

Untersuchung zur Vergleichbarkeit der Reagenzsysteme (Powder Pack / Pillow) für freies und gesamtes Chlor von Lovibond und Hach*

Inhaltsverzeichnis	Seite
Einleitung und Zielsetzung	1
Verwendete Methoden, Reagenzien und Geräte	1
Teil I Kalibrierungen mit Kaliumjodat	3
I.1 Ergebnisse mit Reagenzien von Lovibond	3
I.2 Ergebnisse mit Reagenzien von HACH	4
I.3 Graphische Darstellung der Ergebnisse	6
Teil II Präzisionsmessungen	7
Teil III Kalibrierungen mit Kaliumpermanganat	8
Literaturangaben	10
Anhang	11

Einleitung und Zielsetzung

Bei schwach sauren pH-Werten (pH 6,2 – 6,5) wird N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin (DPD) durch freies Chlor unter Bildung eines roten Farbstoffs oxidiert. In Anwesenheit von Iodid-Ionen bildet zusätzlich gebundenes Chlor diesen Farbkomplex (Gesamtchlor-Bestimmung).

Die Messung der Chlorkonzentration erfolgt durch visuellen Farbvergleich oder durch Photometrie (Kolorimetrie).

Die vorliegende Untersuchung hatte zum Ziel, die Pulverreagenzien der Firma HACH mit denen der Firma Tintometer GmbH (Produktname Lovibond®) zu vergleichen und nachzuweisen, dass die Powder Packs der Firma Lovibond

- VARIO CHLORINE FREE - DPD
- VARIO CHLORINE TOTAL - DPD

mit den Powder Pillows der Firma HACH übereinstimmen und in Verbindung mit HACH-Photometern vergleichbare Messergebnisse erhalten werden. Die Untersuchung erfolgte im Auftrag von Tintometer GmbH.

* HACH ist ein eingetragenes Warenzeichen der HACH Company, Loveland, Colorado, USA.

Verwendete Methoden, Reagenzien und Geräte

1. Methoden

1.1 Messungen nach EN ISO 7393

Diese wurden nach EN ISO 7393-2 [1] durchgeführt. Abweichend zur genannten Norm wurde allen verdünnten Standards auf 100 ml 0,3 ml einer 10%-igen Lösung von KJ in Wasser zugesetzt¹.

1.2 Messungen mit Pulverreagenzien

Es wurde nach der Originalvorschrift der Hersteller gearbeitet.

1.3 Messungen mit Kaliumpermanganat

Es wurde analog EN ISO 7393-2 gearbeitet. Der Kaliumjodat-Standard wurde durch Kaliumpermanganat-Standards ersetzt. Zu allen verdünnten Standards wurde ebenfalls auf 100 ml 0,3 ml einer 10%-igen Lösung von KJ in Wasser zugesetzt¹.

2. Reagenzien

2.1 Kaliumjodat-Standardlösung

Diese Lösung wurde durch Einwaage von 1,006 g Kaliumjodat (p.a. Merck) in einen Liter Wasser hergestellt.

2.2 Kaliumpermanganat-Standardlösung

Diese Lösung wurde durch Verdünnung einer Standardlösung (Titrisol, Merck) hergestellt.

2.3 DPD wurde von Aldrich bezogen

2.4 Alle weiteren Reagenzien wurden von der Firma Merck (p.a.) eingesetzt.

2.5 Pulverreagenzien

2.5.1 Freies Chlor

	<u>Chargen-Nr.</u>
Lovibond	204B
Hach	A2256

2.5.2 Gesamtchlor

Lovibond	203A
Hach	B2242

2.6 Zur Herstellung der Lösungen wurde destilliertes Wasser ohne weitere Behandlung verwendet.

3. Geräte

1. Spektralphotometer

Es wurde das Spektralphotometer „PERKIN-ELMER, Lambda 2, UV/VIS Spektralphotometer“ eingesetzt; Wellenlänge 510 nm; Quarzküvette 1 cm.

