

**By- og Landskabsstyrelsens
Referencelaboratorium**

**Betydning af erstatning af DS metoder med EN/ISO
metoder**

Farvetalet

Opdatering af rapport (2004)

Betydning af erstatning af DS metoder med EN/ISO metoder

Strandesplanaden 110
DK-2665 Vallengbæk Strand

Farveta

Tlf: 70 22 42 66
Fax: 70 22 42 55
E-mail: miljo@eurofins.dk
Web: www.eurofins.dk

Opdatering af rapport (2004)

Klient		Klientens repræsentant			
By- og Landskabsstyrelsen		Lis Morthorst Munk			

Projekt		Projekt nr.			
By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium		20421-17			
Forfattere		Dato			
		15. juni 2010			
Lars Møller Jensen		Godkendt af			
		Ulla Lund			

	Endelig rapport	LMJ	UOL	UOL	17052010
	Rapport	LMJ	UOL	UOL	18052010
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato

Nøgleord	Klassifikation
Danish Standard (DS) methods, EN methods, colour, true colour, apparent colour, visual examination, spectrophotometric measurement, measurement by comparator	☒ Åben ☐ Intern ☐ Tilhører klienten

Distribution	Antal kopier
By- og Landskabsstyrelsen	fil
Referencelaboratoriets Styringsgruppe	fil
Eurofins	1

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	BAGGRUND	1
2	BESKRIVELSE AF STANDARDER FOR BESTEMMELSE AF FARVE	2
3	ANALYSEKVALITET OG KONSEKVENSER VED METODEVALG	5
4	SAMMENFATNING OG ANBEFALINGER	7
5	REFERENCER	8

1 BAGGRUND

Nærværende rapport indeholder en vurdering af valg af metode for bestemmelse af farvetal i vand. Vurderingen er aktuel fordi standard DS/EN ISO 7887:1996 /1/, som blev anset for utilstrækkelig til miljøanalyse i Danmark /2/, er revideret. Den reviderede standard indeholder nye elementer, hvorfor standardens relevans i forhold til dansk miljøovervågning er revurderet. Standarden foreligger på nuværende tidspunkt som endeligt udkast (Final Draft International Standard, FDIS). Den endelige standard vil have samme tekniske indhold, idet der alene kan foretages redaktionelle ændringer og retelse af trykfejl på dette stadium.

Bestemmelse af farvetal er en metodeafhængig parameter, hvor resultatet er afhængigt af forbehandlingen af prøven, prøvens beskaffenhed (f.eks. pH værdi) og den metode, der anvendes ved bestemmelsen. For at sikre sammenlignelige og tilstrækkeligt præcise resultater af identiske prøver er det derfor nødvendigt at fastsætte analysebetingelserne.

I bekendtgørelse nr. 1353 om kvalitetskrav til miljømålinger /2/ er stillet kvalitetskrav til måling af farvetal i forbindelse med kontrol af drikkevand og fersk overfladevand til fremstilling af drikkevand og ved overvågning af fersk overfladevand. I alle tre prøvetyper kræves anvendelse af DS 289:1992 Vandundersøgelse. Bestemmelse af farvetal. Spektrofotometrisk metode /3/.

2 **BESKRIVELSE AF STANDARDER FOR BESTEMMELSE AF FARVE**

Tabel 1 indeholder en sammenligning af DS 289:1992 /3/, DS/EN ISO 7887:1996 /1/ og ISO/FDIS 7887:2010 /4/.

Tabel 1 Sammenligning af DS 289:1992, DS/EN ISO 7887:1996 og ISO/FDIS 7887:2010 med hensyn til parameter, princip og angiven anvendelsesområde.

	DS 289:1992	DS/EN ISO 7887:1996	ISO/FDIS 7887:2010
Parameter	Sand farve	Afsnit: 2. Tilsyneladende farve 3. Sand farve 4. Sand farve ved visuel sammenligning ved komparator	Metode: A. Tilsyneladende farve B. Sand farve C. Sand farve ved $\lambda = 410$ nm og fotometrisk sammenligning med opløsning af Pt ved 410 nm D. Sand farve ved visuel sammenligning ved komparator
Princip	Filtrering gennem 0,45 μ m membranfilter og fotometrisk sammenligning med opløsning af Pt ved 410 nm	2. Visuel karakterisering 3. Filtrering gennem 0,45 μ m membranfilter og måling af spektral absorptionskoefficient ved 436 nm, 525 nm og 620 nm 4. Visuel sammenligning ved komparator. Filtrering af turbid prøve gennem 0,45 μ m membranfilter	A. Visuel karakterisering B. Filtrering gennem 0,45 μ m membranfilter og måling af spektral absorptionskoefficient ved 436 nm, 525 nm og 620 nm C. Måling af spektral absorptionskoefficient ved 410 nm og fotometrisk sammenligning med opløsning af Pt ved 410 nm. Filtrering af turbid prøve gennem 0,45 μ m membranfilter D. Visuel sammenligning ved komparator. Filtrering af turbid prøve gennem 0,45 μ m membranfilter
Angivet anvendelsesområde	Drikkevand, overfladevand og grundvand	2. Feltmetode 3. Råvand, drikkevand, overfladevand og spildevand 4. Råvand, drikkevand og overfladevand	A. Feltmetode B. Råvand, drikkevand, overfladevand og spildevand C. Råvand, drikkevand, overfladevand og spildevand D. Råvand, drikkevand og overfladevand

Der skelnes mellem "tilsyneladende farve" og "sand farve". Den tilsyneladende farve skyldes både opløste stoffer og uopløst suspenderet stof og bestemmes i den oprindelige prøve uden centrifugering eller filtrering. Sand farve skyldes udelukkende opløste stoffer og bestemmes evt. efter filtrering af vandprøven gennem 0,45 μ m filter. DS/EN

ISO 7887:1996 indeholder én metode til visuel karakterisering af tilsyneladende farve og to metoder til bestemmelse af sand farve.

ISO/FDIS 7887:2010 indeholder herudover en metode (metode C) til bestemmelse af sand farve ved en bølgelængde på 410 nm og sammenligning med den specifikke absorptionskoefficient for en kaliumhexaplatinat og coboltoxid opløsning. Ud fra disse målinger kan prøvens farveintensitet beregnes med enheden mg/l Pt.

Metode C er ny i forhold til DS/EN ISO 7887:1996 og beskriver hvorledes den sande farve af optisk klare vandopløsninger kan bestemmes ved at bestemme absorptionskoefficienten ved en bølgelængde på 410 nm og sammenligne denne med en kalibreringsopløsning af kaliumhexachlorplatinat og cobolt klorid.

De væsentligste forskelle mellem de enkelte metoder i DS/EN ISO 7887:1996 og ISO/FDIS 7887:2010 er her opsummeret:

Metode A i ISO/FDIS 7887:2010 (svarer til afsnit 2 i DS/EN ISO 7887:1996): Med hensyn til anvendelse af en farveløs flaske til opbevaring af prøve henvises nu til ISO 5667-3, ligesom prøven nu maksimalt kan opbevares i 5 dage mod før ingen begrænsning.

Metode B i ISO/FDIS 7887:2010 (svarer til afsnit 3 i DS/EN ISO 7887:1996): Til filtrering skal nu anvendes et 0,2 µm membranfilter i stedet for et 0,1 µm membranfilter. Scanning med spektrofotometer skal nu foretages med en båndvidde ≤ 10 nm. Der stilles nu kun krav om måling af prøvens pH og altså ikke temperatur. Ved prøver med kraftig farve kan der som hidtil fortyndes, men det er nu også angivet, at lysvejen evt. kan reduceres ved at anvende en optisk celle med en lysvej på ned til 10 mm. Det præciseres endvidere, at såfremt prøven fortyndes før måling, så skal der korrigeres for fortyndingen.

Metode C i ISO/FDIS 7887:2010 er ny ift. DS/EN ISO 7887:1996. Metoden anvendes til bestemmelse af intensiteten af en prøves gul-brune farve i en optisk klar prøve, evt. efter filtrering gennem et 0,45 µm membranfilter. Prøvens absorptions koefficient ved 410 nm sammenlignes med den målte absorptionskoefficient for en opløsning af kaliumhexachlorplatinat og coboltoxid.

Metode D i ISO/FDIS 7887:2010 (svarer til afsnit 4 i DS/EN ISO 7887:1996). I ISO/FDIS 7887:2010 stilles der nu krav im, at alle stamopløsninger mv. skal opbevares ved $4\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ og ikke ved op til 30 °C , som der står angivet i DS/EN ISO 7887:1996.

Definitionerne af farve er ens i 1996 og 2010 udgaven af DS/EN ISO 7887 – tilsyneladende farve og sand farve. Definitionen af farve i DS 289:1992 (sand farve) er identisk med definitionen af farve i metode C i ISO/FDIS:2010.

I Tabel 2 er der foretaget en sammenligning mellem DS 289:1992 og metode C i ISO/FDIS 7887:2010.

Tabel 2 Sammenligning af principper og målebetingelser for DS 289:1992 og ISO/FDIS 7887:2010 metode C.

	DS 289:1992	ISO/FDIS 7887:2010 Metode C
Princip	Filtrering gennem 0,45 µm membranfilter og fotometrisk bestemmelse ved 410 nm	Filtrering gennem 0,45 µm membranfilter og fotometrisk bestemmelse ved 410 nm
Angivne interferenser / fejlkilder	Tilstopning af membranfilter	Oxidations/fældningsreaktioner på filteret Oxidation under filtrering (Fe/Mn) pH og temperatur har betydning for farvetal Kolloide opløsninger
Reagenser	Destilleret eller demineraliseret vand filtreres gennem 0,45 µm filter	Destilleret eller demineraliseret vand filtreres gennem 0,2 µm filter
	Stamopløsning: 100 ml - Farvetal 1000 Holdbarhed 6 mdr.	Stamopløsning: 1L - Farvetal 500 Holdbarhed min. 3 år ved opbevaring ved 4 °C ± 2 °C og i mørke
	Standardopløsning: Farvetal 100 Holdbarhed ej angivet	Standardopløsning: Farvetal 100 Holdbarhed min. 1 mdr. ved opbevaring ved 4 °C ± 2 °C og i mørke
Apparatur	Spektrofotometer til måling af absorbans ved 410 nm i kuvetter med lysvej 4 til 10 cm. Båndbredde max. 5 nm	Spektro- eller filterfotometer til måling af absorbans ved 410 nm. Ved spektrofotometer måles med en båndbredde på max 5 nm og en lysvej på mellem 4 og 10 cm. For filterfotometer anvendes et filter med en båndbredde ikke over 20 nm
pH og temperatur	pH i måleopløsningen skal måles og afrapporteres	pH anbefales målt og afrapporteret
Forbehandling	Filtrering gennem 0,45 µm membranfilter af celluloseacetat eller -nitrat. Skal analyseres snarest muligt efter prøvetagning. Opbevaring: mørkt og koldt ved 4 °C indtil analyse	Filtrering gennem 0,45 µm membranfilter. Skal analyseres snarest muligt efter prøvetagning. Opbevaring: mørkt og koldt ved 4 °C ± 2 °C indtil analyse
Måleområde	Farvetal > 1	Farvetal > 2

3 ANALYSEKVALITET OG KONSEKVENSER VED METODEVALG

I Tabel 3 er angivet den generelle analysekvalitet opnået for parameteren farvetal i vandige matricer i præstationsprøvninger i perioden 1990 til 2006. Alle metoder er medtaget i tabellen. Det kan udledes, at kravene til analysekvalitet næppe kan overholdes idet s_r eller den tilsvarende CV kun i syntetisk prøve med høj koncentration er mindre end kravet til $s_{T \max}$ (0,5 mg/L Pt) og den tilsvarende CV (5%). Desuden er den totale variation (s_R og CV_R) stor og det må på den baggrund formodes, at krav til afvigelse fra nominel værdi heller ikke kan overholdes.

Ved vurdering af resultaterne skal det bemærkes, at farvetallet i alle drikkevandsprøver og den ene syntetiske prøver er tæt på metodens detektionsgrænse.

Tabel 3 Generel analysekvalitet opnået for analyse af farve i præstationsprøvninger i perioden 1990 til 2004 – alle metoder er medtaget.

PRØVETYPE	FARVETAL (mg/L Pt)									
	T	N	m	S_r	S_L	S_R	CV_r	CV_L	CV_R	REF
Syntetisk prøve	36,3	31	34,2	0,63	1,49	1,61	1,7	4,1	4,4	9801
	9,7	14	8,67	0,73	2,24	2,36	7,5	23,1	24,3	0601
Fersk overfladevand	17,4	30	17,1	1,86	1,93	2,69	10,7	11,1	15,4	9801
Drikkevand	-	49	6,60	0,86	2,03	2,20	13,1	30,7	33,4	9042
	5,00	30	4,68	0,92	1,35	1,63	18,4	27,0	32,7	9801
	5,7	16	5,71	0,48	2,54	2,59	8,5	44,6	45,4	0202
	8,1	17	8,06	0,44	1,74	1,80	5,4	21,6	22,2	0401

T: nominel værdi; N: antal målinger; m: middelværdi; S_r : standardafvigelse inden for et laboratorium (repetérbarhed); S_L : standardafvigelse mellem laboratorier; S_R : total standardafvigelse (reproducerbarhed); CVC: variationskoefficienter (relative standardafvigelser i procent af nominel værdi); REF: reference, årstal og løbenummer for præstationsprøvning.

Der er på data fra de seneste præstationsprøvninger foretaget en sammenligning af data opnået med henholdsvis DS 289:1992 og DS/EN ISO 7887:1996, metode 4. Resultaterne af beregningerne er angivet i Tabel 4. Den forventede usikkerhed på komparatormetoden, som omtalt i sidste afsnit, bekræftes her. Med et farvetal svarende til 6, henholdsvis 8 mg/L Pt i drikkevandsprøver er opnået spredninger mellem laboratorier på mellem 58 og 22 % med anvendelse af komparatormetoden i DS/EN ISO 7887:1996.

I de samme præstationsprøvninger er opnået variationskoefficienter mellem laboratorierne ved anvendelse af DS 289:1992 på mellem 20 og 7 %.

Tabel 4 Resultater for bestemmelse af farvetal i præstationsprøvning DRINK-4. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominel værdi og CV_R : variationskoefficient.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ mg/L Pt	m mg/L Pt	CV_R %
2002-1 råvand	DS 289:1992	8	5,7	5,84	19,7
	DS/EN ISO 7887-4:1996	6		5,98	58
2004-1 drikkevand	DS 289:1992	7	8,1	8,60	14,4
	DS/EN ISO 7887-4:1996	6		7,93	22,2
2006-1 syntetisk prøve	DS 289:1992	7	9,7	8,30	6,6
	DS/EN ISO 7887-4:1996	4		8,96	48,2

Gennemsnittene ved de to metoder er sammenlignelige. DS/EN ISO 7887-4:1996 giver væsentligt højere spredning end DS 289.

4 SAMMENFATNING OG ANBEFALINGER

I ISO/FDIS 7887:2010 er i forhold til den tidligere standard fra 1996 tilføjet en ny metode til bestemmelse af farve. I standarden benævnes metoden Metode C: Bestemmelse af den sande farve med anvendelse af optiske instrumenter til bestemmelse af absorbansen ved $\lambda = 410 \text{ nm}$.

Som det fremgår af Tabel 2 er der ingen betydningsfulde forskelle mellem metode C i ISO/FDIS 7887:2010 og DS 289:1992.

Væsentligste forskel mellem de to spektrofotometriske metoder er, at mens der i ISO/FDIS 7887:2010 anbefales, at der måles pH, er dette et krav i DS 289:1992.

Øvrige forskelligheder er, at der i ISO/FDIS 7887:2010 er sket en række præciseringer med hensyn til holdbarhed af opløsninger og muligheder fejlkilder.

Metode A, B og D i ISO/FDIS 7887:2010 er identiske med afsnit 2, 3 og 4 i DS/EN ISO 7887:1996, men disse vil ikke give data, der er sammenlignelige med resultater fra DS 289. De tre delmetoder kan derfor ikke anbefales.

På denne baggrund anbefales, at der i analysekvalitetsbekendtgørelsen henvises til metode C i ISO 7887:2010, når denne er implementeret som dansk standard. Det bør præciseres, at der skal anvendes en spektrofotometrisk metode (og altså ikke en filterfotometrisk metode).

5 *REFERENCER*

- /1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder – Farveta. Rapport 2004.
- /2/ DS/EN ISO 7887:1996. Vandundersøgelse. Undersøgelse og bestemmelse af farve.
- /3/ Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer mv. Bekendtgørelse nr. 1353 af 11/12 2006.
- /4/ DS 289:1992. Vandundersøgelse. Bestemmelse af farveta. Spektrometrisk metode.
- /5/ ISO/FDIS 7887:2010. Water Quality – Examination and determination of colour (endeligt udkast til standard).