

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser  
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH



# Vergleichsstudie – Bestimmung von Gesamtchlor mit „DPD No.3 Evo“

11. April 2022

**Auftraggeber: Tintometer GmbH (Dortmund)**

**IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser  
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH**

Moritzstraße 26  
45476 Mülheim an der Ruhr  
[www.iww-online.de](http://www.iww-online.de)

Dr. Achim Rübel (Projektleiter)  
Telefon: 0208 40303-211  
[a.ruebel@iww-online.de](mailto:a.ruebel@iww-online.de)

Dipl.-LMChem. Beate Dierolf-Emig  
Telefon: 0208 40303-217  
[b.dierolf-emig@iww-online.de](mailto:b.dierolf-emig@iww-online.de)

Tintometer GmbH  
Schleefstraße 8 – 12  
44287 Dortmund

Dr. Elmar Grabert  
Telefon: +49 231 94510 82  
[elmar.grabert@tintometer.de](mailto:elmar.grabert@tintometer.de)  
[www.lovibond.com](http://www.lovibond.com)

Bearbeitungszeitraum: Februar 2022 bis April 2022

Die Berichtsversion als pdf ist nicht unterschrieben. Bitte führen Sie im Zweifelsfall einen Abgleich mit dem unterschriebenen Original durch.

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser  
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH

Mülheim an der Ruhr, den 11.04.2022

i.V.

Dr. Achim Rübel

Geschäftsführung: Lothar Schüller  
Technische Leitung: Dr. David Schwesig

Sprecher Wissenschaftliches Direktorium:  
Prof. Dr. Torsten C. Schmidt



Amtsgericht Duisburg HRB Nr. 15508  
Sparkasse Mülheim an der Ruhr IBAN DE18 3625 0000 0300 0312 50  
SWIFT BIC SPMHDE3E  
Commerzbank AG Mülheim an der Ruhr IBAN DE57 3624 0045 0763 6236 00  
SWIFT BIC COBADEFFXXX  
Internet: [www.iww-online.de](http://www.iww-online.de)



## Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	3
2	Präzision der Messverfahren: Standardabweichung der Messwerte der Gesamtchlorbestimmung unter Wiederholbedingungen .....	5
3	Richtigkeit der Messverfahren: Messwerte der Gesamtchlorbestimmung im Vergleich und Wiederfindungsraten.....	6
4	Anhang.....	8
4.1	Prüfplan.....	8
4.2	Material und Methoden .....	8
4.3	Messdaten.....	10

## 1 Zusammenfassung

Gegenstand dieses Projekts ist die Durchführung einer Vergleichsstudie zur photometrischen Bestimmung von Gesamtchlor unter Laborbedingungen in verschiedenen wässrigen Matrices und Konzentrationsbereichen mit zwei Messverfahren der Tintometer GmbH (s. Tabelle 1).

**Tabelle 1: Messverfahren der Vergleichsstudie zur Bestimmung von Gesamtchlor**

<b>Gesamtchlor-Referenzverfahren</b> Messbereich 0,01 – 6,0 mg/l Cl <sub>2</sub>	<b>Gesamtchlor-DPD No.3 Evo</b> Messbereich 0,01 – 6,0 mg/l Cl <sub>2</sub>
Reagenzien: DPD No.1 (Bestell-Nr. 511050BT) DPD No.3 (Bestell-Nr. 511080BT)	Reagenzien: DPD No.1 (Bestell-Nr. 511050BT) DPD No.3 Evo (Bestell-Nr. 511420BT)

Alle Messungen erfolgten gemäß des Prüfplans im Anhang 4.1 mit dem Lovibond-Photometer "MD 100" unter Anwendung der Lovibond "Methode 100" bzw. "CL 6".

Zur Bewertung der Messverfahren wurden die Standardabweichungen der Messungen (N=3) der Gesamtchlorkonzentrationen als Maß für die Präzision unter Wiederholbedingungen herangezogen (s. Tabelle 2).

Als Maß für die Richtigkeit wurden die Wiederfindungsraten der Gesamtchlorkonzentrationen verwendet, die mit dem Messverfahren *Gesamtchlor-DPD No.3 Evo* bezogen auf das *Gesamtchlor-Referenzverfahren* ermittelt wurden (s. Tabelle 3).

