

~~~~~  
***CIE 1976 totaal kleurverschil -  $\Delta E^*_{ab}$***



**INHOUD**

|          |                                       |          |
|----------|---------------------------------------|----------|
| <b>1</b> | <b>TOEPASSINGSGEBIED .....</b>        | <b>3</b> |
| <b>2</b> | <b>PRINCIPE .....</b>                 | <b>3</b> |
| <b>3</b> | <b>OPMERKINGEN.....</b>               | <b>6</b> |
| <b>4</b> | <b>APPARATUUR EN MATERIAAL.....</b>   | <b>6</b> |
| 4.1      | APPARATUUR .....                      | 6        |
| 4.2      | MATERIAAL.....                        | 6        |
| <b>5</b> | <b>REAGENTIA EN OPLOSSINGEN .....</b> | <b>7</b> |
| 5.1      | REAGENTIA .....                       | 7        |
| 5.2      | OPLOSSINGEN .....                     | 7        |
| <b>6</b> | <b>PROCEDURE .....</b>                | <b>8</b> |
| 6.1      | MONSTERVOORBEREIDING .....            | 8        |
| 6.2      | METEN .....                           | 8        |
| <b>7</b> | <b>BEREKENING.....</b>                | <b>8</b> |
| <b>8</b> | <b>REFERENTIES.....</b>               | <b>8</b> |

## 1 TOEPASSINGSGEBIED

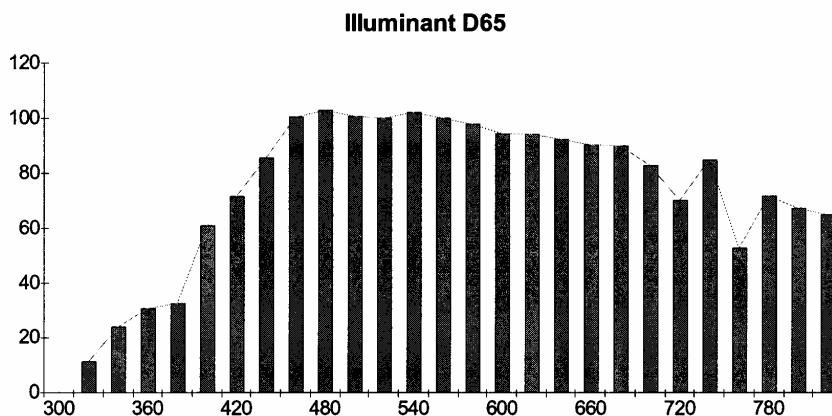
Deze procedure beschrijft de bepaling van het CIE 1976 totaal kleurverschil ( $\Delta E_{ab}^*$ ) in water (bijvoorbeeld grond-, oppervlakte- en afvalwater). Onder de term “kleur” van water wordt verstaan de optische eigenschap die een verandering veroorzaakt van de spectrale samenstelling van het doorgelaten zichtbare licht. Verder wordt er een onderscheid gemaakt tussen de schijnbare kleur van water en de echte kleur van water. De schijnbare kleur van water is de kleur te wijten aan opgeloste stoffen en onopgeloste zwevende stoffen, bepaald in het oorspronkelijke water zonder filtratie of centrifugatie. De echte kleur van water is de kleur die enkel te wijten is aan opgeloste stoffen, bepaald na filtratie van het oorspronkelijke water met een 0.45  $\mu\text{m}$  membraan filter.

Doorgaans wordt onder kleur in het kader van analytische bepaling de echte kleur verstaan (d.w.z. na filtratie) gezien de schijnbare kleur zowel turbiditeit als kleur omvat.

