

Utvikling av prosedyre for bruk av passive prøvetakere i regnbed

Overvåking av dreneringsvann fra
veisystemer

Iver Lande Kvalsvik

Master i realfag

Innlevert: mai 2016

Hovedveileder: Øyvind Mikkelsen, IKJ

Medveileder: Tone Merete Muthanna, IVM
Sondre Meland, Statens vegvesen

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for kjemi

Forord

Denne masteroppgaven er skrevet ved institutt for kjemi på NTNU, ved faggruppe i analytisk kjemi. Masteroppgaven er et samarbeid med Statens vegvesen. Arbeidet har blitt utført høst 2015, og vår 2016.

Hovedveileder Øyvind Mikkelsen, og biveiledere Sondre Meland og Tone Merete Muthanna har bidratt i arbeidet med problemstillingen. Øyvind Mikkelsen har laget oppgaveteksten.

Målet med oppgaven er å sette sammen et system som gjør at DGT kan utplasseres i regnbed og gi informasjon om forurensningssituasjonen, herunder vannkvaliteten på avrenningsvann fra vegnett og dreneringsvann. Det er blitt gjennomført forsøk i laboratorium og i felt.

Jeg vil takke min veileder Øyvind Mikkelsen som er en god sparringspartner og alltid har gode forslag. Samtidig vil jeg takke Sondre Meland og Statens vegvesen som har kommet med forslag til oppgave og bidratt økonomisk. Takk til Tone Merete Muthanna fra institutt for vann- og miljøteknikk for hjelp under befaring og for forslag til utplassering av prøvetakerene. En stor takk til Syverin Lierhagen som har gjennomført ICP-MS analyser av vannprøvene.

Til slutt vil jeg takke familie, venner og studiekamerater som har hjulpet meg med å holde motet oppe under masterarbeidet. En spesiell takk til min kjære Miriam, som har støttet og hjulpet meg gjennom hele studiet.

Iver Lande Kvalsvik

Iver Lande Kvalsvik

Trondheim, 27.05.2016

Sammendrag

DGT (Diffusion gradient in thin films) er en type passiv prøvetaker som kan brukes til å overvåke metallkonsentrasjoner i akvatiske miljøer. Prøvetakeren utplasseres i et akvatisk miljø gjennom en gitt tidsperiode, der det bindes metaller i en ionebytter som f.eks en chelex. Mengden av metaller som akkumuleres er avhengig av parametere som eksponeringstiden til den passive prøvetakeren i analytten, temperatur, og hydrodynamisk bevegelse. Etter endt prøvetakningsperiode ekstraheres de akkumulerte metallene ut av chelexen ved hjelp av syreløsning. Syreløsningen blir så fortynnet til et passende konsentrasjonsnivå og metallkonsentrasjonene kan kvantifiseres. For eksempel kan analysen av metallkonsentrasjonen i syreløsningen gjøres ved bruk av ICP-MS. DGT gjenspeiler metallkonsentrasjonen over et lengre tidsrom enn det f.eks manuell takning av vannprøver vil gjøre. På grunn av muligheten til å ha lange prøvetakningsperioder vil DGT kunne gi informasjon om hvordan gjennomsnittskonsentrasjonen i en løsning er over tid.

Siden introduksjonen av DGT har de blitt brukt i et bredt spekter av akvatiske miljøer og til å kvantifisere en rekke ulike stoffer. Selv om de har blitt utprøvd i mange ulike miljøer har de enda ikke blitt utplassert i et regnbed som er et dreneringssystem som brukes i urbane strøk.

Med bakgrunn i dette har det blitt jobbet med å sette sammen et overvåkningssystem som gjør at DGT kan utplasseres i et regnbed, og måle konsentrasjonene av ulike metaller i denne lokaliteten. Det har blitt utført forsøk på lab for å undersøke hvordan raske og store endringer i konsentrasjonene påvirker opptaket til DGT. I tillegg har det blitt gjennomført forsøk for å teste ut ulike typer løsninger for å opprettholde en stabil og tilstrekkelig hydrodynamisk bevegelse i systemet. For å simulere en flomsituasjon i regnbed har det blitt gjennomført forsøk på lab.

Feltarbeidet er gjennomført i regnbedet på Risvollan under en nedbørsperiode i november 2015 og under vårmelting i mars 2016. Konsentrasjonen som er målt av DGT prøvetakerene sammenlignes mot filtrerte vannprøver tatt manuelt (punktprøver). Både prøvene fra DGT og prøvene som er tatt manuelt er analysert med ICP-MS.

Resultatene fra forsøkene bidrar til å bestemme hvilke sirkulasjonsmetoder som skal brukes i systemet. Ut fra forsøkene som er utført i laboratorium kan DGT fint benyttes i regnbed. Feltresultatene er noe mer spredt, det er store forskjeller på feltarbeidet utført på høsten og våren med tanke på konsentrasjoner. Det må gjøres flere forsøk i felt for å kunne si noe mer om yteevnene til DGT i regnbed. Resultatene fra oppgaven tilsier likevel at det er mulig å bruke DGT i regnbed.

Summary

DGT (Diffusion gradient in thin films) is a passive sampler which can be used to monitor metal concentrations in aquatic environments. The sampler is deployed in an aquatic environment in a given time period, where it binds metals in an ion exchanger such as a chelex. The amount of metals taken up depends on the exposure time to the passive sampler in the analyte, temperature, flow and several other conditions. After completing the test period the accumulated metals are extracted out of Chelex using acid solution. This may then be diluted to the appropriate concentration level and the metal concentrations can be quantified. For example, analysis of the metal content of the acid solution is accomplished by use of ICP-MS. DGT reflecting metal concentration over a longer period than the example manual shooting a water samples do. Because of the ability to have long period of sampling will DGT could provide information about the average concentration in solution over time.

DGT has since the introduction been used in a wide range of aquatic environments and to quantify various substances. Although they have been tested in many different environments they have not yet been deployed in a drainage system referred to as rain gardens.

Taking this into account the work has been putting together a monitoring system that allows the DGT to be deployed in a rain garden, and measure the concentrations of various metals in this locality. There has been lab attempts to examine how rapid and large changes in concentrations affect admissions to DGT. In addition, attempts have been made to test different types of solutions to maintain a stable and sufficient hydrodynamic motion of the system. Also, lab attempts has been made to simulate flood situations in rain gardens.

Fieldwork is conducted in a rain garden on Risvollan during a rainfall period in November 2015 and during spring, March 2016. The concentration is measured by DGT samplers compared to filtered water samples taken manually (samples). Both samples from DGT and samples taken manually analyzed by ICP-MS.

The results from the tests help determine which circulation methods to be used in the system. Based on experiments that have been done in the laboratory can DGT can be used in field

research. Field results are somewhat more spread out, but it must be done several experiments in field to be able to say something more about the performances of DGT in the rain garden.

Forkortelser

AAS- atomabsorbasjon (atomic absorption spectroscopy)

DBL- diffusjongrenselag (diffusion boundary layer)

DGT- diffusjons gradienter tynn-filmer (Diffusive Gradients in Thin-films)

HR-ICP-MS- høyopløsnings induktivt koblet plasma og massespektrometer

ICP-MS- induktivt koblet plasma og massespektrometer.

MQ- Milli-Q- rensset vann

LAF- Laminar air flow (renluftskabinett)

POM- polyoksometylen

Rpm- runder per minutt.

SOP- standard operasjons prosedyre

XRF- røntgenfluorescens

m/z – masse/ladningsforhold

Innhold

Forord	I
Sammendrag	III
Summary	V
Forkortelser	VII
Figurliste	XIII
Tabelliste	XIV
1. Innledning	1
2. Teori	3
2.1 Tradisjonell prøvetakning i akvatisk miljø	3
2.2 Passive prøvetakere	4
2.2.1 Fordeler og ulemper med passive prøvetakere	6
2.3 Sammensetning av DGT	7
2.3.1 Beregning av konsentrasjon i analytt ut fra innhold i chelex	9
2.4 Speciering i DGT	12
2.5 Hvilke metaller kan studeres med bruk av DGT	15
2.6 Ulike forhold som påvirker opptaket i DGT	16
2.6.1 Ionestyrke	16
2.6.2 Temperatur	17
2.6.3 pH	17
2.6.4 Hydrodynamisk bevegelse	18
2.7 Feilkilder og usikkerhet ved bruk av DGT	18
2.7.1 Biofilm, tilslagging av filter	19
2.7.2 Elueringsfaktoren	19
2.7.3 Diffusjonskonstanter	20
2.7.4 Uttørking	20

2.8 Regnbed	21
2.8.1 Generelt om regnbed	21
2.8.2 Regnbedet på Risvollan	22
2.9 Alternative prøvetakningsmetoder	25
2.9.1 Voltammetri	25
2.9.2 Vannprøver	25
3. Analysemetoder og statistikk	27
3.1 ICP-MS	27
3.1.1 Funksjonen til ICP-MS	27
3.1.2 Feilkilder ved bruk av ICP-MS	27
3.2 Statistikk	28
3.2.1 Gjennomsnitt	28
3.2.2 Standardavvik	28
3.2.3 T-test	29
4. Materiale og metode	31
4.1 Preparering av DGT	32
4.2 Eksperimenter gjennomført i laboratoriet	33
4.2.1 Test av presisjon til DGT	33
4.2.2 Test av sirkulasjon med magnetører i et lite system	33
4.2.3 Test av sirkulasjon med vibrasjonsmotor i et lite system	34
4.2.4 Forsøk i sylindren i laboratorium- ved bruk av magnetører	35
4.2.5 Forsøk i sylindren i laboratorium- ved bruk av vibrasjonsmotor	36
4.2.6 Forsøk i sylindren i laboratorium- ved bruk av akvariepumpe	37
4.2.7 Forsøk med simulering av regnbed	38
4.2.8 Forsøk med simulering av regnbed med lav ionestyrke	38
4.2.9 Forsøk med simulering av flomsituasjon	39

4.3 Feltarbeid med DGT	40
4.3.1 Utforming av sylinder	40
4.3.2 Bruk av sylinder i felt høst	42
4.3.3 Bruk av sylinder i felt vår	43
4.4 Kvalitetskontroll	44
4.4.1 Kvalitetskontroll av ICP-MS	45
4.4.2 Kvalitetskontroll av arbeid på laboratorium og feltarbeid	45
5. Resultater	47
<hr/>	
5.1 Test av presisjonen til DGT	47
5.2 Forsøk med hydrodynamisk bevegelse	48
5.2.1 Test av sirkulasjon med magnetører i et lite system	48
5.2.2 Test av sirkulasjon med vibrasjonsmotor i et lite system	48
5.2.3 Forsøk i sylindren i laboratorium- ved bruk av magnetører	49
5.2.4 Forsøk i sylindren i laboratorium- ved bruk av vibrasjonsmotor	50
5.2.5 Forsøk i sylindren i laboratorium- ved bruk av akvariepumpe	50
5.3 Simulering av regnbed	51
5.4 Simulering av regnbed med lav ionestyrke	52
5.5 Simulering av flomsituasjon	53
5.6 Resultater fra felt	54
5.6.1 Høst	54
5.6.2 Vår	56
6. Diskusjon	59
<hr/>	
6.1 Test av presisjon til DGT	60
6.2 Forsøk av metoder for å oppnå tilstrekkelig hydrodynamisk bevegelse i løsningene	60
6.2.1 Lite system	61
6.2.2 Røreforsøk i sylinder	62
6.3 Simulering av regnbed	65
6.3.1 Simulering av regnbed	66
6.3.2 Simulering av regnbed med lav ionestyrke	67

6.4 Simulering av flomsituasjon	68
6.5 Feltarbeid	69
6.5.1 Feltarbeid høst	69
6.5.2 Feltarbeid vår	70
<u>7. Konklusjon</u>	<u>73</u>
<u>8. Forslag til videre arbeid</u>	<u>75</u>
<u>9. Litteratur</u>	<u>77</u>
Vedlegg	

Figurliste

Figur 1 De to ulike områdene som dominerer opptaket i passive prøvetakere.....	4
Figur 2 Sammensetning av en DGT prøvetaker.....	8
Figur 3 Fremstilling av konsentrasjonsgradient til et metallion i diffusjonslaget og i DBL.....	10
Figur 4 Fremstilling av konsentrasjonene av metall (M) og ligand (L) ved overflaten av chelexen.....	13
Figur 5 Oversikt over noen grunnstoffer som kan akkumuleres i DGT prøvetakene.....	15
Figur 6 Fremstilling av et regnbed.....	22
Figur 7 Kartutsnitt som viser beliggenheten til regbedet på Risvollan.....	23
Figur 8 Regnbedet på Risvollan.....	24
Figur 9 Regnbedet på Risvollan ferdig beplantet.....	24
Figur 10 Ferdigpreparert DGT prøvetaker.....	32
Figur 11 Vibrasjonsenheten som ble brukt for å skaffe hydrodynamisk bevegelse i systemet....	34
Figur 12 Vibrasjonsenheten plassert i sylindere.....	36
Figur 13 Den batteridrevde akvariepumpen som ble brukt under forsøk 4.2.7.....	37
Figur 14 Slam på DGT probene i sylindere etter forsøket.....	40
Figur 15 Sylindere som ble brukt til å måle vannkvaliteten i regnbedet.....	41
Figur 16 Skinnene som holder DGT probene på plass i sylindere.....	42
Figur 17 Sylindere under feltarbeid i regnbedet.....	43
Figur 18 Sylindere utplassert ved innløpet til regnbedet under vårsmeltingen.....	44

Tabelliste

Tabell 1 Ulike typer mottakende faser i DGT.....	9
Tabell 2 Materialer og utstyr som er brukt til forsøk med DGT på laboratorium og feltarbeid....	31
Tabell 3 Test av presisjonen til DGT.....	47
Tabell 4 Resultat fra røreforsøket med magnetrører.....	48
Tabell 5 Resultat fra røreforsøket med vibrasjonsmotor.....	49
Tabell 6 Resultater fra røreforsøk i sylindere med magnetrører som hydrodynamisk bevegelse.....	49
Tabell 7 Resultater fra røreforsøk i sylindere med vibrasjonsenhet som hydrodynamisk bevegelse.....	50
Tabell 8 Resultater fra røreforsøk i sylindere med akvariepumpe som hydrodynamisk bevegelse.....	51
Tabell 9 Resultat fra simulering av regnbed.....	51
Tabell 10 DGT som fungerte som kontroll.....	52
Tabell 11 Resultat fra simulering av regnbed med lav ionestyrke.....	52
Tabell 12 DGT prøvetakere som fungerte som kontroll i forsøket med lav ionestyrke.....	53
Tabell 13 Resultater fra flomforsøket.....	54
Tabell 14 Resultater fra feltforsøk gjennomført i regnbed i en nedbørsperiode november 2015.....	55
Tabell 15 Resultater fra feltforsøk utført vår 2016.....	56

1. Innledning

DGT er en passiv prøvetaker som ble tatt i bruk rundt midten av 1990-tallet (Zhang & Davidson, 1995). I starten ble denne prøvetakeren brukt til å akkumulere metallioner i akvatiske løsninger, men siden lanseringen har den stadig blitt utviklet slik at den kan akkumulere andre kjemiske forbindelser. Bruksområdet i starten var primært akvatiske miljøer, men DGT brukes i dag blant annet i sedimenter og jord (Ernstberger, Davison, Zhang, Tye & Young, 2002; Roulier, Tusseau-Vuillemin, Coquery, Geffard, & Garric, 2008).

Opptaket i DGT er basert på en kjemisk gradientforskjell mellom analytten og en mottakende/absorberende fase. Den mottakende fasen binder analyttmolekyler gjennom hele prøveperioden. Den mottakende fasen er ikke i direkte kontakt med analytten, et filter og en diffusjonsmembran er plassert over den mottakende fasen. Ved endt prøveperiode tas prøvetakerene opp av analytten, og bringes med til analyse. Den mottakende fasen elueres i syreløsning, som så fortynnes og analyseres ved hjelp av ICP-MS. DGT gir konsentrasjon integrert over eksponeringsperioden (Zhang & Davidson, 1995).

Fordelen med å anvende DGT er at denne typen passive prøvetakere akkumulere frie metallioner. Metallioner som er bundet til partikler, kolloider eller humus blir ikke akkumulert i prøvetakeren. Dette gjør denne typen prøvetakere godt egnet til å forutsi biologiske effekter av metaller. Grunnen til dette er at de frie metallionene som oftest de er mest reaktive, og er dermed de som forårsaker sterkest biologiske effekter (Zhang & Davidson, 1995).

DGT har blitt utplassert i mangfoldige akvatiske miljøer siden de først ble tatt i bruk. Et akvatisk miljø som DGT enda ikke har vært utprøvd i er regnbed. Regnbed er primært et tiltak for å bedre overvannsdreneringen i urbane strøk. Dette systemet tar imot store vannmengder i nedbørs- og smelteperioder. Vannkvaliteten i denne dreneringsløsningen kan dermed være interessant å undersøke. Denne oppgaven har som hovedformål å konstruere og å prøve ut et system som kan

gjøre at DGT kan utplasseres i et regnbed og gi informasjon om vannkvaliteten. Regnbedet som har blitt brukt i oppgaven ligger i bydelen Risvollan i Trondheim.

Det er flere utfordringer knyttet til bruk av DGT i et regnbed. Blant annet må det lages et system som kan gi et best mulig bilde over forurensningssituasjonen. Systemet må være robust slik at det tåler å stå ute i dårlig vær. I den forbindelse har det blitt brukt mye tid på materialvalg og på design av systemet i oppgaven. I tillegg må systemet sørge for god nok sirkulasjon, slik at opptaket av metallioner i DGT blir så optimalt som mulig. I oppgaven har det vært jobbet mye med å vurdere ulike løsninger for å skape hydrodynamisk bevegelse i systemet når det står i felt. Et annet fokusområde har vært å vurdere prestasjonene til DGT når konsentrasjonene i løsningen endrer seg raskt flere ganger over en lengre tidsperiode.

Tilførselen av vann til regnbedet endres i takt med nedbør- og smelteperioder. Dette kan bli en utfordring dersom prøvetakerene blir stående tørre over lengre tidsperioder. Det har blitt vurdert to løsninger for å overvåke vannmengden. Den ene er å bruke en ledningsevne måler, den andre var å bruke et kamera som gjør avlesninger av vannhøyden i systemet. Innenfor tidsrammen til denne oppgaven har det ikke blitt prioritert å jobbe med disse løsningene i felt.

Først vil denne oppgaven presentere det teoretiske fundamentet til DGT og hvordan de fungerer. Det er sentralt å komme inn på ulike feilkilder som knytter seg til bruken av prøvetakerene. I tillegg er det foreslått to alternative metoder til bruk av DGT i regnbed. Det blir i tillegg gitt en kort presentasjon av funksjonen og sammensetningen til regnbed. Deretter beskrives gjennomførte forsøk og feltarbeid. Resultatene blir så presentert og drøftet. Til slutt er det et eget kapittel som omhandler forslag til videre arbeid med systemet og hvordan det kan utbedres for bruk i regnbed.

2. Teori

Teorikapittelet gir en innføring i funksjonen til passive prøvetakere. Dette kapittelet inkluderer ligninger og formler som brukes for å estimere metallkonsentrasjonene i analytten, både generelt for passive prøvetakere og for DGT. Deretter går den mer spesifikt inn på DGT og forklarer hvordan de kan brukes. Det rettes særlig fokus mot ulike forhold som påvirker akkumuleringen i prøvetakeren og feilkilder som kan forekomme. Mot slutten av kapittelet beskrives oppbygningen og hensikten med regnbed.

2.1 Tradisjonell prøvetakning i akvatisk miljø

En av de tradisjonelle måtene å overvåke forurensing i akvatiske miljø har vært å ta fysiske vannprøver med f.eks flasker eller prøverør. Denne metodikken blir mer som en stikkprøve, og sier ikke noe om hvordan forurensningsbildet endres over tid eller episodiske hendelser som kan forekomme (Madrid & Zayas, 2007). Et representativ bilde over forurensningssituasjonen med denne typen prøvetakning krever mange prøver og mye arbeid med preparering av prøvene. Denne metoden krever mye arbeid og blir raskt kostbar (Namieśnik, Zabiegała, Kot-Wasik, Partyka & Wasik, 2005).

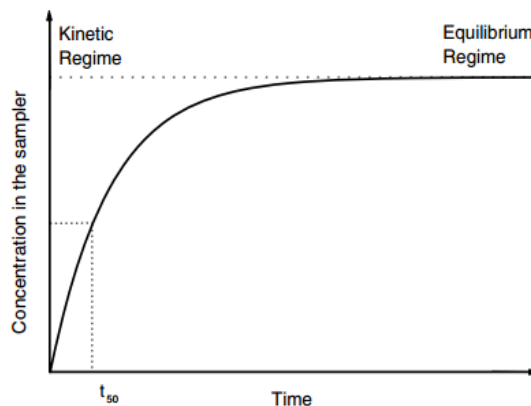
Biomonitorering er en annen anvendt metode som kan deles i to hovedgrupper. I den ene ser man på innholdet av ulike forurensninger i noen typer organismers kroppsvev, og måler dette mot et referansenivå. Et eksempel på dette er å undersøke akkumulering av metaller i blåskjell (Pempkowiak, Sikora & Biernacka, 1999). Ulempen med denne metoden er at det er mange variabler siden prøvemediet er biologisk materiale. Variabler som ulik hastighet i testorganismenes metabolisme, varierende forhold under testing og ulik ekskresjonsmengde som alle gir mulighet for feilkilder (Vrana et al., 2002, s. 846). Samtidig er det vanskelig å vite om det er metaller eller andre forurensninger som ikke vil akkumuleres i kroppsvevet til de organismene man studerer (Webb & Keough, 2002).

Den andre formen for biomonitorering er å se på ulike indikatorarter. Tilstedeværelse av en indikatorart kan si noe om de lokale forholdene i økosystemet, både planter og dyr kan være indikatorarter (Lindenmayer, Margules & Botkin, 2000).

2.2 Passive prøvetakere

I følge Górecki & Namieśnik (2002, s. 277) kan passive prøvetakere beskrives som alle prøvetakningsteknikker som er basert på en fri flyt av analytt, massetransport, fra prøvemediet til en mottakende fase plassert inne i en prøvetaker. Dersom det er en forskjell i det kjemiske potensiale mellom de to mediene vil det oppstå en strøm av analytt til den mottakende fasen. Dette kalles diffusjon som er massetransport som følge av en konsentrasjonsgradient (Zhang & Davidson, 1995, s. 3396).

Opptaket av analytt i den mottakende fasen vil fortsette til likevekt blir oppnådd, eller til prøvetakningen avsluttes. Det er mulig å fremstille opptaket av analytt grafisk som vist i Figur 1. Figur 1 viser at det kinetiske område dominerer starten av opptaket til et gitt punkt der likevektsteori blir gjelende. I starten akkumuleres analytten raskt i den mottakende fasen, og avtar etterhvert som systemet nærmer seg en likevekt.



