

# Utvikling av passiv prøvetakingsteknologi for miljøovervåkning av metaller i det urbane vannsystemet

**Tone Hosking** 

Lektorutdanning med master i realfag Innlevert: mai 2014 Hovedveileder: Øyvind Mikkelsen, IKJ Medveileder: Tone Muthanna, IVM Øyvind Garmo, NIVA

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet Institutt for kjemi

## Forord

Arbeidet med denne oppgaven er gjennomført ved Institutt for Kjemi (IKJ) og Institutt for Vann- og Miljøteknikk (IVM) ved Norges teknisk- naturvitenskaplige universitet (NTNU). Oppgaven er gjennomført i samarbeid med Norsk Institutt for Vannforskning (NIVA) og Trondheim Komme.

Jeg vil først og fremst takke Øyvind Mikkelsen for god veiledning og støtte. Det har hjulpet mye å kunne banke på kontoret ditt og få hjelp selv om du er opptatt. Tusen takk for hjelpen med innføring av prepareringsarbeidet med DGT og gjennomlesning av oppgaven. Det setter jeg stor pris på. Jeg vil takke Tone Muthanna for hjelp med prøvetakingen på avløpslaboratoriet. Jeg kunne ikke klart meg uten den fine røde dressen og slagstøvlene. Jeg vil også rette en takk til Øyvind Garmo som ble med som medveileder i dette prosjektet. Det er kjekt å se at arbeidet mitt er av interesse. Til slutt vil jeg takke Syverin Lierhagen for analysen med ICP-MS, og for at du alltid tar deg til å forklare excel-fila di.

Med denne oppgaven avsluttes fem fine år i Trondheim, og jeg vil takke alle venner og bekjente for en fantastisk studietid.

Tusen takk til mamma og pappa for motiverende ord og korrekturlesing av oppgaven. Ingrid, takk for at fine stunder på og utenfor lesesalen. Lunsjpauser, kaffepauser, ispauser og skravelepauser, ja, rett og slett for en pust i bakken, du har vært god å ha. Tusen takk for korrekturlesing av oppgaven.

Til slutt, tusen takk til Joakim for kjempegod støtte, oppmuntrende ord og for at du alltid er der for meg. Tusen takk for at du er den du er.

Trondheim, Mai 2014 Tone Hosking

## Sammendrag

Trondheim Kommune har i flere år arbeidet med kildesporing for å redusere tilførselen av tungmetaller til avløpsnettet. Utslippene av avløpsslam inneholder høye konsentrasjoner av tungmetaller, og medfører at renseproduktet er uegnet for videre bruk, som eksempelvis jordforbedringsmiddel. Den mest effektive måten å redusere miljøgifter i avløpsvann, vil være å fjerne eller redusere bruken av produkter som bidrar til utslippene.

Den passive prøvetakeren, DGT (Diffusive Gradients in Thin films), er derfor testet i avløpsvann. I tillegg er det testet om en eventuell uttørking av DGT- enheten er av betydning. Hensikten er å undersøke om DGT kan brukes som et effektivt verktøy for kildesporing på nettet, slik at andelen tungmetaller kan reduseres. Oppgaven er utført i samarbeid med Trondheim Kommune, NIVA og NTNU. Prøvetakingen fant sted på avløpslaboratoriet hos IVM med avløpsvann fra beboelsesområder i Klæbuveien, og i rene løsninger og løsninger med ulik turbiditet på laboratoriet hos IKJ ved NTNU.

Hovedeksperimentet er gjennomført på avløpslaboratoriet hos IVM med DGT i et prøveoppsett som var en vannsløyfe fra avløpsnettet. Filtrene i DGT fra avløpsvann er brukt videre i nye DGT i rene løsninger på laboratoriet. Etter endte forsøk er DGT og manuelle vannprøver sendt til analyse med ICP-MS. Prøvetakingen er gjennomført høsten 2013, og metaller som ble kvantifisert var sink, bly, kadmium, kobber, krom, kobolt, mangan, nikkel og jern.

Resultatene tilsier at en eventuell uttørking av DGT gir dårligere presisjon, sammenliknet med DGT som ikke har ligget tørr. En tørket prøvetaker vil kunne være mer mottakelig for kontamineringer fra omgivelsene rundt. Dårligere presisjon og økt kontamineringsfare fører med seg usikkerheter i konsentrasjonsmålingene.

Tilstedeværelse av slam/partikulært materiale kan føre til nedslamming av DGT, spesielt dersom turbiditeten øker. Det vil kunne danne seg belegg på filteret, og diffusjon av specier kan forhindres. Dersom specier adsorberes på belegget, vil disse speciene også kunne løse seg fra den faste fasen og akkumulere i DGT. Den passive prøvetakeren tyder på å være spesielt følsom for suspendert materiale etter noen dagers eksponeringstid i vann. Det ser ut til å være økende beleggdannelse med en økende eksponeringstid. Resultatene fra forsøk i avløpsvann og gjenbruk av filter har noe tvetydige resultater. Dannelse av belegg/biofilm på overflaten av DGT vil kunne hindre prøvetakeren å fange opp det reelle systemet den eksponeres i.

## Abstract

During the last years Trondheim Municipality have been trying to reduce the supply of heavy metals in the sewage systems. The discharge of sludge could contain high concentration of heavy metals and cause problems for further use, like soil a conditioner. The most effective process to reduce the environmental problem in wastewater, would be to remove or lower the use of products that contribute to the discharges.

The passive sampler, DGT (Diffusive Gradients in Thin films) has been tested in wastewater. Further, the effect of removing DGT's shorter and longer time periods from the sample during exposure has been tested. The purpose is to investigate if DGT could bee used as a functional utility to discover source in a sewage system. This way the portion of heavy metals could bee reduced. This master project has been carried out in a collaboration between Trondheim Municipality, NIVA and NTNU. Experiments in real samples took place in the wastewater laboratory at IVM with wastewater from habitation areas in Klæbuveien, in pure solutions and solutions with varying turbidity at the laboratory at KJ at NTNU.

The major experiment was conducted in the wastewater laboratory at IVM with DGT in a test setup, which constitutes a water loop from the sewer system. Finally, in the last, used filter from DGT in wastewater was reused in new DGT's in pure solutions. Samples collected manually and by DGT's were analyzed by ICP-MS. Sampling was conducted in autumn 2013, and the metals that were quantified were zinc, lead, cadmium, copper, chromium, cobalt, manganese, nickel and iron.

The results indicate that a possible dehydration of the DGT effects the precision. A dried sampler may be more susceptible to contaminants from the environment. Lower precision and susceptible to contamination entails uncertainties in the measurements of concentration.

Presence of sludge/particulate material may cause sedimentation on the DGT, especially if the turbidity increases. A coating on the filter may prevent diffusion of metal species. If species adsorb on the coating, the species can dissolve from solid phase and accumulate in DGT. The passive sampler indicates to be particularly affected by suspended solids after few days of exposure in water. It appears to be an increasing fouling with increased exposure time in water. The results from the experiment in wastewater and the experiment with reuse of the filter has some ambiguous results. Growth of coating/biofilm on the surface of DGT may prevent the sampler to capture the system where it is exposed.

## Forkortelser

COD	Kjemisk oksygenforbruk (chemical oxygen demand)
DBL	Diffusjonsgrenselag (diffusive boundary layer)
DGT	Diffusjonsgradienter i tynnfilmer
DOC	Løst organisk karbon (dissolved organic carbon)
ICP-MS	Induktivt koplet plasma massespektroskopi
IKJ	Institutt for kjemi
IVM	Institutt for Vann- og miljøteknikk
LAF benk	Laminar Air Flow
MQ	Milli- Q
m/z	masse/ladningsforhold
NIVA	Norsk Institutt for Vannforskning
NTNU	Norges teknisk- naturvitenskaplige universitet
RSD	Relativt standardavvik (relative standard deviation)

## Innholdsfortegnelse

FORORD	I
SAMMENDRAG	II
ABSTRACT	IV
FORKORTELSER	VI
1. INNLEDNING	1
1.1 OPPGAVENS OPPBYGNING OG STRUKTUR	2
2. VANN OG AVLØP	3
2.1 Avløpsvann	3
2.2 VANNKVALITET	4
2.3 AVLØPSSYSTEMET I TRONDHEIM	5
2.4 OVERVÅKING	5
2.5 NORSK STANDARD FOR PRØVETAKING I AVLØPSVANN	6
2.6 NORSK STANDARD FOR BRUK AV PASSIVE PRØVETAKERE	7
3. PRØVETAKINGSMETODER I VANN	10
3.1 MANUELL PRØVETAKING	10
3.2 AUTOMATISK PRØVETAKINGSSYSTEM	11
3.3 PASSIV PRØVETAKING	11
3.3.1 DIALYSEPOSER	13
3.3.2 Biologisk overvåking	14
4. DIFFUSJONSGRADIENT I TYNNFILMER - DGT	15
4.1 HVORDAN FUNGERER DGT?	15
4.2 BEREGNING AV METALLKONSENTRASJON	17
4.3 Speciering- Hva måler DGT?	19
4.4 FORHOLD SOM PÅVIRKER DET KJEMISKE SYSTEMET OG FRAKSJONER SOM MÅLES	20
4.4.1 Reduksjonsforhold	20
4.4.2 LIGANDER	20
4.4.3 PH	22
4.5 FORHOLD SOM PÅVIRKER AKKUMULERINGEN OG KAN MEDFØRE TIL FEIL I DGT-MA	ålinger 23
4.5.1 PH	23
4.5.2 BIOFILM	24
4.5.3 Eksponeringstid	24
4.5.4 Strømningshastighet	26
4.5.5 DIFFUSJONSKOEFFISIENT	26
4.5.5.1 Ionestyrke	26
4.5.5.2 Elueringsfaktor	28
4.6 BRUKSOMRÅDER FOR DGT	29
5. ANALYTISK METODE OG STATISTISK ANALYSE	30
5.1 ICP-MS	30
5.2 PRINSIPPET BAK ICP-MS	30
5.3 FØLSOMHET OG POTENSIELLE FEIL I ICP-MS-MÅLINGER	32
5.4 STATISTISK ANALYSE	33

6. REGISTRERTE PARAMETERE	34
6.1 Ledningsevne	34
6.1.1 HVA ER LEDNINGSEVNE?	34
7. METODE	36
7 1 PREPARERING	36
7 1 1 PREPARERING AV DGT	36
7.1.2 PREPARERING AV DGT TIL ICP-MS	37
7.1.3 MANUELLE PRØVER (VANNPRØVER)	37
7.2 Prøvetaking	38
7.2.1 UTTØRKINGSFORSØK 1	38
7.2.2 Uttørkingsforsøk 2	38
7.2.3. DGT I LØSNINGER MED ULIK TURBIDITET	39
7.2.4 DGT I AVLØPSVANN	40
7.2.5 GJENBRUK AV FILTER FRA AVLØPSVANN	41
8. RESULTATER OG DISKUSJON	42
8.1 UTTØRKINGSFORSØK	42
8.1.1 RESULTATER FRA UTTØRKINGSFORSØK 1	42
8.1.2 RESULTATER FRA UTTØRKINGSFORSØK 2	44
8.1.3 DISKUSION	46
8.2 DGT I LØSNINGER MED ULIK TURBIDITET	50
8.2.1 Resultater	50
8.2.2 DISKUSJON	54
8.3 DGT I AVLØPSVANN	59
8.3.1 Resultater	59
8.4.2 DISKUSJON	64
8.5 GJENBRUK AV FILTER FRA AVLØPSVANN	72
8.5.1 Resultater	72
8.5.2 DISKUSJON	77
8.6 GENERELL DISKUSJON OM PRØVETAKINGSMETODEN DGT	80
8.6.1 KVALITETSSIKRING FOR PRØVETAKING MED DGT OG ANALYSE MED ICP-MS	81
9. KONKLUSJON	83
10. VIDERE ARBEID	84
11. LITTERATURLISTE	85
	0.0
<u>VEDLEGG</u>	90
VEDLEGG 1	90
KONSENTRASJONER OG KSD FRA ILP-MS	90
	90
KAMATERIALE FRA EKSPERIMENTENE	90
VEDLEGG J	<b>90</b> 00
VERDIER FOR DEREGNING AV RONSEN I RASJON VEDI FOR 4	90 101
KONSENTRASIONER FRA MANIIELI E DRØVER OG REREGNET KONSENTRASION AV DADALLELLE	דטד (תטער) R
KONSENTRASJONEN I NI PERIOLELE I NOVEN OU DENEUNET KONSENTRASJON AV FANALLELLE	101
VEDLEGG 5	106
GIENNOMSNITTSKONS. AV PARALLELLER (DGT), STANDARDAVVIK FOR PARALLELLER OG	200
KONSENTRASJON FRA MANUELLE PRØVER	106

Vedlegg 6	113
KARAKTERISERING AV AVLØPSVANN. KONSENTRASJONER FRA ICP-MS.	113
VEDLEGG 7	119
DIFFUSJONSKOEFFISIENTER	119
VEDLEGG 8	120
TABELLVERDIER T-TEST	120
VEDLEGG 9	121
RISIKOVURDERING	121

## 1. Innledning

Det er et nasjonalt mål å redusere utslipp og bruk av stoffer som er skadelig for miljø og helse. Utslippene fra de kommunale avløpsrenseanleggene kan reduseres ved å begrense utslippene av miljøfarlige stoffer, gjennom å redusere bruken av produkter som bidrar til disse utslippene. Av bekymring er innholdet av tungmetaller i avløpsvannet. En stor andel av disse metallene vil kunne ende opp i avløpsslammet i høye konsentrasjoner, og medfører at renseproduktet er lite egnet til videre bruk. Det mest kostnadseffektive vil være å fjerne miljøgiftene ved selve kilden.

Trondheim kommune arbeider med kildesporing for å redusere tilførselen av tungmetaller til avløpsnettet, og har utviklet hovedplanen avløp og vannmiljø. Formålet med dette er å ivareta Trondheimsfjorden som resipient, og det tas rutinemessig prøver fra avløpsvann og slam fra renseanleggene. Dette kan brukes videre til kildesporing av metaller som forurenser.

Denne masteroppgaven ved NTNU er en del av et større prosjekt, i samarbeid med NIVA og Trondheim Kommune. Målet er å undersøke om den passive prøvetakeren, DGT, egner seg til bruk i slambasert vann. Det vil og undersøkes om en eventuell uttørking av enheten har betydning for akkumuleringen av metallioner. Videre vil dette kunne bidra til å vurdere om DGT kan brukes som et effektivt verktøy for kildesporing på avløpsnettet. Oppgaven er gjennomført på avløpslaboratoriet hos IVM og på laboratoriet til IKJ. Avløpsvannet hos IVM er spillvann fra husholdninger i Klæbuveien i Trondheim, og prøvetakingen i avløpsvann er gjort i en vannsløyfe fra avløpsnettet.

Prøvetakingen ble gjennomført høsten 2013. Til sammen ble det tatt 80 prøver med DGT og 17 vannprøver (manuelle, filtrerte prøver) på fem ulike eksperimentene, videre ble disse analysert med ICP-MS. I avløpsvannet ble standardparametere som ledningsevne, turbiditet og temperatur målt. Det ble og gjennomført en karakteristikk av avløpsvannet hos IVM. Resultatene fra DGT og vannprøver danner grunnlaget for diskusjonen i oppgaven. Metaller som ble kvantifisert var sink, bly, kadmium, kobber, krom, kobolt, mangan, nikkel og jern, da disse er noen av metallene som er av bekymring for miljøet (Butler og Davies, 2011).

## 1.1 Oppgavens oppbygning og struktur

Denne masteroppgaven er bygd opp etter følgende kapitler :

- Kapittel 2: Gir en oversikt over avløpsvann og avløpssystemet i Trondheim, samt beskriver det Norsk Standard for prøvetaking avløpsvann og Norsk Standard for bruk av passive prøvetakere.
- Kapittel 3: Beskriver ulike prøvetakingsmetoder i akvatiske systemer.
- Kapittel 4: En presentasjon den passive prøvetakeren DGT, hvordan den fungerer og påvirkes.
- Kapittel 5: Gir en teoretisk bakgrunn for analysemetoden ICP-MS.
- Kapittel 6: Presenterer teorien bak noen av de registrerte parameterene i de ulike forsøkene
- Kapittel 7: Gir oversikt over den eksperimentelle delen av prosjektet.
- Kapittel 8: En presentasjons av resultatene fra hver av forsøkene med påfølgende diskusjoner. Til slutt en generell diskusjon om metoden og kvalitetssikring av prøvetakingen og analyser.
- Kapittel 9: Konklusjon av det gjennomførte studiet.
- Kapittel 10: Forslag til videre arbeid.

Til slutt følger litteraturliste og vedlegg til oppgaven.

## 2. Vann og avløp

I denne masteroppgaven er det tatt vannprøver fra avløpslaboratoriet hos IVM ved NTNU. Dette kapitlet omhandler avløpsvann generelt og avløpssystemet i Trondheim. I tillegg vil det ta for seg Norsk Standard for prøvetaking i avløpsvann og Norsk Standard for bruk av passive prøvetakere.

#### 2.1 Avløpsvann

Dreneringssystemer er nødvendig i urbane områder, dette på grunn av interaksjoner mellom menneskelig aktivitet og den naturlige vannsyklusen. Interaksjonene gir opphav til to typer vann som krever drenering; kloakk eller spillvann, og overvann eller flomvann (Butler og Davies, 2004).

Kloakk, også kalt spillvann, er vannet som brukes for å opprettholde en viss levestandard og for å tilfredsstille behovene vi mennesker har. Spillvannet er en kompleks sammensetning av organiske og uorganiske stoffer, både som partikulært og oppløst. Videre kan det bestå av næringsstoffer (fosfor og nitrogen), bakterier og sedimenterbart stoff som leire, sand, grus og miljøgifter. I tillegg kan det også inneholde store objekter. Spillvannet er et resultat av forbruket fra husholdningen fra bad, WC, oppvask og andre utslipp som gjøres i hjemmet, på arbeid og i industrien (Butler og Davies, 2004).

Overvann er regnvann fra tak eller gater, og inneholder også forurensninger slik som spillvannet, men ofte i mindre grad. Metaller i overvann dominerer i partikulær fase (Butler og Davies, 2004, Butler og Davies, 2011).

En samlet betegnelse på overvann og spillvann er avløpsvann. Avløpsvannet fraktes til kommunale avløpssystemer via private stikkledninger, og kommunen har ansvaret for tilrettelegging av avløpssystemet og at det renses før det slippes ut i fjorden. Dette kalles urbane dreneringssystemer. Primært kommer avløpsvannet fra beboelsesområder, men inkluderer også institusjoner som skoler og sykehus. Strømningene knyttet til vannforbruket er avhengig av forbruket til menneskene. I realiteten er det lite vann som konsumeres eller går tapt fra systemet, det brukes sporadisk, noe som vil degradere kvaliteten av det som slippes ut fra husholdninger som avløpsvann (Butler og Davies, 2004, Trondheim Kommune, 2007).

#### 2.2 Vannkvalitet

Vannkvalitet refererer til alle komponentene i vannet. I dreneringssystemer vil det til enhver tid være kvalitetsendringer. Avløpsvannet inneholder store mengder organisk materiale. Organiske forbindelser er ustabile, som raskt vil oksideres til stabile, relativt inerte sluttprodukter som karbondioksid, nitrater, sulfater og vann. Dekomponeringen av organisk materiale forbruker oksygen, og vil resultere i et anaerobt miljø i de urbane dreneringssystemene (Butler og Davies, 2011).

Særlig er det tungmetaller i avløpsvannet som er av bekymring med hensyn til forurensing, og da spesielt Cr, Pb, Cd, Fe, Cu, Zn, Hg, Mo og Ni. Metaller kan eksistere i partikulær, kolloidal eller oppløst (labil) fase, avhengig av redoks- og pHforhold. Flere av metallene, særlig de løselige formene av Zn og Cu, er kjent for å ha giftig effekt på liv i vann og kan inhibere biologiske prosesser. De ulike organiske forurensningene og metallene brytes lite ned av biologiske prosesser, og forblir i miljøet over lang tid. Forurensningene akkumuleres i jord og sedimenter (Adriano, 2001, Butler og Davies, 2011, I.C. Consultants Ltd London, 2001).

Det er forandringene i miljøet som bidrar til endringer i vannbalansen og vannkvaliteten. Betydningen av utslippet på mottakende vann vil variere, og er avhengig av kontekst, særlig med hensyn til urban oppsamling og utslippspunkt (Maksimović og Tejada-Guilbert, 2001). Avløpsvann inneholder flere urenheter og forurensninger fra diffuse kilder og punktkilder (I.C. Consultants Ltd London, 2001).

Sörme og Lagerkvist (2002) undersøkte kilder til tungmetaller i avløpsvann, og resultatene tilsa at industrielle kilder var små sammenliknet med diffuse kilder. Diffuse kilder er utslipp fra trafikk, bygninger og husholdningen. I kloakk er for eksempel husholdningen en viktig kilde til Cu og Zn, og kommer fra mat, springvann og galvanisert materiale. Rule et al. (2006) undersøkte også kilder for tungmetaller i avløpsvann, og viste til at et økt forbruk i husholdningsartikler, som vaskemaskiner og oppvaskmaskiner, bidrar til høyere konsentrasjoner av Cr og Ni. Ni finnes også i legeringer brukt i sanitærinstallasjoner og i beskyttelsesbelegg. I tillegg er det høy konsentrasjon av Ni i ekskrementer, som utgjør en stor del av avløpsvannet. Vaskemiddel bidrar med såpe, og blant annet polyfosfat brukt i syntetiske vaskemidler og utgjør hele 50 % av mengden fosfat (Rule et al., 2006, Butler og Davies, 2011, I.C. Consultants Ltd London, 2001).

#### 2.3 Avløpssystemet i Trondheim

Avløpsvannet i Trondheim samles opp ved hjelp av et system med rør, tunneler og pumpestasjoner, som videre transporterer vannet til renseanleggene Høvringen og Ladehammeren. Tidligere bestod avløpsnettet av et fellessystem. Avløpsvannet ble transportert i ett rør, men fra 1965 ble det opprettet separate rørsystemer, slik at overvannet ledes ut i nærmeste bekk, elv eller fjord (Trondheim Kommune, 2007).

Ved transport av avløpsvann til renseanlegg, vil noe av forurensingen forsvinne ut i bekker, jord og grunnvannet på grunn av rørlekkasjer eller feil i koblinger mellom separeringssystemene (Trondheim Kommune, 2007, Butler og Davies, 2011). Avløpsvannet renses både mekanisk og kjemisk, slik at det kan slippes ut i dype fjorder. Renseprosessene er ofte karakterisert som primær, sekundær, tertiær og avansert, og graden av behandlingen er relatert til sensitivitet, typer eller bruken av det mottakende vann (Maksimović og Tejada-Guilbert, 2001, Trondheim Kommune, 2007). De to sluttproduktene i behandlingen av avløpsvann er slam og kloakkvann/spillvann. Slam inneholder næringsstoffer og organisk materiale. Dersom slam skal brukes videre må forurensningsinnholdet, særlig konsentrasjoner av tungmetaller, reduseres. Slammet blir blant annet varmebehandlet, slik at det ender opp som et tørt produkt. Det kan blant annet brukes i jordforbedringsprodukter og gjødsling i landbruket (Sörme og Lagerkvist, 2002, Trondheim Kommune, 2007).

#### 2.4 Overvåking

Hovedplanen Avløp og Vannmiljø er en overordnet plan for avløpsvirksomhet og arbeidet som knytts til vannmiljø. Den gir en beskrivelse av status for kommunalt avløp, avløp fra spredt bebyggelse og vannmiljø. Forvaltning av avløpsvirksomhet og vannmiljø må oppfylle kravene i EU-direktiver, nasjonale lover og forskrifter, og regionale planer. De viktigste er *Forurensningsforskrifte*n og *Vannforskriften* (Trondheim Kommune, 2013).

Det er viktig å ha kontroll på utslippene fra husholdninger, næringsvirksomhet og industri for å kunne vite hva som til slutt havner i renseanleggene. Et overordnet mål er at miljøgifter og skadelige stoffer skal fjernes eller holdes tilbake ved kilden. Trondheim Kommune ønsker å redusere uønskede stoffer til avløpsnettet, slik at en kan sikre kvaliteten på slammet fra renseanleggene. I tillegg er overvann et økende problem på grunn av kapasitetsproblemer, og det forventes toppbelastninger av mengder med overvann (Trondheim Kommune, 2013).

#### 2.5 Norsk Standard for prøvetaking i avløpsvann

Det stilles krav til prøvetakingsmetoder, og ved prøvetaking av fysisk-kjemisk kvalitetselementer skal det benyttes relevante NS-standarder og CEN/ISO standarder. De inneholder retningslinjer til prøvetakingen, og vil gi data av vitenskapelig kvalitet og sammenlignbarhet (Klima- og miljødepartementet, 2006). I denne oppgaven er det tatt prøver fra avløpsvann, og det fokuseres derfor på Norsk Standard for prøvetaking i avløpsvann, Norsk Standard for bruk av passive prøvetakere i overflatevann, samt Norsk Standard for konservering og behandling av vannprøver.

Det bør gjennomføres sikkerhetsvurderinger i forbindelse med prøvetaking i vann, hvor personell kan utsettes for giftige gasser og metaller. Personell bør sikres slik at en unngår inhalering eller svelging av giftig materiale gjennom nese, munn og hud (ISO 5667-23, 2011). For prøvetaking i avløpsvann er det anbefalt å bruke plastbeholdere, eller unntaksvis beholdere av glass til analyse av blant annet oljer og fett (NS-ISO 5667-10, 2001).

Det vil være viktig å velge et representativt prøvetakingssted for avløpsvannet som skal undersøkes. Før prøvetakingen finner sted, bør det rengjøres slik at slam og bakteriefilm fjernes fra veggene. Det bør være høy turbulens i vannet for å sikre god blanding, og mangel på turbulente strømninger bør framkalles kunstig ved å innsnevre strømningene. Dette kan gjøres ved å lage demninger hvor det ikke oppstår en sedimentering oppstrøms innsnevring, og prøvetakeren bør plasseres minst tre rørdiameteren i nedstrøms innsnevring. Prøvetakeren bør og plasseres slik at den er vendt mot strømningsretningen, eller medstrøms dersom det er mange tilstoppinger. Det er viktig at prøvetakeren befinner seg under væskenivå, og det er anbefalt å opprette faste prøvetakingspunkt som kan sørge for reproduserbare prøvetakingsforhold med prøvetakingspunkt på en tredel av avløpsvannets dybde (NS-ISO 5667-10, 2001).

På grunn av systematiske og tilfeldige forandringer i avløpsvannet, vil konsentrasjoner av de forskjellig stoffene variere. Den beste tekniske løsningen vil være å benytte et automatisk tilkoblet utstyr, som kan utføre kontinuerlig analyse av de aktuelle stoffene. Analyser av avløpsvannet bør bli tatt med jevne mellomrom, og det bør bli tatt blandprøver dersom det tillates (to eller flere delprøver som er blandet sammen i egnede og kjente mengder). Det bør også påses at prøvetakingen ikke medfører risiko for systematiske feil, ved at det for eksempel tas prøver på en bestemt dag (NS-ISO 5667-10, 2001).

Ved prøvetaking i avløpsvann er det flere kilder til variasjon i kvaliteten av vannet, og noe en bør ta hensyn til. I hovedsak er det døgnvariasjoner, variasjoner mellom ukedager og uker, månedlige og sesongbestemte variasjoner eller trender (NS-ISO 5667-10, 2001). Ved liten eller ingen døgnvariasjon i vannkvaliteten, eller variasjon mellom ukedagene, vil tidspunkt på døgnet eller valg av ukedag ha liten betydning. Dersom en finner toppbelastninger, bør prøvetakingen begrenses til perioder på døgnet. Ved sykliske utslipp eller sesongvariasjoner, vil det være ekstra viktig å ta hensyn til prøvetakingstidspunktet, da et utslipp ikke vil være kontinuerlig. For å effektivt avdekke månedlige trender, vil det være hensiktsmessig å utføre prøvetaking på samme ukedag. Da kan en få utelukket døgnvariasjoner eller variasjoner mellom ukedager (NS-ISO 5667-10, 2001).

#### 2.6 Norsk Standard for bruk av passive prøvetakere

Når det benyttes passive prøvetakere, er det nødvendig at de til enhver tid isoleres fra potensielle kontamineringskilder, utenom når de brukes i prøvetakingen. Preparering og etterbehandling av prøvetakere bør foregå med rent og passende utstyr uten kontaminanter. Det bør påses at prepareringen skjer uten noen fysisk kontakt med mottakerdel og membranfilteret, da det kan påvirke resultatet. Prøvetakere bør lagres slik at de ikke kontamineres og ved en temperatur gitt av instruksjonsmanualen. Dersom det ikke er oppgitt instrukser for dette, bør de lagres mørkt og kjølig ved 4°C (ISO 5667-23, 2011). Dette er den vanligste konserveringsmåten for prøver av avløpsvann (NS-ISO 5667-10, 2001). Det bør benyttes pudderfrie vinyl- eller latexhansker ved kontakt med prøvetakere (ISO 5667-23, 2011).

Utstyret som brukes til prøvetaking av metaller bør syrevaskes. Det bør vaskes med fosfatfritt vaskemiddel, skylles med vann fra springen og deretter med metallfritt vann. Videre bør utstyret bløtlegges i 24 timer med 10% volum fraksjon HNO<sub>3</sub> eller 25 % volum fraksjon HCl, og deretter med metallfritt vann (ISO 5667-23, 2011, ISO 5667-3, 2012). Prøvetakingsutstyret bør også skylles med avløpsvannet hvor prøven skal tas (NS-ISO 5667-10, 2001).

Ved kontinuerlige målinger i avløpsvann, blir målingene tatt direkte i avløpsvannet eller i en prøvetakingssløyfe (NS-ISO 5667-10, 2001). Antall passive prøvetakere som benyttes, vil være avhengig av ønsket presisjon på resultatet og design på prøvetakingsstedet (ISO 5667-23, 2011).

Det er påkrevd kvalitetssikringsprosedyrer for prøvetaking i vann. Dette er for å sikre effektive prøvetakingsmetoder, kontroller og kvantifisere kilder til feil som kan komme fra kontamineringer. Kontamineringer kan forårsakes av krysskontamineringer fra prøveutstyr, eller mellom prøvene og oppbevaring i upassende prøverør, lagringsfeil eller transport (ISO 5667-14, 1998).

Det er anbefalt at prøverør er tett forseglet og beskyttet mot lys og varme, da dette kan forandre karakteristikk av prøven ved kjemiske reaksjoner eller gassutveksling (ISO 5667-14, 1998). Ved transport av prøvene, bør det skje ved lave temperaturer og passende beholdere som beskytter og skiller prøvene fra hverandre, slik at innhold ikke går tapt eller kontamineres i løpet av transporten til eller fra laboratoriet. Prøverørene bør også beskyttes mot ytre kontaminering, særlig nært åpningen. I tillegg anbefales det å benytte et instrument som kan logge en maksimal temperatur som er egnet for prøvene (ISO 5667-3, 2012, ISO 5667-23, 2011). Prøvetakere bør eksponeres for minimalt av luft, og det bør unngås fysisk kontakt med prøveoverflaten. Dersom det er sterke strømninger i vannet, bør prøvetakere festes med noe tungt, slik at de ikke flyter opp til overflaten. Eksponeringstiden i vannet må noteres, samt andre nødvendige parametere som temperatur, strømningshastighet og pH. Det vil også være nødvendig å notere seg ødeleggelse på enheten etter bruk og grad av biofilm. En eventuell behandling av prøvetakere i felt bør skje raskt. De bør så legges i lukkede beholder og transporteres tilbake til laboratoriet, hvor prøvene ekstraheres for videre behandling med en analytisk metode (ISO 5667-23, 2011).