## 2 PRINCIPE

De basiselementen voor het waarnemen van kleur zijn :

- Licht(bron) : licht van een lichtbron kan worden omschreven als relatieve energiestraling voor elke golflengte. Uitgezet in grafiek geeft dit een welbepaalde spectrale energie distributiecurve. Het is belangrijk een verschil te onderkennen tussen een lichtbron en een illuminant. Een lichtbron is een echte fysieke bron waarvan de spectrale energiedistributie door meting kan worden vastgelegd. Een illuminant daarentegen is een theoretische lichtbron. Voorbeelden van illuminanten zijn b.v. C (gemiddeld daglicht), D65 (gemiddeld noordelijk daglicht met UV). Kleurmeters omschrijven een lichtbron als een illuminant. In volgende figuur is de relatieve spectrale energie distributie weergegeven van standaard illuminant D65 (alle data zijn genormaliseerd naar een relatieve energie van 100 bij 560 nm).



- Object : een object geeft ons een bepaalde kleurindruk doordat het licht terugkaatst wat niet door dat object is geabsorbeerd. De spectrale energieverdeling van de lichtbron is van groot belang voor de kleur van het object zoals wij die waarnemen. Dit geldt ook voor transparante objecten.

- Lichtsensor : Ons oog is het instrument waar wij mee kijken. Het licht komt via het hoornvlies en de lens op de binnenkant van het oog. Het hoornvlies en de lens zorgen voor een omgedraaid beeld op de retina (netvlies). De hersens zorgen ervoor dat wij dit omgedraaide beeld toch als rechtopstaand ervaren. Op het netvlies treffen we twee typen gevoelige cellen aan, de kegeltjes en de staafjes. De staafjes bevatten allemaal hetzelfde pigment, rhodopsine en dienen voor het onderscheid tussen licht en donker. De kegeltjes zijn verdeeld in drie typen, allen met hun eigen pigment. De verhouding tussen deze kegeltjes onderling is ongeveer 40 – 20 – 1, respectievelijk voor rood, groen en blauw. De beschrijving hoe een gemiddeld persoon een kleur ziet werd door het CIE (Commission internationale de l'éclairage) vastgelegd als standard observer. De standard observer is de spectrale oog-gevoeligheidscurve van een gemiddeld waarnemer en werd in 1931 experimenteel vastgelegd als standard observer 2°, omdat het formaat van het beoordelingspunt bij de experimenten zodanig was gekozen dat de kijkhoek voor de waarnemer 2° was. Deze experimenten werden in 1964 overgedaan onder een kijkhoek van 10° om tot de definitie te komen van standard observer 10°.

Om deze reden is bij het beschrijven van een kleur van een object de vermelding van lichtbron (gestandaardiseerd als illuminant) en lichtsensor (gestandaardiseerd als standard observer) van cruciaal belang voor een eenduidige beschrijving.

Een referentiemeetmethode voor de bepaling van kleur van water dient onafhankelijk te zijn van de kleurtint. Om dit probleem op te lossen dient in eerste instantie abstractie gemaakt te worden van de kleurtint. Dit kan door (spectro)fotometrische meting over het hele visuele spectrum, door weging van de lichtabsorpties met de sterkte van de gekozen standaard lichtbron (D-65 licht) en door weging van de absorpties met de standaardgevoeligheidskurve van het oog.

