

Bruk av ICP-MS på filtrerte og ufiltrerte prøver og test av DGT for studier av metallers mobilitet i myr og våtmark med avrenning til vassdrag

Erlend Solveigson Sæth

Master i lærerutdanning med realfag
Oppgaven levert: Juni 2009
Hovedveileder: Øyvind Mikkelsen, CHEM

Erklæring.

Jeg bekrefter herved at arbeidet som presenteres i denne oppgaven, i forbindelse med utdanningsprogrammet i lærerutdanning med realfag, er selvstendig utført og i samsvar med reglene ved Norges Teknisk- Naturvitenskaplige Universitet (NTNU).

Forord.

I perioden jeg har jobbet med oppgaven har jeg mottatt mye hjelp og støtte, og det er mange som mange som fortjener takk. Først og fremst ønsker å rette en takk til min veileder, Øyvind Mikkelsen for utlån av bil og all hjelp under hele prosessen. Jeg vil også takke Syverin Lierhagen som har utført ICP-MS analysene for meg og vært behjelpelig med gode råd.

Jeg ønsker også å takke alle jeg har jobbet med på laben for et hyggelig sosialt samvær. Spesielt vil jeg takke Shafia Iftekhari som har jobbet med meg i perioden med feltarbeid.

Trondheim. Juni. 2009

Erlend Solveigson Sæth

Sammendrag.

Specieringen av metallioner i naturlige akvatiske systemer er veldig kompleks. Metallionene kan opptre i et stort antall forskjellige bindingsformer, hvor mobiliteten, den akutte giftigheten og biotilgjengeligheten til ionene er avhengig av hvilken bindingsform ionene befinner seg i. Da egenskapene til metallene er avhengig av specieringen er kunnskap om hvilke specier metallene opptre i av stor interesse.

Specieringsanalyser er generelt utfordrende. Ofte er konsentrasjonene så lave at det er problematisk nok å bestemme totalkonsentrasjonene, og utilstrekkelige deteksjonsgrenser er et vanlig problem. Analytiske metoder som forandrer speciering kan ikke benyttes, noe som utelukker mange av de mest følsomme analysemetodene. Avhengig av kinetikken til systemet som skal studeres kan spektroskopiske metoder, elektroanalytiske metoder, kromatografi og filtrering være egnede analysemetoder. Et alternativ til disse metodene er diffusjonsgradienter i tynnfilmer (DGT). DGT er passive prøvetakere som automatisk oppkonsentrere målionene og gir in situ måling av gjennomsnittskonsentrasjonen. DGT måler den labile metallkonsentrasjonen. Dette gjør metoden spesielt egnet til å forutsi biologiske effekter, da det er nettopp disse speciene som anses som mest biotilgjengelige.

Fokuset i denne oppgaven har vært på to punkter. (i) Studie av metallers mobilitet i myr og våtmark med avrenning til vassdrag med hjelp av ICP-MS, filtrerte og ufiltrerte vannprøver. Og (ii) test studie av bruk av DGT i myrområder.

(i) Studiet viser at flere av de målte metallene, spesielt sink, bly og aluminium, er oppkonsentrert i myrvannet. Mens mangan viser mindre tendens til oppkonsentrering. Metallkonsentrasjonene ved hvert prøvepunkt varierer fra måling til måling, og ser ut til å påvirkes av sesongvariasjoner i nedbør, temperatur og pH. Noen av målingene viser også tendenser til utvasking av metaller fra myrområdet til bekken og Gjeddvatnet. Det observeres også forskjeller i metallkonsentrasjonene fra prøvepunkt til prøvepunkt, noe som tyder på at myren ikke bare påvirkes av nedbør, men at også faktorer som planteliv, terreng og berggrunn er viktige.

(ii) Tester på lab viste at konsentrasjonen målt med DGT er avhengig av konveksjonen og pH verdien til løsningen. Ved bruk av DGT i stillestående løsninger vil neglisjering av DBL tykkelsen føre til en stor underestimering (ca. 50%) av konsentrasjonen. DGT kan ikke

benyttes til å måle kadmiumkonsentrasjoner i løsninger med pH under 3, da dette vil lede til store underestimeringer.

Ved å benytte ren-romslaboratorium, la være å bruke DGT probene om igjen og måle hvor stort DBL egentlig er hadde man kunne sagt mer sikkert om DGT er egnet i myrområder. Når dette ikke ble gjort er det vanskelig å si noe sikkert. Det som er sikkert er at nøyaktigheten til DGT probene var god i eksperimentene utført på laboratoriet, men den generelt var dårlig i felt. Det er derimot interessant å se at resultatene som ble oppnådd med bruk av DGT i bekken var dårligere enn de oppnådd i myra. Rennende ferskvann blir sett på som det ideelle medium for DGT. Når resultatene er dårligere her enn i myra tyder det på at hovedproblemet med DGT probene slik de ble brukt her er kontaminering, lekkasje og lignende.

Forkortelser.

DBL	Diffust grenselag (Diffusive boundary layer)
DGT	Diffusjonsgradienter i tynnfilm
HR-ICP-MS	Høyopløselig induktivt koplet plasma massespektrometri
HS	Humusstoffer
ICP	Induktivt koplet plasma
ICP-MS	Induktivt koplet plasma massespektrometri
MS	Massespektrometri
MQ	Milli-Q (brukt om rensset vann fra Millipore Milli-Q rensesystem).
m/z	masse-til-ladningsforholdet

Innhold.

Erklæring.	i
Forord.	ii
Sammen drag.	iii
Forkortelser.	v
1. Formål.	3
2. Område.	4
2.1. P1.	5
2.2. P2.	6
2.3. P3a og P3b.	7
2.4. P4.	8
3. Speciering.	10
3.1. Løst stoff.	11
3.1.1. Frie metallioner (aquakomplekser).	11
3.1.2. Uorganiske komplekser.	13
3.1.3. Organiske komplekser.	14
3.2. Metall assosiert med kolloider og partikler.	15
3.3. Humusstoffer.	16
3.4. Myrområder.	17
3.5. Specieringsanalyse – En analytisk utfordring.	18
4. Diffusjonsgradienter i tynnfilm er (DGT).	20
4.1. Prinsipper for bruk av DGT i vann	21
4.2. Prinsipper for bruk av DGT i naturlige vann.	24
4.2.1. Uorganiske og organiske komplekser.	26
4.3. Potensielle DGT feil.	27
5. Atomspektroskopi.	30
5.1. Massespektrometri	30
5.1.1 Induktivt koplet plasma som ionekilde.....	30
5.1.2. Masseanalysator	33
5.1.3. Dobbeltfokuserende masseanalysatorer	35
5.1.4. Interferenser i ICP-MS	36
5.1.5. Bakgrunnsinterferenser.	37
5.1.6. Syreeffekter.	37
5.1.7. Matrikseffekter	38
6. Eksperimentelt	40
6.1. DGT preparering.	40
6.2. DGT eksperimenter på laboratoriet.	41
6.2.1. DGT Prestasjonstest.	41
6.2.1. Undersøkelse av lekkasje ved gjenbruk av DGT prober.	42
6.2.3. Undersøkelse av pH avhengighet	43
6.2.4. Blank prøver.	45
6.3. Feltarbeid.	45
6.3.1. Feltobservasjoner.	46
6.4. ICP-MS analyse.	47
7. Resultater og diskusjon	48
7.1. Eksperimenter på laboratoriet.	48
7.1.1. DGT prestasjonstest.	48

7.1.2. Undersøkelse av lekkasje ved gjenbruk av DGT prober.	49
7.1.3. Undersøkelse av pH avhengighet.	52
7.2. Bakgrunnsverdier.	53
7.2.1. pH.	53
7.2.2. Ledningsevne.	56
7.3. Resultater av vannprøver.	57
7.3.1. Løste konsentrasjoner.	57
7.3.2. Fysisk speciering.	66
7.4. DGT	67
7.4.1. Sammenligning av den DGT labile og løste konsentrasjon.	67
7.4.2. Speciering.	72
7.4.3. Hvor egnet er DGT til bruk i myrområder	73
8. Konklusjon.	75
9. Referanser.	76

Appendiks.

A.1. Nedbør- og temperaturstatistikk.	I
A.2. Bakgrunnsverdier.	II
PH verdier	II
Hovedioner	III
Ledningsevne.....	IV
A.3. DGT eksperimenter på laboratoriet.	VI
DGT prestasjonstest.....	VI
Undersøkelse av lekkasje ved gjenbruk av DGT prober	VII
A.4. Resultater av vannprøver.	IX
Løste konsentrasjoner.	IX
Totalkonsentrasjoner.	XV
Forhold løst konsentrasjon/ totalkonsentrasjon	XX
A.5. DGT KONSENTRASJONER	XXI
A.6. Utregning av DGT konsentrasjoner	XXVI
Oppsamlingstid.....	XXVI
Eksempelutregning av DGT konsentrasjon.	XXVIII
A.7. Statistikk.....	XXIX
DGT prestasjonstest.....	XXIX
PH avhengighet.....	XXXI

1. Formål.

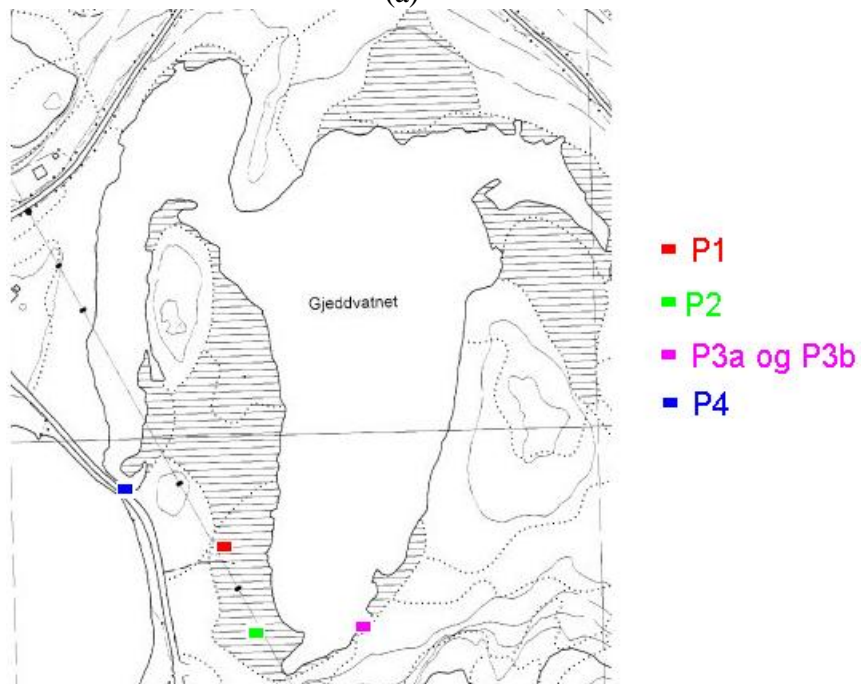
Myrområder kan akkumulere store mengder metaller, og fungerer dermed som en naturlig sluk for metaller (Syrovetnik, Malmström og Neretnieks 2007). Profiler av torven i myrområder kan benyttes til historisk rekonstruksjon av atmosfæriske flukser av tungmetaller. Torv fra myrområder og myrvann kan også benyttes til å overvåke nåtidens utslipp av tungmetaller inn i atmosfæren (Bragazza 2006). På grunn av oppsamlingskapasiteten til myrområder og den potensielle giftigheten til mange tungmetaller er det også av interesse å ha kunnskap til eventuelle utvaskinger av metaller fra myrområder til omliggende vannsystemer.

Fokuset i denne oppgaven har vært på to punkter. (i) Studie av metallers mobilitet i myr og våtmark med avrenning til vassdrag med hjelp av ICP-MS, filtrerte og ufiltrerte vannprøver. Og (ii) test studie av bruk av DGT i myrområder.

2. Område.



(a)



(b)

Figur 1. Kart over området. Kart (a) viser Jonsvannet og områdene rundt. Gjeddvatnet er markert med en rød sirkel. Kart (b) viser Gjeddvatnet med prøvepunktene påmerket. (Kartene er hentet fra statens kartverk).

Prøvene ble tatt i området rundt Gjeddvatnet som ligger på nordøstsiden av Jonsvannet, Trondheims drikkevannkilde. Store deler av området rundt Gjeddvatnet består av myr, og det er i denne myren fire av de fem av prøvepunktene (P1, P2, P3a og P3b) ligger. Det siste prøvepunktet (P4) ligger midt i bekken som renner fra Gjeddvatnet og ut i Jonsvannet.

2.1. P1.

Prøvepunkt P1 er det av prøvepunktene i myren som ligger lengst unna Gjeddvatnet. Prøvepunktet ligger på vestsiden av Gjeddvatnet og grenser mot furuskogen.



Figur 2. Bildet er tatt den 04.11.2008 ved prøvepunkt P1. Den røde sirkelen markerer stedet hvor prøvetakningen foregikk.

2.2. P2.

Prøvepunkt P2 ligger som P1 på vestsiden av Gjeddvatnet, men et par hundre meter lenger sør. Prøvepunktet ligger omtrent midt i myren ved siden av en liten kanal som strekker seg fra tnet og tvers over myren.



Figur 3. Bilde er tatt den 31.10.2008 ved prøvepunkt P2. I midten av bilde vises kanalen som strekker seg fra Gjeddvatnet. Den røde sirkelen viser stedet hvor prøvetakning foregikk.

2.3. P3a og P3b.

Prøvepunkt P3a og P3b ligger på sørøstsiden av Gjeddvatnet, noen få meter fra hverandre. Ved disse punktene strekker myren seg bare noen få meter fra vannet før terrenget forandrer seg til en bratt furuskog. Det var orginalt tenkt bare et prøvepunkt her, men på grunn av lokale forskjeller i temperatur, pH og ledningsevne ble det opprettet to prøvepunkter. Ved P3a ble det observert høyere temperaturer (rundt 2°C), laver pH (0,2 – 0,8) og nesten dobbelt så høy ledningsevne enn ved P3b. Det ble også notert en svak svovellukt av myren ved P3a. P3a ligger lengst fra Gjeddvatnet. Like ved P3a er det en bratt skråning hvor terrenget skifter fra myr til skog. P3b ligger nærmere Gjeddvatnet.



Figur 4. Bildet er tatt den 07.11.2008 ved prøvepunkt P3a. I midten av bildet kan man så vidt skimte toppen av PP røret som ble brukt til holde DGT proben

2.4. P4.

Prøvepunkt P4 ligger på vestsiden av Gjeddvatnet, midt i bekken som renner fra Gjeddvatnet og inn i Jonsvannet. Bekken går i rør under under veien. Prøver ble tatt like før bekken rant inn i røret. Dette prøvepunktet har vært benyttet i en annen undersøkelser tidligere, og resultater fra denne undersøkelsen er presentert i tabellen nedenfor. Metallkonsentrasjonene som er oppgitt er målt med DGT og ICP-MS.



Figur 5. Bilde er tatt den 07.11.2008 ved prøvepunkt P4. Til venstre i bildet vises røret som bekken renner gjennom under veien, og midt i bekken vises PP røret som ble benyttet for å holde DGT proben på plass.

Tabell 1. Gjennomsnittskonsentrasjoner fra tidligere målinger ved prøvepunkt P4.

P4		Periode 1 (gjennomsnitt)	Periode 2 (gjennomsnitt)	Periode 1 (median)	Periode 2 (median)
Løst organisk karbon (mg C/L)		6,97	5,45	6,97	4,58
pH; målt på lab (w/NaNO3)		6,52	6,53	6,52	6,53
Ledningsevne; målt på lab (µS/cm)		75,10	59,10	75,10	59,10
Cd	Konsentrasjon (µg/L)	0,31	0,05	0,31	0,07
	Rsd (%)	3,65	6,23	3,65	6,00
Pb	Konsentrasjon (µg/L)	0,40	0,06	0,40	0,07
	Rsd (%)	2,00	2,13	2,00	1,50
Al	Konsentrasjon (µg/L)	47,22	23,74	47,22	14,78
	RSD (%)	1,95	0,93	1,95	0,80
Mn	Konsentrasjon (µg/L)	1,43	3,04	1,43	1,72
	Rsd (%)	3,25	1,73	3,25	1,80
Fe	Konsentrasjon (µg/L)	60,39	51,32	60,39	21,53
	Rsd (%)	5,00	1,80	5,00	1,80
Cu	Konsentrasjon (µg/L)	4,28	0,97	4,28	1,00
	Rsd (%)	2,50	2,30	2,50	2,60
Zn	Konsentrasjon (µg/L)	36,90	8,44	36,90	6,13
	Rsd (%)	5,25	0,77	5,25	0,50
Mg	Konsentrasjon (µg/L)	1081,69	1044,86	1081,69	936,95
	Rsd (%)	2,00	1,07	2,00	1,00
Ca	Konsentrasjon (µg/L)	8255,35	9729,60	8255,35	9587,14
	Rsd (%)	2,05	1,83	2,05	1,70

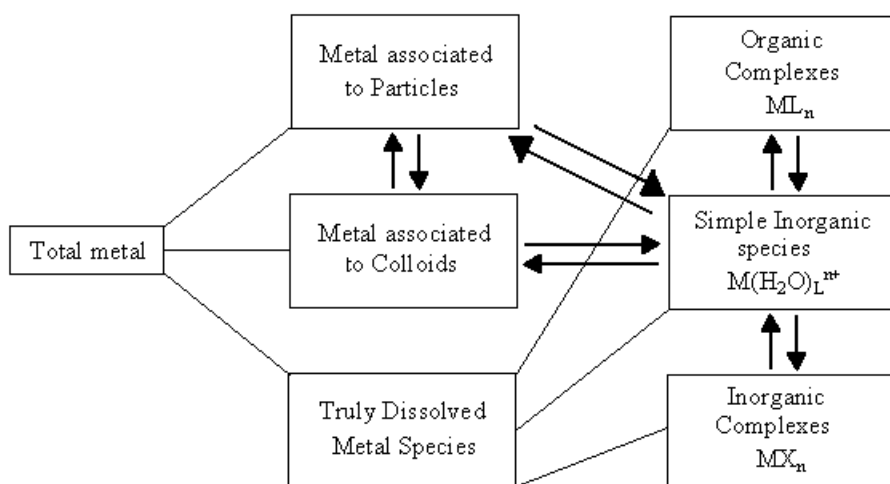
Verdiene er basert på resultater fra 22 målinger i perioden 21.08.2007 til 13.05.2008.

3. Speciering.

Metallioner i vannløsninger eksisterer ikke som frie ioner. De er alltid koordinert til ligander. Ligandene kan være vannmolekyler, uorganiske ligander, organiske ligander eller funksjonelle grupper på overflaten av en fast fase (kolloider, partikler) (Stumm og Morgan 1996). Da det fins mange forskjellige ligander i naturlige vannsystemer eksisterer det også mange forskjellige former metaller kan eksisterer i. Mobiliteten, den akutte giftigheten og biotilgjengeligheten av et sporelement er avhengig av hvilken bindingsform elementet befinner seg i (Lyvén 1999; Mikkelsen 2007; Ray et al. 2004; Sigg et al 2006). For eksempel er organiske alkylforbindelser av kvikksølv og bly langt giftigere enn metallene i seg selv, mens organisk bundet kobber er mindre giftig for organismer i akvatiske miljø enn frie kobberioner (Mikkelsen 2007).

Speciering er en betegnelse som henspeler til den kjemiske formen eller forbindelsen som et element befinner seg i, både i levende og ikke-levende systemer. Speciering kan også referere til den kvantitative fordelingen av et element (Mikkelsen 2007). Målet med specieringsstudier er å identifisere og kvantifisere speciene som til sammen utgjør den totale spormetall konsentrasjonen. I mange tilfeller er dette en umulig oppgave da metaller i naturlige prøver eksisterer som et stort antall forskjellige, ofte uidentifiserte, specier som ikke alltid er i termodynamisk likevekt (Batley 1989b; Lyvén 1999). Generelt er det ikke mulig å identifisere enkelte kjemiske stoffer. I stedet for kan inndeling av stoffene i grupper som viser lignende fysisk, kjemisk eller biologisk oppførsel være nyttig (Batley 1989b; Lyvén 1999).

Egenskaper og specieringen til metaller i naturlige akvatiske miljøer er veldig kompleks, og det er gjort flere forsøk på å lage gode modeller. Figuren under er en enkel modell av spormetallspeciering.



Figur 6. En enkel spormetallspecieringsmodell. Den totale metallkonsentrasjonen er sammensatt av tre grupper: Metall assosiert med partikler, metaller assosiert med kolloider og metaller i sann løsnig. Hver av disse gruppene kan deles videre inn i undergrupper, som vist her for metaller i sann løsnig (Lyvén 1999 s. 2).

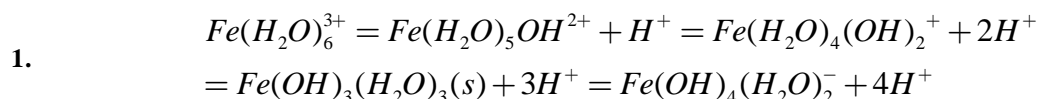
3.1. Løst stoff.

Den virkelig løste fraksjonen er sammensatt av organiske og uorganiske komplekser, og enkle uorganiske specier. Disse speciene antas generelt å være biotilgjengelige (Lyvén 1999).

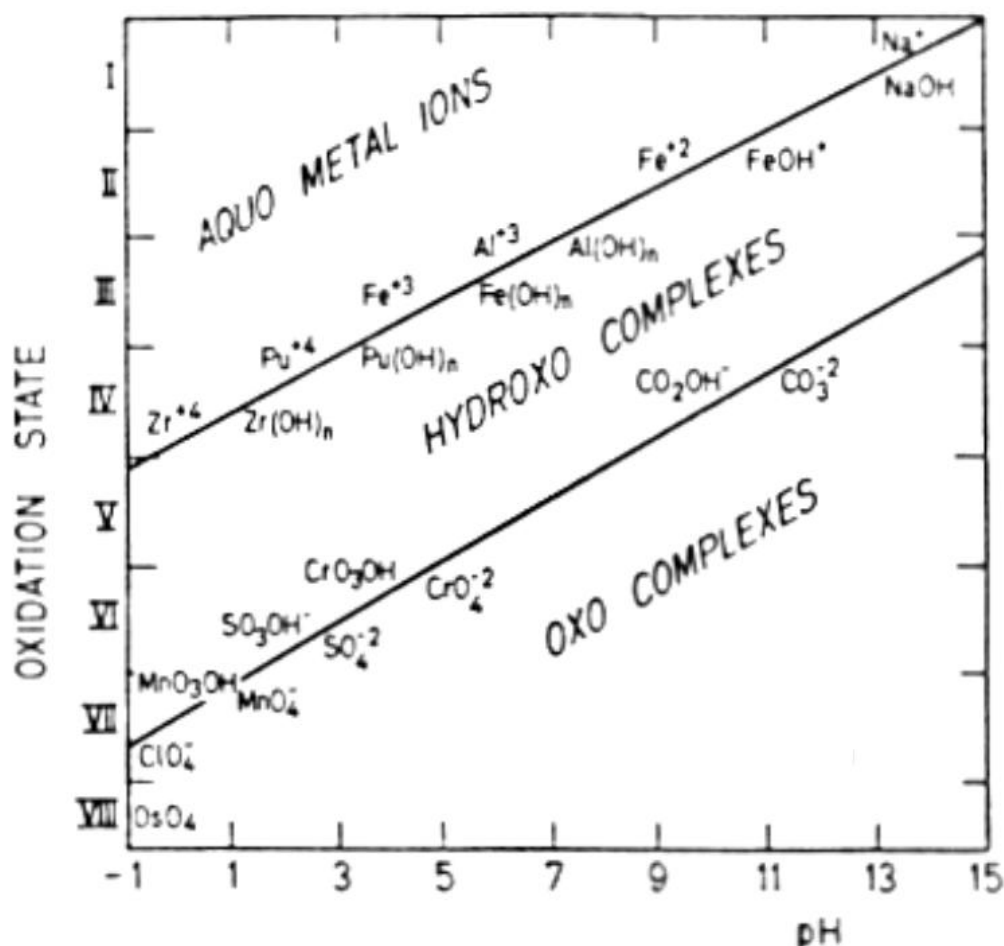
Operasjonelt vanskelig å skille mellom løst stoff og kolloidalt suspendert stoff (Stumm og Morgan 1996). Skillet mellom partikulært og løst stoff ble først gjort med filtrering gjennom et filter med 0,5µm porestørrelse. Det har senere vist seg at denne måten å skille på ikke er tilstrekkelig da ikke bare virkelig løst stoff vil forventes å slippe gjennom, men også kolloider (Lyvén 1999).

3.1.1. Frie metallioner (aquakomplekser).

Frie metallioner eksisterer ikke i vannløsninger, likevel er dette et uttrykk som benyttes. Med frie metallioner menes aquakomplekser, $M(H_2O)_L^{n+}$. Hvor mange vannmolekyler et metall koordinerer varierer fra metall til metall, men fire eller seks er vanlig (Stumm og Morgan 1996).



Vann er en svak syre, men vannmolekyler som er koordinert til et metallion er langt surere på grunn av frastøtningen mellom protonene til vannmolekyler og den positive ladningen til metallionet (Stumm et al. 1996). Dette gjør at surheten til aquakomplekser er forventet å øke med avtagende radius og økende ladning av metallionet. Oksidasjonstilstanden til metallionet vil dermed være med å bestemme hvilken specie som dominerer (aqua, hydrokso, hydrokso-okso, og okso komplekser) i pH området til vannløsninger (Stumm og Morgan 1996). Alle hydrerte ioner kan i prinsippet donere nok protoner til å danne anioniske hydrokso metallkomplekser, men på grunn av den begrensede pH rekkevidden til vannløsninger er det ikke alle elementer som kan eksistere som anioniske hydrokso eller okso komplekser (Stumm og Morgan 1996).



Figur 7. pH og oksidasjonstilstandens effekt på spesieringen av metallioner (Stumm og Morgan 1996 s. 262).

Figur 7 viser en trend. Metallioner med oksidasjonstilstand I er generelt koordinert med H_2O molekyler. Dette gjelder også for de fleste bivalente ioner opp til pH verdier på 6 til 12. De

fleste trivalente metallioner er koordinert med OH⁻ ioner i pH området til naturlig vann. For metallioner med oksidasjonsstillstand IV har aquakompleksene blitt for sure til å eksistere i pH området til vannløsninger (Stumm og Morgan 1996).

3.1.2. Uorganiske komplekser.

HCO₃⁻ og CO₃⁻ er spesielt viktige ligander i naturlige vann. På grunn av CO₂ i luften og forvitring av karbonatholdige bergarter løses vil de være til stede med betydelige konsentrasjoner i alle naturlige vannsystemer (Stumm og Morgan 1996). Andre viktige uorganiske ligander er OH⁻, SO₄²⁻, F⁻ og Cl⁻. Ved reduserende forhold blir også HS⁻ og S²⁻ viktige. De viktigste uorganiske speciene i naturlige vannsystemer er oppført i Figur 7.

Tabell 2. De viktigste uorganiske speciene i naturlig vann (ferskvann).

Forhold	Element	Hovedspecier	[M ⁿ⁺]/M _T
Hydrolysert, Anionisk	Cr(VI)	CrO ₄ ²⁻	-
Hovedsaklig frie Aquakomplekser	Na	Na ⁺	1,00
	K	K ⁺	1,00
	Ca	Ca ²⁺	0,94
	Mg	Mg ²⁺	0,94
Kompleksering med OH ⁻ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻	Al(III)	Al(OH) ₃ (s), Al(OH) ₂ ⁺ , Al(OH) ₄ ⁻	1 × 10 ⁻⁹
	Mn(IV)	MnO ₂ (s)	-
	Fe(III)	Fe(OH) ₃ (s), Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe(OH) ₄ ⁻	2 × 10 ⁻¹¹
	Co(II)	Co ²⁺ , CoCO ₃ ⁰	0,5
	Ni(II)	Ni ²⁺ , NiCO ₃ ⁰	0,4
	Cu(II)	CuCO ₃ ⁰ , Cu(OH) ₂ ⁰	0,01
	Zn(II)	Zn ²⁺ , ZnCO ₃ ⁰	0,4
	Cd(II)	Cd ²⁺ , CdCO ₃ ⁰	0,5
Pb(II)	PbCO ₃ ⁰	5 × 10 ⁻²	

Ferskvannsbetingelsene for kalkulasjonene er: pH = 8, [SO₄²⁻] = 3 × 10⁻⁴ M, [Ca²⁺]_T = 10⁻³ M,

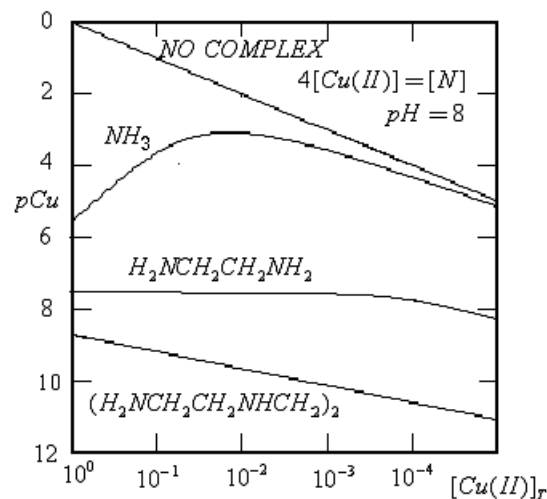
[Na⁺]_T = 2,5 × 10⁻⁴ M, O₂ metting med luften, ionestyrke = 5 × 10⁻³ M, Alk. = 2 × 10⁻³ M, [Cl⁻] = 2,5 × 10⁻⁴ M,

[Mg²⁺]_T = 3 × 10⁻⁴ M. (hentet fra Stumm og Morgan 1996 s. 293).