Figur 1 De to ulike områdene som dominerer opptaket i passive prøvetakere (Vrana et al., 2005, s. 847).

Det er hovedsakelig to typer passive prøvetakere, der akkumuleringskapasiteten trekker opp skillelinjene. Det finnes prøvetakere som har stor kapasitet, og som normalt ikke når likevekt, et eksempel på dette er DGT. For å kunne beregne gjennomsnittskonsentrasjonen, ved bruk av slike prøvetakere, er eksponeringstiden sentral. Den andre typen prøvetakere baserer seg på at likevekt med prøven skal oppnås før de blir fjernet fra analytten. Dette innebærer at akkumuleringskapasiteten er langt konsentrasjonen i prøven. Et eksempel på dette er polyoksometylen (POM) som brukes til å akkumulere ulike typer organiske miljøgifter (Cornelissen, Pettersen, Broman, Mayer & Breedveld, 2008; Beckingham & Ghosh, 2013).

For å beskrive utvekslingskinetikken mellom en passiv prøvetaker og vannfasen kan følgende ligning brukes (Vrana et al., 2005, s. 2004):

$$C_s(t) = C_w \frac{K_1}{K_2} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (1)$$

Dette er en første ordens matematisk modell der $C_s(t)$ angir konsentrasjonen av analytt i prøvetakeren ved en gitt tid (t) . C_w er konsentrasjonen i analytten, K_1 er opptakshastighetskonstanten og K_2 er utvekslingshastighetskonstanten.

Dersom prøvetakeren som brukes har lav akkumuleringskapasitet, og har en eksponeringsperiode som er lang nok til at man oppnår termodynamisk likevekt vil ligning 1 kunne kortes ned slik:

$$C_s(t) = C_w \frac{K_1}{K_2} = C_w K \quad (2)$$

Ved bruk av prøvetakere som opererer i det kinetiske området, kan det antas at hastigheten av masseoverføringen til den mottakende fasen er lineær proporsjonal i forhold til forskjellen i

kjemisk aktivitet mellom analytten og den mottakende fasen. I starten av prøvetakningen kan desorpsjons hastigheten sees bort fra slik at ligning 1 kan skrives som (Vrana et al., 2005, s. 2005):

$$C_s = C_w k_1 t \quad (3)$$

Ligning 3 kan omskrives til en tilsvarende ligning:

$$M_s(t) = C_w R_s t \quad (4)$$

Der $M_s(t)$ er massen til den oppsamlede analytten i den mottakende fasen etter en gitt prøveperiode (t). R_s er proporsjonalitetskonstanten (innsamlingshastighet). Dersom R_s er en kjent konstant, kan konsentrasjonen i analytten (C_w) beregnes ut fra prøvetiden (t) og mengden av analytt som er akkumulert i prøvetakeren (mottakende fase).

For de fleste passive prøvetakere som er basert på kinetikk vil ikke R_s variere med endring i C_w , men av faktorer som hydrodynamisk bevegelse, temperatur og dannelse av biofilm (Vrana et al., 2005, s. 2005).

2.2.1 Fordeler med passive prøvetakere

Det er flere fordeler med å bruke passive prøvetakere som verktøy for å overvåke forurensningsbildet i akvatiske systemer. En fordel med prøvetakere som baserer seg på lineært opptak med tid (Figur 1) er at de kan brukes over en lengre periode. Det gir et godt overblikk over forurensningssituasjonen. Episodiske forurensninger kan lettere avdekkes enn ved bruk av tradisjonell prøvetakning med vannprøver. Konsentrasjonen av spesiene som måles blir integrert over hele oppsamlingsperioden (Namieśnik et al., 2005). Dersom manuell prøvetakning skal gi et liknende bilde krever det et omfattende prøvetakningsprogram som er ressurskrevende i forhold til

å bruke passive prøvetakere (Zhang & Davidson, 1995). Dette avhenger også av at lengden på eventuelle episodiske hendelser i forhold til eksponeringstiden til den passive prøvetakeren. I tillegg oppkonsentreres analytten i felt, dette er tidsbesparende og man slipper å utføre opparbeiding av prøven som kan bidra til flere feilkilder.

Ved bruk av passive prøvetakere trenger man ikke noen ekstra strømkilde for at prøvetakeren skal fungere, gitt at det er nok hydrodynamisk bevegelse i prøven. De kan i utgangspunktet utplasseres uten noen ekstern strømkilde for å drive dem, dersom de ikke skal settes ut i spesielle miljø. Dette bidrar til at de kan utplasseres i et større omfang og på steder der det er vanskelig å skaffe elektrisk strøm (Namieśnik et al., 2005).

Passive prøvetakere er relativt rimelige løsninger, og flere av de passive prøvetakene, slik som DGT kan i stor grad gjenbrukes. I tillegg kan prøvetakene stå ute i en lengre tidsperiode, uten tilsyn. Dette er gunstig med tanke på at man får integrert konsentrasjonen over tid. Man slipper å bruke tid på prøveoppbehandling av analytten i laboratoriet, da denne allerede er oppkonsentrert i felt. På en annen side kan denne oppkonsentreringen skape problemer senere i analyseprosessen, da interfererende komponenter blir akkumulert sammen med de komponentene man ønsker å studere.

2.3 Sammensetning av DGT

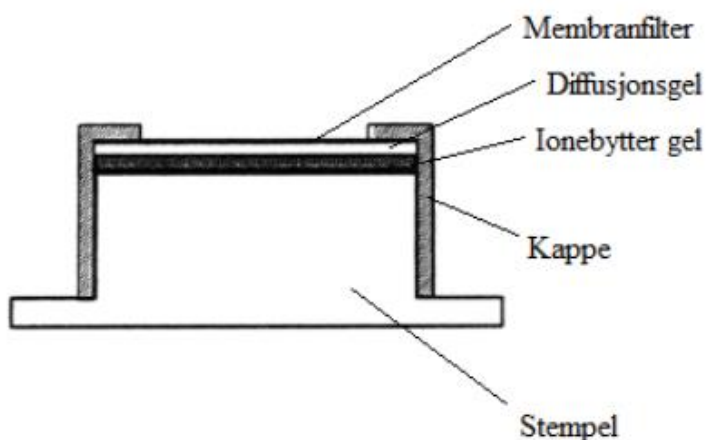
DGT er en type passiv prøvetaker som ble tatt i bruk rundt midten av 1990-tallet og er en metode som kan brukes til å måle konsentrasjoner i ulike prøvemedium (Górecki & Namieśnik, 2002). Ulike prøvemedium er sediment (både sjøvann og jord), akvatisk miljø osv. Prøvetakeren bruker en chelex til å akkumulere de aktuelle stoffene fra analytten (DGT research LTD, 2003).

DGT har et bredt bruksområde og kan brukes til å måle ulike konsentrasjoner av blant annet metaller, radionukleider og sulfider (Greenwood, Mills & Vrana, 2007, s.215). DGT måler den

labile mengden av et specien i et prøvemedium. Den labile formen kan defineres som en relativt ustabil eller flyktig form av et kjemisk element. Denne formen kan være relativt stabil, men kan potensielt undergå reaksjon under rette betingelser (Mikkelsen, 2013, forelesning). Labile elementer, som metaller, kan være biotilgjengelige. Dette vil si at de kan tas opp i stoffskifteprosessen til ulike organismer, eller lagres i kroppsvevet (An & Kampbell, 2003).

På grunn av at metallkonsentrasjon som regel blir beregnet ut fra kinetikk, og ikke fra likevektsteori kan DGT stå ute fra 1 time til 3 måneder (Zhang & Davison, 1995, s. 3391). Begrensningen vil være gitt ut fra når chelexen blir overmettet av analytt.

Sammensetningen av DGT kan variere noe, men Figur 2 gir en generell beskrivelse. En ionebytter gel (f.eks chelex) plasseres i en gel nederst. Over denne plasseres en diffusjonsgel for å etablere forutsigbare diffusjonsbetingelser, og øverst et membranfilter. I felt blir disse tre lagene holdt på plass av et plastlokk. Mengden av metallioner som akkumuleres i ionebytteren (chelexen) brukes til å beregne den labile konsentrasjonen, av de akkumulerte metallene, opprinnelig i analytten (Zhang & Davison, 1995, s. 3391).



Figur 2 Sammensetning av en DGT prøvetaker (Hentet fra Børset, 2014, s. 13., etter Zhang & Davison, 1995, s. 3394).

Hvilke metaller eller andre molekyler som bindes av chelexen eller den mottagende fasen er svært sentral for funksjonen til DGT. Derfor har det blitt eksperimentert med mange ulike typer chelex og andre stoffer for å optimalisere denne prosessen. Hvilken chelex type som brukes i DGT proben er med på å avgjøre hvilke stoffer som vil akkumuleres i prøvetakeren (Zhang & Davidson, 2012). Tabell 1 viser noen ulike typer mottakende faser i DGT.

Tabell 1 Ulike typer mottakende faser i DGT (DGT research LTD).

Mottakende fase	Akkumulerer
Chelex gel	Metaller
Fe-oxid gel	Fosfor
AMP gel	Cesium
Agl gel	Sulfider

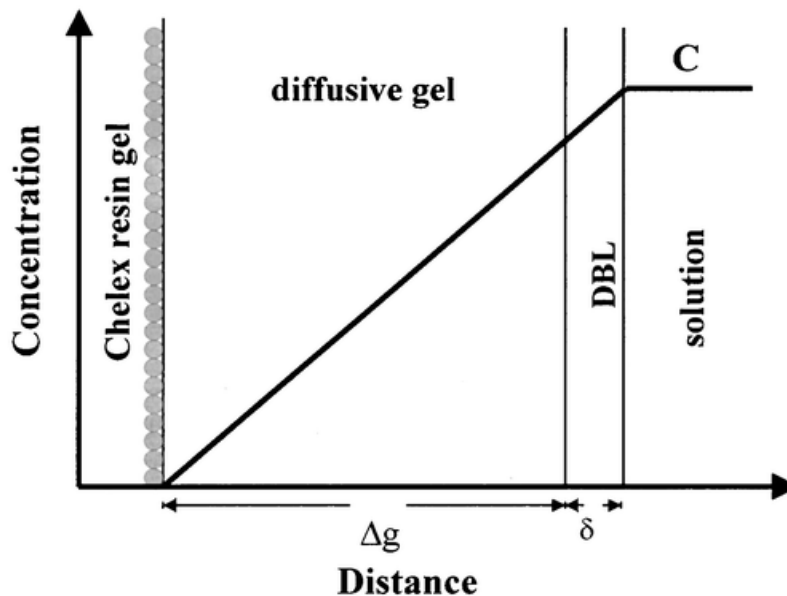
2.3.1 Beregning av konsentrasjon i analytt ut fra innhold i chelex

Teorien for beregning av metallkonsentrasjon for DGT prøvetakere med stor akkumuleringskapasitet bygger på Ficks første lov om diffusjon. Et ionebyttende medium med en bestemt tykkelse (Δr) skilles fra analytten av en diffusjonsgel med en gitt tykkelse (Δg). Mellom filteret og analytten er det et diffusjonsgrenselag (DBL), vist i Figur 3. I DBL foregår transporten av løste stoffer kun ved diffusjon, tykkelsen til dette laget påvirker opptaket i DGT. DBL har en gitt tykkelse som betegnes som δ (Zhang & Davidson, 2012). Tykkelsen til laget vil variere avhengig av ulike faktorer, f.eks den hydrodynamisk bevegelsen i løsningen. Grunnen til dette er at det i stillestående løsninger kan etableres et diffusjonslag utenfor filteret (Warnken, Zhang & Davidson, 2006).

De andre faktorene som påvirker DBL er kjent fra de ideelle forholdene i fluidmekanikk. Tykkelsen til DBL kan beregnes ved ligning 5 (Zhang & Davidson, 1995, s. 3398):

$$\delta = 5\sqrt{(xn/qv)/2Sc} \quad (5)$$

Der x er avstanden fra kanten av en plate, n er den dynamiske viskositeten, q er tettheten til væsken, v er strømningshastigheten og Sc er Schmidts nummer (Zhang & Davidson, 1995, s. 3398).



Figur 3 Fremstilling av konsentrasjonsgradient til et metallion i diffusjonslaget og i DBL (Zhang & Davison, 2000, s. 4448). Der Δg er tykkelsen til diffusjonsgelen, mens δ er tykkelsen på DBL.

Dersom man antar at tykkelsen til δ er neglisjerbar i forhold til Δg vil massetransporten av metall gjennom diffusjonslaget til gelen (F), være gitt ved:

$$F = D(C_b - C') / \Delta g \quad (6)$$

D er diffusjonskonstanten i gelen C_b er konsentrasjonen til metallet i løsningen og C' er konsentrasjonen av fritt metall i chelexen. Dersom de frie ionene raskt bindes i chelexen, vil C' være tilnærmet lik 0. Dermed kan ligning 6 forenkles slik.

$$F = DC_b/\Delta g \quad (7)$$

I følge definisjonen av massetransport, $F=M/At$, diffunderer massen (M) gjennom et gitt område (A) i en avgrenset tidsperiode (t). Man kan da sette inn dette i ligning 7 og få følgende sammenheng.

$$M = DC_{bt}A/\Delta g \quad (8)$$

Etter hvert som ionene har blitt bundet til chelexen, kan M bestemmes. Konsentrasjonene i løsningen kan beregnes slik:

$$C_b = M\Delta g/DtA \quad (9)$$

Det er mulig å måle massen til det løste ionet i chelexen direkte ved bruk av teknikker som kan analysere faste stoffer slik som røntgenfluorescens (XRF). Alternativt kan chelexen behandles med en kjent mengde syre (V_e), slik at metallet elueres over i syreløsningen. Ved en slik løsning er det viktig å påpeke at ikke hele konsentrasjonen av metallet som er bundet vil elueres over i syren. Konsentrasjonen til metallet som løses i syren C_e kan finnes ved bruk av analytiske metoder som f.eks atomabsorpsjon spektroskopi (AAS) eller HR- ICP-MS. Siden ikke alt metallet elueres er elueringsfaktoren sentral i beregningen av M . Når det tas høyde for elueringsfaktoren, f_e , er massen (M) til metallet i chelexen:

$$M = C_e(V_g+V_e)/ f_e \quad (10)$$

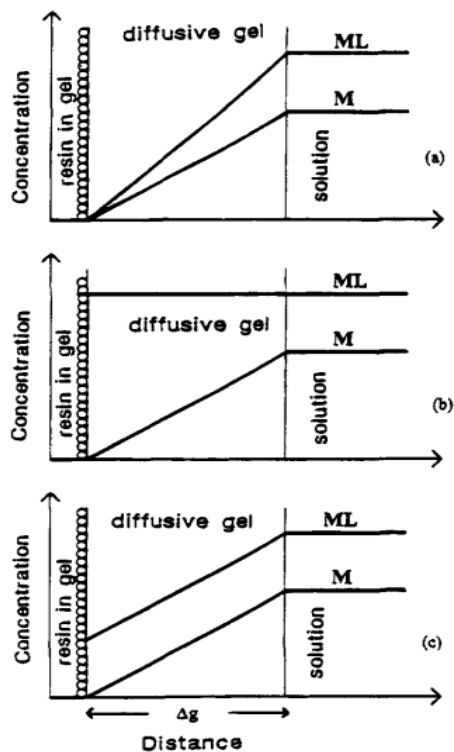
V_g er volumet av chelexen, i følge Zhang & Davison (1995, s. 3392) er denne faktoren ofte neglisjerbar.

Tidligere ble det antatt at tykkelsen til DBL var neglisjerbar i løsninger med sirkulasjon og alle naturlige vannmiljø. Dersom DBL (δ) ikke er neglisjerbar, slik som i løsninger med lav sirkulasjon, må det tas høyde for dette.

2.4 Speciering i DGT

De kjemiske forholdene i de akvatiske miljøet DGT blir satt ut i er avgjørende for hva DGT'en klarer å akkumulere av de ulike speciene som finnes i vann. Et specie kan defineres som den kjemiske formen et ion eller molekyl foreligger på i et akvatisk miljø (Stumm & Morgan, 1996, s. 10). Parametere som kan påvirke specieringen i akvatiske miljø er blant annet pH og redoks forhold.

Dersom metallet er så sterkt bundet til et ligand at en ionebytting ikke vil skje, vil ikke denne fraksjonen av metallet bli bundet i den mottakende fasen i DGT prøvetakeren. Figur 4 beskriver tre ulike kjemiske scenarier som kan forekomme i akvatiske miljø.



Figur 4 Fremstilling av konsentrasjonene av metall (M) og ligand (L) ved overflaten av chelexen (resin). Opptaket av metallet ved tilstedeværelse av komplekset vises også, der metallet er labilt (a), inert (b) og semi-labilt (c) (Zhang & Davidson, 1995, s. 3393).

Specieringen til et metall i en akvatisk løsning kan beskrives med en enkel likevekt:



Der M representerer det frie metallet, L er ligandet og ML betegner komplekset de to komponentene kan danne. Hvor mye fritt metall som er i løsning vil avhenge av tilgangen på ligander, og hvor sterkt bundet metaller er til ligandene. Dersom situasjonen er at metallet er labilt bundet i komplekset, som vist i Figur 4a, vil denne likevekten forekomme:



I de to ligningene står Res (resin) for chelex. I en slik situasjon, som beskrives i ligning 11 og 12, binder både det frie metallet (M) og metallet som er bundet til ligander (ML) til ionebytteren i chelexen. Årsaken til at metallene binder seg til chelexen i ligning 12 er at de er labilt bundet til ligandet, og dermed frigjøres raskt. Konsentrasjonene av M og ML ved overflaten til chelexen blir tilnærmet null på grunn av at metallet bindes til chelexen (Zhang & Davidson, 1995, s. 3393). Dermed skapes det en konsentrasjonsgradient over diffusjonsgelen som vist i Figur 4a. Dette muliggjør en akkumulering av analyttonet i chelexen.

Dersom komplekset er inert, er situasjonen tilsvarende som vist i Figur 4b, det frie metallet vil binde seg til chelexen, men det vil ikke være noen overføring mellom ML og M (ligning 10). Da måles kun den fraksjonen av metallet som er fritt (M).

I en situasjon der metallet er delvis stabilt bundet til komplekset (Figur 4c), vil det være en overføring mellom M og ML, men denne reaksjonen vil gå sakte. I dette tilfelle vil mengden med metall som akkumuleres i chelexen være avhengig av hvor raskt likevekt (i ligning 10) blir innstilt (Zhang & Davidson, 1995, s. 3393).

For å studere spesiering av ulike metaller i vann kreves spesialtilpassede chelexer som kan konkurrere med kompleksdannende ligander i vann. Dette er utprøvd blant annet av Li, Zhao, Teasdale, John & Wang (2005). De har gjennomført forsøk med å bruke den vanlige "Chelex 100" med blant annet ulike typer hydrogel og konkluderer med at DGT kan brukes til å måle spesieringen av ulike metaller i vann.

2.5 Hvilke metaller kan studeres med bruk av DGT

Siden introduksjonen av DGT har det som nevnt blitt utført forsøk med mange ulike typer chelexer for å kunne brukes til ulike analytter, både organiske og uorganiske (se Tabell 1). Denne oppgaven har fokus på opptak av uorganiske forbindelser som metaller.

Garmo, Røyset, Steinnes & Flaten (2003) har undersøkt muligheten for å bruke DGT til kvantitativ bestemmelse av 55 ulike grunnstoff ved pH-verdier som spanner mellom 4,7-6,0. Målet var å undersøke hvor anvendbar DGT er ved å vurdere uavhengige bestemte eller estimerte diffusjonskoeffisienter mot de effektive diffusjonskonstantene (D_{DGT}) for de 55 grunnstoffene. Resultatene deres er oppsummert i Figur 5. Oversikten er utarbeidet for pH verdier mellom 4,7-6.

Diffusjonskonstantene som Garmo et al. (2003) bestemte eksperimentelt stemte bra med de som tidligere var beskrevet i litteraturen for metaller som kobolt, aluminium, nikkel, kobber, mangan og kadmium (Zhang & Davidson, 1995). Det var noe større avvik for blant annet bly og sink.

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	Ac																		
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am												

Figur 5 Oversikt over noen grunnstoffer som kan akkumuleres i DGT prøvetakene. (Garmo et al., 2003, s. 3580).

2.6 Ulike forhold som påvirker opptaket i DGT

Dette avsnittet tar for seg forhold som vil kunne påvirke opptaket av metaller i DGT. Siden enheten skal plasseres i et regnbed er det sentralt å trekke inn forhold som kan oppstå i denne lokaliteten, samt andre sentrale forhold.

2.6.1 Ionestyrke

I akvatiske miljøer som elever og innsjøer vil konsentrasjonen av ioner variere. Konsentrasjonen av ioner vil avhenge av ulike faktorer, f.eks tilføring fra elever, geokjemiske forhold, pH og avrenning (Stumm & Morgan, 1996, s. 3). I ionefattige løsninger har det vist seg at det er noen utfordringer knyttet til bruk av DGT. Alfaro-De la Torre, Beaulieu & Tessier (2000) peker på at bruk av DGT i vann med lav ionestyrke kan gi lav presisjon når prøvetakeren anvendes i disse miljøene. De antyder at hovedgrunnen til at presisjonen synker er at i vann med svært lave konsentrasjoner av kationer vil oppstå en negativ konsentrasjonsgradient over diffusjonsgelen med hensyn på Na^+ -ioner. Dette problemet forplanter seg videre i form av positive konsentrasjonsforskjeller mellom andre typer kationer. Dette oppstår på grunn av at prinsippet om elektronøytralitet overholdes. Diffusjonshastigheten til kationene inn i chelexen vil da øke. Dermed risikerer man å få en overestimering av konsentrasjonen i analytten i forhold til den reelle situasjonen. På grunn av dette må ligning 9 skrives om, slik som vist i ligning 13:

$$C_b = \frac{M\Delta G}{tAD_{DGT}} \quad (13)$$

Der D_{DGT} er den tilsynelatende diffusjonskoeffisienten. Denne parameteren må finnes eksperimentelt, og gjelder for en gitt gel og ionestyrke (Sangi, Halstead & Hunter, 2002).

Overestimeringen av konsentrasjonen målt av DGT er vist i praksis, blant annet observerte Sangi et al. (2002) en skarp nedgang i opptak av metaller når ionestyrken gikk fra $7 \times 10^{-5} \text{ M}$ til $7 \times 10^{-4} \text{ M}$. Børset (2014, s. 66) undersøkte akkumuleringen i metall i løsninger med mye ioner mot

løsninger med et lavt innhold av ioner. Resultatene som presenteres antyder at akkumuleringen av metaller er størst i ionefattig vann. På den andre siden hevdes det at det på tross av dette er mulig å få kvantitative og reproduserbare resultater i løsninger med svært lav ionestyrke (Warnken, Zhang & Davison, 2005). Bruk av DGT i løsninger med lav ionestyrke er krevende, og mange feilkilder kan være aktuelle.