Avløpsvann er mottakelig for forandringer. Forandringene er resultat av fysiske, kjemiske og biologiske reaksjoner, som kan finne sted mellom tiden av prøvetaking og analyse. Graden av forandring vil være avhengig av blant annet eksponering for lys, type prøverør og tid mellom prøvetaking og analyse. Det bør derfor tas forhåndsregler ved prøvetaking, transport og lagring av prøver. All preparering og behandling bør gjennomføres slik at ingen interferenser oppstår. Som et minimum vil dette inkludere analyse av blankprøver, eller prøver som inneholder et kjent nivå av den relevante analytten (ISO 5667-3, 2012).

### 3. Prøvetakingsmetoder i vann

Denne oppgaven er basert på prøvetaking i vann, og dette kapitlet vil ta for seg ulike metoder for prøvetaking som kan benyttes i akvatiske system.

Prøvetakingen er utelukkende det viktigste steget i en analytisk prosedyre. Dersom det gjøres feil her, er de vanskelig å korrigere for seinere i analysen. Det enkleste vil være å ta en prøve av materialet som er av interesse, og analysere den direkte. En slik metode vil begrenses til bestemmelse av hovedkomponenter i relativt enkle matrikser. Vanligvis vil det være nødvendig med tilleggsprosedyrer for endelig bestemmelse (Gorecki og Namieśnik, 2002). Prøvetaking i vann byr på utfordringer, fordi et slikt økosystem er variabelt. Det vil være nødvendig med en detaljert beskrivelse av prøvetakingsstedet, slik at en kan designe et passende prøvetakingsprogram med hensyn til forurensningskildene i området. Valgte strategier for prøvetakingen vil avhenge av området som skal undersøkes og hva som skal undersøkes (Mortimer et al., 2007).

#### 3.1 Manuell prøvetaking

De fleste akvatiske overvåkingsprogram baserer seg på innsamling av avgrenset enkeltprøve eller lokalisert prøve, for eksempel fra et bestemt dyp eller et spesielt punkt i en prosess. Prøvene samles i passende beholdere, og det er da snakk om et manuelt prøvetakingssystem (Vrana et al., 2005). Det innebærer at vannprøven blir tatt direkte i feltet, og preparert på laboratoriet for videre analyse. Dersom det blir tatt mange manuelle prøver i forbindelse med kartlegging av vannkvaliteten, vil det være hensiktsmessig at prøvetakingsfrekvensen samsvarer med det forventede mønsteret til variasjon i miljøet hvor prøvetakingen finner sted. Det kan benyttes diskontinuerlig prøvetaking hvis konsekvenser av forurensingene/kontaminantene skal kvantifiseres, og kontinuerlig prøvetaking dersom en skal bestemme analytiske verdier i form av avvik i konsentrasjoner (Mortimer et al., 2007). Kontinuerlig prøvetaking er ofte påkrevd i kvalitetskontroller og overvåking av avløpsvann (Bond og Wallace, 1983). Konsentrasjoner av forurensningene vil variere over tid. En økt frekvens i prøvetakingen vil være kostbart og ofte upraktisk. De manuelle prøver sier ikke noen om gjennomsnittskonsentrasjonen, eller den oppløste, biotilgjengelige fraksjonen, men konsentrasjoner ved et gitt tidspunkt (Vrana et al., 2005).

#### 3.2 Automatisk prøvetakingssystem

Et automatisk prøvetakingssystem er en annen metode for prøvetaking i vann, og installeres gjerne dersom en vil øke frekvensen i prøvetakingen (Vrana et al., 2005). Et automatisk prøvetakingssystem er konstruert slik at en finner gjennomsnittskonsentrasjoner av ulike specier i vann, ved at det automatisk blir tatt ut vannprøver med en konstant tidsfrekvens fra et apparat. Enheten som kontrollerer innsamlingen kan også variere prøvetakingstiden og antall prøver som skal gjennomføres. Et automatisk prøvetakingssystem kan finne avvik i konsentrasjoner av speciene. Ved bruk av en "trigger", som vil fungere som en variabel, kan det angi den optimale prøvetakingstiden. I tillegg er den enkel å måle. Slike triggere kan være temperatur, turbiditet, konduktivitet eller vannivå (Mortimer et al., 2007, Gilles og Schmitt, 1985). Automatiske prøvetakingssystemer er blant annet benyttet i kontinuerlig online-overvåking av spormetaller ved Østersund miljøstasjon i Sverige, og i bestemmelsen av nikkel og kobber i ulike matrikser (Mikkelsen et al., 2007, Bond og Wallace, 1983).

I automatiske prøvetakingssystem vil en kunne finne kilder til feil. Innløpsrør for prøvene kan fryse, eller sammen med kontrollenheten vil den kunne dekkes av biofilm. En biofilm vil kunne interferere med analyttene som skal analyseres. Det vil også kunne foreligge feilkilder forårsaket av forstyrrelse. Forstyrrelser kan eksempelvis komme fra endringer eller tap i analyttkonsentrasjonene, dette på grunn av forstyrrelser i instrumentene (Mortimer et al., 2007, Vermeirssen et al., 2005).

#### 3.3 Passiv prøvetaking

Både manuelt og automatisk prøvetakingssystem kan basere seg på ekstraksjon av specier i vannet etter prøveinnsamlingen. Men det finnes også prøvetakere som kan ekstrahere specier direkte i vannet, dette er ofte kaldt in situ målinger. Ved in situ måling trenger en ikke transportere med seg store mengder vann til laboratoriet. Et slikt prøvetakingssystem kan benyttes over lange perioder og er kostnadseffektive systemer (Mortimer et al., 2007). Passive prøvetakere er slike prøvetakingssystem, og gir gjennomsnittskonsentrasjoner over tid. Prøvetakingssystemet er basert på fri strømning av analyttmolekyler fra prøvemediet til en mottakerfase, og er resultat av forskjeller mellom kjemisk potensial av analyttene i de to mediene (Namieśnik et al., 2005, Vrana et al., 2005, Seethapathy et al., 2008).

Passive prøvetakere kombinerer vanligvis prøvetaking, selektiv isolasjon av analytter, oppkonsentrering, og i noen tilfeller konservering i ett steg. Den generelle definisjonene av passive prøvetakere er gitt av Gorecki og Namiesnik (2002). Den tilsier at det er ulike drivkrefter, inkludert konsentrasjoner, trykk, temperatur og elektromotoriske gradientkrefter som kan redusere kjemiske potensial. Dette vil føre til et opptak av analyttmateriale ved sorpsjon gjennom barrierer. Det finnes ulike design for passive prøvetakere. De fleste prøvetakerene består av en barriere og en mottakerfase (sorpsjonsmateriale), som er tilpasset med hensyn til materiale og geometri av analyttene som skal undersøkes (Seethapathy et al., 2008, Vrana et al., 2005).

Det finnes passive prøvetakingssystemer som arbeider ut fra likevekt eller kinetikk, og de kan brukes i bestemmelse av både uorganiske og organiske forbindelser i ulike matrikser som luft, vann og jord. For passive prøvetakere som baserer seg på likevekt, er eksponeringstiden i mediet tilstrekkelig for etablering av termodynamisk likevekt mellom prøvemediet og mottakerfasen. Det krever en stabil konsentrasjon, og at kapasiteten til mottakerfasen ikke overstiges, slik at det skjer en tilbakediffusjon av kontaminantene. Dersom prøvetakeren opererer med hensyn til kinetikk, antar man at massetransporten til mottakerfasen er lineært proporsjonal til forskjellen mellom kjemisk aktivitet av forurensningene i vannfasen og mottakerfasen (Gorecki og Namieśnik, 2002, Vrana et al., 2005). En framstilling av passiv prøvetaker som arbeider ut fra kinetikk og likevekt er vist i figur 1.



Figur 1. Passive prøvetakere operer i to regioner, kinetisk og likevekt (Seethapathy et al., 2008).

Det finnes flere fordeler ved bruk av passive prøvetakere i overvåking av forurensinger i vann. Som allerede nevnt vil den kunne gi informasjon om gjennomsnittskonsentrasjoner for eksponeringstiden. Ved prøvetaking som arbeider ut fra kinetikk, bindes forurensinger fra episodiske arrangementer som vanligvis ikke vil oppdages med punktprøver, og kan benyttes hvor vannkonsentrasjonene er variable. Bruk av passive prøvetakere vil kunne redusere eller eliminere matriksinterferenser, i tillegg er det flere praktiske fordeler ved bruk av et slikt prøvetakingssystem (Seethapathy et al., 2008). Det finnes også begrensinger, særlig knyttet til den mulige effekten av miljøbetingelser, som temperatur, luft og vann på analyttopptaket (Namieśnik et al., 2005). Passive prøvetakere er blant annet dialyseposer, biologisk overvåking og DGT.

#### 3.3.1 Dialyseposer

Dialyseposer er enkle passive prøvetakere. Dialyse med en motttakerfase er brukt i bestemmelsen av hastighet for opptak av biotilgjengelige metaller i forurensede vann, som for eksempel i forurensede elver i Gøteborg, hvor metallene Zn, Cd, Pb og Cu ble undersøkt (Morrison, 1987). Dersom dialysen utføres med en mottakerfase med høy affinitet til specier som skal undersøkes, vil den fungere som en ionebytter. Under slike forhold vil diffusjonshastigheten teoretisk være proporsjonal til metallkonsentrasjonen i vannet, og biotilgjengelige metallspecier kan bestemmes (Vrana et al., 2005, Morrison, 1987). Dialyseposer er særlig passende for prøvetaking over lang tid, og hvor det er sporadiske strømninger med metaller. Hos tradisjonelle prøvetakingsprosedyrer vil disse kunne gå tapt, men ved kontinuerlig oppsamling som ved dialyseposer, vil disse fanges opp. Metoden passer til bruk i stormvann og annet avløpsvann, men også for ferskvann og marint miljø. Metallopptaket vil avhenge av blant annet transportforholdene over membranen, inkludert diffusjonslagets tykkelse, metallspeciering, pH, ionestyrke og store kationer (Morrison, 1987).

#### 3.3.2 Biologisk overvåking

Til tider vil det finnes forurensninger som kun er tilstede i små konsentrasjoner, og som vil være vanskelig å detektere med vanlige kjemiske prosedyrer, og et alternativ vil kunne være biologisk overvåking ("biomonitoring") . "Biomonitoring" er en prøvetakingsteknikk som bruker levende organismer som et verktøy for å kvantifisere forurensninger i akvatiske miljø , ved at det skjer en akkumulering av kjemikalier i organismen, for eksempel i leveren, gallen eller i fett (Kot et al., 2000, Vermeirssen et al., 2005). Analyse av organismene i deres organer, kan gi en indikasjon på den gjennomsnittlige konsentrasjonen av forurensinger i et økosystem. Ved en kvantitativ indikasjon av forurensninger, vil det kunne reflektere den faktiske påvirkningen det vil ha på miljøet. Det vil være nødvendig at de valgte organismene kan reflektere forurensningsnivået ved enhver lokalisasjon, og bør være jevnt fordelt og populasjonen bør være stabil dersom prøvetakingen skal skje over lang tid (Phillips og Rainbow, 1998, Gorecki og Namieśnik, 2002). Phillip Rainbow (1995) benyttet seg av "biomonitoring" da tilgjengeligheten av spormetaller skulle undersøkes i marint miljø.

## 4. Diffusjonsgradient i tynnfilmer - DGT

Forkortelsen DGT står for diffusjonsgradienter i tynnfilmer, og teknikken ble introdusert av Bill Davison og Hao Zhang i 1993 (DGT Reasearch Ltd, udatert). DGT er passive prøvetakere som kan brukes til "in situ- bestemmelse" ved at den akkumulerer oppløst stoff på en kontrollert måte, slik at gjennomsnittskonsentrasjoner kan måles over tid (Zhang og Davison, 1995). DGT er prøvetakeren er som er testet i denne oppgaven.

Enheten består av et plaststempel med diameter 2,5 cm, hvor det legges tre lag med henholdsvis en immobilisert ionebytter (harpiksgel), en diffusjonsgel og til slutt et membranfilter som separerer de to andre lagene fra løsningen. Figur 2 viser oppbyggingen av enheten (DGT Reasearch Ltd, udatert). Membranfilteret opptrer som et beskyttende lag for diffusjonsgelen, og skal hindre partikler å feste seg (Denney et al., 1999). Over dette plasseres det en plastkappe med et åpent vindu som måler 2 cm, slik at filteret kan komme i kontakt med løsningen. Det brukes ulike typer gel avhengig av hva som skal måles. For bestemmelse av metaller, brukes Chelex gel (DGT Reasearch Ltd, udatert).



Figur 2. Viser oppbygging av DGT-enhet (Zhang og Davison, 1995)

#### 4.1 Hvordan fungerer DGT?

DGT-teknikken baserer seg på kontrollert massetransport gjennom et diffusjonslag. Den kontrollerte massetransporten gir mulighet for kvantitative data om konsentrasjon og speciering i et medium som reagerer med specier av interesse (Davison og Zhang, 1994). Prøvetakeren fungerer ved at enheten automatisk akkumulerer løst stoff på en bindingsreagens, som fungerer som en ionebytter. En bindingsreagens som Chelex harpiks er selektiv for målionene. For at ionene skal akkumulere på harpiksen, må de først passere gjennom en ione-permeabel hydrogel, med tykkelse  $\Delta g$ . Dette diffusjonslaget skilles fra bulkløsningen av et diffusjonsgrenselag (DBL), med tykkelse  $\delta$ . Transporten av ioner skjer kun ved diffusjon (DGT Reasearch Ltd, udatert).

I tillegg til kontrollert massetransport, krever DGT-målingene en opprettelse av en konstant konsentrasjonsgradient mellom løsningen og Chelex gel. Det er ionebytteren som opprettholder en nullkonsentrasjon av spormetaller ved diffusjonsgel nær løsningen, og en konsentrasjonsgradient vil etableres (Peters et al., 2003). Det er opprettelsen av lineær konsentrasjonsgradient, som danner grunnlaget for at det kan gjøres kvantitative målinger av metallkonsentrasjoner i løsningen. Dette kan også kalles for en stabil lineær konsentrasjonsgradient, se figur 3 (DGT Reasearch Ltd, udatert, Zhang og Davison, 1995, Sangi et al., 2002).



Figur 3. Skjematisk framstilling av stabil konsentrasjonsgradient i DGT (Zhang og Davison, 1995).

Kapasiteten av DGT-enheten vil være avhengig av ionebytteren, og tiden som skal til før den mettes. Desto lengre eksponeringstid av DGT, desto mer akkumuleres og en lavere konsentrasjon kan detekteres. Deteksjonsgrense for DGT er typisk 0, 01  $\mu$ g/L, med en nøyaktighet på 10 %. (DGT Reasearch Ltd, udatert, Zhang og Davison, 1995, Inernational Network for Acid Prevention, 2002).

#### 4.2 Beregning av metallkonsentrasjon

Beregningen av metallkonsentrasjoner er basert på målinger av fluksen av ioner gjennom gelen, og at en konsentrasjonsgradient etableres. Fluksen, *J*, av et ion er gitt av Fick's første diffusjonslov, likning 1, hvor *D* er diffusjonskoeffisienten (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) og  $\frac{dc}{dx}$  (mol/cm<sup>-4</sup>) er konsentrasjonsgradienten.

$$J = D \frac{dC}{dx} \tag{1}$$

Diffusjonskoeffisient er en funksjon av temperatur, og er et mål på diffusjonshastighet (Zhang og Davison, 1995, DGT Reasearch Ltd, udatert, Pichette et al., 2009). Det er gitt en oversikt av diffusjonskoeffisienter i vedlegg 7.

Dersom diffusjonskoeffisienten av ionene i diffusjonsgelen er den samme som i vann, vil fluksen være gitt av likning 2, hvor C er konsentrasjonen av et ion i bulkløsningen og C' er konsentrasjonen i grensesjiktet mellom bindingsgelen og diffusjonsgelen.

$$J = \frac{D(C - C')}{\Delta g + \delta} \tag{2}$$

Dersom frie metallioner raskt kommer i likevekt med ionebytter med stor bindingskonstant, er C' tilnærmet null, antatt at ionebytteren ikke er mettet (Peters et al., 2003). I løsninger med tilstrekkelig strømning, vil tykkelsen av grenselaget  $\delta$  (cm) være neglisjerbart i forhold til tykkelsen av diffusjonslaget,  $\Delta g$  (cm) (Zhang og Davison, 1995, Gimpel et al., 2001). Da kan likning 2 forenkles til likning 3.

$$J = \frac{DC}{\Delta g} \tag{3}$$

I praksis vil DGT-enheten ha en kjent eksponeringstid, t (s). Metallmassen i Chelex gelen elueres ved at filter og diffusjonslag fjernes, og Chelex legges i syre (1M HNO<sub>3</sub>), med et kjent volum V<sub>e</sub> (mL), slik at metallene elueres. For å måle konsentrasjonen av i de eluerte ionene, C<sub>e</sub>, fortynnes de og det velges en analytisk teknikk som ICP-MS. Forholdet mellom eluert og bundet metall, *fe*, er rapportert til å være 0,8 for Zn, Cd, Ni, Mn, og Cu. For Fe er den 0,7, og disse verdien er under forhold hvor det brukes 1M HNO<sub>3</sub>. Ved å ta med elueringsfaktoren i beregningene, kan den akkumulerte massen (M, mol) av ioner beregnes ut i fra likning 4, hvor Vg, er volumet til gel i bindingslaget (mL, typisk 0,16 mL), og Ve er elueringsvolumet.

$$M = \frac{Ce(Vg + Ve)}{fe} \tag{4}$$

Akkumulert masse (M) kan brukes til å beregne fluksen gjennom kjent areal av det eksponerte diffusjonslaget, A (cm<sup>2</sup>, typisk 3,14 cm<sup>2</sup>). Fluksen kan bregnes fra likning 5.

$$J = \frac{M}{At}$$
(5)

Ved en kombinasjon av likning 3 og 5, gir det en ny likning 6 som beregner konsentrasjonen av metaller (C) i bulkløsningen. Det er målte verdier av  $\Delta g$ , D, A, tog M (DGT Reasearch Ltd, udatert).

$$C = \frac{M\Delta g}{DtA} \tag{6}$$

I praksis er det membranfilteret som separerer diffusjonslaget fra bulkløsningen. I de fleste rapporter om bruk av DGT, er det benyttet en gel og et filter som tillater fri diffusjon av ioner, med en lik diffusjonskoeffisient som i vann. Dersom diffusjonsgrenselaget (DBL) er av neglisjerbar størrelse, vil en kunne bruke likning 6. Dersom dette ikke er tilfelle, og diffusjonskoeffisientene i gelen (Dg), filter (Df) og vann (Dw) er forskjellig, må likning 7 benyttes. Tykkelsen på diffusjonsgel og filter beskrives av henholdsvis av  $\Delta g$  og  $\Delta f$  (DGT Reasearch Ltd, udatert).

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{CAt} \left( \frac{\Delta g}{D_g} + \frac{\Delta f}{D_f} + \frac{\delta}{D_w} \right) \tag{7}$$

#### 4.3 Speciering- Hva måler DGT?

DGT-prøvetakere kan brukes til å måle biotilgjengelig fraksjon, gjennomsnittskonsentrasjoner i vann, fluks og konsentrasjoner i sedimenter og jord, spormetaller, radionuklider, fosfater og sulfider, og speciering (DGT Reasearch Ltd, udatert).

Det er i prinsippet tre faktorer som bestemmer hvilke specier som akkumuleres i DGT; bindingsreagensen, tykkelsen av diffusjonslaget og porestørrelsen i gelen. Chelex-100 er en selektiv ionebytter, som har sterke bindingsgrupper og vil kunne utkonkurrere de fleste ligander for metallioner. Metallioner fra løsningen vil binde seg til harpiksen som fungerer som en ionebytter (Buffle og Horvai, 2000). Diffusjonskoeffisientene til metallspeciene vil også ha innvirkning på akkumulert masse (Li et al., 2005). Prøvetakerene akkumulerer oppløste specier med en tilstrekkelig liten molekylstørrelse, fordi de kan diffundere fritt gjennom hydrogelen. Store molekyler vil delvis bli hindret, mens en forventer at veldig store molekyler blir ekskludert (Zhang og Davison, 1995, Davison og Zhang, 1994). Nettopp det at DGT akkumulerer de oppløste, labile metallionene, og ikke metaller bundet i kolloider, partikler eller humuskomplekser, er svært nyttig fordi det er den oppløste formen av metallionene som har størst biologisk effekt og er biotilgjengelig (Zhang et al., 1995, Zhang og Davison, 1995).

DGT gir en in situ bestemmelse av labile metallspecier (Munksgaard og Parry, 2003). I tillegg til å akkumulere frie metallioner, kan det også akkumuleres små metallkomplekser som både er mobile og labile, det vil si de som kan diffundere gjennom gelen og løses opp i løpet av oppholdstiden i diffusjonslaget (Warnken et al., 2005). Dersom metallkomplekset løses raskt opp, vil det kunne binde seg til harpiksen, og bidra til fluksen av ioner. Dersom komplekset er kinetisk inert, vil det ikke kunne binde seg til harpiksen (Buffle og Horvai, 2000).

Det er først og fremst de små (uorganiske) speciene som diffunderer fritt gjennom gelen og akkumuleres, men større kompleksmolekyler (organiske) som fulvosyre (FA) og humussyre (HA) kan også akkumuleres. I tillegg utnyttes labilitetsforskjellen mellom labile uorganiske og labile organiske specier i DGT-målinger. Den baserer seg på at de fleste labile, organiske metallkomplekser er store. Videre antas det at små, labile, organiske metallkomplekser har en konsentrasjon som er neglisjerbar i forhold til den totale konsentrasjon av uorganiske specier i løsningen (Zhang og Davison, 2000, Zhang, 2004). Ved bruk av forskjellige sammensetninger av gelen, kan en måle både uorganiske og organiske metallkomplekser separat in situ (DGT Reasearch Ltd, udatert).

Den relative specieringen vil variere med konsentrasjonen av metaller tilstede, fysikalsk-kjemiske egenskaper av vannet (for eksempel pH og ionestyrke), og med konsentrasjon og styrke av forskjellige ligander som er tilstede (Inernational Network for Acid Prevention, 2002).

#### 4.4 Forhold som påvirker det kjemiske systemet og fraksjoner som måles

DGT kan brukes til in situ bestemmelse av metallspecier i akvatiske system. Det begrenser kontamineringsproblemer som vanligvis knyttes til prøvetaking i vann. Den passive prøvetakeren tilbyr fordeler som at den er relativt enkel i bruk, har høy sensitivitet og har forholdsvis lave driftskostnader. Likevel finnes det kilder som kan begrense presisjonen i målinger med DGT (Inernational Network for Acid Prevention, 2002).

#### 4.4.1 Reduksjonsforhold

Reduksjonspotensialet vil kunne variere med hensyn til både pH og temperatur av løsningen, og endringer i oksidasjonstilstand av metallspeciene vil kunne forekomme. Cr, Mn, Cd og Fe er noen av metallene som er sensitive til redoksforandringer. Endringer i redokstilstanden vil kunne påvirke både ladningen og komplekseringskapasiteten, og eventuelt medføre felling (Adriano, 2001, Allan et al., 2007).

#### 4.4.2 Ligander

Tilstedeværelse av ligander i løsningen kan konkurrere med ionebytteren om opptaket av metaller. Selektiviteten til Chelex-100 avhenger av andre komplekserende specier i løsningen, samt pH og ionestyrke, som vil kunne senke den effektive styrken av ionebytteren (Pelfrêne et al., 2011). Slike effekter er observert for moderate eller sterkt bindende ionebyttere (K >  $10^{12}$ ), inkludert Chelex, som utkonkurrerer labile ligander i løsningen (Lehto et al., 2006).

Dersom et metallkompleks, ML, er tilstede i løsningen, vil metallionene kunne løses og bidra til den målte massen. Specieringen i løsningen vil kunne presenteres som i likning 8, der det foreligger en likevekt mellom fritt metall M, og ligand L.

 $ML \leftrightarrow M + L$  (8)

Et metallion kan være labilt, delvis labilt eller inert. For labile metallkomplekser er dissosiasjonshastigheten høy, slik at bytte av ligand vil skje raskt. Da vil både M og ML reagerer raskt med ionebytteren, som vist i likning 9 og 10, og en stabil konsentrasjonsgradient opprettes, som illustrert i figur 4a (Zhang og Davison, 1995, Scally et al., 2006, Scally et al., 2003).

$M + Res \rightarrow MRes$	(9)
$ML + Res \rightarrow MRes + L$	(10)



Figur 4. Skjematisk framstilling av konsentrasjonsprofiler på overflaten av ionebytteren, når M tas opp i DGT fra metallkomplekser, ML. ML kan være a) labilt, b) inert c) delvis labilt (Zhang og Davison, 1995).

Dersom komplekset er inert, er det bare M som reagerer med ionebytteren og ingen transport mellom ML og M vil forekomme. Da er det bare metallet som reagerer direkte med ionebytteren, som vist i figur 4b. For et metallkompleks som er delvis labilt, vil M reagere raskt med ionebytteren, mens ML vil reagere sakte, dette er vist i figur 4c. Dersom ML ikke reagerer direkte med ionebytteren, er det kinetikken av ligandbytte som bestemmer om ML akkumulere. Det er antatt at noen ML vil løses, men mengden vil bestemmes av tykkelsen til diffusjonslaget (Zhang og Davison, 1995).

Mongin et al. (2013) studerte innvirkningen av pH og oppløste ligander for akkumuleringen i DGT. Resultatene viste at oppløste ligander med høy affinitet, vil konkurrere med ionebytteren om å binde seg til metallet. Dersom ligandkonsentrasjonen er lavere enn 10<sup>-6</sup> M (eller mye lavere enn total metallkonsentrasjon), vil ikke liganden ha noe effekt på akkumulering i DGT.

#### 4.4.3 pH

Chelex er en selektiv absorbent, og kan binde seg til et stort antall divalente og trivalente metallioner. Bindingen vil avhengig av pH, og de beste forholdene er funnet til være med en nedre grense på pH over 4, og en øvre pH mellom 10-13. De optimale forholdene avhenger av de individuelle metallene og deres ioniske form i dette pH-området. Dersom det skal bestemmes flere elementer samtidig, er det anbefalt å justere pH til et område hvor flest elementer absorberes, hvor det vanligste vil være å bufre pH i område 5-8 (Garmo et al., 2003).

## 4.5 Forhold som påvirker akkumuleringen og kan medføre til feil i DGT-

#### målinger

Hastigheten av massetransporten som skjer ved diffusjon i DGT-prøvetakere, er først og fremst avhengig av opprettelsen av en konsentrasjonsgradient, men også av andre parametere i vann, som temperatur, pH og ionestyrke (Zhang og Davison, 1995). Variasjoner i metallkonsentrasjoner viser seg også å påvirke av nivåforandringer av oppløst og partikulært organisk materiale (Allan et al., 2007).

#### 4.5.1 pH

DGT-målinger og akkumulering av metaller er avhengig av pH i løsningen. pHområdet for DGT er avhengig av speciering og ionebytter. De fleste metaller kan måles nøyaktig opp til pH 11, men over dette vil gelen få stabilitetsproblemer. I praksis vil en finne lite metaller i løsninger med pH mellom 8-11, på grunn av adsorpsjon og løselighetsforhold. En nedre grense for pH kan bestemmes av konkurransen mellom metallionene og H<sup>+</sup>-ionene om Chelexen (DGT Reasearch Ltd, udatert).

Eksperimentelle observasjoner har vist at akkumulering i DGT kritisk vil reduseres ved lave pH-verdier. Ved lav pH, vil den største funksjonelle bindingsgruppen på ionebytteren domineres i sur form (Li et al., 2005). En protonkonkurranse vil redusere den effektive styrken av ionebytteren (Mongin et al., 2013). Zhang og Davison (1995) undersøkte effekten av pH for Chelex-100 i naturlig vann med metallene Cd og Zn. DGT ga nøyaktige målinger i pH-område 5- 8,3, mens ved lavere pH var opptaket av metallioner redusert. Chelex binder dermed mindre effektivt til metaller ved lav pH, men et anvendelige pH-område til DGT-prøvetakere, kan utvides ved å velge en annen sammensetning av ionebyttergelen.

Et utvidet studie for flere metaller, ble gjort av Gimpel, Zhang, Hutchinson og Davison (2001). Resultatene viste nøyaktige konsentrasjoner ved pH 5-10. For en høyere pH vil bindingsreagenset utsettes for hevelse, noe som vil påvirke den fysiske tilstanden av mediet (Gimpel et al., 2001).

#### 4.5.2 Biofilm

Ubeskyttede overflater i vann kan koloniseres av bakterier, flora og fauna som kan danne en biofilm. Tykkelsen av denne biofilmen vil variere med eksponeringstiden til prøvetakeren i vannet (Vrana et al., 2005). Spesielt i vann med høye konsentrasjoner av suspendert materiale av næringsstoffer vil bidra til dannelse av en biofilm på overflaten av DGT-enheten. Tykkelsen vil variere med tid og vil kunne blokkere diffusjon gjennom filteret. Biofilmen kan hindre bevegelse av reaktivt fosfor som førere til interferenser i DGT-målingene. Biofilmen som kan dannes fra algevekst på filteret, kan resultere i at suspenderte sedimentpartikler kleber seg fast på filteret (Pichette et al., 2007).

Fernandez-Gomez, Bayona og Diez (2012) gjennomførte et feltstudie der de overvåket oppløst Hg i elvevann. Resultatene viste at akkumulert Hg, var begrenset av et tykt lag av partikulært organisk materiale og mikroorganismer som dekket filteret på DGT-enheten. Det forhindret Hg-specier å diffundere gjennom. Klogging av filteret var et resultat av tilstedeværelse av biofilm fra partikulært materiale. Tilsvarende studier for metaller som Cd, Ni, V og Zn er også utført av andre forskningsgrupper. Problemet blir spesielt stort ved lave labile konsentrasjoner (Uher et al., 2012).

Biofilmen kan oppnå metallbindingsegenskaper med varierende grad av spesifisitet og affinitet, avhengig av metaller som er av interesse (Uher et al., 2012). Noen av organismene som danner biofilmen, vil kunne adsorbere metallioner. Det vil effektivt fjerne metallionene fra løsningen, og føre til at konsentrasjoner underestimeres (Li et al., 2005).

#### 4.5.3 Eksponeringstid

Komplekseringskapasiteten av harpikslaget er begrenset. Tiden som skal til for å mette harpiksen, vil være avhengig av metaller i løsningen, temperatur og tykkelse av diffusjonslaget (Inernational Network for Acid Prevention, 2002). Eksponeringstiden til DGT kan i følge Zhang og Davison (1995), variere fra en time og opp til tre måneder før harpiksen er mettet. Etter en viss tid vil fluksen i systemet etter hvert avta, og akkumuleringskurven stiger lite, fordi mindre av harpiksen er tilgjengelig. Akkumuleringskurven kan avta helt til fluksen forsvinner, fordi det da er oppnådd
likevekt, som tilsier at det ikke lenger finnes noen konsentrasjonsgradient og at komplekseringssetene i harpiksen er i likevekt med metallkonsentrasjonen i løsningen (Mongin et al., 2013).