De CIE 1976 L\*a\*b\* kleuruimte is de huidige internationaal gestandaardiseerde kleuruimte om een kleur te definiëren. Deze kleuruimte werd door het CIE in 1976 gedefinieerd als antwoord op een tekortkoming van de Yxy kleuruimte, met name dat gelijke afstanden op het x,y kleurkwaliteit diagram niet overeenkomen met gelijk waargenomen kleurverschillen. In deze kleuruimte staat L\* voor de helderheid en a\* en b\* voor de kleurkwaliteits- of chromaciteitscoördinaten. Deze waarden worden als volgt berekend :

$$L^* = 116 \cdot \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16$$

de chromaciteitscoördinaten a\* en b\* :

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right]$$

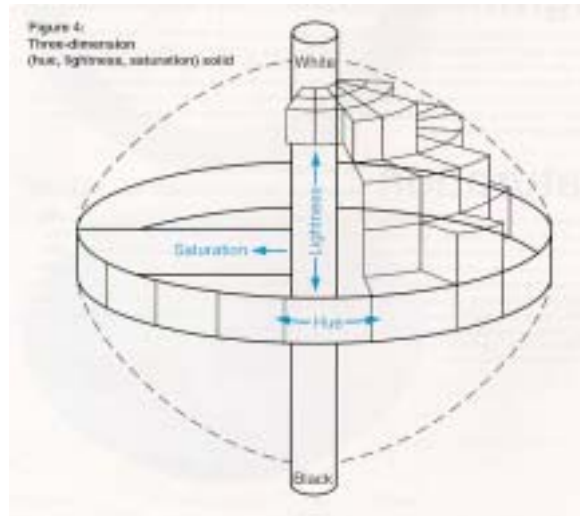
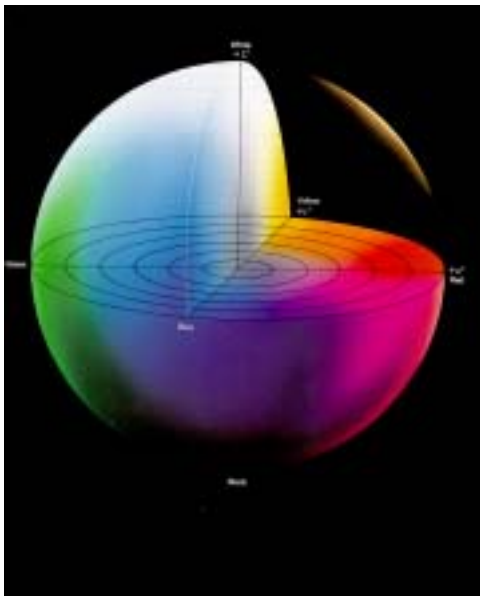
$$b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left( \frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right]$$

deze formules zijn enkel geldig als  $X/X_n$ ,  $Y/Y_n$  of  $Z/Z_n > 0,008856$  waarbij :

X, Y, Z : tristimulus waarden

$X_n$ ,  $Y_n$ ,  $Z_n$  : tristimulus waarden voor een wit of volledig transparent object.

In onderstaande figuur wordt een voorstelling van de CIE 1976 L\*a\*b\* kleuruimte gegeven



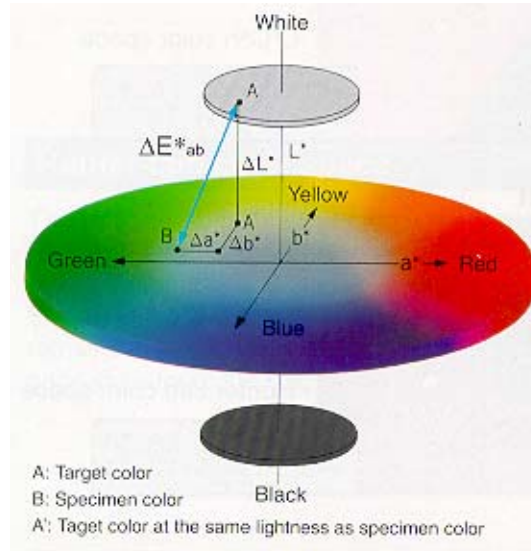
In de CIE 1976 L\*a\*b\* kleuruimte zijn er drie assen :

- L\* is de verticale as en is een maatverdeling van de helderheid in een bereik van nul voor zwart en 100 voor wit (sommige fluorescerende kleuren hebben een L\* waarde groter dan 100).
- a\* is één van de twee horizontale assen en is een maatstaf voor de rood/groen verhouding. Een rode kleur zal een positieve a\* geven terwijl een groene kleur een negatieve waarde zal geven.