**Tabelle 2: Präzision der Messverfahren: Standardabweichungen (N=3) der Messungen der Gesamtchlorkonzentrationen in verschiedenen wässrigen Matrices und Konzentrationsbereichen**

Wässrige Matrix	Konzentration Gesamtchlor-mit <i>Gesamtchlor-Referenzverfahren</i> mg/l Cl <sub>2</sub>	Standardabweichung, absolut mg/l Cl <sub>2</sub>		Standardabweichung, relativ %	
		<i>Gesamtchlor-Referenzverfahren</i>	<i>Gesamtchlor-DPD No.3 Evo</i>	<i>Gesamtchlor-Referenzverfahren</i>	<i>Gesamtchlor-DPD No.3 Evo</i>
Trinkwasser	0,00	0,00	0,00	-	-
Trinkwasser	0,18	0,00	0,006	0,00	3,33
Trinkwasser	1,75	0,00	0,00	0,00	0,00
Trinkwasser	5,23	0,064	0,045	1,23	0,86
Schwimmbeckenwasser	1,08	0,015	0,010	1,42	0,93
Sole-Beckenwasser	1,21	0,006	0,015	0,48	1,39
Kühlwasser	2,04	0,006	0,010	0,28	0,50
	Max. Wert	0,00	0,00	0,00	0,00
	Min. Wert	0,064	0,045	1,42	3,33

Die absoluten Standardabweichungen der Messwerte (N=3) variieren bei dem *Gesamtchlor-Referenzverfahren* über alle untersuchten wässrigen Matrices und Konzentrationsbereiche von 0 bis 0,064 mg/l Cl<sub>2</sub>; bei dem Messverfahren *Gesamtchlor-DPD No.3 Evo* von 0 bis 0,045 mg/l Cl<sub>2</sub>. Die relativen Standardabweichungen der Messwerte (N=3) variieren bei dem *Gesamtchlor-Referenzverfahren* von 0 bis 1,42 %; bei dem Messverfahren *Gesamtchlor-DPD No.3 Evo* von 0 bis 3,33 %.

Die Standardabweichungen (N=3) der Messwerte als Maß für die Präzision der Messverfahren unter Wiederholbedingungen sind als niedrig zu bewerten und liegen bei beiden Messverfahren auf einem vergleichbaren Niveau.

**Tabelle 3: Richtigkeit der Messverfahren: Wiederfindungsraten an Gesamtchlor (Mittelwert, N=3) ermittelt mit dem Messverfahren *Gesamtchlor-DPD No.3 Evo* bezogen auf das *Gesamtchlor-Referenzverfahren* in verschiedenen wässrigen Matrices und Konzentrationsbereichen**

Wässrige Matrix	Konzentration Gesamtchlor mit <i>Gesamtchlor-Referenzverfahren</i> mg/l Cl <sub>2</sub>	Konzentration Gesamtchlor mit <i>Gesamtchlor-DPD No.3 Evo</i> mg/l Cl <sub>2</sub>	Wiederfindungsrate an Gesamtchlor mit <i>Gesamtchlor-DPD No.3 Evo</i> %
Trinkwasser	0,00	0,00	-
Trinkwasser	0,18	0,17	96,3
Trinkwasser	1,75	1,72	98,3
Trinkwasser	5,23	5,26	100,6
Schwimmbeckenwasser	1,08	1,07	99,4
Sole-Beckenwasser	1,21	1,10	90,4
Kühlwasser	2,04	2,00	97,9
		Max. Wert	90,4
		Min. Wert	100,6

Die Wiederfindungsraten der Gesamtchlorkonzentrationen ermittelt mit dem Messverfahren *Gesamtchlor-DPD No.3 Evo* bezogen auf das *Gesamtchlor-Referenzverfahren* liegen in den Matrices Trinkwasser, Schwimmbeckenwasser und Kühlwasser bei 96,3 % bis 100,6 %. Im Sole-Beckenwasser liegt die Wiederfindungsrate bei 90,4 %.