Hach-Photometer „DR/890 Colorimeter“ mit Hach Rundküvetten.

¹ Insbesondere bei den hoch verdünnten Standardlösungen war die Konzentration von KJ nicht ausreichend.

I Kalibrierungen mit Kaliumjodat

Die Überprüfung der Kalibrierungen erfolgte mit den Pulverreagenzien von Lovibond und von Hach für freies und gesamtes Chlor. Als Standards wurden Kaliumjodatlösungen nach EN ISO 7393-2: 2000 verwendet. Die Messungen wurden mit einem Spektralphotometer von Perkin Elmer (1 cm Quarzküvette) durchgeführt. Zum Vergleich wurde die Kalibrierung auch mit der Methode nach EN ISO 7393-2: 2000 durchgeführt.

I.1 Meßergebnisse mit den Reagenzien von Lovibond und deren statistische Bewertung.

Tabelle 1 Kalibrierung mit Lovibond-Reagenzien

verwendetes Photometer	Spektralphotometer		
	Kaliumjodat	EN ISO 7393-2	Lovibond, freies Chlor
mg/l	Extinktion		
0,00	0,000	0,004	0,007
0,025	0,006	0,010	0,012
0,05	0,012	0,016	0,020
0,10	0,025	0,032	0,034
0,15	0,039	0,046	0,051
0,20	0,050	0,061	0,066
0,25	0,063	0,077	0,079
0,30	0,076	0,091	0,095
0,35	0,089	0,105	0,109
0,40	0,101	0,117	0,124
0,45	0,115	0,133	0,137
0,50	0,127	0,151	0,152
0,75	0,187	0,219	0,226
1,00	0,246	0,287	0,301
1,25	0,302	0,367	0,366
1,50	0,359	0,429	0,435
1,75	-	0,497	0,490
2,00	0,452	0,548	0,564

Quadratische Regression			
n (c)	-0,020	-0,014	-0,014
m (b)	0,268	0,305	0,306
b (a)	-0,002	0,001	0,004
Sy	0,001	0,004	0,003
Sxo	0,006	0,012	0,010
Vxo (%)	1,1	2,0	1,6

lineare Regression			
Achsenabschnitt	0,006	0,006	0,010
Steigung	0,232	0,279	0,280
Sy	0,007	0,006	0,005
Sxo	0,029	0,021	0,019
Vxo (%)	5,3	3,3	3,0

signifikant beste Anpassung	quadr.	quadr.	quadr.
-----------------------------	--------	--------	--------

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (aus Konzentrationen bis 0,4 mg/l berechnet)			
NG	0,007	0,01	0,01
BG	0,023	0,04	0,04
VB (BG unten)	0,02	0,03	0,03
VB (BG oben)	0,04	0,08	0,07

I.2 Meßergebnisse mit den Reagenzien von Hach und deren statistische Bewertung.

Tabelle 2 Kalibrierung mit Hach-Reagenzien

verwendetes Photometer	Spektralphotometer	
	Hach, freies Chlor	Hach, Gesamtchlor
Kaliumjodat	Extinktion	
mg/l		
0,00	0,001	0,003
0,025	0,006	0,010
0,05	0,014	0,016
0,10	0,029	0,032
0,15	0,044	0,049
0,20	0,059	0,064
0,25	0,074	0,079
0,30	0,090	0,094
0,35	0,105	0,109
0,40	0,119	0,124
0,45	0,131	0,140
0,50	0,147	0,153
0,75	0,219	0,231
1,00	0,292	0,300
1,25	0,360	0,372
1,50	0,424	0,440
1,75	0,496	0,508
2,00	0,554	0,578

Quadratische Regression		
n (c)	-0,013	-0,011
m (b)	0,304	0,310
b (a)	-0,0010	0,0021
Sy	0,002	0,001
Sxo	0,006	0,004
Vxo (%)	1,0	0,7

Lineare Regression		
Achsenabschnitt	0,004	0,007
Steigung	0,281	0,289
Sy	0,004	0,0039
Sxo	0,016	0,014
Vxo (%)	2,6	2,2

signifikant beste Anpassung	quadr.	quadr.
--------------------------------	--------	--------

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (aus Konzentrationen bis 0,4 mg/l berechnet)		
NG	0,01	0,01
BG	0,03	0,03
VB (BG unten)	0,02	0,02
VB (BG oben)	0,05	0,05

Bewertung:

1. Regression

Bei allen Kalibrierungen ergibt die quadratische Regression die signifikant beste Anpassung.

