

Sammenligning av turbiditetsbestemmelser etter NS-ISO 7027 og den tidligere norske standard NS 4723

Av Gunvor Åkesson
og Dag Hongve

Begge forfatterne er ansatt ved Avdeling for miljømedisin, Statens institutt for folkehelse

Sammendrag

Turbiditetsbestemmelser med tre ulike instrumenter er sammenlignet. Ett av instrumentene tilfredsstiller kravene i NS-ISO 7027, mens de to andre virker i overensstemmelse med kravene i Standard Methods (APHA 1992) og den tidligere norske standard NS 4723, som utgikk i 1994. Sammenligningen er gjort for turbiditetsverdier 0-100 FNU (NTU, FTU) og med ulike typer partikler i suspensjon. Humussyre ble tilsatt for å gi varierende fargetallsverdier fra 0 til 130. Fargen hadde ingen innflytelse på målingene for noen av instrumentene. To nye instrumenter av typene *Hach 2100AN IS* og *Hach 2100N* som måler spredning av lys ved henholdsvis 860 nm og 400-600 nm, gav stort sett overensstemmende resultater ved lave turbiditetsverdier, men større avvik ved høy turbiditet. Det eldre instrumentet (*Hach 2100A*) gav for lave verdier i forhold til instrumentet som tilfredsstiller norsk standard.

Summary

Comparative measurements of turbidi-

ty have been performed using instruments operating in accordance with international and European standards ISO 7027 = EN 27027, a former national standard, NS 4723, and Standard Methods. Natural and synthetic samples with turbidity values in the range 0-100 FNU and colour up to 130 colour units were used. The colour had no significant influence on the readings. Two new instruments, *Hach 2100AN IS* og *Hach 2100N*, showed good agreement for low turbidities but poorer agreement in the higher range. An old instrument (*Hach 2100A*) gave lower values over the whole range

Innledning

Bakgrunn

I april 1994 utkom en ny norsk standard for måling av turbiditet i vann, NS-ISO 7027. På noen vesentlige punkter skiller denne seg fra den tidligere standarden (NS 4723, 2. utg. 1989-1994). Det er sannsynlig at mange vannlaboratorier i en tid fremover vil være henvist til å bruke instrumenter som ikke tilfredsstiller kravene til instrumentelle betin-

gelser som stilles i den nye standarden. Det har derfor vært ønskelig å få utført sammenlignende målinger for å se på hvilke utslag instrumenttypen har på resultater av turbiditetsbestemmelser for drikkevann og liknende vanntyper. I denne undersøkelsen har vi bare sett på instrumenter av merket Hach, som så vidt vi vet, er enerådende i offentlige drikkevannslaboratorier i Norge. Det finnes imidlertid flere merker i handelen og minst ett av disse (Dr. Lange) sies å følge spesifikasjonen i NS-ISO 7027.

Turbiditetbestemmelsen

En turbiditetsbestemmelse er et forsøk på å gi et kvantitativt mål for den reduserte gjennomsiktighet som skyldes at partikler er suspendert i en vannprøve. Den norske standarden for turbiditetsbestemmelse (NS-ISO 7027) gir ingen definisjon av turbiditetsbegrepet, men angir bare at den skyldes tilstedeværelse av uoppløste stoffer. I følge Standard Methods (APHA 1992) er turbiditet et uttrykk for den optiske egenskapen som forårsaker at lys spres og absorberes i stedet for å gå i rett linje gjennom prøven. Ved instrumentell måling kan vi bare registrere noen av de optiske parametre som gjør at vi oppfatter en prøve som turbid (f. eks. intensitet, farge og retning på lyset), og derfor blir de instrumentelle betingelsene svært viktige. I praksis er det bare lysintensitet som måles ved bestemmelse av turbiditet mens instrumentets fysiske utforming skal kompensere for den manglende registrering av de øvrige optiske egenskaper.

Et moderne laboratorieturbidimeter til bruk for vannanalyser virker som et nefelometer, hvilket vil si at det måler intensiteten på lys som spres fra partiklene i prøven. NS 4723 satte som krav til måleinstrumentet at lyskilden skulle være en wolframlampe og at vinkelen mellom de optiske aksene for det innfallende og det målte lyset skulle være 90°. I praksis gir dette rom for variasjoner som kan påvirke resultatet av målingene. Fargen på det innfallende lyset avgjøres av temperaturen på lyskilden, jo varmere den er, desto mer kortbølget blir lyset. Det er antatt at bølgelengden på lyset har betydning for avlest turbiditet, fordi ulike bølgelengder både absorberes og spres ulikt. I den amerikanske standarden som den norske standarden var avledet av (APHA 1992, og tidligere utgaver), blir det angitt at lyskilden skal ha en fargetemperatur mellom 2200 og 3000 °K og detektorsystemet skal ha maksimal følsomhet i bølgelengdeområdet 400-600 nm. Hvis vannet inneholder mye oppløst organisk stoff og derved har et høyt fargetall, er det mulig at turbiditetsmålingene kan påvirkes fordi kortbølget lys blir absorbert. Noen turbidimetre har innbygget en kompensasjon for lysabsorpsjon ved at også det direkte gjennomfallende lyset blir målt ("ratio"-funksjon). Suspenderte partikler kan også ha en selektiv spredning av visse bølgelengder. Generelt spres kortbølget lys mest av små partikler, mens større partikler sprer mest langbølget lys. En prøve som inneholder overveiende små partikler kan derfor få høyere turbiditetsverdier i et instrument som registrerer kort-

bølget lys enn i et som måler langbølget spredning.