Die Unterschiede der mittleren Gesamtchlorkonzentrationen (N=3) ermittelt mit den Messverfahren *Gesamtchlor-Referenzverfahren* und *Gesamtchlor-DPD No.3 Evo* sind statistisch (t-test, zweiseitig) als zufällig (P = 95 %) und damit nicht wahrscheinlich und nicht signifikant (P = 99 %) zu bewerten.

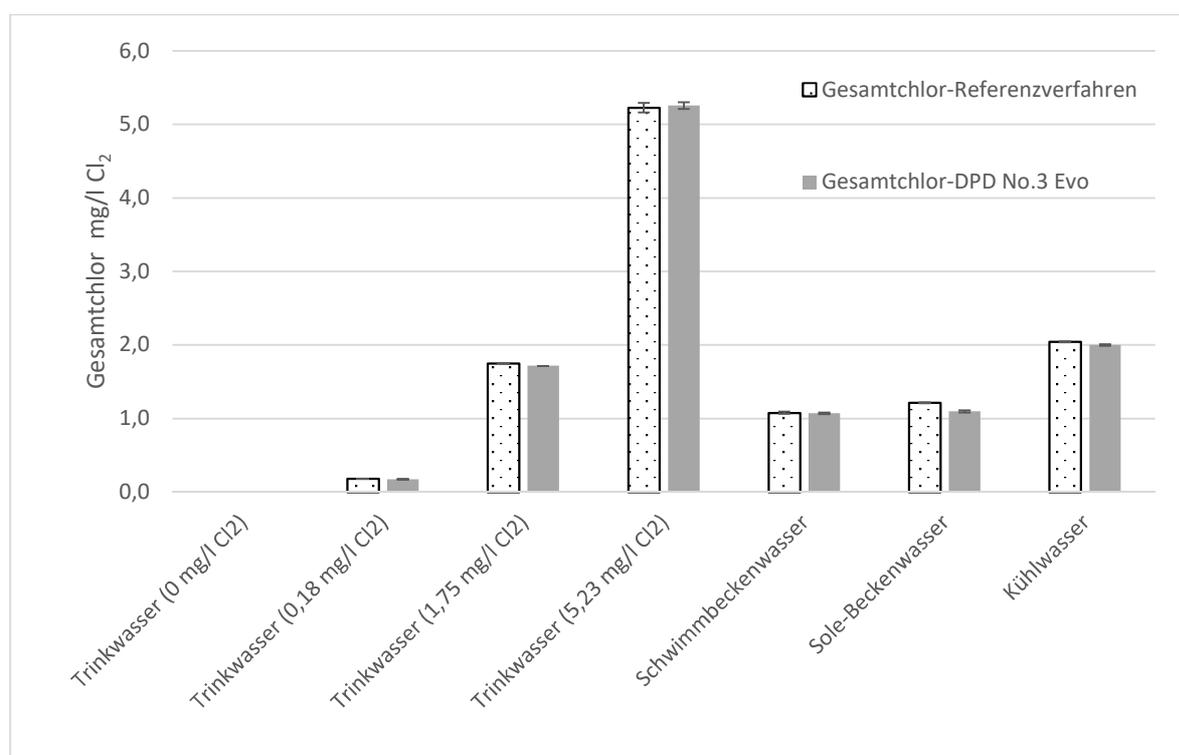
Die Angaben der Standardabweichungen und Wiederfindungsraten beziehen sich auf die im Rahmen der Vergleichsstudie untersuchten wässrigen Matrices und Konzentrationsbereiche.

## 2 Präzision der Messverfahren: Standardabweichung der Messwerte der Gesamtchlorbestimmung unter Wiederholbedingungen

Die Konzentration an Gesamtchlor wurde mit den zwei Messverfahren in verschiedenen wässrigen Matrices und Konzentrationsbereichen ermittelt.

Zur Bewertung der Präzision der Messverfahren unter Wiederholbedingungen wurden die Standardabweichungen der Wiederholungsmessungen (N=3) herangezogen.

Die Messergebnisse sind zusammengefasst in der Tabelle 2 enthalten. Die Mittelwerte der Messwerte aus der Bestimmung der Gesamtchlorkonzentration mit den absoluten Standardabweichungen (N=3) sind in der **Abbildung 1** dargestellt.



