (se Kolorimeter) senest 10 min. efter reagenstilsætning, idet der noteres antal ml prøve i 50 ml og absorbans aflæst med 3 decimaler (sidste decimal skønnes, evt. angives kun 0 eller 5).

UDREGNING

Prøvens indhold af Fe²⁺ udregnes ud fra:

$$\text{Ppm Fe}^{2+} = \text{fortynding} \times \text{faktor} \times \text{absorbans.}$$

$$\text{Fortynding} = \frac{50}{\text{anvendt prøvemængde i ml}}, \text{ mindste fortynding er således}$$

2 x (nemlig 25 ml prøve i 50 ml).

Faktoren er normalt 6,7 (se Standardkurve).

APPARATUR

Til analysen skal benyttes: prøvetager, trykfiltreringsapparat med 45 μm filtre, 50 ml målekolber, pipetter, reagenser, destilleret vand, kolorimeter med 520 nm filter og 1 cm plastkuvetter.

KOLORIMETER

Til analysen anvendes et Corning 252 Colorimeter forsynet med holder til 1 cm plastkuvetter og med 520 nm filter. Kolorimeteret tilsluttes en akkumulator, + og - 12 volt, eller $V\sim$. Ved brug i bil kontrolleres, om start af blæser, vinduesvisker etc. påvirker kolorimeterets udslag, i så fald slukkes for disse apparater under analysen. Inden brug skal colorimeteret varme op i 15 min. En kuvette fyldes med destilleret vand og instrumentets viser stilles på 0 på den øverste skala ved hjælp af 'Set blank'-knapperne. Kuvetterne håndteres således, at de klare sider ikke berøres, og inden isætningen (med den matte eller riflede side mod skalaen) kontrolleres, at der ikke er luftbobler, snavs, ridser el. lign. Prøven hældes i kuvette, denne kontrolleres som ovenfor, og absorbansen aflæses på den øverste skala. Bemærk inddelingerne på skalaen: 0 - 0,1 - 0,2 - 0,3 osv. Der aflæses med 3 decimaler, idet den sidste skønnes eller angives som 0 eller 5. For eksempel angives absorbansen som: 0,247. Analyseres flere prøver, kontrolleres 0-indstillingen jævnligt med destilleret vand i kuvetten. Hvis kuvetteholderen rammes af sollys eller andet kraftigt lys, anbringes en afskærmning over kuvetteholderen.

FORTYNDING

Absorbansen af prøverne er lineært afhængig af Fe^{2+} -koncentrationen op til en absorbans på ca. 0,7, men da skalaen er logaritmisk, falder aflæsningsnøjagtigheden med stigende absorbans. Derfor skal prøverne evt. fortyndes, således at absorbansen er under 0,3 (svarende til en prøve med ca. 2 ppm Fe^{2+}). Fortyndingen udføres med pipetter i målekolber (ved store fortyndinger evt. ad flere gange, afhængig af pipettetype).

50

Fortyndingen opgives som: $\frac{\text{antal ml prøve}}{50}$

FEJLKILDER

Hvis den filtrerede prøve har en egenfarve, som absorberer lys ved 520 nm, vil aflæsningen blive for høj. Er den filtrerede prøve ikke helt farveløs, måles absorbansen af prøven direkte i colorimeteret. Såfremt der er udslag, kompenseres for prøvens egenfarve ved at måle absorbansen ($A_{\text{prøve}}$) af prøven uden bipyridin, men fortyndet, svarende til prøven med reagenser. Idet absorbansen af prøve med reagenser betegnes $A_{\text{reagenser}}$ bliver udregningen:

$$\text{ppm Fe}^{2+} = \text{fortynding} \times \text{faktor} \times (A_{\text{reagenser}} - A_{\text{prøve}})$$

Evt. kan den fortyndede prøve uden bipyridin benyttes til 0-indstilling i stedet for destilleret vand, hvorefter prøve + reagenser måles som sædvanligt. At denne metode er anvendt bør noteres.

Fe^{2+} kan ved højt pH hurtigt oxideres til Fe^{3+} , hvilket vil medføre for lave værdier. Denne oxidation sker fra prøveudtagning til reagenstilsætning, hvorfor denne tid må holdes minimalt.