NS-ISO 7027 gir andre og mer spesifiserte krav til turbidimeteret enn tidligere. Det innfallende lys skal ha en bølgelengde i den nær infrarøde del av spekteret, 860 ± 60 nm. Lys med denne bølgelengden vil ikke absorberes av vanlig forekommende løste stoffer i vann. Det innfallende lyset skal bestå av parallelle stråler.

Kalibrering av instrumentene gjøres med suspensjoner av formazin på samme måte som tidligere. Formazin er ansett som en ideell substans til standardisering på grunn av meget god reproducerbarhet ($\pm 1\%$) ved en enkel fellingsprosess og stor variasjon med hensyn til partikkelstørrelse. Enheten ved turbiditetsbestemmelsen angir at instrumentet er kalibrert mot formazin: FTU (Formazine Turbidity Unit, NS 4723) eller, for å fremheve at målingen er basert på nefelometri: NTU (Nephelometric Turbidity Unit, Standard Methods) eller FNU (Formazine Nephelometric Unit, NS-ISO 7027). FTU, NTU og FNU er basert på de samme kalibreringsløsningene, men fordi instrumentspesifikasjonene kan være forskjellige, kan de ikke uten videre betraktes som identiske enheter for en tilfeldig prøve.

Hensikten med denne undersøkelsen har vært å sammenligne måling av turbiditet, slik det fremdeles gjøres ved de fleste norske vannlaboratorier etter NS 4723, med et instrument som tilfredsstiller kravene i NS-ISO 7027. De fleste norske vannlaboratorier har turbidimetre av typen Hach 2100A. Disse antas å tilfredsstille kravet i Standard Methods

om maksimal følsomhet ved 400-600 nm. Lyskilden i disse instrumentene er en wolframlampe som gir synlig og infrarødt lys, mens detektoren, en fotomultiplikator, er mest følsom for lys i den kortbølgede delen av det synlige spekteret. Noen laboratorier har Hach "ratio-turbidimeter", som ved registrering av gjennomfallende lyssvekning skal kompensere for farge på prøvene.

Instrumenter og prøver

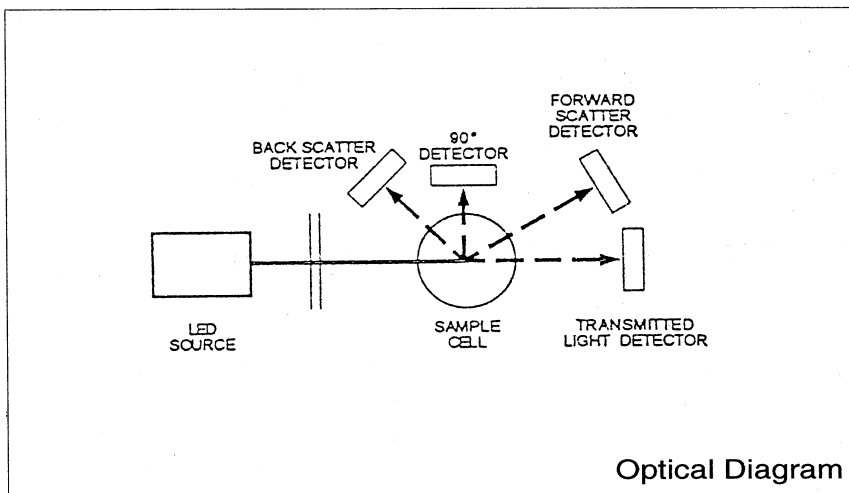
Turbidimetre

Følgende turbidimetre er benyttet i undersøkelsen: *Hach 2100AN IS* og *Hach 2100N* og *Hach 2100A*. De to førstnevnte var utlånt fra KEBO Lab, mens det siste er i daglig bruk ved Folkehelsa.

Hach 2100AN IS skal i følge leverandøren tilfredsstille kravene i NS-ISO 7027. Lyskilden er en lysemitterende diode (LED) med bølgelengde 860 ± 10 nm. Optisk diagram for instrumentet er vist i Figur 1.

Instrumentet har flere detektorer som kan benyttes etter valg. For å få et resultat hvor det kompenseres for absorpsjon i prøvene, benyttes instrumentet med virkemåte "Ratio on" og en innebygget mikroprosessor beregner en verdi på grunnlag av signalene fra alle detektorene. Ønskes verdier bare fra 90° spredt lys, kan "Ratio off" benyttes. Instrumentet kan avleses i NTU eller FNU enheter. Ved innstilling på FNU trer "Ratio off" automatisk i funksjon.

Hach 2100N har en wolframlampe som lyskilde og et linsesystem som fokuserer lyset mot prøveglasset. Dette instrumentet har også flere detektorer og kan avleses med "Ratio on" eller



Figur 1. Optisk diagram for Hach 2100AN IS (fra instrumentets brukermanual).

“Ratio off”. Over 40 NTU er det ikke mulig å gjøre målinger med “Ratio off”.

Hach 2100A er et eldre instrument (fra 1975) med analog visning. Dette måler bare lys som spres 90° .

Vannprøver

For å få et vidt spekter av partikkeltyper som kan forårsake turbiditet i drikkevann og drikkevannsrelaterte vannprøver, ble det laget til suspensjoner av følgende typer:

Formazin. Suspensjoner med ulike konsentrasjoner ble laget i henhold til NS-ISO 7027 og fra Hach Formazin Turbidity Standard, 4000 NTU. En filtrert løsning av humussyre ble tilsatt for å gi varierende fargetall.