**Abbildung 1: Mittelwerte an Gesamtchlor mit Standardabweichung (N=3) in verschiedenen wässrigen Matrices und Konzentrationsbereichen**

Die absoluten Standardabweichungen der Messwerte (N=3) variieren bei dem *Gesamtchlor-Referenzverfahren* über alle untersuchten wässrigen Matrices und Konzentrationsbereiche von 0 bis 0,064 mg/l Cl<sub>2</sub>; bei dem Messverfahren *Gesamtchlor-DPD No.3 Evo* von 0 bis 0,045 mg/l Cl<sub>2</sub>.

Die relativen Standardabweichungen der Messwerte (N=3) variieren bei dem *Gesamtchlor-Referenzverfahren* von 0 bis 1,42 %; bei dem Messverfahren *Gesamtchlor-DPD No.3 Evo* von 0 bis 3,33 %.

Die Standardabweichungen (N=3) der Messwerte als Maß für die Präzision der Messverfahren unter Wiederholbedingungen sind als niedrig zu bewerten und liegen bei beiden Messverfahren auf einem vergleichbaren Niveau.

### 3 Richtigkeit der Messverfahren: Messwerte der Gesamtchlorbestimmung im Vergleich und Wiederfindungsraten

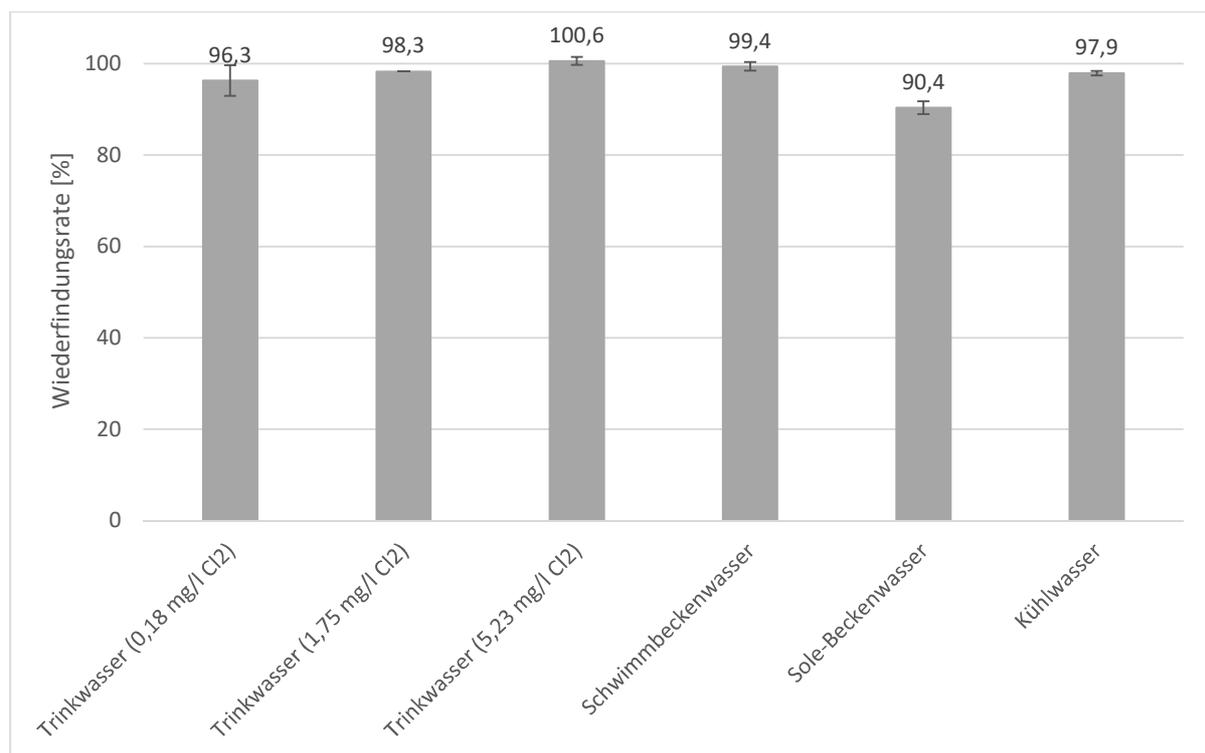
Die Konzentration an Gesamtchlor wurde mit den zwei Messverfahren in verschiedenen wässrigen Matrices bei verschiedenen Konzentrationsniveaus ermittelt.