3.1.3. Organiske komplekser.

Mens de uorganiske ligandene i naturlige akvatiske systemer er velkjente er de organiske ligandene ikke like definerte. Akvatisk organiske stoffer består av en rekke stoffer med forskjellige funksjonelle grupper og forskjellig molekylærvækt. De organiske stoffene spenner seg kontinuerlig fra å være i sann løsning, via kolloider, til partikulært stoff (Stumm og Morgan 1996). Den viktigste gruppen av organiske ligander i naturlige akvatiske systemer er humusstoffer (Point, Bareille, Pinaly, Belin og Donard 2007; Stumm og Morgan 1996).

Organiske ligander har gjerne flere funksjonelle grupper som metallionene kan bindes til, og er dermed i stand til å danne kelater med metallioner. Kelater er gjerne mer stabile enn komplekser med en-taggede ligander. Et viktigere poeng er at graden av kompleksering avtar kraftigere med fortykning for en-taggede komplekser enn for kelater. Dette er illustrert i figuren under. Det er opplagt at komplekseringseffekten NH_3 har på kobberioner blir neglisjerbar ved de kobberkonsentrasjonene som møtes i naturlige vannsystemer. Kelater forblir derimot bemerkelsesverdig stabile selv ved svært lave konsentrasjoner (Stumm og Morgan 1996).

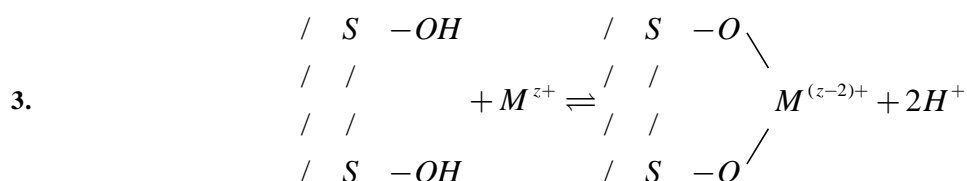
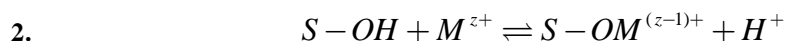


Figur 8. En-taggede og flertaggede liganders effekt på konsentrasjonen av frie Cu^{2+} (aq) ioner illustrert med en-taggede, to-taggede og firetaggede aminer. $p\text{Cu}$ er plottet om en funksjon av totalkonsentrasjonen (Stumm og Morgan 1996, s. 277).

3.2. Metall assosiert med kolloider og partikler.

Det er et stort mangfold av partikler i naturlige vannsystemer; mineraler, leire, organiske partikler, organismer, biologiske rester, humus og makromolekyler (Stumm og Morgan 1996). Disse partiklene kan være enten kolloider (diameter mellom 0,001 til 1µm), eller større partikler (> 1 µm) i suspensjon (Manahan 2005).

Fast stoff/vann overgangen, som hovedsaklig er etablert av partikler i naturlig vann, spiller en bestemmende rolle i reguleringen av konsentrasjonen av de fleste løste, reaktive sporelementer i naturlige vannsystemer (Stumm og Morgan 1996). Konsentrasjonen av sporelementer er normalt mye større i fast stoff enn i vannfasen. Dette gjør at det ikke bare er løste kompleksdannere som bestemmer spesieringen av spormetaller, også partiklers kapasitet til å koordinere spormetaller må ses på (Stumm og Morgan 1996). De fleste naturlig forekommende faste stoffer har overflatefunksjonelle grupper som: -OH, -SH og -COOH. Sorpsjon av metallioner, M^{z+} , med kompleksring og chelatdannelse kan illustreres med følgende reaksjoner (Manahan 2005):



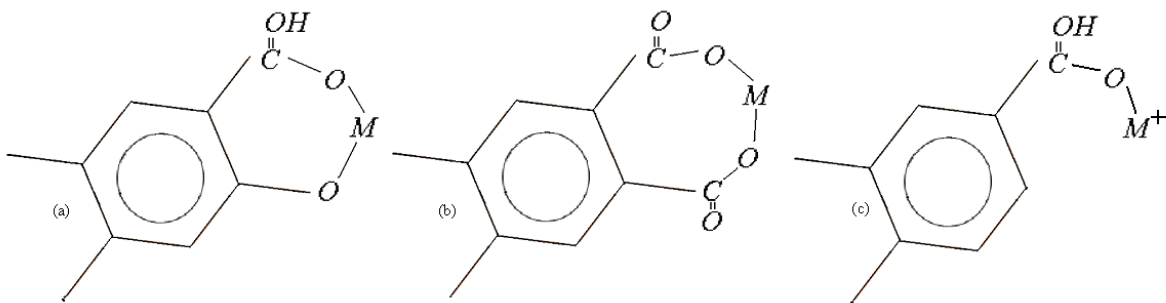
Adsorpsjon av stoff ved fast stoff/vann overgangen er basis for de fleste overflatekjemiske prosesser. Adsorpsjon påvirker fordelingen av stoffer mellom vannfase og partikulært stoff, som igjen påvirker transporten. Videre påvirker adsorpsjon de elektrostatiske egenskapene til suspenderte partikler og kolloider, og adsorpsjon påvirker reaktiviteten på overflaten (Stumm og Morgan 1996).

Den høye bindingskapasiteten for både metaller og organiske stoffer er en egenskap som gjør kolloider viktige fra naturmiljøsynspunkt. Straks et metall er bundet til et kolloid forandres

dets kjemiske og fysiske egenskaper dramatisk. Biotilgjengeligheten til metallet senkes og mobiliteten forandres. Adsorpsjon og desorpsjon av metaller til kolloider styres av faktorer som pH, redokspotensial og ionestyrke (Lyvén 1999).

3.3. Humusstoffer.

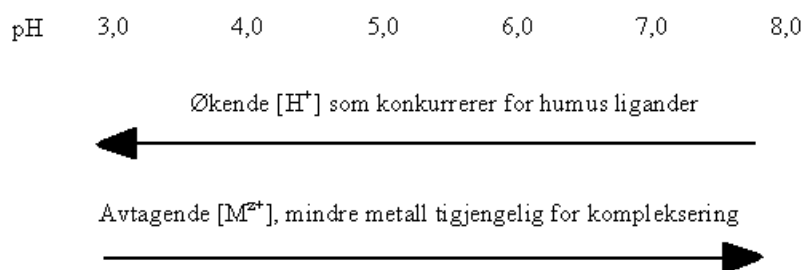
Humusstoffer (HS) er det endelige produktet av nedbrytningsprosesser av planterester i jord og vann. HS er en kompleks blanding av forskjellige organiske makromolekyler. De har varierende molekylvekt, substrukturer og funksjonelle grupper, som hovedsaklig er fenolgrupper og karboksylgrupper (Rocha, Toscano og Burba. 1997; Stumm og Morgan 1996). Den komplekse strukturen til HS gjør at de kan danne et mangfold av forskjellige metallkomplekser (Burba 1994).



Figur 9. Koordinering av et metallion, M^{2+} , til humusstoffer ved: (a) chelatdannelse mellom karboksyl og fenylik hydroksyl, (b) chelatdannelse mellom to karboksylgrupper, og (c) kompleksering med en karboksylgruppe (Manahan 2005 s. 82).

Hovedmengden av organisk karbon løst i jord og akvatiske miljøer er konsentrert som HS (Burba 1994; Rocha et al. 1997). HS karakteriseres av deres eksepsjonelle komplekseringskapasitet mot metallioner, og fungerer dermed som viktige naturlige buffere (Rocha et al. 1997). HS kan, etter løselighet, deles inn i tre grupper; humin, humussyrer og fulvosyrer. Humin er høymolekulære HS som ikke er løselige i vann. Humussyrer er høymolekulære HS som til en viss grad er løselige i vann med moderate pH verdier. Fulvosyrer er HS med lav molekylvekt, og er også løselig ved lave pH verdier (Lyvén 1999; Manahan 2005). De fleste organiske kolloider i naturlige vann er humussyrer. Mens fulvosyrer, som er mer løselige enn humussyrer, gjerne danner organiske (løste) komplekser.

Den termodynamisk og kinetiske stabiliteten til HS-metall speciene påvirker deres transport, oppsamling og biotilgjengelighet i biosfæren (Burba 1994; Rocha et al. 1997). Den termodynamiske og kinetiske stabiliteten til disse speciene er avhengig av en rekke parametere. Spesielt viktig er pH verdien, metall- og HS konsentrasjonene og deres innbyrdes forhold (Rocha et al. 1997). Metallkompleksring av HS favoriseres av relativt nøytrale pH verdier da protoner metter de funksjonelle gruppen på HS ved lav pH, mens frie metallioner ikke er viktige specier ved høye pH verdier (Batley 1989b).



Figur 10. Metallkompleksring med humusstoffers pH avhengighet (Batley 1989b s. 28)

3.4. Myrområder.

Myrvann har generelt lav pH (3-5), lav ionestyrke og høye konsentrasjoner av løst organisk karbon (5-55 mg/l) (Gunneriusson og Sjöberg 1991; Helmer, Urban og Eisenreic 1990; Iqbal, Akimoto, Toukutake, Inoue og Tachibana 2006; Stumm og Morgan 1996). I slike vannsystemer blir løste og kolloidale HS svært viktig for metallspecieringen.

Myrområder kan akkumulere høye konsentrasjoner av jern og tung metaller (Syrovetsnik et.al. 2007). Resultater oppnådd av Syrovetsnik et al. 2007 og Koretsky et al. 2007 tyder på at jern hovedsaklig forekommer som jernoksid i myr. Jernoksidet danner en viktig bindingsagent for metaller som bly, sink, mangan og kobber.

Jern, aluminium, bly, sink, nikkel, mangan og kobber vil også være kompleksert med HS (Burba 1994; Syrovetsnik et a. 2007). Spesielt er HS viktig for kobber.

I myrvann med $\text{pH} \leq 5$ vil frie aquakomplekser være den dominerende blyspecien, men kompleks med HS vil bli stadig viktigere når pH verdien øker (Gunneriusson og Sjöberg 1991).. Kadmium vil hovedsaklig være tilstede som frie aquakomplekser

3.5. Specieringsanalyse – En analytisk utfordring.

Et problem i specieringsanalyser er at konsentrasjonene ofte er så lave at det kan være problematisk nok å bestemme totalkonsentrasjonene. Videre krever mange av de mest følsomme analysemetodene at de kjemiske forbindelsene brytes ned, slik at speciering blir umulig (Mikkelsen og Schrøder 2004). Utilstrekkelige deteksjonsgrenser er et vanlig problem, og ofte kan det være nødvendig med oppkonsentrering av prøven. Oppkonsentrering kan derimot resultere i forandring i specieringen, og introduserer dermed en stor usikkerhet (Lyvén 1999).

Det er viktig å huske på at en specieringsanalyse er en undersøkelse av hvilke specier som foreligger i et upåvirket miljø (Mikkelsen 2007; Mikkelsen og Schrøder 2004). En av hovedproblemene med specieringsanalyser er nettopp det å finne en analysemetode som ikke forandrer specieringen under analysen, og som fortsatt har tilstrekkelige deteksjonsgrenser til å kvantifisere speciene (Lyvén 1999). Kinetikken blir dermed helt avgjørende for valg av analysemetode.

For labile systemer er det nødvendig å benytte metoder som i liten grad forskyver spesielvektene. Dette er gjerne spektroskopiske eller elektroanalytiske metoder (Mikkelsen 2007; Mikkelsen og Schrøder 2004). Statistiske metoder som molekylærspektroskopi og potensiometri er godt egnet på den måte at de ikke forstyrrer spesielvekten under måling, men disse metodene er normalt ikke følsomme nok (Mikkelsen og Schrøder 2004; Stumm og Morgan 1996). Voltammetriske metoder, spesielt differensialpuls anodisk stripping voltammetri, er godt egnet til å måle spormetaller, men her har man en dynamisk prosess som kan gi en forskyvning av det naturlige systemet (Mikkelsen 2007; Mikkelsen og Schrøder 2004)

For inerte systemer kan man benytte de samme analysemetodene som for labile systemer, men i tillegg kan filtrering, kromatografi og andre fraksjoneringsmetoder benyttes (Mikkelsen 2007; Mikkelsen og Schrøder 2004).

Specieringen kan også forandres i perioden mellom prøvetakning og analyse. For spormetallanalyse er det generelt viktig å fjerne partikulært materiale fra prøven da kontakt mellom den løste delen og den partikulære delen over tid sannsynligvis vil lede til en forandring i fordelingen av kjemiske former av tungmetaller i løsning (Batley 1989a).

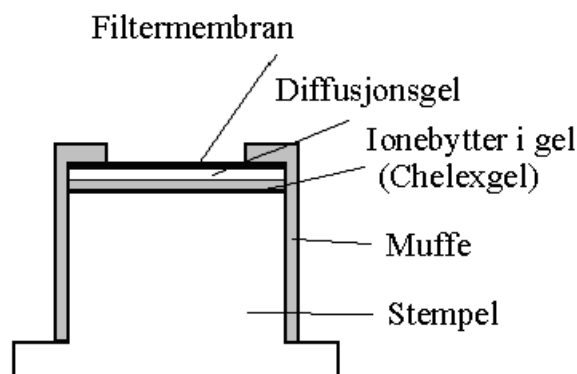
Da specieringen kan forandres over tid kan det i noen tilfeller være nødvendig med in situ analyse (Mikkelsen og Schrøder 2004). I slike tilfeller kan DGT være et egnet alternativ.

4. Diffusjonsgradienter i tynnfilmer (DGT).

Diffusjonsgradienter i tynnfilmer (DGT) er passive prøvetakere som automatisk oppkonsentrerer målionene. DGT teknikken ble introdusert av Davison og Zhang (1994) for in situ bestemmelse av labile metallspecier i akvatiske systemer, og er et viktig hjelpemiddel i naturmiljøkjemi da det er nettopp disse speciene som anses som mest biotilgjengelige for akvatiske organismer (Munksgaard og Parry 2002).

Teknikken bygger på diffusjonskontrollert massetransport av ioner gjennom en diffusjonsgel. Når ionene har diffundert gjennom gelen akkumuleres de av en immobilisert ionebytter. Den oppsamlede massen kan deretter benyttes til å beregne gjennomsnittskonsentrasjonen i vannet over prøvetakingstiden (Mikkelsen 2007; Zhang og Davison 1995). DGT kan også benyttes til å måle flukser og konsentrasjoner i sediment eller jord (DGT Research Ltd.).

Selve DGT enheten er laget av plast og består av et stempel og en muffe. Stempelet har en sirkulær grunnflate (diameter 2,5 cm) hvorpå en hydrogel med en immobilisert ionebytter, en diffusjonsgel og et membranfilter pålegges. Det hele låses på plass med muffen. Når låsemuffen er på plass har prøvetakeren et sirkulært vindu (diameter 2,0 cm) hvor prøveoppsamlingen skjer gjennom. Hvilke ioner som samles av DGT enheten er avhengig av hvilken ionebytter som benyttes. DGT kan benyttes til å måle spormetaller, sulfid eller fosfat. For spormetaller (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb og Zn) benyttes chelex-100 som ionebytter (DGT Research Ltd.).



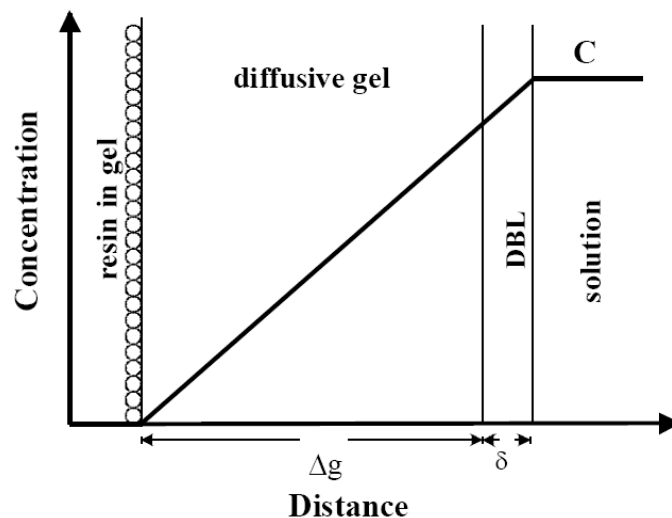
Figur 11. Skjematisk tegning av DGT probe.

DGT måler hydrerte metalioner (aquakomplekser) og alle andre komplekser som er både mobile og labile (Scally, Davison og Zhang 2003; Warnken, Zhang og Davison 2005). Det vil si hydrerte metallkationer, i tillegg til labile uorganiske komplekser og små labile organiske komplekser som kan diffundere fritt gjennom diffusjons gelen og membranfilteret (Gao et al. 2007; Garmo, Zhang og Davison 2008; Jansen, Mulder og Verstraten 2003; Munksgaard og Parry 2002). Også komplekser med fulvosyrer, forutsatt at de er labile nok til å dissosiere på vei gjennom diffusjons gelen, vil akkumuleres i ionebytteren. Slike komplekser vil bidra med omtrent 20% av følsomheten til ukomplekserte metallioner, da de, på grunn av sin størrelse, vil diffundere saktere (lavere diffusjonskonstanter) gjennom diffusjons gelen (Scally, Davison og Zhang 2006).

Det har vært antatt at kolloidkomplekser, på grunn av størrelsen, er fullstendig utstengt fra diffusjons gelen (Zhang og Davison 1995). Van der Veeken, Pinheiro og van Leeuwen (2008) peker derimot på at også relativt store partikler i betydelig grad går inn i gelen, og dermed bidrar til den oppsamlede massen om de er labile nok. Bidragene vil derimot være så små at de maskeres bort, da slike partikler vil ha veldig lave diffusjonshastigheter.

4.1. Prinsipper for bruk av DGT i vann

En ionebytter som er selektiv for målionene i løsningen er immobilisert i et tynt lag av hydrogel. Målionene oppsamles på denne ionebytteren etter å ha passert gjennom en diffusjons gel med tykkelse Δg , som vist i figur 7 (Zhang og Davison 1995). Diffusjons gelen er en åpen-pore hydrogel som for små stoffer oppfører seg nesten som en stillestående film av vann. Diffusjons gelen gir dermed et konveksjonsfritt medium hvor massetransporten er godt definert (Garmo et al. 2008). Mellom diffusjons gelen og bulk løsningen eksisterer det et diffust grenselag (DBL), med tykkelse δ , hvor all ionetransport skjer ved diffusjon (Zhang og Davison 1995). Tykkelsen på DBL vil være avhengig av konveksjonen i løsningen DGT proben er nedsenket i (Warnken, Zhang og Davison 2006). Over en nedre grenseverdi for konveksjon kan man, ved å velge en tilstrekkelig tykk diffusjons gel, se bort ifra DBL. Da tykkelsen av DBL blir neglisjerbar i forhold til tykkelsen av diffusjons gelen (Zhang og Davison 1995). Over denne grenseverdien blir dermed DGT målingene uavhengige av bevegelsen i vannmassen.



Figur 12. Skjematisk tverrsnitt gjennom en DGT enhet i kontakt med løsning, viser steady-state konsentrasjonsgradienten. Diffusjonslaget er vist som et enkelt lag av gel, men kan også inkludere et filter. Tykkelsen av det diffuse grenselaget (DBL) i løsning er avhengig av hastigheten vannet beveger seg med (Zhang og Davison 1995 s. 3391).

I løpet av kort tid etter at DGT probene settes ut oppstår en steady-state konsentrasjonsgradient mellom bulkløsningen og ionebytteren. Fluksen, J ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$), av ioner gjennom diffusjonsgelen er da gitt av Fick's første lov (Zhang og Davison 1995). Hvor D er diffusjonskoeffisienten (cm^2/s) og dC/dx er konsentrasjonsgradienten (mol/cm^4).

4.
$$J = D \frac{dC}{dx}$$

Om diffusjonskoeffisientene til ionene er de samme i diffusjonsgelen som i vann kan konsentrasjonsgradienten uttrykkes ved hjelp av bulkkonsentrasjonen, C , konsentrasjonen på grensen mellom diffusjonsgelen og ionebytteren, C' , tykkelsen på diffusjonsgelen og tykkelsen på DBL (DGT Research Ltd.).

5.
$$J = \frac{D(C - C')}{(\Delta g + \delta)}$$

Om de frie metall ionene er i rask likevekt med ionebytteren (med en stor bindingskonstant) vil C' være lik null, forutsatt at ionebytteren ikke er mettet (Zhang og Davison 1995). Da Chelex-100 er en sterk og rask metallkomplekseringsagent vil dette være tilfelle ved bruk av chelexgel (Yapici, Ismail, Murimboh og Chakrabarti 2008). Om det er stor nok bevegelse i løsningen vil DBL være neglisjerbar i forhold til tykkelsen av diffusjons gelen, og ligningen for ione fluksen kan forenkles:

6.
$$J = \frac{DC}{\Delta g}$$

Etter at DGT enheten har stått ute for en fiksert tidsperiode, t (s), elueres ionene i ut med et kjent volum, V_e (ml), syre. Ione konsentrasjonen, C_e , kan dermed bestemmes med en egnet analytisk teknikk (f.eks. ICP-MS).

Forholdet mellom eluert-til-bundet metall er kjent som elueringsfaktoren, f_e . For sink, kadmium, kopper, nikkel og mangan har det blitt rapportert elueringsfaktorer på 0,8 når salpetersyre (1-2 M) har blitt benyttet til å eluere fra chelex resin. For jern har elueringsfaktoren, under samme forhold, blitt rapportert til 0,7 (Zhang og Davison 1995).

Ved hjelp av elueringsfaktoren kan den oppsamlede massen, M , av ioner i bindingslaget kalkuleres (Zhang og Davison 1995). V_g er volumet av gel i bindingslaget.

7.
$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e}$$

Den oppsamlede massen kan videre benyttes til å kalkulere fluksen gjennom det kjente arealet av det eksponerte diffusjonslaget, A (cm²), ved hjelp av definisjonen av fluks (Zhang og Davison 1995):

8.
$$J = \frac{M}{At}$$

Ved hjelp av de to uttrykkene for fluksen (ligning 6 og ligning 8) kan konsentrasjonen i bulkløsningen regnes ut ved hjelp av de kjente verdiene av Δg , D og A . Den målte tiden, t , og den oppsamlede massen, M .

9.
$$C = \frac{M \Delta g}{DA t}$$

Diffusjonskoeffisientene er temperaturavhengige, men er ikke avhengige av konsentrasjonen av andre komponenter i løsningen. Dermed er ingen individuell kalibrering for forskjellige medier nødvendig (DGT Research Ltd.).

For å beskytte diffusjonsgelen fra løsningen benyttes et membranfilter (μm porestørrelse) (Garmo, Davison og Zhang 2008). I mesteparten av DGT arbeidet som er rapportert har det vært benyttet gel og filter som tillater fri diffusjon av ioner, med diffusjonskoeffisienter lik de i vann (DGT Research Ltd; van der Weeken et al. 2008). Scally et al. (2006) testet effekten av membranfilteret på netto diffusjonen av metaller. Det ble ikke funnet noen betydelig forskjell i diffusjonskoeffisienter for diffusjonsgel med filter sammenlignet med diffusjonsgel alene. Dermed kan den forenklete ligning 5.1.6, med Δg som summen av gel og filtertykkelse, benyttes så lenge DBL har en neglisjerbar størrelse.

I tilfeller hvor DBL tykkelsen er betydelig i forhold til tykkelsen av diffusjonsgelen og membranfilteret, og diffusjonskoeffisientene i gel, D_g , filter, D_f og vann, D_w må ligning 10 benyttes (Zhang og Davison 1995; DGT Research Ltd.). Hvor Δg og Δf er tykkelsen av henholdsvis gel og filter lagene.

10.
$$\frac{1}{M} = \frac{1}{CA t} \left(\frac{\Delta g}{D_g} + \frac{\Delta f}{D_f} + \frac{\delta}{D_w} \right)$$

4.2. Prinsipper for bruk av DGT i naturlige vann.

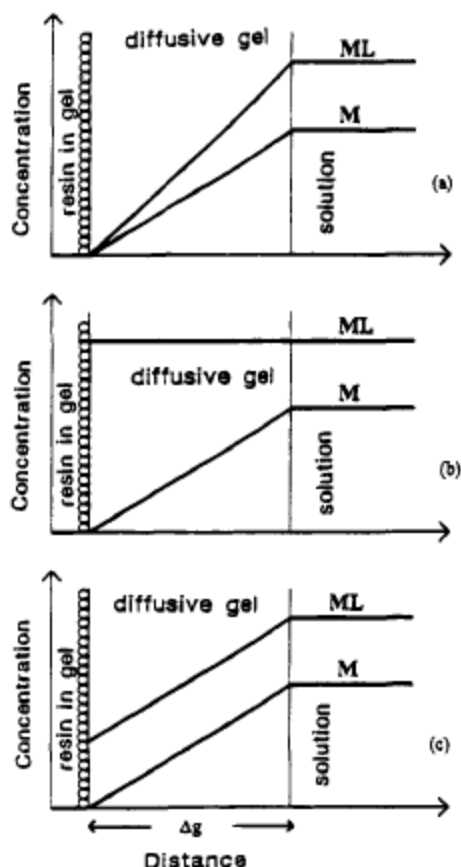
DGT gir respons til både labile uorganiske og labile organiske komplekser. Følsomheten for de forskjellige speciene er avhengig av deres mobilitet (diffusjonskoeffisient) (Zhang 2004).

I naturlige akvatiske systemer, hvor en stor del av metallene eksisterer som komplekser, ML. Vil metallioner som dannes fra dissosiering av kompleksene (ligning 11) også bidra til den oppsamlede massen, jamfør ligning 5.2.2 (Sally et al. 2003; 2006; Yapici et al.2008).



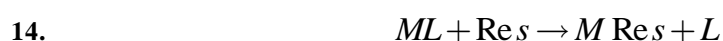
12.
$$M = \frac{(C_M D_M + C_{ML} D_{ML}) At}{\Delta g}$$

Hvor M og ML viser om det er snakk om konsentrasjonen og diffusjonskoeffisienten til henholdsvis frie metallioner og metallkomplekser. Om det antas at kompleksene er fullstendig labile vil bidragene fra frie metallioner og kompleksert metall styres av diffusjonshastighene til speciene (Sally et al. 2006).



Figur 13. Skjematisk representasjon av konsentrasjonsprofiler ved ionebytteroverflaten for opptak av M når det er komplekser, ML, tilstede. Når: (a) ML er labil, (b) ML er fullstendig inert, og (c) ML er delvis labil (Zhang, Davison, Miller og Tych 1995 s3393).

For labile metallkomplekser, jamfør Figur 13a, vil ligandutbytingn være veldig rask. Dermed vil både de frie metallionene og de komplekserte metallionene reagere raskt med ionebytteren (Res) (likning 13 og 14), noe som vil redusere deres konsentrasjoner ved ionebytteroverflaten til null og generere en steady-state lineær konsentrasjonsgradient i diffusjons gelen (Zhang og Davison 1995).



Om liganden er i overskudd i løsningen vil ikke den økte ligandkonsentrasjonen i nærheten av ionebytteren påvirke den videre transporten av ioner, og DGT enheten vil effektivt måle den kombinerte konsentrasjonen av frie metallioner og metallioner bundet i komplekser (Zhang og Davison 1995).

For fullstendig inerte komplekser, jamfør Figur 13b, vil det ikke observeres noen dissosiasjon av komplekset. Bare de frie metallionene vil akkumulere av ionebytteren (Zhang og Davison 1995).

For delvis labile komplekser, jamfør Figur 13c, hvor dissosiasjonen av kompleksene (likning 11) er treg, vil kinetikken til ligandutbytingen bestemme om metallkomplekset måles. Omfanget av dissosiasjonen, og dermed den oppsamlede massen av komplekserte metallioner, vil være avhengig av tiden det tar å diffundere gjennom gel laget. Speciene som måles vil dermed være avhengig av tykkelsen på diffusjons gelen og diffusjonshastigheten i gelen. For delvis labile komplekser kan man derfor få informasjon om kinetikken til speciene med å variere tykkelsen på diffusjons gelen (Zhang og Davison 1995).

4.2.1. Uorganiske og organiske komplekser.

Det antas at alle uorganiske komplekser er fullstendig labile, og at deres diffusjonskoeffisienter er identiske til de av frie metalioner (Warnken, Davison og Zhang 2008). Dermed er det ingen forskjell på labile uorganiske komplekser og frie metallioner, og

uorganiske komplekser diffunderer fritt gjennom både åpen-pore diffusjonsgel og mer begrensede (mindre porestørrelse) geler (Zhang 2004). Organiske komplekser, som fulvosyrekomplekser og humussyrekomplekser, diffunderer derimot ikke så fritt gjennom gjennom mer begrensede geler. Ved å benytte to DGT enheter parallelt, en åpen-pore og en begrenset-pore, kan man få en størrelsesdiskriminering av komplekser (Zhang 2004).

Prinsippet med størrelsesdiskriminering av komplekser kan benyttes til å skille mellom uorganiske og organiske labile komplekser. Zhang (2004) benytter seg av to antagelser for å få til et slikt skille; (i) De fleste labile organiske komplekser i ferskvann er ganske store, og (ii) små, labile organiske komplekser har neglisjerbare konsentrasjoner sammenlignet med de totale uorganiske speciene.

4.3. Potensielle DGT feil.

Reproduserbar eluering av spormetallioner fra ionebytteren er viktig for nøyaktigheten og presisjonen (Zhang og Davison 1995). Munksgaard og Parry (2002) viser til at det har blitt rapportert høyere elueringsfaktorer (0,92-0,95) enn de gitt av Zhang og hans forskningsteam (0,8). Om elueringsfaktoren som benyttes har lavere verdi enn den virkelige elueringsfaktoren vil man få en overestimering av konsentrasjonen.