Cyanobakterier. Fra en kultur med *Oscillatoria* sp. ble det laget en serie fortynninger. For å variere fargetallet ble det tilsatt humussyre.

Partikulær humus. Humusrikt innsjøsediment ble slemmet opp med destillert vann. Etter et døgn ble det øverste vannlaget dekantert av og blandet med destillert vann til en serie prøver.

Leire. Vann fra et leirepåvirket vassdrag ble fortynnet med destillert vann og tilsatt humussyre.

Mikronisert marmor. Mikronisert marmor (partikkelstørrelse ca $1\ \mu\text{m}$) ble oppslemmet i destillert vann. Fargetallet ble variert med humussyre. Prøvene hadde ustabil turbiditet den første tiden etter tillaging på grunn av oppløsning av partiklene, og stod med røring et døgn før de ble målt.

Aluminiumhydroksid. Det ble benyttet slam fra aluminiumsfelling ved Oppegård vannverk som ble blandet med renvann fra samme vannverk. Prøvene sto med røring et døgn før de ble målt. Det var ikke mulig å få helt stabile måleresultater. Avlesning ble gjort et-

ter ett minutt og prøveglasset ble forsiktig snudd opp og ned ved overføring til nytt apparat.

Jernhydroksid.Utfelt jern (III)hydroksid ble blandet med destillert vann. Prøvene sto med røring ca. ett døgn før de ble målt. Målingene ble utført på samme måte som for slamprøvene.

Kranvann. Dette er hovedsakelig springvann tappet på Folkehelsa samt en del vannprøver fra ulike vannverk. Ulike konsentrasjoner av humussyre er tilsatt for å øke fargetallet.

Utførelse

Kalibrering

Hach 2100AN IS og Hach 2100N ble kalibrert i henhold til instrumentenes brukermanualer. Kalibreringsløsningene på 20 NTU, 200 NTU, 1000 NTU og 4000 NTU ble laget ut fra Hach Formazin Turbidity Standard , 4000 NTU. Fortynningsvannet ble filtrert to ganger gjennom 0,1 µm membranfilter. Medfølgende Gelex-standarder for de to instrumentene ble målt umiddelbart etter at kalibrering av instrumentene var utført. Standardene dekker områdene 0-2 NTU, 0-20 NTU, 0-200 NTU og 200-4000 NTU samt en strølys standard. De to førstnevnte standardene ble benyttet til daglig kontroll av instrumentene. Ny kalibrering av instrumentet Hach 2100A ble ikke gjort. Instrumentet innstilles før måling mot Gelex- standarder som kort tid i forveien var kalibrert mot formazinløsninger.

Måling

Til måling ble det valgt kun å bruke ett måleglass som ble merket slik at det

alltid ble plassert i turbidimetrene på samme måte. Dette glasset viste seg ikke å være egnet for Hach 2100A , slik at det etter en tid ble benyttet et eget glass for dette instrumentet. For en del prøver mangler det derfor resultater fra Hach 2100A. Alle prøver ble avgasset før måling og måleglasset ble jevnlig gnidd inn utvendig med silikonolje.

Gelex-standardene 0-2 NTU og 0-20 NTU for Hach 2100AN IS og Hach 2100N ble målt daglig før prøvemålingene startet. De fleste prøvene ble målt to påfølgende dager. Prøvenes turbiditet lå hovedsakelig mellom 0 og 10 NTU, men prøver opp til 100 NTU ble målt. Prøvene hadde fargetall fra 0 til 130, som ble bestemt spektrofotometrisk på 0,45 µm membranfiltrerte prøver.

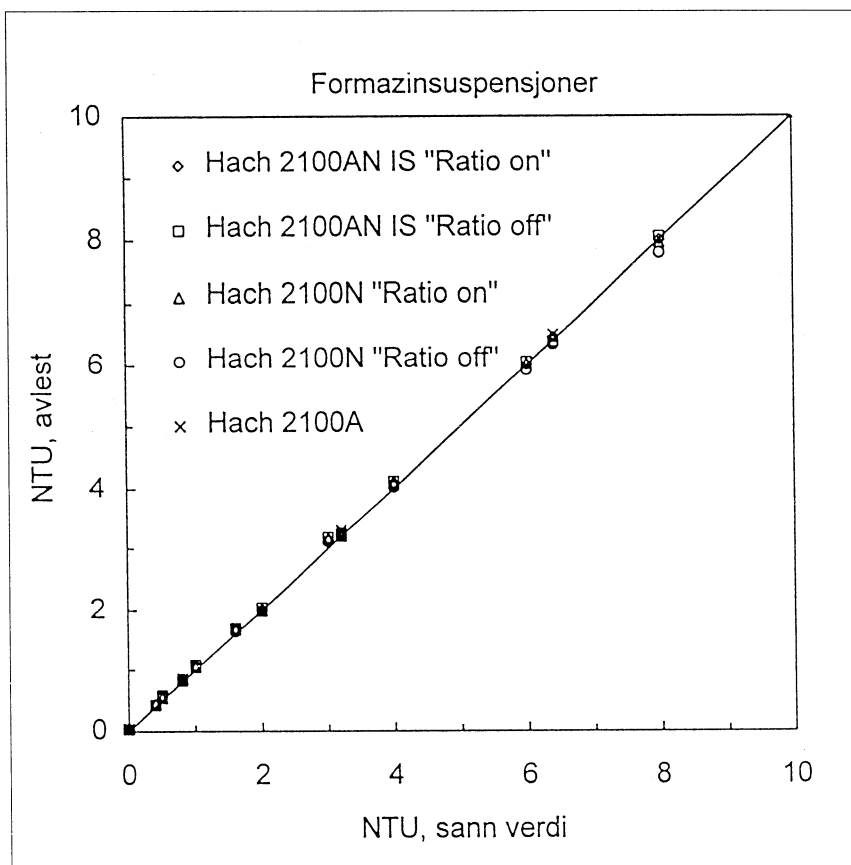
Resultater

Kontrollmålinger med formazin i området 0-10 NTU

Resultatene av målinger av formazinsuspensjoner er framstilt grafisk som funksjon av sanne verdier i Figur 2. Resultatene viser at instrumentkalibreringen for Hach 2100AN IS og Hach 2100N utført i henhold til instrumentmanualene var tilfredsstillende for måling av turbitet i området 0-10 NTU.