Der kan i den filtrerede prøve være kompleksbundet Fe^{3+} (uorganisk eller organisk), som efter reagenstilsætning kan reduceres til Fe^{2+} og dermed give for høje værdier. Derfor må tiden fra reagenstilsætning til analyse højst være 10 min.

STANDARDKURVE

I litteraturen angives Fe^{2+} -bipyridin komplekset at have en molær extinktionskoefficient på $8,377 \times 10^3$, hvilket med en 1 cm kuvette giver en faktor på 6,7. Af hensyn til usikkerhed i kuvettelængde, reagenssammensætning mv. bør der lejlighedsvis eller ved mistanke om fejl (gamle reagenser, ny kuvettetype, svingende resultater mv.) laves en standardkurve. Absorbanserne for standarder på 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 og 4,0 ppm Fe^{2+} aflæses med destilleret vand som reference, og en kurve tegnes af absorbansen som funktion af koncentrationen. Denne kurve skal være retlinet op til 3 ppm Fe^{2+} . Faktoren til brug ved omregning fra absorbans til ppm Fe^{2+} kan fx beregnes ud fra kurven som:

$$3$$

Faktor = $\frac{\text{absorbans for standard 3 ppm}}{3}$

Ved udregning benyttes den fundne faktor afrundet til en decimal. Faktoren bør ligge mellem 6,5 og 6,8, ellers laves ny standardkurve.

Til standardkurven benyttes en 1000 ppm Fe^{3+} -stamopløsning, da Fe^{2+} -standarder ikke er holdbare. Eksempelvis kan kurven laves: 5,0 ml 1000 ppm Fe^{3+} -stamopløsning afpipetteres i en 50 ml målekolbe, som fyldes til mærket med destilleret vand og omrystes. Af denne standard, som er 100 ppm, afpipetteres 10,0 ml i en 100 ml målekolbe, som fyldes til mærket med destilleret vand og omrystes. Af denne 10 ppm Fe^{3+} -standard afpipetteres i en række 50 ml målekolber:

2,5 ml – 5,0 ml – 10,0 ml – 15,0 ml og 20,0 ml.

Kolberne tilsættes 3 ml bipyridin, 5 ml hydroxylaminreagens og fyldes ca. halvt op med destilleret vand. Kolberne henstår i ½ time, hvorved hydroxylaminreagentet reducerer Fe^{3+} til Fe^{2+} . Der sker undertiden ingen farveudvikling på dette tidspunkt, da pH er lavt. Efter henstand tilsættes kolberne 5 ml acetatbuffer, fyldes til mærket med destilleret vand og omrystes. Disse standarder er da 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 og 4,0 ppm som Fe^{2+} .

REAGENSER

Bipyridin, 0,2 %: 1,0 g 2,2'-bipyridin (fx Merck 3098) opløses i 500 ml destilleret vand. Dette reagens er holdbart mindst 2 måneder.

Acetatbuffer, 35% : 580 g natriumacetat, $3\text{H}_2\text{O}$ (fx Merck 6267) opløses i 1000 ml destilleret vand og justeres til pH 5,6 med konc. saltsyre p.a. Dette reagens er holdbart.

Hydroxylaminreagens til standardkurve: 100 g hydroxylaminchlorid (fx Merck 4619) opløses i ca. 500 ml destilleret vand, der tilsættes forsigtigt 40 ml konc. saltsyre p.a. og fortyndes til 1000 ml. Dette reagens er holdbart mindst 2 måneder.

1000 ppm Fe^{3+} -stamopløsning: Der kan fx benyttes BDH Ferrinitrat 1000 ppm til AAS.

Destilleret vand: Til alle reagensfremstillinger og til evt. prøvefortyndinger benyttes destilleret vand. Ion-byttet vand kan evt. bruges, i så fald må en Fe^{2+} -bestemmelse på dette vand ikke give noget udslag på colorimeteret. Der gøres opmærksom på, at hydroxylaminreagenset må betegnes som sundhedsskadeligt, hvorimod bipyridinreagenset ikke er i nogen fareklasse på grund af den lave koncentration i det færdige reagens.