Ved bruk av DGT i løsninger med god konveksjon blir DBL generelt antatt å være neglisjerbar i forhold til tykkelsen av filteret og diffusjonsgelen. Warnken et al. (2006) viser at DBL generelt ikke kan ses bort fra. Her rapporteres den gjennomsnittlige DBL tykkelsen for moderat til godt rørte løsninger til å være 0,23 mm, og betydelig større for dårlig rørte og urørte løsninger. Warnken et al. (2006) viser også at det effektive prøveoppsamlingsvinduet ($3,80 \text{ cm}^2$) til DGT er omtrent 20% større enn det geometriske vinduet ($3,14 \text{ cm}^2$). Hvor stor feilen blir av å neglisjere DBL og å benytte det geometriske DGT vinduet er avhengig hvor tykk diffusjonsgel som benyttes, og den sanne tykkelsen på DBL. Når DGT målinger utføres i løsninger med god konveksjon og den vanligste diffusjonsgelen (0,80 mm) har feilen som kommer av se bort ifra DBL og fra å benytte det geometriske vinduet tendens til å utviske hverandre, med en feil på under 10%.

Diffusjonskoeffisientene er også en potensiell kilde til feil (Warnken et al. 2006). Scally et al. (2006) rapporterer at diffusjonskoeffisientene i verste fall kan være 5% høyere enn de gitt av DGT Research Ltd.

Diffusjonskoeffisientene er uavhengige av ionestyrke bortsett fra ved veldig lave ionestyrker (0,1 mM), hvor diffusjonskoeffisientene er 50% lavere, men så lave ionestyrker er uvanlig i naturlige akvatiske systemer (Scally et al. 2006). Da er feil i diffusjonskoeffisientene som oppstår fra feil i temperaturmåling, eller temperatursvingninger under prøveoppsamlingen, mer nærliggende. En temperaturfeil på 0,2-0,3 °C kan gi en feil på ±1% i diffusjonskoeffisienten (Scally et al. 2006; Warnken et al. 2006).

Variasjon i tykkelsen på diffusjons gelen på $0,8 \pm 0,01$ mm kan gi en feil på ±1,25% (Scally et al. 2006; Warnken et al. 2006)

Gjenbruk av DGT prober kan gi feilaktige konsentrasjoner da DGT probene er designet for engangsbruk (DGT Research). Muffen er laget slik at den har et svakt punkt. Den kan dermed lett ødelegges når proben skal åpnes igjen etter bruk. Munksgaard og Parry (2002) testet effekten av å bruke opp igjen låsemuffene. Testene deres viste at muffene ikke burde brukes om igjen da sprekker i det svake punktet til muffene fører til lekkasje. Dette gir en overestimering av konsentrasjonen da også specier som ikke diffunderer gjennom filteret og diffusjons gelen vil bindes til chelex gelen. Ved lekkasje vil det skje en rask metting av deler av chelex gelen. Effekten av lekkasjen vil bli mindre ved lengre oppsamlingstider, da metallmassen i den mettede delen av gelen blir mindre og mindre i forhold til den økende massen av metall oppsamlet ved diffusjon.

I vann med lav ionestyrke kan nøyaktigheten til DGT målingene påvirkes. Ved lave

konsentrasjoner av hovedioner ($\sum [\text{kationer}] \leq 2 \times 10^{-4} \text{M}$) oppstår det en bratt

konsentrasjonsgradient av natriumioner ut av DGT proben. Dette påvirker diffusjonen av kationer inn i DGT proben på den måten at de effektive diffusjonskoeffisientene øker for å oppnå elektronøytralitet. Dette resulterer i en overestimering av metallkonsentrasjonene (Alfaro-de la Torre, Beaulieu og Tessier 2000).

Både Sangi, Halstead og Hunter (2002) og Garmo et al. (2008) peker på at diffusjonsgelen ikke er et like inert medium for diffusjon som tidligere antatt. Ved lave metallkonsentrasjoner og ved de ionestyrker som vanligvis er å finne i naturlig vann har metallkonsentrasjonene en tendens til å oppkonsentreres i diffusjonsgelen og filteret. Dette skjer ved at metallionene bindes, enten til spesifikke bindingssteder i gelen eller med elektrostatiske vekselvirkninger til diffusjonsgel og filter. Denne tendensen øker med avtagende ionestyrke og viktigere for metallioner som bindes sterkt til gelen, som bly og kobber. Ved lavere ionestyrke, og spesielt om det er HS stoffer tilstede som kan danne komplekser med bly og kobber, kan også metaller som bindes svakere (Cd, Ni, Co) oppkonsentreres i gel og filter. Dette påvirker DGT målinger i den forstand at det tar lenger tid før det oppstår en stabil fluks. Videre kan chelexgelen fortsette å binde metallioner etter at DGT proben er hentet inn om den ikke demonteres med en gang. Dette skjer ved at metallene som er bundet til diffusjonsgelen og filteret når DGT proben hentes inn, fordi chelex-100 er en så effektiv metalloppsamler, forflytter seg til chelexgelen.

Da bindingen av kationer til chelex-100 er pH avhengig vil også pH verdien påvirke akkumuleringen av ioner til chelexgelen, og dermed konsentrasjonen gitt ved DGT. (DGT Research Ltd.; Garmo 2006; Gimpel et al. 2001; Zhang og Davison 1995). De fleste metaller lar seg måle nøyaktig opp til pH 11, ved mer basiske løsninger skaper svelling av hydrogelen problemer (Garmo 2006; Gimpel et al. 2001). Kadmium bindes relativt svakt i sure løsninger, og kan bare måles ned til pH 5 til 4,5 (DGT Research Ltd; Gimpel et al. 2001; Zhang og Davison 1995). Ved pH verdier under 4,5 avtar bindingen av kadmium til chelexgelen kraftig (Zhang og Davison 1995; Garmo 2006). Kobber bindes sterkt til chelex-100, og kan måles nøyaktig ned til pH 2 (DGT Research Ltd.; Gimpel et al. 2001). De fleste andre metaller ligger mellom disse to ekstremverdiene (Gimpel et al. 2001).

5. Atomspektroskopi

Atomspektroskopiske metoder blir benyttet til kvantitativ og kvalitativ bestemmelse av mer enn 70 grunnstoffer. Disse metodene er raske, kan detektere konsentrasjoner fra ppm og ned til ppb nivå. I noen tilfeller kan også lavere konsentrasjoner detekteres. I tillegg gir de atomspektroskopiske metodene vanligvis høy selektivitet (Skoog, West, Holler og Crouch 2006).

De atomspektroskopiske metodene kan deles inn i optisk atomspektrometri og massespektrometri (MS).

5.1. Massespektrometri

Hovedprinsippet i MS er å omdanne prøven til ioner som beveger seg i vakuum, for deretter å separere og detektere ionene etter deres masse-til-ladningsforhold (m/z).

Separasjonen skjer ved hjelp av et elektrisk og/eller magnetisk felt. Da ionene i MS ofte er enverdige ($z = 1$) vil ionene som regel separeres etter masse, da ionene har den samme ladningen. I motsetning til de fleste andre metoder i kjemi opererer MS med den eksakte atomiske massen av isotopene til grunnstoffene som analyseres, og oppløsningen er høy nok til at MS kan skille mellom forskjellige isotoper (Banica 2006).

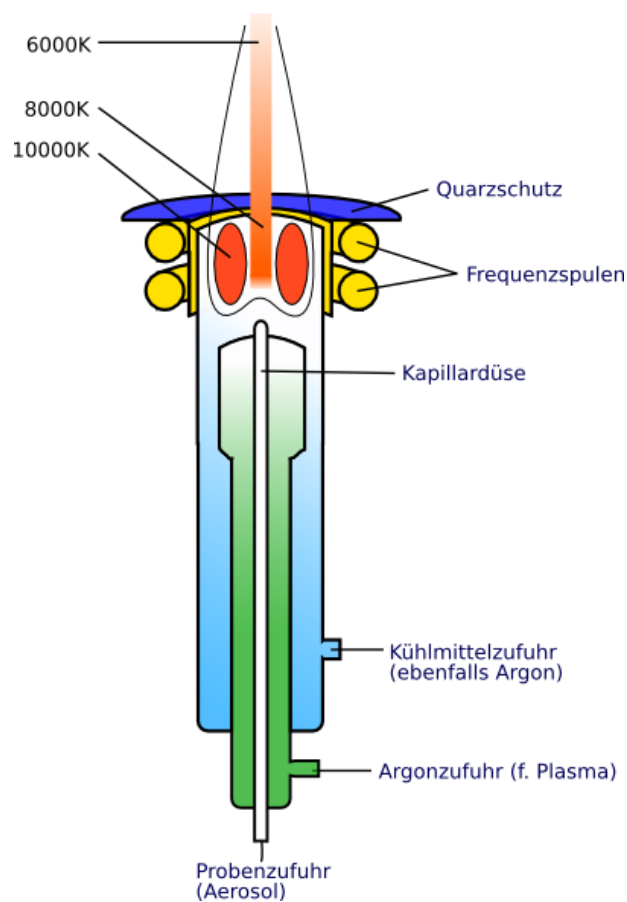
Grovt sett er ett massespektrometer bygd opp av en ionekilde, en masseanalysator og en detektor.

5.1.1 Induktivt koplet plasma som ionekilde

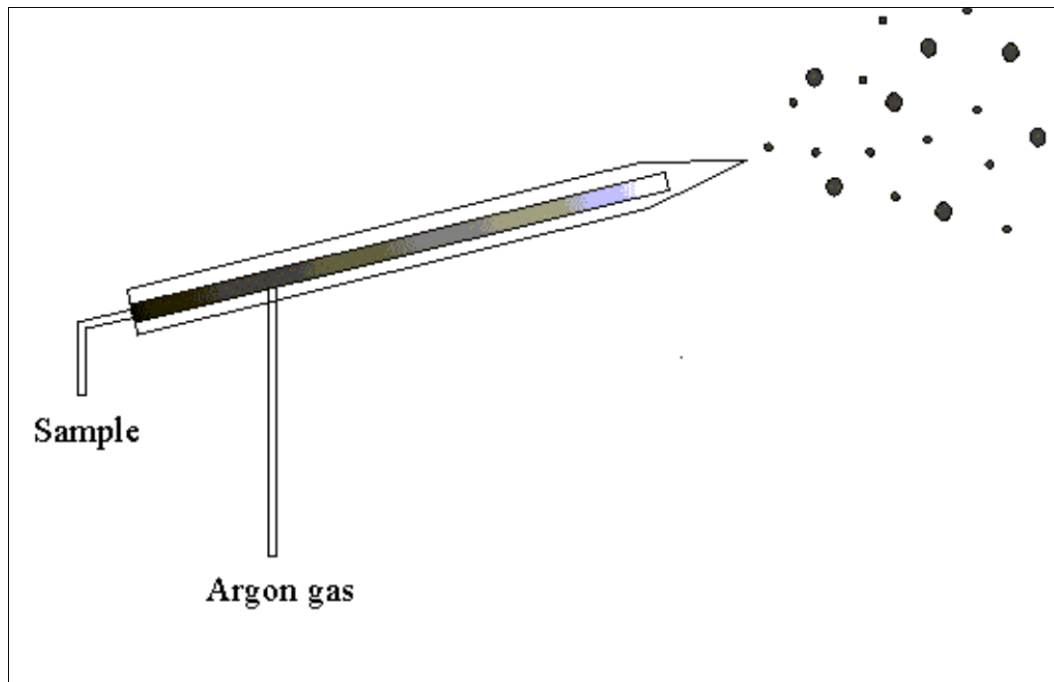
Plasma kan defineres som en delvis ionisert gass som har tilstrekkelig høy temperatur til å atomisere, ionisere og eksitere de fleste av grunnstoffene i periodesystemet (Ebdon, Evans, Fisher og Hill 1998). En plasma kan dermed benyttes som ionekilde, da ionekildens oppgave er å omdanne prøven som skal analyseres til ioner som kan separeres i masseanalysatoren.

En mengde ulike gasser kan benyttes til å danne plasma av analytisk nytte, men det er hovedsakelig argonplasma (også heliumplasma) som benyttes til atomspektroskopi. Dette kommer av at argon kan fås i relativt ren form, og at argon har gode karakteristikk for atomisering, ionisering og eksitering av prøveanalytt (Ebdon et al 1998).

Den mest brukte plasmakilden er den induktivt koblede plasmaen (ICP). Den ICP dannes ved at en kraftig radiofrekvensgenerator benyttes som energikilde for argonplasmaen. Energien fra radiofrekvensgeneratoren overføres til argongassen ved hjelp av et magnetfelt som induseres gjennom et vannkjølt kobberør som er kveilet to til tre runder rundt plasmafakkelen (Ebdon et al 1998; Skoog et al. 2006).



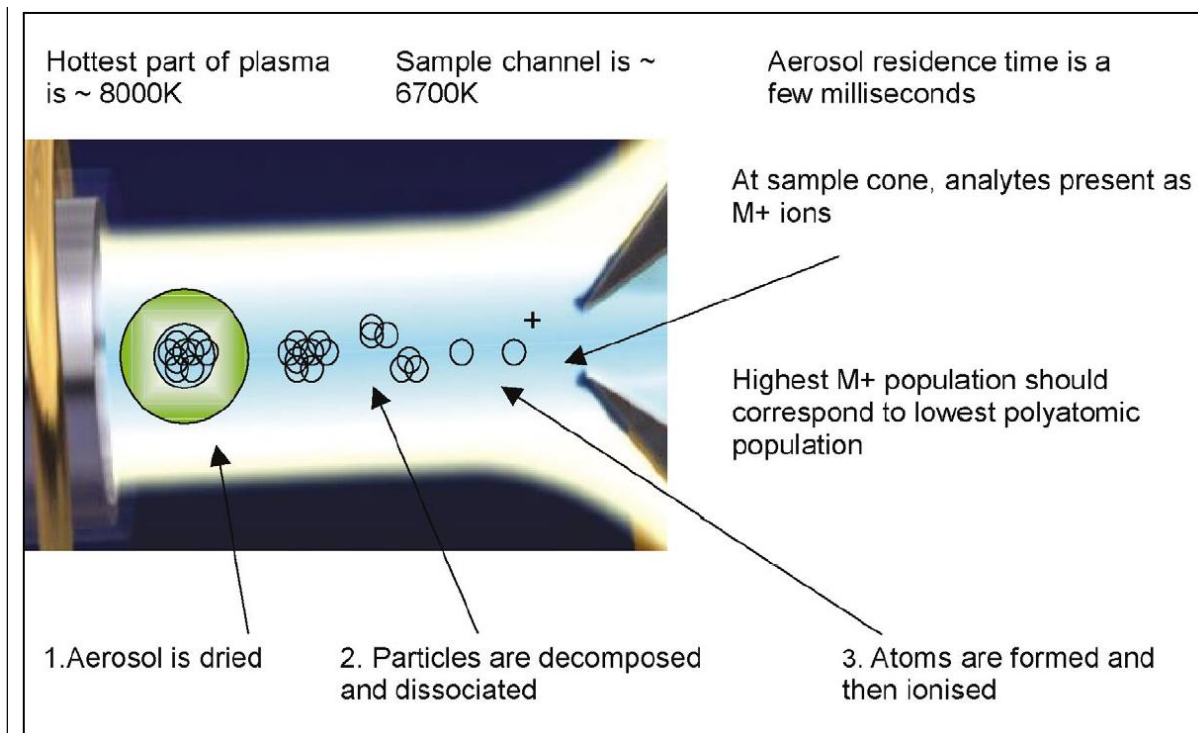
Figur 14. ICP fakkel



Figur 15. Aerosoldannelse ved hjelp av forstøver (hentet fra Worley og Kvech 2009).

Prøveløsningen injiseres vanligvis inn i den ICP med hjelp av en forstøver (nebulizer). Forstøveren lager, ved hjelp av en høytrykkstråle av argongass, en fin spray av prøveløsningen. Deretter går sprayen inn i et spraykammer hvor store aerosoler fjernes på sin vei til den ICP. Prøven overføres deretter til ICP som en væske-gass aerosol. Inne i den varme ($6000-8000^{\circ}\text{C}$) plasmaen vil aerosolene først tørke, deretter dekomponeres det resulterende faste materialet til frie atomer, før de frie atomene ioniseres (Banica 2006).

Når analyttatomer, vann og komponenter fra prøvematriksen ikke er tilstede i den ICP vil hovedkomponentene i plasmaen være nøytrale argonatomer (Ar), ioniserte argonatomer (Ar^+) og elektroner (e^-) (Ebdon et al. 1998).



Figur 16. Forenklet oversiktsbilde over plasmaprosessene (hentet fra McCurdy og Potter 2001 s. 14).

ICP er en veldig effektiv, men ikke ekstremt energirik ionekilde. Dette gjør at ICP gir en høy konsentrasjon av enverdige kationer og lite annet. Dannelse av toverdige kationer, eller kationer med enda høyere ladning, er for de fleste grunnstoffer neglisjerbart (Houk 1986; Kruehl 1991; McCurdy og Potter 2001). Ioniseringsinterferenseffekter er små eller ikke-eksisterende da det store overskuddet av elektroner fra ioniseringen av argon opprettholder en tilnærmet konstant elektronkonsentrasjon i plasmaen (Skoog et al. 2006).

5.1.2. Masseanalysator

Når analytten skal overføres fra den ICP til masseanalysatoren møter man på et problem. Mens den ICP opererer ved atmosfærisk trykk, trenger masseanalysatoren et høyt vakuum ($<10^{-5}$ mbar) (Banica 2006). Dette løses ved at overgangen fra den ICP til masseanalysatoren består av to konuser. Ionene føres fra plasmaen og gjennom hullet (1,0 mm) i den første konusen, som kalles "sampler"-konus. I området mellom konusene senkes trykket ($\sim 2,5$ mbar) med hjelp av pumper. Deretter føres ionene gjennom en ny konus, som kalles "skimmer"-konus (0,75 mm), og inn i et område hvor vakuum opprettholdes ved hjelp av pumper (Banica 2006).

Når den ioniserte prøven er overført til masseanalysatoren blir de ulike komponentene separert etter deres m/z forhold. Alle masseanalyser er basert på dynamikken til ladde partikler i elektriske og magnetiske felt i vakuum, hvor Lorentz kraftlov og Newtons andre lov gjelder (Gross 2004; Humphries 1999).

15. $\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$

16. $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$

Her er \mathbf{F} kraften anvendt på ionet, m er massen av ionet, \mathbf{a} er akselerasjonen, q er ioneladningen, \mathbf{E} er den elektriske feltstyrken, og $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ er vektor kryssproduktet av ionets hastighet og magnetfeltets flukstetthet. Ved å slå sammen ligningene får man:

17. $\frac{m}{q} \mathbf{a} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}$

Denne ligningen danner grunnlaget for alle massespektrometer. Den viser at to partikler med det samme forholdet m/q oppfører seg på samme måte. Alle massespektrometer måler altså forholdet m/q ($z = q/e$).

De mest populære masseanalyser til ICP-MS er kvadropol, magnetisk sektor og dobbel fokuserende analyser (Skoog et al. 2004). Disse analyser har forskjellige gjennomstrømninger av analytt, analysetider og oppløsning (R). Oppløsningen til en masseanalyzer er definert som den nominelle masse (m) dividert på masseforskjellen (Δm) som kan oppløses (Skoog et al. 2004).

18. $R = \frac{m}{\Delta m}$

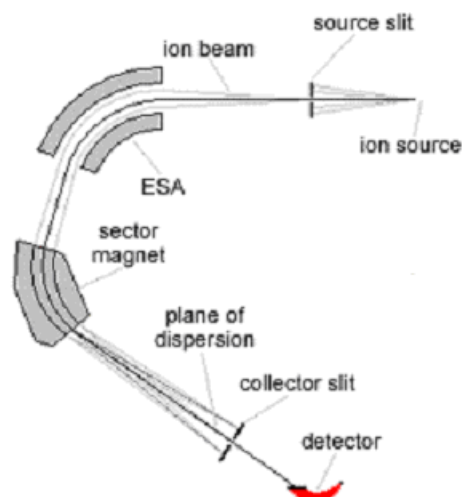
5.1.3. Dobbeltfokuserende masseanalytatorer

Dobbeltfokuserende masseanalytatorer består av både en elektrostatiske og en magnetiske sektor. Ved hjelp av de to sektorene fokuserer masseanalytatoren både energi og m/z forholdet. Slike masseanalytatorer gir svært høy oppløsning ($R \approx 10000$). Noen dobbeltfokuserende masseanalytatorer kan i tillegg operere i lav oppløsning ($R \approx 300$), og medium oppløsning ($R \approx 4000$) (Skoog et al. 2004).

Den elektrostatiske sektoren fungerer som et filter som, uavhengig av m/z forholdet, kun slipper gjennom partikler med en bestemt kinetisk energi (Banica 2009).

Den elektrostatiske sektoren er laget slik at kun partikler som følger en bue med radius r gjennom sektoren slipper gjennom til den magnetiske sektoren. Over den elektrostatiske sektoren er det påsatt en spenning, V . Ved å forandre den påsatte spenningen kan man forandre den kinetiske energien, E_k , til partiklene som slipper gjennom, jmfør ligning 19 (Banica 2009).

19.
$$r = \frac{2V}{E_k}$$



Figur 17. Dobbeltfokuserende masseanalytator (hentet fra Banica 2006 s. 30)

Den neste delen av en dobbeltfokuserende masseanalysator er en magnetisk sektor. Når de ladede partiklene beveger seg gjennom magnetfeltet i den magnetiske sektoren blir de utsatt for en kraft som er perpendikulær til både retningen de beveger seg i og retningen til magnetfeltet. Dette gjør at ionene vil følge en sirkulær bane med en radius som er direkte proporsjonal til sin kinetiske energi og sitt m/z forhold (Banica 2009; Constantin og Schnell 1990).

20.
$$r = \frac{mv}{zB} = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mV}{z}}$$

Hvor r er radiusen til den sirkulære banen, m, v og z er henholdsvis massen, hastigheten og ladningen til partikkelen. B er styrken på magnetfeltet og V er spenningen som er benyttet for å akselerere ionene til sin kinetiske energi.

Hvilket m/z forhold ionene som når detektoren har kan justeres med å justere B eller V (Banica 2009; Constantin og Schnell 1990).

21.
$$m/z = \frac{B^2 r^2}{2V}$$

Da ionene allerede har passert gjennom den elektrostatiske sektoren har alle ionene i den magnetiske sektoren lignende kinetisk energi. Dette gjør at den sirkulære banen til ioner med forskjellig m/z forhold (gitt uniform B) vil variere med kvadratroten av deres m/z forhold, jamfør ligning 20 (Banica 2009).

Høy oppløsning oppnås med å lage både inngangsspalten og oppsamlingsspalten så små at strålen som når detektoren har en veldig smal massebåndvidde ved enhver gitt tid (Banica 2009).

5.1.4. Interferenser i ICP-MS

Interferenser i ICP-MS kan deles inn i to klasser: massespektralinterferenser og matriksinterferenser. Massespektralinterferenser forekommer når en ionisk komponent i

plasmaen har det samme m/z forholdet som et analyttion. Perfekt overensstemmelse av massene er ikke mulig, men noen ganger er forskjellen i masse så liten at toppene i spektrumet ikke kan oppløses (Banica 2006).

Hoveddelen av massespektralinterferenser kommer fra polyatomiske ioner (polyatomiske interferenser), isotoper fra forskjellige grunnstoff som har den samme masse (isobariske interferenser) og dobbeltladdede ioner (Banica 2006). Ved bruk av ICP som ionekilde vil andelen dobbeltladdede ioner være veldig liten (Houk 1986), og ved bruk av høyoppløselig ICP-MS (HR-ICP-MS) vil massespektralinterferenser være neglisjerbare (Skoog et al. 2004).

5.1.5. Bakgrunnsinterferenser.

Argon, vann, luft og kjemikalier som benyttes for prøvepreparering vil generere forskjellige ioner, atomiske og molekylære, som kan forstyrre deteksjonen av isotoper. Slike ioner danner det som kalles et bakgrunnsspektrum. Da ^{40}Ar er den tyngste isotopen i høy konsentrasjon, og da de fleste polyatomiske ioner består av to atomer (noen ganger med hydrogen som det tredje) vil det ikke forventes viktige bakgrunnsisotoper over atommasse 81 (Banica 2006; Houk 1986).

Med lav oppløsning kan ikke bakgrunnstopper separeres fra analytt-topper med den samme nominale massen. For eksempel vil $^{56}[\text{ArO}]^+$ interferere med $^{56}\text{Fe}^+$ og $^{80}[\text{Ar}_2]^+$ med $^{80}\text{Se}^+$, som er hovedisotopene av jern og selen (Banica 2006).

5.1.6. Syreeffekter.

Det er vanlig praksis å surgjøre (pH 1-2) vannprøver straks de er tatt for å preservere dem, da tilsetning av syre vil minimalisere sorbsjon og hydrolyse av metallioner (Lajunen og Perämäki 2004). Denne syretilsetningen fører til at det dannes og detekteres flere polyatomiske ioner (Banica 2006).

Salpetersyre (HNO_3) er den ideelle syren for ICP-MS (Banica 2006). Dette kommer av at det kun er nitrogenkonsentrasjonen som øker i plasmaen når salpetersyre benyttes. På grunn av

den høye nitrogenkonsentrasjonen i luften vil det alltid være nitrogen løst i prøvene som skal analyseres. Videre har nitrogen en høy ioniseringsenergi (14,53 eV), noe som medfører at positive nitrogenioner bare vil gi små topper i massespektrumet.

Bruk av andre syrer, som saltsyre (HCl) eller svovelsyre (H₂SO₄), kan gi mer alvorlige problemer på grunn av den lavere ioniseringsenergien til svovel (10,36 eV) og klor (12,97 eV), og på grunn av isotopsammensetningen (Banica 2006).

Ved bruk av svovelsyre vil ⁴⁸[SO]⁺ interferere med ⁴⁸Ti⁺, ⁶⁴[SO₂]⁺ og ⁶⁴[S₂]⁺ med ⁶⁴Zn⁺ og ⁷²[ArS]⁺ med ⁷²Ge⁺ (Banica 2006).

Ved bruk av saltsyre vil ⁵¹[ClO]⁺ interferere med ⁵¹V⁺, og ⁷⁵[ArCl]⁺ med ⁷⁵As⁺ (Banica 2006).

Som regel kan slike interferenser overkommes ved å velge en annen isotop av analytten. Dette er ikke et alternativ for V og As, som er henholdsvis nesten monoisotopisk og monoisotopisk (Banica 2006).

5.1.7. Matrikseffekter

Mye viktigere enn massespektralinterferenser for ICP-MS er interferenser hvor matriksen induserer en forandring i følsomheten til ionesignalet.

Matriks effekter fører vanligvis til undertrykking av analyttsignalet, men kan også føre til at signalet økes. Hvordan, og hvor kraftig, matriks effekter påvirker analysen er innviklet og er avhengig av analytten, matriksen og forholdene som instrumentet opereres under (Banica 2006).

En form for matrikseffekter er deponering av salter på sampling konusen, slik at diameteren på åpningen blir mindre. Dette medfører at følsomheten avtar og at signalet avtar som en funksjon av tiden. Slik blokkering (clogging) av sampling konusen kan forekomme når løsninger som inneholder høye konsentrasjoner av lite flyktige salter analyseres (Banica 2006).

Selv om ingen blokkering av sampling konus forekommer blir matrikseffekter likevel observert ved høye saltkonsentrasjoner. Dette kommer av at ioniseringen undertrykkes ved at

lett ioniserbare grunnstoffer bidrar sterkt til elektron tettheten i plasmaen, og dermed forskyves ioniseringslikevekten (ligning 22) slik at analyttatomer ioniseres i mindre grad (Banica 2006).

22.



Etter skimmerkonusen er det et elektrostatisk linsesystem som sørger for at bare positive ioner når spektrometeret. Dermed får ionestrålen som går inn i masseanalysatoren en stor tetthet av positive ioner. Frastøtning mellom de positive ionene gjør ionene vanskeligere og fokusere, og dermed detektere, og gir dermed opphav til en form for matrikseffekt som kalles romladningseffekt. Matrikselementer vil bidra til å øke tettheten av positive ioner i ionestrålen og dermed øke romladningseffekten. Lettere analyttioner vil påvirkes kraftigere av denne effekten enn tyngre analyttioner, og tyngre matrikselementer vil bidra kraftigere til denne effekten enn lettere matrikselementer (Banica 2006).

Fortynning av prøvene er en mulig måte å undertrykke matrikseffekter, men har den ulempen at også følsomheten avtar. En annen metode er å sørge for at den samme matriksen benyttes til alle prøver, blankprøver og standarder, men metoden er bare mulig ved enkle matrikser (Banica 2006).

Andre metoder for å korrigere for matriks effekter innebærer bruk av intern standard eller standard tilsetning. Også kjemisk separasjon kan benyttes til å redusere matriks effekter. Kjemisk separasjon tillater også oppkonsentrering av analytten og demping av massespektralinterferenser (Banica 2006).

6. Eksperimentelt

I alle DGT målinger som er foretatt er det antatt det er god nok konveksjon til at DBL kan neglisjeres, og konsentrasjonene beregnes ved hjelp av ligning 7 og 9.