Daglig kontroll av Hach 2100AN IS og Hach 2100N med Gelex-standarder 0-2 NTU og 0-20 NTU

Gelex-standardene for områdene 0-2 NTU og 0-20 NTU ble målt daglig for å kontrollere at resultatene for disse standardene ikke avvok mer enn 5 % fra de målingene som var utført umiddel-



Figur 2. Resultater av kontrollmålinger av tillagede formazinsuspensjoner med instrumenter kalibrert etter leverandørens anvisninger.

bart etter kalibrering av turbidimetrene. Ved større avvik skal instrumentene kalibreres på nytt. Resultatene er gjengitt i Tabell 1. Kalibreringen var stabil for både *Hach 2100AN IS* og *Hach 2100N* i tidsrommet da prøvemålingene ble utført

***Hach 2100AN IS*: Sammenligning av resultater avlest med “Ratio on”, “Ratio off” og i FNU-enheter**

For *Hach 2100AN IS* ble det utført

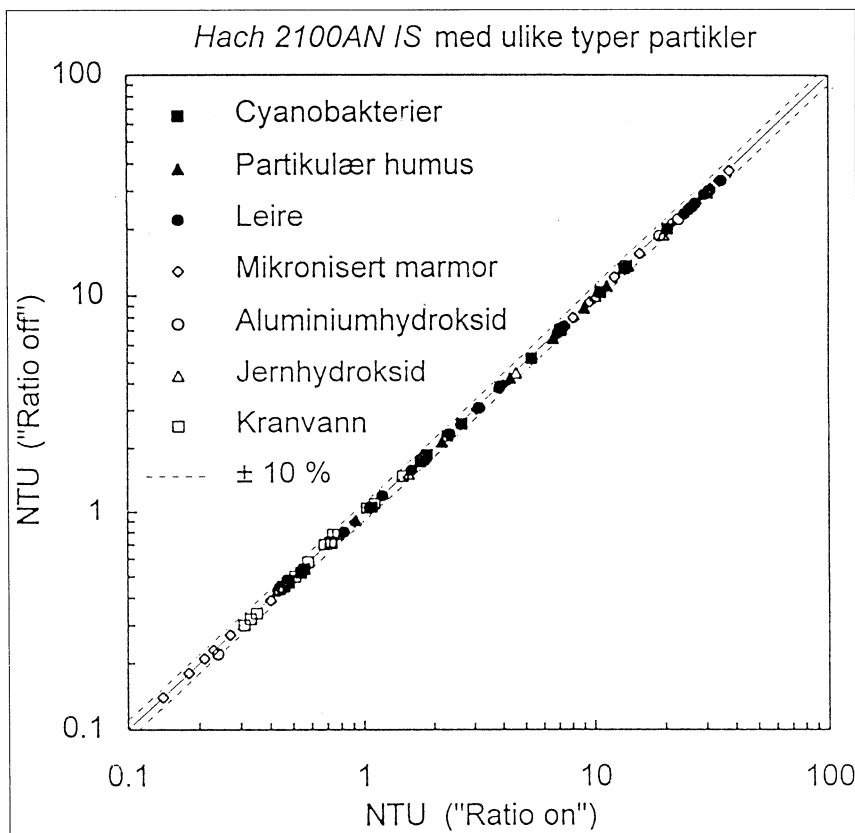
målinger i NTU-enheter med “Ratio on” og “Ratio off” og i FNU-enheter.

I Figur 3 er resultater for avlesning med “Ratio off” framstilt grafisk som funksjon av avlesninger med “Ratio on” for prøver med ulike typer partikler. På figuren er det inntegnet linjer som markerer avvik på $\pm 10\%$. Punktene fordeler seg om den rette linjen med vinkelkoeffisient lik 1. Dette indikerer at “Ratio off” gir samme resultat som

Tabell 1.

**Resultater av daglig kontroll med Gelex-standarder
for områdene 0-2 NTU og 0-20 NTU.**

	“Ratio on”	“Ratio off”	Avlesning i FNU
<i>Gelex-standard 0-2 NTU for Hach 2100AN IS</i>			
Målt etter kalibrering	1,82 NTU		
Antall målinger	25	24	15
Middelverdi	1,81 NTU	1,94 NTU	1,93 FNU
Standardavvik	0,02 NTU	0,03 NTU	0,01 FNU
Relativt standardavvik	0,93 %	1,60 %	0,51 %
<i>Gelex-standard 0-20 NTU for Hach 2100AN IS</i>			
Målt etter kalibrering	15,3 NTU		
Antall målinger	25	24	15
Middelverdi	15,2 NTU	15,8 NTU	15,7 FNU
Standardavvik	0,1 NTU	0,3 NTU	0,1 FNU
Relativt standardavvik	0,72 %	1,75 %	0,74 %
<i>Gelex-standard 0-2 NTU for Hach 2100N</i>			
Målt etter kalibrering	1,44 NTU		
Antall målinger	25	24	
Middelverdi	1,43 NTU	1,78 NTU	
Standardavvik	0,01 NTU	0,04 NTU	
Relativt standardavvik	0,51 %	1,96 %	
<i>Gelex-standard 0-20 NTU for Hach 2100N</i>			
Målt etter kalibrering	19,5 NTU		
Antall målinger	25	24	
Middelverdi	19,2 NTU	23,5 NTU	
Standardavvik	0,1 NTU	0,4 NTU	
Relativt standardavvik	0,74 %	1,63 %	