En økt akkumulert masse i DGT skjer gjerne med økende konsentrasjoner eller en lengre eksponeringstid, men vil avta ettersom kapasitet av ionebytter er oppnådd. Når den akkumulerte massen er mindre enn 1/10 av kapasiteten til harpiks, vil ikke sensitivitet i DGT-respons påvirkes (Davison og Zhang, 2012).

Det kreves en viss tid for opprettelse av en konsentrasjonsgradient, og det er to faktorer som i hovedsak bidrar til å forlenge tiden som kreves for å oppnå dette. Det er 1) diffusjon av komplekser og metaller som tar lang tid og 2) komponenter i løsningen som kan binde seg til diffusjonslaget eller filteret. Med komplekser av fulvosyrer tilstede i løsningen, viste Davison og Zhang (2012) at dette ga feil på 17 % med en eksponeringstid på 4 timer, og feil på 6,7 % og 2,8 %, ved henholdsvis 10 og 24 timer. Dette indikerer at eksponeringstiden bør være minst 24 timer dersom det er humussubstanser tilstede (Davison og Zhang, 2012). Også Øyvind A. Garmo, Davison og Zhang (2008) har undersøkt effekten i DGT-målinger når det er metaller tilstede som kan binde seg til diffusjonslaget. Det ble funnet lavere konsentrasjoner i Chelexen ved en kort eksponeringstid. En veldig kort eksponeringstid av DGT, typisk mindre enn to timer, vil kunne gi feil i DGT-målingene (Davison og Zhang, 2012). Ut fra disse resultatene er det konkludert med at eksponeringstiden for DGT, ikke bør være mindre enn 24- 48 timer, spesielt dersom Cu er tilstede. Cu kan binde seg til diffusjonslaget og forsinke opprettelsen av en konsentrasjonsgradient mellom løsningen og Chelex gelen. Dette har også vist seg å være tilfellet for Pb og trivalent Fe.

Ved realistiske miljøbetingelser viser resultatene avvik med feil på omtrent 7% og 3 % etter en eksponeringstid på 24 timer, og en tykkelse av diffusjonslaget på 1 mm. Dette var ved konsentrasjoner på henholdsvis 10 nM og 100 nM. Van Leeuwen (2011) støtter også opp om at Cu og Pb er metaller som kan binde seg til diffusjonsgelen, og at det vil være med på å øke tiden som kreves for å nå en stabil lineær konsentrasjonsgradient. De foreslår en eksponeringstid i overkant av 3 dager dersom det er lave metallkonsentrasjoner i løsningen.

#### 4.5.4 Strømningshastighet

For treg hastighet vil medføre problemer med å opprettholde massetransporten inn til filteret. Som tidligere nevnt gjennomførte Gimpel et al. (2001) et forsøksstudie for å teste DGT sin kapasitet. Det ble funnet små feil som skyldtes forandringer i strømningshastighet på mindre enn 10 % når strømningen var over 0,02 m/s. Ved strømning over 0,02 m/s, vil masse av akkumulert metall i DGT være uavhengig av strømningene (Zhang og Davison, 1995). Også Ø. Garmo, Naqvi, Røyset og Steinnes (2006) konkluderte med dette ut fra sine studier. Men dersom strømningen reduseres til omtrent null, vil det kunne resulterer i en redusert akkumulering opptil 50 % (Gimpel et al., 2001).

En innvirkning på DGT-målinger er relatert til DBL (diffusjonsgrenselaget) og strømningsbetingelser nært overflaten av DGT-enheten. Spesielt vil innvirkning av DBL være tydelig i stillestående væsker, fordi tykkelsen av DBL er størst når det er lite strømninger nær grenseflaten av enheten. DBL kan da kan ha en tykkelse på opptil 1,5 mm. En slik tykkelse vil gi lengre vei for diffusjon av ioner inn i DGT-enheten, sammenliknet med en tykkelse av DBL på 0,23 mm, som finnes i systemer med høy strømning. Effekten av neglisjerbart DBL er vist til å være  $< \pm 10$  % (Warnken et al., 2006, Inernational Network for Acid Prevention, 2002).

#### 4.5.5 Diffusjonskoeffisient

En begrensing for nøyaktighet i konsentrasjonsmålinger oppstår på grunn av usikkerhet i diffusjonskoeffisienten, D, som brukes i beregningene. Diffusjonskoeffisienten påvirkes av ionestyrken i løsningen og elueringsfaktoren (Inernational Network for Acid Prevention, 2002).

#### 4.5.5.1 Ionestyrke

Det er gjennomført flere forsøk for å finne betydningen av ionestyrke med hensyn til kapasiteten av DGT. Alfaro-De la Torre et al. (2000) gjennomførte et studie hvor resultatene tilsa at DGT-målinger kan overestimere den labile metallfraksjonen i løsninger ved lav ionestyrke. Spesielt vil det gjelde løsninger som inneholder veldig lave konsentrasjoner av store kationer (konsentrasjon <  $2x10^{-4}$  M). Det vil etableres

en bratt negativ konsentrasjonsgradient av Na<sup>+</sup>-ioner fra gelen over i diffusjonslaget. For å opprettholde elektronøytralitet, vil det kompensere ved en bratt konsentrasjonsgradient av kationer inn mot Chelex-gelen. Dette medfører til overestimering av de labile konsentrasjonene (Alfaro-De la Torre et al., 2000). Inernational Network for Acid Prevention (2002) observerte høyere konsentrasjoner av Cd og Ni som bekrefter dette.

Warnken et al. (2005) gjennomførte et studie som ga kvantitative og reproduserbare resultater med DGT i løsninger med lav ionestyrke (0,1 mM). Det er gjennomført flere studier som tester effekten av ionestyrke, men det er delte meninger om hva ionestyrken har å si for kapasiteten av DGT. Peters et al. (2003) undersøkte effekten ved lav ionestyrke, og studie ga resultater som tilsa at løsninger med konsentrasjoner av Ca > 0,1 mM ga god presisjon. Dette var også det Zhang og Davison (1999) kom fram til i sine studier. Ved lave konsentrasjoner, blir både presisjon og nøyaktighet i DGT-målingene redusert. Det er kommet fram til at DGT fungerer bra for metallene Ca, Cd, Ci, Cr (III), Cu, Mg, Ni, Pb og Zn, dersom ionestyrken er over 0,1 mM (Peters et al., 2003).

Ionestyrken i en løsning avhenger av aktiviteten til ionene. Debye–Hückel teorien beskriver forholdet mellom ioneaktivitet og konsentrasjon ved en midlere aktivitetskoeffisienten,  $\gamma_{\pm}$ . Likning 11 beskriver forholdet mellom aktivitetskoeffisienten og ionestyrken, og den er gitt ved

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_{+}z_{-}|^{1/2}$$
(11)

hvor A er en konstant som er 0,509 i vann ved 25 °C,  $z_J$  er antall ladninger til ioner, og I er ionestyrken (Atkins og Paula, 2013).

Temperatursvingninger i løpet av forsøkstiden, eller som følge av feil ved målinger, vil kunne føre til variasjoner i diffusjonskoeffisienten (Zhang og Davison, 1995). En temperaturfeil på 0,2-0,3 °C, vil kunne gi en feil på  $\pm 1\%$  i diffusjonskoeffisienten. Kompleksering med enkle, organiske ligander som DGA og NTA, senker diffusjonskoeffisienten av spormetaller i visse typer gel med 20-30 %, mens

kompleksering med fulvo- og humussyrer senker den betraktelig mer (Scally et al., 2006).

#### 4.5.5.2 Elueringsfaktor

Nøyaktigheten i DGT-målinger avhenger av effektiviteten i elueringen, som er definert som forholdet mellom gjenvunnet masse av metall og adsorbert (Li et al., 2005). Elueringsfaktoren har betydning for beregningen av konsentrasjoner, og Munksgaard og Parry (2003) rapporterte høyere elueringsfaktorer (0,92- 0,95) enn hva som er gitt (0,8) fra arbeidet til Zhang og Davison (1995). En forskjell på 5 % er også funnet av Warnken et al. (2006). Verdier på 0,85  $\pm$  2,3 er funnet for Co, Ni, Cu, Cd og Pb. Dersom det brukes en elueringsfaktor som er lavere enn den faktiske elueringsfaktoren (fe), vil det føre til overestimering i konsentrasjonsberegningene (Dahlqvist et al., 2002).

Feil i antagelser som blant annet at det effektive prøveoppsamlingsvinduet er antatt å være 20 % større enn hva som faktisk benyttes i beregningen, bidrar også til overestimering i beregninger av konsentrasjon (Warnken et al., 2006). Mettelse av komplekseringskapasitet hos harpiks er nødvendig å ta med i betraktning. Den vil enkelt kunne prøves ut ved å ta hensyn til temperatur og tykkelse av diffusjonslaget når en bestemmer passende prøvetakingstid (Inernational Network for Acid Prevention, 2002). I tillegg vil også DGT være ineffektiv for noen metaller som eksisterer som oxyanioner i løsninger (As, Mo, Se, Sb), og vil muligens ikke adsorberes i bindingsreagenset (Inernational Network for Acid Prevention, 2002). Gjenbruk av DGT-enheten har også vist seg å medføre svakheter. Plastkappen som benyttes i DGT, er laget slik at den har et svakt punkt, som kan føre til at den ødelegges når den skal åpnes etter bruk. Sprekker medført fra det svake punktet kan medføre lekkasje, og andre specier kan diffundere gjennom og binde seg til harpiksen. Dette vil kunne medføre overestimering i konsentrasjonsberegningene (Munksgaard og Parry, 2003).

## 4.6 Bruksområder for DGT

DGT kan brukes til kvantitative målinger i både ferskvann og saltvann, men også i sedimenter og jord (Hooda et al., 1999). Prøvetakeren brukes da til å måle konsentrasjoner i porevann og remobiliseringsflukser (utlekking) av spormetaller (Harper et al., 1998). Fluksen kan relateres til biotilgjengelighet av metaller og strømninger inn i planten, som er avhengig av både konsentrasjoner og transporthastigheten i jorda (Hooda et al., 1999). Denne oppgaven omhandler bruk av DGT i vann, så teorien for bruk av DGT i jord og sedimenter blir ikke beskrevet.

# 5. Analytisk metode og statistisk analyse

### **5.1 ICP-MS**

ICP-MS, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", er en analytisk teknikk som brukes til å bestemme konsentrasjoner av elementer. Teknikken ble introdusert i 1980-årene, og er en av de beste teknikkene til spor-og elementanalyse. På grunn av god følsomhet og kapasitet for sjeldne jordmetaller, ble den tidlig brukt i geokjemi (Jenner et al., 1990). ICP-MS har flere fordeler, teknikken er rask, og det er mulig å analysere enkle og komplekse matrikser på grunn av den høye temperaturen i plasmaet. Teknikken har lav deteksjonsgrensen for de fleste elementer (ppb), og kan analysere over 70 grunnstoffer på en gang i løpet av få minutter. Det er også mulig å få informasjon om isotopfordelingen (Douglas A. Skoog, 2004, Wolf, 2005).

### 5.2 Prinsippet bak ICP-MS

ICP-MS kombinerer en høytemperatur ICP kilde med et massespektrometer. Plasmaet består av argonatomer, og temperaturen er typisk 6000-10000 °K. Prøven introduseres i ICP plasmaet som en aerosol, og elementene i aerosolen går over til en atomisk gass og ioniseres. Ionene som dannes er typisk positivt ladet. Det kan oppstå problemer når ionene skal ekstraheres fra plasmaet. Forskjellen i trykk ved ICP kilden (atmosfærisk trykk) og området hvor massespektrometeret befinner seg ( $<10^{-6}$  torr), kan føre til at grensesnittet mellom disse er kritisk i forhold til å sikre at stor nok del av ionene transporteres til massespektrometeret. Transporten av ionene skjer gjennom et område i vakuum som er konstruert av to grensekjegler, også her kan det oppstå problemer med tilstopping hvis det er mye oppløst stoff i prøven (Wolf, 2005). Det vanligste massespektrometeret er kvadrupol massefilter, det består av 4 stenger av rustfritt stål. Det påsettes alternerende AC-DC-spenning, og det vil da fungerer som et sekvensielt filter, som kun tillater ioner med et bestemt masse-ladningsforhold (m/z) å passere gjennom detektoren. I massespektrometeret fjernes ionene fra plasmaet ved hjelp av et pumpeutvinningssystem, og det dannes en ionestråle som fokuseres inn i detektoren. Oppløsningen av massespektrometeret er definert fra likning 12;

$$R = \frac{m}{\Delta m} \tag{12}$$

hvor m er den nominelle massen og  $\Delta m$  er masseforskjellen som kun kan løses (Douglas A. Skoog, 2004, Wolf, 2005).

Ionene som treffer detektoren overføres til et elektrisk målbart signal, som kan relateres til antall atomer av et spesifikt element i prøven. En vanlig detektor er elektronmultiplikator som er kjegleformet slik at ionene skal treffe på innsiden av kjeglen og generere elektroner (Mikkelsen, 2011). Figur 5 gir en oversikt over analyseprosessen med ICP-MS.



Figur 5. Skjematisk skisse over ICP-MS instrument (Wolf, 2005).

#### 5.3 Følsomhet og potensielle feil i ICP-MS-målinger

Følsomheten i ICP-MS vil variere med teknikken for prøveintroduksjonen, fordi ulike teknikker gir forskjell i mengde prøve som når inn i plasmaet i ICP. Følsomheten vil avhenge av prøvematriksen, og graden av ioniseringen i plasmaet påvirkes. Det vil kunne dannes specier som interferer med analytten. ICP-MS har en oppløsning mellom 0,7-1,0 amu, og i enkelte tilfeller er ikke dette tilstrekkelig for å separere overlappende molekylære eller isobare interferenser (Wolf, 2005). Interferenser i ICP-MS er klassifisert som spektroskopiske interferenser og matrikseffekter. De mest kjente spektroskopiske interferensene er oksider eller hydroksider av elementer, og er elementer som har isotoper eller samme masse. Slike interferenser kan reduseres ved bruk av høy oppløsning på massespektrometeret, eller ved å benytte en prøveintroduksjonsteknikk som generere en tørr aerosol eller en gass. Matrikseffekter kan oppstå fra flere kilder i ICP-MS, som i selve plasmaet, grenseområdet eller i massespektrometeret. Matrikseffekter blir synlige ved kontaminantkonsentrasjoner større enn 500-1000 µg/ml. Slike effekter resulterer i redusert analyttsignal, men kan forhindres eller reduseres ved å fortynne prøven, forandre introduksjonsprosedyren, eller separere de interfererende speciene (Beauchemin, 2002, Douglas A. Skoog, 2004).

Oppløsningen i et kvadrupol massespektrometer er ofte ikke optimal til å separere overlappende interferenser, og det har blitt vanlig å i bruk et HR-ICP-MS instrument (høyoppløselig) eller magnetisk sektor massespektrometer (Douglas A. Skoog, 2004). I et HR-ICP-MS instrument, brukes det både en magnetisk sektor og en elektrisk sektor til å separere og fokusere ionene, og kalles et dobbelt-fokuserende høyoppløselig instrument. Den elektriske sektoren er spredende kun med hensyn til ione-energi, mens den magnetiske sektoren også er spredende med hensyn til masse. HR-ICP-MS instrumenter er tregere en vanlig kvadrupol ICP-MS, det er dyrere og økningen i optisk oppløsningsevne vil kunne føre til en reduksjon i signalintensitet, som vil begrense deteksjonsmuligheter (Wolf, 2005).

32

#### 5.4 Statistisk analyse

Ett sett med prøveresultater fra en analyse vil kun representere en liten del av en uendelig mengde resultater. Standardavviket for et prøvesett kan defineres som

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$
(13)

DGT-konsentrasjonene kan kontrolleres ved å benytte statiske metode for å finne ut om en prøve kan være en outlier. En outlier er en prøve som skiller seg signifikant ut fra resten av et fordelt datasett. Men dersom prøveantall er lite (< 50), bør man være forsiktig med å fjerne en outlier fra datasettet. T-test er en metode som kan brukes. Man beregner en verdi som sammenliknes mot en tabellverdi. Tabelleverdiene er gitt i vedlegg 8. Dersom T<sub>n</sub> > tabellverdien, er det mulig at T<sub>n</sub> kan karakteriseres som en outlier. Tabellverdien er avhengig av hvilket konfidensintervall en befinner seg innenfor. Beregning av verdi i t-test er definert som

$$T_n = \frac{\left|x_q - \bar{x}\right|}{s} \tag{14}$$

hvor s er standardavviket for hele datasettet inkludert outlier, x er gjennomsnittsverdien av datasettet inkludert outlier og  $x_q$  er verdien man ønsker å undersøke (Douglas A. Skoog, 2004).

## 6. Registrerte parametere

I denne oppgaven er det gjort forsøk hvor standardparameterne pH, ledningsevne og turbiditet er registrert. Ledningsevne er brukt som et indirekte mål på ionestyrke, og det er derfor valgt skrive om teorien bak ledningsevne. pH og turbiditet blir kun omtalt som registrerte parameter, og teorien bak blir ikke beskrevet.

#### 6.1 Ledningsevne

Ledningsevnemålinger er mye brukt, og benyttes gjerne i kontroll av parameterer for vannkvalitet. Målingene er brukt for å beregne salinitet, ionestyrke, konsentrasjon, og totalt oppløst fast stoff (Radiometer Analytical SAS, 2004). Høy pålitelighet, sensitivitet og relativt lave kostnader på instrumentet, gjør det til en potensiell parameter i et hvert overvåkingsprogram (Radiometer Analytical SAS, 2004).

#### 6.1.1 Hva er ledningsevne?

Elektrisitet er "flyt" av elektroner. Dette indikerer at ioner i en løsning vil kunne lede strøm. Ledningsevne eller konduktivitet er muligheten en løsning har til å lede elektrisk strøm. Elektrisk ledningsevne ( $\kappa$ ) av en løsning kan måles eksakt med et konduktivitetsmeter og en sonde ved bruk av likning 15;

$$\kappa = G \cdot K \left(\frac{S}{cm}\right) \tag{15}$$

hvor  $\kappa$  er ledningsevnen (s/cm), G er konduktans S, hvor G= 1/R og R er resistansen av løsningen beregnet med Ohms lov, og K er forholdet av avstanden mellom elektroden til området av elektroden (celle konstant) (Radiometer Analytical SAS, 2004).

Ledningsevnemålinger er avhengig av ionene til stede i løsningen, deres konsentrasjon, mobilitet og temperatur av løsningen. Strømstyrken som oppnås er proporsjonal med antall ioner i løsningen, og er dermed en indikasjon på konsentrasjonen av ioner i løsningen. Ledningsevne referer typisk til målinger ved 25°C, og det er antatt at ledningsevnene øker med 1-3% per °C. Dersom temperatur øker, øker også ledningsevnen av løsningen (Radiometer Analytical SAS, 2004, R. Blaine McCleskey, 2012).

I denne oppgaven er ledningsevne brukt til å indikere økt mengde løst salt, og en indirekte måte å grovt angi ionestyrken. Pintro og Inoue (1999), Polemio et al. (1980), og Ponnamperuma et al. (1966) er blant noen av de som har studert korrelasjonen mellom elektrisk ledningsevne og ionestyrke. Det er et relativt lineært forhold mellom elektrisk ledningsevne  $\kappa$  og ionestyrke I. En økning i oppløst salt (konsentrasjon av salt), resulterer i økt elektrisk ledningsevne til løsningen, og dermed økt ionestyrke. Det er ofte lettere å måle elektrisk ledningsevne, som gjøres med et konduktivitetsmeter, enn å beregne ionestyrken av en løsning som ofte har et ukjent innhold. Korrelasjonen mellom disse to parameteren benyttes derfor ofte når man ønsker å finne ionestyrke i en løsning.

# 7. Metode

Metodedelen er inndelt i underkapitlene preparering og prøvetaking. Prøvetakingen er gjennomført på laboratoriet for Institutt for Kjemi og avløpslaboratoriet hos Institutt for Vann- og Miljøteknikk ved NTNU.

# 7.1 Preparering

## 7.1.1 Preparering av DGT

Ved tillaging av DGT, ble alt av utstyr vasket med destillert vann, og deretter Milli-Q-vann (MQ-vann). For uttørkingsforsøkene ble alt av utstyret syrevasket med salpetersyre, HNO<sub>3</sub>. Utstyret stod med syrevask i to dager, før det videre ble skylt med destillert vann og MQ-vann. Tabell 1 gir oversikt over utstyret som ble benyttet.

	Туре	Egenskaper	Leverandør
Ionebyttergel	R-GDC	0,4 mm tykk	DGT Research
	Chelex Gel Disk	2,5 cm i diameter	LTD
Diffusjonsgel	R-GDD	0,8 mm tykk	DGT Research
	Diffusive agarose	2,5 cm i diameter	LTD
	polyacrylamid (APA) Gel		
	Disk		
Filter	Cellulose nitrat filter	0,45 μm i	Pall Corporation
		porestørrelse	
		0,12 mm tykk	
		2,5 cm i diameter	
DGT plaststempel	Polyetylen	25 mm i diameter	DGT Research
og plastkappe		2,0 cm vindu	LTD.
Prøverør	Centrifuge Tubes	15 ml	VWR
	Polypropylen	Ultra high	
		performance	
Sprøyte	NORM-JECT® Luer	10 ml (12 ml)	HSW (Henke
	Stempel: Polyetylen	Latexfri, pyrogenfri	Sass Wolf)
	Sylinder: Polypropylen	og ikke giftig	
MQ-vann	Millipak® 40	18 MΩ-cm	Millipore
		0,22 μm filter	
Konsentrert	Ultra pure	Destillert med	Milestone
salpetersyre (HNO <sub>3</sub> )		Milesone SubPur	
		enhet	

Tabell 1. Oversikt over utstyret som ble benyttet i preparering og prøvetaking med DGT.

Preparering og etterbehandling av DGT ble gjort i LAF benk (Laminar Air Flow). Plaststempelet og plastkappen ble igjen skylt med MQ-vann, før tre ferdigkuttede lag ble plassert på stempelet. Chelex gel ble lagt på stempelet med den ruglete siden opp, deretter en diffusjonsgel og et filter som var fuktet med noe dråper MQ-vann. Til slutt ble kappen plassert over stempelet, slik at filteret var synlig, se figur 6. Prøveenhetene ble lagt i zip-poser med en gang det var ferdiglaget. Posene inneholdt noen dråper natriumnitrat (NaNO<sub>3</sub>, 0,03 M), og ble lukket slik at de inneholdt minst mulig luft. Posene med DGT ble plassert i kjøleskap (4 °C) frem til de skulle benyttes i forsøk.



Figur 6. Tillaging av DGT. Foto: Tone Hosking

Prepareringen av DGTer var lik for alle forsøkene som ble gjort i denne oppgaven, med unntak av forsøket som testet effekten av nedslammet filter. Filter som var benyttet i avløpsvann, ble brukt videre i rene løsninger i nye DGT.

## 7.1.2 Preparering av DGT til ICP-MS

Etter prøvetakingen ble plastkappen jekket av, Chelex- gel ble separert fra diffusjonslaget og filteret, og lagt i prøverør (10 ml). Det ble tilsatt salpetersyre (HNO<sub>3</sub>, 1M, 1 ml) til hele Chelex gel var dekket. Røret stod kjølig i et døgn, og deretter ble Chelex gel og salpetersyre (HNO<sub>3</sub>) separert. De eluerte metallionene ble fortynnet 1:10 med MQ-vann i et nytt prøverør, og deretter veid. Prøven ble sendt til ICP-MS-analyse.

## 7.1.3 Manuelle prøver (vannprøver)

Til manuelle prøver er det brukt en plastsprøyte, filter og prøverør. Sprøyten og prøverøret ble først skylt med prøveløsningen, før sprøyten deretter på nytt ble fylt med prøveløsning (20 ml). Prøverøret ble skylt med filtrert prøveløsning fra sprøyten (10 ml), og det resterende (10 ml) ble filtrert på prøverøret og tilsatt konsentrert HNO<sub>3</sub> (3 dråper). Prøvene ble sendt til ICP-MS-analyse

# 7.2 Prøvetaking

## 7.2.1 Uttørkingsforsøk 1

Det ble brukt fem DGT i en ren løsning av MQ-vann (2 L), natriumnitrat (NaNO<sub>3</sub>, 0,05M), og fire metallstandarder kobber (Cu, 20  $\mu$ g/l), sink (Zn, 20  $\mu$ g/l), kadmium (Cd, 20  $\mu$ g/l), og bly (Pb, 20  $\mu$ g/l). Løsningen stod under omrøring i ett døgn, med en plastfilm over prøveoppsettet. Prøven er nummerert P1- P5 videre i oppgaven.

DGTene ble hentet opp fra løsningen etter ett døgn, og lå henholdsvis 10 minutter, 30 minutter, 1 time, 2 timer og 5 timer på benken, før de ble behandlet som beskrevet i avsnitt 7.1.2. Det ble brukt én DGT til hver tørketid. Figur 7 viser DGT i prøveløsningene.



Figur 7. Bildene viser prøveoppsett med DGT på laboratoriet. Foto: Tone Hosking

## 7.2.2 Uttørkingsforsøk 2

Det er brukt rene løsninger av MQ-vann (2 L), NaNO<sub>3</sub> (0,05 M), metallstandardene Cu (20  $\mu$ g/l), Zn (20  $\mu$ g/l), Cd (20  $\mu$ g/l) og Pb (20  $\mu$ g/l). Hver prøveløsning hadde fire DGT (paralleller), som ble eksponert for luft i løpet av forsøkstiden. En oversikt over prøveløsningen og eksponeringstiden i luft for DGT er gitt i tabell 2. Det ble brukt fire DGT til hver eksponeringstid utenfor karet.

Prøveoppsettet ble dekket med plast. Forsøket stod under omrøring i ett døgn, og prøvetakerene ble deretter behandlet som beskrevet i avsnitt 7.1.2. Prøvene er nummerert P6-P21 videre i oppgaven.

Tabell 2. Oversikt over	uttorkingstorsøk 2.
	Eksponeringstid luft (minx2)
Løsning 1 (referanse)	0
Løsning 2	10
Løsning 3	60
Løsning 4	120

Tabell 2. Oversikt over uttørkingsforsøk 2.

## 7.2.3. DGT i løsninger med ulik turbiditet

Det ble brukt rene løsninger av MQ-vann (2 L), NaNO<sub>3</sub> (0,05 M), metallstandarden Zn (20  $\mu$ g/l) og ulik mengde partikulært materiale. Det partikulære materiale var sedimenter fra Trondheimsfjorden. I hver prøveløsning ble det brukt tre DGT. En oversikt over mengde partikulært materiale i hver løsning er gitt i tabell 3.

Løsningene stod under omrøring (1 time) før DGTene ble tatt i bruk. Prøveoppsettet ble dekket med plast slik som vist i figur 8. Det ble målt turbiditet både ved start og slutt av forsøket, og tatt manuelle prøver ved slutten av forsøkstiden ett ett døgn. Det ble også målt ledningsevne. DGTene ble hentet opp og skylt med MQ-vann før de ble behandlet slik som i avsnitt 7.1.2. Prøvene av DGT har nummer P22-P33, og de manuelle prøvene har nummer P34 -P37 videre i oppgaven.



Figur 8. Bildene viser oppsett av DGT i partikulært material. Foto: Tone Hosking

Tabell 3	Mengden	av partikulært	materiale	tilsatt i	prøveløsningene
raben J.	wichguen	av partikulært	materiale	unsau i	proverosningene.

Løsning	1	2	3	4
Partikulært materiale (gram)	0,20	2,0	4,0	20

## 7.2.4 DGT i avløpsvann

Forsøket ble gjennomført i en periode på 12 dager, med 29 DGT. Eksperimentet ble gjennomført på avløpslaboratoriet hos IVM ved NTNU. Prøveoppsettet ble fylt med avløpsvann og stod under omrøring (1 time) før DGT ble tatt i bruk. DGTene ble plassert slik at vinduet i prøvetakeren var vendt mot vannstrømmen i karet. Det ble tatt en manuell prøve ved forsøkets start, og en hver gang det ble hentet opp DGT. Det ble målt temperatur, turbiditet og ledningsevne for hver gang prøvetakere ble hentet opp fra karet. DGT ble hentet opp i tilfeldig rekkefølge, og det er gitt en oversikt over dagene (eksponeringstiden) av prøvetakerene i tabell 4. Prøvene fra avløpslaboratoriet ble kalt A1 (P39-P43), A2 (P45-P49), A3 (P51-P55), A4 (P57-P61), A5 (P63-P67) og A6 (P69-P72). Det ble hentet opp fem DGT per prøvetakingsdag og fire DGT på siste prøvetakingsdag.

	Tabell 4.	Eksponer	ingstid for	DGT i	avlø	psvann
--	-----------	----------	-------------	-------	------	--------

Prøvetakere	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Dag	2	3	4	6	8	12

Figur 9 viser hvordan DGT var plassert i prøveoppsettet på avløpslaboratoriet og figur 10 viser prøveoppsettet med og uten avløpsvann. Prøveoppsettet var av størrelsen LxBxH = 66cm x 20 cm x 30cm, og ved full vannføring var dybde av vannet 20 cm.



Figur 9. Bildene viser hvordan DGT-enhetene var plassert i karet under forsøket med parametermåler i karet. Foto: Tone Muthanna



Figur 10. Bildene viser oppsettet på avløpslaboratoriet. Foto: Tone Muthanna

Etter at DGT-enhetene ble tatt opp fra avløpsvannet, ble noe av etterbehandlingen gjennomført på avløpslaboratoriet. Chelex gel ble lagt i prøverør og fraktet til laboratoriet hvor etterbehandlingen var slik som beskrevet i avsnitt 7.1.2. Filtrene fra tre DGTer som ble hentet opp fra avløpsvannet, ble lagt i plastesker og brukt videre i nytt forsøk med rene prøveløsninger, beskrevet i avsnitt 7.2.5.

## 7.2.5 Gjenbruk av filter fra avløpsvann

Filter fra tre DGTer i avløpsvann ble brukt videre i nye DGTer i rene løsninger av MQ-vann (2 L), NaNO<sub>3</sub> (0,05 M), og metallstandardene Cu (20  $\mu$ g/l), Zn (20  $\mu$ g/l), Cd (20  $\mu$ g/l) og Pb (20  $\mu$ g/l). Prøvetakere (paralleller) i samme prøveløsning hadde filter med lik eksponeringstid i avløpsvann (paralleller av DGT i avløpsvann). Det ble brukt tre DGT for i hver prøveløsning.

En prøveløsning utgjør ett forsøk. Et forsøk ble satt i gang den dagen dag filter dra DGT i avløpsvann ble hentet opp. Etter endt eksponeringstid på laboratoriet i rene prøveløsninger, ble DGTene behandlet slik som beskrevet i avsnitt 7.1.2. Løsningene stod under omrøring i hele forsøkstiden, og det ble tatt en manuell prøve og målt temperatur ved slutten av hvert forsøk. Prøvene har nummer P74-P97 (inkludert manuelle prøver) videre i oppgaven.

# 8. Resultater og diskusjon

Resultatene fra hvert eksperiment presenteres hver for seg med påfølgende diskusjon. Til slutt diskuteres prøvetakingsmetoden med DGT generelt.