Warnken et al. (2005) foreslår en metode for å forbedre presisjonene til DGT i løsninger med lav ionestyrke. De påpeker at man kan kalibrere prøvetakeren før bruk. Dette kan gjøres med en løsning som har lik ionestyrke som analytten. I følge Zhang & Davidson (2012) skyldes avvikene som har blitt funnet tidligere, knyttet til lav ionestyrke, først og fremst skyldes manglende kalibrering av DGT prøvetakeren. Dersom polyakrylamid gelen ikke er skyldt godt nok vil de ha en negativ ladning på grunn av (Warnken et al., 2005). De peker på at dette problemet kan unngås ved at DGT skylles før bruk med en løsning som har lik ionestyrke som analytten.

2.6.2 Temperatur

Temperaturen i analytten er en viktig parameter ved bruk av DGT. Temperaturen er sentral for diffusjonshastigheten, dersom temperaturen stiger skjer det samme med diffusjonskonstanten (Zhang & Davidson, 1995). I feltarbeid kan ulik temperatur være en feilkilde om denne ikke overvåkes underveis i arbeidet siden diffusjonskonstanten inngår direkte i beregningen av konsentrasjonen i analytten. Dersom temperaturen synker uten at det registreres, og beregningene i utgangspunktet gjøres med en for høy temperatur, vil konsentrasjonen underestimeres. I motsatt tilfelle, at beregningene gjøres med utgangspunkt i en for lav temperatur, vil konsentrasjonene i analytten overestimeres (Zhang & Davidson, 1995; Kreuzeder, Santner, Zhang, Prohaska & Wenzel, 2015).

2.6.3 pH

Surhetsgraden i en løsning har stor betydning for specieringen til metallene. Ved lave pH-verdier er det ofte en lang høyere konsentrasjon av frie metallioner enn i løsninger med høy pH (Stumm &

Morgan, 1996; Manahan, 2009). Siden DGT blant annet akkumulerer metallioner som er fri i løsning, vil pH ha mye å si for hvor høy denne metallkonsentrasjonen er. Valg av chelex-type er sentralt, den kan være uavhengig av pH innen et gitt område. F.eks er Chelex-100 uavhengig av pH for verdier mellom 5-8,3 (Zhang & Davidson, 1995). Ved pH utenfor dette området må man velge en chelex som fungerer ved disse forholdene, eventuelt vurdere om det kan brukes andre overvåkningsmetoder enn DGT.

2.6.4 Hydrodynamisk bevegelse

Allerede ved introduksjonen av DGT ble det antatt at den hydrodynamiske bevegelsen i analytten hadde en signifikant innvirkning på tykkelsen til DBL (Zhang & Davidson, 1995, s. 3398). De gjorde enkle forsøk med å variere hastigheten på røringen mellom 0 og 1000 rpm. Resultatet ble at ved høye omrøringshastigheter var det godt samsvar mellom målingene fra DGT og de reelle verdiene i løsningen.

Warnken et al. (2006) gjorde senere en langt mer systematisk undersøkelse av tykkelsen til DBL i løsninger der den hydrodynamisk bevegelsen har vært moderat og høy. De har fant at det er en signifikant forskjell i DBL når den hydrodynamiske bevegelsen er moderat og høy. Spesielt i løsninger med en sirkulasjonshastighet på 100 rpm var DBL signifikant høyere enn dersom det var en høyere sirkulasjonshastighet (1000 rpm).

2.7 Feilkilder og usikkerhet ved bruk av DGT

Dette avsnittet tar for seg ulike feilkilder og usikkerhet knyttet til konstanter som brukes i beregningen av C_{DGT} (Ligning 9). Forholdene som er omtalt i 2.6 vil også kunne være mulige feilkilder, men er ikke tatt med i denne delen av oppgaven.

2.7.1 Biofilm, tilslagging av filter.

DGT har blitt utprøvd i et bredt spekter av ulike akvatiske omgivelser (Buzier, Tusseau-Vuillemin, & Mouchel, 2006; Hosking, 2014; Sangi et al., 2002). Forholdene i disse miljøene kan være svært ulike i forhold til turbiditet og biologisk aktivitet, noe som er viktig å tas hensyn til ved utplassering av prøvetakene.

Filteret som brukes som det ytterste laget i DGT har som mål å hindre at større partikler fester seg til chelexen. Dersom filteret blir tilgriset/nedslammet, vil dette i større eller mindre grad hindre flyten av analytt til den mottakende fasen gjennom vinduet i prøvetakeren. Dermed vil ikke analytten akkumuleres i like stor grad, og man risikerer å underestimere metallkonsentrasjonene (Fernández-Gómez, Bayona, & Díez, 2012).

I de fleste akvatiske miljøer kan det forekomme bakterier eller annen type biologisk materiale som kan danne biofilm på filteret. Børset (2014, s. 19) studerte effekten av biofilmdannelse i forhold til opptaket til DGT i en elv i Trondheim. Resultatene antyder at etter 4-7 dager begynner opptaket i DGT å bli påvirket som følge av biofilmdannelse. Noen mikroorganismer tar opp ulike metaller i metabolismen, og dersom dette skjer i felt med de metallene som skal studeres vil man risikere en underestimering av resultatet som følge av at mikroorganismene tar opp deler av metaller som skulle vært bundet i chelexen. Det er mulig å forebygge dannelsen av biofilm ved å bruke antibiotika eller metaller som tar livet av bakteriene (Pichette, Zhang, Davison & Sauvé, 2007).

2.7.2 Elueringsfaktoren

Elueringsfaktoren (f_e , se 2.3.1) er et mål på hvor mye av metaller som har eluert over i syreløsningen. Stemmer ikke denne konstanten vil man få feil ved beregning av konsentrasjonen i analytten skal (ligning 9). Dette er et viktig steg i behandlingen av chelexen ved endt prøvetid, ved feil påvirkes resultatene direkte.

Garmo et al. (2003) har funnet at usikkerheten knyttet til eluerings faktoren er mellom 1-2 % når chelexen behandles med konsentrert salpetersyre. De peker på at noen metaller har noe lavere elueringseffektivitet, blant annet jern (80%). Jern sin lave elueringseffektivitet er vist i det grunnleggende arbeidet til Zhang & Davidson (1995).

Garmo et al. (2003) prøvde også ulike tilnærminger for å forbedre elueringen for noen metaller. De prøvde blant annet å varme opp salpetersyre, for å se om elueringen ble forbedret i forhold til bruk av romtemperert salpetersyre. De fant ut at den mest problemfrie metoden var å bruke den romtempererte syren.

En annen elueringsprosedyre har blitt foreslått av Kreuzeder, Santner, Zhang, Prohaska & Wenzel (2015). Den har bakgrunn i at de gjennomførte en systematisk analyse av hvilke faktorer som bidrar med størst usikkerhet i beregningene ved bruk av DGT. De observerte blant annet den relative feilen, knyttet til elueringsfaktor, ble endret fra 53 % til 28 % dersom de gikk fra å bruke 1 mL syre til 10 mL syre. Deres beregninger indikerer at et større volum med syre under elueringen av chelexen gir en bedre elueringseffektivitet.

2.7.3 Diffusjonskonstanter

Diffusjonskonstanten (D , se 2.3.1) inngår direkte i beregningen av konsentrasjonene i analytten og er en sentralt parameter i beregningene av metallkonsentrasjonen i prøven. Flere studier, blant annet Garmo et al. (2003), har vurdert estimerte diffusjonskonstanter opp mot tidligere. Ut fra deres studie ser man at det er noe variasjoner i denne konstanten for noen av metallene i litteraturen. Dersom denne konstanten ikke stemmer for et gitt forsøk får man feil i beregningene.

2.7.4 Uttørking

I en del akvatiske miljøer vil vannstanden variere, både som et resultat av episodiske hendelser og som følge av hvilken sesong det er. Dersom DGT prøvetakene står tørt i prøvetakningsperioden vil

dette være en mulig feilkilde. Det skyldes at omgivelsene kan kontaminere prøvetakeren og gi dårlig presisjon i resultatene i forhold til prøvetakere som ikke har blitt utsatt for uttørking (Hosking, 2014, s. 83). I en tørkeperiode står ikke DGT prøvetakeren i analytten, og derfor kan en ukjent lengde på en tørkeperiode være en feilkilde når konsentrasjonene i analytten skal beregnes. I avsnitt 2.3.1 (ligning 9) er det vist at prøveperioden er sentral i beregning av konsentrasjonen i analytten.

2.8 Regnbed

Dette kapittelet tar for seg sammensetningen til regnbed, og gir en oversikt over hvilke funksjoner det har. Regnbed tilpasses området de etableres i, så derfor er det skrevet en spesifikk del knyttet til anlegget på Risvollan (Braskerud, Paus & Ekle, 2013).

2.8.1 Generelt om regnbed

Regnbed er dreneringsløsning som skal bedre overvannsdrenering i urbane strøk. Hensikten er at det skal ta i mot overflatevann fra flater som hustak, lekeplasser, parkeringsplasser og lede bort dette til resipienter. I tillegg har det en flomdempende virkning i urbane strøk. Prinsippet stammer fra USA og Canada, og ble først tatt i bruk siste halvdel av 80-tallet. Regnbed har blitt mye brukt i blant annet Nord-Amerika og Australia. Populariteten til regnbed som dreneringsløsning skyldes blant annet at det er en rimelig løsning, og at det kan ettermonteres i for eksempel et byggefelt (Braskerud, Paus & Ekle, 2013).

Figur 6 viser En enkel illustrasjon av et regnbed fra siden. Som vist på Figur 6 består regnbed hovedsakelig av et beplantet filtermedium, og et drenslag der det er plassert et drensrør som skal lede vannet bort.

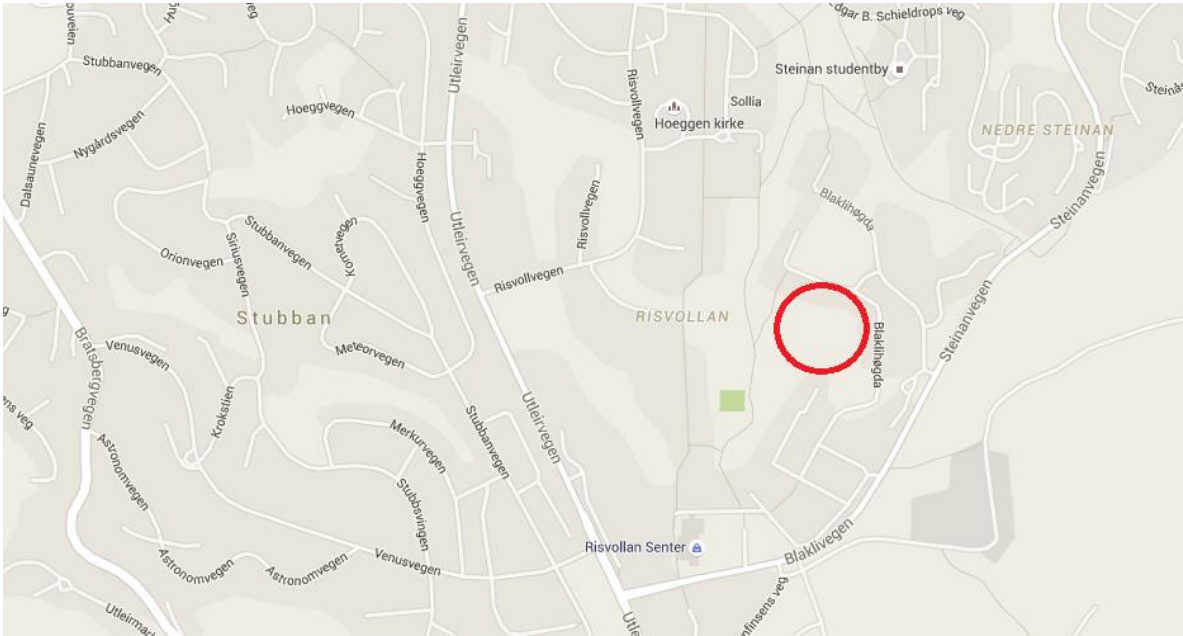


Figur 6 Fremstilling av et regnbed (Braskerud, Paus & Ekle, 2013, s. 10).

En annen stor fordel med denne dreneringsløsningen i et miljøperspektiv er at det kan holde tilbake (binde opp) forurensninger i overvannet og dermed rense vannet, kalt bioretensjon (Davis, Hunt, Traver & Clar, 2009). Som vist på Figur 6 består regnbedet hovedsakelig av et filtermedium og et dre slag der det er plassert et dre nrør. Filtermediumet omtales også som rotsone i litteraturen, og det er hovedsakelig her forurensninger i overvannet blir fjernet (Dalen, 2011, s.5). Det kan være ulike mekanismer som virker ved bioretensjon som f.eks adsorpsjon, filtrering, og i noen tilfeller biologisk rensing. Det er vist at bioretensjon blant annet tar opp metaller som bly, sink og kobber (Davis, 2007; Sun & Davis, 2007). Konsentrasjonene vil variere fra sted til sted, men generelt er konsentrasjonene stort sett rundt $\mu\text{g/L}$ (Davis, Shokouhian, Sharma & Minami, 2001).

2.8.2 Regnbedet på Risvollan

Regnbedet som er utgangspunkt for feltarbeidet i denne oppgaven ligger i et boligfelt på Risvollan i Trondheim. Figur 7 viser beliggenheten til regnbedet på Risvollan. De omliggende boligene er fra 1970-tallet, regnbedet ble etablert i boligfeltet siste halvdel av 2010. Vannet fra nedslagsfeltet renner videre til Fredlybekken. Fredlybekken har tidligere vært kilde til oversvømmelse i enkelt boliger i området (Braskerud, Paus & Ekle, 2013, s. 10).



Figur 7 Kartutsnitt som viser beliggenheten til regbedet på Risvollan.

Regnbedet på Risvollan tar i mot overflatevann fra en asfaltert lekeplass (1090 m²) og en plen på (7250 m²). Jordsmonnet er gjennomgående sammensatt av leire. Vannet blir ledet ned i en gresslagt vannkanal og inn mot selve regnbedet. Her blir vannet filtrert og ledes til et v-overløp som sender vannet videre til en avløpskum og endelig til overvannsnett (Braskerud, Paus & Ekle, 2013, s. 10).

Figur 8 viser hvordan regnbedet er bygget opp før det er ferdig beplantet. Den tykke hvite pilen som kommer inn til høyre i bildet viser hvor vannet ledes inn til selve innløpet i regnbedet. Midt på bildet er det en pil som viser et av utløpene. Til venstre på figuren kan man se en annen hvit pil som viser det andre utløpet der vannet ledes videre til Fredlybekken. Bildet er tatt rett før regnbedet ble ferdigstilt. Figur 9 viser innløpet til regnbedet etter at det er ferdig beplantet (Braskerud, Paus & Ekle, 2013).



Figur 8 Regnbedet på Risvollan (Braskerud, Paus & Ekle, 2013).



Figur 9 Regnbedet på Risvollan ferdig beplantet (Braskerud, Paus & Ekle, 2013).

2.9 Alternative prøvetakningsmetoder

I dette kapittelet blir det foreslått to alternative prøvetakningsmetoder til DGT i regnbed. Det er en elektrokjemisk metode (voltammetri) som er mye brukt i vannanalyse både i felt og på laboratoriet. I tillegg vil manuell prøvetakning bli vurdert. Sentralt for disse to er vurdering av feilkildene som kan oppstå ved bruk av disse to metodene og hvordan de kan anvendes i felt.

2.9.1 Voltammetriske metoder

Voltammetri er en fellesbetegnelse på flere elektrokjemisk analysemetoder som baserer seg på måling av strøm som en funksjon av potensialet påsatt en elektrode (Skoog, West, Holler & Crouch, 2004, s. 665). Det finnes mange ulike typer voltammetriske metoder, vanligst er pulsteknikker i kombinasjon med stripping voltammetri.

Fordelene med denne metoden er at den er svært selektiv og har lave deteksjonsgrenser. Systemet kan utplasseres i felt og måle konsentrasjonene av enkelte metaller som f.eks sink og jern (Mikkelsen et al., 2007). Metoden er ikke egnet dersom man ønsker å analysere et større antall metaller simultant. Voltammetriske målinger kan gi langt flere punktmålinger, mens DGT måler et gjennomsnitt av metallkonsentrasjonen over en gitt eksponeringsperiode.

2.9.2 Manuell prøvetakning

Ved manuell prøvetakning menes innsamling av vannprøver fra ulike akvatiske miljøer på flasker eller i prøverør. I de fleste tilfeller vil hensikten med prøvetakning i vann være å få et best mulig bilde av forurensningssituasjonen i en gitt lokalitet. Man kan da undersøke ulike punkter eller lete etter ulike kjemiske gradienter i lokaliteten.

Utforming av metodikken er sentral under manuell prøvetakning. I følge Batley (1999, s. 31) er muligheten for å få store feil knyttet til prøvetakningen relativt stor når man analyserer på nivåer rundt og eller mindre enn, $\mu\text{g/L}$. Derfor bør man før prøvetakning i felt alltid klargjøre hensikten

med undersøkelsen og vurdere metodikken. Dette kan gjøres systematisk ved å sette opp en standard operasjons prosedyre (SOP) som beskriver hele prosessen. Sentrale momenter som man bør gjøre være rede for i en SOP vil i følge Madrid & Zayas (2007, s. 294) være:

1. Hvordan prøvene skal hentes inn, lokalitet og tidspunkt for innhenting av prøvene.
2. Hvilket utstyr skal brukes for å hente inn prøvene, hvordan skal dette kalibreres.
3. Oppbevaring av prøvene under forsendelse, tidsaspekt for forsendelse og eventuell lagring
4. Hvordan skal prøvene konserveres når de er tatt

Dersom hensikten med prøvetakningen ikke er klargjort kan det oppstå systematiske feilkilder. Sentrale spørsmål er om man vil undersøke den labile fraksjonen i analytten, eller den totale konsentrasjonen.

En annen mulig feilkilde er kontaminering fra prøvetakningsutstyret og beholderen prøven oppbevares i. Dette kan bli et problem dersom bestanddelene i flasker, sprøyter, filter og rør som brukes ikke er dokumentert med tanke på hvilke kjemiske stoffer det inneholder. Farget plast kan f.eks inneholde metaller. Det er sentralt at prøvetakningsutstyret er inerte materialer som ikke kontaminerer prøven. Dette gjelder også dersom man bruker ulike metalldeleer for å få tatt vannprøven, som kan kontaminere prøven (Madrid & Zayas, 2007).

Videre vil det i mange akvatiske miljøer være sesongavhengige svingninger som preger sammensetningen av vannkvaliteten (Madrid & Zayas, 2007; Manahan, 2009). En flomsituasjon under smeltingen på våren vil mest sannsynlig gi andre forhold enn en lengre tørkeperiode i løpet av høsten.

3. Analysemetoder og statistikk

Dette kapitlet tar for seg teorien bak ICP-MS, samt feilkilder knyttet til denne analysemetoden. De statistiske metodene som er brukt i behandlingen av resultatene blir gjennomgått.

3.1 ICP-MS

3.1.1 Virkemåten til ICP-MS

ICP-MS er en analysemetode, som i utgangspunktet kan analysere alle elementer som kan omdannes til kationer. ICP-MS er et sammenkoblet plasma og et massespektrometer. Et plasma er en oppvarmet, delvis ionisert gass som inneholder relativt høye mengder av ioner og elektroner (Skoog et al., 2004, s. 849). Prøven suges opp og føres gjennom plasmaet som holder temperaturer mellom 6 000-10 000 kelvin, dette gjør at prøven ioniseres i gassfase. Ionene kan så detekteres på bakgrunn av deres masse/ladning- forhold. Når ionene kommer frem til massespektrometeret blir de separert på bakgrunn av deres masse/ladning- forhold (m/z). Vanligvis benyttes massespektrometeret med kvadrupol massefilter. Dette filteret slipper gjennom ioner med gitt masse/ladning- forhold i en gitt tidsperiode (Jenner, Longerich, Jackson & Fryer, 1990).

3.1.2 Feilkilder ved bruk av ICP-MS

Alle analyseteknikker har større og mindre feilkilder, og ICP-MS er ikke noe unntak. Evans & Giglio (1993) har gjennomført en bred vurdering av flere feilkilder knyttet til bruk av ICP-MS. To av de sentrale feilkildene Evans & Giglio (1993) nevner er feil knyttet til spektroskopiske interferenser og matrikseffekter. Feil som kan oppstå som følge av spektroskopiske interferenser er såkalte overlappende spektralbånd. Dette oppstår ved at plasmaet kan lage isotoper som har et tilsvarende m/z -forhold som analytten. Dermed blir det en overestimering av analytten.

Matrikseffekter er først og fremst gjeldende når det er høye konsentrasjonen av analytten (100-1000 $\mu\text{g/L}$). Matrikseffekter kan resultere i et svakere signal. Ved å fortynne prøvene til lavere konsentrasjoner er det mulig å unngå denne feilkilden. Det kan tas i bruk andre typer

introduksjonssystemer, eller bruke forskjellige separasjonsteknikker for å separere de interfererende speciene (Evans & Giglio, 1993; Skoog et al., 2004).

En metode for å unngå matrikseffekter er å ta i bruk HR-ICP-MS (Evans & Giglio, 1993). Metoden anvender både en magnetisk- og en elektrisk sektor for å spre og fokusere ionene. Den elektriske sektoren sprer ionene etter deres energi, mens de magnetiske sektoren sprer ionene både på bakgrunn av ioneenergi og masse. Denne typen teknologi har også noen ulemper, det er blant annet mer kostbart en instrumenter som bruker en kvadrupol til å spre ionene. (Mikkelsen, 2013, forelesning). I tillegg er de også mer krevende å vedlikeholde (Evans & Giglio, 1993).

3.2 Statistikk

3.2.1 Gjennomsnitt

Gjennomsnitt er et av de aller mest brukte statistikkverktøyene. Det beregnes ved å ta summen av alle enkeltverdiene og dele på antall verdier i datasettet (Skoog et al., 2004, s. 92):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (14)$$

Der x_i er summen av de enkelte verdier og N er det totale antall verdier.

3.2.2 Standardavvik

Standardavvik sier noe om hvor mye de enkelte resultatene i et datasett avviker fra gjennomsnittsverdien. Dersom man får et høyt standardavvik indikerer dette at det er stor spredning i resultatene, og at presisjonen er lav (Skoog et al., 2004). Standardavviket for et datasett kan beregnes ut fra følgende ligning:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (15)$$

Der n er antall målinger i datasettet, \bar{X} er gjennomsnittet.