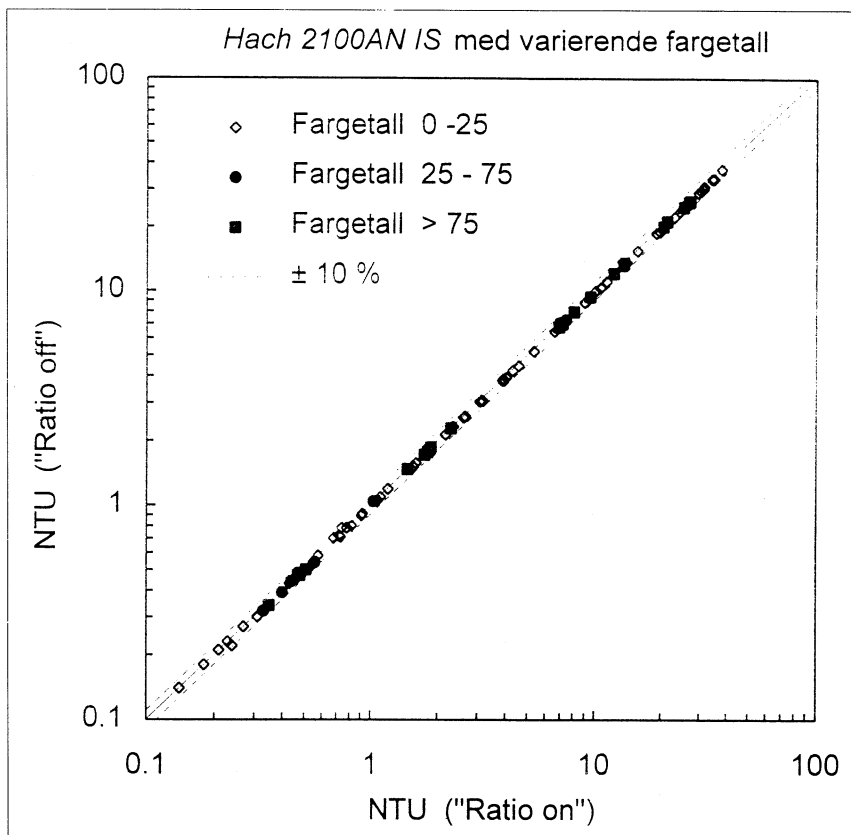


Figur 3. Resultater for prøver med ulike typer partikler målt på Hach 2100AN IS med henholdsvis "Ratio on" og "Ratio off".

"Ratio on" for de undersøkte prøvetypene. I Figur 4 er det vist et tilsvarende plott som i Figur 3, for prøver med varierende fargetall. Ut fra Figur 4 er det ingenting som tyder på at avlesing med "Ratio off" gir andre resultater enn avlesning med "Ratio on" for prøver som har fargetall opp til 130. For 97 % av prøvene var forskjellen mindre enn 5 %

Resultater avlest som NTU med "Ratio off" og i FNU-enheter burde være

identiske da kun 90° detektoren benyttes i begge tilfellene. Med unntak av noen få målinger var forskjellen mellom disse avlesningene mindre enn 5 %. Ved turbiditetsverdier over 40 NTU kan "Ratio off" ikke brukes. Resultatene som er avlest i "Ratio on" er sammenlignet med resultatene avlest i FNU-enheter. For 85 % av disse målingene var forskjellen mindre enn 5 %. Avvik større enn 10 % ble ikke påvist.



Figur 4. Resultater for prøver med varierende fargetall målt på Hach 2100AN IS med henholdsvis "Ratio on" og "Ratio off".