- b\* is de andere horizontale as en staat haaks op de a\*-as. Een positieve b\* waarde laat zien dat de gemeten kleur geel bevat, terwijl een negatieve waarde op blauw duidt;

De volgende componenten kunnen worden beschouwd met betrekking tot kleurverschillen :

- CIE 1976 totaal kleurverschil,  $\Delta E^*_{ab}$   
In de CIE 1976 (L\*a\*b\*) ruimte kan een totaal Euclidische kleurverschil,  $\Delta E^*_{ab}$ , berekend worden uit de kleurverschil coördinaten,  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  :

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$



De bepaling van het totaal kleurverschil in de CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) kleurruimte is onafhankelijk van de kleurtint (geel, rood, ...) en een maat voor de afstand tussen het kleurpunt en kleurloos. Het Euclidische kleurverschil,  $\Delta E^*_{ab}$ , wordt berekend uit de kleurverschil coördinaten,  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ . Deze methode is internationaal gestandaardiseerd door het CIE (international commission on illumination) in volgende standaarden :

- [ISO 10526/CIE S005](#): joint ISO/CIE standard: CIE standard illuminants for colorimetry (1999)
- [ISO/CIE 10527](#): joint ISO/CIE standard: Colorimetric observers, 1991 (S002, 1986)

### 3 OPMERKINGEN

- Richtlijn voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt gegeven in WAC/I/A/010.
- Voor de meting dient het monster te worden gefiltreerd, deze filtratie kan aanleiding geven tot interferenties (bv. oxidatie reactie Fe).
- De kleur van water hangt meestal af van de temperatuur en de pH. Om deze reden wordt aangeraden deze twee parameters samen met de keur te meten en mee te rapporteren

## 4 APPARATUUR EN MATERIAAL

### 4.1 Apparatuur

- 4.1.1. spectrofotometer, geschikt voor meten in het zichtbaar gebied tussen 380-720 nm in stappen van 10 nm, uitgerust met cel van 50 mm optische weglengte.
- 4.1.2 spectrofotometer voor controle Pt-Co standaard

### 4.2 Materiaal

- 4.2.1. membraanfilter (0,45  $\mu\text{m}$ )
- 4.2.2. cuvetten: 10 en 50 mm weglengte

## 5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

### 5.1 Reagentia

- 5.1.1. ultra puur water, voldoende aan de eisen van ISO 3696 grade 2 water (electrische geleidbaarheid kleiner dan  $0,1 \text{ mS m}^{-1}$ , equivalent met een weerstand groter dan  $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$  bij  $25^\circ\text{C}$ ). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan  $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$  (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).
- 5.1.2. HCl 38% (m/m) met dichtheid =  $1,19 \text{ g/ml}$

### 5.2 Oplossingen

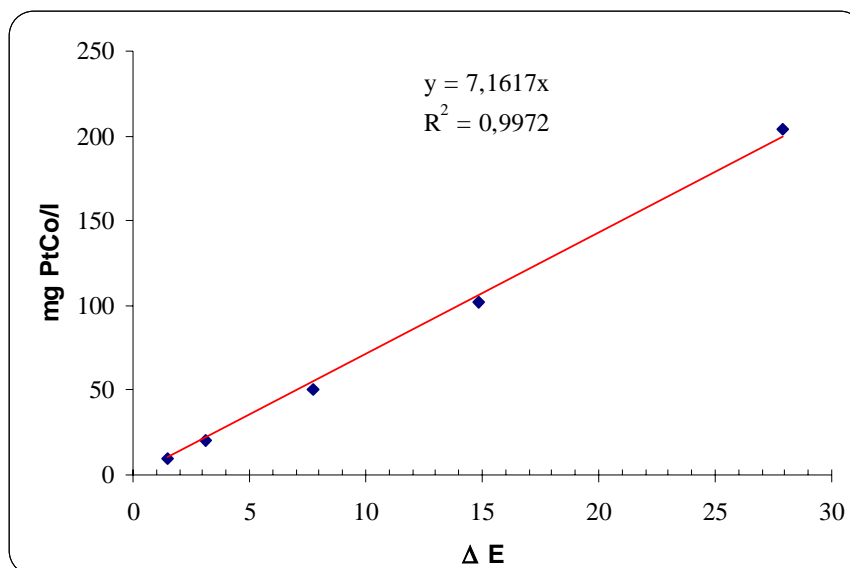
#### 5.2.1 Pt-Co referentie stockoplossing van $500 \text{ mg/l Pt-Co}$ :

Breng in een beker van  $400 \text{ ml}$   $1,245 \text{ g K}_2\text{PtCl}_6$  en  $1,000 \text{ g CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Voeg  $100 \text{ ml}$  ultra puur water en  $100 \text{ ml HCl 38\%}$  toe. Verwarm, indien nodig, tot men een heldere oplossing bekomt. Koel af, breng kwantitatief over in een  $1 \text{ l}$  maatkolf en leng aan. Deze stockoplossing is in het donker  $1 \text{ jaar}$  houdbaar.