3.2.3 *T-test*

Dersom en verdi i et datasett har et stort avvik i forhold til resten av resultatene kalles dette en «outlier» (Skoog et al., 2004; Blessing, 1997). Årsaken til at outliers forekommer kan variere, noen grunner kan være feil knyttet til den eksperimentelle prosedyren, feil avlesning av måleinstrumenter eller stor variasjon i målingene. Et statistisk verktøy for å vurdere om en verdi er en outlier er t-test. T-test er et statistisk verktøy som kan brukes for å bestemmes om en enkelt verdi er en outlier. I tillegg kan t-test brukes for å vurdere om to datasett har signifikant forskjellig gjennomsnitt. I en slik type t-test skilles det mellom paret og uparet t-test. En paret t-test brukes for å undersøke om gjennomsnittet i to datasett er signifikant forskjellig. En uparet t-test anvendes dersom datasettene stammer fra ulike utvalg (Løvås, 2014).

Ved bruk av t-test beregnes det en konstant t_{exp} (ligning 16 og 17). Denne skal så vurderes mot en tabellverdi. Ut fra antall frihetsgrader og hvilket konfidensintervall man ønsker å brukes, kan man vurdere hvorvidt verdien er en outlier eller ikke.

For å finne t_{exp} for en uparet t-test brukes ligning

$$t_{\text{exp}} = \frac{|x_q - \bar{X}|}{s} \quad (16)$$

Der x_q er verdien som man mener er en mulig outlier, \bar{x} er gjennomsnittet til datasettet og s er standardavviket til datasettet.

For å finne t_{exp} for en parett t-test brukes følgende formel:

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{s_d/\sqrt{N}} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} \quad (17)$$

Der \bar{X}_1 og \bar{X}_2 er gjennomsnittet for datasett 1 og 2. s_1^2 er standardavviket til datasett 1, s_2^2 er standardavviket til datasett 2. N_1 og N_2 angir antall målinger i hver av datasettene. Dersom x_q skal kunne klassifiseres som en outlier, for en uparet t-test, må $t_{\text{crit}} < t_{\text{exp}}$. For at man skal kunne si at gjennomsnittet mellom to datasett er signifikant forskjellig i en parett t-test må $t_{\text{crit}} < t_{\text{exp}}$ (Løvås, 2013).

I følge Skoog et al. (2004, s.169) bør man vurdere nøye dersom det er aktuelt å ta bort outliers i små datasett. Det er på grunn av at det statistisk sett er behov for mange verdier for at dette skal være normalfordelt. Ved få målinger n skal man være svært forsiktig med å fjerne målinger eller vurdere dem som ikke signifikante (Løvås, 2013).

4. Materiale og metode

Metodekapittelet gjengir de forsøkene som er gjennomført på laboratoriet og feltarbeidet. Tabellen under viser hvilke materialer og utstyr som er brukt i oppgaven.

Tabell 2 Materialer og utstyr som er brukt til forsøk med DGT på laboratorium og feltarbeid.

Komponent	Type	Egenskaper	Leverandør
Magnetrører	Framo- Gerätetechnik	Hydrodynamisk bevegelse	Franz Morat KG
Akvariepumpe	Marina- Aquarium pump mod 11134	Hydrodynamisk bevegelse	Marina
Vibrasjonsmotor	Gillette proglide	Hydrodynamisk bevegelse	Gillette
Strømkilde	Mascot Type 719	Strømkilde til vibrasjonsmotor	Mascot
Ionebyttergel	Chelex-100 harpiks	Tykkelse: 0,4 mm Diameter: 25 mm	DGT Research LTD.
Diffusjonsgel	Diffusive agarose polyacrylamid (APA)	Tykkelse: 0,8 mm Diameter: 25 mm	DGT Research LTD
Filter til DGT	Cellulose nitrat filter Super ® 450	Tykkelse: 0,12 mm Diameter: 25 mm Porestørrelse: 0,45 µm	Pall corporation
DGT stempel og lokk	Polyetylen	Diameter: 2,5 cm Vindu: 2 cm	DGT Research LTD.
Plastsprøyte	Sprøyte	20 ml	BD Plastipak™
Filter til sprøyte	514-0074	Porestørrelse: 0,45 µm Diameter: 25 mm	VWR International
Prøverør	Centrifuge tube	15 mL Metallfritt	VWR International
MQ-vann	Millipak®40	0,22µm filter	Millipore

Alle de manuelle vannprøvene er tatt ved at sprøyten trekkes opp med løsningsmiddel og tømmes. Denne prosedyren ble gjentatt to ganger for å få vasket sprøyten før bruk. Sprøyten ble så trukket opp på nytt med løsningsmiddel. Filteret ble plassert på sprøytespissen og løsningsmidlet ble overført med dråpehastighet til prøverøret. Alle manuelle vannprøver er omtrent 10 mL og er blitt behandlet med konsentrert «ultra pure» salpetersyre (HNO_3 , 65%, tre dråper).

4.1 Preparering av DGT

DGT prøvetakerne ble klargjort i et renluftskabinet (LAF), etter den metoden som er beskrevet i DGT research LTDs (2003) manual:

Først ble selve hylsen skylt med destillert vann. Deretter ble det brukt to plastpinsetter til å stryke ut chelexen på toppen av stempelet. Etter at chelexen var plassert og jevnet ut ble diffusjonslaget plassert over chelexen. Til slutt ble cellulose nitrat filteret plassert over diffusjonslaget. For å holde de tre lagene på plass ble det brukt et lokk som følger med magasinet. Til slutt ble DGT'ene skylt med destillert vann. De DGT'ene som ikke ble tatt i bruk med en gang ble plassert i en lukket pose sammen med noen dråper natriumnitrat (NaNO_3 , 0,01 M) for å sikre et fuktig miljø. Alle DGT'ene som ble lagret ble plassert i et kjøleskap som holdt $4\text{ }^\circ\text{C}$. En ferdigpreparert DGT er vist i Figur 10.



Figur 10 Ferdigpreparert DGT prøvetaker.

Etter endt prøvetid ble alle DGT hylsene åpnet og filteret og diffusjonslaget ble fjernet. Chelexen ble så fjernet fra magasinet med en plastpinsett og plassert i et prøverør (se tabell 2) med «ultra pure» salpetersyre (HNO_3 , 1M, ca. 1 mL). Dette fikk stå over natten. Dagen etter ble væsken overført til et nytt prøverør og fortynnet 1:10 med rensset vann (MQ). Prøvene ble så sendt til analyse (ICP-MS).

4.2 Eksperimenter utført i laboratoriet

4.2.1 Test av presisjonen til DGT.

En natriumnitratløsning (NaNO_3 , 0,01 M, 4 liter) ble laget ved å bruke MQ i et stort glasskar. Kobberstandard (AAS standard, 1000 ppm i HNO_3) ble tilsatt slik at løsningen skulle få en konsentrasjon rundt 20 $\mu\text{g/L}$. Det ble tatt filtrerte vannprøver med sprøyte ved start og slutt for å kontrollere den reelle konsentrasjonene av kobber i løsningen. Løsningen ble plassert i en LAF-benk og dekket til med parafilm. Deretter ble 6 ferdigpreparerte DGT prøvetakere plassert i karet ved hjelp av hyssing og tape. Løsningen ble sirkulert ved hjelp av en magnetrører. Sirkulasjonshastighet ble satt til 1000 runder per minutt (rpm).

DGT prøvetakerene ble tatt opp av karet etter 4 timer. Temperaturen ble målt i starten og slutt av forsøket. Chelexen ble så fjernet fra magasinet, og behandlet som beskrevet i 4.1.

4.2.2 Test av sirkulasjon med magnetører i et lite system

En løsning med natriumnitrat (NaNO_3 , 0,01 M, 1 liter) ble laget i et begerglass ved å bruke MQ. Kobber- og manganstandard (AAS standarder, 1000 ppm i HNO_3) ble tilsatt slik at løsningen fikk en konsentrasjon på omtrent 20 $\mu\text{g/L}$. Det ble tatt filtrerte vannprøver med sprøyte ved starten og slutt av forsøket for å kontrollere de reelle metallkonsentrasjonene i løsningen.

Løsningen fikk stå under røring i en time i en LAF-benk tildekket med parafilm.

Det ble så utplassert tre ferdigpreparerte DGT-prøvetakere i begerglasset (2 liter) som ble festet med hyssing og tape. Magnetrøreren ble satt på (1000 rpm) og begerglassene ble dekket til med parafilm. Etter 24 timer ble forsøket stoppet og DGT probene tatt ut. Chelexen ble tatt ut og behandlet på samme måte som beskrevet i 4.1.

Temperaturen ble målt både ved starten og slutt av forsøket.

4.2.3 Test av sirkulasjon med vibrasjonsmotor i et lite system

Det ble laget en løsning med natriumnitrat (NaNO_3 , 0,01 M, 1 liter) ved å bruke MQ. Kobber- og manganstandard (AAS standarder, 1000 ppm i HNO_3) ble tilsatt slik at løsningen fikk en konsentrasjon på omtrent 20 $\mu\text{g/L}$. Det ble det tatt filtrerte vannprøver med sprøyte ved start og slutt av forsøket for å kontrollere de reelle metallkonsentrasjonen i løsningen.



Figur 11 Vibrasjonsenheten som ble brukt for å skaffe hydrodynamisk bevegelse i systemet.

Vibrasjonsmotoren, vist i Figur 11, som ble bruk er tatt ut av skaftet på en barberhøvel av typen «Gillette proglide». Denne var loddet fast i ledninger som kunne kobles til en ekstern strømkilde. For at vibrasjonsmotoren ikke skulle knuse begerglasset måtte den festes med tape.

Tre ferdigpreparerte DGT-prøvetakere ble plassert i begerglasset som ble festet med hyssing og tape. Det ble det satt på strøm på vibrasjonsenheten (1,5 V og 0,5 A) og karene ble dekket til. Etter 24 timer ble forsøket stoppet og DGT probene tatt opp. Chelexen ble tatt ut og behandlet på samme måte som beskrevet i 4.1. Temperaturen ble målt både ved starten og slutt av forsøket.

4.2.4 Forsøk med sylindere i laboratorium- ved bruk av magnetrører

En natriumnitratløsning (NaNO_3 , 0,01 M, 13 liter) ble laget ved bruk av MQ i et stort glassakvarium. Dette systemet fikk stå i 2 timer under røring (1000 rpm) slik at temperaturen skulle få stabilisere seg.

Etter 2 timer ble det tilsatt mangan- og kobberstandard (AAS standarder, 1000 ppm i HNO_3) slik at totalkonsentrasjonen i løsningen ble omtrent 20 $\mu\text{g/L}$. Det ble tatt filtrerte vannprøver med sprøyte ved starten og slutt av forsøket for å kontrollere de reelle metallkonsentrasjonene i løsningen. Systemet stod i en time under røring (1000 rpm).

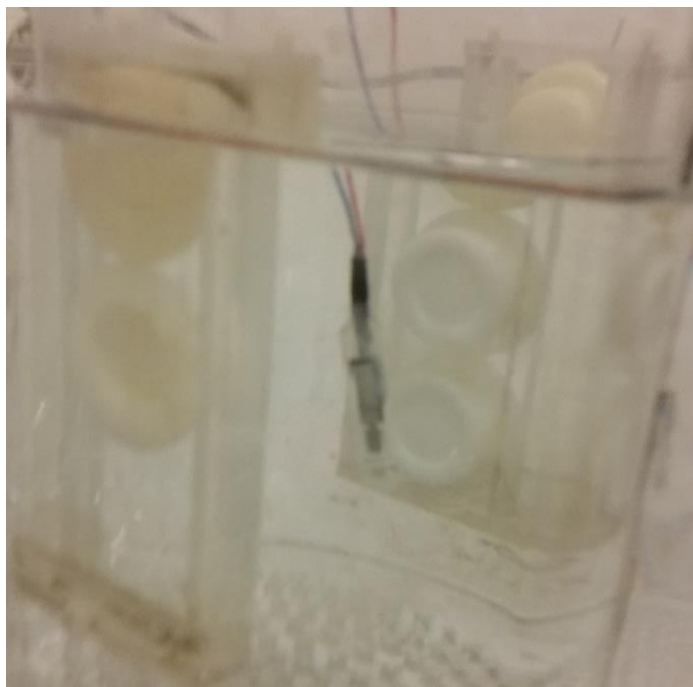
Det ble klargjort tre DGT prober for forsøket som beskrevet i 4.1. Sylindere som var blitt brukt i felt, ble først skylt med MQ. Den ble så vasket med varmt vann og zalo. Sylindere ble på nytt skylt grundig med destillert vann vasket med zalo. Den ble så plassert i karet nevnt i avsnittet over og påmontert tre ferdigpreparerte DGT prøvetakere. Karet og sylindere ble dekket til med parafilm. Som røremekanisme ble det brukt magnetrører (1000 rpm).

Etter 24 timer ble forsøket avsluttet. DGT prøvetakerene ble tatt opp og klargjort for analyse med ICP-MS (se 4.1). Temperaturen ble overvåket gjennom forsøket.

4.2.5 Forsøk med sylinder i laboratorium- ved bruk av vibrasjonsmotor

Det ble brukt tilsvarende fremgangsmåte som i 4.2.4 for å lage løsningen med natriumnitrat (NaNO_3 , 0,01 M, 13 liter). Mangan- og kobberstandard (AAS standarder, 1000 ppm i HNO_3) ble tilsatt slik at totalkonsentrasjonen i løsningen ble omtrent 20 $\mu\text{g/L}$ av hvert metall. Det ble tatt filtrerte vannprøver med sprøyte ved starten og slutt av forsøket for å kontrollere de reelle metallkonsentrasjonene i løsningen. Løsningen stod en time med magnetrøring (1000 rpm) for å få god omblending.

Etter en time ble magnetrøreren ble skrudd av. For å skape hydrodynamisk bevegelse ble det brukt en vibrasjonsmotor påkoblet en strømkilde. Denne ble plassert i høyde med prøvetakerene i sylindere (se Figur 12). Spenningen ble satt til 1,5 V, strømmen var på 0,5 A. Vibrasjonsenheten som ble brukt var den samme som er beskrevet i tabell 2 og som er brukt i 4.2.3. Den ble plassert midt i sylindere slik at den skulle sørge for best mulig sirkulasjon.



Figur 12 Vibrasjonsenheten plassert i sylindere.

Det ble brukt tre DGT prøvetakere, og prøvetiden var som beskrevet i kapittel 4.2.4, 24 timer. Etter 24 timer ble DGT'ene tatt opp, og klargjort for analyse med ICP-MS (se 4.1)

4.2.6 Forsøk i sylinder i laboratorium- ved bruk av akvariepumpe

For å lage hovedløsningen med natriumnitrat (NaNO_3 , 0,01 M, 13 liter) ble det brukt tilsvarende fremgangsmåte som i 4.2.4 For å skape hydrodynamisk bevegelse ble det brukt en batteridrevet akvariepumpe som er beskrevet i tabell 2 og vist i Figur 13.

Mangan- og kobberstandard (AAS standarder, 1000 ppm i HNO_3) ble tilsatt slik at totalkonsentrasjonen i løsningen ble omtrent $20 \mu\text{g/L}$. Det ble tatt filtrerte vannprøver med sprøyte ved starten og slutt av forsøket for å kontrollere de reelle metallkonsentrasjonene i løsningen. Systemet stod en time med magnetrører (1000 rpm) for god omblending.



Figur 13 Den batteridrevende akvariepumpen som ble brukt under forsøk 4.2.7.

Magnetrøreren ble så slått av, og akvariepumpen ble satt på. Det ble brukt tre DGT prøvetakere, og prøvetiden var 24 timer som for forsøk 4.2.4 og 4.2.5. Etter 24 timer ble DGT'ene tatt opp, og chelexene klargjort for analyse med ICP-MS (se 4.1).

4.2.7 Forsøk med simulering av regnbed

To løsninger med natriumnitrat (NaNO_3 , 0,01 M, 5 liter) ble laget i to store glasskar ved bruk av MQ. Kobber- og manganstandard (AAS standarder, 1000 ppm i HNO_3) ble tilsatt den ene løsningen slik at den fikk en konsentrasjon av kobber og mangan på omtrent 20 $\mu\text{g/L}$. Den andre løsningen ble tilsatt kadmiumstandard (AAS standarder, 1000 ppm i HNO_3) slik at konsentrasjonen ble omtrent 40 $\mu\text{g/L}$. Det ble tatt filtrerte vannprøver med sprøyte fra begge glasskarene ved start og slutt av forsøket for å kontrollere de reelle metallkonsentrasjonene i løsningene. Løsningene fikk stod en time med magnetrøring (1000 rpm) tildekket med plastfolie.

Seks ferdigpreparerte DGT-prøvetakere ble plassert i karet som inneholdt kobber og mangan. Etter et døgn ble tre av prøvetakene overført til det andre karet. De samme tre prøvetakene ble flyttet frem og tilbake mellom de to ulike løsningene etter en tidsplan (Vedlegg G). Forsøket foregikk over en uke. Temperaturen ble overvåket en gang i døgnet gjennom hele perioden.

4.2.8 Forsøk med simulering av regnbed med lav ionestyrke

Ved forsøk for å simulere forhold i regnbed med lav ionestyrke ble det brukt tilsvarende fremgangsmåte som i 4.2.7 ved tillaging av karene. Til forskjell fra 4.2.7 var at løsningene hadde en lavere konsentrasjon av natriumnitrat enn i 4.2.4 (NaNO_3 , 0,0001 M). Mangan- og kobberstandard (AAS standard) ble tilsatt slik at konsentrasjonen i det ene karet ble omtrent 20 $\mu\text{g/L}$. I den andre karet ble de tilsatt kadmiumstandard (AAS standarder, 1000 ppm i HNO_3) slik at konsentrasjonen ble omtrent 40 $\mu\text{g/L}$. Det ble tatt filtrerte vannprøver med sprøyte ved starten og slutt av forsøket.

Seks ferdigpreparerte DGT-prøvetakere ble plassert i karet som inneholdt kobber og mangan. Etter et døgn ble tre av prøvetakene overført til det andre karet. De samme tre prøvetakene ble flyttet frem og tilbake mellom de to ulike løsningene etter en tidsplan (Vedlegg G). Forsøket foregikk over en uke. Temperaturen ble overvåket en gang i døgnet gjennom hele perioden. Hastigheten på magnetrøreren var 1000 rpm i hele forsøket.

4.2.9 Simulering av flomsituasjon

For å simulere en flomsituasjon ble det laget en løsning (i et stort glasskar) med natriumnitrat (NaNO_3 , 13 L, 0,01 M). Til denne løsningen ble det tilsatt sedimenter under røring. Sedimentene som ble brukt var fra Korsfjorden og er hentet opp fra 300 meters dyp ($63^{\circ}27'15.8''\text{N}$ $10^{\circ}03'30.3''\text{E}$). Sedimentene var på forhånd knust til fint pulver i en porselensmorter. Turbiditeten ble målt underveis i fremstillingen av løsningen og ble til slutt målt til 800 NTU. En magnetrører sirkulerte løsningen i en time på 1000 rpm. Deretter ble sylindren (se 4.3.1) med tre DGT prøvetakere plassert i karet. En røremagnet ble plassert inne i selve sylindren for å motvirke tilgrising av filtrene på DGT probene. Begge magnetene ble kjørt med en hastighet på 1000 rpm gjennom hele forsøket.

Det ble tatt filtrerte vannprøver med sprøyte ved start og slutt av forsøket. Prøvene ble tatt omtrent 4 cm ned i karet. Temperaturen ble målt til 20 C° under hele forsøket.

Det lå igjen noe slam på prøvetakerene etter forsøket vist i Figur 14.



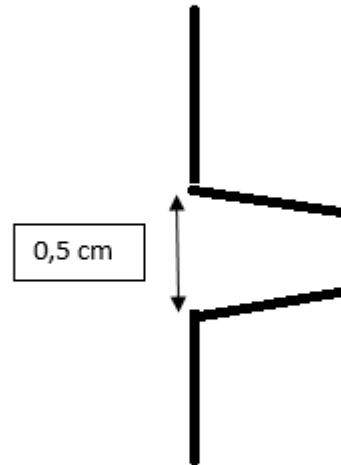
Figur 14 Slam på DGT probene i sylindren etter forsøket.

Etter 24 timer ble prøvetakeren tatt opp og skylt med ionebyttet vann for å fjerne rester av sediment. Chelexene ble klargjort for analyse (se 4.1).

4.3 Feltarbeid

4.3.1 Utforming av sylindrer

Etter en lang vurderingsprosess ble det valgt å bruke en sylindrer i pleksiglass for å kunne utplassere DGT prøvetakere i regnbedet på Risvollan. Pleksiglass ble valgt på grunn av at materialet tåler mye ytre belastning, i tillegg er det relativt inert og inneholder ikke noen metaller. Dermed man unngå kontaminering fra sylindren.

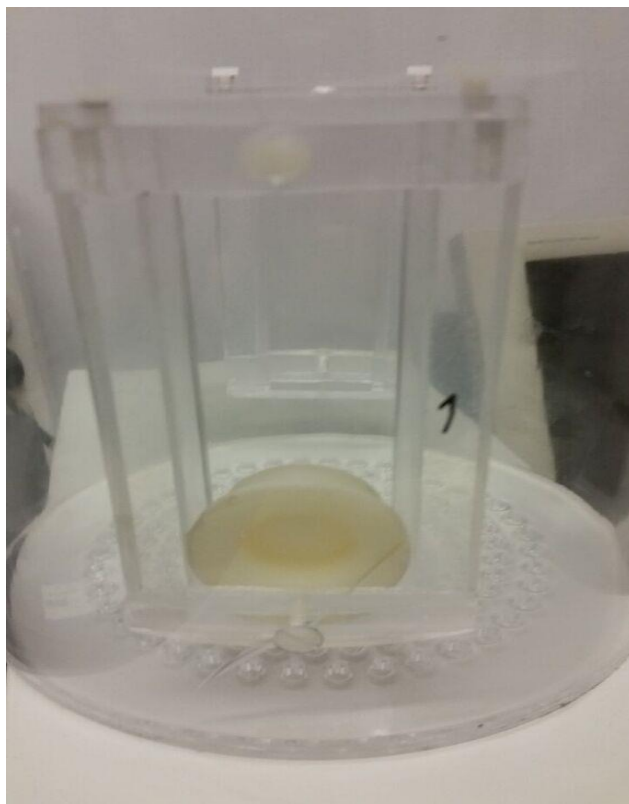


Figur 15 Sylindren som ble brukt til å måle vannkvaliteten i regnbedet.