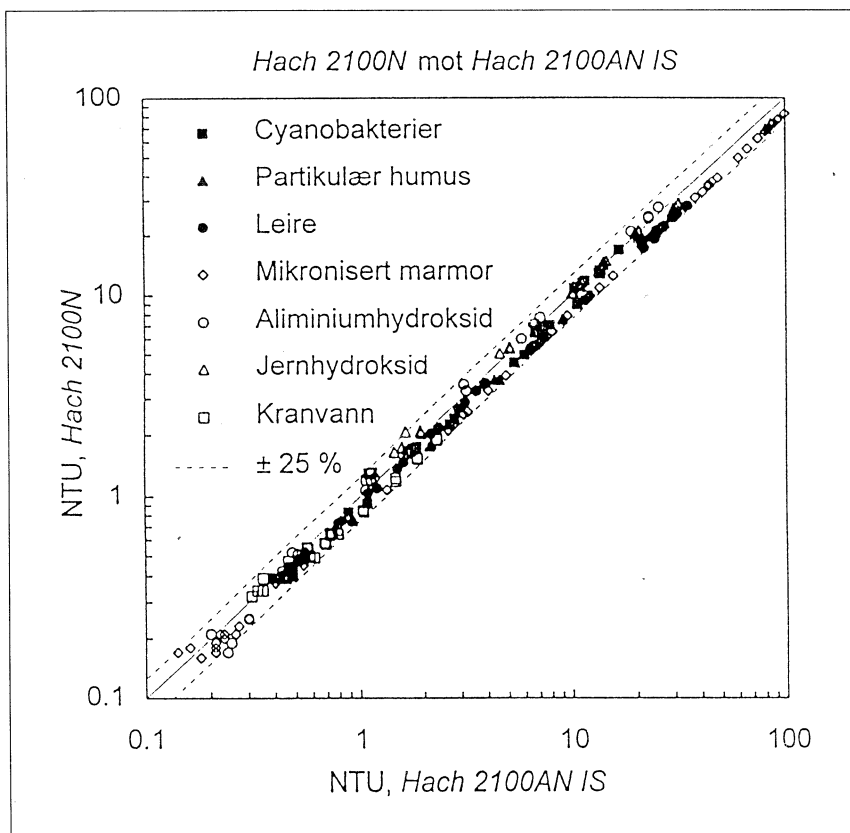
Hach 2100N: Sammenligning mellom resultater avlest med "Ratio on" og "Ratio off".

For Hach 2100N ble det utført målinger med "Ratio on" og "Ratio off" (opptil 40 NTU). Resultatene ble sammenlignet, og som for Hach 2100AN IS ble det ikke påvist noen vesentlig forskjell mellom avlesninger med "Ratio on" og "Ratio off". For nærmere 90 % av prøvene var avviket mellom avlesning i

"Ratio on" og "Ratio off" mindre enn 5,0 %.

Sammenligning av Hach 2100AN IS med Hach 2100N

Resultater for prøver med ulike typer partikler avlest med "Ratio on" på de to apparatene er vist i Figur 5. Linjer som markerer forskjeller på ± 25 % er inntegnet på figuren. Det kan synes som om forskjellen mellom Hach 2100AN



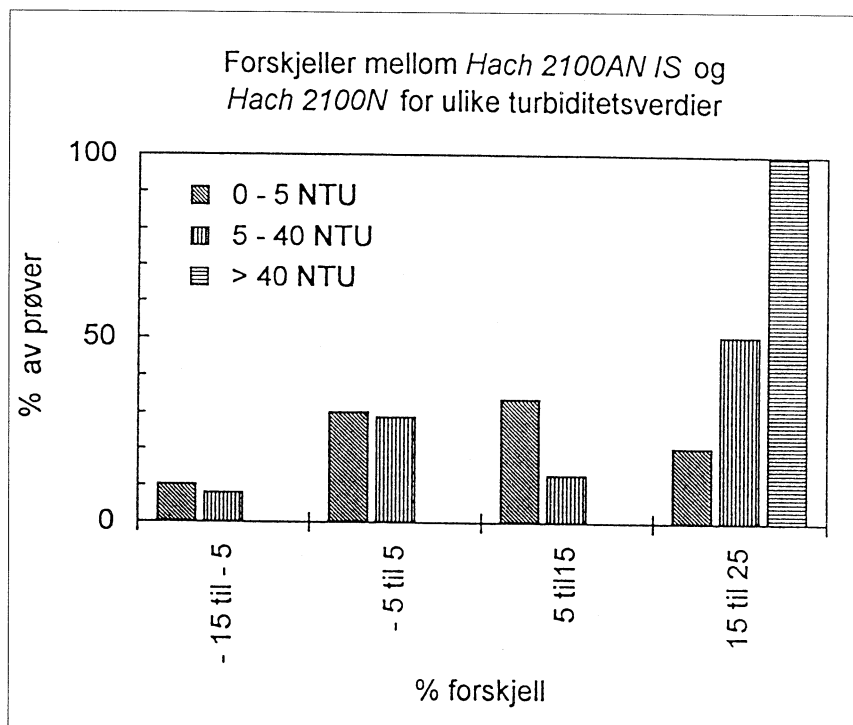
Figur 5. Sammenligning av resultater for prøver med ulike typer partikler målt med "Ratio on" på henholdsvis Hach 2100N og Hach 2100AN IS.

IS og Hach 2100N til en viss grad er avhengig av partikkeltypen. Ved opp-telling viser det seg at forskjellen mellom apparatene lå i området 15-25 % for de fleste prøvene (80 %) som inneholdt partikulær humus og mikronisert marmor, mens denne forskjellen ble funnet for under 20 % av kranvann- og cyanobakterieprøvene.

Noen sammenheng mellom fargetall og forskjellig turbiditet målt på de to

apparatene er ikke påvist i de undersøkte prøvene, som hadde fargetall mellom 0 og 130. Derimot ser det ut til at den prosentvise forskjellen øker med økende turbiditet som vist i Figur 6. Hach 2100N gav 15-25 % lavere resultater enn Hach 2100AN IS for alle prøver med turbiditet over 40 NTU og for halvparten av prøvene med turbiditet mellom 5 og 40 NTU.