## 8.1 Uttørkingsforsøk

## 8.1.1 Resultater fra uttørkingsforsøk 1

Uttørkingsforsøk 1 var gjennomført i en ren løsning av NaNO<sub>3</sub> (0,05 M), med 20 µg/l av hver av metallstandardene Zn, Pb, Cd og Cu. Det ble brukt fem DGT, hvor hver DGT hadde ulik tørketid i luft etter endt eksponeringstid i prøveløsningen. Figur 11-14 viser konsentrasjoner fra DGT-målinger av de fire metallene. Den horisontale aksen presenterer tørketiden av DGT etter endt eksponeringstid i løsningen.

Konsentrasjonene viser ingen spesielle trender, men er ganske stabile. Det observeres generelt en tilnærmet gjennomsnittskonsentrasjon på  $(24 \pm 1) \mu g/l$  hos Zn og  $(13 \pm 0,5) \mu g/l$  hos Pb. Cd og Cu har tilnærmede gjennomsnittskonsentrasjoner på henholdsvis  $(14, 4 \pm 0,6) \mu g/l$  og  $(15 \pm 0,5) \mu g/l$ . Variasjoner i konsentrasjonene gir små utslag.



Figur 11. Zn-konsentrasjoner ( $\mu g/l$ ) fra DGT i ren løsning av NaNO<sub>3</sub> (0,05M) med metallstandardene Zn, Pb, Cd og Cu ( 20  $\mu g/l$ ). Én parallell av DGT per måling.



Figur 12. Pb-konsentrasjoner ( $\mu g/l$ ) fra DGT i ren løsning av NaNO<sub>3</sub> (0,05M) med metallstandardene Zn, Pb, Cd og Cu ( 20  $\mu g/l$ ). Én parallell av DGT per måling.



Figur 13. Cd-konsentrasjoner ( $\mu g/l$ ) fra DGT i ren løsning av NaNO<sub>3</sub> (0,05M) med metallstandardene Zn, Pb, Cd og Cu ( 20  $\mu g/l$ ). Én DGT per måling.



Figur 14. Cu-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT i ren løsning av NaNO<sub>3</sub> (0,05M) med metallstandardene Zn, Pb, Cd og Cu ( 20  $\mu$ g/l). Én parallell av DGT per måling.

### 8.1.2 Resultater fra uttørkingsforsøk 2

Uttørkingsforsøk 2 var gjennomført på laboratoriet, samtidig som uttørkingsforsøk 1. Det er brukt tilsvarende rene løsninger med NaNO<sub>3</sub> (0,05 M) og metallstandardene Zn, Pb, Cd og Cu (20 µg/l). Fire prøveløsninger med fire DGT hver, og en unik eksponeringstid i luft for DGT som befant seg i samme prøveløsning. DGT uten eksponeringstid i luft, omtales som referansekonsentrasjoner. Figur 15-18 viser metallkonsentrasjoner fra DGT-målingene. Den horisontale aksen representerer den totale eksponeringstiden av prøvetakere utenfor prøveløsningen, da DGT ble hentet ut av løsningene to ganger i løpet av forsøkstiden. De markerte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner fra fire paralleller. Standardavvikene for paralleller er markert i grafen, og verdier er gitt i vedlegg 5.

Konsentrasjonene er stabile, og det observeres en tilnærmet gjennomsnittskonsentrasjon fra de fire eksponeringstidene på (19,8± 2) µg/l hos Zn og (13,8± 1) µg/l hos Pb. Cd og Cu har gjennomsnittskonsentrasjonerpå henholdsvis (13,9±3) µg/l og (13,7±2) µg/l.

Zn er metallet som viser de høyeste konsentrasjonene, og ligger nært den tilsatte konsentrasjonen på 20 µg/l. Konsentrasjonen av Zn avtar svakt for DGT som har en lengre eksponeringstiden utenfor løsningen. Metallene Pb, Cd og Cu viser små variasjoner i konsentrasjonene, og avviker ikke spesielt referansekonsentrasjonene.



Figur 15. Zn-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT med forskjellig eksponeringstid i luft. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av parallellene.



Figur 16. Pb-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT med forskjellig eksponeringstid i luft. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av parallellene.



Figur 17. Cd-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT med forskjellig eksponeringstid i luft. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av parallellene.



Figur 18. Cu-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT med forskjellig eksponeringstid i luft. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av parallellene.

## 8.1.3 Diskusjon

Uttørkingsforsøkene er gjennomført for å undersøke om en eventuell tørke av DGT kan ha innvirkning for akkumuleringen. Forsøk 1 og 2 diskuteres parallelt og med hensyn til resultatene som er presentert i avsnitt 8.1.1 og 8.1.2. Det er en felles diskusjon av forsøkene om mulige kilder til kontaminering og kilder til feil i konsentrasjonsbergningene.

Variasjoner i konsentrasjonene er små for uttørkingsforsøkene, og antagelig innefor en akseptabel RSD på 10%. I resultater fra DGT-målinger må en ta høyde for avvik av denne størrelsen (DGT Reasearch Ltd, udatert). Dette vil ligge til grunn når resultatene fra alle forsøkene i denne oppgaven diskuteres.

## Kontamineringskilder

Høyere konsetrasjoner av Zn, enn hva som faktisk er tilsatt, kan skyldes at Zn er et typisk kontamineringsmetall. Mest sannsynlig oppfører Zn seg som de andre metallene, men i tillegg er det kontamineringer av Zn som gir høyere konsentrasjoner enn 11- 15  $\mu$ g/l, som observeres hos de andre metallene. Høyere konsentrasjoner kan forårsakes av kontamineringer fra flere kilder:

- I prepareringsfasen og etterbehandlingen til ICP-MS, både når DGT åpnes og bearbeides, vil urent utstyr kunne forårsake kontaminering. Alt av utstyret var syrevasket, men urenheter i syren vil kunne forekomme. Dette vil først og fremst påvirke konsentrasjoner som er svært lave. DGTene ble randomisert før forsøkene ble satt i gang, slik at eventuelle følgefeil fra prøvetakere skulle minimeres.
- Kontamineringer kan komme fra MQ-vannet som ble brukt i prøveløsningene, eller kontamineringer fra lufta på laboratoriet. Hansker benyttet av personell var i kontakt med prøveløsningene da prøvetakerene ble plassert i. Flere av prøvetakerene løsnet fra festet i karet, og ble liggende kortere perioder i overflaten av prøveløsningen. Slike tilfeller vil kunne medføre at Chelex tørker ut, eller eventuelt at det oppstår avvik i den reelle eksponeringstiden i forhold til den som brukes i beregningene. Dette vil omtales seinere i

diskusjonen. En plastfilm som hadde som hensikt å beskytte prøveløsningen for ytre kontamineringer, kan i seg selv ha medført kontamineringer til vannet, da den flere ganger kom i kontakt med overflaten av prøveløsningen.

• Saltet, NaNO<sub>3</sub>, kan antas å inneholde kontaminanter som forårsaker høyere konsentrasjoner enn hva som er tilfelle i prøveløsningene.

DGTene lå på benkeplaten i laboratoriet for å tørke. Når prøvetakeren transporteres tilbake til prøveløsningen vil den kunne føre med seg kontaminanter. Dersom dette har vært tilfelle, vil det også kunne forårsake høyere konsentrasjoner for DGT som hadde en eksponeringstid utenfor karet. Desto lengre tid utenfor prøveløsningen, vil kunne gi økt kontamineringsmulighet fra støv i lufta. Det er vanskelig å korrigere for feil som er gjort tidlig i forsøket, spesielt ved feil i prøvetakingen. Feilen vil kunne forplante seg videre i analysen og innvirke på resultatet (Gorecki og Namieśnik, 2002).

Pipetten som var brukt til å pipettere ut volum og konsentrasjoner av standardløsninger til en endelig konsentrasjon på 20  $\mu$ g/l, kan være ukalibrert. Dette kan ha medført et fort stort eller lite volum av metallene som var tilsatt i løsningene. Mest sannsynlig var volumet for lite, og de høye konsentrasjonene av Zn kan skyldes kontamineringer.

## Feilkilder i konsentrasjonsbergningene

Uttørkingsforsøkene er gjennomført i stabile systemer, og en venter ikke store endringer i konsentrasjoner, temperatur eller ionestyrke. Det var konstant omrøring i systemet, slik at prøveløsningen var minst mulig stillestående. Små avvik i avlesninger av parametere vil likevel kunne forekomme, og føre til en overestimering/underestimering av konsentrasjoner.

Elueringsfaktoren vil være en mulig kilde til uovernsstemmelser i konsentrasjonene. Dersom det benyttes høyere eller lavere eleueringsfaktor av hva som er tilfellet for metallet, vil det kunne medføre feil i bergningen av akkumulert masse og påvikre diffusjonskoeffisienten (DGT Reasearch Ltd, udatert, Inernational Network for Acid Prevention, 2002). Ved bruk av en lavere elueringsfaktor enn hva som er tilfelle, vil det kunne føre til en overestimering av konsentrasjonene, mens konsentrasjoner underestimeres dersom det benyttes en elueringsfator som er større enn reelle (Dahlqvist et al., 2002).

Strømningshastigheten i løsningen er også en faktor som kan være av betydning for resultatene. For et tilstrekkelige forhold til akkumulering, som påvikres av blandingsforholden og strømninger, var dette kun vurdert ut fra øyemål (Gimpel et al., 2001). Dersom det har vært en for svak omrøring, vil det kunne gi en økt tykkelse av DBL. Et tykkere ytre diffusjonslag vil medføre en mindre akkumulering og lavere konsentrasjoner enn hva som er reelt (Warnken et al., 2006). Generelt antas det en neglisjerbarstørrelse av DBL, og likning 6 fra teorien benyttes for å beregne metallkonsentrasjoner. Dersom det viser seg at DBL ikke er av en neglisjerbar tykkelse, bør det korrigeres for i utregningen ved bruk av likning 7. En korreksjon for størrelsen av DBL er ikke gjort i denne oppgaven. (DGT Reasearch Ltd, udatert). De nevnte forholden vil kunne føre til feilestimeringer av konsentrasjonene.

Flere usikkerheter vil foreligge i eksponeringstiden av DGT i prøveløsningene. Opprettelse av konsentrasjonsgradient krever en viss tid, noe som er avhengig av selve diffusjonen av speciene og om de kan adsorberes/bindes til filteret eller i diffusjonlaget. Særlig dersom Cu og Pb er tilstede, vises det til at forsøkstiden ikke bør være mindre enn 24 timer, noe som er tilfelle i uttørkingsforsøkene (Davison og Zhang, 2012). Tid er en parameter som inngår i konsentrasjonsberegningene, og en eksponeringstid som ikke er korrekt fører til feilestimering (DGT Reasearch Ltd, udatert). For uttørkingsforsøk 2 var dette tilfelle. Eksponeringstiden i prøveløsningen er under 24 timer, og i tillegg er DGTene tatt opp av prøveløsningen i løpet av forsøkstiden. Noen av DGTene var ute av prøveløsningen i 120 minutter (60 minutter x 2) (Davison og Zhang, 2012). Det vil foreligge avvik i målt tid og den reelle eksponeringstiden for flere av prøvetakerene.

Temperaturer som er benyttet i utregningen av konsentrasjoner for uttørkingsforsøkene, er kun fra antagelser. Det er antatt at både temperatur og pH, er parametere som er stabile i forsøkene gjennomført på laboratoriet hos IKJ. Det er derimot ikke gjort målinger som kan bekrefte at temperaturen er korrekt, og det vil foreligge usikkerheter i for diffusjonskoeffisienten. Dette fordi diffusjonskoeffisienten er en funksjon av temperaturen, og en temperaturfeil på kun 0,2-0,3 °C vil kunne gi utslag (Zhang og Davison, 1995, Scally et al., 2006). Dersom temperaturavlesningene er lavere enn den faktiske temperatur, vil det direkte kunne medføre en overestimering i konsentrasjonene. Motsatt vil en høyere temperatur gi en lavere konsentrasjon. Det henvises til teorikapittel, avsnitt 4.2, for likning 6 som viser forholdet av temperatur i konsentrasjonsbergeningene.

Diffusjonskoeffisientene inneholder også usikkerheter i forbindelse med ionestyrke av løsningene. Ionestyrken endres først og fremst dersom Chelexen tørker, og en økning i ionestyrke vil kunne være tilfelle. En uttørking kan ta lang tid, og først og fremst er det væsken på filteret som tørker. Når vann fordamper fra filteret, vil det kunne endre konsentrasjoner av metallspeciene. Når DGTene plasseres på nytt i prøveløsningen, må det etableres nye konsentrasjonsgradienter (Zhang og Davison, 1995). Det er antatt at betydelige endringer i ionestyrke ikke er tilfelle i forsøk gjennomført på laboratoriet.

Mest sannsynlig skyldes avvikene i konsentrasjoner fra DGT-målingene en ukalibrerte pipette og avvik i eksponeringstiden for DGT som har ligget tørr, slik at den reelle tiden av DGT prøveløsningene ikke stemmer overens med tiden som er benyttet i utregningene. De høye konsentrasjonene av Zn skyldes nok mest sannsynlig kontamineringer fra utstyret som er benyttet i prepareringen og etterbehandlingen.

## 8.2 DGT i løsninger med ulik turbiditet

## 8.2.1 Resultater

DGT i prøveløsninger med NaNO<sub>3</sub> (0,05M) og ulik turbiditet, var tilsatt Zn (20 µg/l) og leirmateriale fra Trondheimsfjorden. Figur 19-27 viser konsentrasjoner av metaller i fire prøveløsninger med forskjellig turbiditet. Blå graf er gjennomsnittskonsentrasjoner fra DGT (tre DGT per prøveløsning), mens rød graf viser konsentrasjoner fra manuelle prøver. Korrelasjonsfaktoren, R<sup>2</sup>, angir samvariasjonen mellom DGT-målinger og manuelle prøver. Turbiditeten er gjennomsnittsverdi fra målinger ved forsøkets start og slutt. Standardavvik for paralleller er markert i grafen.

Resultatene viser en generell trend med avtagende konsentrasjoner for økende turbiditet. I prøveløsninger med turbiditet høyere enn 50 NTU, observeres Zn med lavere konsentrasjoner enn hva som er tilsatt. Cd, Pb, Cr, Cu og Co viser svakt avtagende, og lave konsentrasjoner fra DGT-målinger og manuelle prøver. For hvert enkelt metall kan det observeres et tilnærmet lineært forhold mellom DGT og manuelle prøver, som en og kan se ut i fra en relativt høy korrelasjonsfaktor hos hvert metall, vist i tabell 5.

rusen s. Rentenasjonstanter menom B et og manden prove for nyer medan.										
Metall	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Ni	Mn	Со	Fe	
Korrelasjonsfaktor,										
$R^2$	0,993	0,556	0,836	0,793	0,441	0,671	0,996	≈1,00	0,770	

Tabell 5. Korrelasjonsfaktor mellom DGT og manuell prøve for hver metall.

De høyeste metallkonsentrasjonene observeres for Mn, Fe og Zn. Mnkonsentrasjonene er størst i prøveløsninger med høyest turbiditet (fra 189-440 NTU).



Figur 19. Viser Zn-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i løsninger med ulik turbiditet. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av parallellene.



Figur 20. Viser Cd-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i løsninger med ulik turbiditet. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av parallellene.



Figur 21. Viser Pb-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i løsninger med ulik turbiditet. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av parallellene.



Figur 22.Viser Cr-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i løsninger med ulik turbiditet. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av parallellene.



Figur 23.Viser Cu-konsentrasjoner ( $\mu g/l$ ) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i løsninger med ulik turbiditet. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av parallellene.



Figur 24.Viser Ni-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i løsninger med ulik turbiditet. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av parallellene.



Figur 25. Viser Mn-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i løsninger med ulik turbiditet. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av parallellene.



Figur 26. Viser Co-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i løsninger med ulik turbiditet. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av parallellene.



Figur 27. Viser Fe-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i løsninger med ulik turbiditet. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av parallellene.

#### 8.2.2 Diskusjon

Turbiditet beskriver klarheten i vannet, og er et mål for partikkelspredningen. Turbiditet øker med tilsatt partikkelmengde, forutsatt at den er flytende i vannet. Det er antatt at leirmaterialet i forsøket er lite løselig, og selv om det tilsettes mer av leirmateriale, vil ikke det medføre store endringer i metallkonsentrasjonene. Det er likevel en mulighet for at noe av det tilsatte leirmaterialet løste seg, og derav gir en økning i konsentrasjon for noen metaller. Dette kan kontrolleres ut fra de manuelle prøvene, som måler hvor mye av metallet som er løst. Det tilsatte leirmateriale vil omtales som partikulært materiale.

#### Adsorpsjon

I løsninger med mye partikulært materiale, er det større mulighet for at DGT slammes ned. Videre kan metallioner adsorberes på det partikulære materiale i løsningen. Nedslamming vil også kunne danne belegg/biofilm på overflaten av prøvetakeren, og hindre diffusjon av metallspecier inn til Chelex. Adsorpsjon på det partikulære materialet og/eller på biofilmen medfører at metallioner "fjernes" fra oppløst fase, og dermed ikke akkumulerer i DGT. Adsorpsjon av metallioner vil kunne resultere i en underestimering av konsentrasjonene. For metallkonsentrasjonene som avtar i løsninger med høyere turbiditet, er det mulig at adsorpsjon av metallspeciene er tilfelle (Pichette et al., 2007, Li et al., 2005).

Hos Zn er det tydelig at noe skjer med den løste fasen av metallet ved en høyere turbiditet i prøveløsningene. Det observeres en nedgang på 15 µg/l fra den tilsatte konsentrasjonen, noen som kan indikere at metallet "fjernes" fra løsningen, fordi det bindes til det partikulære materiale i prøveløsninger med høyere turbiditet.

Dersom DGT slammes til av det partikulære materiale, vil en kunne oppnå like forhold som når DGT benyttes i jord. Metallioner fra det partikulære materiale, eller metallioner adsorbert fra løsningen, vil kunne tas opp i DGT (DGT Reasearch Ltd, udatert, Gao et al., 2006). Ved tilslamming av DGT, er det likevekten mellom bundet/adsorbert og den labile fasen som muliggjør opptaket i DGT fra fast fase. Forbindelsen med høyest stabilitet, vil være den som forskyver likevekten. Dersom metallene i den partikulære fasen, eller de adsorbert metallionene er svært stabile, vil de ikke være tilgjengelige for akkumulasjon i DGT, noen som medføre at konsentrasjoner til labil fase går ned (Stumm og Morgan, 1996).

Lave konsentrasjoner i de manuelle, filtrerte prøvene, vil også kunne skyldes metallspecier som adsorberes på det partikulære materiale. Ved filtrering av de manuelle prøvene, vil den labile fasen bli liggende igjen sammen med det partikulære materialet i filtreringen.

Det er antatt at forholdet mellom organisk materiale og suspendert materiale vil innvirke på adsorpsjon av metaller, noe som vil føre til variasjon i metallkonsentrasjonene. Det partikulære materiale i eksperimentet er fra marine sedimenter. Det inneholder omtrent 20 % metaller, mens resten er organisk materiale. En økning i affinitet av faste fase for spormetaller når fast stoff inneholder stor fraksjon av organisk materiale, vil kunne forårsake adsorpsjonsegenskaper hos det partikulære materiale. Dette avhenger av egenskapene til det organiske materiale (Mouvet og Bourg, 1983, Allan et al., 2007)

For Zn observeres det konsentrasjoner som er høyere enn hva som er tilsatt. Disse konsentrasjonene observeres i løsninger med lav turbiditet. Det partikulære materiale er kilde for flere metaller, og kan tilføre løsningen en høyere konsentrasjon av metaller. Dersom det partikulære materiale kommer i kontakt med Chelexen når DGT åpnes og elueres, vil det og kunne resultere i en overestimering av konsentrasjonene. En finner tydelige differanser i metallkonsentrasjonen mellom prøveløsninger med ulik turbiditet. Ved lave turbiditetsmålinger er det mulig det er så liten mengde av det partikulære materiale stede, slik at DGT verken slammes til, eller adsorberes på det partikulære materialet. Metallspecier som Zn vil være tilgjengelig i oppløst fase og kan akkumulere, noen som kan være tilfelle i prøveløsningen med turbiditet på 5 NTU. I løsninger med høyere turbiditet, vil det kunne påvirke mengden av oppløst stoff og frie metallioner som kan akkumulere i DGT (Zhang og Davison, 1995). Figur 28 viser farge av prøveløsninger og oppsamling av suspendert materiale i DGT etter ett døgn. Det partikulære materiale vil kunne forårsake nedslamming eller dannelse av biofilm på overflaten av prøvetakere.



Figur 28. Bildene viser klarheten i prøveløsninger med turbiditet på 189 NTU og 443 NTU, og oppsamling av partikulært material på DGT i prøveløsning med turbiditet på 189 NTU.

Hos flere av metallene observeres det lave konsentrasjoner, noe som en også kan forvente da innholdet av disse metallene er lavt i det partikulære materiale. Spesielt er det metallene Cd, Pb, Cr, Cu, og Co. Lave konsentrasjoner medfører seg usikkerheter, blant annet fordi lave konsentrasjoner er sensitive for kontamineringer og fordi en høy RSD medfører seg større usikkerhet knyttet til konsentrasjonene. En RSD > 10% fra ICP-MS er observert for enkelte konsentrasjoner av Cd. Data fra analysen med ICP-MS er gitt i vedlegg 1.

Konsentrasjonen av Mn øker i løsninger med høyere turbiditet, noe som kan tyde på at sedimentene faktisk løser seg, og medfører en økning i metallkonsentrasjonen. Dette er og observert i de manuelle prøvene. Oppgitte verdier fra analyser i andre oppgaver ved NTNU, oppgir Mn til å være en av hovedbestanddelene i sedimentene. Innholdet av Fe er større, og er gitt til å være 25 % av det totale metallinnholdet.

Hver av metallene Zn, Pb, Cr, Ni, Mn, Co og Fe viser høy korrelasjonsfaktor for DGT og manuell prøve. En vil kunne anta at feil av signifikant størrelse, i prepareringsfasen eller kontamineringer fra det partikulære materiale, ville påvirket disse metallene på samme måte som Cd og Cu. Disse to metallene observeres med lavere korrelasjonsfaktorer (henholdsvis  $R^2=0,556$  og 0,440). Standardavvikene for Cd er små, noe som samsvarer med like verdier for parallellene i en prøveløsning. Hos Cu er det større usikkerhet på grunn av en større differansen mellom konsentrasjoner i hver parallell, noe som også gjenspeiles med et større standardavvik. Data for disse verdiene finnes i henholdsvis vedlegg 4 og vedlegg 5.

### Kilder til feil i konsentrasjonsberegningene

Det forventes at flere av de mulige kildene til feil og kontamineringer i uttørkingsforsøkene, beskrevet i avsnitt 8.1.3, også vil gjøre seg gjeldene i dette forsøket. De nevnte forsøkene er gjennomført på samme laboratoriet hos IKJ, og med samme utstyr. Kontamineringer som fører til høyere konsentrasjoner vil fortsatt være de samme, og siden konsentrasjonene er lave for de fleste av metallene i dette forsøket, vil kontamineringer kunne gi store utslag. Det er benyttet den samme pipetten til å pipettere ut standardløsningen av Zn, og en vil anta at den fortsatt tilfører et volum som er mindre enn hva som var ønsket.

Det forventes en pH på omtrentlig 6,5 i løsninger med partikulært materiale, men det er kun en antagelse ut fra innholdet. Det er ikke gjennomførte målinger som bekrefter dette. Dersom denne antagelsen er korrekt vil ikke pH influere i stor grad på konsentrasjoner beregnet fra DGT-målinger (Garmo et al., 2003). Det henvises til teori i avsnitt 4.4.3 og 4.5.1 for en mer detaljert beskrivelse av pH sin påvirkning på DGT.

Videre henvises det til avsnitt 8.1.3 for diskusjon rundt flere faktorer og parametere som kan føre til feil i konsentrasjonsberegningene. Der diskuteres elueringsfaktor, strømningshastighet, eksponeringstid og temperatur, og hvordan disse kan innvirke i konsentrasjonsberegningene. Eksponeringstiden er en viktig parameter for forsøkene, men en eksponeringstid utenfor karet er ikke tilfellet her, slik som i uttørkingsforsøkene. En endring i ionestyrke vil kunne gi endringer i konsentrasjon (Atkins og Paula, 2013). Ionestyrken påvirker også diffusjonskoeffisienten som er av betydning i konsentrasjonsberegningene. Dette er av betydning først og fremst ved lav ionestyrke i løsninger med veldig lave konsentrasjoner ( $< 2x10^{-4}$ ), noe som kan medføre til en overestimering i konsentrasjonene (Alfaro-De la Torre et al., 2000). I forsøkene som er gjennomført på laboratoriet hos IKJ, er endringer ionestyrken antatt til å være av mindre betydning.

Trolig skyldes avtagende konsentrasjoner med en økende turbiditet at det partikulære materialet danner et belegg på filteret i DGT. Belegget vil i første omgang hindre diffusjon av specier inn til Chelexen. Metallene som er blant hovedbestanddelene i sedimentene, er og de som adsorberes på belegget og kan løse seg fra den faste fasen og akkumulere i DGT.

## 8.3 DGT i avløpsvann

#### 8.3.1 Resultater

Uttesting av DGT for prøvetaking i reelt avløpsvann er gjennomført i en periode på 12 dager. For hver gang DGT er hentet opp er det tatt en manuell prøve av avløpsvannet, samt målt ledningsevne, turbiditet og temperatur. Det er hentet opp fem DGT hver gang, foruten av siste prøvetakingsdag med kun fire DGT. Det er også tatt en manuell prøve ved forsøkets start. Figur 29-36 viser konsentrasjoner for utvalgte metaller i avløpsvann. Konsentrasjoner fra de manuelle prøvene (rød graf) er gjennomsnittverdien av manuell prøve fra den aktuelle dagen og foregående dag da DGT er hentet opp. Dette vil si at verdiene som er oppgitt fra manuelle prøver, eksempelvis på dag fire, er gjennomsnittsverdien av manuell prøve fra dag to og dag fire. Konsentrasjoner fra DGT (blå graf) er gjennomsnittskonsentrasjoner fra fem eller fire DGT (paralleller). De oppgitte dagene langs den horisontale aksen, tilsvarer de dagene DGTer er hentet opp fra avløpsvannet. Standardavvikene for paralleller av DGT er markert i grafen.

Det var tatt en vannprøve på dag 6 som brukes til å gi en karakteristikk av avløpsvannet. Ufiltrert prøve ga pH målt til 7,06, suspensjon 283 mg/l, gløderest 38,3 mg/l, konduktivitet/ledningsevne 997  $\mu$ S/cm, og COD 896 mg/l. I filtrert prøve var COD 495 mg/l og DOC 167 mg/l. Disse verdiene, samt verdier fra ICP-MS er gitt i vedlegg 6.

Turbiditeten økte utover i forsøksperioden; fra 79,2 NTU ved forsøkets start, og 136 NTU på siste forsøksdag. Det var i tillegg målt turbiditet på over 200 NTU i løpet av forsøksperioden. Se vedlegg 2 for verdier av turbiditetsmålingene i avløpsvannet.

Resultatene fra avløpsforsøket viser en generell trend, det er høyere metallkonsentrasjoner i de manuelle prøvene enn konsentrasjoner fra DGT. Stort sett er konsentrasjonene fra både manuelle prøver og DGT høyere i starten enn mot slutten av forsøksperioden. Fra dag fire og seks observeres det fallende konsentrasjoner hos alle metallene utenom Fe. Fe viser en motsatt trend i forhold til de andre metallene, med økende konsentrasjoner fra DGT-målingene og de manuelle prøver. Fe viser generelt høyere konsentrasjoner enn de andre metallene i avløpsvannet, hvor enkelte metaller observeres med konsentrasjoner lavere enn 0,01  $\mu$ g/l.

Hos Zn avviker samvariasjonene for DGT og manuelle prøver spesielt i slutten av forsøkstiden, da konsentrasjoner fra manuelle prøvene øker.

Det er valgt å gjennomføre en korrelasjonsanalyse for første og siste del av forsøket, i tillegg til en korrelasjonsanalyse for hele forsøksperioden, siden det er observert signifikante endringer i systemet etter dag seks. Første del av forsøksperioden regnes som dag 2, 3 og 4, mens siste del er dag 6, 8 og 12. Disse betegnes henholdsvis som første periode og siste periode. Tabell 6 gir en oversikt over korrelasjonsfaktoren for DGT og manuelle prøver for hele prøveperioden (dag 1- dag 12). Tabell 7 oppgir korrelasjonsfaktorer for DGT og manuelle prøver for første og siste del av prøveperioden.

Tabell 6. Korrelasjonsfaktorer, R<sup>2</sup>, for DGT og manuell prøver.

Cd	Cu	Cr	Ni	Co	Mn	Zn	Fe	Pb
0,548	0,000110	0,0963	0,523	0,595	0,475	0,328	0,784	0,0726

Tabell 7. Korrelasjonsfaktorer,  $R^2$ , for DGT og manuelle prøver for første periode (dag2, 3 og 4) og andre periode (dag 6,8 og 12).

	Cd	Cu	Cr	Ni	Co	Mn	Zn	Fe	Pb
Første period	0,199	0,705	0,161	0,0792	0,845	0,846	0,960	0,814	0,745
e									
Andre									
period	0,943	0,704	0,269	0,671	0,943	0,864	0,922	0,795	0,998
e									

Generelt observeres det høyere korrelasjonsfaktorer for DGT og manuelle prøver i periode B, som er siste del av forsøksperioden. Høye korrelasjonsfaktorer indikerer at DGT og de manuelle prøvene varierer likt.


Figur 29. Viser Cd-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i avløpsvann. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 30.Viser Cu-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i avløpsvann. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 31. Viser Cr-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i avløpsvann. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 31. Viser Ni-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i avløpsvann. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 32. Viser Co-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i avløpsvann. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 33. Viser Mn-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i avløpsvann. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 34. Viser Zn-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i avløpsvann. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 35. Viser Fe-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i avløpsvann. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 36. Viser Pb-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød) i avløpsvann. De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.

#### 8.4.2 Diskusjon

Resultatene fra avløpsvannet diskuteres ut fra de registrerte standardparameterne turbiditet, ledningsevne og pH.

Forsøket i avløpsvann har flere kompliserende faktorer, disse kan føre til usikkerheter og mulige avvik i resultatene. I enkelte tilfeller kan det være vanskelig å avgjøre om resultatene skyldes at vannkvaliteten av avløpsvannet forandres over tid, eller om det er DGT som endrer seg.