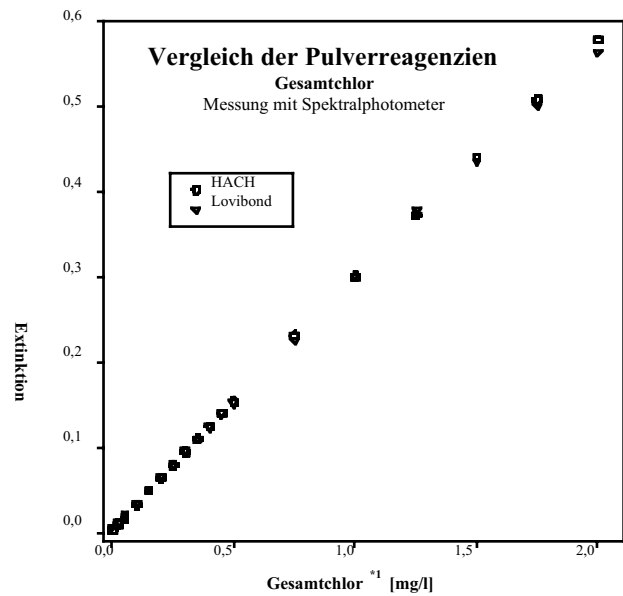
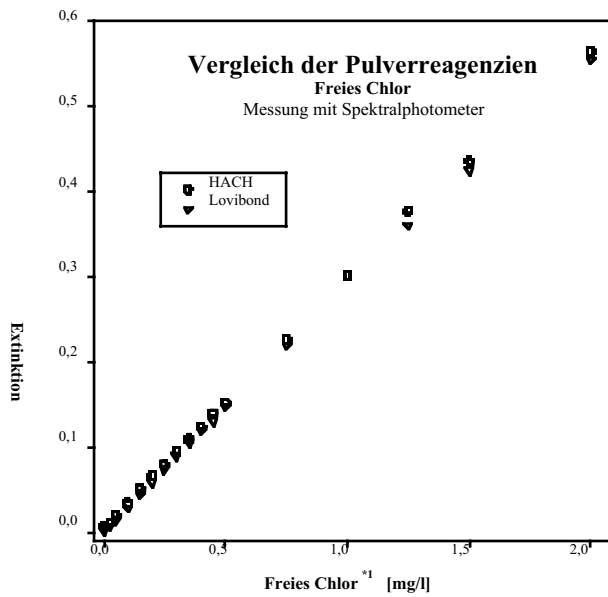
Die Streuungen um die berechneten Kurven (quadratische Regression) werden durch die Verfahrensstandardabweichungen V_{X0} beschrieben [3]. Diese sind niedrig und liegen zwischen 0,7% und 2,0%.

2. Nachweiß- und Bestimmungsgrenzen

Die Nachweiß- und Bestimmungsgrenzen wurden nach DIN 32645: 1994 [2] ermittelt. Zur Berechnung wurden nur die Meßwerte bis 0,40 mg/l herangezogen, um die Bedingungen der Linearität sowie der Varianzhomogenität sicherzustellen. Die Bestimmungsgrenze BG liegt zwischen 0,023 mg/l und 0,04 mg/l. Signifikante Unterschiede zwischen der EN ISO 7393 und den beiden Pulverreagenzien wurden nicht beobachtet, da sich die Vertrauensbereiche überschneiden.

I.3 Graphische Darstellung der Ergebnisse Vergleich der Reagenzien Lovibond und Hach

In den folgenden beiden Graphiken sind die Ergebnisse der Messungen mit dem Spektralphotometer für gesamtes und für freies Chlor dargestellt.