Sylindren var 50 cm høy og en diameter på 15 cm. Den ble sammensatt slik at den kan graves ned i felt. Den har perforeringer både i bunn og 20 cm opp fra bunnen, se Figur 15. Perforeringene øverst på røret ble laget slik at de smalner inn mot sylindren som vist til høyre i Figur 15. Hensikten var å unngå at vandrdåper skulle «henge igjen» i perforeringen. Perforeringene er 0,5 cm i diameter ved innløpet.

Det ble satt inn plastskinner på innsiden av sylindren slik at det var plass til seks DGT prøvetakere av gangen (tre på hver side), som vist på Figur 16. Et lokk, som festes med plastbolter, ble plassert over skinnene for å holde DGT prøvetakerene på plass. Skinnene ble plassert i en slik høyde at alle prøvetakerene var under perforeringene på siden av røret. Dette for å sikre at prøvetakerene,

så lenge som mulig, skal stå unngå å stå tørre. Skinnene er plassert slik at prøvetakerene ikke står helt i bunnen av sylindren. Hensikten med dette er at de i minst mulig grad skal tilslages av sedimenter som eventuelt kan bygge seg opp i bunnen av sylindren.



Figur 16 Skinnene som holder DGT probene på plass i sylindren.

4.3.2 Bruk av sylindrer i felt høst

Sylindren ble utplassert i felt i en nedbørsperiode i november. Sylindren ble gravd ned ved innløpet til regnbedet som vist i Figur 17. Den er gravd ned omtrent 1 meter fra innløpet. Den er gravd så dypt ned at perforeringene ligger 1-2 cm over bakkenivå. Denne plasseringen ble bestemt fordi man ønsket å sikre at prøvetakerene skulle stå under vannspeilet når vann ble tilført. Åpningen på sylindren ble dekket til med en plastpose holdt på plass av et gummistrikk.



Figur 17 Sylindren under feltarbeid i regnbedet.

Det ble tatt filtrerte vannprøver med sprøyte i starten og slutt av prøveperioden. Prøvene ble tatt fra vannet inne i sylindren mens den stod utplassert. Vannprøvene ble tatt på omtrent 6 cm dybde som tilsvarer plasseringene til DGT prøvetakerene i sylindren. Prøvene ble tatt ved at sprøyten ble trukket opp og tømt to ganger, før selve prøven ble tatt og overført til prøverør i dråpehastighet. Det ble unngått kontakt med analytten utenom sprøyten. Det ble brukt hansker for å ikke kontaminere analytten. Etter endt prøvetid ble DGT prøvetakerene samlet inn og klargjort for analyse.

4.3.3 Bruk av sylinder i felt vår

Sylindren ble også utplassert under snøsmeltingen på våren. Denne gangen ble ikke sylindren nedgravd, men plassert helt ved innløpet til regnbedet som vist i Figur 18. Det ble brukt 4 DGT prøvetakere i dette forsøket. Det ble det brukt den samme akvariepumpen som i forsøk 4.2.6 for å sørge for hydrodynamisk bevegelse i systemet. Batterier ble brukt som strømkilde. Filtrerte og

ufiltrerte vannprøver ble tatt med sprøyte under forsøket. De manuelle vannprøvene ble tatt på samme måte som i feltarbeidet på høsten (4.3.2).



Figur 18 Sylinderen utplassert ved innløpet til regnbedet under vårmeltingen.

Ledningsevne, turbiditet og temperatur ble målt underveis i forsøket. Vannstanden ble overvåket gjennom hele prøvetakningsperioden manuelt, tre ganger i døgnet. Prøveperioden var på 51 timer, fra klokken 13.20 (15/3/2016) til klokken 16.20 (17/3/2016).

4.4 Kvalitetskontroll

En kvalitetskontroll vil si at man i størst mulig grad ønsker å unngå avvik i resultatene (Batley, 1999). Derfor beskrives kvalitetskontrollen av analysene av prøvene utført ved bruk av ICP-MS. I

tillegg kommenteres kvalitetskontroll som er gjennomført ved arbeid på laboratorium og i feltarbeid.

4.4.1 Kvalitetskontroll av ICP-MS

Som kvalitetskontroll av ICP-MS ble det brukt to ulike sett med løsninger fra to ulike produsenter, for å kalibrere instrumentet. Det ene settet blir brukt som kalibrering, mens det andre settet fungerer som kontroll. Det ble brukt kalibreringsløsninger og standardmaterialer for å kvalitetssikre ICP-MS analysen. Alle analysene, både av vannprøver og syreløsninger fra DGT, er gjennomført ved bruk av ICP-MS ved institutt for kjemi på NTNU. Framgangsmåten som er brukt under analysen er tilsvarende som de som anvendes av sertifiserte laboratorier.

4.4.2 Kvalitetskontroll av arbeid på laboratorium og feltarbeid

For å sikre kvalitetskontroll ble det alltid brukt fra tre til seks DGT prøvetakere som hadde den samme prøvetiden. Dette gjør at det er mulig å sammenligne dem. Det er gjennomført t-test av verdier som kan være outliers.

5. Resultat

Resultatkapittelet presenterer resultatene fra forsøk utført i laboratoriet og feltarbeidet. Feltobservasjonen, inkludert målte parameter, er plassert til slutt i resultatdelen. Alle de estimerte konsentrasjonene fra DGT er beregnet ved hjelp av ferdiglagede regneark. Alle rådata fra ICP-MS som er brukt som grunnlag for estimering av konsentrasjoner finnes i vedlegg C. Rådata for selve estimeringen (tid, fortynningsfaktor, prøvevolum og temperatur) finnes i vedlegg E. Formlene som brukes i disse regnearkene er utledet under teori. Eksempler på utregning av prosentvis avvik finnes i vedlegg F sammen med eksempel på beregning av konsentrasjon estimert med DGT.

5.1 Test av presisjon til DGT.

Resultatene fra forsøket finnes i tabell 3. Der er de estimerte konsentrasjonene av kobber fra DGT og fra den manuelle vannprøven er beskrevet. Konsentrasjonen til kobber ble målt til 21,9 µg/L (vannprøve tatt ved slutten av forsøket). Dette gir den estimerte gjennomsnittskonsentrasjonen fra DGT et avvik på 14,6 % fra vannprøven.

Tabell 3 Test av presisjonen til DGT.

DGT probe	Konsentrasjon Cu i DGT (µg/L)
1	30,3
2	24,9
3	25,5
4	15,9
5	26,7
6	27,7
Gjennomsnitt	25,1
Standardavvik	4,68

5.2 Forsøk med hydrodynamisk bevegelse

Dette kapittelet inneholder alle resultater fra forsøk som omhandler hydrodynamisk bevegelse knytte til DGT.

5.2.1 Test av sirkulasjon med magnetører i et lite system

Tabell 4 viser estimert konsentrasjoner av kobber og mangan fra DGT. Gjennomsnittsverdien og standardavviket til metallkonsentrasjonene er oppgitt i $\mu\text{g/L}$.

Tabell 4 Resultat fra røreforsøket med magnetører.

DGT	Cu ($\mu\text{g/L}$)	Mn ($\mu\text{g/L}$)
1	20,9	12,9
2	23,7	14,7
3	23,0	15, 2
Gjennomsnitt	22,6	14,3
Standardavvik	1,45	1,15

I forsøket ble konsentrasjon i løsningen målt til $21,9 \mu\text{g/L}$ for kobber og $16,6 \mu\text{g/L}$ for mangan. Det gir den estimerte gjennomsnittskonsentrasjonen fra DGT et avvik på 2,7 % for kobber og -13,9 % for mangan fra vannprøven.

5.2.2 Test av sirkulasjon med vibrasjonsmotor i et lite system

Tabell 5 viser estimerte konsentrasjoner av kobber og mangan fra DGT. Konsentrasjon i løsningen ble målt med ICP-MS til $17,3 \mu\text{g/L}$ for kobber og $14,8 \mu\text{g/L}$ for mangan. Avviket fra vannprøven til de estimerte gjennomsnittskonsentrasjonene fra DGT blir da 3,5 % for kobber og -13.5 % for mangan.

Tabell 5 Resultat fra røreforsøket med vibrasjonsmotor.

DGT	Cu ($\mu\text{g/L}$)	Mn ($\mu\text{g/L}$)
1	14,4	13,4
2	26,3	11,9
3	13,0	12,7
Gjennomsnitt	17,9	12,8
Standardavvik	7,29	0,945

5.2.3 Forsøk i sylindere i laboratorium- ved bruk av magnetrører

Tabell 6 viser estimerte konsentrasjoner av kobber og mangan fra DGT.

Tabell 6 Resultater fra røreforsøk i sylindere med magnetrører som hydrodynamisk bevegelse.

DGT prober	Beregnet konsentrasjon kobber ($\mu\text{g/L}$)	Beregnet konsentrasjon mangan ($\mu\text{g/L}$)
1	39,1	17,0
2	48,7	21,9
3	66,6	28,9
Gjennomsnitt	51,5	22,7
Standardavvik	13,9	5,99

Konsentrasjonen i løsningen ble ved vannprøver målt til 22,6 $\mu\text{g/L}$ mangan og 50,4 $\mu\text{g/L}$ for kobber. Gjennomsnittlig kobberkonsentrasjon estimert med DGT avviker 2,2 % fra vannprøvene. For mangankonsentrasjonen er avviket på 0,4 %.

5.2.4 Forsøk i sylindere i laboratorium- ved bruk av vibrasjonsmotor

Tabell 7 viser estimerte konsentrasjoner av kobber og mangan fra DGT.

Tabell 7 Resultater fra røreforsøk i sylindere med vibrasjonsenhet som hydrodynamisk bevegelse.

DGT prober	Beregnet konsentrasjon kobber ($\mu\text{g/L}$)	Beregnet konsentrasjon mangan ($\mu\text{g/L}$)
1	41,9	15,6
2	28,0	12,8
3	22,5	14,9
Gjennomsnitt	30,8	14,5
Standardavvik	9,97	1,46

Konsentrasjonen i løsningen ble målt gjennom vannprøver til 19,4 $\mu\text{g/L}$ for mangan, og 22,7 $\mu\text{g/L}$ for kobber. Gjennomsnittlig kobberkonsentrasjon estimert med DGT har et avvik på 35,7 % i forhold til vannprøvene. For mangan er avviket på -25,3 %.

5.2.5 Forsøk i sylindere i laboratorium- ved bruk av akvariepumpe

Tabell 8 viser estimerte konsentrasjoner av kobber og mangan fra DGT.

Konsentrasjonen i løsningen ble målt gjennom manuell prøvetakning til 20,7 $\mu\text{g/L}$ mangan og 20,9 $\mu\text{g/L}$ for kobber. Gjennomsnittlig mangankonsentrasjon estimert med DGT har et avvik på 8,2 % mot vannprøven.

Tabell 8 Resultater fra røreforsøk i sylindren med akvariepumpe som hydrodynamisk bevegelse.

DGT prober	Beregnet konsentrasjon kobber ($\mu\text{g/L}$)	Beregnet konsentrasjon mangan ($\mu\text{g/L}$)
1	32,3	22,7
2	158	22,4
3	28,6	22,2
Gjennomsnitt	72,9	22,4
Standardavvik	73,7	0,277

Parallell 2 gav en høy kobberkonsentrasjon i forhold til de to andre, det ble gjennomført en t-test der t_{exp} ble beregnet til 1,15.

5.3 Simulering av regnbed

Tabell 9 viser estimerte konsentrasjoner av kobber, mangan og kadmium fra DGT prøvetakere som ble flyttet mellom to de to karene. I det første karet var det en løsning med kobber ($41,5 \mu\text{g/L}$) og mangan ($12,6 \mu\text{g/L}$), mens det i det andre var kadmium ($37,2 \mu\text{g/L}$). Dette gir et avvik på -12,5 % for kobber, -11,1 % for mangan og 9,4 % for kadmium.

Tabell 9 Resultat fra simulering av regnbed.

DGT	Cu ($\mu\text{g/L}$)	Mn ($\mu\text{g/L}$)	Cd ($\mu\text{g/L}$)
1	35,5	10,3	36,6
2	31,3	10,4	38,9
3	42,0	12,8	46,5
Gjennomsnitt	36,3	11,2	40,7
Standardavvik	5,39	1,39	5,17

Tabell 10 viser estimerte konsentrasjoner av kobber, mangan og kadmium fra DGT prøvetakere som fungerte som kontroll under simuleringen. I det første karet var det en løsning med kobber (41,5 µg/L) og mangan (12,6 µg/L). Avviket mellom den estimerte gjennomsnittskonsentrasjonen og vannprøven er -26,5 % for kobber og -9,5 % for mangan.

Tabell 10 DGT som fungerte som kontroll.

DGT	Cu (µg/L)	Mn (µg/L)
1	29,9	11,5
2	31,2	11,2
3	30,5	11,6
Gjennomsnitt	30,5	11,4
Standardavvik	0,614	0,243

5.4 Simulering av regnbed med lav ionestyrke

Tabell 11 viser estimerte konsentrasjoner av kobber, mangan og kadmium fra DGT prøvetakere som ble flyttet mellom de to karene.

Tabell 11 Resultat fra simulering av regnbed med lav ionestyrke.

DGT	Cu (µg/L)	Mn (µg/L)	Cd (µg/L)
1	11,2	6,89	10,7
2	2,36	2,80	10,1
3	33,0	27,3	30,4
Gjennomsnitt	15,5	12,3	17,1
Standardavvik	15,8	13,1	11,5

Vannprøvene viste at i det første karet var det en kobberkonsentrasjon på 20,4 µg/L og en mangankonsentrasjon som var 14,8 µg/L. I det andre karet viste vannprøvene at det var en kadmiumkonsentrasjon på 49,9 µg/L. Dette gir et avvik på -24,0 % for kobber, -11,5 % for mangan og -65,7 % for kadmium i forhold til vannprøvene.

Tabell 12 viser estimerte konsentrasjoner av kobber, mangan og kadmium fra DGT prøvetakere som fungerte som kontroll under simuleringen.

Tabell 12 DGT prøvetakere som fungerte som kontroll i forsøket med lav ionestyrke.

DGT	Cu (µg/L)	Mn (µg/L)
1	6,21	7,92
2	13,2	12,3
3	12,5	11,4
Gjennomsnitt	10,6	10,5
Standardavvik	3,84	2,33

I det første karet var det en løsning med kobberkonsentrasjon på 20,4 µg/L og en mangankonsentrasjon på 14,8 µg/L. Avviket mellom den estimerte gjennomsnittskonsentrasjonen og vannprøven er -48,0 % for kobber og -29,1 % for mangan.

5.5 Simulering av flomsituasjon

Tabell 13 viser de estimerte konsentrasjonene av utvalgte metaller fra DGT. I tillegg viser den konsentrasjonene av metallene målt med en manuelle vannprøve i starten og slutten av forsøket for de sammen metallene.

Tabell 13 Resultater fra flomforsøket.

DGT probe	Al (µg/L)	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Zn (µg/L)
1	44,6	8,23	33,4	10,4	14,8
2	28,3	8,68	10,9	9,45	38,5
3	36,9	6,08	20,8	10,1	20,8
Gjennomsnitt	36,6	7,66	21,7	9,97	24,7
Stv	8,13	1,39	11,2	0,475	12,3
Vannprøve start	21,6	0,971	1,72	4,21	1,10
Vannprøve slutt	16,3	0,732	0,233	12,6	0,761

5.6 Resultater fra felt

Dette kapittelet inneholder alle resultater fra feltarbeidet som er gjennomført i forbindelse med denne oppgaven.

5.6.1 Feltarbeid høst

Tabell 14 viser metallkonsentrasjoner i avrenningsvann fra regnbed. Metallkonsentrasjonene er estimert ved bruk av DGT, og fra manuelle vannprøver tatt ved start og slutt av feltarbeidet. Eksempel på utregning av konsentrasjonene som er målt med DGT finnes i vedlegg F. Ledningsevne ble målt til 350 µS, temperaturen ble målt til 5°, pH ble målt til 6,5 og turbiditeten var 200 NTU.

Tabell 14 Resultater fra feltforsøk gjennomført i regnbed i en nedbørsperiode november 2015.

DGT probe	Al (µg/L)	Co (µg/L)	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Zn (µg/L)
1	46,1	0,0680	27,8	60,9	7,98	0,635	4,94
2	441	0,386	47,5	544	29,9	2,79	11,2
3	150	0,144	3,67	189	17,8	0,839	4,46
4	125	0,139	39,7	150	13,9	0,927	10,2
5	115	0,183	42,3	140	33,1	1,06	9,35
6	126	0,162	13,9	146	29,5	11,0	12,0
Gjennomsnitt	167	0,180	29,1	205	22,0	1,21	8,69
Stv	139	0,108	17,3	171	10,2	0,788	3,22
Vannprøve start	7,33	1,65	2,51	1764	782	4,45	5,06
Vannprøve slutt	54,5	1,14	2,45	353	476	3,02	1,82

Feltobservasjoner fra feltarbeidet høst 2015:

- Den 10 november var den høyeste målte temperaturen 8,4 varmegrader og en minimumstemperatur på 5,0 varmegrader
- Fra klokken 11.00 til midnatt den 10 november kom det 5,8 mm nedbør
- Den 11 november var den høyeste målte temperaturen 6,2 varmegrader og en minimumstemperatur på 3,2 varmegrader
- Fra midnatt til klokken 14, den 11.november kom det 7,6 mm nedbør
- Det ble ikke observert noe slam på prøvetakerene

Alle værddata over er hentet fra målestasjonen Voll i Trondheim gjennom Metrologisk institutt (2015).

5.6.2 Feltarbeid vår

Tabell 15 viser metallkonsentrasjoner i avrenningsvann fra regnbed. Resultatene fra tabell 15 er hentet inn i løpet av snøsmeltingen i mars 2016. Ledningsevne ble målt til 32 $\mu\text{S}/\text{cm}$, temperaturen ble målt til 5°, pH ble målt til 6,5 og turbiditeten var 200 NTU.

Tabell 15 Resultater fra feltforsøk utført vår 2016.

DGT probe	Al ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Cu ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Fe ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Mn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Ni ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Zn ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	5,33	1,40	9,64	23,5	0,541	42,1
2	3,24	1,52	5,18	24,4	0,762	23,2
3	3,97	1,45	5,36	17,8	0,533	23,7
4	3,51	1,79	5,21	35,2	0,681	29,4
Gjennomsnitt	4,01	1,54	6,35	25,2	0,632	29,6
Stv	0,921	0,171	2,19	7,26	0,113	8,78
Start	4,35	0,172	8,28	14,7	0,753	4,85
Midt	4,91	0,183	7,09	6,32	0,281	4,92
Slutt	5,30	0,134	6,72	11,0	0,282	3,95

Feltobservasjoner fra forsøket vår 2016:

- Det lå omtrent 30 cm snø på Risvollan under forsøket. I dagene før var temperaturen begynt å ligge over frysepunktet hele døgnet.
- Den 15 mars var den høyeste målte temperaturen 8,5 varmegrader og en minimumstemperatur på 4,1 varmegrader. Det var ikke nedbør dette døgnet
- Den 16 mars var den høyeste målte temperaturen 7,1 varmegrader og en minimumstemperatur på 4,1 varmegrader. Det var ikke nedbør dette døgnet

- Den 17 mars var den høyeste målte temperaturen 5,6 varmegrader, og den laveste 2,8 varmegrader.
- Det ble ikke observert noe slam på prøvetakerene

Alle værdata over er hentet fra målestasjonen Voll i Trondheim gjennom Metrologisk institutt (2016).

6. Diskusjon

Hensikten med denne oppgaven er å sette sammen et system som gjør at DGT kan utplasseres og gjøre målinger i regnbed. Derfor har alle forsøkene som er gjennomført på laboratoriet hatt som hensikt å vurdere ulike aspekter ved bruk av DGT i regnbed. Det har vært sentralt å teste ulike løsninger for å få et så godt resultat som mulig i felt. I diskusjonen vil resultatene fra forsøkene bli vurdert mot det som er beskrevet i litteraturen. I den sammenhengen er det i tillegg relevant å vurdere de ulike løsningene opp mot hverandre. Resultater fra feltarbeidet vil også bli vurdert.

I alle forsøkene ble det tatt vannprøver for å ha et sammenligningsgrunnlag mot de estimerte gjennomsnittskonsentrasjonene fra DGT. På den måten er det mulig å vurdere hvor gode estimerer bruk av DGT gir i praksis. For å kunne si noe om spredningen i resultatene er det regnet standardavvik for alle parallellene i forsøkene.

Dersom avvikene mellom vannprøver og estimerte gjennomsnittskonsentrasjoner fra DGT er lave indikerer dette at betingelsene under forsøket har vært gode. Lave standardavvik tilsier lav spredningen i resultatene. Standardavvikene må sees i sammenheng med det prosentvise avviket mellom vannprøver og estimerte konsentrasjoner fra DGT prøvetakerene.

Felles feilkilder for alle forsøkene er alle konstanter som er brukt i beregningene slik som f.eks elueringshastighet og diffusjonshastighet. Det kan oppstå feil knyttet til DBL. Det er forsøkt unngått ved å kjøre magnetrøreren på sirkulasjonshastighet 1000 rpm.

I flere av forsøkene ble det gjennomført gjenbruk av prober. Selv om disse var vasket og syrevasket kan det fortsatt henge igjen spor av ulike metaller som kan gi grunnlag for feil i estimatene. I tillegg kommer kontaminering fra kilder på laboratoriet.

6.1 Test av presisjon til DGT

Tabell 3 viser at gjennomsnittet til den estimerte kobberkonsentrasjonen fra DGT var 25,1 µg/L. Standardavviket mellom de seks parallellene var 4,68 µg/L. Dette gir et avvik på 14,6 %. Det er en overestimering i forhold til kobberkonsentrasjonen målt i den manuelle vannprøven (21,9 µg/L). Hvorfor denne overestimering skjer er vanskelig å forklare. Under hele forsøket var karet dekket til med parafilm og forsøket ble utført i en LAF-benk. Trolig har det likevel skjedd en kontaminering av prøvetakerene. Feil under tillaging av prøvetakeren kan også være en mulig feilkilde i dette forsøket. Særlig siden dette var den første gangen dette ble gjennomført. I tillegg ble noen av prøvetakene ble klargjort rett i forkant av forsøket, mens noen av prøvetakerene var blitt oppbevart i kjøleskap en uke.

Resultatene kan være en indikasjon på hvor stor kontamineringen som må forventes ved bruk av laboratoriet. Det ble analysert en del andre metaller i samme ICP-MS analyse, og resultatene viser (vedlegg C) at metaller som jern og aluminium var tilstede i høye konsentrasjoner.

Dersom man skulle gjennomført forsøket på nytt burde man vurdert å bruke prøvetakere som enten var ferdigstilt i forkant av forsøket, eller at alle hadde blitt lagret like lenge før bruk.