Avløpsvann fra husstandene i Klæbuveien pumpes inn i en oppsamlingstank under bakken utenfor avløpslaboratoriet hos IVM. Det er en pumpe i denne tanken som kan tilføre vann til en tak inne på avløpslaboratoriet. Pumpingen kan reguleres inne på avløpslaboratoriet med en start- og stoppknapp. Hvor mye vann som kan pumpes inn til avløpstanken, vil avhenge av hvor mye som er i oppsamlingstanken. Tanken inne på avløpslaboratoriet fungerer som en utjevningstank, hvor det er et 8-24 timers forbruk, avhengig av forbruket. Prøveoppsettet med DGT mottok vann fra tanken inn på avløpslaboratoriet, og fungerte som en hevert-løsning. Vannet rant inn grunnet gravitasjon, og mengden vann var styrt med en ventil. Ventilens åpning var vanskelig å justere, og tidvis mye slam fra avløpstanken inne på laboratoriet ble liggende i slanger og ventil som tilførte vann til prøveoppsettet. Dette førte til variasjoner i vannstanden, og ga ustabile vannstrømninger og tidvis tetning av slanger og ventil. Disse tetningene er observert fra dag fire og tidvis resten av forsøket. Mot slutten av prøveperioden gikk det med mye vann. Det var nødvendig med flere pumpinger fra oppsamlingstanken utenfra og inn til tanken på avløpslaboratoriet, slik at en kunne opprettholde en konstant vannstrøm gjennom karet hvor DGTene var plassert. Det er mulig at prøvesettet stod uten tilførsel av "nytt" avløpsvann i kortere perioder. Fra observerte tilstander var DGTene til enhver tid dekket av avløpsvann, og dermed skal ikke det være en av årsaken til en eventuell tørke av prøvetakerene.

I motsetning til forsøkene gjennomført på laboratoriet hos IKJ, representerer forsøket i avløpsvann et reelt system. Beregnet konsentrasjon fra DGT vil kunne reflektere gjennomsnittet for forsøksperioden, og vil naturlig avvike fra de manuelle vannprøvene som kun representerer punktprøver. Passive prøvetakere kan fange opp

64

spesielle hendelser som skjer i systemet, for eksempel episodiske utslipp. Derimot vil de ikke kunne registre ekstremverdier for kortere perioder (Seethapathy et al., 2008). Dette er noe en bør ta hensyn til når korrelasjonsfaktoren skal vurderes.

DGT-målingene kan reflektere gjennomsnittskonsentrasjonen over tid, noen som ser ut til å være tilfelle hos de fleste av metallene i starten av forsøksperioden. Fra dag fire, seks og videre utover i forsøksperioden, skjer det endringer som tyder på at forholdene for DGT forandrer seg. Det er usikkert om det skyldes svakheter hos DGT, eller om det er store svingninger i avløpsvannet som fremkaller trendene i resultatet. Gjenbruk av filter gir derimot en indikasjon på at det er DGT som endres. Den fallende trendene i metallkonsentrasjonene, med unntak av Fe, vil diskuteres ut fra standardparametere og kan skyldes flere scenarioer.

## Turbiditet

En økning i turbiditet utover i forsøksperioden tyder på at partikkelmengden i avløpsvannet øker. Det vil være mer materiale tilstede som kan slagge ned filteret mot slutten av forsøksperioden. Dersom prøvetakere slagges ned eller det dannes en biofilm ved overflaten av enheten, vil dette kunne påvirke akkumulering i Chelex. Spesielt vann med høye konsentrasjoner av suspendert materiale av næringsstoffer, vil kunne bidra til dannelse av biofilm (Pichette et al., 2007, Butler og Davies, 2004). En biofilm kan hindre metallspecier å diffundere inn til Chelexen, men det vil også være mulig med adsorpsjon av metallioner på selve biofilmen. Adsorpsjon kan og skje på det faste, flytende stoffet i avløpsvannet, som beskrevet i avsnitt 8.2.2 (Li et al., 2005).

Nedslamming av DGT utover i forsøket, spesielt etter dag fire og seks, kan være en forklaring til fallende konsentrasjoner av metallene Cd, Cu, Cr, Ni, Co, Mn og Zn, og en økende konsentrasjon av Fe. Det var på dette tidspunktet i prøveperioden at slanger og ventil som tilførte vann til karet tettet seg, og tanken på avløpslaboratoriet måtte fylles oftere. Observasjoner fra arbeidet på avløpslaboratoriet bekrefter også at en lengre eksponeringstid i avløpsvannet, medførte mer slam på og rundt DGTene. Figur 37 viser avsetningen av fast stoff i karet. Figur 38 viser DGT med et brunt belegg på overflaten av filteret. Belegget ble mørkere for hver dag i forsøksperioden. Det var og observert mengder med fast stoff i bunnen av karet.



Figur 37. Bildet viser avsetning av fast stoff i bunnen av karet.



Figur 38. Bildet viser belegget på overflaten av filter og oppsamling av slam i DGT.

Belegget som dekket store deler av DGTene indikerer et høyt innhold av Fe, dette på grunn av de høye konsentrasjonen som er registrert av metallet. Fe vil kunne tas opp fra den faste fasen og gi en økning i konsentrasjonene. En vil oppnå samme forhold som når DGT benyttes i jord, slik som beskrevet i avsnitt 8.2.2. Slammet vil kunne hindre andre specier enn de som befinner seg i slammet i å diffundere inn til Chelexen. Dette vil føre til avtagende konsentrasjoner ettersom belegget dannes, og specier som ikke adsorberes, vil heller ikke kunne løses fra det faste stoffet og akkumulere (Pichette et al., 2007). Kjemiske prosesser i avløpsvannet vil kunne medføre at Fe gir høyere konsentrasjonene utover i forsøksperioden. Det er lite trolig at de høye konsentrasjonene av Fe er kontamineringer. Figur 39 og 40 viser henholdsvis prøveoppsettet og DGT etter endt forsøk. Bildene viser forhold som tilsier at det er store muligheter for nedslamming av prøvetakere.



Figur 39. Bildet viser slam som lå igjen i karet etter endt forsøk.



Figur 40. Bildet viser oppsamling av slam rundt og på prøvetakere.

## Ledningsevne

Det er registrert økende ledningsevne utover i forsøksperioden. En økende ledningsevne korrelerer ofte med en økning i konsentrasjon av oppløste salter, som er et indirekte mål på økende ionestyrken. Forsøket er gjennomført i et reelt system, noe som medfører flere usikre faktorer knyttet til dette. Aktiviteten av ioner avhenger av ionestyrken, og det henvises til likning 11 i teorien. Ut fra Debye–Hückel likningen vil en endring i ionestyrke gi en endring i aktivitetskoeffisienten, som medfører endringer i konsentrasjonene. Dersom ionestyrken øker, vil det gi til en lavere aktivitetskoeffisient og gi underestimeringer av konsentrasjonene (Atkins og Paula, 2013, Radiometer Analytical SAS, 2004).

## рН

pH en er parameter som vil kunne påvirke flere forhold når passive prøvetakere er i bruk. Forandringer i pH vil både kunne påvirke det kjemiske systemet og selve akkumuleringen i DGT. Avløpsvannet er karakterisert med en pH på 7,06, og det er antatt at pH holder seg stabil. Innholdet i avløpsvannet er også av betydning. Den mikrobielle aktiviteten har betydningen for forbruket av oksygen, og endringer i O<sub>2</sub> vil kunne medføre endringer i pH. Fra tidligere studier er det henvist til nøyaktige målinger ved pH mellom 5-8, noe som indikerer at en pH på 7,06 ikke vil føre til problemer for Chelexen eller at det kjemiske systemet påvirkes (Garmo et al., 2003, Zhang og Davison, 1995). Likevel vil det foreligge usikkerheter i pH-forholdet siden det kun er registrert pH fra dag 6. De observerte konsentrasjonsendringen hos Fe, kan tyde på at endringer i pH er tilfelle. Dette vil føre til endringer i reduksjonspotensialet hos metallene (Adriano, 2001).

#### Vannkvalitet

Vannkvaliteten vil kunne variere, og den komplekse sammensetningen i avløpsvann består av alt fra organiske og uorganiske stoffer, leire og miljøgifter (Butler og Davies, 2004). Avløpsvannet har et relativt høyt oksygenforbruk (COD), noe som indikerer et høyt innhold av organiske stoffer. Tilstedeværelse av ligander med en høy affinitet til metallspeciene, vil kunne medføre konkurrerende forhold for Chelexen. Ligander kan og bidra i den akkumulerte massen ved at metallkomplekset løses helt eller delvis opp. Forhold som avgjør dette er om metallkomplekset er labilt, delvis labilt eller inert (Lehto et al., 2006, Scally et al., 2006). DGT vil uansett måle den labile fasen, som er viktig i forhold til biotilgjengelighet.

Komplekseringskapasiteten til ionebytteren vil kunne mettes i løpet av forsøkstiden (Inernational Network for Acid Prevention, 2002). Derimot er det lite som tyder på dette, da konsentrasjonen av Fe stadig økte i DGT-målingene. Komplekseringskapasiteten til Chelex er stor, og en metning er antagelig ikke et problem i dette forsøket. De manuelle, filtrerte prøvene viser og høyere konsentrasjoner av Fe utover i forsøksperioden. Redoksprosesser i karet kan ha medført at Fe løses, mens de andre metallene felles. Fe vil dermed kunne akkumulere i DGT, og en kan observere en konsentrasjonsøking (Adriano, 2001, Allan et al., 2007).

De manuelle prøvene viser Zn-konsentrasjoner som stiger mot slutten av forsøksperioden, mens konsentrasjoner fra DGT-målingene fortsetter å avta svakt. Det observeres en økende differanse i konsentrasjonene mellom disse prøvetakingsmetodene, uten at det finnes en god forklaring på dette.

## Kilder til feil og usikkerheter

Norsk Standard for prøvetaking i avløpsvann beskriver at det er viktig med høy turbulens og at prøvetakere er plassert mot strømningen, gjerne ved en tredel av vannets dybde. Videre forklares det at prøvetakingen til faste dager og tidspunkt bør unngås (NS-ISO 5667-10, 2001). I avløpsforsøket var det plassert en omrører for å opprettholde konstante strømninger og skape gode blandingsforhold i avløpsvannet, men store gjenstander og økende mengde materiale i avløpsvannet medførte at omrøreren til tider stoppet opp. Dette skjedde først og fremst i løpet av natten eller i lengre perioder uten tilsyn. Det er da uvisst hvor lenge vannet har stått uten omrøring og tilførsel av "nytt" avløpsvann, slik som beskrevet i starten av dette avsnittet (avsnitt 8.4.2.). En viss strømningshastighet vil være nødvendig for å opprettholde gode blandingsforhold, og vil kunne innvirke på akkumuleringen i DGT (Zhang og Davison, 1995). Videre vil strømninger innvirke på tykkelsen av DBL, og kan gi utslag for diffusjonen av specier, men også i konsentrasjonsutregningene. I løsninger med høye strømninger er tykkelsen av DBL antatt å være mindre enn ved høyere strømninger, og er antatt liten betydning for utregningene (Scally et al., 2006). DGTene var plassert mot strømningene, men i varierende vanndybde. Figur 41 viser hvordan prøvetakere var plassert i avløpsvannet.



Figur 41. Avløpsvannet strømmet mot DGT-ene fra kranen med blå ventil. På bildet lengst til høyre er fargen på vannet mørker, og det måles en høyere turbiditet enn i starten av forsøksperioden.

Alle prøvetakere er hentet ut om morgenen, omtrent ved samme tidspunkt. Det måtte pumpes inn mer vann fra oppsamlingstanken utenfor, som mulig inneholdt toppbelastninger i metallkonsentrasjoner fra morgenaktiviteten i husstandene. Dette kan hatt betydning for de manuelle prøvene, og indikerer usikkerheter i konsentrasjonene (Butler og Davies, 2011).

Videre er etterbehandlingen, så vel som prepareringen av DGT, mottakelig for kontamineringer og kan resultere til endringer i konsentrasjonene. Prøvetakingsprosedyren og etterbehandlingen er så langt som mulig, gjennomført etter kriteriene i Norsk Standard for bruk av passive prøvetakere, og det henvises til avsnitt 2.6 for en utdyping av disse kriteriene (ISO 5667-23, 2011). Etter at DGT var hentet opp fra avløpsvannet, ble deler av etterbehandlingsarbeidet gjennomført på avløpslaboratoriet. Chelexen ble lagt i prøverør og filteret fra DGT ble plassert i esker på en og en. De manuelle prøvene ble filtrert på avløpslaboratoriet, men ikke umiddelbart surgjort. Arbeidet var gjennomført med begrenset tilgang til utstyr og plass. Prøvene kan kontamineres fra urenheter på utstyret som ble brukt i behandlingen av DGT og prøverør, eller fra støv i lufta inne på laboratoriet. Transport av prøvene til laboratoriet hos IKJ, for å tilsette syre, skjedde så raskt som mulig. Det er det mulig at Chelex kan ha tørket i løpet av denne tiden. For Chelex som har ligget lengst i avløpsvannet, vil slike feil ha mindre betydning.

Videre vil det foreligge usikkerheter i konsentrasjonsberegningene fra diffusjonskoeffisienten, elueringsfaktor og eksponeringstid. Temperaturen i avløpsvannet var tilnærmet konstant for hele forsøksperioden, og diffusjonskoeffisienten som er en funksjon av temperatur, vil påvirkes lite. Men dersom temperaturen er lest av feil, vil det kunne medføre avvik (Scally et al., 2006). Elueringsfaktoren medfører først og fremst en forflytning av hele grafen, og kommer til uttrykk i høyere eller lavere konsentrasjoner. Selve trenden i resultatene påvirkes lite, men det observeres lave konsentrasjoner hos flere av metallene, noe som kan medføre større usikkerhet i tolkninger av konsentrasjonene. Det henvises til diskusjonsavsnitt 8.1.3 for en mer detaljert beskrivelse av disse faktorene.

De avtagende konsentrasjonene blant metallene kan mest sannsynlig forklares ut fra økende beleggdannelse med økt eksponeringstid i avløpsvannet. Belegget vil hindre diffusjon av specier inn til Chelexen. Belegget vil trolig adsorbere metallspecier fra vannet, og en observerer de lave konsentrasjonene. Dette resulterer i at metaller som Fe kan løse seg fra den faste fasen og akkumulere i DGT. Ukontrollerte strømninger og tidvis tetning av ventil, har nok medført til en oppsamling av materiale i karet og forsterket mulighetene for nedslammingen av DGT. Dette gjenspeiles med en økende turbiditet og ledningsevne utover i forsøksperioden.

### 8.5 Gjenbruk av filter fra avløpsvann

#### 8.5.1 Resultater

Filter i DGT fra avløpsvann er brukt videre i nye DGT. Forsøket er gjennomført i rene løsninger av NaNO<sub>3</sub> (0,05M) og tilsatt metallstandardene Zn, Cd, Pb og Cu (20 µg/l av hvert metall). I hver prøveløsning var det brukt tre DGTer , og disse DGTene hadde filter med samme eksponeringstid fra avløpsvannet. Det er tatt én manuell prøve fra hver av prøveløsningene. Figur 41-49 viser metallkonsentrasjoner fra DGTmålinger (blå) og manuelle prøver (rød). Konsentrasjonene fra DGT er oppgitt i grafen og er gjennomsnittskonsentrasjoner fra tre DGT i samme prøveløsning. Den horisontale aksen representerer dagene da filteret er hentet opp fra avløpsvannet. Standardavvikene for paralleller av DGT er markert i grafen, og verdiene er gitt i vedlegg 5.

Generelt gir en lengre eksponeringstid av filter i avløpsvann, høyere metallkonsentrasjoner i DGT-målinger og manuelle prøver. Metallkonsentrasjoner fra DGT-målinger ligger over de manuelle prøvene, som observeres med lave konsentrasjoner. Fe viser økende konsentrasjoner for filter med en eksponeringstid lengre enn fire dager.

På dag fire og seks, observeres det lave konsentrasjoner av de tilsatte metallene Zn, Pb, Cd og Cu. Deretter øker konsentrasjoner av disse metallene. Variasjoner i metallkonsentrasjonene fra DGT-målingen gjenspeiles i de manuelle prøvene, men generelt observeres det lavere konsentrasjoner fra de manuelle prøvene. Resultatene viser lave konsentrasjoner hos Ni, Cr og Co, og konsentrasjonene fra DGT-målinger og manuelle prøver er tilnærmet lineære. Korrelasjonsfaktorer, R<sup>2</sup>, for DGT og manuelle prøver er gitt i tabell 8 og tabell 9. Tabell 8 gir en oversikt for korrelasjonsfaktorer for hele prøveperioden av filteret i avløpsvann (12 dager), mens tabell 9 oppgir korrelasjonsfaktorer for første og siste del av forsøksperioden. Første periode betegner dag 2, 3 og 4, mens siste periode er dag 6, 8 og 12.

Tabell 8. Korrelasjonsfaktorer, R<sup>2</sup>, for DGT og manuell prøve.

		5	,	,	•	1		
Fe	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Co	Mn
0,778	0,941	0,930	0,829	0,206	0,000380	0,0623	0,769	0,646

Tabell 9. Korrelasjonsfaktorer,  $R^2$ , for DGT og manuelle prøver for første periode (dag 2, 3 og 4) og siste periode (dag 6, 8 og 12).

	Fe	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Со	Mn
Første periode	0,954	0,971	0,948	0,902	0,995	4,1E-05	0,653	0,408	0,994
Siste periode	0,425	0,991	0,905	0,726	0,157	0,9786	0,292	0,999	0,655



Figur 41. Viser Fe-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød). De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 42. Viser Zn-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød). De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 43. Viser Cd-konsentrasjoner ( $\mu g/l$ ) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød). De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 44. Viser Pb-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød). De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 45. Viser Cu-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød). De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 46. Viser Ni-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød). De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 47. Viser Cr-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød). De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 48. Viser Co-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød). De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.



Figur 49. Viser Mn-konsentrasjoner ( $\mu$ g/l) fra DGT (blå) og manuelle prøver (rød). De oppgitte konsentrasjonene i grafen er gjennomsnittskonsentrasjoner av paralleller for DGT.

#### 8.5.2 Diskusjon

Antagelsen om en dannelse av belegg/biofilm på filter i avløpsvann, underbygges av resultatene i dette forsøket. Resultatene indikerer at Fe befinner seg på belegget, som slammer til DGT som har en lengre eksponeringstid i avløpsvannet. Dette gjenspeiles ved konsentrasjonsøkingene av Fe for filter som er eksponert i avløpsvann lengre enn fire dager, se figur 41. Lave konsentrasjoner før dag fire, kan tyde på at lite metall er adsorbert på belegget. Derav er det lite som vil kunne løse seg fra filteret og akkumulere i Chelexen når filteret brukes videre i dette forsøket. Belegget kan og hindre diffusjon av specier i løsningene. Det vil oppstå samme forhold som når DGT brukes i jord, slik som beskrevet i avsnitt 8.2.2. De lave konsentrasjonene fra de manuelle prøvene bekrefter dette, og lite av metallet er løst. Fra eksperimentet i avløpsvann er det observert tydelige brune belegg på filterets overflate, spesielt for DGT som hadde stått lengre enn en uke i avløpsvannet.

Avviket mellom DGT-målingen og de manuelle prøvene for Fe øker etter dag fire, og de manuelle prøvene observeres med lave konsentrasjoner. De manuelle prøvene har lav presisjon, siden de består av kun én måling per prøveløsning. Fra avløpsforsøket indikeres det at redoksprosesser kan ha ført til at Fe løses. Fe viser seg å være et metall som er sensitivt for kjemiske forandringer. Dette kan forklare hvorfor Fe observeres med lavere konsentrasjoner i de manuelle prøvene. Fe han ha felt i de manuelle prøvene før de er surgjort, noe som vil kunne gi utslag i lave konsentrasjoner.

Resultatene som er framstilt i figurer 41-49, gjenspeiler et ustabilt system etter dag fire. Dette er og observert for forsøket i avløpsvann. Etter dag fire kan det tyde på at filteret gir fra seg løste metaller til både prøveløsningen og DGT, og det observeres en konsentrasjonsøking hos flere av metallene.

Belegget på filteret vil kunne inneholde flere metaller enn Fe. Zn og Cd kan antas å være metaller som befinner seg i slammet, noe som også gjenspeiles i avløpsvannet og i konsentrasjonsøkingen i dette forsøket. Det ser ut som Zn følger denne trenden (konsentrasjonsøking i løsninger med filter som er eksponert lengre i avløpsvann), men resultatene er noe tvetydige, og det er mulig at en generell kontaminering er tilstede. Dette kan også være tilfellet for Pb og Cu. Metallene Zn, Cd, Pb og Cu er tilsatt i prøveløsningene og kan adsorberes til belegget på filteret. Dersom de adsorberes på belegger vil de kunne gi høyere konsentrasjoner i prøveløsninger med filter som er eksponert i avløpsvann lengre enn én uke. Metallspeciene vil gradvis kunne løse seg fra belegget, akkumulere i DGT og måles i de manuelle prøvene. Det tyder på at metallene ikke er spesielt sterkt bundet/adsorbert, og dermed tilgjengelig for å akkumulere i Chelexen. Det henvises til diskusjonen i avsnitt 8.2.2 for en beskrivelse DGT under slike forhold.

Metallene Zn, Cd, Pb og Cu observeres med lavere konsentrasjoner i manuelle prøver enn fra DGT-målinger. Dette kan skyldes at belegget medfører større bidrag av metallspecier til akkumuleringen, eller at det er større bidrag av kontamineringer i dette forsøket. Kontamineringskilder som kan bidra til høyere konsentrasjoner finner en i prepareringsfasen og etterbehandlingen av prøvetakerene, og i vannet og saltet (NaNO<sub>3</sub>) som er brukt i prøveløsningene. Et særlig kontamineringsproblem kan oppstå dersom deler av belegget på filteret fra avløpsvannet, kommer under eller inn i Chelexen. Dersom slike kontamineringer har skjedd, vil det kunne forklare de høye konsentrasjonene. Forsøket er gjennomført på laboratoriet, slik som uttørkingsforsøkene og DGT i prøveløsninger med ulik turbiditet. De samme kontamineringskildene som er diskutert for disse forsøkene, vil på samme måte gjøre seg gjeldene her. Det henvises til tidligere kapittel 8.1.3 for en utvidet diskusjon av disse kontamineringskildene.

Gjenbruk av stempel og kappe var tilfellet i dette eksperimentet. Slike forhold vil kunne føre til overestimeringer i konsentrasjoner, da kappen kan ødelegges eller få sprekker når de åpnes. Disse sprekkene kan medføre til lekkasje og diffusjon av andre enn de labile speciene, og Chelexen kan mettes raskere. Disse forholden vil trolig spille liten rolle for dette forsøket, da både stempel og kappe kun er brukt én gang tidligere.

Konsentrasjonene av Ni, Cr og Co observeres under den typiske deteksjonsgrensen for DGT på 0,01  $\mu$ g/l, noe som medfører usikkerheter i konsentrasjonene (DGT Reasearch Ltd, udatert). Videre observeres det også lave konsentrasjoner fra ICP-MSanalysen, og det oppgis en RSD > 10 % for flere paralleller hos Co. En RSD av denne størrelsen medfører en større usikkerhet knyttet til konsentrasjonene. Data fra ICP-MS er gitt i vedlegg 1. De lave konsentrasjonene i dette forsøket, underbygges av lave konsentrasjoner i avløpsvannet. Da det er lite som kan adsorbere på belegget som dekker filteret, er det også lite som kan løses og akkumulere i DGT eller måles i de manuelle prøvene.

Høyere konsentrasjoner i løsninger med filter fra lengst eksponeringstid i avløpsvann, skyldes trolig at en økt eksponeringstid medfører økt tykkelse av belegg på filter. Metallionene har hatt lengre tid på seg til å adsorbere på filteret, og en større mengde er adsorbert. Metallionene har mest sannsynlig løst seg fra den faste fasen på belegget og akkumulert i DGT, slik som observeres for Fe i avløpsvannet. Det er og trolig at små korn fra belegget på filteret har kommet i kontakt med Chelexen enten i prepareringen eller etterbehandlingen.

#### 8.6 Generell diskusjon om prøvetakingsmetoden DGT

Observasjoner og resultater fra alle forsøkene i dette prosjektet er utgangspunkt for diskusjon av den passive prøvetakeren DGT. Prøvetakingen er det viktigste steget i en analytisk prosedyre, men også feil i prepareringen av prøvetakere og etterbehandlingen av prøvene vil være av betydning (Gorecki og Namieśnik, 2002). Prepareringen av DGT er forholdsvis rask og enkel, noe som er fordel dersom en ønsker mange prøver. Gjennomføres prepareringen med urent utstyr, vil det kunne tilføre kontamineringer som gir utslag i resultatene og som har betydning for kapasiteten av DGT når den utplasseres i vann. I etterbehandlingen av DGT vil en eventuell kontakt med Chelex også bidra til kontamineringsproblemer. Siden det er mange små trinn i prosedyren med Chelex, som påleggelse på stempelet, tilsats av syre og eluering, medfører det kontamineringsmuligheter av prøvene.

En fordel med DGT er at den kan ekstrahere specier direkte i vannet (Mortimer et al., 2007). Spesielt ved prøvetaking i avløpsvann vil dette komme til nytte, og en unngår å måtte transportere med seg mye vann til laboratoriet for en videre analyse. Ved manuelle prøvetaking av vann er det ofte tilfellet (Vrana et al., 2005). I dette prosjektet er manuelle vannprøver tatt i bruk som en referansemåling av metallkonsentrasjoner i vannet. Det innebærer at det kun var behov for små mengder vann, og et begrenset antall prøver. En fordel med to prøvetakingsteknikker, er at de kan benyttes som en kvalitetssikring for variasjoner i systemet. Det er gjennomført en korrelasjonsanalyse for DGT og manuelle prøver. En høy korrelasjonsfaktor tilsier god samvariasjon, og betegner verdier mellom 0,6 og 1.

De manuelle, filtrerte prøvene kan måle andre konsentrasjoner enn den labile, som er den som fanges opp i DGT. De manuelle prøvene gir konsentrasjoner fra 1-2 målinger, mens DGT kan gi gjennomsnittskonsentrasjonen for en lengre periode. Konsentrasjonene fra de to prøvetakingsteknikkene kan dermed være forskjellige. DGT vil kunne registrere forurensinger fra episodiske utslipp, men ikke ekstremverdier i korte perioder. Ekstremverdier fra korte perioder kan derimot registreres av de manuelle prøvene, dersom de er tatt til riktig tidspunkt (Vrana et al., 2005). Det observeres at DGT som har ligget tørt, er sensitiv for kontaminering. I vannsystemer med stor variasjon i vannstanden, kan DGT stå tørr over lengre perioder. Et alternativ vil kunne være et automatisk prøvetakingssystem, dersom en ønsker mange prøver og den manuelle prøvetakingen er tidkrevende.

Avløpsvann inneholder mye fast stoff og ofte store gjenstander. Dette vil kunne tette innløpsrør for prøvene som er nødvendig for prøvetakingen med et automatisk system. Det vil kunne danne seg biofilm på veggene i apparatet eller kontrollenheten, og dette kan medføre til forstyrrelser i analysen. Dersom et slikt prøvetakingssystem benyttes i vinterhalvåret, er det også mulig at apparatet eller innløpsrør fryser til (Mortimer et al., 2007). Problemer med slam er og observert hos DGT. Det ser ut til at prøvetakerene er sensitive for suspendert materiale, noe som spesielt observeres hos DGT med en eksponeringstid i vann over flere dager. Tilslammingens effekt i DGT ser ut til å øke ettersom eksponeringstiden i vann øker, og slammet kan blokkere diffusjon av ønskede specier. Innholdet av suspendert materiale i vann vil ha mindre betydning dersom det benyttes manuell prøvetaking. Derimot fanger ikke de opp den biotilgjengelig fraksjon, men kan være nytte som en tilleggsprosedyre, spesielt dersom mye partikulært materiale er tilstede.

DGT er enkel i bruk, men det observeres begrensinger i nøyaktigheten knyttet til ulike parametere som temperatur, pH, turbiditet og ledningsevne/ionestyrke. Dersom det benyttes instrumenter som til enhver tid kan logge endringer i parameterene, vil det kunne bidra til sikrere forhold.

#### 8.6.1 Kvalitetssikring for prøvetaking med DGT og analyse med ICP-MS

For å kvalitetssikre arbeidet med DGT er tillagingen av DGT gjennomført i LAF benk. Noen DGT ble også etterbehandlet i LAF benk, med unntak av de fra avløpsvannet. Ved forsøkene som er utført på laboratoriet hos IVM og IKJ foretatt 3-5 paralleller av DGT. Parallellene er eksponert i samme tidsintervall, og er dermed sammenlignbare. Ved paralleller av DGT er det gjennomsnittskonsentrasjonen av disse som er oppgitt i grafer som er presentert i resultatene, kapittel 8. I tillegg er det utført t-test på mulige outliers av analysene for en kvalitetskontroll, og en korrelasjonsanalyse for DGT og manuelle prøver. Standardavvikene av DGTparalleller er regnet ut og gitt i vedlegg 5.

For en kvalitetssikring av ICP-MS analysen, som ble utført av Syverin Lierhagen, er benyttet tre sett kalibreringsløsninger fra tre uavhengige leverandører. Qc-løsninger er benyttet for å sjekke at kalibreringsløsningene er riktige. I tillegg ble referansematerialene, Soil GBW-07408 og TeaW-07605-583-1 benyttet. De har et sertifisert innhold av grunnstoffer, og fratrekk av blankprøver. ICP-MS analysene ble gjennomført etter samme oppsett som benyttes ved akkrediterte laboratorier.

# 9. Konklusjon

Målet med denne masteroppgaven var å undersøke om DGT egner seg i slambasert vann. DGT-målinger er derfor gjennomført i avløpsvann, og det er undersøkt om en eventuell uttørking av prøvetakeren er av betydning for akkumuleringen.

Generelt observeres det fra uttørkingsforsøkene at DGT gir konsentrasjonsmålinger med lav presisjon. DGT som utsettes for lang tørketid, gir resultater med langt dårligere presisjon enn DGT uten tørketid. Det betyr at dersom DGT utplasseres i avløpssystemer hvor vannstrømmer kommer og går, vil det kunne ha betydning for presisjonene av målingene og medfører usikkerheter i konsentrasjonene. En uttørking av prøvetakeren kan medføre en økt kontamineringsfare fra omgivelsene, som støv og partikler i lufta.

Det er observert at en høyere turbiditet i vannet kan forårsake nedslamming av DGT. Den oppløste fasen i vannet, som også er den som kan akkumulere i DGT, vil kunne adsorberes på slam og partikulært materialet. Dette vil kunne forårsake at lite stoff akkumulerer, eller at forholdene for DGT forandrer seg og prøvetakeren tar opp specier som løser seg fra det partikulære materialet. Forholdene for DGT forandrer seg fra diffusjon av specier vann, til diffusjon av specier fra fast stoff.

Dersom DGT slammes ned, kan det danne seg et belegg på overflaten av filteret. Det observeres da fallende konsentrasjoner i takt med en økt eksponeringstid, en høyere turbiditet og ledningsevne. DGT ser ut til å fungere, altså fange opp det reelle systemet i avløpsvann, den første uken den eksponeres i slambasert vann. Etter den tid observeres det at innholdet i belegget er av betydning for hvilke metallspecier som kan akkumulerer i DGT. En økende eksponeringstid gir lengre tid for et belegg til å bygge seg opp. Fe er metallet som ser ut til å adsorberes raskt på slammet, og dermed gi en høyere konsentrasjon ved en lengre eksponeringstid i vann. Akkumulasjon av metaller fra et eventuelt belegg som slammer til DGT, påvirkes av eksponeringstiden av prøvetakeren i vann. Resultatene tilsier at DGT endres i avløpsvann med mye slambasert materiale, og at den er spesielt følsom for suspendert materiale.

# 10. Videre arbeid

Denne oppgaven er en del av et større prosjekt knyttet til miljøovervåking i det urbane vannsystemet. Resultatene fra både laboratoriet hos IKJ og i avløpsvann er relevante for utplassering av DGT i avløpsnettet.

Eksperimentet som ble gjennomført i avløpsvann kunne vært gjennomført i et større prøveoppsett, slik at oppsamlingen av fast stoff i karet antagelig hadde blitt mindre. Det hadde vært interessant å se om DGT hadde en virketid på mer enn en uke dersom forholdene var annerledes. Blant annet med optimal omrøring og konstante gjennomstrømninger i karet, slik at fast stoff kunne fraktes med avløpsvannet, og ikke samle seg opp i prøvekaret. En annen masterstudent har denne våren arbeidet med en utforming av prøvetakingsoppsettene, og det hadde vært interessant med en sammenlikning av DGT ute i felt og DGT fra avløpslaboratoriet. En utfordring for bruken av DGT er det høye innholdet av organiske forbindelser i avløpsvann, og et nærmere studie av slike forhold kan være nyttig.

# **11. Litteraturliste**

- Adriano, D. C. 2001. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals, Springer.
- Alfaro-De La Torre, M. C., Beaulieu, P.-Y. og Tessier, A. 2000. In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques. *Analytica chimica acta*, 418, 53-68.
- Allan, I. J., Knutsson, J., Guigues, N., Mills, G. A., Fouillac, A.-M. og Greenwood, R. 2007. Evaluation of the Chemcatcher and DGT passive samplers for monitoring metals with highly fluctuating water concentrations. *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 672-681.
- Atkins, P. og Paula, J. D. 2013. Elements og Physical Chemistry.
- Beauchemin, D. 2002. Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 74, 2873-2894.
- Bond, A. og Wallace, G. 1983. Automated determination of nickel and copper by liquid chromatography with electrochemical and spectrophotometric detection. *Analytical Chemistry*, 55, 718-723.
- Buffle, J. og Horvai, G. 2000. *In situ monitoring of aquatic systems: chemical analysis and speciation*, Oxford, International Union of Pure and Applied Chemistry.
- Butler, D. og Davies, J. 2004. Urban drainage, CRC Press.
- Butler, D. og Davies, J. W. 2011. Urban drainage, Hoboken, Taylor & Francis.
- Dahlqvist, R., Zhang, H., Ingri, J. og Davison, W. 2002. Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measuring Ca and Mg in freshwater. *Analytica Chimica Acta*, 460, 247-256.
- Davison, W. og Zhang, H. 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367, 546-547.
- Davison, W. og Zhang, H. 2012. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT)–back to basics. *Environmental Chemistry*, 9, 1-13.
- Denney, S., Sherwood, J. og Leyden, J. 1999. In situ measurements of labile Cu, Cd and Mn in river waters using DGT. *Science of the Total Environment*, 239, 71-80.
- Dgt Reasearch Ltd. udatert. DGT- for measurments in water, soils and sediments. Skelmorlie, Quernmore, Lancaster, England. Lastet ned fra: http://www.dgtresearch.com/dgtresearch/dgtresearch.pdf 24.02. 2014
- Douglas A. Skoog, D. M. W., F. James Holler, Stanley R. Crouch 2004. Fundamentals of analytical chemistry, USA: Brooks/Cole.
- Fernandez-Gomez, C., Bayona, J. M. og Diez, S. 2012. Laboratory and field evaluation of diffusive gradient in thin films (DGT) for monitoring levels of dissolved mercury in natural river water. *Environmental Chemistry* 92, 1689-1698.
- Gao, Y., Leermakers, M., Gabelle, C., Divis, P., Billon, G., Ouddane, B., Fischer, J.-C., Wartel, M. og Baeyens, W. 2006. High-resolution profiles of trace metals in the pore waters of riverine sediment assessed by DET and DGT. *Science of the total environment*, 362, 266-277.
- Garmo, Ø., Naqvi, K. R., Røyset, O. og Steinnes, E. 2006. Estimation of diffusive boundary layer thickness in studies involving diffusive gradients in thin films (DGT). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 386, 2233-2237.

- Garmo, Ø. A., Davison, W. og Zhang, H. 2008. Effects of binding of metals to the hydrogel and filter membrane on the accuracy of the diffusive gradients in thin films technique. *Analytical chemistry*, 80, 9220-9225.
- Garmo, Ø. A., Røyset, O., Steinnes, E. og Flaten, T. P. 2003. Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements. *Analytical chemistry*, 75, 3573-3580.
- Gilles, P. og Schmitt, J.-C. 1985. Automatic sampling system. Google Patents.
- Gimpel, J., Zhang, H., Hutchinson, W. og Davison, W. 2001. Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique. *Analytica Chimica Acta*, 448, 93-103.
- Gorecki, T. og Namieśnik, J. 2002. Passive sampling. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21, 276-291.
- Harper, M. P., Davison, W., Zhang, H. og Tych, W. 1998. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 2757-2770.
- Hooda, P., Zhang, H., Davison, W. og Edwards, A. 1999. Measuring bioavailable trace metals by diffusive gradients in thin films (DGT): soil moisture effects on its performance in soils. *European Journal of Soil Science*, 50, 285-294.
- I.C. Consultants Ltd London, T. U. M., Irsa Rome, Eca Barcelona, . 2001. Pollutants in urban waste water and sewage sludge. Lastet ned fra: <u>http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/sludge\_pollutants.p</u> <u>df</u> 28. Mars 2014.
- Inernational Network for Acid Prevention. 2002. Diffusive Gradients in Thin-films (DGT). A Technique for Determining Bioavailable Metal Concentrations. Lastet ned fra:

http://www.inap.com.au/public\_downloads/Research\_Projects/Diffusive \_Gradients\_in\_Thin-films.pdf 24. februar 2014.

- Iso 5667-3 2012. Vannundersøkelse- Prøvetaking. Del 3: Konservering og behandling av vannprøver. Standard Norge.
- Iso 5667-14 1998. Vannundersøkelse- Prøvetaking. Del 14: Veiledning og kvalitetssikting av miljøprøvetaking og behandling av vannprøver, . Norsk Standard.
- Iso 5667-23 2011. Vannundersøkelse- Prøvetaking. Del 23: Veiledning for passiv prøvetaking for overflatevann. Standard Norge.
- Jenner, G., Longerich, H., Jackson, S. og Fryer, B. 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, 133-148.
- Klima- Og Miljødepartementet. 2006. Forskrift om rammer for vannforvaltning. Norge: Lovdata. Lastet ned fra: <u>http://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2006-12-15-</u> 1446/KAPITTEL\_5-1-3-6 - KAPITTEL\_5-1-3-6 18. mars 2014.
- Kot, A., Zabiegała, B. og Namieśnik, J. 2000. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19, 446-459.
- Lehto, N. J., Davison, W., Zhang, H. og Tych, W. 2006. An evaluation of DGT performance using a dynamic numerical model. *Environmental science & technology*, 40, 6368-6376.

- Li, W., Zhao, H., Teasdale, P. R., John, R. og Wang, F. 2005. Metal speciation measurement by diffusive gradients in thin films technique with different binding phases. *Analytica chimica acta*, 533, 193-202.
- Maksimović, Č. og Tejada-Guilbert, J. A. 2001. Frontiers in urban water management: deadlock or hope, London, IWA Publ.
- Mikkelsen, Ø. 2011. ICP-MS. NTNU Trondheim.
- Mikkelsen, Ø., Strasunskiene, K., Skogvold, S., Schrøder, K. H., Johnsen, C. C., Rydningen, M., Jonsson, P. og Jonsson, A. 2007. Automatic voltammetric system for continuous trace metal monitoring in various environmental samples. *Electroanalysis*, 19, 2085-2092.
- Mongin, S., Uribe, R., Rey-Castro, C., Cecília, J., Galceran, J. og Puy, J. 2013. Limits of the linear accumulation regime of DGT sensors. *Environmental science & technology*, 47, 10438-10445.
- Morrison, G. 1987. Bioavailable metal uptake rate determination in polluted waters by dialysis with receiving resins. *Environmental Technology*, 8, 393-402.
- Mortimer, M., Müller, J. og Liess, M. 2007. Sampling Methods in Surface Waters. *Handbook of water analysis*, 1-45.
- Mouvet, C. og Bourg, A. 1983. Speciation (including adsorbed species) of copper, lead, nickel and zinc in the Meuse River: observed results compared to values calculated with a chemical equilibrium computer program. *Water Research*, 17, 641-649.
- Munksgaard, N. C. og Parry, D. L. 2003. Monitoring of labile metals in turbid coastal seawater using diffusive gradients in thin-films. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 145-149.
- Namieśnik, J., Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M. og Wasik, A. 2005. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381, 279-301.
- Ns-Iso 5667-10 2001. Vannundersøkelse- Prøvetaking. Del 10: Veiledning i prøvetaking av avløpsvann. Standard Norge.
- Pelfrêne, A., Waterlot, C. og Douay, F. 2011. Investigation of DGT as a metal speciation tool in artificial human gastrointestinal fluids. *Analytica chimica acta*, 699, 177-186.
- Peters, A. J., Zhang, H. og Davison, W. 2003. Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals in low ionic strength freshwaters. *Analytica chimica acta*, 478, 237-244.
- Phillips, D. J. og Rainbow, P. S. 1998. *Biomonitoring of trace aquatic contaminants*, Springer.
- Pichette, C., Zhang, H., Davison, W. og Sauvé, S. 2007. Preventing biofilm development on DGT devices using metals and antibiotics. *Talanta*, 72, 716-722.
- Pichette, C., Zhang, H. og Sauvé, S. 2009. Using diffusive gradients in thin-films for i> in situ</i> monitoring of dissolved phosphate emissions from freshwater aquaculture. *Aquaculture*, 286, 198-202.
- Pintro, J. og Inoue, T. 1999. A comparative study of determined and calculated values of ionic strength of different nutrient solutions consisting of an ionic pair. *Journal of plant nutrition*, 22, 1223-1231.
- Polemio, M., Bufo, S. og Paoletti, S. 1980. Evaluation of ionic strength and salinity of groundwaters: effect of the ionic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 809-814.

- Ponnamperuma, F., Tianco, E. M. og Loy, T. A. 1966. Ionic strengths of the solutions of flooded soils and other natural aqueous solutions from specific conductance. *Soil Science*, 102, 408-413.
- R. Blaine Mccleskey, D. K. N., And Joseph N. Ryan 2012. Comparison of electrical conductivity calculation methods for natural waters. 10, 952-967.
- Radiometer Analytical Sas. 2004. Conductivity. Theory and Practice. Frankrike. Lastet ned fra: <u>http://www.analytical-</u>
- <u>chemistry.uoc.gr/files/items/6/618/agwgimometria\_2.pdf</u> 30.03. 2014. Rainbow, P. S. 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine
- environment. *Marine Pollution Bulletin*, 31, 183-192.
- Rule, K., Comber, S., Ross, D., Thornton, A., Makropoulos, C. og Rautiu, R. 2006. Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment. *Chemosphere*, 63, 64-72.
- Sangi, M. R., Halstead, M. J. og 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, 241-251.
- Scally, S., Davison, W. og Zhang, H. 2003. In situ measurements of dissociation kinetics and labilities of metal complexes in solution using DGT. *Environmental science & technology*, 37, 1379-1384.
- Scally, S., Davison, W. og Zhang, H. 2006. Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. *Analytica chimica acta*, 558, 222-229.
- Seethapathy, S., Górecki, T. og Li, X. 2008. Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1184, 234-253.
- Stumm, W. og Morgan, J. J. 1996. Aquatic Chemistry, New York, Wiley & Sons.
- Sörme, L. og Lagerkvist, R. 2002. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Science of the Total Environment*, 298, 131-145.
- Trondheim Kommune. 2007. Avløpssystem. Om miljøriktig oppsamling, transport og behandling av avløpsvann i Trondheim. Lastet ned fra: http://www.trondheim.kommune.no/avlopssystem/ 28. Mars 2014.
- Trondheim Kommune. 2013. Hovedplan avløp og vannmiljø 2013-2024. Lastet ned fra:

http://www.trondheim.kommune.no/content/1117736272/Hovedplanavlop-og-vannmiljo 28. Mars 2014.

- Uher, E., Zhang, H., Santos, S., Tusseau-Vuillemin, M.-H. L. N. og Gourlay-Francé, C. 2012. Impact of biofouling on diffusive gradient in thin film measurements in water. *Analytical chemistry*, 84, 3111-3118.
- Van Leeuwen, H. P. 2011. Steady-state DGT fluxes of nanoparticulate metal complexes. *Environmental Chemistry*, 8, 525-528.
- Vermeirssen, E. L., Körner, O., Schönenberger, R., Suter, M. J.-F. og Burkhardt-Holm, P. 2005. Characterization of environmental estrogens in river water using a three pronged approach: active and passive water sampling and the analysis of accumulated estrogens in the bile of caged fish. *Environmental science & technology*, 39, 8191-8198.
- Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J. og Morrison, G. 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24, 845-868.

- Warnken, K. W., Zhang, H. og Davison, W. 2005. Trace metal measurements in low ionic strength synthetic solutions by diffusive gradients in thin films. *Analytical chemistry*, 77, 5440-5446.
- Warnken, K. W., Zhang, H. og Davison, W. 2006. Accuracy of the diffusive gradients in thin-films technique: Diffusive boundary layer and effective sampling area considerations. *Analytical chemistry*, 78, 3780-3787.
- Wolf, R. E. 2005. What is ICP-MS?
- ... and more importantly, what can it do? Lastet ned fra: http://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html 4. april 2014.
- Zhang, H. 2004. In-situ speciation of Ni and Zn in freshwaters: comparison between DGT measurements and speciation models. *Environmental science & technology*, 38, 1421-1427.
- Zhang, H. og 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, 3391-3400.
- Zhang, H. og Davison, W. 1999. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta*, 398, 329-340.
- Zhang, H. og 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, 4447-4457.
- Zhang, H., Davison, W. og Grime, G. W. 1995. New in-situ procedures for measuring trace metals in pore waters. *ASTM Special Technical Publication*, 1293, 170-181.

# Vedlegg

# Vedlegg 1

## Konsentrasjoner og RSD fra ICP-MS

Prøve 1- prøve 97. For metallene Mn, Fe, Co, Cr og Ni er prøve 1-21 ikke tatt med.

	Cd11	1(LR)	Pb208	B(LR)	Cu6	3(MR)	Zn6	6(MR)
	Conc.		Conc.		Conc.		Conc.	
Prøve	μg/L	RSD, %	μg/L	RSD, %	μg/L	RSD, %	μg/L	RSD, %
1	13,136	1,3	15,439	4,9	13,50	2,2	21,45	7,1
2	14,302	4,2	16,827	2,2	14,74	5,1	22,09	5,5
3	13,213	2,0	17,192	1,8	14,14	3,2	23,77	4,2
4	14,016	4,4	16,957	2,1	15,24	9,7	23,06	1,9
5	14,136	2,4	16,703	2,7	14,89	3,0	21,86	3,2
6	13,856	1,1	18,267	2,9	12,28	3,0	19,44	2,6
7	12,683	5,8	17,400	1,1	11,79	5,0	19,69	8,3
8	11,642	4,3	15,981	6,4	11,71	3,8	19,45	4,7
9	13,393	3,5	16,930	1,6	11,92	3,2	18,75	9,0
10	14,367	6,3	17,280	2,1	14,01	6,8	18,93	2,6
11	13,605	3,2	17,149	2,4	15,38	7,7	18,93	8,9
12	15,099	4,6	18,249	2,4	14,81	6,4	19,76	7,0
13	13,432	1,7	17,540	3,6	13,96	5,3	18,70	1,7
14	11,109	2,9	15,782	2,5	12,27	7,8	17,23	5,4
15	4,739	1,2	6,822	4,9	5,24	5,8	8,07	2,6
16	13,301	5,0	18,796	3,4	14,12	8,1	20,46	4,0
17	12,392	4,3	18,610	0,7	12,97	5,2	20,28	2,5
18	12,808	1,6	17,027	3,3	13,75	1,6	16,29	5,1
19	13,554	0,5	17,207	2,7	13,89	4,5	19,01	4,0
20	13,373	7,3	16,354	4,0	13,46	6,3	16,49	8,1
21	13,624	5,7	17,188	0,7	14,00	6,6	17,47	3,5
22	0,061	5,9	0,190	3,7	1,33	1,1	23,25	1,8
23	0,049	2,8	0,154	3,2	0,86	5,8	26,81	1,8
24	0,050	11,5	0,102	1,9	0,88	3,6	22,94	2,1
25	0,023	10,3	0,065	3,1	1,28	5,3	7,99	1,6
26	0,038	2,5	0,154	1,8	1,71	1,7	10,00	2,0
27	0,024	12,5	0,068	2,6	1,42	3,4	7,77	2,1
28	0,028	7,6	0,162	1,6	0,88	1,7	6,78	0,7
29	0,019	17,0	0,047	2,2	0,50	4,3	2,76	4,2
30	0,025	9,8	0,161	2,1	0,73	1,6	6,79	1,0
31	0,028	8,6	0,163	1,8	1,33	3,5	7,48	1,0
32	0,020	4,9	0,049	3,4	0,93	3,4	2,70	0,7

Tabell 1.1. Konsentrasjoner og RSD fra ICP-MS

33	0,021	13,5	0,048	4,2	0,95	5,5	2,39	3,0
34	0,015	11,6	0,032	5,6	0,76	0,9	26,94	2,1
35	0,007	15,4	0,018	1,0	1,51	3,3	4,08	0,3
36	0,012	7,3	0,021	7,0	0,67	4,8	1,12	1,9
37	0,008	28,3	0,019	5,1	1,67	0,5	0,42	5,4
38	0,005	22,5	0,401	4,4	14,56	0,2	20,89	1,4
39	0,011	46,1	0,121	4,2	0,65	2,7	8,71	1,0
40	0,003	12,7	0,061	3,6	0,52	5,4	7,00	0,9
41	0,004	0,7	0,072	6,5	0,63	3,9	6,71	1,1
42	0,005	2,3	0,083	2,8	0,87	1,6	7,20	0,5
43	0,009	13,5	0,080	4,0	0,66	5,5	6,59	5,4
44	0,007	16,4	0,310	3,8	12,48	2,0	13,47	3,0
45	0,006	63,9	0,111	0,7	1,08	4,5	10,75	0,8
46	0,036	16,9	0,246	2,2	1,26	1,7	10,84	1,3
47	0,004	40,6	0,068	3,9	0,57	2,2	8,99	2,3
48	0,011	35,3	0,125	2,4	1,06	1,2	8,69	0,5
49	0,063	7,2	0,126	3,1	0,77	1,1	9,13	1,7
50	0,003	19,9	0,264	1,6	5,99	2,8	2,41	2,4
51	0,009	7,9	0,095	2,9	0,86	4,6	7,90	2,2
52	0,004	28,2	0,112	2,7	0,78	2,3	8,30	1,4
53	0,009	15,1	0,096	2,0	0,79	4,2	8,90	4,3
54	0,009	23,0	1,350	1,6	31,50	3,2	24,71	1,5
55	0,009	31,2	0,088	3,2	0,40	0,7	7,40	1,7
56	0,004	22,1	0,140	2,0	4,35	2,1	4,19	2,6
57	0,005	26,8	0,080	1,6	0,55	4,5	8,41	1,5
58	0,003	10,8	0,092	0,9	0,33	8,8	8,27	0,5
59	0,006	30,2	0,229	2,6	0,90	4,1	9,60	1,7
60	0,004	43,2	0,055	4,0	0,40	6,0	8,70	1,3
61	0,004	35,3	0,084	4,8	0,69	3,2	9,96	3,6
62	0,003	41,7	0,159	1,3	5,42	1,9	3,57	5,0
63	0,005	29,0	0,155	2,2	0,89	5,0	16,26	3,7
64	0,007	33,4	0,716	1,8	1,47	2,3	12,92	2,5
65	0,005	13,1	0,087	1,6	0,56	3,8	11,78	1,2
66	0,004	13,1	0,079	0,9	0,64	5,1	9,54	1,8
67	0,005	37,7	0,058	3,9	0,40	5,2	9,05	1,6
68	0,004	63,4	2 121,697	2,2	2,68	2,2	5,81	4,0
69	0,003	63,7	0,563	2,7	0,50	1,4	11,29	2,3
70	0,003	28,9	0,163	2,8	0,44	0,7	10,60	0,9
71	0,018	11,6	0,180	2,8	1,02	2,0	16,81	2,6
72	0,003	41,9	0,101	2,8	0,51	3,7	12,63	1,0
73	0,002	16,5	0,064	4,4	2,41	1,6	1,68	5,7
74	19,221	0,6	22,568	1,3	19,52	0,3	39,55	0,8
75	19,549	1,4	22,651	1,3	19,54	1,6	40,54	1,8
76	17,894	3,3	21,050	1,9	20,75	1,4	36,82	0,9
77	10,061	2,9	9,383	0,8	11,50	1,3	26,28	0,8

78	18,158	2,8	17,290	1,5	16,55	2,2	28,09	1,2
79	16,090	1,9	15,576	2,3	15,96	2,5	27,72	2,1
80	19,996	2,6	18,878	1,7	20,80	1,1	30,19	1,8
81	10,036	1,5	7,746	1,7	11,01	2,3	21,95	1,2
82	3,805	3,3	0,323	3,1	0,02	11,5	8,66	4,6
83	2,070	3,0	0,164	1,1	0,02	14,9	5,45	2,1
84	1,693	3,4	0,090	5,0	0,02	26,3	4,65	3,3
85	5,345	2,9	6,805	1,9	10,35	2,1	12,03	3,2
86	14,013	2,0	14,614	1,4	10,23	4,1	20,55	2,1
87	15,086	1,7	15,986	1,3	10,87	1,1	20,24	1,4
88	13,878	1,6	14,361	4,5	10,04	1,3	22,19	1,3
89	9,539	1,4	8,196	1,8	9,87	1,6	15,02	1,3
90	251,592	1,6	355,201	1,2	278,69	0,7	238,12	2,2
91	245,715	3,2	352,588	1,7	259,55	1,5	210,72	2,4
92	248,605	2,6	345,039	0,3	258,18	2,2	208,45	2,5
93	40,075	1,9	34,087	0,6	41,63	0,9	39,55	1,8
94	56,018	2,5	67,500	4,4	35,93	1,8	73,12	1,6
95	51,191	4,0	59,793	3,1	25,16	1,4	67,82	2,3
96	57,228	0,8	69,693	2,2	31,24	2,5	75,16	2,7
97	41,747	1,6	38,967	3,2	33,30	0,5	50,53	2,4

Tabell 1.2 Konsentrasjoner og RSD fra ICP-MS

	Mn5	5(MR)	Fe56(	MR)	Co5	9(MR)	Cr5	2(MR)	Ni6(	)(MR)
	Conc				Con		Con		Con	
			Conc.		c.		c.		c.	
Prøv		RSD,		RSD,	μg/	RSD,	μg/	RSD,	μg/	RSD,
e	μg/L	%	μg/L	%	L	%	L	%	L	%
	11,2				0,13		0,05			
22	1	4,1	24,30	1,3	0	3,6	1	2,5	0,60	6,1
	10,4				0,11		0,04			
23	6	2,2	26,07	2,4	6	6,6	7	4,1	0,48	4,1
	11,5				0,12		0,08			
24	1	4,5	29,15	2,2	9	0,5	0	2,5	0,54	1,6
	17,7				0,20		0,04			
25	4	1,3	17,11	0,7	1	8,7	5	1,5	0,63	5,6
	22,7				0,34		0,70			
26	5	2,1	226,26	1,9	5	3,0	3	0,9	1,12	3,4
	18,6				0,20		0,05			
27	6	1,0	11,39	3,2	2	2,7	9	5,2	0,64	4,0
	35,1				0,11		0,06			
28	9	3,3	9,46	1,8	4	9,6	8	4,4	0,93	6,3
	38,5				0,11		0,03			
29	8	2,6	4,73	2,8	5	9,4	4	5,9	0,67	2,3
	36,4				0,11		0,08			
30	1	2,6	6,76	2,3	6	3,9	3	8,3	0,97	3,1
	33,9				0,09		0,21			
31	4	2,2	7,00	3,7	8	1,7	6	2,3	1,20	3,4
32	32,5	1,1	5,23	2,5	0,09	3,3	0,03	5,2	0,68	1,1

	2				2		3			
	32,7				0,08		0,05			
33	1	2,4	3,85	2,3	3	9,0	0	3,8	0,74	5,1
	13,0				0,10		0,23			
34	0	1,6	37,96	0,6	8	2,8	2	5,0	0,49	0,8
	19,7				0,17		0,58			
35	4	1,9	44,14	1,6	3	1,2	6	2,7	1,00	1,3
	35,8				0,10		0,39			
36	1	2,0	23,91	0,5	0	1,3	6	2,8	0,74	2,5
	31,5				0,08		0,34			
37	3	0,3	18,88	0,6	8	5,3	6	3,3	1,12	3,5
	130,				0,32		0,32			
38	12	0,8	655,36	1,4	7	2,9	9	3,2	2,98	1,8
	116,	•			0,14		0,05		1.00	
39	03	2,0	150,41	1,5	2	8,5	6	2,7	1,23	2,4
40	90,4	1.0	01.00	1.0	0,11	6.5	0,06	(7	0.06	1.0
40	3	1,6	91,99	4,0	2	6,5	/	6,/	0,96	4,0
41	105,	1.4	111 00	2.5	0,13	2.0	0,05	2.0	1 1 1	6.0
41	93	1,4	111,08	3,3	0.14	2,0	0.07	5,9	1,14	0,0
42	115, 85	27	146.62	2.2	0,14	6.5	0,07	2.6	1 16	28
42	108	2,1	140,02	2,2	0.12	0,5	0.03	5,0	1,10	2,0
43	100,	12	133 89	17	0,12	49	0,03	8 1	1 14	33
10	165	1,2	155,07	1,7	0.40	1,5	0.38	0,1	1,11	5,5
44	47	2.5	668 93	32	2	38	6,50	34	3 1 7	3.0
	272	_,c	2 614 7		0.51	2,0	0.83		2,17	
45	35	2,2	0	1,4	2	3,0	6	0,3	2,80	2,1
	250,	,	1 133,1	,	0,32	,	0,05	,	,	,
46	40	1,6	3	3,9	7	1,5	8	5,2	2,00	2,5
	273,		1 220,3		0,38		0,07			
47	41	2,2	3	1,6	8	4,9	7	44,1	2,35	4,8
	221,		1 022,0		0,32		0,03			
<b>48</b>	38	4,5	0	1,9	6	1,5	8	5,1	1,98	1,6
	245,		1 100,4		0,33		0,02			
49	98	1,2	1	2,0	7	5,1	7	5,1	2,01	0,7
	190,	0.7	2 408,8	2.6	0,53	0.1	0,34			4.5
50	11	0,7	6	2,6	5	2,1	8	3,2	3,25	4,5
51	383,	1.5	2 067,1	2.1	0,56	2.2	0,03	0.2	2.02	0.2
51	/4	1,3	2 202 6	2,1	9	3,3	/	9,5	2,92	0,5
52	427,	3.0	2 392,0	0.0	0,02	73	0,05	7.0	3 3 1	3.6
32	13	5,9	2 3 1 8 5	0,9	0.63	1,5	0.04	7,0	5,51	5,0
53		2.0	2 510,5	35	0,05	3.6	0,04	9.6	3 32	16
55	362	2,0	1 954 6	5,5	0.54	5,0	0.03	,0	5,52	1,0
54	54	33	1 1 1	0.8	0,51	0.8	2	4 5	2.73	16
01	350.	5,5	1 956.2	0,0	0.50	0,0	0.03	1,0	-,,,,	1,0
55	12	3.1	5	2.9	6	5.1	2	8.6	2,51	3.2
	208,	2	1 948,5	2-	0,53	2	0,40		,	2
56	59	1,1	3	1,6	8	5,5	2	2,4	3,38	5,4
	558,		5 330,0		0,97		0,04			ĺ.
57	18	2,8	2	3,8	8	2,8	5	4,4	4,20	1,7
	466,		6 181,6		1,08		0,04			
58	36	1,5	8	2,9	5	3,3	3	6,6	4,34	1,5

	593,		5 520,3		0,94		0,05			
59	22	4,9	1	1,9	7	5,2	3	2,7	4,12	0,9
	549,		6 231,0		1,15		0,03			
60	73	1,3	0	1,7	5	1,6	1	2,4	4,56	0,7
	664,		5 832,5		1,07		0,07			
61	75	2,8	9	6,2	0	3,0	8	2,6	4,73	2,0
	246,		3 202,8		0,55		0,38			
62	35	3,1	0	6,0	2	2,7	4	1,6	3,37	7,1
	795,		7 668,1		1.34		0,11			
63	34	0,5	1	2,2	7	1,3	1	6,6	6,39	2,0
	817.		6 825.3		1.23		0.08			
64	37	2,7	2	3.7	5	2,0	5	9.2	5,72	0,8
	652.	,	7 802.9	,	1.43	,	0.07	,	,	,
65	09	2.6	3	1.6	2	2.9	7	4.4	6.52	1.8
	436.		5 770.7		1.06	<u> </u>	0.05	,	- )-	
66	02	3.1	3	2.0	1	3.9	6	4.6	4.83	2.2
	645.	- )	5 565.5		1.03	- )-	0.11	, -		,
67	20	2.2	8	1.9	3	2.0	7	4.7	4.79	1.0
	109.	,	2 296.1	<u>}_</u>	0.21		0.26		,	
68	16	3,3	9	4,4	0	1,3	6	3.7	1.26	4,3
	399.	- )-	13 649.	,	1.97	<u> </u>	0.05	- ).		
69	38	2.9	02	2.3	1	3.7	6	2.3	8.18	1.4
	101.		15 368.	<u>)</u> -	1.76	- ) .	0.08	<u>}_</u>	- , -	,
70	62	2.0	27	2.5	2	3.1	0	2.7	7.98	3.5
	487.		12 034.	2-	1.65	- )	0.08			- )-
71	70	1.1	35	2.8	5	6.8	5	2.7	7.19	2.0
	465	-,-	13 417	_,.	1 91		0.09	,		
72	21	2.0	09	1.8	8	0.9	7	4.6	8.13	1.8
	108.		1 866.7	-,-	0.21	• 35	0.16	.,.		-,-
73	87	6.1	2	5.8	9	0.5	5	3.7	0.99	0.8
				-,-	0.02	• ;-	0.09	- ,,		
74	4,83	3,9	7,43	2,5	0	15,5	2	3,4	5,11	2,1
	,	,	,	,	0.01		0.05	,	,	,
75	4,95	5,0	6,96	0,5	4	0,9	5	6,0	0,60	3.7
	,				0,01		0,05			
76	4,51	1,6	4,86	1,4	3	12,6	5	6,9	0.20	4,4
					0,01		0,26			
77	5,19	2,1	2,45	2,3	0	13,1	8	3,7	0,11	13,7
					0,01		0,06			
78	2,99	1,3	21,82	2,5	4	11,1	2	0,5	0,34	9,1
					0,01		0,07			
79	2,72	1,9	12,77	4,6	6	11,0	4	3,0	0,45	3,9
					0,01		0,05			
80	2,96	1,4	17,34	1,1	6	21,0	8	2,1	0,45	4,2
					0,01		0,26			
81	2,89	3,3	4,04	3,3	3	11,6	2	3,3	0,19	10,0
					0,00		0,00			
82	1,12	3,8	0,03	12,4	9	10,2	2	9,7	0,04	6,5
					0,00		0,00			
83	0,75	2,9	0,06	7,5	6	22,2	7	4,7	0,04	27,4
					0,00		0,00			
84	0,88	2,0	0,01	7,4	4	10,6	9	2,5	0,02	44,4
					0,00		0,24			
85	1,77	2,8	2,13	1,0	8	17,4	0	2,6	0,07	5,9

					0,01		0,05			
86	3,40	1,2	22,45	2,7	6	4,7	3	3,3	0,24	3,4
					0,01		0,04			
87	4,39	1,4	40,07	1,5	9	8,9	7	6,5	0,23	3,9
					0,01		0,04			
88	4,09	1,9	21,40	3,9	9	1,7	2	10,2	0,26	5,2
					0,01		0,27			
89	4,58	2,4	4,60	3,0	4	15,2	5	5,8	0,13	10,4
					0,04		0,18			
90	4,73	1,8	142,57	1,0	0	15,0	0	4,6	0,74	3,5
					0,03		0,24			
91	4,25	3,1	55,90	2,4	0	14,6	9	3,1	0,64	3,8
					0,03		0,17			
92	4,15	0,8	82,48	1,3	1	16,4	6	3,6	0,57	2,5
					0,01		0,25			
93	4,10	1,9	5,93	2,7	1	16,9	4	1,0	0,10	7,1
					0,03		0,26			
94	5,91	2,3	95,67	0,9	6	8,1	4	0,3	0,59	6,6
					0,03		0,06			
95	4,89	2,3	81,58	2,1	0	15,1	1	6,5	0,49	5,2
					0,02		0,08			
96	5,13	2,5	80,39	2,3	5	9,8	9	2,0	0,46	4,1
		_			0,01		0,25			
97	6,86	2,9	9,06	2,0	7	14,9	4	4,0	0,18	1,6

# Vedlegg 2

# Råmateriale fra eksperimentene

Tabell	21	Uttørkingsforsøk 1	1
1 auch	4.1	Oubikingstorsok	I

Prøvenr. av DGT	Tørke på benk (min)
P1	10
P2	30
P3	60
P4	120
P5	300

Løsning og prøvenr. Av DGT	Eksponeringstid for DGT i luft (min x2)
Løsning 2 (P6-P9)	10
Løsning 3 (P10-P13)	60
Løsning 4 (P14-P17)	120
Løsning 1 (P18- P21)	0

Tabell 2.3. Data fra DGT i løsninger med ulik turbiditet

	Masse partikulært	Turbiditet	Turbiditet	Ledningsev	Tempera
	materiale (gram)	dag 1 (NTU)	dag 2 (NTU)	ne mS/cm	tur (°C)
Løsning 1					
(P22-P24)	0,20	6,720	3,630	5,41	21,0
Løsning 2					
(P25-P27)	2,0	42,16	62,44	5,56	21.0
Løsning 3					
(P28-P30)	4,0	189,6	188,7	5,70	21.0
Løsning 4					
(P30-P31)	20	417,7	468,8	5,71	20,5

Tabell 2.4. Data fra DGT i avløpsvann

	Prøver hente	Turbiditet	Ledningsevne	Temperatur
Dato	opp	(NTU)	(µS/cm)	(°C)
31.okt (dag1)	Start	79,2	730,0	9,5/ 13,2
1.nov (dag 2)	A1 (P39-P43)	80,1	896,0	13,5
2.nov (dag3)	A2 (P45-P49)	83,5	848,0	13,4
3.nov (dag4)	A3 (P51-P55)	94,3	845,0	12,9
5.nov (dag 6)	A4 (P57-P61)	245	1048	13,0
7.nov (dag 8)	A5 (P63-P67)	103	955,0	12,6
11.nov (dag				
122)	A6 (P69-P72)	136	1033	12,7
Tabell 2.5. Data fra gjenbruk av filter fra avløpsvann

Prøver	Temperatur (°C)
B1 (P74-P76)	24,0
B2 (P78-P80)	23,0
B3 (P82-P84)	23,0
B4 (P86-P88)	23,5
B5 (P90-P92)	22,0
B6 (P94-P6)	23,0

#### Verdier for beregning av konsentrasjon

Tabell 3.1 og 3.2 inneholder råmateriale (tid, temperatur, fortynningsfaktor, prøvevolum, gelvolum, tykkelse diffusjonsgel, filtertykkelse, membranareal og elueringsfaktor fra alle prøvene. Tabell 3.1 forsetter over flere sider.