6.1. DGT preparering.

For DGT probene som ble benyttet til feltarbeid og til eksperimenter på laboratoriet ble det benyttet kommersielt tilgjengelige ferdig kuttede og hydrerte geler. Ved sammensetting av disse probene ble fremgangsmåten gitt av DGT Research Ltd. fulgt. Det ble spesielt passet på at ionebyttersiden (den ruglete siden) av chelexgelen ble vendende opp, og at det ikke ble dannet noen luftbobler mellom gellagene. Ferdiglagede DGT prober ble lagt i en zip-pose med fire-fem dråper natriumnitrat (0,01 M). Posene ble oppbevart i kjøleskap (ca. 4°C) til de skulle brukes.

Tabell 3. Oversikt over materialer benyttet til DGT

	Type	Størrelse	Leverandør
Ionebyttergel	Chelex-100	0,4 mm tykkelse 2,5 cm diameter	DGT Research Ltd.
Diffusjonsgel	Diffusive agarose polyacrlamid (APA)	0,8 mm tykkelse 2,5 cm diameter	DGT Research Ltd.
Filter	Cellulose nitrat filter	0,45µm porestørrelse 0,12 mm tykkelse 2,5 cm diameter	Pall Corporation
DGT stempel og muffe	Polyetylen	2,5 cm diameter (2,0 cm vindu)	DGT Research Ltd.

Etter bruk ble DGT probene igjen lagt i en zip-pose med fire-fem dråper natriumnitrat (0,01 M). Posene ble oppbevart i kjøleskap (ca. 4°C) til de skulle prepareres for ICP-MS analyse.

Ved preparering for ICP-MS analyse ble chelexgelen først separert fra diffusjons gelen og filteret og overført til et syrevasket Sarstedrør (14 ml). I Sarstedrøret ble metallionene eluert fra chelexgelen med HNO_3 (1,2 ml; 1 M) i minst et døgn, og deretter fortynnet (10 ganger) med MQ vann.

Det ble ikke benyttet renromlaboratorium. For å redusere støvforurensninger ble alt arbeid med DGT utført med en glassplate som underlag. Denne glassplaten ble vasket godt og skylt i MQ vann for hver gang det ble benyttet. Alt utstyr som ble benyttet på laboratoriet og i felt ble syrevasket (0,1 M HNO_3) i minst ett døgn, og deretter skylt godt i MQ vann mellom hver gang det ble benyttet. DGT stempler og muffe ble benyttet om igjen flere ganger, og ble syrevasket som beskrevet over mellom hver gang de ble brukt.

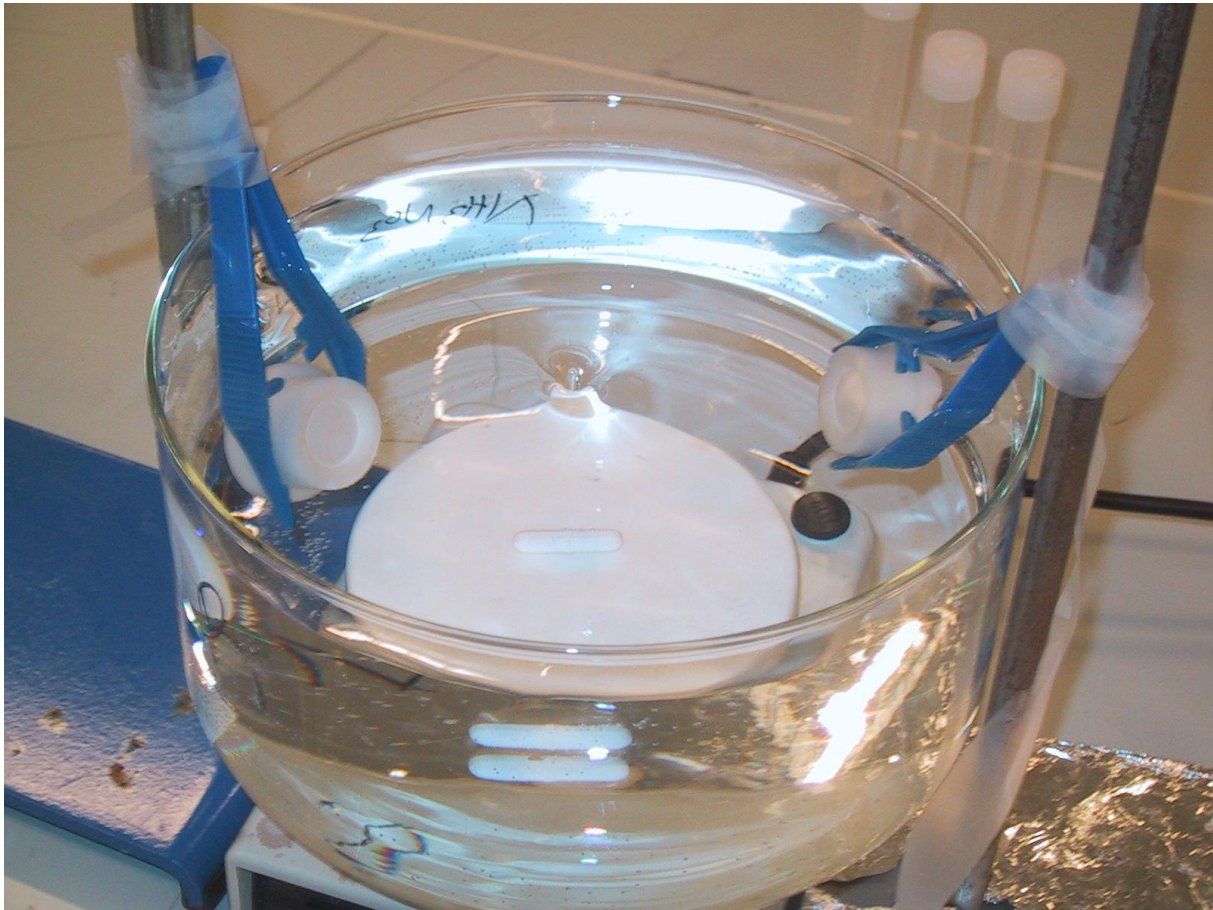
Ved sammensetting og separering av DGT prober ble det til enhver tid benyttet syrevaskede plastpinsetter til å håndtere chelexgel, diffusjons gel og filtermembran.

6.2. DGT eksperimenter på laboratoriet.

6.2.1. DGT Prestasjonstest.

Med jevne mellomrom ble prestasjonstesten anbefalt av DGT Research Ltd. benyttet for å sjekke nøyaktigheten til DGT probene. Til testen ble det benyttet en NaNO_3 løsning (0,02 M; MQ vann) med Cd (10 $\mu\text{g/l}$). Til hver test ble det benyttet to DGT prober. Probene sto i løsningen i fire timer, og det ble tatt vannprøver og målt temperatur ved start og avslutning av hver test. Magnetrorer ble benyttet for å sikre konveksjon under testen, og plastpinsetter ble benyttet for å holde DGT vinduet vertikalt under testen (jamfør Figur 18).

Første gang testen ble gjennomført ble den i tillegg gjennomført uten magnetrorer for å sjekke hvilken effekt konveksjonen har på DGT målingen.



Figur 18. Eksperimentelt oppsett ved DGT prestasjonstest

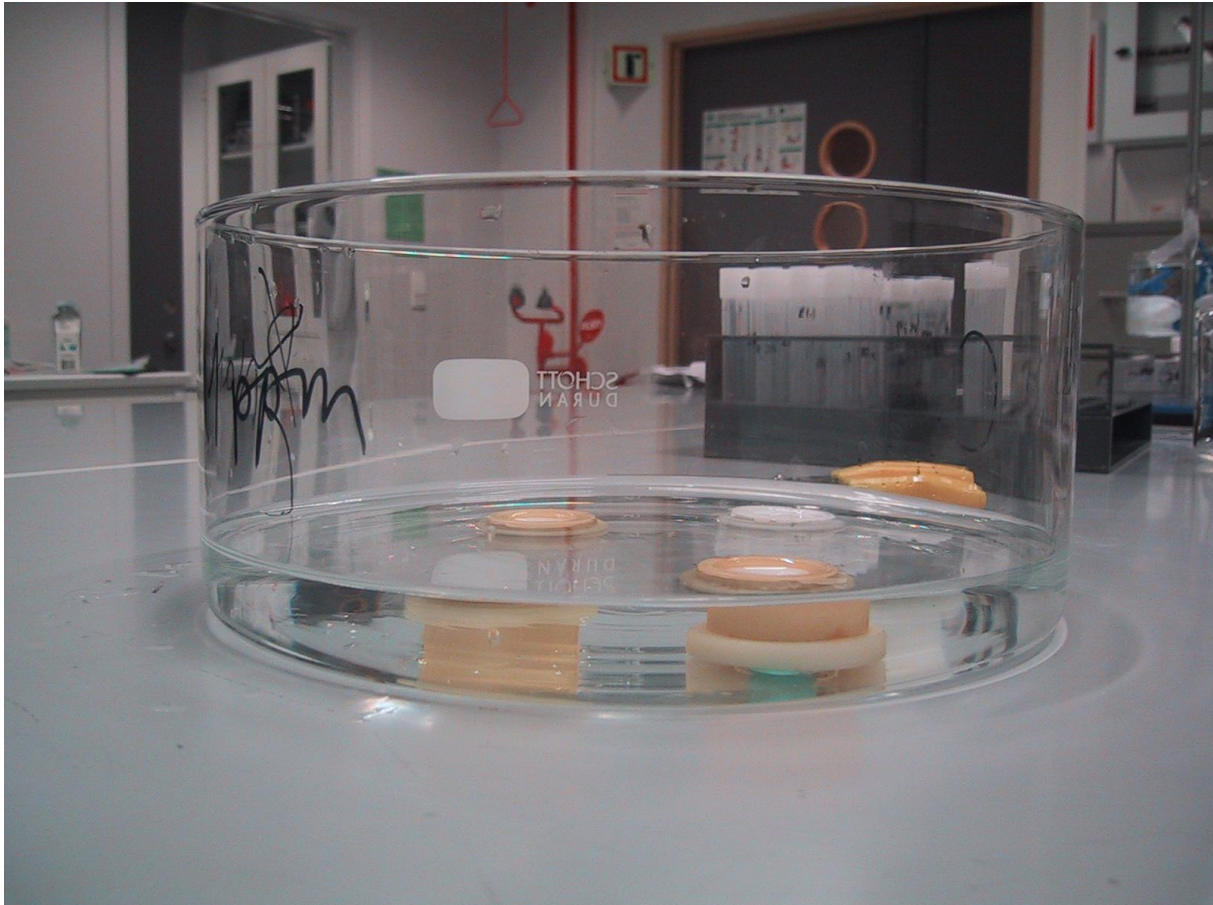
6.2.1. Undersøkelse av lekkasje ved gjenbruk av DGT prober.

Da DGT prober er designet for engangsbruk, og da DGT probene som har blitt benyttet i denne oppgaven har blitt benyttet om igjen flere ganger fremstår lekkasje som en mulig feilkilde. Det er derfor av interesse å undersøke hvorvidt lekkasje er et problem, og hvor stor effekt en slik lekkasje eventuelt har på resultatene.

For å undersøke lekkasje ble det gjort to paralleller. I hver parallell ble det benyttet tre DGT prober. En som var brukt veldig mange ganger, en som var brukt ganske mange ganger og en som bare var brukt et par ganger.

En NaNO_3 løsning (0,02 M; MQ vann) med Pb (50 $\mu\text{g/l}$), Cd (50 $\mu\text{g/l}$), Cu (50 $\mu\text{g/l}$) og Zn (50 $\mu\text{g/l}$) ble benyttet til eksperimentet. Løsningen ble fylt til toppen av DGT probene, men ikke

så høyt at løsningen kom i kontakt med filteret (jamfør Figur 19). På denne måten forhindres diffusjon av prøveløsningen gjennom filter og diffusjonsgel, og eventuelle metallioner som bindes til chelexgelen er resultatet av lekkasje. For å forhindre at DGT probene skulle tørke ut under eksperimentet, ble MQ vann brukt for å dekke filteret.



Figur 19. Eksperimentelt oppsett for sjekk av lekkasje gjennom DGT-kappen.

DGT probene sto fire timer i løsningen, og det ble tatt vannprøver og målt temperatur ved start og ved avslutning av eksperimentet.

6.2.3. Undersøkelse av pH avhengighet

Hvor effektivt chelex-100 binder metallioner er avhengig av pH verdien. I sure løsninger vil protoner konkurrere med metallionene om bindingsidene på chelexgelen. Da myrvann gjerne er surt er det av interesse å se på hvordan pH verdien påvirker bindingen til Chelexgelen. Da

kadmium er det av metallene som skal vise størst pH avhengighet i binding til chelex-100 ble effekten av pH undersøkt for kadmium.

DGT målinger ble gjort i pH intervallet 7 til 3. For hver pH verdi ble det laget tre løsninger, hvor forskjellen var syren som ble benyttet for å nå den ønskede pH verdien. Løsningene som ble benyttet til DGT målingene er representert i Tabell 4.

Tabell 4. Løsninger benyttet til eksperimentet.

pH	Syre	Innehold
7	-	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
6	HNO ₃	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
5	HNO ₃	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
4	HNO ₃	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
3	HNO ₃	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
2	HNO ₃	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
6	HCl	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
5	HCl	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
4	HCl	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
3	HCl	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
2	HCl	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
6	H ₂ SO ₄	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
5	H ₂ SO ₄	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
4	H ₂ SO ₄	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
3	H ₂ SO ₄	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)
2	H ₂ SO ₄	MQ vann , Cd (10 ppb) og NaNO ₃ (0,02 M)

To DGT prober ble benyttet for hver løsning. Probene sto i løsningen i fire timer, og det ble tatt vannprøver og målt temperatur ved start og avslutning av eksperimentene. Som ved DGT prestasjonstesten ble plastpinsetter ble benyttet for å holde vinduet til DGT probene vertikalt (jamfør Figur 18), og magnetrører for å sikre konveksjon under eksperimentet.

6.2.4. Blank prøver.

Blanke DGT prøber sto fire timer i MQ vann med NaNO_3 (0,02 M). Som i DGT prestasjonstesten ble magnetrører benyttet for å sikre konveksjon, og plastpinsetter for å holde vinduet til DGT probene vertikalt (jmfør Figur 18). Sammensetting og preparering til ICP-MS analyse ble gjort samtidig, og med samme fremgangsmåte, som DGT probene benyttet på laboratoriet eller i felt.

Blanke vannprøver ble laget med MQ vann og konsentrert HNO_3 (0,1 M; ScanPure).

6.3. Feltarbeid.

I perioden 24.10.2008 til 15.04.2009 ble det foretatt målinger ved de fem prøvepunktene rundt Gjeddvatnet. Ved hvert prøvepunkt ble polypropylenrør (diameter 50 mm) nedsatt i myren. Dreneringshull var på forhånd boret i rørene. DGT probene ble hengt opp på innsiden av rørene ved hjelp av fiskesene. Klokkeslett og temperatur ble notert både ved utsetting og innhenting av DGT probene. Om forskjellige temperaturer ble notert ved utsetting og innhenting, ble gjennomsnittstemperaturen benyttet. Når utstyr for pH- og ledningsevne måling var tilgjengelig ble også disse parameterne målt.



Figur 20. Utplassering av DGT i myra.

Det ble tatt vannprøver ved hvert prøvepunkt både ved utsetting og innhenting av DGT. Vannprøver for den løste metallkonsentrasjonen ble filtrert med et sprøytefilter (0,45 µm), og deretter konserveret ved å tilsette konsentrert HNO₃ (0,1 M; ScanPure). Det ble også tatt vannprøver for totalt metallionnhold. Disse vannprøvene surgjort med konsentrert HNO₃ (0,1 M; ScanPure) før filtrering gjennom sprøytefilter (0,45 µm).

6.3.1. Feltobservasjoner.

24.10.2008 Fint vær og relativt tørt i myren. Ved P3a og P3b var det mye leire, noe som ikke ble observert ved P1 og P2. Ser ut til å være større partikkelinnhold i myrvannet ved P3a og P3b enn ved P1 og P2.

31.10.2008 Fint vær og relativt tørt i myren. Ved prøvepunkt P3a luktet det svovel av myren. Høyt partikkelinnhold og kraftig humusfarge i myrvannet ved alle prøvepunkt, spesielt P3a.

03.11.2008 Kraftig regnvær og våt myr. Høyere partikkelinnhold ved P3a og P3b enn ved de andre prøvepunktene.

04.11.2008 Kraftig regnvær. Myren er veldig våt etter to dager med mye nedbør. Spesielt vått er det ved prøvepunkt P2, hvor kanalen som går like ved har gått over sine bredder.

07.11.2008 Det har ikke regnet siden den 4.11, og myren har begynt å tørke opp. Temperaturen har falt noe og det er et tynt lag is på Gjeddvatnet. Igjen høyt partikkelinnhold ved P3a og P3b.

25.03.2009 Gjeddvatnet og området rundt var dekket av snø, og ved alle myrprøvepunktene måtte det benyttes spade for å komme ned til myren. Myren ved prøvepunkt P2 og P3b var fullstendig frosset, og prøvetakning var ikke mulig. Ved P3a var myren delvis tinet. Det var her mulig å ta vannprøve av myren, men ikke mulig å sette ned DGT. Ved prøvepunkt P1 myren tinet nok til at nedsetting av DGT var mulig. Bekken som

renner fra Gjeddvatnet og til Jonsvannet var dekket av is, men akkurat ved P4 var det en råk, og det var mulig å plassere DGT.

15.04.2009 Det ligger fortsatt en god del snø i terrenget, men snøsmeltingen er godt i gang og myren titter frem flere plasser. De delene av myren som ikke lenger er dekket av snø er preget av svært høyt vanninnhold. Prøvepunkt P1 og P3a er ikke lenger dekket av snø og myren har tinet helt ved disse punktene. Prøvepunktene P2 og P3b ligger innkapslet i islaget som dekker Gjeddvatnet og de nærmeste områdene av myren. Bekken ved P4 er fullstendig fri for is, og vannstanden er uvanlig høy.

6.4. ICP-MS analyse.

ICP-MS analyse ble utført ved NTNU i Trondheim av Syverin Lierhagen. Til analysen ble det benyttet et Thermo Electronics ELEMENT 2 HR-ICP-MS.

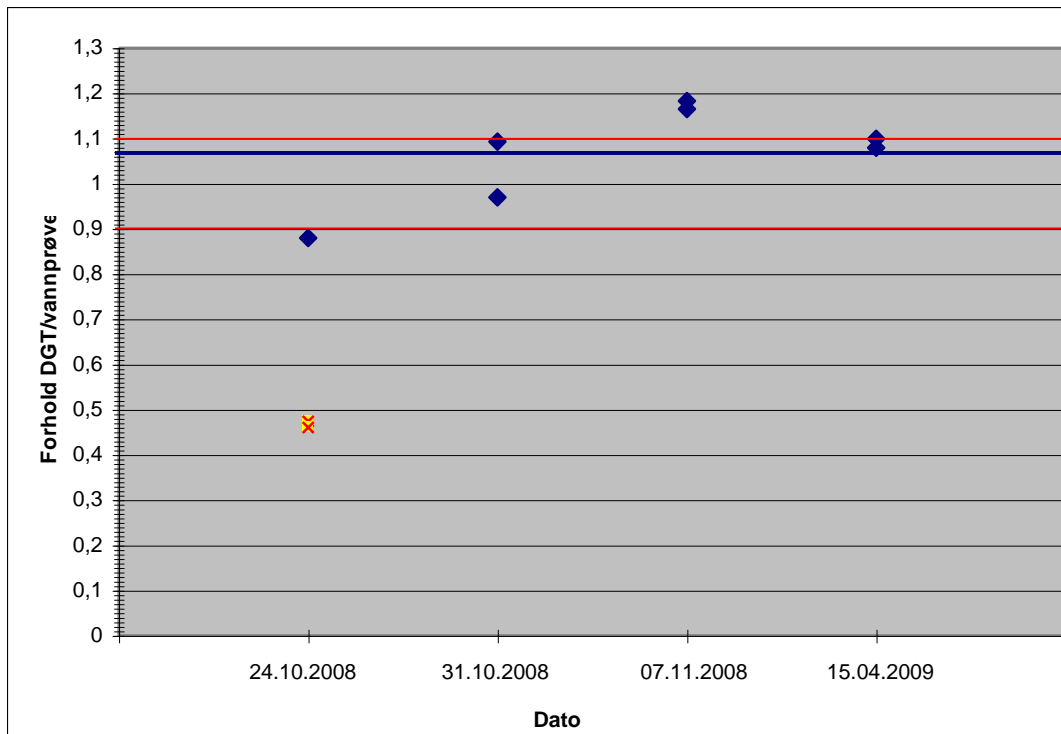
Prøvene som ble analysert hadde en matriks på 0,1 M HNO₃.

Alle verdier fra ICP-MS ble korrigert for fortynning og blank, og prøver med høyt natriuminnhold ble korrigert for matrikseffekter.

7. Resultater og diskusjon

7.1. Eksperimenter på laboratoriet.

7.1.1. DGT prestasjonstest.



Figur 21. Forhold mellom kadmiumpkonsentrasjon målt med DGT og gjennomsnittskonsentrasjonen av vannprøver tatt før og etter utsetning/innhenting av DGT. De blå punktene representerer DGT prøber hvor god konveksjon ble sikret med magnetrører, og gjennomsnittsverdien for disse representeres med den blå linjen. De gule punktene representerer DGT prøber som har stått i stillestående løsning. De røde linjene markerer forventet øvre og nedre grense for forholdet om eneste feilkilde er neglisjering av DBL og bruk av geometrisk prøvevindu.

Resultatene illustrerer viktigheten av god konveksjon for nøyaktige DGT målinger. Mens forholdet mellom kadmiumpkonsentrasjon målt med DGT og vannprøve ligger spredd rundt 1 for DGT prøber som har stått i løsninger med god konveksjon, er forholdet under 0,5 for DGT probene som har stått i stillestående løsninger. Lignende resultater ble funnet av Gimpel et al. (2001). For å sikkert kunne fastslå at dette ikke er et resultat av tilfeldige feil ble det utført en variansanalyse (ANOVA; signifikansnivå 0,05). Variansanalysen viser at det er en signifikant forskjell mellom DGT effektiviteten i løsninger med god og dårlig konveksjon. Dette kommer av at DBL tykkelsen ikke lenger kan neglisjeres i Fick's første lov når det er lite bevegelse i løsningen.

For tilfellet hvor konveksjon ble sikret med magnetrører avslører hypotesetest (one sample t-test; signifikansnivå 0,05) at spredningen av resultatene rundt den forventede verdien (1) er et resultat av tilfeldige feil. Konsentrasjonene målt med DGT er med andre ord ikke signifikant forskjellig fra konsentrasjonene målt med vannprøver.

Når konveksjon er sikret med magnetrører ligger gjennomsnittsverdien for DGT/vannprøve forholdet innenfor de 10% gitt av DGT Research Ltd, noe som tyder på god nøyaktighet. Den 24.10.2008 og den 01.11.2008 lå de målte DGT konsentrasjonene mer enn 10% fra den forventede verdien. Med tanke på alle usikkerhetsbidragene må nøyaktigheten likevel anses som tilfredsstillende. Bare ved å neglisjere DBL og ved å benytte det geometriske DGT vinduet introduseres en usikkerhet på 10%. I tillegg til dette kommer usikkerheten som er knyttet til diffusjonskoeffisienten, geltekkelse, elueringsfaktor, prøvepreparering og analyse. Til sammenligning rapporterer Munksgaard og Parry (2002) et gjennomsnittsforshold på 1,16 for kadmium i et lignende laboratorieeksperiment.

7.1.2. Undersøkelse av lekkasje ved gjenbruk av DGT prober.

Tabell 5. Tabellen viser massen av sink, kadmium, bly og kobber som ble samlet opp av chelexgelen i de seks DGT probene.

	Målt med:	Oppsamlet masse (μg)			
		Zn	Cd	Pb	Cu
Parallell 1	DGT (mest brukt)	$1,34 \times 10^{-2}$	$5,11 \times 10^{-4}$	$2,41 \times 10^{-3}$	$3,43 \times 10^{-2}$
	DGT (mye brukt)	$1,05 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-3}$	$3,38 \times 10^{-2}$
	DGT (minst brukt)	$4,39 \times 10^{-1}$	$6,94 \times 10^{-4}$	$5,33 \times 10^{-3}$	$5,66 \times 10^{-2}$
Parallell 2	DGT (mest brukt)	$1,02 \times 10^{-1}$	$7,28 \times 10^{-4}$	$3,06 \times 10^{-3}$	$3,95 \times 10^{-2}$
	DGT (mye brukt)	$1,04 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-4}$	$2,28 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^{-2}$
	DGT (minst brukt)	$1,23 \times 10^{-1}$	$7,67 \times 10^{-4}$	$5,74 \times 10^{-3}$	$4,78 \times 10^{-2}$

Tabell 6. Tabellen viser forholdet mellom DGT konsentrasjon og gjennomsnittet av vannprøvekonsentrasjonene tatt før og etter utsetting/innhenting av DGT.

	Målt med:	Forhold DGT/vannprøve			
		Zn	Cd	Pb	Cu
Parallell 1	DGT (mest brukt)	0,12	0,00	0,02	0,28
	DGT (mye brukt)	0,09	0,00	0,02	0,28
	DGT (minst brukt)	3,93	0,01	0,03	0,46
Parallell 2	DGT (mest brukt)	0,77	0,01	0,02	0,31
	DGT (mye brukt)	0,08	0,00	0,01	0,27
	DGT (minst brukt)	0,93	0,01	0,04	0,37

Samtlige DGT prober hadde samlet opp sink, kadmium, bly og kobber (jmfør Tabell 5), selv om ingen diffusjon fra prøveløsningen var mulig. Om det antas at hele metallmassen som ble bundet til chelørgelen er et resultat av lekkasje viser Tabell 6 effekten lekkasjen vil ha på DGT resultatet (forutsatt at konsentrasjonen målt med DGT, sett bort ifra lekkasjebidraget, tilsvarer vannprøvegjennomsnittet). Med DGT probene benyttet i eksperimentet ville man da fått sink overestimeringer på mellom 8 og 393%, mens kadmiumkonsentrasjonene maksimalt ville blitt overestimert med 1%.

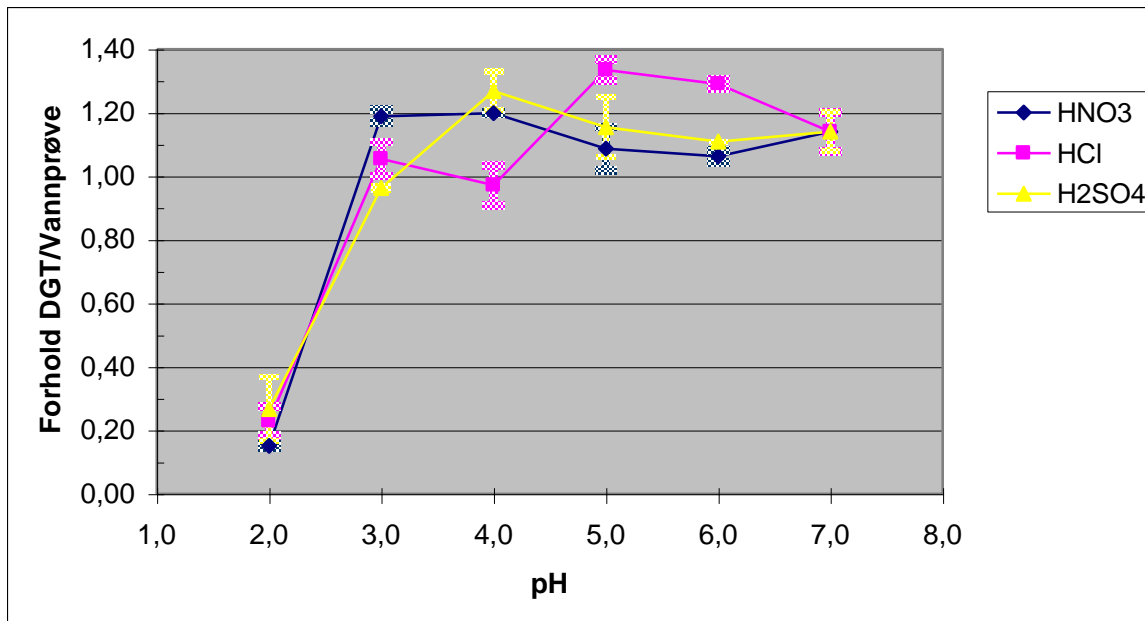
Lekkasje av en slik diskriminerende natur virker meget usannsynlig. Da både sink, kadmium, bly og kobber ble tilsatt prøveløsningen i omtrent like store konsentrasjoner (ca. 50 µg/l) burde de oppsamlede massene (jmfør Tabell 5) av de forskjellige metallene vært omtrent like store. En viss variasjon (på grunn av kvaliteten til hver enkelt muffe) mellom de enkelte DGT probene ville være å forvente, men sink, kadmium, bly og kobber masser samlet opp av samme DGT burde være av lignende størrelse. Da lekkasje skyldes slitasje av muffen kunne man også forventet en sammenheng mellom hvor mye probene har vært brukt før og omfanget av lekkasjen. En slik sammenheng observeres ikke. Lekkasje gjennom muffen fremstår derfor likevel ikke som en særlig sannsynlig forklaring på de oppsamlede metallkonsentrasjonene. Om lekkasje bidro til den oppsamlede massen er umulig å avgjøre sikkert, men da slitte DGT muffen vanskelig kan skille mellom ulike metallioner er det rimelig å anta at et eventuelt lekkasjebidrag ikke kan være større enn det observert for kadmium.