II Präzisionsmessungen

Tabelle 3 Mittelwert t-Test (Pulverreagenzien für freies Chlor)
Messung mit Spektralphotometer

Reagenz	EN ISO 7393-2	Lovibond	Hach	Lovibond	Hach	Lovibond	Hach	EN ISO 7393-2	Lovibond	Hach
Konzentr.	0,25 mg/l			1,00 mg/l		2,00 mg/l		1,50 mg/l		
	0,063	0,071	0,072	0,288	0,294	0,560	0,565	0,354	0,439	0,435
	0,064	0,071	0,075	0,288	0,291	0,561	0,560	0,358	0,437	0,432
	0,064	0,074	0,074	0,288	0,296	0,565	0,571	0,357	0,435	0,432
	0,064	0,073	0,074					0,357	0,434	0,432
	0,064	0,073	0,074					0,355	0,433	0,429
	0,063	0,073	0,075					0,354	0,436	0,432
	0,064	0,071	0,074					0,354	0,432	0,429
	0,063	0,071	0,073					0,353	0,432	0,429
	0,064	0,071	0,073					0,356	0,433	0,432
	0,063	0,071	0,073					0,358	0,433	0,435
MW	0,064	0,072	0,074	0,288	0,294	0,562	0,565	0,356	0,434	0,432
Stabw	0,0005	0,0012	0,0009	0,0000	0,0025	0,0026	0,0055	0,0018	0,0023	0,0023
VK %	0,81	1,67	1,29	0,00	0,86	0,47	0,97	0,52	0,53	0,52
Varianz	0,0000003	0,0000014	0,0000009	0	0,0000063	0,0000070	0,0000303	0,0000034	0,0000054	0,0000051
Anzahl	10	10	10	3	3	3	3	10	10	10

Varianzen F-Test					
<i>F</i> (EN-Lov.)	5,37				1,59
Bewertung	Sign. Unterschied				Kein sign. Unterschied
<i>F</i> (EN-Hach)			3,37		1,48
Bewertung	Kein sign.		Unterschied		Kein sign. Unterschied
<i>F</i> (Lov.-Hach)			1,59		1,08
Bewertung			Kein sign. Unterschied		Kein sign. Unterschied
<i>F</i> (99%; <i>f</i> ₁ , <i>f</i> ₂)	5,35				5,35

Mittelwert t-Test					
<i>PG</i>		3,73	3,90	0,95	2,53
T (99%)		2,88	4,60	4,60	2,88
Bewertung		Sign. Unterschied	Kein sign. Unterschied	Kein sign. Unterschied	Kein sign. Unterschied

Bewertung des Varianzen F-Tests:

Aus den Präzisionsmessungen wurde die Vergleichbarkeit der Streuungen der Extinktionen mittels F-Test geprüft. Verglichen wurden jeweils die Streuungen nach der Methode EN ISO 7393 mit den Methoden Lovibond und Hach. Bei den Konzentrationen 1 mg/l und 2 mg/l ist der F-Test nicht sinnvoll, da die Anzahl der Messungen zu gering ist. Der Test wird dadurch zu unempfindlich.

Die Variationskoeffizienten sind bei allen Verfahren sehr niedrig und liegen beim Standard 0,25 mg/l zwischen 0,81% und 1,67%, bzw. beim Standard 1,50 mg/l zwischen 0,52% und 0,53%. Der Varianzen F-Test ergibt beim Standard 0,25 mg/l bei zwei Vergleichen und beim Standard 1,50 mg/l bei allen drei Vergleichen keinen statistisch signifikanten Unterschied. Lediglich beim Standard 0,25 mg/l ergibt der Vergleich zwischen EN ISO 7393 und Lovibond einen signifikanten Unterschied der Streuungen. Der festgestellte Unterschied ist jedoch sehr gering ($F=5,37$; Prüfwert= $5,35$). Der Variationskoeffizient beträgt bei der EN ISO 7393 $VK=0,81\%$, bei Hach 1,29% und bei Lovibond $VK=1,67\%$. Diese geringen Unterschiede sind ohne praktische Bedeutung².