6.2 Forsøk av metoder for å oppnå tilstrekkelig hydrodynamisk bevegelse i løsningene

Hensikten med disse forsøkene var å vurdere ulike metoder for å skape hydrodynamisk bevegelse i sylindren når den står ute i felt. Målet var å vurdere om alternativer til magnetrører slik som en vibrasjonsmotor og en akvariepumpe, kunne skape nok sirkulasjon i systemet. Det ble derfor utført to ulike forsøk for og nærmere undersøke denne problemstillingen. I det ene forsøket ble det brukt magnetrører og vibrasjonsmotor i et begerglass (lite system). I det andre forsøket ble selve sylindren nedsenket i et glassakvarium. Her ble det gjennomført forsøk med magnetrører, vibrasjonsmotor og akvariepumpe.

For å sammenligne de ulike sirkulasjonsløsningene mot hverandre er det tatt manuelle vannprøver under alle forsøkene. På den måten er det mulig å vurdere de ulike sirkulasjonsløsningene mot hverandre selv om konsentrasjonen i analytten avviker noe i forsøkene. Forskjellen i konsentrasjon kommer av at presisjonen de ble laget med ikke har vært god nok. Likevel er konsentrasjonen relativt lik for mangan i løsningene, slik at denne konsentrasjonen kan brukes som sammenligningsgrunnlag. Det ideelle hadde vært å hatt like metallkonsentrasjon i alle disse forsøkene, men det er vanskelig å få til med begrensede verktøy på laboratoriet.

I følge Zhang & Davidson (1995) vil tykkelsen på DBL vil øke dersom væskehastigheten i en løsning ikke er tilstrekkelig. Da kan det skje en underestimering av konsentrasjonen i analytten (Warnken et al., 2006). Avviket mellom metallkonsentrasjonene som måles i den manuelle vannprøven og det som blir estimert ved bruk av DGT er avgjørende for å kunne si noe om de ulike sirkulasjonsløsningene gir god nok væskehastighet. Hensikten med forsøkene var å isolere alle andre variabler enn evnen til å skape hydrodynamiske bevegelse

6.2.1 Lite system

Tabell 5 viser resultatene fra forsøk ved bruk av vibrasjonsenheten. Den estimerte gjennomsnittskonsentrasjonen av kobber fra DGT var 17,9 µg/L med et standardavvik på 7,29 µg/L. Vannprøven viser at konsentrasjonen er 17,3 µg/L. Mangankonsentrasjonen ble estimert til 12,8 µg/L med et standardavvik på 0,94 µg/L mens vannprøven viste en konsentrasjon på 14,8 µg/L. For kobber er gir det en overestimering av konsentrasjon på 3,5 %, mens for mangan er det en underestimering på -13,5 % i forhold til konsentrasjonen som er målt med vannprøver. Derfor kan det tyde på at vibrasjonsenheten, i et lite system, klarer å skape nok sirkulasjon til at det skjer et kvantitativt opptaket i DGT. Det forventede resultatet, dersom DBL hadde hatt en signifikant tykkelse, ville vært en lavere estimert metallkonsentrasjon fra DGT enn vannprøven for begge metallene. (Zhang & Davidson, 1995; Warnken et al., 2006).

I systemet med magnetrører (tabell 4) ble det som ved bruk av vibrasjonsenheten en overestimering av kobberkonsentrasjonen og en underestimering av mangankonsentrasjonen. Den estimerte kobberkonsentrasjonen var relativt nærme den manuelle vannprøven med et avvik på 2,7 %. Standardavviket for kobberkonsentrasjonen var 1,45 µg/L i de tre parallellene. Dette er lavere enn ved bruk av vibrasjonsmotoren. Det kan tyde på at opptaket i DGT er noe mer stabilt ved bruk av magnetrører. På en annen side er standardavviket for mangan, ved bruk av magnetrører, høyere enn ved bruk av vibrasjonsenheten.

Forsøkene indikerer at vibrasjonsmotoren ikke nødvendigvis er noe dårlig alternativ til magnetører og at den kan brukes i feltarbeid for å skape hydrodynamisk bevegelse i dette systemet. Det er likevel vanskelig å si noe sikkert ut fra resultater produsert i et lite forsøk som dette, og det må gjøres flere forsøk for å si noe sikkert om prestasjonen til vibrasjonsmotoren i forhold til magnetøreren. Sistnevnte er mye omtalt i litteraturen og har god dokumentert effekt (Garmo et al., 2003; Sangi et al., 2002; Zhang & Davidson 1995).

6.2.2 Røreforsøk i sylinder

I det andre forsøket (5.2.3, 5.2.4 og 5.2.5) var hensikten å teste hydrodynamisk bevegelse i sylindren. Systemet som ble brukt var større enn i 6.2.1. Målet med forsøket var å generere empiri som gjør det mulig å vurdere de ulike sirkulasjonsmetodene opp mot hverandre. Slik kan man kan vurdere hvilke som kan brukes i felt, eventuelt om flere metoder er egnet. Siden magnetøreren er mye omtalt i litteraturen er det interessant å sammenligne den opp mot vibrasjonsenheten og akvariepumpen da det ikke finnes noe observasjoner knyttet til deres yteevne.

I regnbedet på Risvolla er det tilgang på strøm, og det gir i utgangspunktet mange muligheter til å bruke ulike systemer til å skape hydrodynamisk bevegelse. Samtidig er det en fordel at systemet har et så enkelt oppsett som mulig, uten at det går utover funksjonaliteten og kvaliteten på resultatene. Det er mulig å montere en spesialtilpasset magnetører i regnbedet på Risvolla. Ulempen med en slik løsning er at den krever langt mer arbeid og har en høyere kostnad enn bruk

av en vibrasjonsmotor eller en batteridrevet akvariepumpe. På grunn av dette er det svært interessant å se om de to sistnevnte klarer å skape en like god hydrodynamisk bevegelse som en magnetrører. Flere studier, blant annet Warnken et al. (2006) dokumenterer at magnetrøeren skaper gode betingelser for massetransport (Zhang & Davidson, 1995). Et viktig poeng at de nevnte studiene har foregått i laboratorium, og ikke er resultat av feltarbeid. Dermed kan ikke man si noe sikkert om hvordan en magnetrører ville fungert i felt, men det kan antas at det ville vært en god løsning ut fra de prestasjonene som beskrives i litteraturen.

For å vurdere prestasjonene til de ulike løsningene kan man blant annet vurdere avvik i % mellom konsentrasjonen estimert ved bruk av DGT i forhold til vannprøven. Det er mulig å sammenligne på denne måten fordi vannprøven gir et godt bilde av metallkonsentrasjonene i løsningene. Et annet statistisk verktøy som kan brukes er en paret t-test. Grunnen til at dette verktøyet er egnet i dette forsøket er at en paret t-test kan brukes til å vurdere om gjennomsnittet i to datasett er så ulike at det er signifikant (Løvås, 2013). Mangankonsentrasjonen vil bli brukt som utgangspunkt for den paret t-testen, siden løsningene hadde en relativt lik konsentrasjon i alle de tre forsøkene. For kobber var det større variasjon i konsentrasjonen, og dermed er det mindre egnet å bruke denne som sammenligningsgrunnlag.

Ved bruk av magnetrører var de estimerte gjennomsnittskonsentrasjonene fra DGT (tabell 6) 22,7 µg/L for mangan og 51,5 µg/L for kobber. Dermed var de relativt samsvarende med de manuelle vannprøvene som viste en mangankonsentrasjon på 22,7 µg/L og en kobberkonsentrasjon på 50,4 µg/L. Det gir et avvik på 0,4 % for mangan og 2,2 % for kobber i forhold til vannprøven. Avvikene indikerer at magnetrøeren bidrar til gode betingelser for massetransport når sirkulasjonshastigheten (1000 rpm). Prestasjonen til denne sirkulasjonsløsningen stemmer godt med det som er beskrevet i litteraturen (Zhang & Davidson, 1995; Garmo et al., 2003).

Tabell 7 viser resultatene fra sylindreforsøket med vibrasjonsenheten. Resultatene viser at det er et noe større avvik mellom vannprøvene og de estimerte gjennomsnittskonsentrasjonene fra DGT ved bruk av denne sirkulasjonsløsningen. Vannprøvene viste en mangankonsentrasjon på 19,4 µg/L,

og en kobberkonsentrasjon på 22,7 µg/L. De estimerte gjennomsnittskonsentrasjonene fra DGT gav en mangankonsentrasjon på 14,5 µg/L, og en kobberkonsentrasjon på 30,8 µg/L. Det tilsvarer et avvik på -25,3 % i forhold til vannprøven for mangan, og 35,7 % for kobber. På grunn av at det ikke skjer en underestimering av begge metallene kan resultatene tyde på at vibrasjonsheten klarer å gjøre å skape nok hydrodynamisk bevegelse til at DBL neglisjerbart. Dersom begge hadde vært underestimert kunne man mistenkt at DBL hadde hatt en signifikant tykkelse under forsøket. Flere studier viser at dersom den hydrodynamiske bevegelsen er for lav vil man kunne risikere underestimering av resultatene i forhold til den reelle situasjonen i løsningen (Zhang & Davidson 1995; Warnken et al., 2006). Standardavvikene er noe lavere for begge metallene enn de standardavvikene som ble estimert ved bruk av magnetrører. Dette kan indikere at betingelsene for massetransport har vært stabile under forsøket.

Resultatene fra forsøket med akvariepumpe er vist i tabell 8. Den estimerte gjennomsnittskonsentrasjonen fra DGT var 22,4 µg/L for mangan. Vannprøven gav en mangankonsentrasjon på 20,7 µg/L. Det gir den estimerte konsentrasjonen et avvik på 8,2 % i forhold til vannprøven. Standardavviket for de tre DGT parallellene var 0,277 µg/L, som indikerer stabile betingelser for massetransport. For kobber ble estimatet for en av DGT prøvetakerene noe høyere i forhold til de andre parallellene. I forhold til vannprøven er det svært høyt. For å avgjøre om verdien var en outlier ble det gjennomført en t-test og t_{exp} ble beregnet til 1,15 noe som ligger innenfor tabellverdien (t_{crit}) med et konfidensintervall på 95 % (vedlegg B). Denne verdien kan da ikke betegnes som en outlier. Likevel er det et stort avvik fra vannprøven og de to andre parallellene. Dette kan skyldes ulike feilkilder. En kan være at DGT som ble brukt under forsøket var gjenbrukte magasin og lokk. Selv om disse er syrevasket og vasket med zalo, kan det henge igjen forurensninger fra tidligere, som kan gi en slik feil. Andre feilkilder kan være kontaminering fra forurensninger i laboratoriet, forurensning under preparering av prøvetakeren eller feil knyttet til sammensetningen av prøvetakeren.

For å vurdere om det er noen signifikant forskjell mellom de estimerte gjennomsnittsverdiene for de ulike sirkulasjonsmetodene er det mulig å bruke en parett t-test. Som nevnt over brukes mangankonsentrasjon, målt ved vannprøver, som utgangspunkt da denne var relativt lik i alle

løsningene (22,6 µg/L, 19,4 µg/L og 20,7 µg/L). Det har blitt tatt utgangspunkt i at magnetøreren i teorien gir de mest optimale betingelsene for massetransport i DGT. I den parede t-testen blir da først magnetøreren vurdert mot vibrasjonsmotoren, dette gav en t_{exp} på 4,41. Dersom man bruker et konfidensintervall på 95 % blir t_{crit} 3,40 (3 paralleller gir 2 frihetsgrader). Med bakgrunn i dette har man statistisk grunnlag til å si at de to datasettenes gjennomsnitt signifikant forskjellig. For akvariepumpen og magnetøreren er t_{exp} 0,09 og dermed er det ikke noen signifikant forskjell mellom gjennomsnittskonsentrasjonen i de to datasettene. Dette kan indikere at akvariepumpen bidrar til å skape betingelser for massetransport som er likere magnetøreren enn det som er tilfellet for vibrasjonsenheten. Det er viktig å presisere at dette er med bakgrunn i kun den ene metallkonsentrasjonen.

Dersom man skal oppsummere disse forsøkene med tanke på å vurdere hvilken metode som gir et minst mulig avvik mellom vannprøven og de estimerte konsentrasjonen fra DGT er magnetøreren den foretrukne metoden. Som nevnt i innledningen er ikke det realistisk å ta med magnetøreren ut i felt. Dermed må de to andre metodene vurderes opp mot hverandre. Dersom man vektlegger et minst mulig avvik, og ser bort fra resultatene fra kobberkonsentrasjonen fra akvariepumpeforsøket, er det best å bruke akvariepumpen som sirkulasjonsmetode i felt. I tillegg til å ha store avvik fra vannprøven, ble konsentrasjonen kraftig underestimert for begge metallene ved bruk av vibrasjonsmotoren. Ut fra den parede t-testen ser det ut til at akvariepumpen er den løsningen som gir likest forhold som magnetøreren.

6.3 Simulering av regnbed

Hensikten med dette forsøket var å se hvordan opptaket i DGT påvirkes ved store og raske endringer i konsentrasjonene i analytten. Grunnen til dette er at det i et regnbed, som mottar mye avrenningsvann under nedbørsperioder, raskt kan endre sammensetningen av vannkvaliteten. I tillegg ble det vurdert å bruke et pumpeystem når sylindren ble utplassert i felt. Dette systemet skulle ha som oppgave å fylle på en «blank løsning», under tørkeperioder for å unngå at DGT tørker ut når de er utplassert i felt. Bakgrunnen for det er beskrevet i litteraturen, at uttørking har en påvirkning på opptaket i DGT prøvetakerene. Måten dette skjer på er blant annet fordi omgivelsene

da kan kontaminere prøvetakeren, f.eks gjennom luftforurensning (Hosking, 2014). I tillegg inngår eksponeringstiden som et sentralt parameter i beregningen av konsentrasjonen i analytten som vist i ligning 9. Dersom eksponeringstiden ikke stemmer vil dette gi feil i beregningene.

I forsøket ble det brukt et kar som bare var tilsatt kadmium (4.2.7 og 4.2.8). Når DGT prøvetakerene ble overført til dette karet skal det simulere påfyll av «blank løsning» til sylindere i felt. Påfyllingen skal forhindre at DGT prøvetakerene står tørre i felt. Under forsøket var variabler som ionestyrke, temperatur, pH og hydrodynamisk bevegelse tilnærmet konstante under hele forsøket.

Det ble gjennomført to forsøk separate forsøk. Det første forsøket hadde en ionestyrke på (0,01 M, NaNO₃). I det andre forsøket ble det brukt en løsning med ionestyrke (10⁻⁴ M, NaNO₃).

6.3.1 Simulering av regnbed

Tabell 9 viser resultatene for DGT prøvetakerene som ble utsatt for konsentrasjonsendringer. Den gjennomsnittlige metallkonsentrasjonen ble estimert til 36,3 µg/L for kobber, 11,2 µg/L for mangan og 40,7 µg/L for kadmium. Det er et avvik på -12,5 % for kobber, -11,1 % for mangan og 9,4 % for kadmium i forhold til vannprøven. I DGT prøvetakerene som fungerte som kontroll (tabell 10) ble de gjennomsnittlige metallkonsentrasjonene estimert til 30,5 µg/L for kobber og 11,4 µg/L for mangan. Vannprøvene viste en kobberkonsentrasjon på 41,5 µg/L og en mangankonsentrasjon på 12,6 µg/L. Det gjør at de estimert DGT konsentrasjonene får et avvik på -26,5 % for kobber og -9,5 % for mangan, i forhold til vannprøven. Dermed kommer det frem at både DGT prøvetakerene som fungerte som kontroll og de som ble utsatt for utbytting av konsentrasjon akkumulerte relativ lik mengde med mangan. I tillegg var de estimerte gjennomsnittskonsentrasjonene tett opptil det som ble målt ved den manuelle vannprøven. Kobberkonsentrasjonen ble underestimert for DGT som fungerte som kontroll og de som ble utsatt for konsentrasjonsendringer. De estimerte gjennomsnittsverdiene til de DGT prøvetakerene som ble flyttet på ligger nærmere konsentrasjonene målt ved vannprøve enn de DGT prøvetakerene som fungerte som kontroll. Det indikerer at konsentrasjonsendringene ikke hadde noen innvirkning på

gjennomsnittskonsentrasjonen. På en annen side er standardavviket høyere for DGT prøvetakerene som ble flyttet på enn standardavviket for prøvetakerene som fungerte som kontroll. Standardavvik antyder på sin side at akkumuleringen hos prøvetakerene som var kontroll gir mest stabile betingelser for massetransport.

Dersom man legger disse resultatene til grunn viser det at DGT har stabile betingelser for massetransport til tross for at konsentrasjonene endres raskt i en løsning. Det vil være sentralt i et regnbed der sammensetningen av analytten kan endre seg raskt, f.eks ved store nedørmengder, snøsmelting eller dersom man må fylle på en «blank løsning» for at DGT probene ikke skal tørke ut. DGT som ble utsatt for konsentrasjonsendringer hadde et langt mindre avvik i forhold til vannprøven enn de prøvetakene som fungerte som kontroll.

6.3.2 Simulering av regnbed med lav ionestyrke

I følge Alfaro- De la Torre et al. (2000) var det på forhånd forventet at DGT i dette forsøket skulle generere overestimerte konsentrasjoner i forhold til vannprøvene (Sangi et al., 2002; Peters et al., 2003). Dette på grunn av den lave ionestyrken i løsningene. Resultatene (tabell 11 og 12) viser derimot at for alle metallene har det skjedd en kraftig underestimering av konsentrasjonene i forhold til det som ble målt ved vannprøvene. I tillegg er standardavvikene langt høyere enn i forsøket med høyere ionestyrke, noe som kan tyde på lavere presisjon i prøvetakene. Prøvetakene var ikke behandlet med løsning som hadde tilsvarende ionestyrke som analytten på forhånd, slik som Warnken et al. (2006) anbefaler. Denne manglende skyllingen kan i midlertidig ikke forklare resultatene i forsøket alene. Dersom manglende skylling skulle vært hovedgrunnen til resultatene ville de estimerte konsentrasjonene fra DGT ha vært høyere enn det som ble målt i vannprøven.

De prøvetakerene som har blitt utsatt for konsentrasjonsendringer har de minst avvikene i forhold til vannprøvene. På en annen siden har de prøvetakerene som fungerte som kontroll et lavere standardavvik for alle metallene. Noe som samsvarer med forsøket som er drøftet over, der ionestyrken var høyere. Det kan indikerer at prøvetakerene har hatt noe mer stabile forhold for

massetransport. Likevel er det interessant å merke seg at prøvetakerene som blir utsatt for konsentrasjonsendringer kommer nærmere verdien målt med vannprøvene gjennom to separate forsøk. Dette indikerer at DGT fint tåler raske konsentrasjonsendringer uten at det i altfor stor grad påvirker akkumuleringen av metaller. Det er viktig å presisere at det må gjøres flere forsøk for å kunne si dette mer sikkert.

Hvis disse to forsøket skulle utføres på nytt hadde det vært interessant å hatt noen DGT som kontroll i karet med kadmium. Grunnen til dette er at man da hadde hatt kontrollgrupper i begge karene og kunne sagt enda mer om betingelsene for massetransport i de to løsningene. I tillegg kunne man brukt flere prøvetakere for å få et større utvalg.

6.4 Simulering av flomsituasjon

Regnbedet på Risvollan tar imot store nedbørsmengder, spesielt under snøsmelting, perioder med mye nedbør og i flomsituasjoner. Derfor ble det gjennomført et forsøk på hvordan presisjonen til prøvetakeren var under en flomsituasjon. En flomsituasjon vil ta med seg mye slam som kan grise til prøvetakene og påvirke opptaket. Konsentrasjonene i løsningen varierte noe under forsøket (Tabell 13). Det er naturlig da det vil ta tid, dersom det i det hele tatt skjer, før sediment er løst.

Alle de estimerte gjennomsnittskonsentrasjonene (tabell 13) viser høyere konsentrasjoner enn det som er målt ved vannprøver. Vannprøvene ble ikke tatt nede i sylindren, men vedsiden av denne. Derfor er det mulig at vannprøvene ikke representerer det eksakte miljøet som var rundt DGT prøvetakerene. Som verdiene (tabell 13) viser så har konsentrasjonene endret seg underveis i forsøket, og sammensetningen av metaller i karet har nok ikke vært homogen. I felt vil heller ikke sammensetningen av vannkvaliteten være homogen, det er på grunn av dette det er interessant å bruke gjennomsnittsverdien fra flere prøvetakere. De overestimerte konsentrasjonene virker ulogisk med tanke på nedslamingen av prøvetakerene (Figur 14). Et forventet resultat ville vært at opptaket ble lavere på grunn av tilslagging av filteret, som kan blokkere deler av

diffusjonsoverflaten i prøvetakerene. Blant annet Hosking (2014, s. 65) observerte nedgang i metallkonsentrasjon som muligens kan skyldes nedslamming av prøvetakerene.

Dersom man tar gjennomsnittet av vannprøvene fra starten og slutten av forsøket, og bruker dem til å utføre en paret t-test på resultatene i tabell 13 (vedlegg H), viser det seg at for alle metallene utenom mangan er t_{exp} høyere enn t_{crit} . Dermed er gjennomsnittet for alle disse metallene, utenom mangan, signifikant forskjellig fra vannprøven når man bruker et konfidensintervall på 95% ($t_{crit} = 4,30$, 3 paralleller gir to frihetsgrader). Resultatet antyder at DGT kan ha en noe svekket yteevne i en slik situasjon der det blir en høy turbiditet. For å kunne si noe ytterligere om dette må det gjennomføres flere forsøk.

6.5 Feltarbeid

Alle forsøkene som er gjennomført på laboratoriet er under relativt kontrollerte forhold. I feltarbeid er det vanskeligere å ta høyde for ulike parameter som endrer seg. For å få en indikasjon på sammensetningen av vannkvaliteten i regnbedet på Risvollan er det tatt vannprøver underveis i prøveperioden.

Vannprøvene blir mer som en stikkprøve dermed er det ikke gitt at de representerer de faktiske forholdene på en god måte. Likevel er det interessant å vurdere vannprøvene opp mot de estimerte gjennomsnittskonsentrasjonene fra DGT, her kan det blant annet brukes en paret t-test for å si om det er signifikant forskjell mellom gjennomsnittene. Samtidig er det utført måling av parametere som temperatur, turbiditet, ledningsevne og pH.