Resultater fra sammenligning av må-



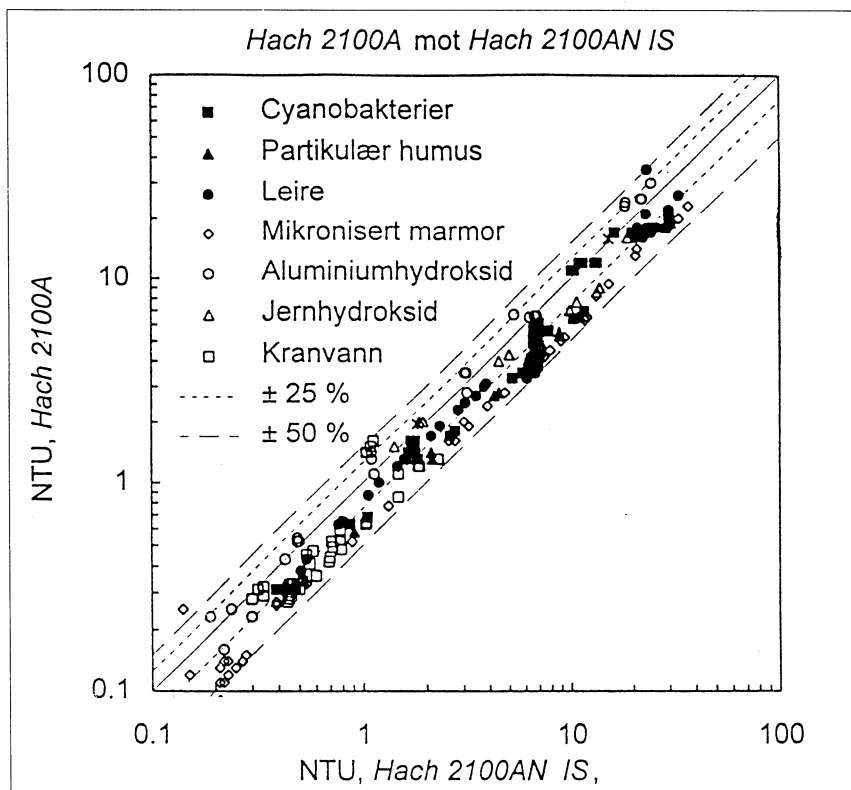
Figur 6. Relative forskjeller mellom måleresultater med *Hach 2100AN IS* og *Hach 2100N*, begge instrumenter med "Ratio on".

linger utført med "Ratio off" på de samme instrumentene er ikke vist, da de ikke skiller seg fra resultatene med "Ratio on".

Hach 2100A sammenlignet med Hach 2100AN IS og Hach 2100N

De sammenlignende målingene viser at *Hach 2100A* gjennomgående gav lavere verdier enn de to nye instrumentene. Resultater for prøver med ulike typer partikler målt med *Hach 2100AN IS*, "Ratio off" og *Hach 2100A* er vist i Figur 7. Linjene inntegnet viser forskjeller på henholdsvis $\pm 25\%$ og $\pm 50\%$

For vel halvparten av prøvene gav *Hach 2100A* 25 - 50 % lavere resultater enn *Hach 2100AN IS*. Heller ikke ved sammenligning av *Hach 2100A* med de to nye instrumentene ble det påvist noen sammenheng mellom forskjeller og prøvenes farge. Forskjellen mellom resultater med det gamle instrumentet og de nye er mest avhengig av hvor turbide prøvene er. Figur 8 viser at *Hach 2100A* gav 35-45 % lavere resultater enn *Hach 2100AN IS* avlest med "Ratio on" for alle prøver med turbiditet over 40 NTU og for ca 30 % av prøvene med turbiditet mindre enn 40 NTU.



Figur 7. Sammenligning av resultater for prøver med ulike typer partikler målt med Hach 2100A og Hach 2100AN IS med "Ratio off".

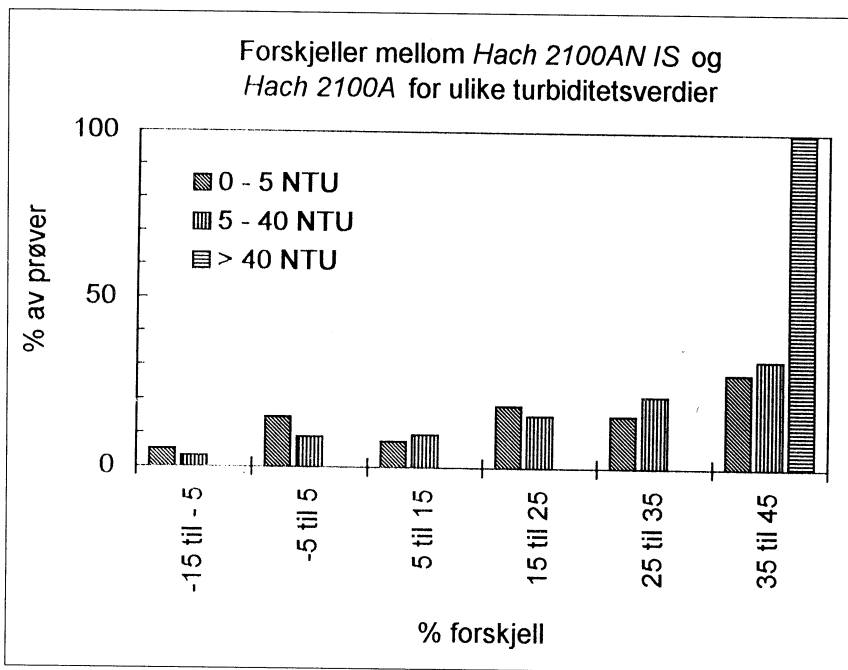
Resultater av gjentatte målinger

De fleste prøvene ble målt den dagen de ble laget og dagen etter. Figur 9 viser resultater for prøver med ulike typer partikler målt to dager etter hverandre på Hach 2100AN IS med "Ratio on". Linjer som viser avvik på $\pm 25\%$ er inntegnet på figuren. Det er funnet at for halvparten av de målte prøvene var forskjellen mellom resultatene første og annen dag mindre enn 5% , men for enkelte prøver var forskjellene mer enn 25% .