ICP-MS resultatene som er benyttet har lave relative standardavvik (jamfør appendiks A.3) og må dermed antas å være pålitelige. Verdiene er korrigert for blankprøver, fortynning og matrikseffekter fra høyt natriuminnhold. De blanke DGT prøvene sto i blankløsningen samtidig og i samme rom som DGT probene som ble benyttet for å sjekke lekkasje. Blank DGT probene ble også satt sammen, preparert for ICP-MS og analysert sammen med lekkasjesjekk DGT probene. Det er derfor rimelig å anta at det heller ikke er blankkorreksjonen som er årsaken. Da er det mer sannsynlig at årsaken er støv og partikler fra luften, da det ikke ble benyttet renromlaboratorie. Under eksperimentet sto probene med vinduet opp fra prøveløsningen (jamfør Figur 19). Filtrene var fuktet med MQ vann for å unngå uttørking og eventuelle partikler som landet på probene under eksperimentet ville blitt løst i dette vannet. Av denne grunn ble de målte konsentrasjonene av metaller som ikke var blitt tilsatt prøveløsningen (Al, Cr, Mn, Fe, Co og Ni) studert for både DGT probene og vannprøvene (jamfør Tabell 7). For samtlige av disse metallene er konsentrasjonen i DGT probene betydelig høyere enn konsentrasjonene i vannprøvene, noe som tyder på at de metallkonsentrasjonene er et resultat av forurensning fra luften. Dette støttes også av at krom og nikkelkonsentrasjonene i prøveløsningen har økt i løpet av eksperimentet. At utslaget er kraftigere for DGT probene enn for prøveløsningen kan forklares med det høye overflate-til-vannvolum forhold for DGT probene i forhold til prøveløsningen (2 l). Dermed vil forurensninger fra luften oppkonsentreres raskere i DGT probene enn i prøveløsningen.

Tabell 7. Konsentrasjoner av metaller som ”ikke skulle vært tilstede” i løsningen. Tabellen viser konsentrasjoner målt med brukte DGT prober og konsentrasjonene som ble funnet i vannprøvene som ble tatt før og etter utsetning/innhenting av DGT. Konsentrasjoner under HR-ICP-MS deteksjonsgrensene representeres med tomme celler.

	Målt med:	Konsentrasjon ($\mu\text{g/l}$)					
		Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Parallell 1	DGT (mest brukt)	200,06	10,66	4,51	15,80	0,04	0,27
	DGT (mye brukt)	189,31	10,78	4,54	14,02	0,03	0,33
	DGT (minst brukt)	210,46	11,84	5,11	20,56	0,24	7,12
	Vannprøve (før)					0,01	
	Vannprøve (etter)		0,02			0,01	0,19
Parallell 2	DGT (mest brukt)	201,76	10,75	4,78	17,58	0,07	4,04
	DGT (mye brukt)	194,74	11,18	4,39	13,83	0,06	1,21
	DGT (minst brukt)	201,95	12,22	4,81	16,73	0,08	2,82
	Vannprøve (før)					0,01	2,25
	Vannprøve (etter)		0,03			0,01	3,23

7.1.3. Undersøkelse av pH avhengighet.



Figur 22. Effekt av senking av pH med hjelp av HNO₃, HCl og H₂SO₄ på binding av kadmium til chelex-100. Figuren viser forholdet mellom konsentrasjon målt med DGT og gjennomsnittsverdien av vannprøver tatt før og etter utsetting/innhenting av DGT. Hvert punkt svarer til gjennomsnittsverdien av to parallelle DGT prober, og de individuelle verdiene er gitt med feilbarene.

Variansanalyse (ANOVA; two-factor with replication; signifikansnivå 0,05) av resultatene i Figur 22 viser at syren som benyttes ikke har noen signifikant betydning på binding av kadmium til chelexgelen. Derimot har pH verdien en signifikant betydning på binding av kadmium til chelexgelen. Om samme variansanalyse utføres uten resultatene oppnådd ved pH 2 har verken valg av syre eller pH verdi noen signifikant betydning for binding av kadmium til chelexgelen. Resultatene tyder dermed på at pH verdien ikke påvirker bindingen av kadmium til chelexgelen mellom pH 3 og 7, men at pH har stor betydning i surere løsninger.

Nøyaktigheten til DGT ved $\text{pH} \geq 3$ er noe dårligere enn for prestasjonstesen, men sammenlignbar med resultatene til Munksgaard og Parry (2003)

Dårlig binding av kadmium til Chelexgel ved pH under 3 stemmer godt overens med resultatene til Garmo et al. (2002) og Zhang og Davison (1995), men ut i fra deres resultater kunne man forventet forhold under en også ved pH 3. Selv om det ikke er noen signifikant forskjell på forholdene målt for $\text{pH} \geq 3$ er gjennomsnittet av alle målingene fortatt ved pH 3

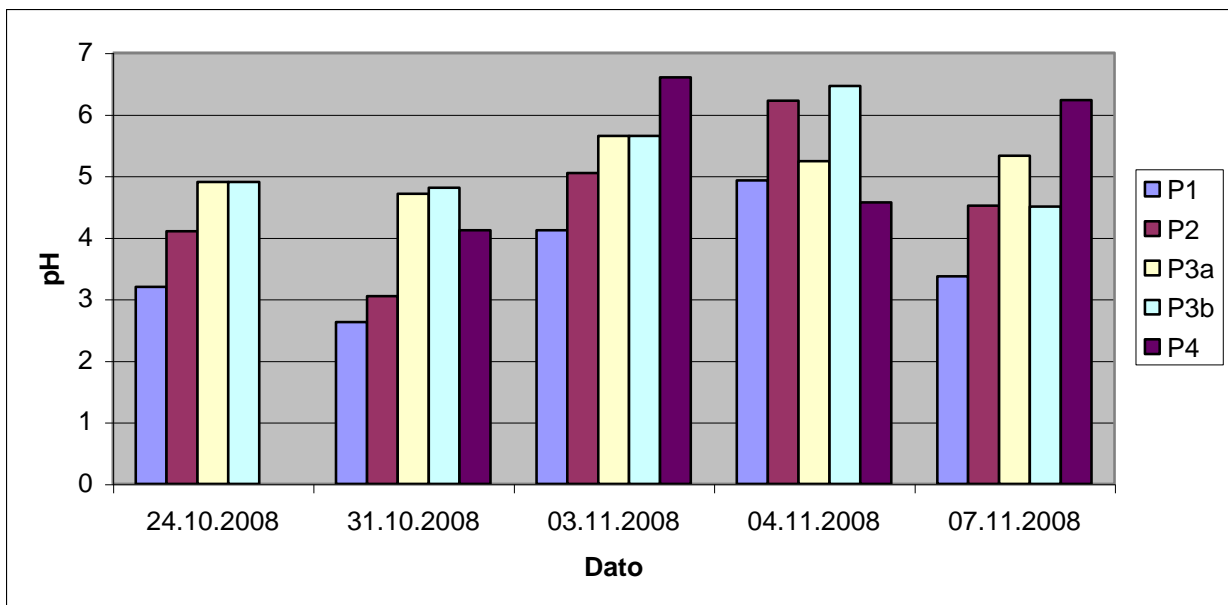
noe lavere enn de målt ved høyere pH verdier. Noe som kan tyde på bindingen av kadmium også påvirkes ved pH 3.

7.2. Bakgrunnsverdier.

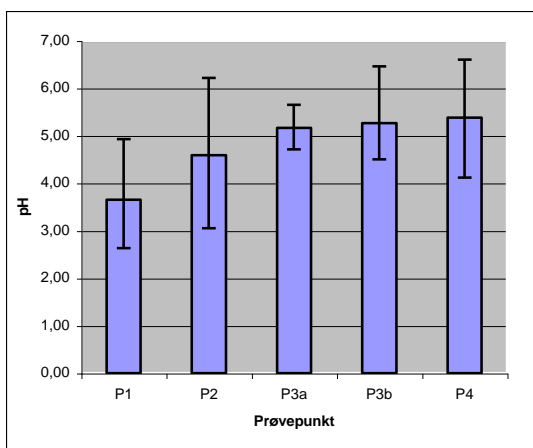
7.2.1. pH.

Resultatene av pH målingene i myra (P1, P2, P3a og b) og bekken (P4) er presentert i Figur 23a. Med unntak av prøvepunkt P4 den 04.11 varierer pH målingene for alle prøvepunktene på lignende måte. pH verdiene avtar noe fra den 24.10 til den 31.10. Fra den 31.10 til den 03.11 stiger pH verdiene kraftig. pH verdiene fortsetter å øke den 04.11, før de avtar den 07.11. Denne trenden har sammenheng med nedbør. Både den 24.10 og den 31.10 hadde det vært tørt dagene i forkant, men den 24.10 kom det litt regn. Noe som forklarer hvorfor pH verdiene er noe høyere den 24.10. Den 03.11 og den 04.11 regnet det kraftig og pH verdiene steg deretter. Da regnværet ga seg den 04.11 var det oppholdsvær frem til den 10.11, og da målingene ble utført den 07.11 var pH verdiene på vei tilbake til det nivået de lå på før det kraftige regnværet startet. Videre ser det kraftige regnværet ut til å ha større effekt på pH verdien ved prøvepunkt P2 og P3b enn ved prøvepunkt P1 og P3a. Dette kommer sannsynligvis av at P2 ligger like ved en kanal mens P3b ligger svært nær Gjeddvatnet. Dermed påvirkes myren ved disse prøvepunktene når vannstanden i Gjeddvatnet stiger, noe som ble observert den 04.11.

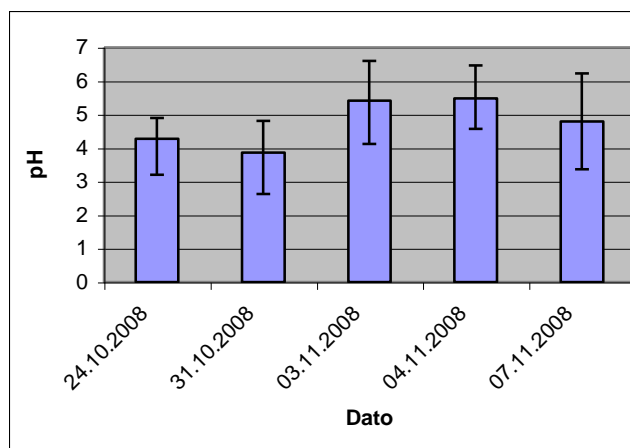
Den målte pH verdien ved prøvepunkt P4 den 04.11 virker mistenkelig lav, samtidig som den bryter med trenden beskrevet ovenfor. Det virker rart at pH verdien i bekken har sunket med nesten to pH enheter i løpet av et døgn når kraftig regnvær har fått pH verdien til å øke i alle andre prøvepunkt. Videre ville det vært mer naturlig at pH verdien i bekken var høyere enn i myren, her observeres det motsatte. Da P4 ligger like ved veien grusveien, hvor det jevnlig blir kjørt på grus og singel, kunne lekkasje fra veien forklart dette. Forutsatt at massen er hentet fra et område med surere berggrunn. Om dette var forklaringen ville en parallell økning i aluminiumkonsentrasjonen vært naturlig, dette observeres ikke. Det er derfor rimelig å anta at denne pH målingen ikke stemmer.



(a)



(b)



(c)

Figur 23. Figur (a) viser pH Verdier som ble målt ved de forskjellige prøvepunktene. Figur (b) viser den gjennomsnittlige pH verdien for hvert prøvepunkt, og (c) viser den gjennomsnittlige pH verdien for hver dato. Feilbarene i (b) og (c) representerer den laveste og høyeste pH verdien målt ved hvert prøvepunkt/dato.

I Norge ligger pH verdien til de aller fleste akvatiske systemer mellom 5 og 8,5. Den gjennomsnittlige pH verdien ligger ved samtlige prøvepunkt enten under eller helt i bunnen av dette intervallet. Dette er som forventet for prøvepunktene i myren, da myrområder generelt har lav pH. At også bekken er så sur tyder på at myrområdet påvirker pH verdien i Gjeddvatnet. Med tanke på at pH verdien som ble målt i bekken den 04.11 sannsynligvis er for lav kan bekken fremstå som surere enn den faktisk er. Bakgrunnsverdiene fra P4, hvor både medianen og gjennomsnittet fra periode 1 og 2 er 6,5, støtter dette. Ved sammenligning med bakgrunnsverdiene må man likevel huske på at disse er målt på laboratorium og ikke i felt. Det er dermed mulig at pH verdien har forandret seg mellom prøvetakning og måling, på

grunn av adsorpsjon av H^+ til veggene av prøvebeholderen eller på grunn av kjemiske reaksjoner som forandrer pH verdien.

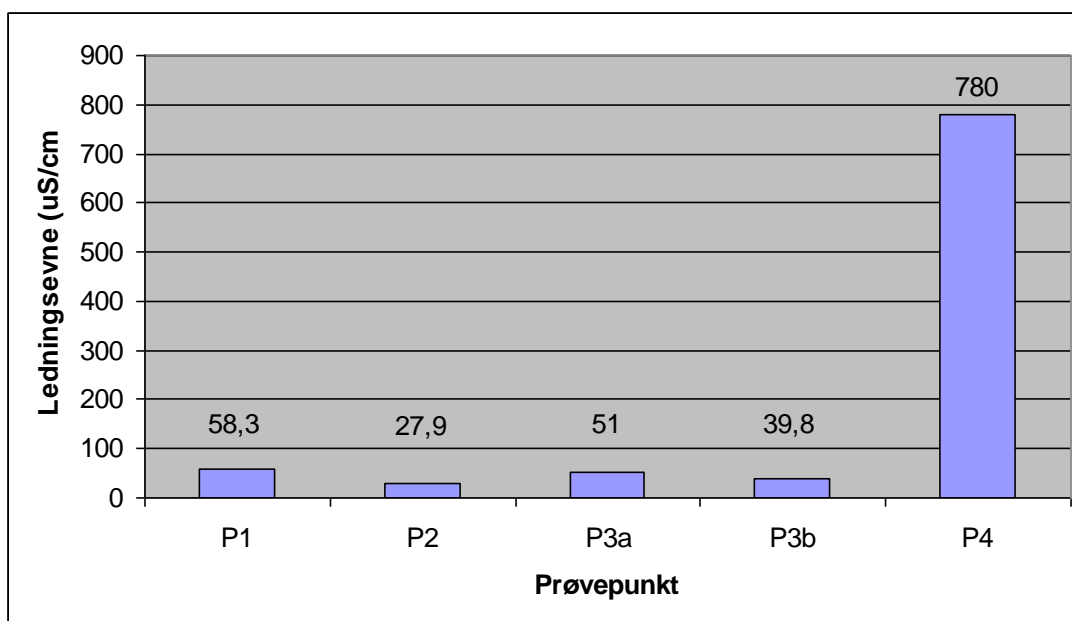
Resultatene viser at myren er surere ved prøvepunkt P1 enn ved resten av prøvepunktene. P2 er det prøvepunktet hvor det er størst variasjon i pH verdien. Da P2 ligger på samme side av Gjeddvatnet, og er en del av den samme sammenhengende myrflekken som P1, var det på forhånd forventet lignende kjemi ved de to prøvepunktene. Den store variasjonen ved P2 kommer, som nevnt ovenfor, av kanalen som går like ved P2. Etter tørkeperioder, som den 31.10, nærmer pH verdien ved P2 seg den ved P1, men selv da er myren surere ved P1. Muligens kan den korte avstanden til furuskogen bidra til den lave pH verdien. Da bartrær har tendens til å forsure jorden i området rundet (Bonifacio et al. 2008).

pH verdien ved P3a varierer mye mindre enn pH verdien ved de andre prøvepunktene, og i motsetning til de andre prøvepunktene ser ikke den kraftige nedbøren ut til å ha noen særlig påvirkning på pH verdien. Mest sannsynlig buffres myrvannet av HS. At bufferkapasiteten ved dette prøvepunktet ser ut til å ha høyere bufferkapasitet kan dermed komme av høyere konsentrasjoner av løst organisk karbon. Myrvannet hadde ofte mer farge ved P3a og P3b enn ved de andre prøvepunktene, noe som indikerer høyere konsentrasjoner av fulvosyrer. Avrenning fra den bratte skråningen like ved kan bidra til høyere konsentrasjoner av løste HS. Høyere temperatur i myrvannet og svovellukt, sannsynligvis fra H_2S dannet ved nedbrytning av organisk materiale, kan tyde på at det er høyere biologisk aktivitet ved dette prøvepunktet enn ved de andre. Med unntak av den 04.11, da vannstanden i Gjeddvatnet var så høy at den ser ut til å ha påvirket prøvepunkt P3b, er pH verdiene ved P3a og P3b svært like. Det er dermed mulig at også myren ved P3b har den samme høye bufferkapasiteten som ved P3a.

Prøvepunkt P1 har en gjennomsnittlig pH verdi på 3,65, og er det av prøvepunktene som har den laveste pH verdien. P1 er det eneste prøvepunktet hvor det ble målt pH verdi under 3. Eksperimentet som ble utført for å teste pH avhengigheten til binding av kadmium til chelex-100 viser at DGT kan gi en kraftig underestimering av kadmiumkonsentrasjoner ved så lave pH verdier. Nøyaktig måling av kadmiumkonsentrasjon med DGT kan dermed bli problematisk ved P1. Om resultatene oppnådd av Gimpel et al.(2001) vurderes, blir situasjonen mer kritisk. I følge deres resultater ligger samtlige målte pH verdier ved P1 utenfor pH området som gir nøyaktige målinger med DGT. I tillegg vil pH verdien ved P1 ved noen anledninger (24.10, 31.10, 07.11) være for lav for nøyaktig måling av kobolt, mangan og

sink. I følge Gimpel et al. (2001) vil også den laveste pH verdien ved prøvepunkt P2 være utenfor pH området som gir nøyaktig måling av kobolt, mangan og sink. Videre vil samtlige prøvepunkt den 24.10 og 31.10, og prøvepunkt P2 og P3b den 07.11, være utenfor pH området som gir nøyaktig måling av kadmium.

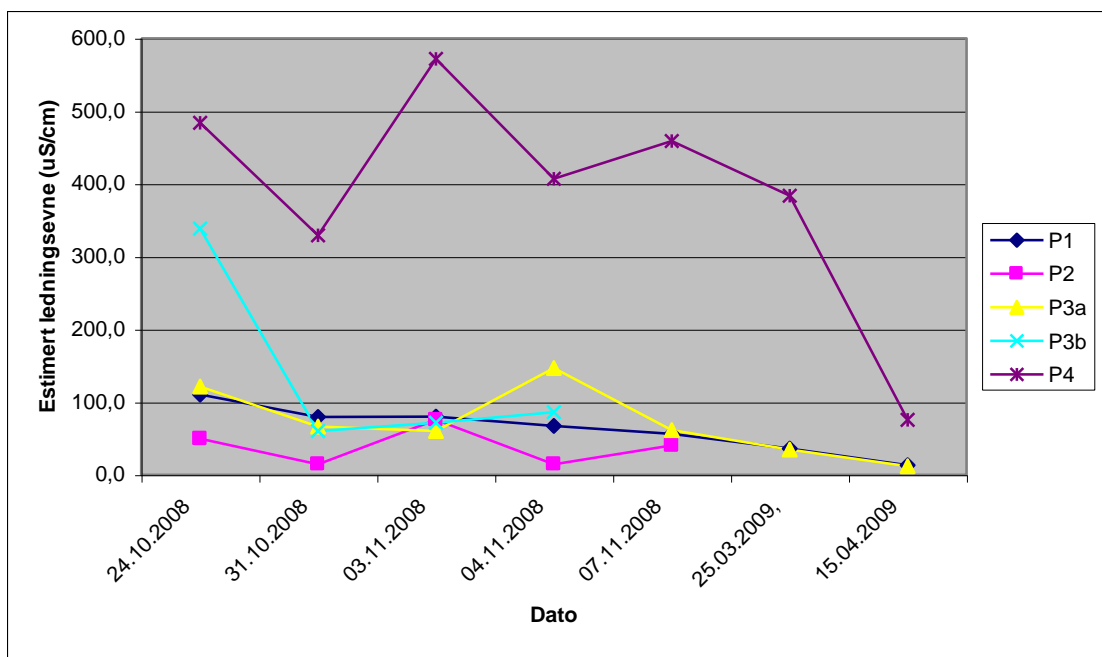
7.2.2. Ledningsevne.



Figur 24. Målt ledningsevne ved de fem prøvepunktene.

Ledningsevnen var klart lavere ved prøvepunktene i myra enn i bekken, noe som stemmer godt med at myrområder generelt har lav ledningsevne. Den målte ionestyrken viste god korrelasjon ($R^2 = 0,86$; jamfør appendiks A.2) med ladingssummen av hovedionene

Ledningsevnen ved P4 er høy i forhold til bakgrunnsverdiene (Tabell 1), men så er også konsentrasjonene av hovedionene langt større. Forholdet som ble funnet mellom målt ledningsevne og ladingssummen av hoved ionene ble benyttet til å estimere ionestyrken for hele perioden (Figur 25). Den estimerte ledningsevnen viser at forskjellen mellom ionestyrke i myra og bekken holder seg gjennom hele perioden.



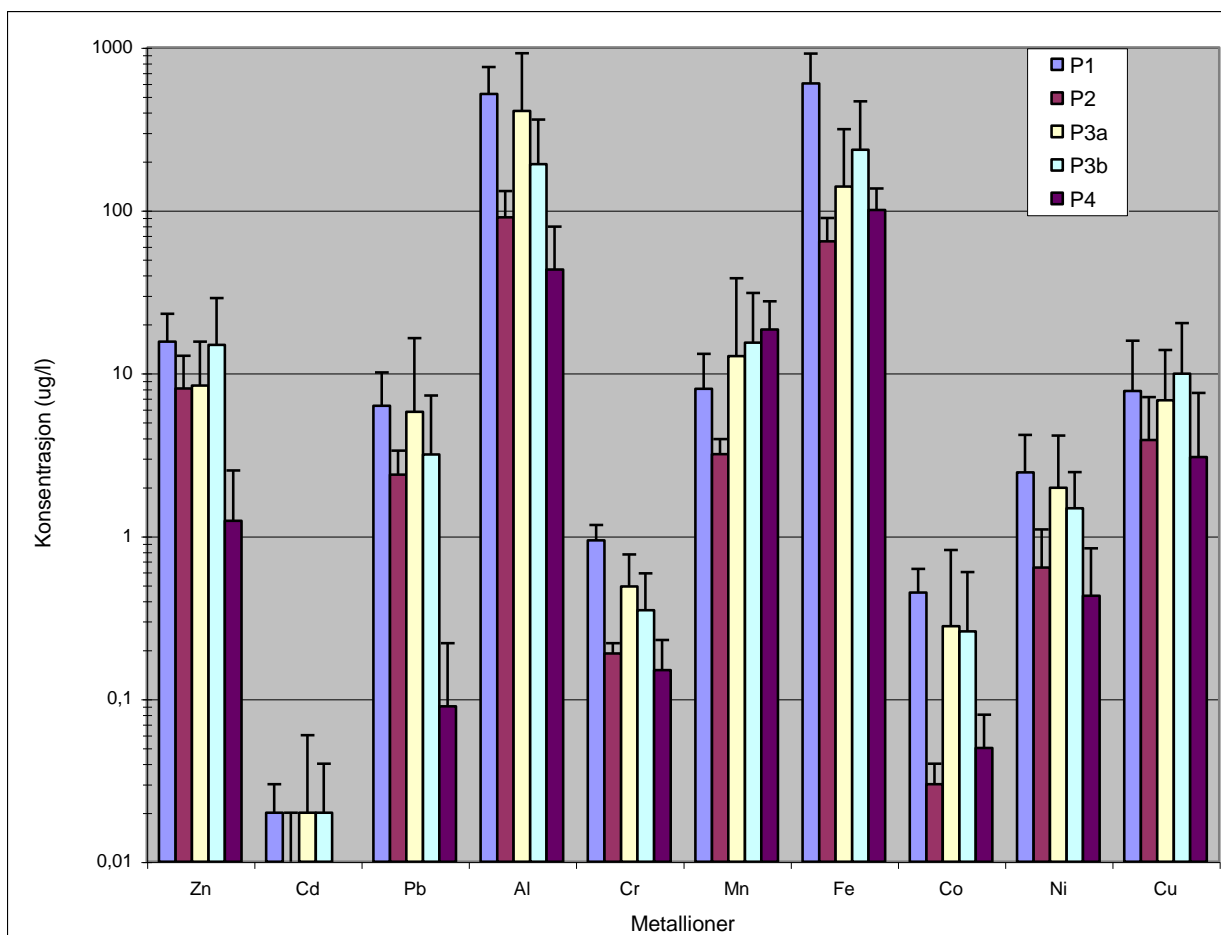
Figur 25. Estimert ledningsevne (jamfør appendiks A.2).

7.3. Resultater av vannprøver.

7.3.1. Løste konsentrasjoner.

Gjennomsnittskonsentrasjonene av sink, kadmium, bly, aluminium, krom, mangan, jern, kobolt, nikkel og kobber for de forskjellige prøvepunktene er gitt i **Figur 26**.

De høyeste konsentrasjonene ble funnet for jern og aluminium. For disse metallene lå gjennomsnittskonsentrasjonene i området fra rundt 50 µg/l til over 600 µg/l. Mens de laveste konsentrasjonene ble funnet for kadmium, hvor konsentrasjonen varierte fra 0,6 µg/l til å være under deteksjonsgrensen. For Sink, bly (unntatt ved P4), mangan, nikkel og kobber lå konsentrasjonene hovedsaklig i intervallet 1 til 10 µg/l. Mens krom og kobolt konsentrasjonene lå under 1 µg/l.

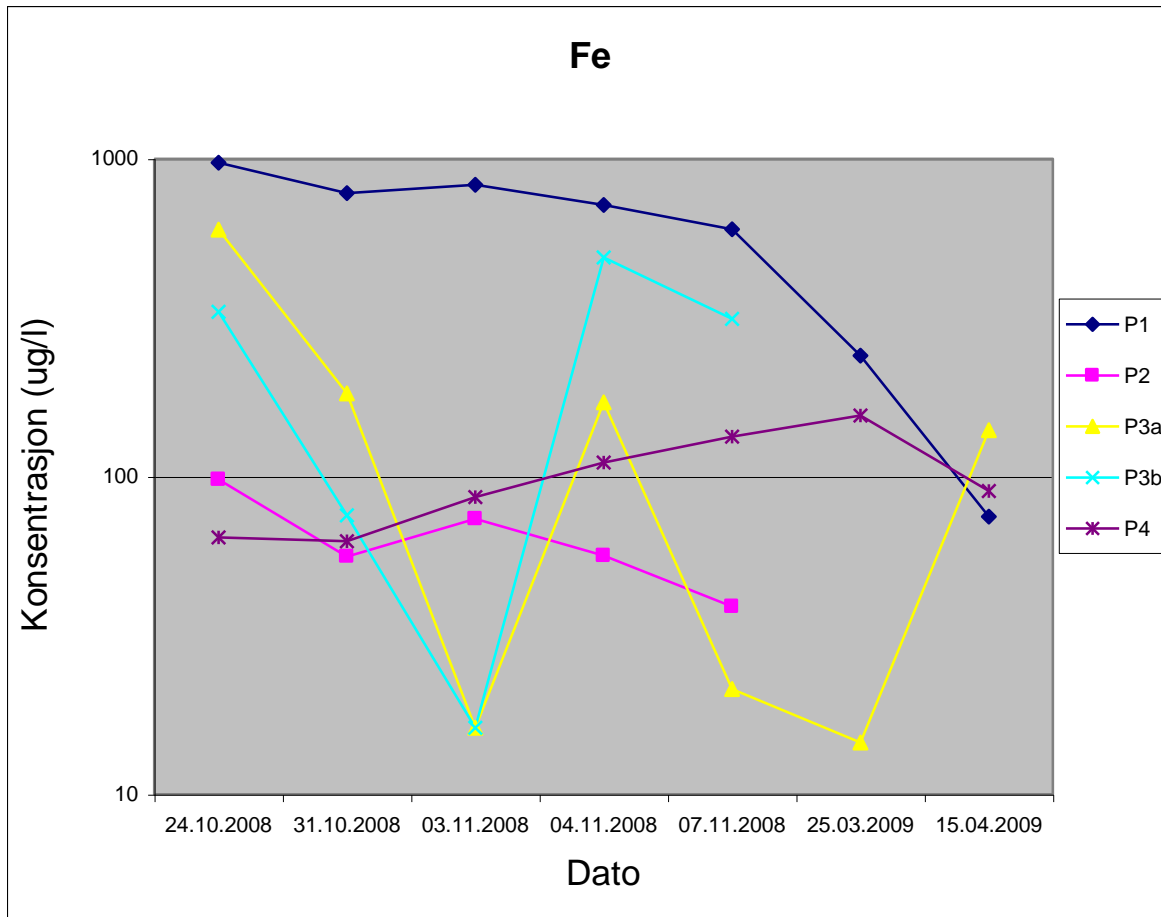


Figur 26. Gjennomsnittskonsentrasjoner av de målte metallene ved de ulike prøvepunktene. Feilbarene representerer standardavviket for gjennomsnittsverdien.

Med unntak av for mangan, jern og kobolt er gjennomsnittskonsentrasjonen i P4 lavest for samtlige metaller. Spesielt er sink, bly og aluminium konsentrasjonene langt større i myren enn i P4. Noe som tyder på at nettopp disse metallene kan ha en tendens til å oppkonsentreres i myren. Også for krom, kobolt, nikkel og kobber er gjennomsnittskonsentrasjonen i P4 langt mindre enn for P1, P3a og P3b, men her skiller P2 seg kraftig fra de andre myrprøvepunktene. Mangan er i særstilling på den måten at dette er det eneste metallet hvor gjennomsnittskonsentrasjonen er størst i P4.