6.2 Sikkerhedsdatablad 1: Feltbestemmelse af Fe²⁺

Klassificering af reagens 1

Reagens 1	
Stof	Vægt %
2,2' - Bipyridin	0,2 %
Akut tox, kat 3, oral	
Akut tox, kat 3, dermal	
Vand	99,8 %
Ikke klassificeret	

Akut toksicitet:

ATE-værdier for Bipyridin for oral eksponering og hudeksponering er givet i leverandørens sikkerhedsdatablad, sektion 11.

ATE, oral = 100 mg/kg

ATE, dermal = 625 mg/kg (laveste værdi bruges)

Formlen i bilag I, nr. 3.1.3.6.1

$$\frac{100}{ATE_{mix}} = \frac{0,2}{100} \rightarrow ATE_{mix} = 50.000$$

Opslag i tabel 3.1.1. viser, at blandingen ikke er klassificeret for akut toksicitet, oral.

$$\frac{100}{ATE_{mix}} = \frac{0,2}{625} \rightarrow ATE_{mix} = 312.500$$

Opslag i tabel 3.1.1. viser, at blandingen ikke er klassificeret for akut toksicitet, dermal.

Mærkning af reagens 1

Der er ikke krav om faremærkning af reagens 1.

Udarbejdet af:

Birgit Gotthardsen Jacobsen

Laborant, Odense Vand

21. jan 2011

6.3 Sikkerhedsdatablad 2: Feltbestemmelse af Fe²⁺ Klassificering af reagens 2

Reagens 2		
Stof	Vægt %	Bemærkning
Hydroxylammoniumchlorid	10 %	
Akut tox, kat 4, oral		
Akut tox, kat 4, dermal		
Hud irrit., kat 2		
Øjenirrit.; kat. 2		
Carc, kat. 2		
Hud sens., kat. 1		
STOT, gentagen, kat. 2		
Vandmiljø, akut, kat. 1		
Metalætsende, kat. 1		
Saltsyre		
Hudætsende, kat. 1B		
STOT, enkelt, kat. 3		
Vand	86 %	
Ikke klassificeret		

Akut toxicitet

ATE-værdier for Hydroxyammoniumchlorid for oral eksponering givet i leverandørens sikkerhedsdatablad, sektion 11. Konverteret ATE, dermal findes i tabel 3.1.2

ATE, oral = 141 mg/kg

ATE, dermal = 1100 mg/kg

Formlen i bilag I, nr. 3.1.3.6.1

$$\frac{100}{ATE_{mix}} = \frac{10}{141} \rightarrow ATE_{mix} = 1.410$$

Opslag i tabel 3.1.1. viser, at blandingen er klassificeret for akut toksicitet, kat. 4, oral.

Da dermal og oral eksponering er additive, anbefales det, at blandingen klassificeres for begge effekter.

For de øvrige sundhedseffekter er mængden af indholdsstoffer over klassificeringsgrænserne

Der kan ikke umiddelbart tages stilling til klassificering for miljøfare, da dette kræver kendskab til M-faktoren for Hydroxylammoniumchlorid. M-faktoren er ikke angivet i leverandørens sikkerhedsdatablad.

For at afgøre, om der skal klassificeres for metalætsende, er det nødvendigt at teste reagens 2.


Samlet klassificering for reagens 2:

Akut tox, kat 4, oral
 Akut tox, kat 4, dermal
 Hud irrit., kat 2
 Øjenirrit.; kat. 2
 Carc, kat. 2
 Hud sens., kat. 1
 STOT, gentagen, kat. 2

Vandmiljø, akut – Kan ikke afgøres ud fra tilgængelige data

Metalætsende – kan ikke afgøres ud fra tilgængelige data

Mærkning af reagens 2

Reagens 2	
 FARE	Indeholder: Hydroxylammoniumchlorid
Farlig ved indtagelse Farlig ved hudkontakt Forårsager alvorlig øjenirritation. Forårsager hudirritation. Mistænkt for at fremkalde kræft. Kan forårsage allergisk hudreaktion. Kan forårsage organskader ved længerevarende eller gentagen eksposering.	

Udarbejdet af:
 Birgit Gotthardsen Jacobsen
 Laborant, Odense Vand
 21. jan. 2011

7 Oversigt over versionsændringer

Version	Dato	Emne:	Ændring: