

**Betydning af erstatning af DS metoder
med EN metoder
- Farvetalet**

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder - Farvetal

Strandesplanaden 110
DK-2665 Vallensbæk Strand,
Danmark

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

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

Projekt Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder - Farvetal	Projekt Nr. 20186-12
---	-----------------------------

Forfattere Kirsten Jebjerg Andersen	Dato December 2004
	Godkendt af Ulla Lund

	Endelig rapport	KJA	UOL	UOL	02.03.05
	Udkast til rapport	KJA	UOL	UOL	12.2004
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato

Nøgleord DS metoder, EN metoder, farvetal, sand farve, tilsyneladende farve, visuel metode, spektrofotometrisk metode, komparator metode.	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	Beskrivelse af standarder for bestemmelse af farve	3
3	Analysekvalitet og konsekvenser ved metodevalg	6
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 i forbindelse med revisionen af Miljøministeriets Bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger, idet den i bekendtgørelsen beskrevne danske standard er erstattet af en Europæisk Standard.

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. 637 af 30 juni 1997 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". DS 289:1992 er udgået som Dansk Standard og erstattet af DS/EN ISO 7887:1996 "Vandundersøgelser. Undersøgelse og bestemmelse af farve".

2 Beskrivelse af standarder for bestemmelse af farve

Tabel 1 indeholder en oversigt over relevante standardmetoder til bestemmelse af farve i drikkevand og råvand: I oversigten er til orientering medtaget DS 289:1974. Manglende definition af filterstørrelse samt ønsket om anvendelse af anden bølgelængde for spektrofotometrisk bestemmelse end i DS 289:1974 var begrundelsen for tilbagetrækningen af standarden i 1992 og erstatning med DS 289:1992.

	DS 289:1974	DS 289:1992	DS/EN ISO 7887:1996
Parameter	Metode: A.Tilsyneladende farve B.Tilsyneladende farve C.(Sand farve)	Sand farve	Afsnit: 2.Tilsyneladende farve 3.Sand farve 4.(Sand farve)
Princip	A.Visuel sammenligning B.Visuel sammenligning med komparator C.Fotometrisk bestemmelse ved 430 – 470 nm. Filtrering af turbid prøve. Filterstørrelse ikke defineret.	Filtrering gennem 0,45 µm membranfilter og fotometrisk sammenligning med opløsning af Pt ved 410 nm	2. Visuel karakterisering 3. Filtrering gennem 0,45 µm membranfilter og måling af spektral absorptions koefficient ved 436 nm, 525 nm og 620 nm 4.Visuel sammenligning ved komparator. Filtrering af turbid prøve gennem 0,45 µm membranfilter.
Angiven anvendelsesområde	Alle tre metoder: Drikkevand, overfladevand og grundvand	Drikkevand, overfladevand og grundvand	2. Feltmetode 3. Råvand, drikkevand og industrielt spildevand 4. Råvand og drikkevand

Tabel 1. Sammenligning af DS 289:1974, DS 289:1992 og DS/EN ISO 7887:1996 med hensyn til parameter, princip og angiven anvendelsesområde. Sand farve anføres i parentes for metode C i DS 289:1974 samt for metode afsnit 4 i DS/EN ISO 7887:1996, da vurdering af tilstedeværelse af partikler er visuel.

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 efter filtrering af vandprøven gennem 0,45 µm filter. Kun sand farve bestemmes efter DS 289:1992, mens DS/EN 7887:1994 indeholder én metode til visuel karakterisering af tilsyneladende farve og to metoder til bestemmelse af sand farve.

Definitionen af farve er forskellig i de to nyeste standarder. DS 289:1992 refererer udelukkende til sammenligning med kaliumchloroplatinat og kobalt(II)chlorid opløsning, men DS/EN 7887:1996 giver en noget bredere definition af farve:

DS 289:1992: Den farve som svarer til farven på en nærmere angivet opløsning af kaliumchloroplatinat og kobalt(II)chlorid i destilleret vand.

DS/EN 7887:1994: Optisk egenskab, der bevirker ændring af den spektrale sammensætning af transmitteret synligt lys.

DS/EN ISO 7887:1996, afsnit 3 beskriver bestemmelse af de spektrale absorptionskoefficienter ved 436 nm, 525 nm og 620 nm. DS/EN ISO 7887:1996, Afsnit 2 er en visuel karakterisering af farven og er en feltmetode. Sammenligning af resultater fra disse metoder med resultater fra anvendelse af DS 289:1992 er ikke relevant, da både principper og måleenheder er forskellige. Farvebestemmelsen i DS 289:1992 er en spektrofotometrisk sammenligning med platinstandarder ved 410 nm.

Sammenligningen mellem DS 289:1992 og DS/EN ISO 7887:1996 afsnit 4 kan foretages, men principperne er forskellige. DS 289:1992 er en spektrofotometrisk sammenligning med Pt opløsning ved 410 nm, mens DS/EN ISO 7887:1996 er en visuel sammenligning med Pt opløsninger. Begge metoderne kræver, at farverne matcher standardernes farver. Principperne er summeret i Tabel 2.

Ved anvendelse af DS 289 måles absorbansen af én platincobaltchloridreferenceopløsning. Under antagelse af linearitet måles prøvens farve og koncentrationen opgives i forhold til en tilsvarende platincobaltchloridopløsning (mg/L Pt). Ved EN metoden del 4 foretages en visuel sammenligning af prøven med en række platincobaltchloridopløsninger med koncentrationsforskelle på 5 henholdsvis 10 mg/L platin.

Den afgørende forskel på metoderne for sammenlignelige opløsninger til farvebestemmelse er den præcision metoderne kan udføres med, idet resultaterne for farve bestemt ved den visuelle metode skal opgives til nærmeste farvetal 5 mg/L Pt opløsning i området fra 0 til 35 og til nærmeste 10 mg/L Pt i området 40 – 70 mg/L Pt.

Ved et teoretisk indhold af farvetal på svarende til 7,5 mg/L Pt opgives et måleresultatet med en bias på 25 – 50 %, ved et teoretisk indhold af farvetal på svarende til 27,5 opgives måleresultatet med en bias på 10 % og ved et teoretisk indhold af farvetal på svarende til 55 opgives måleresultatet med en bias på 10 %. Disse bias er alene begrundet i "afrunding" eller antallet af sammenligningsopløsninger, samt den menneskelige evne til at skelne farvetoner. Hertil kommer øvrige usikkerhedsbidrag, som antagelig er af samme størrelsesorden for begge standardmetoder.

	DS 289:1992	DS/EN ISO 7887:1996 Afsnit 4
Princip	Filtrering gennem 0,45 µm membranfilter og fotometrisk bestemmelse ved 410 nm	Visuel sammenligning ved komparator. Filtrering af turbid prøve gennem 0,45 µm membranfilter
Angivne interferenser / fejlkilder	Tilstopning af membranfilter	Farve, der ikke matcher sammenlignings-opløsningerne 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 0,1 µm filter – defineret i afsnit 3.
	Stamopløsning: 100 ml - Farvetal 1000 Holdbarhed 6 mdr.	Stamopløsning: 1L - Farvetal 500 Holdbarhed min. 3 mdr.
	Standardopløsning: Farvetal 100 Holdbarhed ej angivet	Farve opløsninger med 5 - 10 - 20 - 30 - 40 - 50 – 60 og 70 mg/L Pt Holdbarhed 1 mdr. Eller permanente glasstandarder
Apparatur	Spektrofotometer til måling af absorbans ved 410 nm i kuvetter med lysvej 4 til 10 cm. Båndbredde max. 5 cm	Komparator, evt. med permanente glasstandarder
pH og temperatur	pH i måleopløsningen skal måles og afrapporteres	pH anbefales målt og afrapporteret
Forbehandling	Ingen. Skal analyseres snarest muligt efter prøvetagning. Opbevaring: mørkt og koldt ved 4 °C indtil analyse	Ingen. Skal analyseres snarest muligt efter prøvetagning. Opbevaring: mørkt og koldt ved 4 °C indtil analyse
Måleområde	Farvetal > 1	Farvetal > 1

Tabel 2. Sammenligning af principper og målebetingelser for DS 289:1992 og DS/EN 7887:1996 afsnit 4.

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 2003. 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 er mindre end kravet til $s_{T \max}$ og den tilsvarende CV. Desuden er den totale variation (s_R og CV_R) stor og det må på den baggrund formodes, at krav til afvigelse fra nominal værdi heller ikke kan overholdes.

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
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

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

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. 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 henholdsvis 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 henholdsvis 20 og 14 %.

Præstations-prøvning	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

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

Gennemsnittene ved de to metoder er sammenlignelige. Da anvendelsen af DS 289:1992 er et krav i forhold til bekendtgørelsen, antages det, at de 6 laboratorier, der har anvendt DS/EN ISO 7887-4 alle er blandt de 10 udenlandske laboratorier, der har deltaget i præstationsprøvningen. De opnåede høje usikkerheder på 58, henholdsvis 22 % repræsenterer derfor ikke nødvendigvis den analysekvalitet, der leveres af danske laboratorier. Det antages, usikkerhederne på henholdsvis 19,7 og 14,4 % i højere grad repræsenterer danske laboratorierne generelle analysekvalitet.

4 Sammenfatning og anbefalinger

I 1992 blev en tidligere standard for bestemmelse af farvetal (DS 289:1974) trukket tilbage som dansk standard og erstattet med DS 289:1992. Man ønskede en spektrofotometrisk metode til bestemmelse af "sand farve" ved sammenligning med platincobaltchloridopløsninger, hvor filtreringsbetingelserne for prøverne var bedre specificeret end i tidligere metode. I standarden af 1992 blev desuden valgt en mere følsom bølgelængde til bestemmelsen. I 1996 udkom den Europæiske standard DS/EN ISO 7887:1996, hvor der er anvist en kvalitativ metode (feltmetode), en metode for bestemmelse af spektral absorptionskoefficient af vandet samt en visuel komparator metode (der kan sammenlignes med tidligere komparator metode i DS 289:1974). Der er ikke en metode i DS/EN ISO 7887:1996, der direkte erstatter metoden i DS 289:1992, da komparator metoden, der kommer den nærmest, er en noget mindre præcis metode.

På denne baggrund anbefales, at der fortsat henvises til DS 289:1992 i kvalitetsbekendtgørelsen. Det anbefales samtidig, at der henstilles til DS, at man undersøger muligheden for genindførelse af den spektrofotometriske metode til bestemmelse af farve ved sammenligning med platincobaltchloridopløsning.

5 Referencer

1. DS/EN ISO 7887:1996. Vandundersøgelse. Undersøgelse og bestemmelse af farve.
2. DS 289:1992. Vandundersøgelse. Bestemmelse af farvetal. Spektrometrisk metode.
3. Rådgivning ved revision af Bekendtgørelse nr. 637. Sammenstilling af analysekvalitet fra præstationsprøvninger 1990 – 2001. Teknisk notat, marts 2002.
4. Proficiency test. Drink-4 (2002-1). Nutrient, organic matter, colour and turbidity in drinking water. Participants report. 2002.
5. Proficiency test. Drink-4 (2004-1). Nutrient, organic matter, colour and turbidity in drinking water. Participants report. 2004.