Bewertung des Mittelwert t-Tests:

Die Ergebnisse der Extinktionsmessungen nach EN ISO 7393 können nicht mit denen von Lovibond bzw. von Hach verglichen werden, da andere Konzentrationsverhältnisse vorliegen, die zu unterschiedlichen Extinktionen führen müssen.

Beim Vergleich der Mittelwerte der Extinktionen von Lovibond und Hach wird bei der Konzentration von 0,25 mg/l freies Chlor ein statistisch signifikanter Unterschied festgestellt. Allerdings ist die Differenz sehr gering (Lovibond=0,072 und Hach=0,074) und somit ohne praktische Bedeutung. Bei allen anderen Konzentrationen wurden keine statistisch signifikanten Unterschiede festgestellt.

III Kalibrierung mit Kaliumpermanganat

III.1 Vergleich der Kalibrierungen mit Kaliumjodat und Kaliumpermanganat analog EN ISO 7393-2: 2000

Die Messungen mit Kaliumjodat wurden nach EN ISO 7393-2: 2000 durchgeführt. Danach wurden entsprechende Standards mit Kaliumpermanganat eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

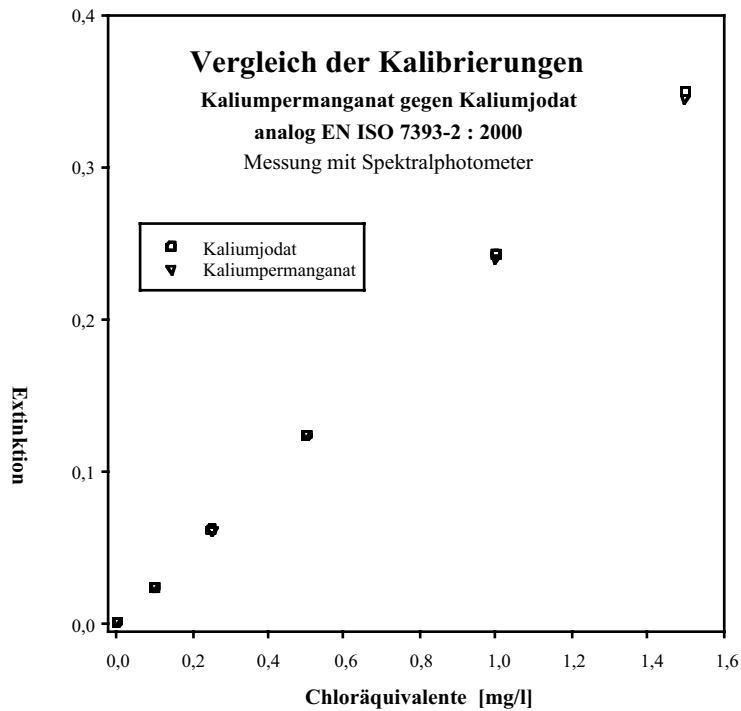
Tabelle 4: Meßergebnisse mit Kaliumjodat und Kaliumpermanganat Analog EN ISO 7393-2: 2000

Standard	KJO ₃	KMnO ₄
mg/l	Extinktion	
0,00	0,001	0,001
0,10	0,024	0,024
0,25	0,062	0,061
0,50	0,124	0,124
1,00	0,243	0,240
1,50	0,350	0,346

² Dies wird auch deutlich, wenn aus den gemessenen Streuungen die Messunsicherheit berechnet wird: EN ISO 7393 (0,25 ± 0,004); Hach (0,25 ± 0,006) und Lovibond (0,25 ± 0,008) mg/l (VB 95% oder k=2).