Av prøvepunktene i myren er det spesielt P1 og P2 som skiller seg ut. For samtlige metaller er P2 det myrprøvepunktet med lavest gjennomsnittskonsentrasjon, og med unntak av kadmium, mangan og kobber er gjennomsnittskonsentrasjonen av alle metallene størst ved P1. Spesielt utpreget er dette for krom og jern hvor konsentrasjonen ved P1 er henholdsvis to og tre ganger

så stor som konsentrasjonen ved det prøvepunktet med nest størst gjennomsnittskonsentrasjon.



Figur 27. Variasjon i den løste jernkonsentrasjonen ved de ulike prøvepunktene. Hver dagskonsentrasjon er gjennomsnittet av konsentrasjonene målt ved utsetting og innhenting av DGT probene

Figur 27 viser at konsentrasjonen av løst jern variere mye fra prøvepunkt til prøvepunkt. Ved P1 er jernkonsentrasjonen langt høyere enn ved de andre prøvepunktene, og konsentrasjonen avtar gradvis gjennom hele prøveperiodene. Jernkonsentrasjonen ved prøvepunkt P2 varierer på samme måte som ved P1, men er bare en tiendedel av konsentrasjonene ved P1.

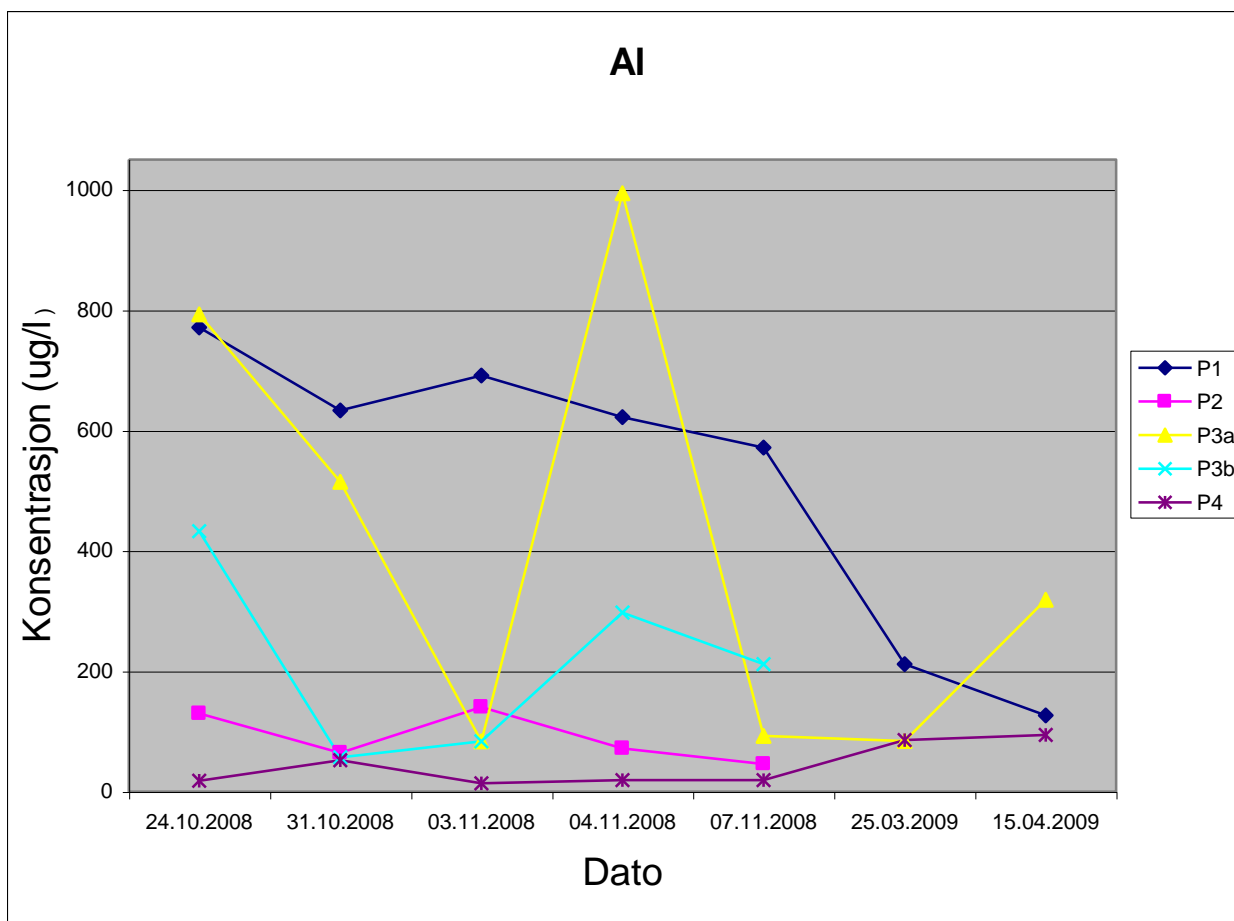
I prøvepunkt P3a og P3b er det mye større variasjon i den løste jernkonsentrasjonen. Figur viser at konsentrasjonen i P3a og P3b varierer på lignende måte. Både i P3a og i P3b stiger jernkonsentrasjonen kraftig fra den 03.11 til den 04.11. I denne perioden er det kraftig nedbør, økende pH og økende døgntemperatur. Den økende pH verdien kan ha ført til at mer jern bindes til løste HS, da det blir færre protoner som konkurrerer om de funksjonelle gruppene til

HS (jamfør Figur 10). Om dette er tilfelle forklarer det hvorfor den løste jernkonsentrasjonen er høyere i P3b enn i P3a, da pH verdien øker mer i P3b enn i P3a (jamfør Figur 23a). En annen faktor er redokslikevekten mellom toverdige og treverdige jern, som er avhengig av både temperatur og pH. Jern kan lett skifte mellom disse to oksidasjonstilstandene, og mens toverdige jern generelt har høy løselighet har treverdige jern lav løselighet.

Jernkonsentrasjonen i P3a og P3b avtar ganske kraftig fra den 24.10 til den 03.11. Fra den 24.10 til den 31.10 synker både døgntemperaturen og pH verdien. Den 24.10 kommer det noe nedbør, mens det den 31.10 verken regner, eller har regnet på noen dager. Det er derfor mulig konsentrasjonen avtar i denne perioden av samme grunn som den øker i nedbørsperioden.

Mens den løste jernkonsentrasjonen ser ut til å variere på lignende måte ved prøvepunktene på vestsiden (P1 og P2) av Gjeddvatnet og på sørøstsiden (P3a og P3b) av Gjeddvatnet, varierer ikke prøvepunktene på vestsiden på samme måte som de på sørøstsiden. En mulig forklaring kan ligge i at det på sørøstsiden ble observert mye mer store partikler i myra. På denne siden av Gjeddvatnet var det mye leire i myra, og det er mulig at mye av jernet her var bundet til større leirpartikler, som ikke slapp gjennom filteret. Ved P1 og P2 ble det ikke observert noe leire og langt mindre store partikler. Med tanke på at $\text{Fe}(\text{OH})_3$, som er en av hovedspesiene av jern i naturlig ferskvann (jamfør Tabell 2), gjerne danner som kolloider som er så små at de lett kan passere et filter og ikke viser noen tendens til utfelling. Er det mulig at noe av forskjellen mellom vestsiden og sørøstsiden er at en langt større del av det løste jernet på vestsiden ikke er løst, men kolloider som er små nok til å passere filteret. Videre er pH verdien ved P1 og P2 lavere enn ved P3a og P3b. Noe som medfører at andelen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vil være mindre ved P1 og P2.

Mens den løste jernkonsentrasjonen på vestsiden (P1 og P2) av Gjeddvatnet avtar i løpet av prøvetakningsperioden, ser jernkonsentrasjonen i bekken (P4) ut til å øke. Størsteparten av myren rundt Gjeddvatnet ligger på vestsiden, om P1 og P2 er representative for denne myren kan det tyde på at jern vaskes ut av myren og inn i Gjeddvatnet.



Figur 28. Variasjon i den løste aluminiumkonsentrasjonen ved de ulike prøvepunktene. Hver dagskonsentrasjon er gjennomsnittet av konsentrasjonene målt ved utsetting og innhenting av DGT probene

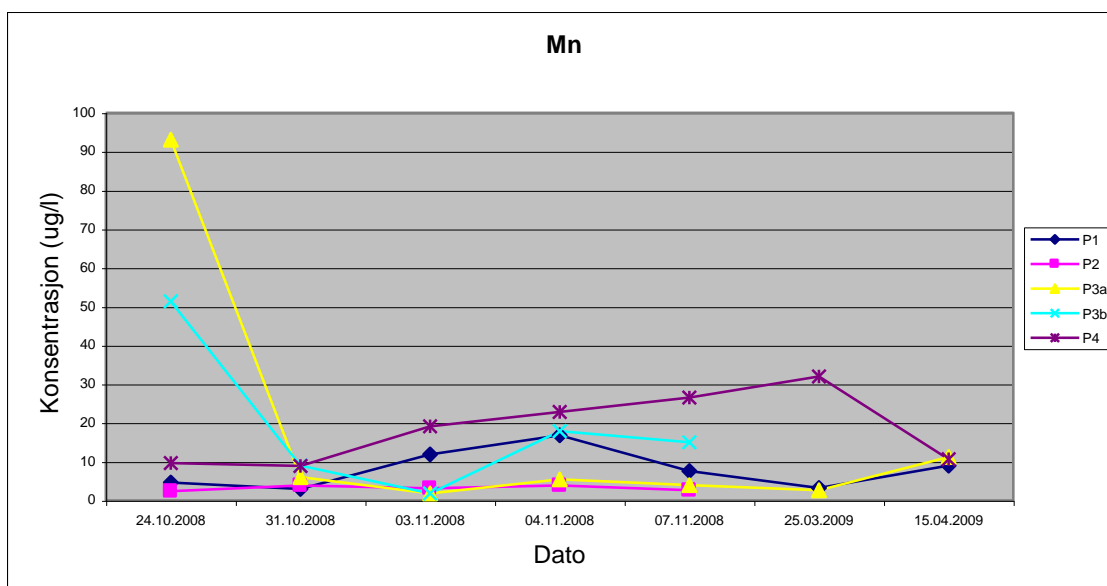
Figur 28 viser hvordan den løste aluminiumkonsentrasjonen varierer over prøvetakningsperioden for hvert prøvepunkt. Som for jern varierer konsentrasjonen på lignende måte ved P1 og P2, og igjen er konsentrasjonen langt høyere ved P1.

I prøvepunkt P3a og P3b er det igjen mye større variasjon i den løste konsentrasjonen. Som for jern varierer konsentrasjonen i P3a og i P3b på lignende måte. Konsentrasjonen avtar i perioden frem til 03.11, stiger kraftig i perioden med kraftig nedbør, før den igjen avtar. Med tanke på pH avhengigheten til aluminium kan det virker det litt rart at konsentrasjonene stiger kraftig når pH stiger. I pH området målt ved P3a og P3b vil aluminium opptre som en blanding av Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ og $\text{Al}(\text{OH})_3$ kolloider. Når pH øker forskyves aluminiumspecieringen mot dannelse av mer $\text{Al}(\text{OH})_3$. Likevel øker aluminiumkonsentrasjonen når pH stiger. Dette kommer sannsynligvis av at aluminium også danner sterke komplekser med HS, og ved så høye HS konsentrasjoner som det er i myrer blir HS viktige i specieringen av aluminium. Dermed øker den løste

aluminiumkonsentrasjonen når pH stiger som et resultat av at komplekseringsevnen til HS øker. I motsetning til det som var tilfelle for jern, så stiger aluminiumkonsentrasjonen mer i P3a enn i P3b den 04.11. Dette kommer sannsynligvis av at $\text{Al}(\text{OH})_3$ blir en så viktig specie når pH stiger så høyt som den gjør i P3b. Dermed hjelper det ikke lenger at det er mindre konkurranse om de funksjonelle gruppene til HS.

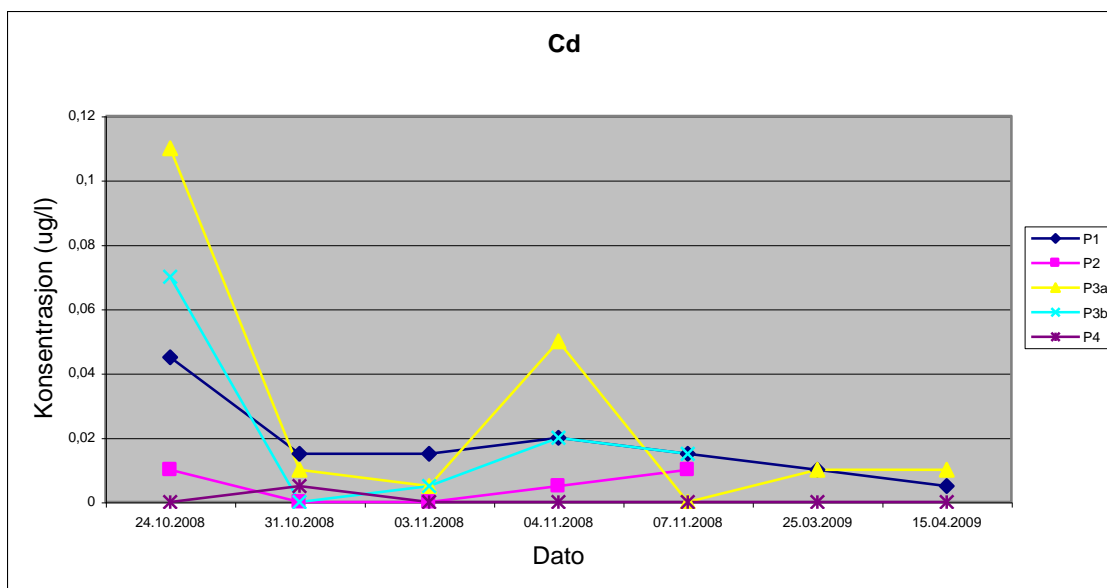
Også for aluminium er det varierer metallkonsentrasjonen på ulik måte på vestsiden og sørøstsiden av Gjeddvatnet. Som for jern antas det at dette hovedsaklig er på grunn av mer partikler i myrvannet på sørøstsiden. Aluminium finnes i nesten alle leiretyper (Manahan 2005), og det er derfor nærliggende å forvente at store mengder leirepartikler vil påvirke aluminiumkjemien. Ved P1 og P2, hvor det er mindre partikler i myrvannet, vil aluminium i større grad være løst eller bundet til små kolloider. Videre vil den lave pH verdien på vestsiden sammenlignet med sørøstsiden medføre at en større del av aluminiumionene eksisterer som frie aquakomplekser.

Den løste aluminiumkonsentrasjonen i bekken (P4) øker når konsentrasjonen i P1 og P2 avtar, og avtar når konsentrasjonen i P1 og P2 øker. Dermed kan det se ut som også aluminium vaskes ut av myren og inn i Gjeddvatnet i prøvetakningsperioden.



Figur 29. Variasjon i den løste mangankonsentrasjonen ved de ulike prøvepunktene. Hver dagskonsentrasjon er gjennomsnittet av konsentrasjonene målt ved utsetting og innhenting av DGT probene

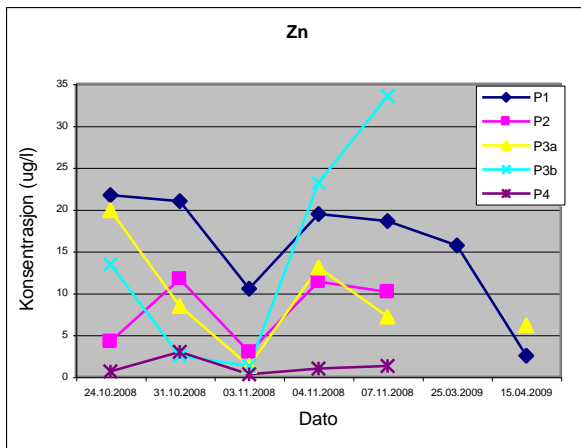
Variasjonen i den løste mangankonsentrasjonen i løpet av prøveperioden er for de forskjellige prøvepunktene representert i Figur 29. Mangan skiller seg fra de andre metallene i den forstand at det er det eneste metallet som har en høyere løst konsentrasjon i bekken enn i myra. Også andre studier av metallkonsentrasjoner i myrområder viser at mangan ikke viser noen særlig tendens til å oppkonsentreres i myra.



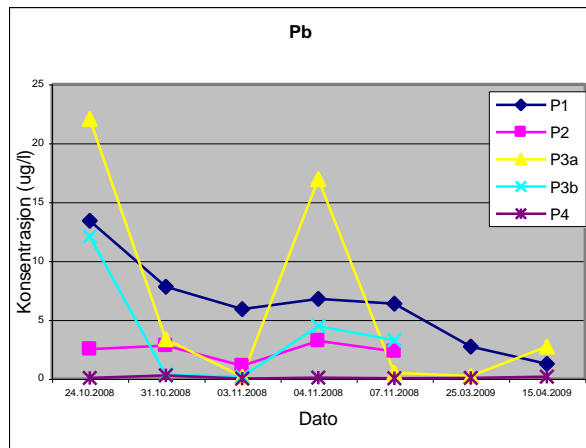
Figur 30. Variasjon i den løste kadmiumkonsentrasjonen ved de ulike prøvepunktene. Hver dagskonsentrasjon er gjennomsnittet av konsentrasjonene målt ved utsetting og innhenting av DGT probene

Figur 30 viser variasjonen i den løste kadmiumkonsentrasjonen i prøvetakningsperioden for alle prøvepunktene. Konsentrasjonene er lave gjennom hele perioden. Igjen ser man at konsentrasjonen er høyere i P1 enn i P2, og at konsentrasjonen varierer på lignende måte i P1 og P2, og i P3a og P3b. For P3a og P3b er det igjen høye verdier den 24.10 og 04.11 –

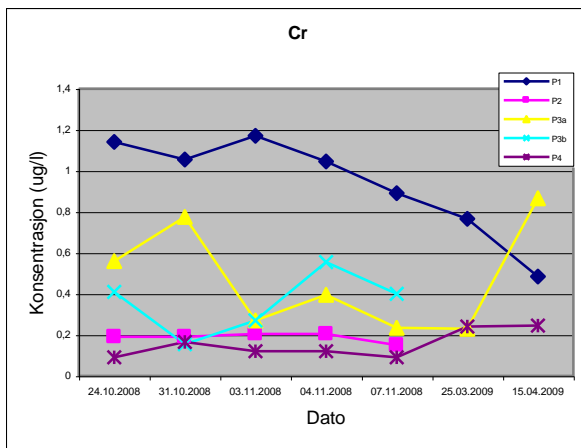
Den løste kadmiumkonsentrasjonen i bekken var så lav at den, med unntak av den 31.10, var under deteksjonsgrensen ved hver eneste prøvetakning. Den 31.10 ser man at konsentrasjonen har avtatt i samtlige myrprøvepunkt, og den økte konsentrasjonen i bekken kan dermed være et resultat av utvasking av kadmium fra myren til Gjeddvatnet ??



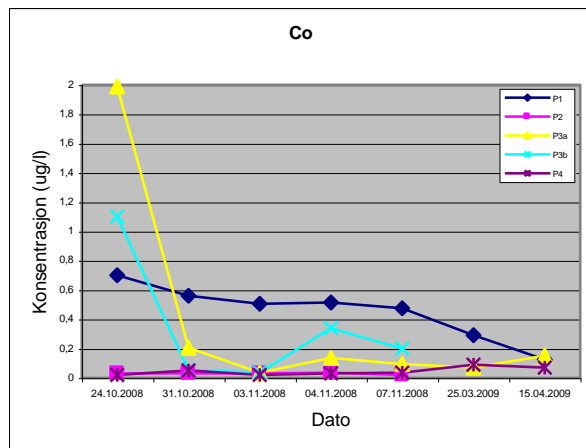
(a)



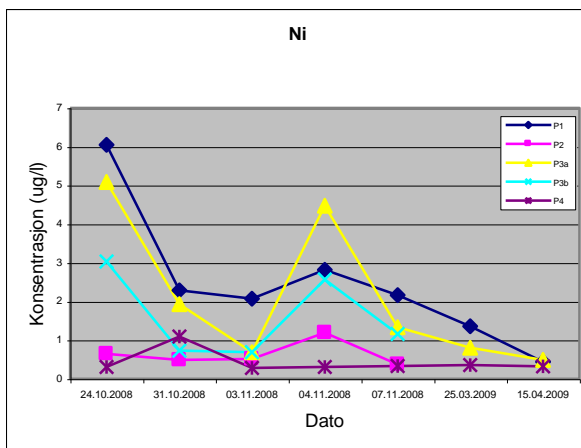
(b)



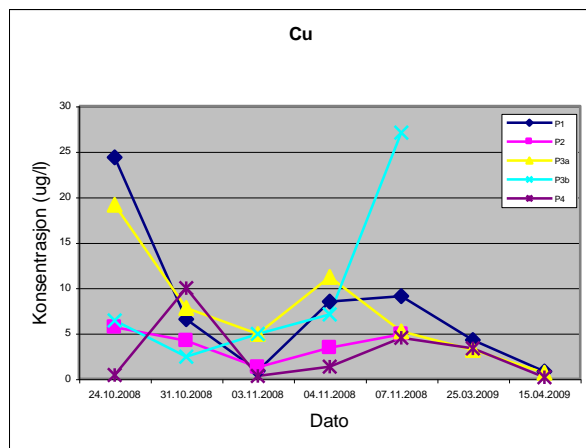
(c)



(d)



(e)



(f)

Figur 31. Variasjon i den løste (a) sinkkonsentrasjonen, (b) blykonsentrasjonen, (c) kromkonsentrasjonen, (d) koboltkonsentrasjonen, (e) nikkelkonsentrasjonen og (f) kobberkonsentrasjonen ved de ulike prøvepunktene. Hver dagskonsentrasjon er gjennomsnittet av konsentrasjonene målt ved utsetning og innhenting av DGT probene

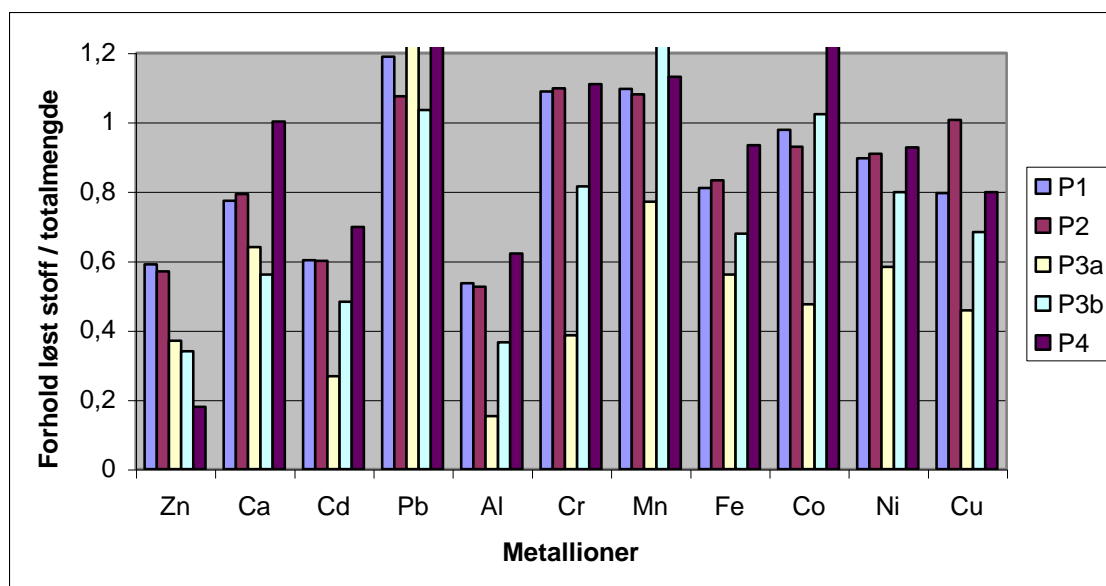
Variasjonen i den løste konsentrasjonen av sink, bly, krom, kobolt, nikkel og kobber over prøvetakningsperioden er vist i Figur 31 (a-f) for alle prøvepunktene. Variasjonene fra måling til måling, og mellom de ulike prøvepunktene ligner stort sett på de observert for jern og aluminium. Konsentrasjonen i prøvepunktene på vestsiden av Gjeddvatnet (P1 og P2) varierer på lignende måte. Det samme gjør konsentrasjonen i prøvepunktene på sørøstsiden (P3a og P3b), men variasjonen i prøvepunktene på vestsiden skiller seg fra den i prøvepunktene på sørøstsiden. Som tidligere nevnt antas hovedgrunnen til dette å være; (i) det er mye leire og langt flere store partikler i myrvannet på sørøstsiden. (ii) Myrvannet på vestsiden er surere enn myrvannet på sørøstsiden.

Datoer hvor den målte konsentrasjonen skiller seg ut vil bli kommentert.

For sink er dannelsen av ZnS spesielt viktig for sinkspesieringen. For P1, P3a, P3b og P4 er konsentrasjonene av totalt løst svovel relativt like og ganske konstant. Med ett unntak. Den 04.11 avtar konsentrasjonen av totalt løst svovel med omtrent 20% i P3b i forhold til i de tre andre prøvepunktene. Den 07.11 avtar konsentrasjonen ytterligere, til omtrent 50% av konsentrasjonen i P1, P3a og P4. I samme periode ser man at konsentrasjonen av løst sink øker kraftig i P3b i forhold til i P3a (jamfør Figur 31a). Det er rimelig å anta at denne konsentrasjonsøkningen kan skyldes at høyere konsentrasjoner av sink kan eksistere i løsning før utfelling av uløselig ZnS tar til. I prøvepunkt P2 skiller konsentrasjonen av totalt løst svovel seg fullstendig fra de fire andre prøvepunktene. I P2 er det store variasjoner i konsentrasjonen av totalt løst svovel, og konsentrasjonen er som et speilbilde av sinkkonsentrasjonen. Med lave verdier når sinkkonsentrasjonen er høy, og høye verdier når sinkkonsentrasjonen er lav.

Figuren som viser variasjonene i den løste bly konsentrasjonen (Figur 31b) er svært lik den som viser variasjonen i jernkonsentrasjonen (Figur 27). Dette har sannsynligvis sammenheng med at bly har tendens til å adsorberes til jernkolloider. Videre har bly, i likhet med jern, stor tendens til å bindes til HS. Bly har også tendens til å adsorberes til mangankolloider, og man ser at den datoen det er målt de største konsentrasjonene av løst bly i P3a og P3b (24.10) er den samme datoen de største jern og mangan konsentrasjonene er målt. Det samme gjelder for kobolt (jamfør Figur 31d), som også danner svært stabile HS komplekser, og som, grunnet adsorbsjon til jern og mangan, har tendens til å følge jern/mangan systemet.

7.3.2. Fysisk speciering.



Figur 32. Figuren viser gjennomsnittsverdier for forholdet mellom den løste metallkonsentrasjonen og den totale metallkonsentrasjonen ved hvert prøvepunkt.

Figur 32 viser gjennomsnittsverdier for forholdet mellom den løste konsentrasjonen og totalkonsentrasjonen av de målte metallene for hvert prøvepunkt. For noen metaller er det oppnådd forhold over en. Da den løste konsentrasjonen ikke kan være større enn en totalkonsentrasjonen må disse verdier tilskrives feil, enten ved måling eller prøve takning. For eksempel kan adsorpsjon av ioner sprøytefilteret påvirke resultatet, selv om dette tvilsomt påvirker de totale vannprøvene mer enn de løste vannprøvene. Videre har noen av ICP-MS resultatene høye relative standardavvik slik at det, innenfor usikkerheten som er knyttet til ICP-MS resultatene, ikke er noen forskjell på den løste konsentrasjonen og totalkonsentrasjonen. I de totale vannprøvene vil det være en høyere kationkonsentrasjon enn i de løste vannprøvene. Ser av Figur 32 at kalsiumkonsentrasjonene er, avhengig av prøvepunkt, 20-40% høyere i totalprøvene. Også for de spormetallene med høyest konsentrasjon (Al, Fe) er konsentrasjonen mye større i totalprøvene. Dermed kan også matrikseffekter bidra til at forholdet blir for høyt for noen metaller. Da verdier over en ikke er mulig vil de forholdene som er over en sees på som en. Med andre ord vil forhold over en tolkes som at alt metallet er løst. Eller mer korrekt, eksisterer på en form som tillater dem å passere filteret, da skillet mellom løst og partikulært er operasjonelt definert.