Zur Bewertung der Richtigkeit der Messverfahren wurden die Wiederfindungsraten der Gesamtchlorkonzentration ermittelt mit dem Messverfahren *Gesamtchlor-DPD No.3 Evo* bezogen auf das *Gesamtchlor-Referenzverfahren* herangezogen.

Die Wiederfindungsrate (WDF in %) wird wie folgt berechnet:

$$WDF [\%] = \frac{\text{Mittelwert Gesamtchlor – DPD No.3 Evo} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]}{\text{Mittelwert Gesamtchlor – Referenzverfahren} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]} \times 100 [\%]$$

Die Messergebnisse sind zusammengefasst in der Tabelle 3 enthalten. Die Wiederfindungsraten aus der Bestimmung der Gesamtchlorkonzentration (N=3) in verschiedenen wässrigen Matrices und Konzentrationsbereichen sind in der **Abbildung 2** dargestellt.



**Abbildung 2: Wiederfindungsraten der Mittelwerte der Gesamtchlorkonzentration mit Standardabweichung gemessen mit *Gesamtchlor-DPD No.3 Evo* bezogen auf das *Gesamtchlor-Referenzverfahren* in verschiedenen wässrigen Matrices und Konzentrationsbereichen**

Die Wiederfindungsraten der Gesamtchlor-Konzentrationen ermittelt mit dem Messverfahren *Gesamtchlor-DPD No.3 Evo* bezogen auf das *Gesamtchlor-Referenzverfahren* liegen in den Matrices Trinkwasser, Schwimmbeckenwasser und Kühlwasser bei 96,3 % bis 100,6 %. Im Sole-Beckenwasser liegt die Wiederfindungsrate bei 90,4 %.



Die Unterschiede der mittleren Gesamtchlorkonzentrationen ermittelt mit dem Messverfahren *Gesamtchlor-Referenzverfahren* und *Gesamtchlor-DPD No.3 Evo* sind statistisch (t-test, zweiseitig) als zufällig ( $P = 95 \%$ ) und damit nicht wahrscheinlich und nicht signifikant ( $P = 99 \%$ ) zu bewerten.

## 4 Anhang

### 4.1 Prüfplan

**Tabelle 4: Prüfplan (Messgerät: Lovibond MD 100 mit Lovibond "Methode 100" bzw. "CL 6")**

Nr.	Prüfung	Gesamtchlor- konzentration mg/L Cl <sub>2</sub>	Durchführung
1	Messung von Gesamtchlor in Trinkwasser	0; 0,2; 2,0; 5,0	3 Wiederholungen je Messpunkt, jeweils mit <i>Gesamtchlor-Referenzverfahren</i> und <i>Gesamtchlor-DPD No.3 Evo</i>
2	Messung von Gesamtchlor in Schwimmbeckenwasser	ca. 1,0	3 Wiederholungen am Messpunkt, jeweils mit <i>Gesamtchlor-Referenzverfahren</i> und <i>Gesamtchlor-DPD No.3 Evo</i>
3	Messung von Gesamtchlor in Sole-Beckenwasser	ca. 1,0	3 Wiederholungen am Messpunkt, jeweils mit <i>Gesamtchlor-Referenzverfahren</i> und <i>Gesamtchlor-DPD No.3 Evo</i>
4	Messung von Gesamtchlor in Kühlwasser	ca. 2,0	3 Wiederholungen am Messpunkt, jeweils mit <i>Gesamtchlor-Referenzverfahren</i> und <i>Gesamtchlor-DPD No.3 Evo</i>

### 4.2 Material und Methoden

**Tabelle 5: Verwendete Chemikalien**

Chemikalien	Reinheit	Hersteller	Charge
DPD No. 1 (511050BT)	-	Tintometer	XB2E0132 01/2032
DPD No. 3 (511080BT)	-	Tintometer	XA9E1131 11/2031
DPD No. 3 Evo (511420BT)	-	Tintometer	XA5A0526 05/2026
Ammoniumchlorid (NH <sub>4</sub> Cl)	99,99 %	Alfa Aesar	61701023
Natriumchlorid (NaCl)	99,5 %	Merck	K47000704 601
Natriumhypochlorit-Lösung (NaOCl-Lsg.)	ca. 14 % freies Chlor	VWR	21L154016
Natriumhydroxidlösung 2,5 mol/l	-	Merck	B1668898 937