De stockoplossing, gemeten met de spectrofotometer (4.1.2), moet aan de volgende waarden voldoen:

| Golflengte in nm | Transmissie (10 mm cuvet) | Absorbantie (10 mm cuvet) |
|------------------|---------------------------|---------------------------|
| 430              | 0,759 tot 0,776           | 0,110 tot 0,120           |
| 455              | 0,716 tot 0,741           | 0,130 tot 0,145           |
| 480              | 0,759 tot 0,785           | 0,105 tot 0,120           |
| 510              | 0,861 tot 0,881           | 0,055 tot 0,065           |

Experimenteel werd voor de Pt-Co en  $\Delta E^*_{ab}$  metingen volgend lineair verband afgeleid :



Op basis van dit verband kan een Pt-Co standaard als kwaliteitscontrole worden aangemaakt in het gewenste  $\Delta E^*_{ab}$  meetgebied.

## 6 PROCEDURE

Volgende randvoorwaarden worden gesteld aan de referentiemeetmethode :

1. Er wordt gebruik gemaakt van D65 standaard lichtbron
2. Er wordt gebruik gemaakt van de standard observer 10° voor de berekening van de XYZ tristimulus waarden.
3. Enkel de “echte kleur van water” wordt bepaald, d.w.z. na filtratie van het oorspronkelijke water over een 0.45 µm membraan filter
4. Transmissies worden gemeten bij een optische weglengte van 50 mm met spectrofotometer (4.1.1).
5. Het meettoestel wordt gekalibreerd met ultra puur water (5.1.1)

### 6.1 Monstervoorbereiding

Filtreer de monsters (0.45 µm) net voor de meting (4.2.1).

### 6.2 Meten

Volg specificaties van leverancier. Voer na opstarten van het toestel een kalibratie uit met een propere meetcel (cuvet van 50 mm) gevuld met ultra puur water. Dit stemt overeen met de nulwaarde voor alle golflengtes. De kalibratie wordt gecontroleerd door een blancometing (eveneens met ultra puur water (5.1.1)). De blancometing moet aan de volge theoretische tristimuluswaarden (50 mm cuvet, illuminant D65 en standard observer 10°) voldoen:

$$\begin{aligned} X &= 94.82 \\ Y &= 100.00 \\ Z &= 107.39 \end{aligned}$$

Ter controle wordt er eveneens een Pt-Co standaard gemeten (5.2.1).

## 7 BEREKENING

Het gemeten totaal kleurverschil wordt uitgedrukt als CIE 1976 totaal kleurverschil,  $\Delta E^*_{ab}$ .

## 8 REFERENTIES

- ISO 10526/CIE S005: joint ISO/CIE standard: CIE standard illuminants for colorimetry (1999)
- ISO/CIE 10527: joint ISO/CIE standard: Colorimetric observers, 1991 (S002, 1986)
- NBN EN ISO 7887:1995 Waterkwaliteit - Onderzoek en bepaling van de kleur (ISO 7887:1994)
- ISO 6271:1997 Clear liquids – Estimation of colour by the platinum-cobalt scale
- NBN EN 1557 surface active agents – colorimetric characterisation of optically coloured liquids (products) as X, Y, Z tristimulus values in transmission.