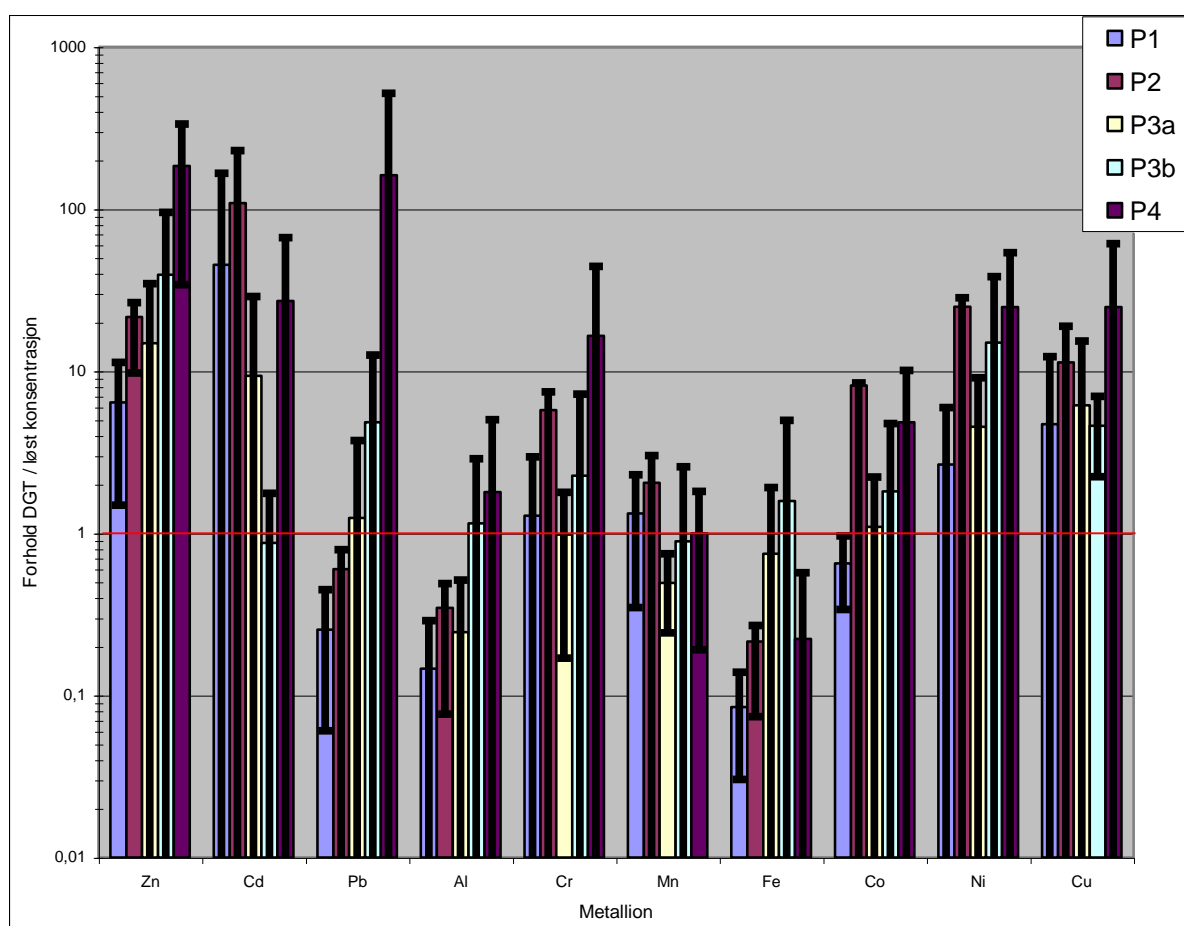
Det er interessant å se at andelen løst stoff er ganske lik ved P1 og P2, og at andelen løst stoff er betydelig større for prøvepunktene på vestsiden (P1 og P2) av Gjeddvatnet enn på sørøstsiden (P3a og P3b). Dette stemmer godt overens med observasjonene av mye leire og høyt partikulært innhold ved P3a og P3b, og antagelsen om at en større andel av ionene er bundet til partikler på sørøstsiden enn på vestsiden.

7.4. DGT

7.4.1. Sammenligning av den DGT labile og løste konsentrasjon.

Som tidligere nevnt er det frie aquakomplekser, labile uorganiske komplekser og labile organiske komplekser som bidrar til den oppsamlede massen i DGT probene. Kolloider og større partikler har vært antatt utestengt fra diffusjons gelen. Nyere undersøkelser tyder på at dette ikke stemmer, men på grunn av størrelsen til disse partiklene vil de diffundere så sakte gjennom diffusjons gelen at bidragene er neglisjerbare. Dermed vil DGT probene maksimalt kunne måle den løste metallkonsentrasjonen. Da en stor del av konsentrasjonen som defineres som løst kan være små kolloider vil trolig den DGT labile konsentrasjonen være lavere enn den som defineres som løst. Videre er følsomheten for komplekser med fulvosyrer, på grunn av størrelsen, bare 20% av den for ukomplekserte metallioner. Da komplekser med HS er en viktig del av specieringen i myrområder er det nærliggende å forvente at konsentrasjonen målt med DGT er lavere enn den løste konsentrasjonen. Den DGT labile konsentrasjonen kan hvertfall ikke være større enn den løste konsentrasjonen. Om forholdet mellom den DGT labile konsentrasjonen og den løste konsentrasjonen er større enn en må dette tilskrives feil. DGT prober sies å redusere faren for kontaminering under prøvetakning, men de må fortsatt settes sammen og prepareres for analyse etter bruk. Faren for å kontaminere chelexgelen når dette arbeidet ikke utføres på ren-rom laboratorium, som var tilfelle her, må vurderes som større enn faren for å kontaminere vannprøvene. Grunnet lignende matriser er det ingen grunn til å forvente noe forskjell i usikkerheten til ICP-MS analysen til vannprøvene og DGT probene, en antagelse de relative standardavvikene fra analysen ser ut til å støtte (jamfør appendiks A.4 og A.5). Det er riktig nok fare for sorpsjon til veggene av prøverørene, men rask surgjøring etter prøvetakning bidrar til å minimalisere det. Det er også fare for adsorpsjon av analyttioner til sprøytefilteret ved filtrering, men usikkerhetene knyttet til DGT probene anses som større. Det er 10% usikkerhet knyttet til bruk av geometrisk DGT vindu og

neglisjering av DBL i løsninger med god konveksjon, men usikkerheten kan være langt større i løsninger med dårlig konveksjon. Testen som ble utført på laboratoriet viste at den oppsamlede massen i stillestående løsninger bare var 50% av det er i løsninger med god omrøring, dette resultatet støttes også resultater oppnådd av andre (Gimpel et al. 2001). Vannet i myra er forholdsvis stillestående, og det er ikke gitt at DBL kan sees bort fra. Videre er det usikkerheten knyttet til diffusjonskoeffisientene, elueringsfaktoren, variasjon i diffusjonsgeltykkelse og temperaturmåling/variasjon. Feil som følge av fortytning vil også kunne ramme DGT konsentrasjonen mer enn vannprøvekonsentrasjonen da ionene eluert fra chelexgelen er fortynnet 10 ganger, mens vannprøvene bare er tilsatt fire dråper konsentrert salpetersyre. Ved feilaktig høye DGT labil konsentrasjon til løst konsentrasjon forhold antas det dermed at feilen hovedsaklig må tilskrives DGT målingene



Figur 33. Figuren viser gjennomsnittforholdet mellom metallkonsentrasjonen målt med DGT og den løste metallkonsentrasjonen ved hvert prøvepunkt. Feilbarene representerer standardavviket knyttet til hver gjennomsnittsverdi (n = 9 for P1, 6 for P2, P3a og P4, 5 for P3b). Den røde linjen representerer det forventede forholdet om hele den løste konsentrasjonen er DGT labil.

Figur 33 viser at konsentrasjonene som ble funnet med DGT generelt er alt for høye i forhold til den løste metallkonsentrasjonen. Figuren viser at det generelt er best samsvar mellom DGT

konsentrasjon og den løste konsentrasjonen i prøvepunkt P1, som var det prøvepunktet med de høyeste løste konsentrasjonene. Mens det er dårligst samsvar mellom DGT konsentrasjonene og den løste konsentrasjonen i prøvepunkt P4, som jevnt over hadde de laveste konsentrasjonene. For mangan, som var det eneste metallet hvor konsentrasjonen var høyest i P4, er det derimot omvendt.

Sink, kadmium, nikkel og kobber har det dårligste samsvaret mellom den DGT labile konsentrasjonen og den løste konsentrasjonen. De metallene hvor det er størst samsvar mellom den DGT labile konsentrasjonen og den løste konsentrasjonen er jern, aluminium og mangan, som også er de metallene det ble målt høyest løste konsentrasjoner for. Også for bly er det forholdsvis greit samsvar i prøvepunktene i myra, men forholdet mellom den DGT labile konsentrasjonen og den løste konsentrasjonen er alt for høyt i P4. Også her ser det ut til å være en sammenheng mellom nøyaktigheten til DGT målingene og den løste konsentrasjonen. For bly var de gjennomsnittlige løste metallkonsentrasjonene i myra (3-6 µg/l) langt høyere enn ved P4 (0,09 µg/l).

Det ser altså ut som bulk konsentrasjon påvirker nøyaktigheten til DGT målingene. Med tanke på kontaminering av chelexgelen er dette logisk. Jo større metallmasse chelexgelen har bundet til seg under prøveperioden, jo mindre vil utslaget av eventuelle forurensninger være på konsentrasjonen. DGT konsentrasjonene er korrigerede for blanke DGT konsentrasjoner. Sånn sett burde DGT konsentrasjonene også vært korrigert for eventuell kontaminering under sammensetting/ICP-MS preparering, men graden av forurensning av DGT probene kan godt variere. Sånn sett burde det vært laget flere blanker for hver prøvetakning. Nøyaktigheten til DGT probene i prestasjonstesten som ble utført på lab er god, og det er lite som tyder på noe særlig kontaminering. Kadmiumgjenfinningen i felt er derimot langt verre, men så er også den løste kadmiumkonsentrasjonen ca. 1% av hva den var i laboratorieforskene. Dermed vil en eventuell kontaminering ha større effekt på konsentrasjonen. Det samme er sant for eventuell lekkasje ved gjenbruk av DGT muffe. Testen som ble utført på laboratoriet tydet på at lekkasje hadde minimal effekt på konsentrasjonen, men i testen var konsentrasjonene 50 µg/l. Kun jern, aluminium og så vidt mangan kommer opp i så høye konsentrasjoner i det undersøkte området. Ved lekkasje skjer det en lokal metting av chelexgelen. Effekten av lekkasjen er avhengig av forholdet mellom massen som samles opp ved diffusjon gjennom filter og diffusjonsgel og massen som samles opp ved lekkasje. Dermed vil effekten av lekkasje, som Munksgaard og Parry (2002) påpeker, være avhengig av tiden DGT enheten

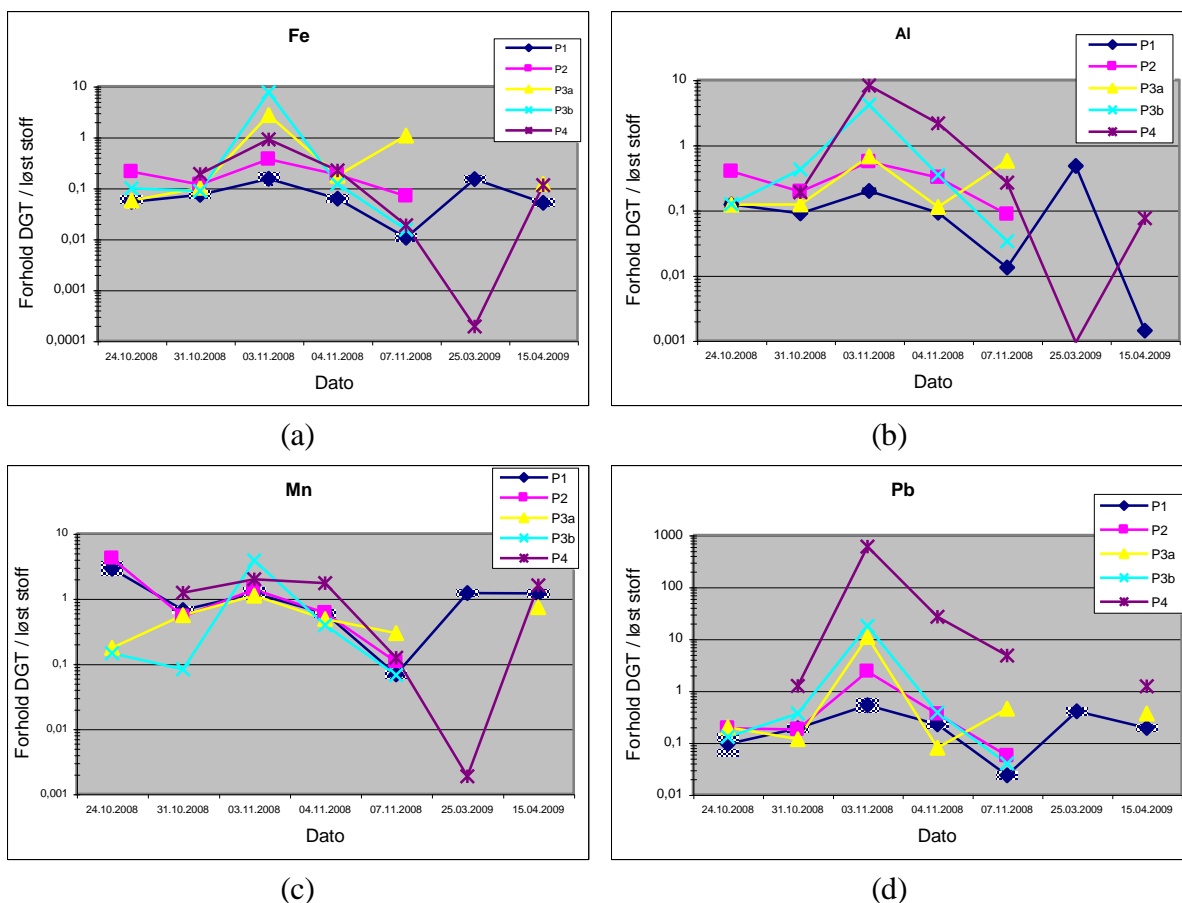
står i prøveløsningen, men også av konsentrasjonen til løsningen. Da lavere konsentrasjon gir mindre masseoppsamling ved diffusjon. Effekten av lekkasje kan dermed være større for metallene med lave konsentrasjoner enn hva testen som ble utført på laboratoriet antyder.

Ionestyrken i myra er lav, og ved et par tilfeller kommer konsentrasjonen av hovedionene ned i 2×10^{-4} M. Ved så lav ionestyrke kan diffusjon av natriumioner ut av DGT probe n føre til en økning i de effektive diffusjonskoeffesientene til analytione. Det er dermed mulig den lave ionestyrken bidrar til de store forholdene mellom DGT labil konsentrasjon og løst konsentrasjon.

Sink, kadmium, krom, kobolt (med unntak av P4 hvor forholdet svinger mellom 0,4 og 1,0), kobber og nikkel viste feilaktig høye DGT labile konsentrasjoner (jamfør Figur 33). Studering av forholdet mellom DGT labil konsentrasjon og den løste konsentrasjonen for hver prøvetakning for disse metallene viser at de høye gjennomsnittsf forholdene ikke er resultatet av store feil ved en av prøvetakningene. Feilaktig høye forhold virker å være regelen, mens det bare unntaksvis observeres mer realistiske forhold. For disse metallene (igjen er unntaket kobolt ved P4) må den DGT labile konsentrasjonen antas å være lik den løste konsentrasjonen. Det vil være knyttet store usikkerheter til denne antagelsen, da de store oppsamlede massene maskerer det virkelige forholdet. Det virkelige forholdet kan altså være lavere enn en. For eksempel har det i tidligere spesieringsundersøkelser blitt vist at nesten alt av kobber er bundet til løste HS (Koretsky et al. 2007). Da DGT har en mye mindre følsomhet for metaller kompleksert til HS hadde man kunne forventet at den DGT labile konsentrasjonen var lavere enn den løste kobberkonsentrasjonen.

Selv om feilen antas å hovedsaklig ligge ved DGT målingene vil tap av analyttioner i vannprøvene ved sorpsjon til prøverør og sprøytefilter bidra til å gi økende forhold. Sorpsjon av denne typen vil ha mer effekt ved lave konsentrasjoner. Dermed vil også dette bidra til å gi større forhold ved lave konsentrasjoner av løst stoff.

For metallene (Fe, Al, Pb, Mn) hvor det var bedre samsvar mellom den DGT labile konsentrasjonen og den løste konsentrasjonen er forholdet for hver prøvetakning vist i figuren under.



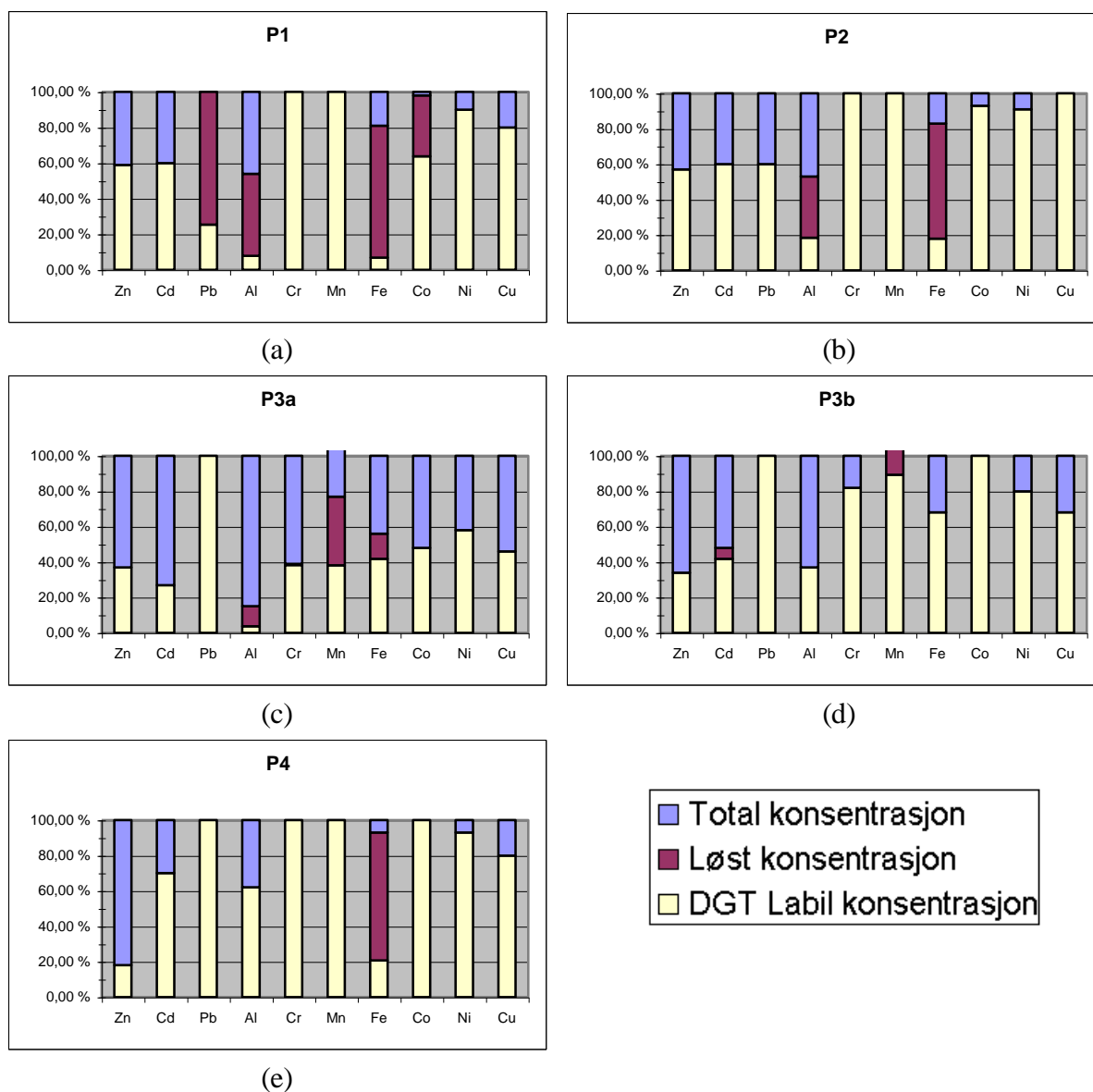
Figur 34. Figuren viser variasjonen i forholdet mellom den DGT labile konsentrasjonen og den løste konsentrasjonene ved hvert prøvepunkt for jern (a), aluminium (b), mangan (c) og bly (d).

DGT målingene for jern er gode. Bare målingene gjort den 03.11 er høyere enn en for P3a og P3b. Videre er de fleste forholdene betydelig mindre enn en. Dette tyder på at mye av det løste jernet forekommer på en form som ikke er spesielt DGT labilt. Sannsynligvis bundet til løste HS og som kolloider.

Også for aluminium er DGT målingene gode. Tre av målingene er urealistiske. Disse samfaller med datoer hvor det er lave konsentrasjoner av løst aluminium. Det samme observeres for mangan. Forholdene avtar med økende løste konsentrasjoner, og de mest urealistiske forholdene samfaller med de laveste løste konsentrasjonene som ble målt.

For bly er DGT målingene gode for myrprøvene, med unntak av målingene for P2, P3a og P3b den 03.11. DGT målingene i bekken er derimot urealistisk høye, sammenlignet med de løste konsentrasjonene.

7.4.2. Spesiering.



Figur 35. Figuren viser hvor stor andel av totalkonsentrasjonen som foreligger som løst stoff og DGT labilt ved prøvepunkt P1 (a), P2 (b), P3a (c), P3b (d) og P4 (e).

Figur 35 ble laget med forutsetningen at den løste metallkonsentrasjonen ikke kan være større enn totalkonsentrasjonen, og at den DGT labile konsentrasjonen ikke kan være større enn den løste konsentrasjonen. Som nevnt tidligere er den DGT labile usikker, spesielt for sink, kadmium, krom, kobolt (unntatt P1), nikkel og kobber.

Andelen av løst stoff er svært lik ved P1 og P2, unntatt for bly, hvor en større del er partikulært ved P2. Spesielt P3a, men også P3b, skiller seg fra P1 og P2 ved at andelen løste metaller er mindre. Dette antas, som tidligere nevnt, å komme av at det var mye leire ved P3a og P3b, og langt flere store partikler i myrvannet. Andelen løst stoff ved P4 ligner den ved P1 og P4 bortsett fra for sink, som i større grad er adsorbent til partikler i P4.

Det har i denne oppgaven blitt lagt mer vekt på å studere hvordan DGT prober fungerer i myrområder enn å gi en grundig spesieringsanalyse. Det har derfor bare blitt utført fysisk spesiering mellom løst og partikulært stoff, og sammenligning med enkel bruk av DGT. Om det hadde blitt lagt mer vekt på spesiering og bindingsformer ville det vært naturlig å utføre molekylær absorpsjonsspektrometri for å få mer informasjon om de løste organiske stoffene. Videre kunne det blitt benyttet DGT med mindre porestørrelse i tillegg til de som ble benyttet. For slik å kunne skille mellom organiske og uorganiske DGT labile komplekser. DGT prober med forskjellig diffusjonsgeltykkelse kunne også blitt benyttet for å studere kinetikken nærmere.

7.4.3. Hvor egnet er DGT til bruk i myrområder

Det var ventet at den lave pH verdien i myra og det stillestående vannet kunne skape problemer for DGT målingene. Både lave pH verdier og dårlig konveksjon vil føre til at mindre metall bindes til chelexgelen, noe som vil føre til en underestimering av konsentrasjonen. Resultatene her viser heller det motsatte. Det er en klar tendens til at konsentrasjonene overestimeres med DGT. Noe som tyder på at dette hvertfall ikke er det største problemet. Om lave pH verdier og lite bevegelse i myrvannet påvirker resultatene blir dette bidraget druknet av effekten av kontaminering, lekkasje og lignende.

Lav pH verdi vil hovedsaklig gå ut over den målte kadmiumkonsentrasjonen. Når kadmiumkonsentrasjonen og pH verdiene ble sett på ble det ikke funnet noen sammenheng. Det er likevel sannsynlig at pH verdien påvirket bindingen av kadmium til chelex-100, hvertfall de dagene hvor myren var på sitt sureste. Ut i fra det som ble funnet i pH avhengighets eksperimentet og resultatene som er publisert av andre (DGT Reserch Ltd; Gimpel et al. 2001) bør ikke kadmiumkonsentrasjonen måles med DGT i myrer med pH

under 3. I myrer med pH verdier under 4 bør man være klar over at man kan få en underestimering.

Ut i fra resultatene kan man ikke si noe hvor stor feil som introduseres ved å anta at DBL er neglisjerbar. Om man ser på resultatene for jern, som er det av metallene DGT ser ut til å gi mest realistiske verdier for, ser man at mange av konsentrasjonene er under 10% av den løste konsentrasjonen. Testen som ble utført på laboratoriet viste at den oppsamlede metallmasse n var 50% mindre i urørte løsninger. Da de målte jernkonsentrasjonene er så små i forhold til den løste konsentrasjonen er det mulig at DBL er for stor til at den kan sees bort fra. På den andre siden er det ikke overraskende at den DGT labile jernkonsentrasjonen er lav i forhold til den løste konsentrasjonen. Treverdige jern er lite løselig og danner gjerne kolloider som er små nok til å passere filteret, men som ikke diffunderer raskt nok til å måles med DGT. Videre danner jern gjerne komplekser med HS, som vil bidra lite til den oppsamlede DGT massen. For å kunne si noe om hvorvidt DBL kan neglisjeres i myrløsninger bør DBL tykkelsen estimeres ved hjelp av flere DGT prober med varierende diffusjonsgeltykkelse.

Ved første prøvetakning (24.10) ble det satt ut to DGT prober med ca. 30 cm avstand både ved P1 og P2. I P1 var det forholdsvis stor forskjell på kadmium, kobber, krom, kobolt og sink konsentrasjonene i de to DGT probene. Det samme var tilfelle for jern, aluminium og mangan i P2. En forklaring på dette kan være at DGT kanskje ikke er så godt egnet i myrområder. En annen forklaring kan være at det er store lokale forskjeller i myra. Dessverre ble det bare tatt en vannprøve ved P1 og P2. Dermed kan det ikke utelukkes at det er store lokale forskjeller i myra. Det er ikke store avstanden mellom prøvepunkt P3a og P3b, og der er det tydelig forskjell på kjemien. Det er mulig at det også ved P1 og P2 er store lokale forskjeller. En tredje forklaring er kontaminering eller, kanskje mer realistisk, varierende grad av kontaminering i de to DGT probene.

8. Konklusjon.

Flere av de målte metallene, spesielt sink, bly og aluminium, er oppkonsentrert i myrvannet. Mens mangan viser mindre tendens til oppkonsentrering. Metallkonsentrasjonene ved hvert prøvepunkt varierer fra måling til måling, og ser ut til å påvirkes av sesongvariasjoner i nedbør, temperatur og pH. Noen av målingene viser også tendenser til utvasking av metaller fra myrområdet til bekken og Gjeddvatnet. Det observeres også forskjeller i metallkonsentrasjonene fra prøvepunkt til prøvepunkt, noe som tyder på at myren ikke bare påvirkes av nedbør, men at også faktorer som planteliv, terreng og berggrunn er viktige.

Tester på lab viste at konsentrasjonen målt med DGT er avhengig av konveksjonen og pH verdien til løsningen. Ved bruk av DGT i stillestående løsninger vil neglisjering av DBL tykkelsen føre til en stor underestimering (ca. 50%) av konsentrasjonen. DGT kan ikke benyttes til å måle kadmiumkonsentrasjoner i løsninger med pH under 3, da dette vil lede til store underestimeringer.

Ved å benytte ren-romslaboratorium, la være å bruke DGT probene om igjen og måle hvor stort DBL egentlig er hadde man kunne sagt mer sikkert om DGT er egnet i myrområder. Når dette ikke ble gjort er det vanskelig å si noe sikkert. Det som er sikkert er at nøyaktigheten til DGT probene var god i eksperimentene utført på laboratoriet, men den generelt var dårlig i felt. Det er derimot interessant å se at resultatene som ble oppnådd med bruk av DGT i bekken var dårligere enn de oppnådd i myra. Rennende ferskvann blir sett på som det ideelle medium for DGT. Når resultatene er dårligere her enn i myra tyder det på at hovedproblemet med DGT probene slik de ble brukt her er kontaminering, lekkasje og lignende.

9. Referanser.

- Alfaro-de la Torre, M. C.; Beaulieu, P.-Y.; Tessier, A.; (2000), In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques, *Analytical Chemica Acta*, 418, s. 53-68.
- Banica, F. G. (2006). *Determination of Chemical Elements by Mass Spectrometry. Kompendium KJ3055*, NTNU, s. 1-30.
- Banica, F.G. (2009). *MASS SPECTROMETRY. Appendix 7.3. KJ3055*. NTNU, s. 1-2.
- Batley, G. E. (Red.), (1989a), Chapter 1 COLLECTION, PREPARATION, AND STORAGE OF SAMPLES FOR SPECIATION ANALYSIS, Batley, GG. E.; (s. 1-20), *TRACE ELEMENT SPECIATION: ANALYTICAL METHODS and PROBLEMS*. Florida: CRC Press Inc.
- Batley, G. E. (Red.), (1989b), Chapter 2 TRACE ELEMENT SPECIATION AND ITS RELATIONSHIP TO BIOAVAILABILITY AND TOXICITY IN NATURAL WATER, Morrison, G. M. P.; (s. 25-41), *TRACE ELEMENT SPECIATION: ANALYTICAL METHODS and PROBLEMS*. Florida: CRC Press Inc.
- Bonifacio, E.; Caimi, A.; Falsone, G.; Trofimov, S. Y.; Zanini, E.; Godbold, D. L.; (2008), Soil properties under Norway spruce differ in spruce dominated and mixed broadleaf forests of the Southern Taiga, *Plant Soil*, 308, s. 149-159.
- Bragazza, L.; (2006), Heavy metals in bog waters: An alternative way to assess atmospheric precipitation quality?, *Global and Planetary Change*, 53, s. 290-298.
- Burba, P. (1994). Labile/inert metal species in aquatic humic substances: an ion-exchange study. *Frsenius' Journal of Analytical Chemistry*, 348, s. 301-311.'
- Constantin, E.; Schnell, A.; (1990), *MASS SPECTROMETRY*, Ellis Horwood Limited, England.