Prøve	Tid (s)	Temperatur (°C)	Fortynningsfaktor	Prøvevolum (l)
P1	78060	21	10,07	0,001066
P2	78060	21	10,02	0,001021
P3	78060	21	10,27	0,001016
P4	78060	21	9,991	0,001009
P5	78060	21	9,945	0,001073
P6	75300	21	10,30	0,001022
P7	75300	21	9,944	0,001030
P8	75300	21	10,45	0,001255
P9	75300	21	10,01	0,001020
P10	75780	21	9,721	0,001122
P11	75780	21	10,35	0,001007
P12	75780	21	10,01	0,001061
P13	75780	21	9,846	0,001053
P14	75960	21	10,61	0,001019
P15	75960	21	9,931	0,001014
P16	75960	21	9,977	0,001008
P17	75960	21	10,02	0,001014
P18	76140	21	10,26	0,001047
P19	76140	21	9,936	0,001022
P20	76140	21	10,15	0,001023
P21	76140	21	9,091	0,001079
P22	75900	21	9,972	0,001003
P23	75900	21	10,22	0,0009901
P24	75900	21	9,863	0,001027
P25	76800	21	10,00	0,001076
P26	76800	21	10,02	0,0009989
P27	76800	21	9,961	0,0009907
P28	79260	21	10,49	0,0009938
P29	79260	21	9,924	0,001028
P30	79260	21	9,880	0,001015
P31	80940	21	10,19	0,001010
P32	80940	21	9,921	0,001050
P33	80940	21	10,2	0,001029
P34	Manuell prøve			

Tabell 3.1. Data fra DGT-målinger brukt i konsentrasjonsberegningene.

P35	Manuell prøve			
P36	Manuell prøve			
P37	Manuell prøve			
P38	Manuell prøve			
P39	77700	12	10,17	0,001032
P40	77700	12	9,992	0,001032
P41	77700	12	10,22	0,0009250
P42	77700	12	10,38	0,0009866
P43	77700	12	10,76	0,0009881
P44	Manuell prøve			
P45	141600	12	10,00	0,0009923
P46	141600	12	9,987	0,001010
P47	141600	12	10,18	0,001013
P48	141600	12	10,02	0,001156
P49	141600	12	9,940	0,001017
P50	Manuell prøve			
P51	255780	12	10,32	0,001017
P52	255780	12	10,09	0,0009965
P53	255780	12	10,01	0,0010185
P54	255780	12	10,63	0,0009837
P55	255780	12	10,01	0,0009905
P56	Manuell prøve			
P57	424800	12	9,923	0,0009837
P58	424800	12	10,17	0,001004
P59	424800	12	10,15	0,0009988
P60	424800	12	10,16	0,001042
P61	424800	12	9,974	0,001021
P62	Manuell prøve			
P63	594900	12	10,68	0,0009973
P64	594900	12	10,18	0,001366
P65	594900	12	10,03	0,001003
P66	594900	12	9,507	0,001299
P67	594900	12	10,91	0,001051
P68	Manuell prøve			
P69	944040	13	10,03	0,001046
P70	944040	13	10,03	0,001033
P71	944040	13	10,11	0,001040
P72	944040	13	9,972	0,001011
P73	Manuell prøve			
P74	88740	24	10,45	0,0009747
P75	88740	24	11,56	0,001770
P76	88740	24	10,00	0,0009712
P77	Manuell prøve			
P78	91440	23	10,07	0,0009840
P79	91440	23	10,57	0,001358

P80	91440	23	9,90	0,0009382
P81	Manuell prøve			
P82	87600	23	10,01	0,001384
P83	87600	23	10,09	0,0009974
P84	87600	23	10,30	0,0009999
P85	Manuell prøve			
P86	78240	24	10,40	0,00103328
P87	78240	24	10,22	0,0010353
P88	78240	24	10,00	0,0010185
P89	Manuell prøve			
P90	349200	22	10,02	0,00098660
P91	349200	22	9,960	0,0010044
P92	349200	22	10,00	0,001552
P93	Manuell prøve			
P94	83400	23	10,02	0,0010514
P95	83400	23	9,964	0,0009886
P96	83400	23	10,00	0,0010041
D07				

Tabell 3.2. Data brukt i konsentrasjonsberegningene.

	Tykkelse				
Gelvol	diff.gel	Filtertykk	Membrana	Elueringsfaktor (Zn, Pb, Cd,	Elueringsf
um (l)	(cm)	else (cm)	real (cm2)	Cr, Cu, Co, Ni, Mn, Ag)	aktor (Fe)
0,0001					
6	0,08	0,013	3,14	0,8	0,7

# Konsentrasjoner fra manuelle prøver og beregnet konsentrasjon av paralleller (DGT)

(1 22 - 1 37). W	lanuerie prøver (	(r 54-r 57) er m		
Prøvenr.	Zb	Pb	Cd	Cu
P1	23,09	12,57	14,09	14,17
P2	22,79	13,13	14,70	14,83
P3	25,03	13,70	13,86	14,51
P4	23,48	13,06	14,22	15,12
P5	23,36	13,50	15,05	15,51
P6	21,39	15,21	15,19	13,18
P7	21,05	14,07	13,51	12,29
P8	25,99	16,16	15,50	15,26
Р9	20,01	13,67	14,24	12,40
P10	21,19	14,64	16,02	15,29
P11	20,54	14,08	14,71	16,27
P12	21,68	15,15	16,51	15,84
P13	20,05	14,23	14,35	14,59
P14	19,31	13,39	12,41	13,41
P15	8,430	5,39	4,93	5,34
P16	21,36	14,85	13,84	14,37
P17	21,38	14,84	13,02	13,33
P18	18,03	14,26	14,13	14,84
P19	19,96	13,67	14,18	14,22
P20	17,70	13,28	14,30	14,08
P21	19,18	14,27	14,90	14,98
P22	24,17	0,1493	0,06	1,345
P23	28,26	0,1228	0,05	0,8871
P24	24,07	0,08079	0,05	0,8970
P25	8,754	0,05363	0,03	1,364
P26	10,29	0,1197	0,04	1,712
P27	7,891	0,0521	0,02	1,410
P28	7,046	0,1273	0,03	0,8884
P29	2,7928	0,03590	0,02	0,4946
P30	6,768	0,1217	0,03	0,7116
P31	7,497	0,1233	0,03	1,296
P32	2,726	0,03753	0,02	0,9108
P33	2,438	0,03701	0,02	0,9482
P34	26,94	0,03208	0,015	0,7619
P35	4,080	0,01843	0,007	1,511

Tabell 4.1. Beregnet konsentrasjoner i løsningene fra DGT og manuelle prøver i uttørkingsforsøk 1 (P1-P5), uttørkingsforsøk 2 (P6-P21) og løsninger med ulik turbiditet (P22-P37). Manuelle prøver (P34-P37) er markert med farge.

P36	1,120	0,02062	0,012	0,6681
P37	0,4200	0,01872	0,008	1,670

Prøvenr.	Zb	Pb	Cd	Cu
P38	20,89	0,40120	0,005	14,56
P39	12,13	0,1274	0,015	0,8851
P40	9,570	0,063	0,004	0,6951
P41	8,543	0,069	0,006	0,7843
P42	9,839	0,086	0,006	1,163
P43	9,347	0,086	0,013	0,9087
P44	13,47	0,31	0,007	12,48
P45	7,804	0,06	0,004	0,7648
P46	7,982	0,14	0,027	0,9057
P47	6,764	0,039	0,003	0,4175
P48	7,219	0,078	0,009	0,8583
P49	6,727	0,070	0,046	0,5530
P50	2,410	0,26	0,003	5,988
P51	3,347	0,030	0,004	0,3536
P52	3,378	0,034	0,002	0,3089
P53	3,662	0,030	0,004	0,3182
P54	10,48	0,433	0,004	13,01
P55	2,972	0,027	0,003	0,1547
P56	4,190	0,14	0,004	4,349
P57	2,004	0,014	0,001	0,1284
P58	2,055	0,017	0,001	0,08010
P59	2,371	0,043	0,002	0,2169
P60	2,232	0,011	0,001	0,09883
P1	2,405	0,015	0,001	0,1631
P2	3,570	0,159	0,003	5,422
P3	3,014	0,022	0,00	0,1600
P4	3,010	0,13	0,00	0,3328
P5	2,061	0,012	0,00	0,09572
P6	1,985	0,012	0,00	0,1296
P7	1,794	0,009	0,00	0,07757
P8	5,806	2 122	0,004	2,676
P9	1,248	0,04706	0,00	0,05396
P10	1,159	0,01346	0,00	0,04667
P11	1,864	0,01508	0,00	0,1101
P12	1,348	0,008169	0,00	0,05275
P13	1.680	0.06406	0.002	2,412

Tabell 4.2. Beregnet konsentrasjoner fra DGT og manuelle prøver i avløpsvann. Manuelle prøver er markert med farge.

	71	D1	0.1	a
Prøvenr.	Zb	Pb	Cd	Cu
P14	33,05	14,28	16,03	15,94
P15	63,74	26,96	30,69	30,02
P16	29,35	12,70	14,24	16,16
P17	26,28	9,383	10,061	11,50
P18	22,75	10,60	14,68	13,08
P19	31,27	13,30	18,12	17,57
P20	23,07	10,92	15,25	15,52
P21	21,95	7,746	10,036	11,01
P22	9,820	0,2771	4,31	0,02372
P23	4,671	0,1067	1,77	0,01638
P24	4,075	0,0599	1,48	0,01498
P25	12,03	6,805	5,345	10,35
P26	20,39	10,97	13,88	9,912
P27	19,76	11,82	14,71	10,37
P28	20,91	10,24	13,05	9,237
P29	15,02	8,196	9,539	9,869
P30	51,79	58,47	54,63	59,14
P31	46,27	58,58	53,85	55,60
P32	67,56	84,63	80,43	81,64
P33	39,55	34,09	40,075	41,63
P34	68,40	47,79	52,31	32,82
P35	59,80	39,90	45,05	21,66
P36	67,43	47,33	51,25	27,36
P37	50,53	38,97	41,747	33,30

Tabell 4.3. Beregnet konsentrasjoner fra DGT og manuelle prøver ved gjenbruk av filter. Manuelle prøver er markert med farge.

Tabell 4.4. Beregnet konsentrasjoner fra DGT og manuelle prøver i uttørkingsforsøk (P1-P21) og løsninger med ulik turbiditet (P22-P37). Manuelle prøver er markert med farge.

	Cr	Со	Ni	Mn	Fe
P22	0,06415	0,1379	0,6536	12,10	28,71
P23	0,05915	0,1248	0,5275	11,45	31,22
P24	0,1008	0,1382	0,5918	12,54	34,77
P25	0,05918	0,2254	0,7211	20,18	21,31
P26	0,8700	0,3633	1,214	24,30	264,6
P27	0,07219	0,2096	0,6826	19,67	13,15
P28	0,08558	0,1216	1,012	37,97	11,17
P29	0,04085	0,1190	0,7161	40,53	5,437
P30	0,09974	0,1178	1,017	37,68	7,655
P31	0,2610	0,1008	1,270	35,32	7,972
P32	0,04070	0,09461	0,7228	34,08	5,997
P33	0,06144	0,08647	0,7989	34,64	4,462
P34	0,2323	0,1081	0,4858	13,00	37,96

P35	0,5859	0,1726	1,001	19,74	44,14
P36	0,3955	0,09992	0,7406	35,81	23,91
P37	0,3463	0,08815	1,125	31,53	18,88

Tabell 4.5. Beregnet konsentrasjoner fra DGT	og manuelle prøver fra avløpsvann.	Manuelle
prøver er markert med farge.		

Prøvenr.	Cr	Co	Ni	Mn	Fe
P38	0,3289	0,3268	2,982	130,1	655,4
P39	0,09458	0,2019	1,802	167,6	237,6
P40	0,1096	0,1562	1,376	128,3	142,7
P41	0,08910	0,1724	1,535	139,9	160,5
P42	0,1196	0,2068	1,664	161,4	227,3
P43	0,05314	0,1738	1,704	159,2	215,5
P44	0,3865	0,4021	3,172	165,5	668,9
P45	0,7300	0,3800	2,142	205,1	2 154
P46	0,05112	0,2461	1,553	191,3	946,8
P47	0,06992	0,2988	1,861	213,4	1 042
P48	0,03769	0,2771	1,730	190,8	963,4
P49	0,02393	0,2537	1,559	188,0	920,0
P50	0,3477	0,5354	3,252	190,1	2 409
P51	0,01862	0,2462	1,303	168,7	993,7
P52	0,01837	0,2584	1,420	180,4	1 105
P53	0,02118	0,2678	1,438	181,9	1 082
P54	0,01631	0,2371	1,220	159,5	940,4
P55	0,01524	0,2079	1,060	145,9	891,6
P56	0,4019	0,5377	3,385	208,6	1 949
P57	0,01295	0,2382	1,055	138,0	1 441
P58	0,01290	0,2756	1,137	120,3	1 743
P59	0,01585	0,2390	1,072	152,0	1 547
P60	0,009423	0,3028	1,232	146,3	1 814
P61	0,02260	0,2642	1,203	166,5	1 636
P62	0,3840	0,5517	3,371	246,3	3 203
P63	0,02479	0,2552	1,248	152,9	1 613
P64	0,02395	0,2941	1,402	197,6	1 804
P65	0,01615	0,2560	1,201	118,3	1 549
P66	0,01414	0,2256	1,058	94,14	1 363
P67	0,02793	0,2093	0,999	132,7	1 252
P68	0,2660	0,2096	1,263	109,2	2 296
P69	0,007441	0,2231	0,9531	45,98	1 717
P70	0,01051	0,1973	0,9194	11,57	1 912
P71	0,01141	0,1880	0,8404	56,32	1 518
P72	0,01248	0,2096	0,9150	51,70	1 629
P73	0.1649	0.2189	0.9917	108.9	1 867

Prøvenr.	Cr	Со	Ni	Mn	Fe
P74	0,09280	0,01674	4,496	4,204	7,058
P75	0,1046	0,02205	0,9874	8,104	12,44
P76	0,05282	0,01055	0,1697	3,742	4,408
P77	0,2685	0,01041	0,1139	5,185	2,452
P78	0,06054	0,01153	0,2860	2,519	20,09
P79	0,1009	0,01791	0,5292	3,195	16,38
P80	0,05300	0,01252	0,3614	2,348	15,06
P81	0,2625	0,01280	0,1948	2,893	4,042
P82	0,003173	0,01096	0,05298	1,319	0,04209
P83	0,007180	0,004909	0,03242	0,6695	0,05989
P84	0,009399	0,003647	0,01528	0,8045	0,01047
P85	0,2398	0,007990	0,07186	1,770	2,128
P86	0,06320	0,01603	0,2484	3,506	25,32
P87	0,05527	0,01901	0,2373	4,459	44,49
P88	0,04771	0,01849	0,2570	4,008	22,92
P89	0,2752	0,01361	0,1279	4,582	4,597
P90	0,04707	0,008820	0,1701	1,069	35,25
P91	0,06592	0,006839	0,1482	0,9694	13,95
P92	0,06865	0,01033	0,1943	1,398	30,39
P93	0,2536	0,01124	0,1036	4,102	5,929
P94	0,2971	0,03467	0,5793	5,744	101,8
P95	0,06480	0,02741	0,4522	4,479	81,78
P96	0,09647	0,02274	0,4333	4,784	82,00
P97	0,2536	0,01661	0,1816	6,863	9,063

Tabell 4.6. Beregnet konsentrasjoner fra DGT og manuelle prøver fra gjenbruk av filter. Manuelle prøver er markert med farge.

# Gjennomsnittskons. av paralleller (DGT), standardavvik for paralleller og konsentrasjon fra manuelle prøver

Data som er benyttet i framstillingen av resultater i grafer. Tabell 5.1-5.2 er fra uttørkingsforsøk 1. Tabell 5.3- 5.8 er fra uttørkingsforsøk 2. (For uttørkingsforsøk 1 og 2 er kun konsentrasjonene for Zn, Pb, Cd og Cr som er tatt med). Tabell 5.19- 5.15 er DGT i løsninger med ulike turbiditet. Tabell 5.16- 5.23 er fra DGT i avløpsvann. Tabell 5.24- 5.32 er fra gjenbruk av filter fra avløpsvann. Vedlegget fortsetter over flere sider.

Tørke på benk (min)	DGT-kons. Zn (µg/l)	DGT-kons. Pb (µg/l)	DGT-Kons. Cd (µg/l)
10	23,1	12,6	14,1
30	22,8	13,1	14,7
60	25,0	13,7	13,9
120	23,5	13,1	14,2
300	23,4	13,5	15,0

Tabell 5.1 Uttørkingsforsøk 1

Tabell 5.2

Tørke på benk (min)	DGT-kons. Cu (µg/l)
10	14,2
30	14,8
60	14,5
120	15,1
300	15,5

#### Tabell 5.3 Uttørkingsforsøk 2

Eksponeringstid luft (totalt,min)	Gj.snitt Zn fra DGT (µg/l)	Standardavvik
0	18,7	1,04
10	22,1	2,65
60	20,9	0,718
120	17,6	6,20

Eksponeringstid luft (totalt, min)	Gj.snitt Pb fra DGT (µg/l)	Standardavvik
0	14,8	0,483
10	14,5	1,13
60	12,1	0,481
120	13,9	4,54

Tabell 5.5

Eksponeringstid luft (totalt, min)	Gj.snitt Cd fra DGT (µg/l)	Standardavvik
0	14,6	0,355
10	15,4	0,909
60	11,0	1,03
120	14,4	4,12

Eksponeringstid luft (totalt, min)	Gj.snitt Cu fra DGT (µg/l)	Standardavvik
0	13,3	0,447
10	15,5	1,38
60	11,6	0,728
120	14,5	4,21

## Tabell 5.7

Eksponeringstid luft (totalt, min)	Gj.snitt Cr fra DGT (µg/l)	Gj.snitt Co fra DGT (µg/l)
0	0	0
10	0	0
60	0	0
120	0	0

#### Tabell 5.8

Eksponeringstid luft	Gj.snitt Mn fra	Gj.snitt Ni fra	Gj.snitt Fe fra
(totalt, min)	DGT (µg/l)	DGT (µg/l)	DGT (µg/l)
0	0	0	0
10	0	0	0
60	0	0	0
120	0	0	0

## Tabell 5.9 DGT i løsninger med ulik turbiditet

Turbiditet (NTU)	Gj.snitt Zn fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Zn manuelle prøve (µg/l)
5,17	25,5	2,39	26,9
52,3	8,98	1,22	4,08
189	5,54	2,38	1,12
443	4,22	2,84	0,420

Turbiditet (NTU)	Gj.snitt Pb fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Pb manuelle prøve (µg/l)
5,2	0,118	0,0345	0,0320
52,3	0,0752	0,0386	0,0180
189	0,0950	0,0512	0,0210
443	0,0659	0,0497	0,0190

Tabell 5.11

Turbiditet (NTU)	Gj.snitt Cd fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Cd manuelle prøve (µg/l)
5,17	0,0557	0,00658	0,0150
52,3	0,0295	0,00798	0,00700
189	0,0244	0,00510	0,0120
443	0,0232	0,00438	0,00800

Turbiditet (NTU)	Gj.snitt Cu fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Cu manuelle prøve (µg/l)
5,17	1,04	0,262	0,760
52,3	1,50	0,190	1,51
189	0,698	0,197	0,670
443	1,05	0,212	1,67

#### Tabell 5.13

Turbiditet (NTU)	Gj.snitt Cr fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Cu manuelle prøve (µg/l)
5,17	0,0747	0,023	0,232
52,3	0,334	0,46	0,586
189	0,0754	0,031	0,396
443	0,1210	0,12	0,346

#### Tabell 5.14

Turbiditet (NTU)	Gj.snitt Co fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Co manuelle prøve (µg/l)
5,17	0,134	0,0076	0,108
52,3	0,266	0,085	0,173
189	0,119	0,0020	0,100
443	0,0940	0,0072	0,0880

Turbiditet (NTU)	Gj.snitt Mn fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Mn manuelle prøve(µg/l)
5,17	12,0	0,548	13,0
52,3	21,4	2,54	19,7
189	38,7	1,57	35,8
443	34,7	0,620	31,5

## Tabell 5.16. DGT i avløpsvann

Tid (døgn)	Gj.snitt Zn fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Gj.snitt. Zn manuelle pr. (µg/l)
2	9,89	1,34	17,2
3	7,30	0,579	7,94
4	6,86	3,20	3,30
6	2,22	0,181	3,88
8	2,37	0,592	4,69
12	1,40	0,316	9,22

#### Tabell 5.17

Tid (døgn)	Gj.snitt Pb fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Gj.snitt. Pb manuelle pr. (µg/l)
2	0,0862	0,03	0,356
3	0,0772	0,04	0,287
4	0,197	0,18	0,202
6	0,0202	0,01	0,150
8	0,0361	0,05	2122
12	0,0209	0,02	0,0640

## Tabell 5.18

Tid (døgn)	Gj.snitt Cd fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Gj.snitt. Cd manuelle pr. (µg/l)
2	0,00885	0,00495	0,00600
3	0,0177	0,0184	0,00500
4	0,00414	0,000977	0,00350
6	0,00110	0,000321	0,00350
8	0,00101	0,000291	0,00350
12	0,000746	0,000834	0,00300

#### Tabell 5.19

Tid (dager)	Gj.snitt Cu fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Gj.snitt. Cu manuelle pr. (µg/l)
2	0,887	0,176	13,5
3	0,700	0,208	9,24
4	5,43	5,69	5,17
6	0,138	0,0544	4,89
8	0,159	0,102	4,05
12	0,0659	0,0297	2,55

Tid (døgn)	Gj.snitt Co fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Gj.snitt. Co manuelle pr. (µg/l)
2	0,182	0,0214	0,365
3	0,291	0,0538	0,469
4	0,291	0,0231	0,537
6	0,265	0,0271	0,545
8	0,248	0,0326	0,381
12	0,204	0,0152	0,215

Tabell 5.21

Tid (døgn)	Gj.snitt Mn fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Gj.snitt. Mn manuelle pr. (µg/l)
2	151	16,5	148
3	198	11,0	178
4	199	15,0	199
6	145	17,1	227
8	139	39,1	178
12	41,4	20,3	109

Tid (døgn)	Gj.snitt Ni fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Gj.snitt. Ni manuelle pr. (µg/l)
2	1,62	0,165	3,08
3	1,77	0,245	3,21
4	1,53	0,156	3,32
6	1,15	0,078	3,38
8	1,18	0,160	2,32
12	0,907	0,048	1,13

#### Tabell 5.23

Tid (døgn)	Gj.snitt Fe fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Gj.snitt. Fe manuelle pr. (µg/l)
2	196,7	42,41	662,1
3	1205	532,2	1539
4	1191	90,99	2179
6	1636	149,2	2576
8	1516	216,1	2749
12	1694	166,5	2081

# Tabell 5.24 Gjenbruk av filter fra avløpsvann

			Zn manuelle pr.
Eksponeringstid filter (dag)	Gj.snitt Zn fra DGT (µg/l)	Standardavvik	(µg/l)
2	42,0	18,9	26,3
3	25,7	4,83	22,0
4	6,19	3,16	12,0
6	20,4	0,572	15,0
8	55,2	11,1	39,6
12	65,2	4,71	50,5

			Pb manuelle
Eksponeringstid filter (døgn)	Gj.snitt Pb fra DGT (µg/l)	Standardavvik	pr. (µg/l)
2	18,0	7,82	9,38
3	11,6	1,47	7,75
4	0,148	0,114	6,81
6	11,0	0,789	8,20
8	67,2	15,1	34,1
12	45,0	4,43	39,0

			Cd manuelle
Eksponeringstid filter (døgn)	Gj.snitt Cd fra DGT (µg/l)	Standardavvik	pr. (µg/l)
2	20,3	9,02	10,1
3	16,0	1,84	10,0
4	2,52	1,56	5,35
6	13,9	0,828	9,54
8	63,0	15,1	40,1
12	49,5	3,92	41,7

#### Tabell 5.27

			Cu manuelle
Eksponeringstid filter (døgn)	Gj.snitt Cu fra DGT (µg/l)	Standardavvik	pr. (µg/l)
2	20,7	8,07	11,5
3	15,4	2,25	11,0
4	6,19	0,00469	10,4
6	0,0184	0,571	9,87
8	9,84	14,1	41,6
12	65,5	5,58	33,3

#### Tabell 5.28

			Cr manuelle pr.
Eksponeringstid filter (døgn)	Gj.snitt Cr fra DGT (µg/l)	Standardavvik	$(\mu g/l)$
2	0,0834	0,027	0,27
3	0,0715	0,026	0,26
4	0,00658	0,0032	0,24
6	0,0554	0,0077	0,28
8	0,0605	0,012	0,25
12	0,153	0,126	0,25

			Co manuelle
Eksponeringstid filter (døgn)	Gj.snitt Co fra DGT (µg/l)	Standardavvik	pr. (µg/l)
2	0,0164	0,00575	0,0100
3	0,0140	0,00343	0,0130
4	0,00651	0,00391	0,0080
6	0,0178	0,00159	0,0140
8	0,00866	0,00175	0,0110
12	0,0283	0,00601	0,0170

Eksponeringstid filter (døgn)	Gi.snitt Mn fra DGT (ug/l)	Standardavvik	Mn manuelle pr. (ug/l)
2	5,35	2,40	5,19
3	2,69	0,447	2,89
4	0,931	0,343	1,77
6	3,99	0,477	4,58
8	1,15	0,224	4,10
12	5,00	0,660	6,86

#### Tabell 5.31

Eksponeringstid filter	Gj.snitt Ni fra DGT (µg/l)	Standardavvik	Ni manuelle pr. (µg/l)
2	1,88	2,30	0,110
3	0,392	0,124	0,190
4	0,034	0,0189	0,0700
6	0,248	0,0099	0,130
8	0,171	0,0230	0,100
12	0,488	0,079	0,180

			Fe manuelle pr.
Eksponeringstid filter (døgn)	Gj.snitt Fe fra DGT(µg/l)	Standardavvik	(µg/l)
2	6,42	1,37	2,45
3	17,3	4,53	4,04
4	0,0349	0,0256	2,13
6	28,0	10,5	4,60
8	93,7	44,4	5,93
12	85,9	8,50	9,06

## Karakterisering av avløpsvann. Konsentrasjoner fra ICP-MS.

Tabell 6.1. Analyser og beregningene er gjennomført at personell på avløplaboratoriet hos IVM.