Bewertung

Die Regressionsrechnung ergibt einen Achsenabschnitt von 0,0003 und eine Steigung von 0,988. Bei völliger Übereinstimmung der gemessenen Extinktionen würden die Werte 0 und 1 betragen. Die Kalibrierungen mit Kaliumjodat und mit Kaliumpermanganat sind somit in der Praxis gleichwertig.



Graphische Darstellung der Ergebnisse

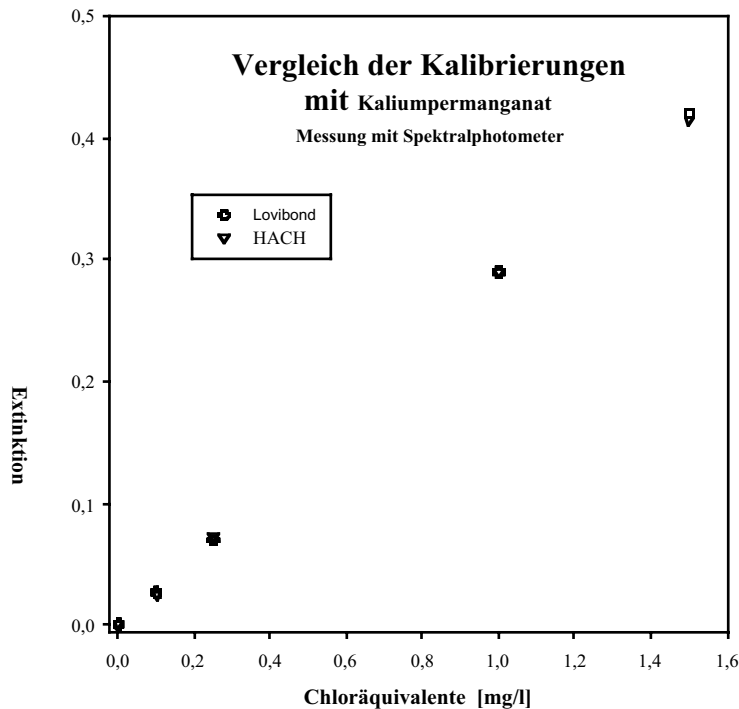
III.2 Vergleich der Kalibrierungen mit Kaliumpermanganat bei Verwendung der Reagenzien für freies Chlor von Lovibond und von Hach.

Es wurden die Extinktionen für freies Chlor bei Verwendung von Kaliumpermanganatstandards bestimmt.

Tabelle 5: Kalibrierung mit Kaliumpermanganat

Standard	Freies Chlor	
	Lovibond	Hach
mg/l	Extinktion	
0,00	0,001	0,001
0,10	0,027	0,026
0,25	0,070	0,073
1,00	0,290	0,290
1,50	0,420	0,415

Graphische Darstellung der Ergebnisse



Bewertung

Die Regressionsrechnung ergibt einen Achsenabschnitt von 0,0011 und eine Steigung von 0,990. Bei völliger Übereinstimmung der gemessenen Extinktionen würden die Werte 0 und 1 betragen. Die Kalibrierungen mit Kaliumpermanganat sind bei beiden Pulverreagenzien gleichwertig.

Literaturangaben

- [1] EN ISO 7393-2 : 2000; „Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor“; 2000-04
- [2] DIN 32 645; „Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze“; Mai 1986
- [3] E DIN 38402-71; „Gleichwertigkeit von zwei Analysenverfahren aufgrund des Vergleiches von Analyseergebnissen und deren statistischer Auswertung; Vorgehensweise für quantitative Merkmale mit kontinuierlichem Wertespektrum (A 71)“; 2001-10

INSTITUT FRESENIUS AG

Dr. Wolfgang Adolph

Dr. Udo Krischke

Anhang

Messungen mit dem Photometer von Hach und Prüfung der Austauschbarkeit der Reagenzien von Lovibond und Hach.

Bewertung

In der Praxis sind die beiden geprüften Pulverreagenzien bei der Messung mit dem Photometer von Hach vergleichbar. Bei völliger Übereinstimmung würden die Meßpunkte exakt auf der gestrichelten Linie liegen.

Graphische Darstellung