## Herstellung der Testlösungen „Gesamtchlor“ (Monochloramin)

Die Herstellung der Stammlösungen mit einem Gehalt von 2 mg/L (Stammlösung 1) bzw. 5 mg/L (Stammlösung 2) an Gesamtchlor ( $\text{Cl}_2$ ) erfolgte messtäglich. Dafür wurden 2 L Trinkwasser mit Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von  $9 \pm 0,25$  eingestellt. Nach der Zugabe von 2 mL (für Stammlösung 1) bzw. 6 mL (für Stammlösung 2) einer 2 g/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung sowie 0,67 mL (für Stammlösung 1) bzw. 2,01 mL (für Stammlösung 2) einer 1 %-igen Natriumhypochlorit-Lösung wurden die Ansätze für eine Stunde gerührt. Die Gesamtchlor-Konzentration der Stammlösungen (2,02 mg/l Stammlösung 1; 5,2 mg/l Stammlösung 2) wurde in geeigneter Verdünnung mit dem am IWW akkreditierten Verfahren nach DIN EN ISO 7393-2 (DPD-Verfahren) bestimmt. Ausgehend von diesen tatsächlichen Konzentrationen wurden die Testlösungen in den entsprechenden Matrices angesetzt.

Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor der Verwendung chlorzehrungsfrei vorbehandelt, indem sie für ca. 24 h in 0,1 %-iger Hypochloritlösung gelagert werden.

**Tabelle 6: Charakteristische Inhaltsstoffe der verwendeten wässrigen Matrices**

	Einheit	Trinkwasser	Schwimmbeckenwasser	Sole-Beckenwasser	Kühlwasser
<b>Leitfähigkeit (25°C)</b>	µS/cm	364	1020	290000	2410
<b>pH-Wert</b>	-	7,90	7,23	7,05	8,51
<b>Säurekapazität <math>K_s</math> 4,3</b>	mmol/L	2,33	0,48	0,42	4,40
<b>Fluorid</b>	mg/l	0,12	<0,10	<5,0	0,55
<b>Chlorid</b>	mg/L	29,4	245	10400	243
<b>Nitrat</b>	mg/L	14,7	44,8	11,1	82,6
<b>Sulfat</b>	mg/L	30,4	42,0	132	724
<b>Calcium</b>	mg/L	36,9	121	141	356
<b>Magnesium</b>	mg/L	6,02	6,53	17,4	22,2
<b>Natrium</b>	mg/L	24,5	52,3	6450	160
<b>Kalium</b>	mg/L	3,20	3,44	15,4	19,0

Die Bestimmung von Chlorid, Nitrat, Sulfat und Fluorid erfolgte nach DIN EN 10304-1 (Ionenchromatographie), die Bestimmung von Calcium, Kalium, Magnesium und Natrium nach DIN EN ISO 11885 (ICP-OES) und der Säurekapazität nach DIN 38409-7.

### Ansatz der Matrix Sole-Badebeckenwasser

Die reale Matrix Sole-Beckenwasser stammte aus einem Schwimmbad mit einer Natriumchloridkonzentration von ca. 0,67 %. Der Salzgehalt wurde mit einer Natriumchloridlösung auf 1,64 % NaCl erhöht.

### Durchführung der Messung

Die zu verwendenden Küvetten werden vor dem Gebrauch durch die Lagerung in 0,1 %-iger Hypochloritlösung für ca. 24 h chlorzehrungsfrei vorbehandelt.

Alle Messungen erfolgten mit dem Lovibond-Photometer "MD 100" unter Anwendung der Lovibond "Methode 100" bzw. "CL 6".