Vurdering og konklusjon

Ved måling av formazinsuspensjoner i området 0 til 10 NTU viste de tre undersøkte turbidimetrene tilfredsstillende resultater.

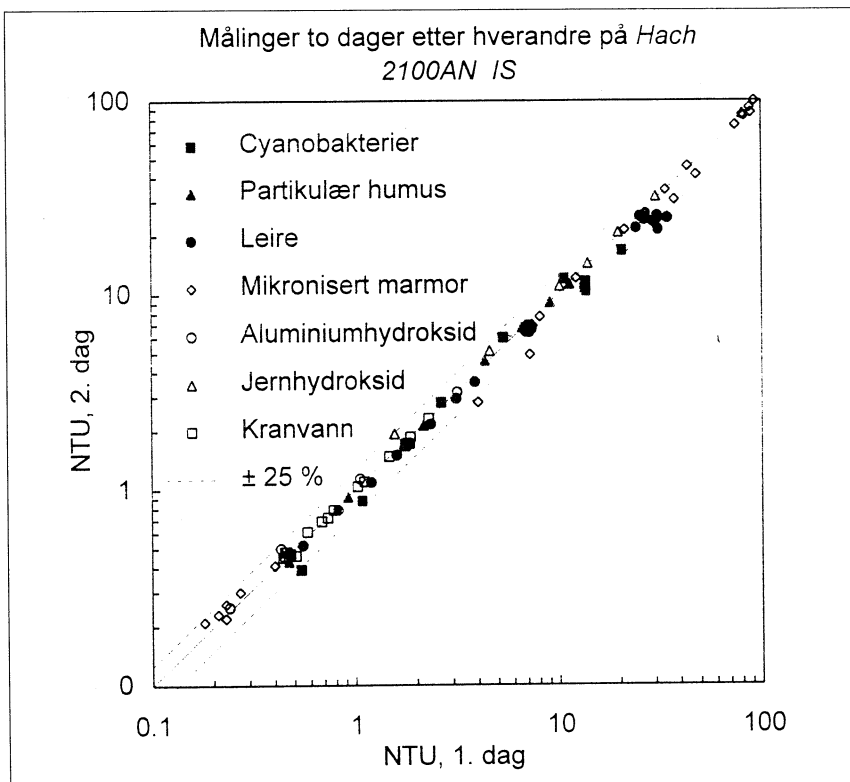
Daglig måling av Gelex kontrollstandarder for områdene 0-2 NTU og 0-20 NTU viste at kalibreringen til både Hach 2100AN IS og Hach 2100N var stabil i tidsrommet da målingene ble utført. Presisjonen i måleresultatene for Gelex-standardene var meget tilfredsstillende for begge instrumentene.



Figur 8. Relative forskjeller mellom måleresultater med *Hach 2100AN IS* med "Ratio on" og *Hach 2100A*.

For instrumentene med muligheter for måling med "Ratio on" og "Ratio off" var forskjellen mellom disse avlesningsalternativene < 5 % for 90-95 % av prøvene. Det samme gjelder for avlesninger i NTU- og FNU-enheter for *Hach 2100AN IS*. For måling av drikkevannsprøver og i forbindelse med vannbehandling vurderes disse forskjellene som akseptable. Det kan derfor slutes at for slike målinger har hvilke detektorer som er i funksjon, liten betydning. Prøvenes fargetall som var i området 0 til 130, hadde ingen innvirkning på turbiditetsmålingene. Derimot synes forskjellene å være avhengig av type partikler i prøvene.

Ved sammenligning av resultatene fra de ulike instrumentene ble det påvist en del avvikende verdier. Siden prøvene ble målt omtrent samtidig på alle turbidimetrene, og alle kjente forholdsregler ble tatt ved behandling av prøver og kyvetter, skulle forskjellene i resultater være instrumentavhengige. De observerte forskjellene mellom instrumentene var klart avhengig av hvor turbide prøvene var. For prøver over 40 NTU gav *Hach 2100AN IS* høyest turbiditet. *Hach 2100N* lå mer enn 15 % lavere og *Hach 2100A* mer enn 35 % lavere i verdi. For prøver som tilfredsstiller turbiditetskravet til drikkevann (<4 FTU) er imidlertid avvikene så små



Figur 9. Sammenligning av gjentatte målinger med ett døgns mellomrom for prøver med ulike typer partikler på Hach 2100AN IS.

mellom Hach 2100AN IS og Hach 2100N at de i praksis neppe har noen betydning, særlig når en sammenligner med de variasjoner som kan inntreffe ved lagring av prøvene. Med hensyn til stabilitet og presisjon i resultatene var det ingen forskjell på instrumentene Hach 2100AN IS og Hach 2100N.

Hach 2100A gav derimot systematisk lavere verdier enn Hach 2100AN IS, også ved lave turbiditetsverdier. Mulige årsaker kan være at det optiske systemet er helt annerledes, og at de

fleste elektroniske komponenter i instrumentet har høy alder.

Referanser

NS 4723, 2. utgave 1989. Vannundersøkelse. Nefelometrisk bestemmelse av turbiditet. (Trukket tilbake 1994)
NS-ISO 7027, 1. utgave 1994. Vannundersøkelse. Bestemmelse av turbiditet. American Public Health Association (APHA) 1994. Standard methods for the examination of water and wastewater. 18. utgave. Washington DC.