6.5.1 Høst

Resultatene (tabell 14) viser at det er store forskjeller mellom vannprøvene og de estimerte gjennomsnittskonsentrasjonene målt med DGT. Det kommer frem ved en paret t-test der ingen av metallene har $t_{exp} < t_{crit}$ dersom man legger et konfidensintervall på 95% (6 paralleler gir 5

frihetsgrader, $t_{crit} = 2,57$) til grunn. Det metallet som er nærmest t_{crit} er kobolt ($t_{exp} = 2,73$). For blant annet jern og mangan er konsentrasjonene i vannprøvene langt høyere enn de estimerte konsentrasjonene fra DGT. For andre metaller som aluminium og kobber er de estimerte konsentrasjonen langt høyere enn den manuell vannprøven. Standardavvikene er høye for alle metallene.

En sentral feilkilde er at sylindren ble utplassert uten noen form for løsning som skulle sørge for hydrodynamisk bevegelse i systemet, da dette ikke var klargjort før denne delen av feltarbeidet. Det kan føre til at DBL vokser og man får feil i målingene (Zhang & Davidson, 1995; Peters et al., 2003).

En annen feilkilde er at noen av prøvetakerene stod tørre i kortere perioder under den tiden forsøket pågikk da det ikke var nok vann i systemet til å dekke alle prøvetakerene. Siden denne parameteren inngår direkte i beregningen av konsentrasjonen i analytten, er dette en stor feilkilde da man ikke vet hvor lenge de har stått tørre. I tillegg har noen av prøvetakerene stått lenger tørre enn andre. De som stod plassert lengst nede i sylindren var aldri tørrlagte, mens de øverste var dette i en ukjent tidsperiode. Dette gjenspeiles i de høye standardavvikene, og viser hvor viktig det er å ha kontroll på parameter som eksponeringsperioden til prøvetakerene i felt.

6.5.2 Vår

Feltarbeidet på våren foregikk under snøsmeltingen i mars. På forhånd var det forventet at dette skulle bidra til en kraftig fortykning av metallkonsentrasjonene i forhold til feltarbeidet som foregikk på høsten. På tross av dette viser resultatene (tabell 15) at det var en signifikant mengde med metaller tilstede. Blant annet var mangankonsentrasjonen $25,2 \mu\text{g/L}$ og sinkkonsentrasjonen $29,6 \mu\text{g/L}$. Det er høyere enn det som ble målt på høsten ($22,0 \mu\text{g/L}$ for mangan og $8,70 \mu\text{g/L}$ for sink). Sink og mangan var i tillegg de metallene som hadde de høyeste estimerte gjennomsnittskonsentrasjonen. For andre metaller, f.eks aluminium ($4,01 \mu\text{g/L}$) og jern ($6,35 \mu\text{g/L}$)

var konsentrasjonene langt lavere enn gjennom nedbørsperioden på høsten (167 $\mu\text{g/L}$ for aluminium, og 205 $\mu\text{g/L}$ for jern).

For å kunne si noe om de estimerte metallkonsentrasjonene i forhold til de manuelle vannprøvene er det mulig å gjennomføre en paret t-test for å få et mål på om gjennomsnittskonsentrasjonene er signifikant lik. Det er også interessant å vurdere disse opp mot resultatene fra høsten, siden det blant annet ikke ble brukt akvariepumpe i den perioden, samt at på våren stod prøvetakerene i analytten gjennom hele prøveperioden. På tross av at forholdene var svært annerledes på våren enn på høsten, med tanke på blant annet årstid og vanntilførsel, er det interessant å se om det er noen sammenhenger.

Den paret t-testen (vedlegg H) viser at det ikke er signifikant forskjell i gjennomsnittskonsentrasjonene for aluminium, jern og nikkel i forhold til snittet av vannprøvene. For mangan- og kobberkonsentrasjonene er ulikheten i gjennomsnittet signifikant. På tross av det er det bedre samsvar mellom metallkonsentrasjonen estimerte med DGT og de manuelle vannprøvene på våren. En årsak til dette kan være at akvariepumpen sørget for tilstrekkelig hydrodynamisk bevegelse i feltarbeidet på våren, og at dette gav tilstrekkelig hydrodynamisk bevegelse. Dersom denne antagelsen er riktig fremhever det viktigheten av å ha en sirkulasjonskilde i systemet. En annen årsak til at det var bedre samsvar i resultatene fra våren kan være at prøvetakerene stod i løsningsgjennom hele prøvetakningsperioden, noe de ikke gjorde på høsten. Dermed unngår man direkte feil i beregningene.

7. Konklusjon

Målet med denne oppgaven var å sette sammen et system med DGT som kunne gi informasjon vannkvaliteten i regnbed. I den sammenheng er det relevant å vurdere hvor egnet det konstruerte systemet er til å overvåke nettopp dette.

På grunn av tidsbruk knyttet til design av systemet og arbeid i laboratorium ble det bare gjennomført feltarbeid i to runder. For å kunne si mer om yteevnen til det valgte systemet i felt trengs det flere observasjoner utover det som er presentert i denne oppgaven.

Basert på resultatene i denne oppgaven kan det valgte systemet utplasseres i regnbed og gi informasjon om vannkvaliteten. DGT gir også informasjon om vannkvaliteten i regnbedet. Det er likevel mulighet til å utvikle systemet videre utover det som er gjort i denne oppgaven. Forslag til områder som kan utbedres og videreutvikles blir omtalt i kapittel 8.

Sylinderen i pleksiglass fungerte godt under bruk i regnbedet og kan brukes videre. Resultatene fra feltarbeidet understreker to sentrale momenter. Det første er viktigheten av å ha en kilde til hydrodynamisk bevegelse i systemet, som gjør det mulig å ignorere DBL. Akvariepumpen som ble brukt i felt bidro til gode resultater når den ble brukt i feltarbeidet på våren. Det andre er å ha god kontroll på eksponeringsperioden til prøvetakerene. Grunnen til dette er at eksponeringstiden er sentral i beregningene av konsentrasjonen i analytten. Den finnes mange løsninger på denne problematikken, de presenteres i videre arbeid.

8. Videre arbeid

Denne oppgaven har hatt et praktisk perspektiv på hvordan man kan utplassere passive prøvetakere i et regnbed. I en videreføring av dette prosjektet hadde det vært spennende å jobbet med løsninger som kan gjøre systemet mer komplett, slik at det kunne stått ute i lengre tidsrom og over tørkeperioder. I den forbindelse er det to løsninger som må på plass: Det må settes opp en metode for å måle når det er lite vann i sylindere slik at man kan fylle på løsning for å unngå at DGT tørker ut. I tillegg må lages et pumpesystem for å fylle på løsning på en effektiv måte.

For å registrere vannmengden i systemet er det flere muligheter. En mulighet er å bruke et videokamera som integreres i sylindere som registrere hvor vannspeilet befinner seg. Dersom vannspeilet går nedenfor en gitt grense, registrerer kameraet dette og kan gi signal om at det må fylles på mer løsning. En enklere og billigere løsning kan være å montere på en flotør i riktig høyde, slik at denne kan gi informasjon om vannmengden i sylindere. Begge disse løsningene ble vurdert underveis i oppgaven, men det ble ikke prioritert å bruke tid på å teste dem ut.

Pumpesystemer finnes det mange av, og flere er billige løsninger. Det er strømtilgang på Risvollan, så det er mulighet for mange ulike løsninger med tanke på å få på plass et slikt system.

Dersom man ville brukt en slik løsning kan man, for å avgjøre når man har «blank løsning», i systemet, bruke en ledningsevne måler som skriver ut en logg. Hvis man da bruker en løsning med lite ioner i, så vil konsentrasjonen av ionene tynnes ut og ledningsevnen til løsningen vil synke.

9. Litteratur

Alfaro-De la Torre, M. C., Beaulieu, P. Y., & Tessier, A. (2000). In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques. *Analytica Chimica Acta*, 418(1), 53-68.

An, Y. J., & Kampbell, D. H. (2003). Total, dissolved, and bioavailable metals at Lake Texoma marinas. *Environmental Pollution*, 122(2), 253-259.

Batley, G. E. (1999). Quality assurance in environmental monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, 39(1), 23-31.

Beckingham, B., & Ghosh, U. (2013). Polyoxymethylene passive samplers to monitor changes in bioavailability and flux of PCBs after activated carbon amendment to sediment in the field. *Chemosphere*, 91(10), 1401-1407.

Blessing, R. H. (1997). Outlier treatment in data merging. *Journal of applied crystallography*, 30(4), 421-426.

Braskerud, B.C., Paus, K.H & Ekle, A. (2013). *Anlegning av regnbed*. (NVE rapport 3-2013). Hentet den 4.2.2015 fra: http://webby.nve.no/publikasjoner/rapport/2013/rapport2013_03.pdf

Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M. H., & Mouchel, J. M. (2006). Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater. *Science of the Total Environment*, 358(1), 277-285.

Børset, K. (2014). *Uttesting av stabiliteten til DGT-prøvetakere for metallbestemmelse*. (Mastergradsavhandling, NTNU). Hentet 4.5.2016 fra

<http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A729426&dswid=5066>

Cornelissen, G., Pettersen, A., Broman, D., Mayer, P., & Breedveld, G. D. (2008). Field testing of equilibrium passive samplers to determine freely dissolved native polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(3), 499-508.

Dalen, T. (2012). *Hydrologisk dimensjonering av regnbed i kaldt klima: Risvolla, Trondheim*. (Mastergradsavhandling, NTNU), T.Dalen, Trondheim.

Davis, A. P., Shokouhian, M., Sharma, H., & Minami, C. (2001). Laboratory study of biological retention for urban stormwater management. *Water Environment Research*, 5-14.

Davis, A. P. (2007). Field performance of bioretention: Water quality. *Environmental Engineering Science*, 24(8), 1048-1064.

Davis, A. P., Hunt, W. F., Traver, R. G., & Clar, M. (2009). Bioretention technology: Overview of current practice and future needs. *Journal of Environmental Engineering*, 135(3), 109-117.

DGT research LTD. DGT – for measurements in waters, soils and sediments. Hentet 12. februar, 2016, fra <http://www.dgtresearch.com/dgtresearch/dgtresearch.pdf>

Ernstberger, H., Davison, W., Zhang, H., Tye, A., & Young, S. (2002). Measurement and dynamic modeling of trace metal mobilization in soils using DGT and DIFS. *Environmental science & technology*, 36(3), 349-354.

Evans, E. H., & Giglio, J. J. (1993). Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8(1), 1-18.

Fernández-Gómez, C., Bayona, J. M., & Díez, S. (2012). Laboratory and field evaluation of diffusive gradient in thin films (DGT) for monitoring levels of dissolved mercury in natural river water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92(15), 1689-1698.

Garmo, Ø. A., Røyset, O., Steinnes, E., & Flaten, T. P. (2003). Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements. *Analytical chemistry*, 75(14), 3573-3580.

Górecki, T., & Namieśnik, J. (2002). Passive sampling. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(4), 276-291.

Greenwood, R., Mills, G., & Vrana, B. (Red.). (2007). *Passive sampling techniques in environmental monitoring*. Amsterdam. Elsevier.

Hosking, T. (2014). *Utvikling av passiv prøvetakingsteknologi for miljøovervåkning av metaller i det urbane vannsystemet*. (Mastergradsavhandling, NTNU). Hentet 3.3.2016 fra <http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A729427&dswid=-3819>

Jenner, G. A., Longerich, H. P., Jackson, S. E., & Fryer, B. J. (1990). ICP-MS—a powerful tool for high-precision trace-element analysis in earth sciences: evidence from analysis of selected USGS reference samples. *Chemical Geology*, 83(1), 133-148.

Kreuzeder, A., Santner, J., Zhang, H., Prohaska, T., & Wenzel, W. W. (2015). Uncertainty evaluation of the diffusive gradients in thin films technique. *Environmental science & technology*, 49(3), 1594-1602.

Lindenmayer, D. B., Margules, C. R., & Botkin, D. B. (2000). Indicators of biodiversity for ecologically sustainable forest management. *Conservation biology*, 14(4), 941-950.

Li, W., Zhao, H., Teasdale, P. R., John, R., & Wang, F. (2005). Metal speciation measurement by diffusive gradients in thin films technique with different binding phases. *Analytica chimica acta*, 533(2), 193-202.

Løvås, G. G. (2013). *Statistikk for universiteter og høyskoler*. Universitetsforlaget. 3.utgave.

Madrid, Y., & Zayas, Z. P. (2007). Water sampling: Traditional methods and new approaches in water sampling strategy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(4), 293-299.

Manahan, S. (2009). *Environmental chemistry*. Utgiversted: Taylor & Francis Inc.

Metrologisk institutt. (2015). *Datosøk*. Hentet (11.05.2016) fra [http://www.yr.no/sted/Norge/S%C3%B8r-Tr%C3%B8ndelag/Trondheim/Trondheim_\(Voll\)_m%C3%A5lestasjon/almanakk.html?dato=2015-11-10](http://www.yr.no/sted/Norge/S%C3%B8r-Tr%C3%B8ndelag/Trondheim/Trondheim_(Voll)_m%C3%A5lestasjon/almanakk.html?dato=2015-11-10)

Metrologisk institutt. (2016). *Datosøk*. Hentet (11.05.2016) fra [http://www.yr.no/sted/Norge/S%C3%B8r-Tr%C3%B8ndelag/Trondheim/Trondheim_\(Voll\)_m%C3%A5lestasjon/almanakk.html?dato=2016-03-15](http://www.yr.no/sted/Norge/S%C3%B8r-Tr%C3%B8ndelag/Trondheim/Trondheim_(Voll)_m%C3%A5lestasjon/almanakk.html?dato=2016-03-15)

Mikkelsen, Ø., Strasunskiene, K., Skogvold, S., Schrøder, K. H., Johnsen, C. C., Rydningen, M., Jonsson, P., & Jonsson, A. (2007). Automatic voltammetric system for continuous trace metal monitoring in various environmental samples. *Electroanalysis*, 19(19-20), 2085-2092.

Namieśnik, J., Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M., & Wasik, A. (2005). Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 381(2), 279-301.

Pempkowiak, J., Sikora, A., & Biernacka, E. (1999). Speciation of heavy metals in marine sediments vs their bioaccumulation by mussels. *Chemosphere*, 39(2), 313-321.

Peters, A. J., Zhang, H., & Davison, W. (2003). Investigation of the application of DGT devices for measurement of trace metals in low ionic strength freshwaters. *Analytica Chimica Acta*, 478(2), 237-244.

Pichette, C., Zhang, H., Davison, W., & Sauvé, S. (2007). Preventing biofilm development on DGT devices using metals and antibiotics. *Talanta*, 72(2), 716-722.

Roulier, J. L., Tusseau-Vuillemin, M. H., Coquery, M., Geffard, O., & Garric, J. (2008). Measurement of dynamic mobilization of trace metals in sediments using DGT and comparison with bioaccumulation in *Chironomus riparius*: First results of an experimental study. *Chemosphere*, 70(5), 925-932.

Sangi, M. R., Halstead, M. J., & Hunter, K. A. (2002). Use of the diffusion gradient thin film method to measure trace metals in fresh waters at low ionic strength. *Analytica Chimica Acta*, 456(2), 241-251.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2004). *Fundamentals of analytical chemistry* (8. ed.). USA: Brooks/Cole.

Stumm, W., & Morgan, J. (1996). *Aquatic chemistry*. USA: Wiley. 3. utgave

Sun, X., & Davis, A. P. (2007). Heavy metal fates in laboratory bioretention systems. *Chemosphere*, 66(9), 1601-1609.

Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutson, J., & Morrison, G. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(10), 845-868.

Warnken, K. W., Zhang, H., & Davison, W. (2005). Trace metal measurements in low ionic strength synthetic solutions by diffusive gradients in thin films. *Analytical chemistry*, 77(17), 5440-5446.

Warnken, K. W., Zhang, H., & Davison, W. (2006). Accuracy of the diffusive gradients in thin-films technique: diffusive boundary layer and effective sampling area considerations. *Analytical chemistry*, 78(11), 3780-3787.

Webb, J. A., & Keough, M. J. (2002). Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): a comparison of techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 44(3), 222-229.

Zhang, H., & Davison, W. (1995). Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical chemistry*, 67(19), 3391-3400.

Zhang, H., & Davison, W. (1999). Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta*, 398(2), 329-340.

Zhang, H., & Davison, W. (2000). Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. *Analytical Chemistry*, 72(18), 4447-4457.

Zhang, H & Davidson, W. (2012). Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) – back to basics. *Environmental chemistry*, 9(1), 1-13.

Vedlegg

<u>Vedlegg A. Diffusjonskonstanter</u>	iii
<u>Vedlegg B. Verdier for t_{crit}</u>	iv
<u>Vedlegg C. Rådata fra ICP-MS</u>	iv
C-1 Rådata fra ICP-MS, for metallene kobber, mangan, kadmium, aluminium og jern	iv
C-2 Rådata fra ICP-MS, for metallene sink, nikkel og kobolt	viii
<u>Vedlegg D. Oversikt over prøvenummer</u>	x
<u>Vedlegg E. Beregningsgrunnlag for rådata</u>	xi
<u>Vedlegg F. Eksempler på beregninger</u>	xiv
<u>Vedlegg G. Tidsplan for simulering av regnbed</u>	xvi
G-1 Tidsplan for simulering av regnbed	xvi
G-2 Tidsplan for simulering av regnbed med lav ionestyrke	xvii
<u>Vedlegg H. Analyse av data fra (paret t-test)</u>	xviii
H-1. Paret t-test for feltresultater	xvii
H-2 Paret t-test for simulering av flom	xix
<u>Vedlegg I. Risikovurdering</u>	xx

Vedlegg A.

Diffusjonskonstanter

Temp °C	D (E-6 cm ² /sec)										
	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	6.58	2.22	2.84	2.77	2.36	2.91	2.85	2.73	2.69	3.75	2.84
2	6.83	2.30	2.95	2.88	2.45	3.02	2.96	2.83	2.80	3.89	2.94
3	7.09	2.39	3.06	2.99	2.54	3.13	3.07	2.94	2.90	4.04	3.05
4	7.35	2.48	3.18	3.10	2.63	3.25	3.18	3.05	3.01	4.19	3.17
5	7.62	2.57	3.29	3.21	2.73	3.36	3.30	3.16	3.12	4.34	3.28
6	7.89	2.66	3.41	3.32	2.82	3.48	3.42	3.27	3.23	4.49	3.40
7	8.17	2.75	3.53	3.44	2.92	3.61	3.54	3.39	3.34	4.65	3.52
8	8.45	2.85	3.65	3.56	3.02	3.73	3.66	3.50	3.46	4.81	3.64
9	8.74	2.94	3.78	3.68	3.13	3.86	3.79	3.62	3.58	4.98	3.77
10	9.04	3.04	3.90	3.80	3.23	3.99	3.91	3.74	3.70	5.14	3.89
11	9.34	3.14	4.03	3.93	3.34	4.12	4.04	3.87	3.82	5.31	4.02
12	9.64	3.25	4.16	4.06	3.45	4.26	4.18	4.00	3.94	5.49	4.15
13	9.95	3.35	4.30	4.19	3.56	4.39	4.31	4.12	4.07	5.67	4.29
14	10.27	3.46	4.43	4.32	3.67	4.53	4.45	4.26	4.20	5.85	4.42
15	10.59	3.57	4.57	4.46	3.79	4.68	4.59	4.39	4.33	6.03	4.56
16	10.92	3.68	4.72	4.60	3.91	4.82	4.73	4.52	4.47	6.21	4.70
17	11.25	3.79	4.86	4.74	4.03	4.97	4.87	4.66	4.60	6.40	4.85
18	11.59	3.90	5.01	4.88	4.15	5.12	5.02	4.80	4.74	6.60	4.99
19	11.93	4.02	5.15	5.02	4.27	5.27	5.17	4.95	4.88	6.79	5.14
20	12.28	4.14	5.30	5.17	4.39	5.42	5.32	5.09	5.02	6.99	5.29
21	12.64	4.26	5.46	5.32	4.52	5.58	5.47	5.24	5.17	7.19	5.44
22	13.00	4.38	5.61	5.47	4.65	5.74	5.63	5.39	5.32	7.40	5.60
23	13.36	4.50	5.77	5.63	4.78	5.90	5.79	5.54	5.47	7.61	5.76
24	13.73	4.62	5.93	5.78	4.91	6.06	5.95	5.69	5.62	7.82	5.92
25	14.11	4.75	6.09	5.94	5.05	6.23	6.11	5.85	5.77	8.03	6.08
26	14.49	4.88	6.26	6.10	5.19	6.40	6.28	6.01	5.93	8.25	6.24
27	14.88	5.01	6.43	6.27	5.32	6.57	6.45	6.17	6.09	8.47	6.41
28	15.27	5.14	6.60	6.43	5.47	6.74	6.62	6.33	6.25	8.69	6.58
29	15.67	5.28	6.77	6.60	5.61	6.92	6.79	6.50	6.41	8.92	6.75
30	16.08	5.41	6.94	6.77	5.75	7.10	6.96	6.66	6.58	9.15	6.92
31	16.49	5.55	7.12	6.94	5.90	7.28	7.14	6.83	6.74	9.39	7.10
32	16.90	5.69	7.30	7.12	6.05	7.46	7.32	7.00	6.91	9.62	7.28
33	17.32	5.83	7.48	7.29	6.20	7.65	7.50	7.18	7.09	9.86	7.46
34	17.75	5.98	7.67	7.47	6.35	7.84	7.69	7.36	7.26	10.10	7.64
35	18.18	6.12	7.85	7.66	6.51	8.03	7.87	7.53	7.44	10.35	7.83

Vedlegg B.