Prøve	р Н	susp mg/l	Gløderes t mg/l	Kondukt ivitet	COD mg/l	DOC mg/l	Lierh agen	DOC
	7,			997				
Ufiltrert	06	283	38,3	μS/cm	896		ok	
Filtrert prøve								167
GF/C 1,2µm					495		ok	mg/L

Tabell 6.2. Analyser og beregningene er gjennomført at personell på avløplaboratoriet hos IVM.

	vekt	volum	vekt	vekt		Ave	ST	Gløder	Ave	ST
	filte	prøve	etter	etter	susp	rag	DE	est	rag	DE
SUSP	r	L	105C	550C	mg/l	e	V	mg/l	e	V
Prøve	0,12									
А	34	0,028	0,131	0,123	279,8			38,1		
Prøve	0,12									
В	24	0,02	0,128	0,1218	291,7			43,3		
Prøve	0,12									
С	37	0,02	0,129	0,1229	276,7	283	8	33,3	38,3	5
3XBla					0,000					
nkprøv	0,36				23333			0,0014		
e	96		0,3689	0,3652	3			66667		

	Number	Confide	Confide	Rsd %	Std	Max	Min	Average	Stop sta	Muthanr	Muthanr	Start sta	Sample			Coulin	2		0,0	3,0,	2,8	<b>1</b> ,5	7,2	1, 5	2,8		%			
	-	nce inter	nce inter	5, 5-10				-	atistical	าล-1-2-2	าล-1-2-1	atistical	Ð			alifin fu	2	41,6	0,040	20,8	0,110	0,082	0,096	0,110	0,082		μg/L	Conc.	Mo98(	
		rval 95% (	rval 95%	>10					calculati			calculati					2		3,8	-1,9,	9,4	6,7	8,1	6,7	9,4		RSD, %		MR)	
		(%) <5, 5-							ions			ions					2	38,6	0,268	0,134 <sup>-</sup>	0,789	0,600	0,694	0,789	0,600		μg/L	Conc.	Sn118(	
		10, >10												Parame	sl		2		1,3	0,6	5,4	4,5	5,0	4,5	5,4		RSD, %		LR)	
														eteres	otope	I	2	48,8	0,0008	0,0004 <sup>-</sup> 24,4	0,0019	0,0013	0,0016	0,0019	0,0013		μg/L	Conc.	In115	
	2	5,1	0,039	2,5	0,019	0,778	0,750	0,764		0,778	0,750		µg/L	Conc.	L17(L		2		10,7	5,4	27,4	19,8	23,6	27,4	19,8		RSD, %	(	(LR)	
_	2		1,0		0,5	6,2	5,5	5,9		6,2	5,5		RSD, %		R		2	2,9	0,0004	0,0002 · 1,4	0,0153	0,0150	0,0151	0,0150	0,0153		µg/L	Conc.	Cs133	
_	2	177,1	0,008	88,6	0,004	0,007	0,002	0,005		0,007	0,002		μg/L	Conc.	Be9(I		2		3,1	1,6	5,1	2,9	4,0	2,9	5,1		RSD, %	(	(LR)	
	2		12,3		6,2	41,4	32,7	37,1		41,4	32,7		RSD, %		R)		2	54,6	0,021	0,011 · 27,3	0,046	0,031	0,039	0,046	0,031		µg/L	Conc.	Ce140	
	2	1,6	0,5	0,8	0,2	30,3	29,9	30,1		30,3	29,9		μg/L	Conc.	B11(		2		5,2	2,6	7,2	3,5	5,4	3,5	7,2		RSD, %	1.14		
	2		3,3		1,6	4,9	2,6	3,8		2,6	4,9		<b>RSD</b> , %		(LR)	_	2"	55,5	0,0029	0,0015 <sup>-</sup> 27,8	0,0063	0,0042	0,0053	0,0063	0,0042		µg/L	Conc.	Pr141(	
	2	84,1	0,28	42,1	0,14	0,43	0,23	0,33		0,43	0,23		нg/L	Conc.	Se7		2		16,0	8,0,	13,1	1,8	7,5	1,8	13,1		RSD, %		R)	
			14,1		7,1	30,4	20,4	25,4		20,4	30,4		<b>RSD</b> , %		B(HR)		2"	33,8	0,0074	0,0037 <sup>-</sup>	0,0246	0,0194	0,0220	0,0246	0,0194		µg/L	Conc.	Nd146(	
_	2	-237,3	219	-118,7	110	-15	1 -170	-92		-15	· -170		5 µg/L	Conc.	Br8	_	2		20,1	10,0	15,4	1,2	8,3	15,4	1,2		RSD, %		R)	
_			, 0		,0,	2	2,2	2,0		2,2	2,		, RSD, 9		1(HR)	_	2"	73,9	0,0029	37,0	0,0050	0,0029	0,0040	0,0050	0,0029		μg/L	Conc.	Sm147	
	2	119	1 0,22	55	1 0,11	3 0,26	2 0,10	3 0,18		3 0,26	2 0,10		5rt %	Con	4	_	2		1,4	0,7	13,4	12,4	12,9	13,4	12,4		RSD, %	1	(LR)	
	2	,o	09	),5	05	38	76	57		38	76		IL RSD	Ċ.	89(LR)		2"	77,6	0,0005	38,8	0,0009	0,0005	0,0007	0,0009	0,0005		μg/L	Conc.	Tb159(	
-	N		0,0		5,0 0	8,5 0	1,4 0,	5,0 0,		1,4 0,	8,5 0		, %	_			2		2,8	1,4	21,4	19,4	20,4	19,4	21,4		RSD, %	1.1	(LR)	
	2	115,5	,0472	57,8	,0236	,0576	,0242	,0409		,0576	,0242		µg/L R	Conc.	Cd114(L.		2	27,9	0,0011	14,0	0,0042	0,0034	0,0038	0,0042	0,0034		μg/L	Conc.	Dv163	
_	2		16,0		8,0	22,8	11,5	17,2		11,5	22,8		tSD, %		R		2		19,4	9,7	26,2	12,5	19,4	12,5	26,2		RSD, %	()	(LR)	
												-	-													_			-	

Tabell 6.3 Resultat fra ICP-MS fra filtrerte prøver (Resultater beregnet tilbake til ufortynnet originalprøve, og korrigert for blankprøver)

2	20,8	0,0002	10,4	0,0001	600009	8000,0	6000'0	0,0009	0,0008	μg/L	Conc.	Ho165		2	71,1	0,051	0,025	0,089	0,054	0,071	0,089	0,054	μg/L	Conc.	W182
2		1,6		0,8	<b>6</b> ,8	7,5	,8 ,1	7,5	9,8	RSD, %		(LR)		2		10,5	5,2	10,3	2,9	6,6	10,3	2,9	RSD, %	(11)	
	30,9	0,0007	15,6	0,0004	0,0027	0,0021	0,0024	0,0027	0,0021	1/Brt	Conc	E		2	126,8	0,040	0,020 63,4	0,046	0,017	0,032	0,046	0,017	µg/L	Conc.	Hanon
2		26		13	40	21	31	21	40	. RSD,		66(LR)		2		8,8	4,4	9,1	2,9	6,0	9,1	2,9	RSD, %	-()	
2	50	,3 0,00	28	,2 0,00	,3 0,00	,7 0,00	0,00	,7 0,00	,3 0,00	81 %	Con	T		2	15,2	8000,0	0,0004 7,6	0,0052	0,0047	0,0050	0,0052	0,0047	µg/L	Conc.	TIOUZ
2	9	22 4	9	01 2	04	3	24	24	33	IL RSD	0	169(LR)		2		22,8	11,4	30,5	14,4	22,5	14,4	30,5	RSD, %		
2		3,3 0,		1,6 0,	9,8 0,	9,2 0,	4,5 0,	9,2 0,	9,8 0,	, %	0		_	N	69,6	0,490	0,245 34,8	0,877	0,530	0,703	0,877	0,530	h8/L	Conc.	Phon
2	14,2	0004	7,1	0002	0031	0028	0030	0031	0028	µg/L R	onc.	Yb172(LI				<u>ص</u>	×,0	, <del>,</del> ,	2,2	4,0	5,0	2,2	. RSD, %	0(-14)	
2		25,5		12,7	26,8	8,8	17,8	8,8	26,8	SD, %		2			92	0,449	0,224	0,644	2 0,327	0,485	0,644	2 0,327	Brt 9	Con La	Rio
2	22,9	0,0001	11,5	0,0001	0,0006	0,0005	0,0005	0,0006	0,0005	μg/L	Conc.	Lu175		2	5	3	N 0	0 0 0 0	2	9 2	8	3	L RSD,	2. 00(114)	
2		35,2		17,6	30,2	5,3	17,8	30,2	5,3	RSD, %		(LR)		2	ទា	,8 0,01	,9 0,00 28	,5 0,03	,2 0,02	,9 0,03	,2 0,03	,5 0,02	<u>3</u> ц %	C :	Ţ
2	39,6	0,0002	19,8	0,0001	0,0005	0,0003	0,0004	0,0005	0,0003	μg/L	Conc.	Ta18		2	<b>8</b>	87	,9 ,9 ,0	90	57	24	90	57	IL RSD,		232/I R/
		38		19,	43,	16,	30,	43	16,	RSD, 9		1(LR)		N	ģ	6,6 0,1		2,0 0,2	7,3 0,1	9,7 0,1	2,0 0,2	7,3 0,1	уп %	ç,	
2	Ħ	0,0	ģ	0,0	4 0,0	5 0,0	0,0	4 0,0	5 0,0	3rt 9	Cor	Ŧ		N	3,9	10	94 24	26	48	87	26	48	J/L RSD	-00(-14) 10.	238/1 81
2	1,5	20	5,8	10	25	)11	18	25	)11	g/L RSI	10.	178(LR)		N		1,6 1.		4,7 40 5	3,6 39 5	4,2 400	3,6 40 5	4,7 39 5	,% μ	ç,	~
2		4,5 0		2,3 0	7,2 0	4,0 0	5,6 0	7,2 0	4,0 0	D, %			_	N	3,6	60	1,8	587	554	071	587	554	g/L RSC	nc.	1223(MR)
2	62,7	,0001	31,3	,0001	,0002	,0001	,0002	,0002	,0001	μg/L ł	Conc.	Ir193(L		N		1,4		4,3 8	3,3 8	3,8 8	3,3 8	4,3 8	 ), % F	<u>ç</u>	
2		25,5		12,7	32,8	14,8	23,8	14,8	32,8	RSD, %		<u>R</u>		Ν	1,5	131	0,7	857	765	811	765	857	Ig/L RSI	nc.	Anos(MR)
2	156,7	0,0007	78,4	0,0003	0,0007	0,0002	0,0004	0,0007	0,0002	h8/L	Conc.	Pt19		2		0,0	0,0	9,33 9,33	ω ω ω	3,3 4	3,3 5	ω, ω, ω,	 ), %		
		14,		7,	106,	96,	101,	96,	106,	RSD, 9		5(LR)		2	62,0	01,83	31,0	93,56	80,14	86,85	93,56	80,14	µg/L R	Conc.	AIDTIME
2	сл	6 0,0	2	3 0,0	4 0,0	1 0,0	3 0,0	1 0,0	4 0,0	۲ کا ۱	ç	A		2		8,0	0,4	2,5	1,9	2,2	2,5	1,9	SD, %		-
2	2,8	117	6,4	109	38	126	32	126	38	g/L RSI	nc.	197(LR)		2	4,8	269	134 2,4	5 645	5 455	5 550	5 645	5 455	µg/L R	Conc.	SiDQIMP
2		4,4		2,2	10,3	7,2	8,8	7,2	10,3	D, %				2		3,4	1,1	5,9	σ	4,7	5,9	3,5	SD, %		2

	10,4	1 328,3	5,2	664,2	13 197	12 258	12 727	13 197	12 258	1/Brt	Conc	P31	2	45,4	0,344	22,7	0,172	0,880	0,637	0,758	0,880	0,637	μg/L	Conc.	Co59	
	-	~ ~								. RSD,	Ì	(MR)			0,		0	6,	ۍ ت	<u>م</u>	<u>م</u>	, б,	RSD, 9		(MR)	
N		ō		<u></u> б	<u>4</u>	2,7	<u>, 1</u>	2,7	<u>4</u>	 %			 2			_	ω	0	σ	8	თ	-	5	0		
2	7,8	388	3,9	194	5 0 9 5	4 820	4 958	4 820	5 0 9 5	μg/L	Conc.	S34(I	2	19,6	0,98	8,9	0,49	5,32	4,63	4,97	5,32	4,63	µg/L F	onc.	Ni60(N	
2		4,7		2,3	5,7	2,4	4,1	2,4	5,7	RSD, %		MR)	2		6,9		з,5	7,5	2,6	5,1	2,6	7,5	tSD, %		R)	
	75,	19 80	37	06 6	33 22	19 22	26 22	33 22	19 22	/Brt	Con	CI3	2	64,7	12,89	32,3	6,44	24,49	15,37	19,93	24,49	15,37	µg/L	Conc.	Cu63	
2	σ	8	8	4	9	ω	6	9	ω	L RSI	2	5(MR)			ω		_	4	_	G	4	_	RSD,		(MR)	
2		1,4		0,7	4,2	3,2	3,7	4,2	3,2	D, %			N		,7 ,		ΰ Φ	. <u>4</u>	œ	<u>, ,</u>	4	ō0	%		_	
2	0,6	115	0,3	57	19810	19 729	19 770	19 729	19810	μg/L	Conc.	K39	2	61,7	39,46	30,9	19,73	77,89	49,99	63,94	77,89	49,99	µg/L	Conc.	Zn66(	
2		5,7		2,8	7,1	3,1	5,1	3,1	7,1	RSD, %		MR)			1,6		3,0	1,5	0,4	1,0	1,5	0,4	RSD, %		MR)	
		20		10	60 0	58 6	59 3	60 0	58 6	F	S	0	Ĩ	7	,0,0	ω	,0,0	,0	‡ 0,0	0,0	,0	÷	Ē	င္ပ	0	
2	3,4	<u>3</u> 6	1,7	18	87	47	67	87	47	g/L R	10.	a44(M	 N	8,4	)71	9,2	36	116	66	91	116	66	g/L R	10.	àa69(N	
2		2,8		1,4	7,6	5,6	6,6	7,6	5,6	SD, %		R)	 2		12,2		6,1	22,5	13,9	18,2	13,9	22,5	(SD, %		IR)	
2	73,9	0,033	36,9	0,016	0,056	0,033	0,044	0,056	0,033	μg/L	Conc.	Sc45	2	11,1	2,23	5,5	1,11	20,87	19,29	20,08	20,87	19,29	μg/L	Conc.	Rb85	
2		6'6		4,9	22,9	15,9	19,4	22,9	15,9	RSD, %		MR)			3,5		1,8	4,4	1,9	3,2	1,9	4,4	RSD, %		(MR)	
	66	27,	ώ	13,	50,	<u>зо,</u>	40,	50	<u>з</u>	ЯH	Con	Н						170	165	167	170	16	Ē	ç		
2	õ	64	ō	82	42	88	65	42	88		ē	49(MF	 N	3,7	,28	1,9	3,14	),19	5,75	70,7	),19	,75	Ig/L I	nc.	Sr88(N	
N		1,8		6,0	3,8	2,5	3,2	3,8	2,5	SD, %		2	 2		2,7		1,3	3,3	1,4	2,4	1,4	υ,	RSD, %		IR)	
2	63,8	0,287	31,9	0,143	0,551	0,349	0,450	0,551	0,349	μg/L	Conc.	V51(N	 2	148,0	0,007	74,0	0,003	0,007	0,002	0,005	0,002	0,007	µg/L	Conc.	Ru10	
2		2,5		1,3	6,7	4,9	5,8	6,7	4,9	RSD, %		AR)			223,		111,	173,	15,	94,	173,	15	RSD, 9		1(MR)	
	93,	1,2	46,	0,6	1,7	8,0	1,2	1,7	8,0	/Brt	Cond	CL CL	2	2	,0,0	1	0,0	2 0,0	1 0,0	2 0,0	2 0,0	1 0,0	<u>ы</u> М	ĉ	Þ	
2	σ	2	œ	õ	N	õ	Ö	Ň	õ		9	52(MR	 N	9 <sub>,6</sub>	<u>Š</u>	ο,3	Ŭ G	)28	)24	)26	)28	)24	g/L R	10.	g109(N	
2		5,8		2,9	6,5	2,4	4,5	2,4	6,5	D, %		Ŭ	 2		10,3		5,2	25,7	18,4	22,1	18,4	25,7	SD, %		MR)	
N	6,6	21,832	3,3	10,916	340,253	324,815	332,534	340,253	324,815	µg/L	Conc.	Mn55	N	48,2	0,055	24,1	0,028	0,134	0,095	0,114	0,134	0,095	μg/L	Conc.	Sb1	
										RSD		i(MR)	1									-	RSE		21(MR	
2		8,0		0,4	3,4 2	2,8	3,1	2,8	3,4	, %	_		2		2,1		11,0	1,9	6,3	4,1	9,1,9	ο, 3	, %		_	
2	72,7	1 406,97	36,4	703,48	2 431,57	1 436,70	1 934,13	2 431,57	1 436,70	μg/L	Conc.	Fe56	2	14,9	3,4	7,4	1,7	23,8	21,4	22,6	23,8	21,4	μg/L	Conc.	1127(	
		6,5		υ,ε	6,2	1,6	3,9	1,6	6,0	RSD, %		(MR)	2		2,5		1,3	3,6	1,8	2,7	1,8	3,6	RSD, %		MR)	
	_	÷.		-			-			- C	-															

2		2,5		1,3	3,6	1,8	2,7	1,8	3,6	RSD, %		/R)
2	37,0	5,18	18,5	2,59	15,84	12,18	14,01	15,84	12,18	µg/L	Conc.	Ba137
2		3 3		1,6	6,4	4,1	5,3	6,4	4,1	RSD, %		(MR)
2	52,7	0,083	26,4	0,042	0,187	0,128	0,157	0,187	0,128	µg/L	Conc.	La139
2		15,0		7,5	14,2	3,6	8,9	3,6	14,2	RSD, %		9(MR)
2	57,9	0,018	29,0	0,009	0,038	0,025	0,031	0,025	0,038	µg/L	Conc.	Ge72
2		84,7		42,4	94,5	34,6	64,6	34,6	94,5	<b>RSD</b> , %		(HR)
2	16,9	0,13	8,5	0,06	0,81	0,71	0,76	0,81	0,71	µg/L	Conc.	As75
2		12,3		6,2	10,9	2,2	6,6	2,2	10,9	<b>RSD</b> , %		i(HR)
2	15,1	0,008	7,6	0,004	0,056	0,051	0,053	0,056	0,051	μg/L	Conc.	Np33
2		0,7		0,4	14,8	14,3	14,6	14,3	14,8	RSD, %		3(HR)

5,6 9,0 2,2	(MR) RSD, % 9,0 2,2	0,0012 0,0008 0,0005 45,9 91,9 2	Conc. µg/L 0,0015 0,0008		
46,195 42,377 50,013 5,400 10,800 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 23,40 20,400 20,400 20,40 20,4000 20,4000 20,4000 20,40000000000	Mn55 Conc. µg/L 50,013 42,377	8,4 6,6 5,1 2,5	RSD, % 6,6 10,2	5,2 000 009 1009 5,2 000 000 000 000 000 000 000 000 000 0	9(LR) 9/L RSD, 9/10
2,1 1,4 1,8 1,8	(MR) RSD, % 2,7 1,4	0,113 0,099 0,127 0,020 17,4 34,8	Conc. µg/L 0,127 0,099	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	4,5 4,0
67,8 61,2 74,3 18,8 27,9	Fe5 Con 74,2 61,2	6,5 2,34	RSD, %	0,040 0,037 0,043 0,004 9,9 0,008 19,9 2	Zr90(LR) Conc. µg/L R 0,043 0,037
2 7 1 0 4 2 3	6(MR) C. RSD, 25 4	0,0150 0,0141 0,0013 0,0025 0,0025 17,0 2	Conc. µg/L 0,0158 0,0141	UZ38	SD, % 10,5 6,7
,4 ,7 ,0 ,0 ,0 ,0 ,0 ,0 ,0 ,0 ,0 ,0 ,0 ,0 ,7 ,4 ,4 ,4 ,7 ,6 ,7 ,7 ,6 ,7 ,7 ,7 ,7 ,7 ,7 ,7 ,7 ,7 ,7 ,7 ,7 ,7	07 _ 0 T	3,8 2	RSD, % 6,4 3,7	0,0061 0,0059 0,0064 0,0007 11,1 2	Cd114(L Conc. µg/L 0,0064 0,0059
1,08 4,81 7,35 7,74 25,0 2	e57(MR) onc. µg/L RSI 7,35 4,81	7 079 6 429 7 728 13,0 1 836 25,9 2	Conc. µg/L 7 728 6 429	31,4 29,4 5,7 5,7	<b>-R)</b> <b>RSD, %</b> 33,4 29,4
4,0 3,6 1,1 2	D, %	5,2 2,3 2	<b>RSD</b> , % 6,0 4,4	0,045 0,041 0,049 0,006 12,9 0,012 25,8 2	Mo98( Conc. µg/L 0,041 0,049
0,107 0,099 0,011 0,021 19,8 19,8 2	Co59(M Conc. µg/L 0,099	1 350,6 1 200,9 1 500,3 211,8 423,5 31,4 2	Conc. µg/L 1 500,3 1 200,9	15,3 5,6 13,7 27,4	MR) RSD, % 25,0 5,6
3,8 6,6 8,1	RSD, % 6,6	1,3 2	<b>RSD, %</b> 6,3 5,4	0,091 0,088 0,094 0,094 5,1 0,009 10,2 2	Sn118() Conc. µg/L F 0,094 0,088
0,663 0,596 0,730 0,095 14,3 0,190 28,6 28,6	Ni60 Conc. µg/L 0,730 0,596	2,51 2,29 2,73 2,73 12,6 12,6 25,1 25,1	Сопс. µg/L 2,73 2,29	AI270	4,8 2,8
9,4 10,8 2,0 2	MR) RSD, % 10,8	7,1 2,1 2,1 5,8 5,8	<b>tsp</b> , % 0,8	(R)	Pr141(LI Conc. µg/L R: 1,0010
2,48 2,25 2,70 0,32 12,8 25,6 25,6	Си63(1 Сопс. µg/L 2,70 2,25	807 761 853 8,1 130 16,1 2	Lonc. µg/L R: 853 761	14,6 5,2 13,3 26,6 26,6 2 2 2 2 2 2 2 2 0,0 13,3 0,0 13,3 0,0 13,3 0,0 13,3 0,0 13,3 0,0 13,3 0,0 13,3 0,0 13,3 0,0 13,3 0,0 13,5 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10	R) SD, % 5,2 0,0
1,7 2,8 3,1 2	MR) RSD, % 2,8	5,4 7,0 4,7	50, %	800004 00005 00005 00005 00005 00005 00005 00005 00005 00005 00005 00004	Lu175(LR onc. µg/L RS 00005
16,51 15,62 17,40 1,26 7,6 2,52 15,2 2	Zn66(N Conc. µg/L F 17,40 15,62	1 351,72 1 1251,10 1 452,33 142,30 10,5 284,60 21,1 2	Conc. µg/L 1 452,33 1 251,10	24,6 9,4 39,8 21,5 43,0 2 2 1 2 1 (M	D, % 39,8
2,7 1,9 2,3 2,3 2	I,9 3,5	4,9 2,5	7,5 4,0	0,0015 0,0014 0,0015 0,0015 0,0002 0,0002 11,0 2	Hf178(LF Conc. µg/L R 0,0015 0,0014
4,794 22,333 17,254 3,480 6,959 6,959 28,1 2	Sr88(MI Conc. µg/L R ?7,254	2 316 2 217 2 415 6,0 180 12,1 280 12,1 2	Conc. µg/L 1 2 415 2 217	15,0 14,3 15,7 2,0 2	t) SD, % 15,7 14,3
2,6 1,7 2,7	<b>R</b> ) <b>SD</b> , % 3,2 2,0	1,3 2,0	2,4 1,5	R)	Pt195(Li Conc. µg/L R 0,0002
2,96 2,23 3,69 1,03 2,07 2,07 69,8 2,07	1127(MR ionc. µg/L RS 3,69 2,23	5 310 4 879 5 741 11,5 1 220 23,0 22	Conc. µg/L 5 741 4 879	115,3 57,3 173,2 82,0 163,9 2	R) SD, % 57,3 173,2
2,4 0,9 4,2 2	0,9 3,9	4,4 3,2 2	<b>RSD, %</b> 5,5 3,2	R) 22	Au197(L Conc. µg/L R: ),0055
83,96 75,50 92,42 11,97 23,93 23,93 28,5	Ba137(M Conc. µg/L 92,42 75,50	9 215 8 108 10 322 1 566 17,0 3 131 34,0 2	Conc. µg/L 1 10 322 8 108	9,5 9,0 10,0 1,4 1,4 2 2 2	R) SD, % 9,0
2,8 2,8 2,8	<b>R)</b> <b>RSD</b> , % 4,9 2,9	3,6 1,6 2	2,5 4,7	1201 1,001 1,001 1,002 1,002 1,002 1,002 2,002	W182(LR onc. µg/L RS ),002
0,004 0,003 0,005 0,001 24,2 0,002 48,3 2	La139(h Conc. µg/L R 0,005 0,003	0,085 0,076 0,076 0,014 16,1 16,1 32,1 2	Conc. µg/L R 0,095 0,076	17,8 0,0 7,1 0,0 7,1 0,0 15,1 0,0 15,1 0,0 30,3 0,0 30,3 0,0 2 2	) н D,% р 7,1 0,0 28,5 0,0
14,6 10,8 18,4 5,4 10,7 2	AR) SD, % 18,4 10,8	19,0 11,4 26,6 10,7 21,5 2	SD, %	0005 0,5 2	1g202(LR) nc. g/L RSD 108
15,0 14,0 16,1 1,5 3,1 20,3 20,3	Br81(HF Sonc. 199/L RS 16,1	0,024 0,024 0,025 0,025 0,001 3,3 1,002 6,5 2	onc. µg/L RS ),025 ),024	7.2 0,00 3,8 0,000 4,8 0,000 9,6 0,00 9,6 0,00 9,6 0,00 9,6 0,00	. % µg 3,8 0,000
5,9 3,5 6,8 2	R) 3,5 8,3	12,6 12,9 1,0 2,5	<b>3D, %</b> 12,2 12,9	2	1205(LR 1)C. 1)C. 1)L RS 08

Tabell 6.4 . Resultat fra ICP-MS filtrerte prøver vannprøver

# Diffusjonskoeffisienter

Tabell 7.1 Diffusjonskoeffisienter av metallioner i DGT gel ved forskjellige temperaturer (DGT Reasearch Ltd, udatert).

Тетр	D	(E-6 cr	n²/sec)								
°C	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

## **Tabellverdier t-test**

Tabell 9.2. Tabellverdier til t-test., markert gul for konfidensintervallet som er brukt i denne oppgaven (Douglas A. Skoog, 2004).

Verdier av t					
Antall observasjoner	Konfid	ensinterv	all		
	80%	90%	<mark>95%</mark>	99%	99.9%
1	3.08	6.31	<mark>12.7</mark>	63.7	637
2	1.89	2.92	<mark>4.30</mark>	9.92	31.6
3	1.64	2.35	<mark>3.18</mark>	5.84	12.9
4	1.53	2.13	<mark>2.78</mark>	4.60	8.60
5	1.48	2.02	<mark>2.57</mark>	4.03	6.86
6	1.44	1.94	<mark>2.45</mark>	3.71	5.96
7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.40
8	1.40	1.86	<mark>2.31</mark>	3.36	5.04

								Γ
					Utarbeidet 2 HMS_avd	HMSRV/2601	Dato 22 04 11	6
٥	Kartl	egging	av risikofylt ak	tivitet	Godkjent av	Side	Erstatter	$\approx$
SMH					Rektor		01.12.06	
Enhet:			Kjemi		Dato:		25.09.13	
Linjelede	20		Marie-Laur	e Olivier				
Deltaker	e ved kartleggingen (m/ funks	ijon):	Øyvind Mikl	kelsen (Ø.M) og Tone H	losking (T.H)			
Kort besi	krivelse av hovedaktivitet/hov		mpetansey Masteroppç SS: miliaovervâ	jave student Tone Hosk kninn av metaller i det i	ting. Utvikling av pas Irhane vannsvsteme	siv prøvetakli t	ngsteknologi tol	
Er oppga "JA" betyr a	aven er rent teoretisk? (JA/NEI) at veileder innestår for at oppgaven ik	kke innhola	Nei ter noen aktiviteter som	krever risikovurdering. I	dette tilfellet er det ikk	e nødvendig å	fylle ut resten a	/ skjeme
Signatur	er: Ansvarlig	i veileder:	Øyvind Mikkelsen		Student: Tone Hosking			.
ID nr.	Aktivitet/prosess	Ansvarlig	Eksisterende dokumentasjon	Eksisterende sikringstiltak	Lov, forskrift o.l.		Kommentar	
÷	Bruk av DGT og LAF benk	ØMTH	Arbeidsmiljøloven, NTNU og NT sine HMS retningslinjer, SJA	Beskyttelsesutstyr (briller, hansker, frakk).	Arbeidsmiljøloven	Det skal ikke etsende kjen	t brukes syrer eller nikalier i LAF benk	
2	Tillaging av syre løsninger	ØMTH	Arbeidsmiljøloven, NTNU og NT sine HMS retningslinjer, SJA	Beskyttelsesutstyr (briller, hansker, frakk).	Arbeidsmiljøloven	Ved bruk av beskyttelsesi	konsetrert HNO3 s utstyr og avtrekk b	kal rukes
3	Tillaging av standardløsninger, metaller i	ØMTH	Arbeidsmiljøloven, NTNU og NT sine HMS retningslinjer, SJA	Beskyttelsesutstyr (briller, hansker, frakk).	Arbeidsmiljøloven	Ved bruk av standardløsn beskyttelsesi	konsetrert iinger skal utstyr og avtrekk b	rukes
4								
5								
9								

# Risikovurdering

Vedlegg 9

NTNII						ſ	I Itarhaidat av	Numer	Dato	Γ
	-									-
		Rickovind	aring				HMS-avd.	HMSRV2603	04.02.11	~
							Godkjent av	Side	Erstatter	2
SX/ SMH							Rektor		09.02.10	
Enhet:			Kjemi			Dato:			25.09.13	
Linjelede	31.		Marie-Lau	re Olivier						
Deltaker	e ved risikovurderingen (m/ fu	ınksjon):								
(Ansv. veile	eder, student, evt. medveiledere, evt. i	andre m. kompetanse)	Øyvind Mik	kkelsen og	Tone Hosk	ing	and an R		in Brininger	
Risikovu	Irderingen gjelder hovedaktiv	tet:	miljøovervå	kning av me	staller i det u	irbane vann	systemet			
Signatur	er: Ansvarlig	veileder: Øyvind Mil	kkelsen			Student:	Tone Hoskina			
	Ablivited/hreeces fro	Mulia uzaekat	Vurdering	7	ırdering av	konsekver	s	Risiko- verdi	Kommental	rer/
ID nr.	kartleggingsskjemaet	hendelse	av samr synlighet (1-5)	Menneske (A-E)	Ytre miljø (A-E)	Øk./ materiell (A-E)	Om- dømme (A-E)	(menn- eske)	Forslag til ti	Itak
٢	Bruk av DGT og LAF benk	Søl av HNO3 (1 M) ved ekstraksjon	3	۷	A	A	A	A3	Det brukes ikke sti volumer enn mL.	arre
2	Tillaging av syre løsninger	Søl av syre / eksponering for konsentrerte syre (HNO3)	1	B	A	A	A	B1	Det brukes autopu fortynning, og det j avtrekk med beskyttelsesutstyr.	mpe til jobbes i
3	Tillaging av standardiøsninger, metaller	Søl / eksponering for konsentrerte standardløsning (typsik Cu, Zn, Pb, Cd å 1000ppm)	2	в	٨	A	A	B2	Det brukes kun ml volumuttak, det jot avtrekk med beskyttelseutstyr.	- til µL obes i
4										
5										