### Statistische Auswertung: t-test

Eine statistische Auswertung der Mittelwerte an Gesamtchlor von den Mehrfachbestimmungen, die mit den zwei Messverfahren ermittelt wurden, erfolgte anhand des Mittelwert-t-Tests (zweiseitig) (siehe Formeln A1 und A2).

$$PW = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d} \right| \times \sqrt{\frac{N_1 \times N_2}{N_1 + N_2}} \quad (A1)$$

Mit PW = Prüfwert,  $\bar{x}$  Mittelwert der Mehrfachbestimmung, N = Anzahl der Mehrfachbestimmungen pro Konzentration, Matrix und Reagenz (N = 3),  $s_d$  = gemittelte Standardabweichung zweier Analysenserien.

$$s_d = \sqrt{\frac{(N_1 - 1) \times s_1^2 + (N_2 - 1) \times s_2^2}{N_1 + N_2 - 2}} \quad (A2)$$

Mit s = Standardabweichung.

Entscheidung:

$PW \leq t(f, P = 95 \%)$ : zufälliger Unterschied

$t(f, P = 95 \%) < PW \leq t(f, P = 99 \%)$ : wahrscheinlicher Unterschied

$PW > t(f, P = 99 \%)$ : signifikanter Unterschied

## 4.3 Messdaten

**Tabelle 7: Messdaten Gesamtchlor-Referenzverfahren**

Wässrige Matrix:	Messwert 1 mg/l Cl <sub>2</sub>	Messwert 2 mg/l Cl <sub>2</sub>	Messwert 3 mg/l Cl <sub>2</sub>	Mittelwert mg/l Cl <sub>2</sub>	Standard- abweichung, absolut mg/l Cl <sub>2</sub>	Standard- abweichung, relativ %
Trink- wasser	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
Trink- wasser	0,18	0,18	0,18	0,18	0,00	0,00
Trink- wasser	1,75	1,75	1,75	1,75	0,00	0,00
Trink- wasser	5,20	5,18	5,30	5,23	0,064	1,23
Schwimm- becken- wasser	1,06	1,08	1,09	1,08	0,015	1,42
Sole- Becken- wasser	1,21	1,21	1,22	1,21	0,006	0,48
Kühl- wasser	2,04	2,04	2,05	2,04	0,006	0,28

**Tabelle 8: Messdaten Gesamtchlor-DPD No.3 Evo**

Wässrige Matrix:	Messwert 1 mg/l Cl <sub>2</sub>	Messwert 2 mg/l Cl <sub>2</sub>	Messwert 3 mg/l Cl <sub>2</sub>	Mittelwert mg/l Cl <sub>2</sub>	Standard- abweichung, absolut mg/l Cl <sub>2</sub>	Standardab- weichung, relativ %
Trink- wasser	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
Trink- wasser	0,17	0,18	0,17	0,17	0,006	3,33
Trink- wasser	1,72	1,72	1,72	1,72	0,00	0,00
Trink- wasser	5,26	5,30	5,21	5,26	0,045	0,86
Schwimm- becken- wasser	1,06	1,08	1,07	1,07	0,010	0,93
Sole- Becken- wasser	1,11	1,10	1,08	1,10	0,015	1,39
Kühl- wasser	2,00	2,01	1,99	2,00	0,010	0,50

**Tabelle 9: Wiederfindungsraten und statistische Auswertung (Prüfwert)**

( $t_{f=4, P=95\%}=2,776$ ;  $t_{f=4, P=99\%}=4,604$ )

	$\bar{x}$ (Gesamt- chlor- Referenz- verfahren) (N = 3) mg/l	s(Gesamt- chlor- Referenz- verfahren) mg/l	$\bar{x}$ (Gesamt- chlor-DPD No.3 Evo) (N = 3) mg/l	s(Gesamt- chlor-DPD No.3 Evo) (N = 3) mg/l	Wieder- findungs- rate Gesamt- chlor (Gesamt- chlor-DPD No.3 Evo) %	Prüfwert (PW)
Trinkwasser	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
Trinkwasser	0,18	0,00	0,17	0,006	96,3	0,152
Trinkwasser	1,75	0,00	1,72	0,00	98,3	-
Trinkwasser	5,23	0,064	5,26	0,045	100,6	0,157
Schwimm- becken- wasser	1,08	0,015	1,07	0,010	99,4	0,073
Sole-Becken- wasser	1,21	0,006	1,10	0,015	90,4	1,392
Kühlwasser	2,04	0,006	2,00	0,010	97,9	0,597