Verdier av t_{crit} for ulike nivåer av sannsynlighet

Frihetsgrader	80%	90%	95%	99%	99,9%
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,61
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,87
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,41
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
15	1,34	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,32	1,73	2,09	2,84	3,85
40	1,30	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,30	1,67	2,00	2,62	3,46
∞	1,28	1,64	1,96	2,58	3,29

Vedlegg C

Vedlegg C-1: Rådata fra ICP-MS, for metallene kobber, mangan, kadmium, aluminium og jern

Prøvenummer	Cu63(MR)		Mn55(MR)		Cd114(LR)		Al27(MR)		Fe56(MR)	
	Conc.		Conc.		Conc.		Conc.		Conc.	
	µg/L	RSD, %	µg/L	RSD, %	µg/L	RSD, %	µg/L	RSD, %	µg/L	RSD, %
11	12,610	0,8					2,100	2,8	2,278	1,4
12	7,465	1,9					2,477	1,8	2,812	2,0
13	7,254	1,2					2,018	1,9	1,925	1,3
13	7,371	1,3					1,460	2,6	1,440	1,6
14	5,470	1,9					2,724	1,9	3,465	0,9
15	6,347	1,9					1,831	2,0	1,894	0,5
16	6,904	0,3					2,137	1,5	2,077	0,9
17	21,851	2,0					3,321	1,7	1,413	1,3
19	21,9	1,5	14,77	1,7	0,003	5,0				
20	27,9	1,1	16,65	1,4	0,014	2,5				
21	17,3	1,5	16,54	0,9	0,009	3,3				
21	17,3	0,4	16,62	1,8	0,009	6,0				
22	4,6	0,9	0,17	2,1	39,543	0,9				
23	35,0	1,1	21,53	2,1	0,088	2,6				
24	38,0	1,9	23,32	1,4	0,035	5,9				
25	33,8	0,9	21,32	3,1	0,030	5,4				
26	19,8	1,8	17,71	1,4	0,021	3,4				
27	56,2	1,0	23,31	2,1	0,027	7,5				
27	47,8	1,7	19,76	2,0	0,024	10,2				
28	20,7	1,9	18,90	2,6	0,040	1,6				
29	15,2	0,5	15,15	2,4	0,022	6,7				
30	28,8	1,9	15,22	1,0	0,020	6,4				
31	332,6	1,6	120,70	0,7	0,764	1,5				
32	389,7	2,0	131,22	1,4	0,895	1,4				
33	313,0	0,9	112,54	1,9	0,728	2,6				
34	260,9	1,2	71,20	1,4	149,650	0,5				
35	231,2	2,3	72,45	1,3	161,806	0,8				
36	312,4	1,8	89,53	0,9	196,906	1,2				
37	161,7	0,5	11,85	2,9	5,465	1,2				
38	41,5	1,5	12,55	2,5	8,998	0,7				
39	10,6	0,6	0,57	1,1	37,913	1,5				
40	16,4	0,6	0,59	1,5	37,172	3,4				
41	20,36	0,8	19,6	1,5						

Prøvenummer	Cu63(MR)		Mn55(MR)		Cd114(LR)		Al27(MR)		Fe56(MR)	
	Conc.		Conc.		Conc.		Conc.		Conc.	
	µg/L	RSD, %	µg/L	RSD, %	µg/L	RSD, %	µg/L	RSD, %	µg/L	RSD, %
42	19,79	1,0	19,2	1,0						
43	26,06	1,8	266,9	0,7						
44	4,47	0,5	306,4	1,2						
45	25,88	3,4	15,0	0,8						
46	27,86	0,7	14,8	3,1						
47	2,79	3,0	1,5	2,3						
47	2,87	0,9	1,5	2,2						
48	112,00	11,1	134,2	6,2						
49	232,04	2,1	204,3	0,4						
50	215,63	3,2	185,3	6,7						
51	81,34	13,8	47,0	ca15						
52	18,00	11,0	20,0	ca 22						
53	175,07	2,5	135,9	1,8						
54	2,32	1,3	1,6	2,8						
55	2,87	2,9	783,73	0,4	0,0187	10,1	7,22	0,8	766,6	2,0
56	2,22	2,8	792,68	1,7	0,0161	13,6	7,82	2,7	797,2	0,8
57	2,46	2,9	771,44	6,6	0,0161	15,1	6,95	2,8	730,9	3,3
58	2,32	0,4	476,63	2,2	0,0126	9,5	53,98	5,1	352,2	4,6
59	2,58	1,4	474,92	2,8	0,0120	11,2	55,06	3,4	355,4	1,9
60	2,64	1,1	499,59	0,6	0,0128	3,5	104,13	0,3	428,4	1,9
61	36,85	2,0	9,93	1,3	0,0064	9,2	47,09	3,8	69,8	0,1
62	53,53	1,7	31,83	1,6	0,0094	10,4	383,60	3,0	530,9	1,6
63	5,02	1,6	23,24	0,2	0,0086	5,5	158,69	1,9	223,4	1,9
64	45,19	0,1	15,16	2,8	0,0103	9,6	110,15	1,9	147,6	2,3
65	51,13	0,5	38,54	1,7	0,0099	6,6	107,82	1,3	146,7	0,9
66	16,42	1,6	33,67	0,9	0,0214	10,7	115,36	1,0	149,5	1,1
67	50,67	0,6	22,23	1,6						
68	50,36	0,8	22,91	2,6						
69	66,17	2,6	27,54	0,9						
70	75,88	1,6	32,16	2,4						
71	98,87	3,2	40,76	0,8						
72	22,53	0,4	19,10	2,6						
73	22,83	2,9	19,78	1,0						

Prøvenummer	Cu63(MR)		Mn55(MR)		Cd114(LR)		Al27(MR)		Fe56(MR)	
	Conc.		Conc.		Conc.		Conc.		Conc.	
	µg/L	RSD, %	µg/L	RSD, %	µg/L	RSD, %	µg/L	RSD, %	µg/L	RSD, %
74	62,44	1,4	21,89	1,7						
75	48,90	1,8	20,71	1,2						
76	33,60	1,3	20,27	0,3						
77	20,69	2,2	20,38	0,8						
78	20,98	2,2	20,70	2,4						
79	41,70	2,2	27,58	1,8						
80	242,48	0,1	33,32	4,8						
81	38,76	4,5	28,23	2,7						
82	1,10	2,7	3,84	0,9						
83	0,97	4,8	4,21	0,6						
84	0,76	2,3	12,70	3,1						
85	0,73	5,1	12,55	1,0						
86	10,40	0,9	12,33	3,4						
87	11,41	1,8	11,68	0,8						
88	7,75	0,9	12,06	1,0						
89	0,181	5,0	14,670	0,8			4,7	7,9	10,24	3,9
90	0,160	4,5	14,840	0,4			4,2	0,9	6,32	2,2
90	0,168	1,9	15,010	3,4			4,4	5,2	6,54	0,4
91	0,205	1,5	12,633	1,3			23,3	2,3	40,40	1,0
92	0,125	2,2	6,317	1,3			5,0	5,3	7,36	1,8
93	0,131	4,2	6,067	2,2			4,8	1,2	7,09	2,7
94	0,127	5,1	6,969	0,1			13,9	5,8	21,81	0,7
95	0,128	4,3	8,021	2,7			5,2	2,7	6,55	2,3
95	0,130	4,5	8,123	3,5			5,4	2,6	6,95	3,6
96	0,137	1,0	9,019	4,8			5,7	10,3	6,91	4,1
97	0,124	6,5	11,039	0,7			17,9	1,5	26,85	0,2
98	2,144	1,2	33,608	0,2			6,2	1,4	12,64	2,6
99	2,472	0,4	37,285	0,8			4,0	0,2	7,25	1,4
100	2,385	1,9	27,539	2,1			5,0	0,9	7,57	2,1
101	2,368	3,9	43,707	0,3			3,5	1,6	5,92	1,7

Vedlegg C-2:Rådata fra ICP-MS, for metallene sink, nikkel og kobolt

Prøvenummer	Zn66(MR)		Ni60(MR)		Co59(MR)	
	Conc. µg/L	RSD, %	Conc. µg/L	RSD, %	Conc. µg/L	RSD, %
55	4,92	1,7	4,515	3,0	1,650	2,5
56	3,35	3,0	4,375	2,7	1,653	3,4
57	3,91	1,4	4,451	1,4	1,637	2,4
58	1,59	3,6	2,982	0,9	1,126	0,9
59	2,06	5,0	3,071	4,9	1,156	1,4
60	2,54	3,1	3,234	3,5	1,188	1,3
61	6,44	3,6	0,787	2,5	0,087	5,2
62	12,36	0,8	2,942	3,6	0,415	1,4
63	6,00	2,0	1,072	6,3	0,188	3,8
64	11,44	2,6	0,988	2,7	0,151	2,7
65	11,12	0,4	1,202	3,5	0,211	1,2
66	13,96	3,2	1,134	4,5	0,183	2,6
82	0,43	6,6	0,159	10,6	0,052	10,6
83	0,17	11,7	0,142	24,4	0,015	17,0
84	0,12	10,7	0,209	14,7	0,017	6,4
85	0,09	15,3	0,263	7,0	0,016	5,6
86	18,21	0,8	0,464	12,4	0,038	11,6
87	49,39	0,4	0,597	16,0	0,024	5,6
88	25,84	0,3	0,553	5,8	0,025	4,7
89	5,26	3,6	0,473	10,4	0,134	0,9
90	4,43	4,2	0,438	1,2	0,118	15,8
90	4,97	1,8	0,451	3,1	0,120	7,7
91	6,28	5,6	0,525	1,3	0,124	8,1
92	4,91	2,6	0,274	8,1	0,060	1,7
93	4,94	2,1	0,280	9,0	0,060	10,0
94	5,31	1,9	0,305	5,1	0,075	2,5

Prøvenummer	Zn66(MR)		Ni60(MR)		Co59(MR)	
	Conc. µg/L	RSD, %	Conc. µg/L	RSD, %	Conc. µg/L	RSD, %
95	3,91	8,6	0,284	3,9	0,080	9,3
95	3,90	6,7	0,301	4,4	0,073	9,4
96	4,09	5,9	0,277	17,0	0,093	2,9
97	4,42	3,8	0,364	9,3	0,117	2,5
98	62,63	0,6	0,760	2,5	0,212	1,8
99	36,82	2,2	1,148	4,1	0,235	12,8
100	37,99	1,5	0,810	2,5	0,196	6,6
101	37,95	2,4	0,831	3,4	0,269	7,1

Vedlegg D

Oversikt over de ulike prøvenumrene

Forsøk	Prøvenummer
Test av presisjon til DGT	11-17
Test av sirkulasjon med magnetører i et lite system	20, 23-25, 30
Test av sirkulasjon med vibrasjonsmotor i et lite system	21, 26-28, 29
Forsøk i sylindren i laboratorium- ved bruk av magnetører	67-71
Forsøk i sylindren i laboratorium- ved bruk av vibrasjonsmotor	72-76
Forsøk i sylindren i laboratorium- ved bruk av akvariepumpe	77-81
Forsøk med simulering av regnbed	19,22, 31-40
Forsøk med simulering av regnbed med lav ionestyrke	41-54
Forsøk med simulering av flomsituasjon	81-88
Feltarbeid høst	55-66
Feltarbeid vår	89-101

Vedlegg E.

Beregningsgrunnlag for rådata

Prøvenummer	Prøvetid (s)	Temperatur (C°)	Fortynning	Prøvevolum (mL)
11	14 400	24	9,61	0,0009
12	14 400	24	9,73	0,0007
13	14 400	24	9,91	0,0007
14	14 400	24	9,91	0,0006
15	14 400	24	9,9	0,0009
16	14 400	24	9,71	0,0008
17	Manuell prøve			
19	Manuell prøve			
20	Manuell prøve			
21	Manuell prøve			
22	Manuell prøve			
23	86400	24	10,31	0,00066
24	86400	24	10,5	0,00068
25	86400	24	10,39	0,00079
26	86400	24	10,2	0,00089
27	86400	24	9,9	0,00051
28	86400	24	10,11	0,00075
29	Manuell prøve			
30	Manuell prøve			
31	631800	24	9,92	0,00078
32	631800	24	10,35	0,00064
33	631800	24	10,19	0,00083
34	399800	24	10,15	0,00072
35	399800	24	10,19	0,00071
36	399800	24	10,01	0,00072
37	Manuell prøve			
38	Manuell prøve			
39	Manuell prøve			
40	Manuell prøve			
41	Manuell prøve			
42	Manuell prøve			
43	Manuell prøve			
44	Manuell prøve			

45	Manuell prøve			
46	Manuell prøve			
47	Manuell prøve			
48	709200	25	10,02	0,0005
49	709200	25	10,25	0,0005
50	709200	25	10,48	0,0005
51	284400	25	9,98	0,0005
52	284400	25	11,22	0,0004
53	284400	25	10,49	0,0007
54	Manuell prøve			
55	Manuell prøve			
56	Manuell prøve			
57	Manuell prøve			
58	Manuell prøve			
59	Manuell prøve			
60	Manuell prøve			
61	108000	5	10,03	0,00058
62	108000	5	10,29	0,00071
63	108000	5	10,42	0,000557
64	108000	5	9,92	0,0007
65	108000	5	11,23	0,00065
66	108000	5	10,51	0,00067
67	Manuell prøve			
68	Manuell prøve			
69	86400	22	9,93	0,00064
70	86400	22	10,37	0,00067
71	86400	22	10,29	0,000725
72	Manuell prøve			
73	Manuell prøve			
74	86400	20	10,01	0,00072
75	86400	20	9,98	0,0006
76	86400	20	9,99	0,00073
77	Manuell prøve			
78	Manuell prøve			
79	86400	21	9,98	0,00085
80	86400	21	10,01	0,00066
81	86400	21	10,56	0,00075

82	Manuell prøve			
83	Manuell prøve			
84	Manuell prøve			
85	Manuell prøve			
86	86400	21	10,01	0,00087
87	86400	21	10,02	0,00083
88	86400	21	10,12	0,00085
89	Manuell prøve			
90	Manuell prøve			
91	Manuell prøve			
92	Manuell prøve			
93	Manuell prøve			
94	Manuell prøve			
95	Manuell prøve			
96	Manuell prøve			
97	Manuell prøve			
98	183600	2	10,2	0,0008
99	183600	2	10	0,000758
100	183600	2	9,93	0,000755
101	183600	2	10,69	0,000898

Vedlegg F

Eksempler på beregninger

Prosentvis avvik

For å beregne avvik i prosent i resultatdelen er følgende formel brukt:

$$\frac{\text{Gjennomsnitt av prøve} - \text{vannprøve}}{\text{vannprøve}} * 100$$

Der verdien som brukes er konsentrasjonen i $\mu\text{g/L}$. Dersom man tar utgangspunkt i verdiene i Tabell 3 kan man beregne følgende prosentavvik:

$$\frac{25,13 - 21,85}{21,85} * 100 = \underline{15,01 \%}$$

Konsentrasjon fra DGT

For å finne massen til metallet brukes ligning 10:

$$M = C_e(V_g + V_e) / f_e$$

Dersom man bruker prøvenr 12 som eksempel (vedlegg C) er konsentrasjonen målt med ICP-MS $7 \mu\text{g/L}$. Prøvetiden er 14 400 sekund, temperaturen 24 C^0 , prøvevolumet $0,0009 \text{ mL}$ og fortynningsfaktoren $9,61$ (vedlegg E). Elueringsfaktoren er $0,8$, volumet av gelen er $0,00016 \text{ liter}$. Dersom de aktuelle parameteren settes inn i ligning 10 blir M:

$$M = 7 * 9,61(0,0009 + 0,00016) / 0,8$$

$$M = 0,0891$$

Da har man funnet konsentrasjonen til Deretter kan M settes inn i ligning 9:

$$C_b = M \Delta g / D t A$$

Tykkelsen til filteret var 0,013 cm, tykkelsen til diffusjonsgelen var 0,08 cm. Ved 24 C° er verdien til diffusjonkonstanten for kobber 0,00000606 (vedlegg A)

$$C_b = 0,0891 * (0,08 * 0,013) / 0,00000606 * 14400 * 3,14$$

$$C_b = 0,03025 * 1000 = 30,25 \approx 30,3 \mu\text{g/L}$$

Som er den verdien som er oppgitt som parallell 1 i tabell 3.

Vedlegg G

G-1 Tidsplan for simulering av regnbed

7/10/2015, 9:08; Forsøket starter med at alle prøvetakerene plasseres i løsningen med kobber og mangan

8/10/2015, 9:08; De 3 prøvetakere tas ut og overføres til karet med kadmium

9/10/2015, 8:08; De 3 prøvetakerene settes tilbake i karet med mangan og kobber

11/10/2015, 22:00; De 3 prøvetakerene settes tilbake i karet med kadmium

13/10/2015, 7:55; De samme 3 prøvetakerene settes i karet med kobber og mangan

14/10/2015, 9:08; De 3 prøvetakerene settes tilbake i karet med kadmium

14/10/2015, 16.36; Forsøket avsluttes, alle prøvetakerene tas opp

G-2 Tidsplan for simulering av regnbed med lav ionestyrke

20/10/2015, 11:00; Forsøket starter med at alle prøvetakerene plasseres i løsningen med kobber og mangan

21/10/2015, 9:45; De 3 prøvetakere tas ut og overføres til karet med kadmium

22/10/2015, 9:45; De 3 prøvetakerene settes tilbake i karet med mangan og kobber

23/10/2015, 11:15; De 3 prøvetakerene settes tilbake i karet med kadmium

24/10/2015, 15:30; De samme 3 prøvetakerene settes i karet med kobber og mangan

26/10/2015, 14:50; De 3 prøvetakerene settes tilbake i karet med kadmium

27/10/2015, 10:00; De 3 prøvetakerene settes i karet med mangan og kobber

28/10/2015, 7:50; De 3 prøvetakerene settes tilbake i karet med kadmium

28/10/2015, 16:10; Forsøket avsluttes

Vedlegg H

H-1. Paret t-test for feltresultater

Tabellen under viser resultatene fra paret t-test for feltresultater høst (vannprøver og DGT).

Tabell 1 Paret t-test av feltresultatet fra nedbørsperiode høst 2015

	Metaller						
	Al	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Gjennomsnitt DGT (µg/L)	167,28	0,18	29,13	204,97	22,04	1,21	8,69
Standardavvik DGT (µg/L)	138,7	0,11	17,33	171,43	10,24	0,79	3,22
Gjennomsnitt vannprøve (µg/L)	30,93	1,40	2,48	1058,82	628,60	3,74	3,44
Standardavvik vannprøve (µg/L)	33,37	0,36	0,04	998,17	216,94	1,01	2,29
Tcrit	21,61	2,73	15,62	37,17	57,79	3,16	4,05

Tabellen under viser resultatene fra paret t-test for feltresultater vår (vannprøver og DGT).

Tabell 2 Paret t-test av feltresultatet fra snøsmeltingen på våren 2016

	Metaller					
	Al	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Gjennomsnitt DGT (µg/L)	4,01	1,54	6,35	25,22	0,62	29,59
Standardavvik DGT (µg/L)	0,92	0,17	2,19	7,26	0,11	8,78
Gjennomsnitt vannprøve (µg/L)	4,85	0,16	7,36	10,68	0,44	4,57
Standardavvik vannprøve (µg/L)	0,48	0,02	0,82	4,19	0,27	0,54
Tcrit	1,35	6,17	1,12	8,12	0,53	16,23

4 paralleller gir 3 frihetsgrader, $t_{crit} = 3,18$ ved 95% konfidensintervall (vedlegg

H-2. Paret t-test for simulering av flom

	Metaller				
	Al	Cu	Fe	Mn	Zn
Gjennomsnitt DGT (µg/L)	36,58	7,66	21,71	9,97	24,7
Standardavvik DGT (µg/L)	8,13	1,38	11,22	0,47	12,34
Gjennomsnitt vannprøve (µg/L)	18,95	0,85	0,975	8,38	0,93
Standardavvik vannprøve (µg/L)	3,75	0,17	1,05	5,90	0,24
Tcrit	8,23	9,23	10,04	0,90	11,55

Vedlegg I

Risikovurdering

NTNU	Kartlegging av risikofylt aktivitet			Utarbeidet av	Nummer	Dato
HMS				HMS-avd.	HMSRV/2601	22.03.2011
		Godkjent av	Side	Erstatter		
		Rektor		01.12.2006		

Enhet: _____ **Dato:** 10.09.2015

Linjeleder: Marie-Laure Olivier

Deltakere ved kartleggingen (m/ funksjon):

(Ansv. veileder, student, evt. medveiledere, evt. andre m. kompetanse)

Øyvind Mikkelsen, Iver Lande

Kort beskrivelse av hovedaktivitet/hovedprosess:

Prøvetaking ved bruk av DGT regnbed

Er oppgaven er rent teoretisk? (JA/NEI)

Nei

"JA" betyr at veileder inntar for at oppgaven ikke inneholder noen aktiviteter som krever risikovurdering. I dette tilfellet er det ikke nødvendig å fylle ut resten av skjemaet

Signaturer:

Ansvarlig veileder: Øyvind Mikkelsen (ØM)

Student: Iver Lande (IL)

ID nr.	Aktivitet/prosess	Ansvarlig	Eksisterende dokumentasjon	Eksisterende sikringstiltak	Lov, forskrift o.l.	Kommentar
1	Prøvetaking i regnbed	ØM + IL	Arbeidsmiljøloven, NTNU og NT sine HMS retningslinjer, SJA	Telefon/mobil kommunikasjon når mulig. Ved ikke dekning - støttepersonell for assistanse.	Arbeidsmiljøloven, Lov om ferdsel i utmark.	Prøvetaking skal foretas under trygge arbeidsbetingelser der vær- og vindforhold samt strømingsforhold alltid vurderes fortløpende, og sikringstiltak (plan for kommunikasjon) er på plass før og under prøvetaking.
2	Sølv syre ved konservering og preparering av DGT	ØM + IL	Arbeidsmiljøloven, NTNU og NT sine HMS retningslinjer, SJA	Beskyttelsesutstyr (briller, hansker).	Arbeidsmiljøloven, NTNU og NT sine HMS retningslinjer	Ved bruk av konsentrerte syrer skal beskyttelsesutstyr brukes. Opplæring i bruk av DGT.
3	Ferdsel i utmark	ØM + IL	Arbeidsmiljøloven, NTNU og NT sine HMS retningslinjer, SJA	Opplæring, bruk av guide når påkrevd	Arbeidsmiljøloven, NTNU og NT sine HMS retningslinjer	Opplæring om nødvendighet

Enhet: IKJ

Linjeleder:

Deltakere ved risikovurderingen (m/ funksjon):

(Ansv. veileder, student, evt. medveileder, evt. andre m. kompetanse)

Risikovurderingen gjelder hovedaktivitet:

Dato:

10.09.2015

Marie-Laure Olivier

Øyvind Mikkelsen, Iver Lande

Prøvetaking ved bruk av DGT regnbed

Signaturer: Ansvarlig veileder: Øyvind Mikkelsen

Student: Iver Lande

ID nr.	Aktivitet/prosess fra kartleggingsskjemaet	Mulig uønsket hendelse	Vurdering av sannsynlighet (1-5)	Vurdering av konsekvens				Risiko-verdi (menneske)	Kommentarer/ status Forslag til tiltak
				Menneske (A-E)	Ytre miljø (A-E)	Øk./ materiell (A-E)	Om-dømme (A-E)		
1	Prøvetaking i regnbed	Falle i elv / regnbed	2	A	A	A	A	A2	Det jobbes minst med to personer sammen om vannstand er høy syrer skal beskytelsesutstyr brukes. I tillegg brukes egen feltdråpeflaske for
2	Søl av syre ved konservering og preparering av DGT	Syresøl i øye / hud	2	B	A	A	A	B2	Følger egne regler for sikkerhet ved ferdsl i utmark på Svalbard. Forholde seg til regelverk på Svalbard, og instruksjer fra Sysseimannen. Våpen medbringes under prøvetaking i påkrevde områder.
3	Ferdsl i utmark	Isbjørn	1	A	A	A	D	A1	