- Davison, W.; Zhang, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367, s. 545-548.
- DGT reasearch Ltd, *DGT – for measurements in waters, soils and sediments*, Skelmorlie, Quernmore, Lancaster, England, lastet ned 04.10.2008 fra <http://www.dgtresearch.com/dgtresearch/dgtresearch.pdf>
- Ebdon, L.; Evans, E. H.; Fisher, A. S.; Hill, S. J. (1998). *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*. (2th ed.), Wiley.
- Gao, Y; Leermakers, M.; Elskens, M.; Billon, G.; Ouddane, B.; Fischer, J.-C.; Baeyens, W. (2007). High resolution profiles of thallium, manganese and iron assessed by DET and DGT techniques in riverine sediment pore waters. *Science of the Total Enviroment*, 373, s. 526-533.
- Garmo, Ø. A.; (2006), *Diffusive gradients in thin films as a tool for metal fractionation and assessment of metal bioavailability to fish – Thesis for the degree doctor philosophiae*, NTNU-trykk, Trondheim.
- Garmo, Ø. A.; Davison, W.; Zhang, H. (2008). Interactions of Trace Metals with Hydrogels and Filter Membranes Used in DET and DGT Techniques. *Enviromental Science & Technology*, 42 (15), s. 5682-5687.
- Gimpel, J.; Zhang, H.; Hutchinson, W.; 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, *Analytical Chemica Acta*, 448, s. 93-103.
- Gunneriusson, L.; Sjöberg, S.; (1991), Equilibrium Speciation Models for Hg, Cd, and Pb in the Gulf of Bothnia and its Catchment Area, *Nordic Hydrology*, 22, s. 67-80.
- Gross, J. H.; (2004), *Mass Spectrometry – A Textbook*, Springer-Verlag, Berlin.
- Helmer, E. H.; Urban, N. R.; Eisenreich, S. J.; (1990). Aluminum geochemistry in peatland waters. *Biogeochemistry*, 9. s. 247-276.

- Houk, R. S. (1986). Mass Spectrometry of Inductively Coupled plasmas. *Anal. Chem.*, 58 (1). s. 97A-105A.
- Humphries, S.; (1999), *Principles of Charged Particle Acceleration*, (2rd ed.), John Wiley & Sons Inc.
- Iqbal, R.; Akimoto, S.; Toukutake, K.; Inoue, T.; Tachibana, H.; (2006), Water Chemistry Gradient in Degraded Bog Area, *Water Sci. Technol.*, 53(2), s. 63-71.
- Jansen, B.; Mulder, J.; Verstraten, J. M. (2003). Organic complexation of Al and Fe in acidic soil solutions Comparison of diffusive gradients in thin films analyses with Models V and VI predictions. *Analytica Chimica Acta*, 498, s. 105-117.
- Koretsky, C. M.; Haveman, M.; Beuving, L.; Cuellar, A.; Shattuck, T.; Wagner, M.; (2007), Spatial variation of redox and trace metal geochemistry in an minerotrophic fen, *Biogeochemistry*, 86, s. 33-62.
- Kruell, I. S.; (Red.), (1991), Chapter 5. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry for Element-Selective Detection in Liquid Chromatography, Houk, R. S.; Jiang, S.-J. (s. 101-122), *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY LIBRARY – volume 47. trace metal analysis and speciation.* Elsevier Science Publishers B. V.,
- Lejouren, L. H. J.; Perämäki, P. (2004). *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission.* The Royal Society of Chemistry, Cambridge, s. 214-217.
- Lyvén, B. (Red.), (1999). *Trace metal speciation methods applicable to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).* Analytical and Marine Chemistry, Göteborg University.
- Manahan, S. E.; (2005), *Environmental Chemistry.* (8th ed.), CRC Press LLC.
- McCurdy, E.; Potter, D. (2001) Optimising ICP-MS for the determination of trace metals in high matrix samples. *Spectroscopy Europe*, 13/5. 14-20.
- Mikkelsen, Ø. (2007). Specisering. *Forelesningsnotat KJ2050*, NTNU, s. 1-68.

- Mikkelsen, Ø.; Schrøder, K. H.; (2004), SPECIERING – et viktig men oversett begrep i regelverket om forurensning, *Vann 4*, 343.
- Munksgaard, N. C.; Parry, D. L. (2003). Monitoring of labile metals in turbid coastal seawater using diffusive gradients in thin-films. *J. Environ. Monit.*, 5, s. 145-149.
- Point, D.; Bareille, G.; Pinaly, H.; Belin, C.; Donard, O. F. X. (2007). Multielemental speciation of trace elements in estuarine waters with automated on-site UV photolysis and resin chelation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* 72, s. 1207-1216.
- Ray, S. J.; Andrade, F.; Gamez, G.; McClenathan, D.; Rogers, D.; Schilling, G.; Wetzel, W.; Hieftje, G. M. (2004). Plasma-source mass spectrometry for speciation analysis: state-of-the-art. *Journal of Chromatography*, 1050, s. 3-34.
- Rocha, J. C.; Toscano, I. A. S.; Burba, P. (1997). Lability of heavy metal species in aquatic humic substances characterized by ion exchange with cellulose phosphate. *Talanta*, 44, s. 69-74.
- Sangi, M. R.; Halstead, J.; Hunter, K. A.; (2002), Use of the Diffusion Gradient in Thin Film Method to Measure Trace Metals in Fresh Waters at Low Ionic Strength, *Analytical Chimica Acta*, 458 (2), s. 241-251.
- Scally, S.; Davison, W.; Zhang, H.(2003). In Situ Measurements of Dissociation Kinetics and Labilities of Metal Complexes in Solution Using DGT. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (7), s. 1379-1384.
- Scally, S.; Davison, W.; Zhang, H.(2006). Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta* 558, s. 222-229.
- Sigg, L.; Black, F.; Buffle, J.; Cao, J.; Cleven, R.; Davison, W.; Galceran, J.; Gunkel, P.; Kalis, E.; Kistler, D.; Martin, M.; Nol, S.; Nur, Y.; Odzak, N.; Puy, J.; van Riemsdijk, W.; Temminghoff, E.; Tercier-Waeber, M.-L.; Toepperwien, S.; Town, R. M.; Unsworth, E.; Warnken, K. W.; Weng, L.; Xue, H.; Zhang, H. (2006).

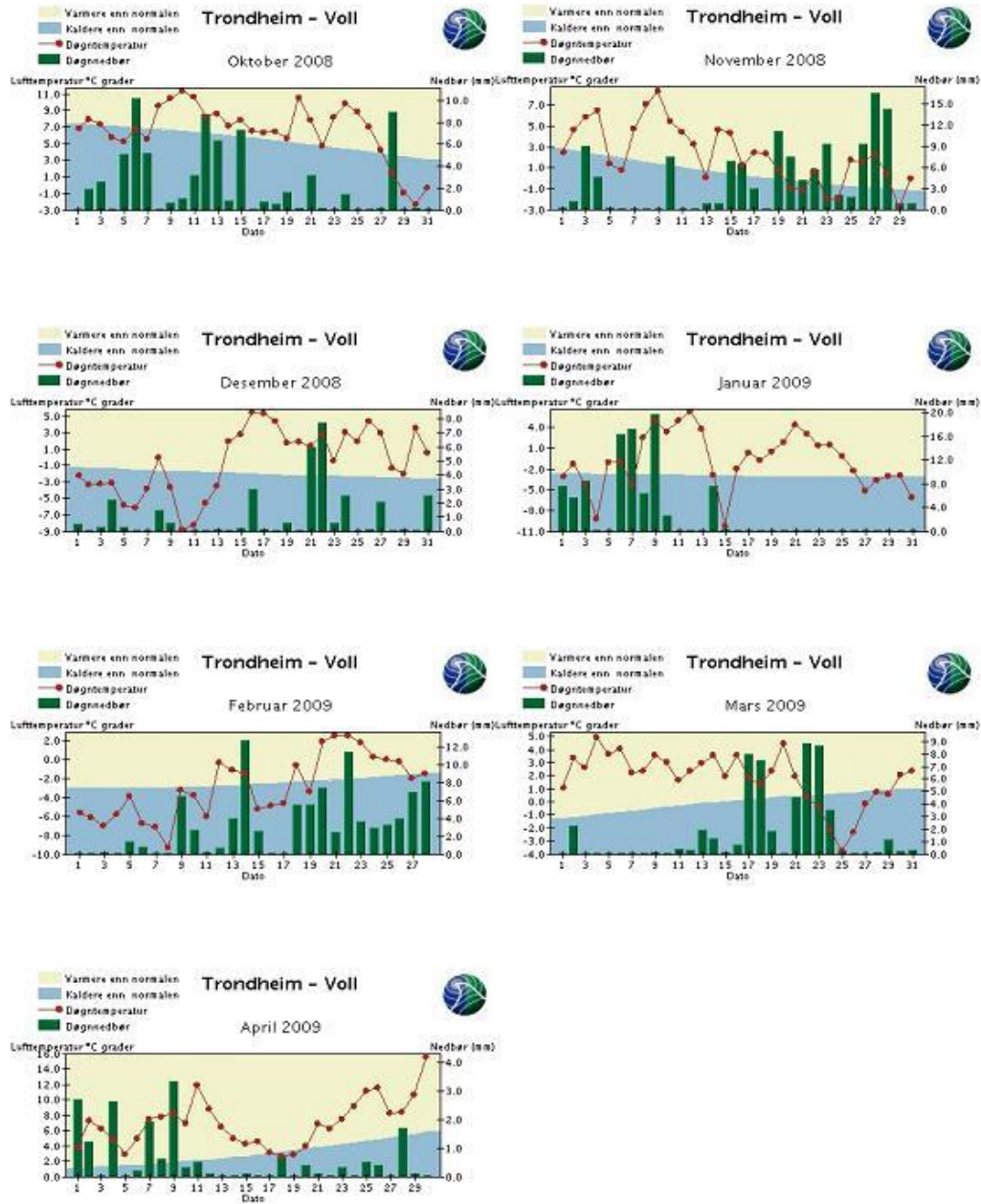
Comparison of Analytical Techniques for Dynamic Trace Metal Speciation in Natural Freshwaters. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (6), s. 1934-1941.

- Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, J. F.; Crouch, S. R. (2004). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. (8th ed.), USA: Brooks/Cole, Thomson Learning inc.
- Stumm, W.; Morgan, J. J. (1996). *AQUATIC CHEMISTRY. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, (3rd ed.), John Wiley & Sons Inc..
- Syrovetsnik, K.; Malmström, M. E.; Neretnieks, I.; (2007), Accumulation of heavy metals in the Oostriku peat bog, Estonia: Determination of binding processes by means of sequential leaching, *Environmental Pollution*, 147, s. 291-300.
- Van der Veeke, P. L. R.; Pinheiro, J. P.; van Leeuwen, H. P. (2008). Metal Speciation by DGT/DET in Colloidal Complex Systems. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (23), s. 8835-8840.
- Warnken, K. W.; Zhang, H.; Davison, W. (2005). Trace Metal Measurements in Low Ionic Strength Synthetic Solutions by Diffusive Gradients in Thin Films. *Anal. Chem.*, 77 (17), s. 5440-5446.
- Warnken, K. W.; Zhang, H.; Davison, W. (2006). Accuracy of the Diffusive Gradients in Thin-Films Technique: Diffusive Boundary Layer and Effective Sampling Area Considerations. *Anal. Chem.*, 78 (11), s. 3780-3787.
- Warnken, K. W.; Davison, W.; Zhang, H. (2008). Interpretation of In Situ Speciation Measurements of Inorganic and Organically Complexed Trace Metals in Freshwater by DGT. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (18), s. 6903-6909.
- Worley, J.; Kvech, K.; *ICP-MS*, lastet ned 22.04.2009, fra <http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/icpms/icpms.htm>
- Yapici, T.; Fasfous, I. I.; Murimboh, J.; Chakrabarti, C. L. (2008). Investigation of DGT as a metal speciation technique for municipal wastes and aqueous mine effluents. *Analytica Chimica Acta*, 622, s. 70-76.

- Zhang, H. (2004). In-Situ Speciation of Ni and Zn in Freshwaters: Comparison between DGT Measurements and Speciation Models. *Environ. Sci. Technol.*, 38(5), s. 1421-1427.
- Zhang, H.; Davison, W. (1995). Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Anal. Chem.*, 67 (19), s. 3391-3400.
- Zhang, H.; Davison, W.; Miller, S.; Tych, W. (1995). In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (20), s. 4181-4192.

A.1. Nedbør- og temperaturstatistikk.

Månedesstatistikk hentet fra metrologisk institutt (met.no)



A.2. Bakgrunnsverdier.

PH verdier

Målte pH verdier. Tabellen viser pH verdiene som er målt ved de forskjellige prøvepunktene, og datoene for pH målingene.

Dato	P1	P2	P3a	P3b	P4
24.10.2008	3,2	4,1	4,9	4,9	-
31.10.2008	2,63	3,05	4,71	4,81	4,12
03.11.2008	4,12	5,05	5,65	5,65	6,6
04.11.2008	4,93	6,22	5,24	6,46	4,57
07.11.2008	3,37	4,52	5,33	4,5	6,23

Hovedioner

Tabellen viser de løste konsentrasjonene av hovedkationene. Konsentrasjonene er sortert etter prøvepunkt og verdiene målt både før og etter utsetting/innhenting av DGT er oppgitt for hver dato. Ved to tilfeller ble det kun tatt vannprøve før utsetting av DGT. Konsentrasjonene som er markert med fet skrift er de som er målt samtidig med måling av ledningsevne. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortykning og blank.

Prøvepunkt	Dato	Før utplassering av DGT				Etter innhenting av DGT			
		[Ca] (µg/l)	[Na] (µg/l)	[Mg] (µg/l)	[K] (µg/l)	[Ca] (µg/l)	[Na] (µg/l)	[Mg] (µg/l)	[K] (µg/l)
P1	24.10.2008	3372,2	8976,6	1837,8	613,2	3475,8	9250,5	2131,5	1846,7
	31.10.2008	3016,4	8646,3	1744,6	611,6	3224,5	9555,5	1966,1	307,4
	03.11.2008	2885,3	7639,4	1548,0	1223,0	3333,8	8991,3	2180,2	138,3
	04.11.2008	1754,0	8120,0	1322,6	1447,0	2783,2	8992,6	1788,1	1024,4
	07.11.2008	763,0	4620,0	546,8	444,0	2779,2	8119,8	1600,0	943,5
	25.03.2009	3372,2	8976,6	1837,8	613,2	1627,0	7625,0	1249,7	378,0
	15.04.2009	3016,4	8646,3	1744,6	611,6	853,0	4847,0	566,6	559,0
P2	24.10.2008	5313,4	4314,1	1092,6	193,3	4977,5	4374,8	1071,5	137,3
	31.10.2008	5795,6	5448,0	1285,2	150,9	2087,2	3085,4	525,1	324,0
	03.11.2008	1976,5	2639,8	540,1	1679,8	2010,9	3516,3	561,3	162,0
	04.11.2008	1631,9	2525,4	450,7	12422,1	5974,5	5064,8	1360,9	84,7
	07.11.2008	5313,4	4314,1	1092,6	193,3	1761,9	3202,3	489,7	279,3
P3a	24.10.2008	5741,4	5424,7	933,7	4188,8				
	31.10.2008	5101,0	4809,7	1097,4	1166,1	5211,4	5224,8	1162,9	1408,1
	03.11.2008	4575,9	5086,5	1127,7	1339,6	4878,2	5337,0	1164,1	1173,6
	04.11.2008	5027,3	4801,1	1103,7	1395,1	8776,1	4984,4	1500,9	1757,7
	07.11.2008	4844,9	4532,5	1022,8	2720,5	4900,6	4778,3	1030,0	1088,4
	25.03.2009	4021,0	3942,0	934,8	677,0	4021,0	3942,0	934,8	677,0
	15.04.2009	989,0	3303,0	606,2	601,0	955,0	3637,0	738,8	478,0
P3b	24.10.2008	4047,4	5158,3	799,5	3396,7				
	31.10.2008	5134,4	4862,6	1101,6	1032,9	12503,2	5249,5	1447,7	733,8
	03.11.2008	4575,9	5086,5	1127,7	1339,6	4878,2	5337,0	1164,1	1173,6
	04.11.2008	4846,2	4201,6	817,8	4461,6	5565,8	4200,6	935,1	1547,8
	07.11.2008	7480,6	3924,5	728,6	3020,8	3001,2	5360,9	953,6	2829,8
P4	24.10.2008	11651,6	4946,9	1361,4	756,3	12084,9	5061,4	1393,3	747,2
	31.10.2008	12457,7	5211,8	1441,5	736,4	4816,7	4775,5	1052,1	1180,4
	03.11.2008	11676,0	5275,9	1466,8	737,6	12650,2	5135,2	1576,6	747,1
	04.11.2008	12075,5	4968,1	1374,0	708,1	10727,2	4566,2	1276,3	648,4
	07.11.2008	12167,8	4798,4	1341,6	654,2	11666,7	4720,1	1310,0	629,8
	25.03.2009	11150,0	5100,0	1342,2	497,0	11442,0	4878,0	1283,0	502,0
	15.04.2009	6541,0	3939,0	876,9	413,0	6968,0	3996,0	947,5	495,0

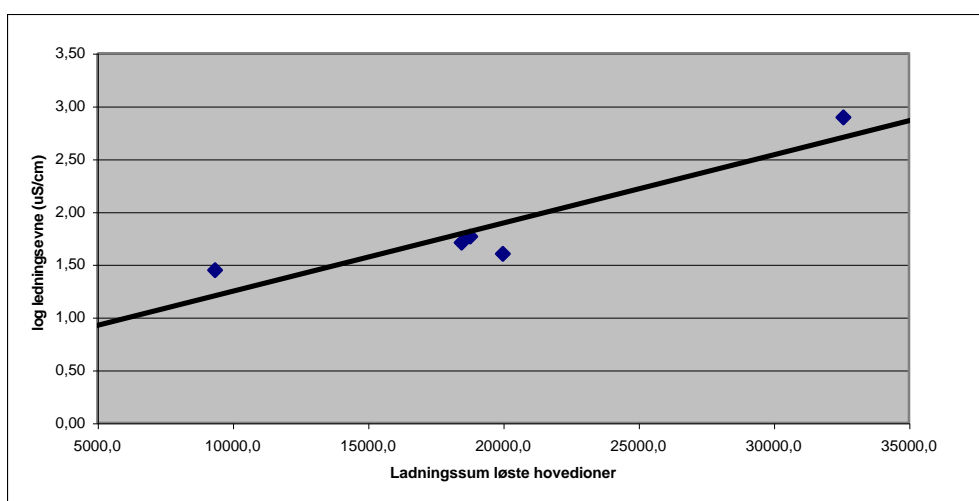
Ledningsevne

Sammenligning av målt ledningsevne (24.10.2008) med samtidig målte konsentrasjoner av løste hovedioner. Da ioners evne til å lede strøm er avhengig av ioneladningen er hovedionene uttrykt med den vektete summen av hovedionene, her kalt ladningssum. Bidraget fra hvert ion til denne summen er vektet med ionets ladning..

Prøvepunkt	Ledningsevne ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	log ledningsevne	Ladningssum hovedioner ($2[\text{Ca}]+2[\text{Mg}]+[\text{Na}]+[\text{K}]$)
P1	58,3	1,77	18779,7
P2	27,9	1,45	9352,8
P3a	51	1,71	18458,2
P3b	39,8	1,60	19991,3
P4	780	2,89	32575,3

Resultat av lineær regresjonsanalyse mellom logaritmen av målt ledningsevne og ladningssummen fra hovedionene ved hjelp av minste kvadraters metode.

Oppsummering LINEST resultat		
ligning linje	$y = a + bx$	
Stigning (følsomhet)	b	6,45E-05
Kryssningspunkt y-akse	a	0,60
Standardfeil stigning	s_2	1,51E-05
Standardfeil kryssningspunkt	s_1	0,32
Standardfeil y estimat	s_0	0,25
Korrelasjons koeffisient, R^2		0,86



Forhold mellom logaritmen av den målte ledningsevnen og ladningssummen til de løste hovedionene. Figuren viser beste lineære tilpassing (gitt ved minste kvadraters metode) til de målte verdiene..

Estimert ledningsevne for de forskjellige prøvetakningsdatoene. Ledningsevnene er estimert ved hjelp av forholdet som ble funnet med regresjonsanalysen mellom ledningsevne og hovedioner (Ca, Mg, Na, K), og de målte konsentrasjonene av hovedioner.

Prøvepunkt	Dato	Før utplassering av DGT (µS/cm)	Etter innhenting av DGT (µS/cm)	Gjennomsnitt (µS/cm)
P1	24.10.2008	110		110
	31.10.2008	78	81	80
	03.11.2008	80		80
	04.11.2008	65	69	67
	07.11.2008	56	57	56
	25.03.2009,	41	31	36
	15.04.2009	13	14	13
P2	24.10.2008	52	47	50
	31.10.2008	14	15	15
	03.11.2008	75	76	76
	04.11.2008	16	13	15
	07.11.2008	69	13	41
P3a	24.10.2008	121		121
	31.10.2008	61	71	66
	03.11.2008	57	63	60
	04.11.2008	62	231	147
	07.11.2008	67	56	62
	25.03.2009,	35		35
	15.04.2009	11	12	12
P3b	24.10.2008	60		60
	31.10.2008	61	615	338
	03.11.2008	57	63	60
	04.11.2008	78	65	71
	07.11.2008	129	44	86
P4	24.10.2008	447	521	484
	31.10.2008	603	55	329
	03.11.2008	486	658	572
	04.11.2008	507	308	407
	07.11.2008	499	419	459
	25.03.2009,	377	391	384
	15.04.2009	69	82	76

A.3. DGT eksperimenter på laboratoriet.

DGT prestasjonstest

Resultater kadmiumtest. Tabellen viser målte DGT og vannprøvekonsentrasjoner (med tilhørende relative standardavvik). Alle resultater er korrigerte for fortyning, blank og matrikseffekter fra høy natriumkonsentrasjon.

Dato	DGT		Vannprøve (før utsetting)		Vannprøve (etter utsetting)	
	Konsentrasjon (µg/l)	Rsd (%)	Konsentrasjon (µg/l)	Rsd (%)	Konsentrasjon (µg/l)	Rsd (%)
23.10.2008	0,86	3,31	0,98	4,10		
31.10.2008	10,07	1,80	9,57	1,00	8,87	2,80
31.10.2008	8,94	0,70	9,57	1,00	8,87	2,80
07.11.2008	10,50	2,20	8,94	1,40	9,09	0,70
07.11.2008	1,66	0,20	8,94	1,40	9,09	0,70
15.04.2009	10,84	0,70	10,16	2,10	9,93	1,10
15.04.2009	11,04	1,40	10,16	2,10	9,93	1,10

Undersøkelse av lekkasje ved gjenbruk av DGT prober

Resultater for sjekk av lekkasje gjennom DGT muffen. Tabellen viser målte DGT og vannprøvekonsentrasjoner (med tilhørende relative standardavvik) for metallene som ble tilsatt prøveløsningen. Alle resultater er korrigerte for fortykning, blank og matrikseffekter fra høy natriumkonsentrasjon.

Parallell 2		Parallell 1						
Målt med:	[Zn] (µg/l)	Rsd (%)	[Cd] (µg/l)	Rsd (%)	[Pb] (µg/l)	Rsd (%)	[Cu] (µg/l)	Rsd (%)
DGT (mest brukt)	5,26	7,80	0,20	2,00	0,72	1,40	13,17	0,80
DGT (mye brukt)	4,12	2,60	0,15	3,70	0,74	1,40	12,97	2,70
DGT (minst brukt)	172,78	0,50	0,27	2,50	1,59	2,40	21,72	3,00
Vannprøve (før)	42,44	2,30	48,92	2,40	46,73	1,80	47,13	1,40
Vannprøve (etter)	45,44	16,10	49,37	28,60	46,51	29,40	46,96	56,90
DGT (mest brukt)	40,21	1,30	0,29	6,70	0,91	1,70	15,17	2,40
DGT (mye brukt)	4,09	1,20	0,15	4,00	0,68	0,90	13,44	2,80
DGT (minst brukt)	48,59	1,50	0,30	4,70	1,71	1,60	18,37	1,50
Vannprøve (før)	44,84	0,90	49,49	0,50	47,28	1,00	47,81	1,40
Vannprøve (etter)	59,62	18,40	49,37	36,80	46,32	30,10	51,25	76,60

Resultater for sjekk av lekkasje gjennom DGT muffen. Tabellen viser målte DGT og vannprøvekonsentrasjoner (med tilhørende relative standardavvik) for metallene som ikke ble tilsatt prøveløsningen. Alle resultater er korrigerte for fortynning, blank og matrikseffekter fra høy natriumkonsentrasjon. Konsentrasjoner under deteksjonsgrensen er representert med tomme celler.

Parallell 2		Parallell 1										
Målt med:	[Al]	Rsd (%)	[Cr]	Rsd (%)	[Mn]	Rsd (%)	[Fe]	Rsd (%)	[Co]	Rsd (%)	[Ni]	Rsd (%)
DGT (mest brukt)	200,06	1,60	10,66	3,40	4,51	1,80	15,80	3,30	0,04	57,90	0,27	16,10
DGT (mye brukt)	189,31	4,90	10,78	2,40	4,54	0,60	14,02	1,60	0,03	57,70	0,33	1,50
DGT (minst brukt)	210,46	3,30	11,84	1,50	5,11	3,90	20,56	2,30	0,24	18,60	7,12	7,10
Vannprøve (før)									0,01	22,60	0,19	
Vannprøve (etter)			0,02	3,80					0,01	86,60	0,19	173,20
DGT (mest brukt)	201,76	1,90	10,75	1,70	4,78	1,20	17,58	1,40	0,07	35,30	4,04	5,80
DGT (mye brukt)	194,74	0,50	11,18	1,70	4,39	5,80	13,83	1,40	0,06	14,10	1,21	9,70
DGT (minst brukt)	201,95	1,80	12,22	1,00	4,81	1,40	16,73	1,80	0,08	9,80	2,82	8,30
Vannprøve (før)									0,01	11,60	2,25	3,30
Vannprøve (etter)			0,03	5,90					0,01	94,40	3,23	112,30

A4. Resultater av vannprøver.

Løste konsentrasjoner.

Tabellen viser de løste sinkkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortynning og blank.

Zn		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	F1	24,10	0,70	4,95	6,50	19,90	0,80			0,58	14,10
	F2	19,30	2,60	3,44	2,30			13,44	2,70	0,70	9,70
31.10.2008	F1	26,68	2,50	16,98	2,70	11,40	2,10	0,63	9,40	1,25	3,60
	F2	15,29	2,30	6,40	2,30	5,49	3,20	4,46	3,00	4,74	2,70
03.11.2008	F1	11,72	1,70	3,01	2,30	1,66	1,90	1,66	1,90	0,31	19,20
	F2	9,37	1,70	2,88	2,70	0,92	13,60	0,92	13,60	0,29	13,40
04.11.2008	F1	21,42	3,90	12,16	2,10	2,92	1,30	18,71	4,20	0,86	11,90
	F2	17,52	3,00	10,60	2,20	23,19	0,60	27,67	2,10	1,12	8,60
07.11.2008	F1	20,06	4,8	8,86	2,1	6,22	2,70	36,19	2,60	1,07	13,9
	F2	17,18	2,0	11,41	2,4	8,17	4,00	30,90	5,10	1,50	11,7
25.03.2009	F1	21,29	0,50								
	F2	10,14	2,50								
15.04.2009	F1	2,00	3,30			8,65	4,00				
	F2	3,02	3,70			3,67	1,70				
Gjennomsnitt		15,65	2,51	8,07	2,76	8,38	3,15	14,95	4,96	1,24	9,33
Rsd (%)		47,8		58,5		86,6		93,8		104,0	

Tabellen viser de løste kadmiumkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortykning og blank

Cd		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	F1	0,05	12,80	0,01	9,70	0,11	7,70			0,00	32,90
	F2	0,04	10,20	0,01	15,70			0,07	1,90	0,00	29,00
31.10.2008	F1	0,01	15,60	0,00	28,30	0,01	2,90	0,00	24,20	0,00	54,10
	F2	0,02	11,50	0,00	21,70	0,01	4,50	0,00	46,60	0,01	18,10
03.11.2008	F1	0,02	13,00	0,00	17,20	0,01	13,50	0,01	13,50	0,00	10,40
	F2	0,01	16,40	0,00	13,80	0,00	45,80	0,00	45,80	0,00	48,20
04.11.2008	F1	0,02	19,80	0,01	10,60	0,01	31,90	0,03	3,00	0,00	32,70
	F2	0,02	5,50	0,00	8,40	0,09	4,60	0,01	8,60	0,00	22,50
07.11.2008	F1	0,01	24,1	0,02	6,8	0,00	25,28	0,02	7,96	0,00	14,5
	F2	0,02	14,3	0,00	56,4	0,00	10,57	0,01	11,68	0,00	25,0
25.03.2009	F1	0,01	12,00			0,01	24,10			0,00	47,10
	F2	0,01	6,30							0,00	29,40
15.04.2009	F1	0,00	28,50			0,01	11,00			0,00	18,70
	F2	0,01	8,30			0,01	1,80			0,00	21,60
Gjennomsnitt		0,02	14,16	0,01	18,86	0,02	15,30	0,02	18,14	0,00	28,87
Rsd (%)		61,9		105,8		162,0		127,4		81,3	

Tabellen viser de løste blykonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortykning og blank

Pb		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	F1	14,68	2,80	3,11	1,60	22,05	1,20			0,03	2,60
	F2	12,09	7,10	1,88	0,80		1	12,06	1,90	0,06	3,20
31.10.2008	F1	7,38	2,60	2,38	2,90	3,31	0,90	0,02	5,80	0,04	2,00
	F2	8,24	2,70	3,20	2,80	3,37	1,40	0,64	1,40	0,51	2,00
03.11.2008	F1	5,76	1,40	1,06	1,70	0,28	1,00	0,28	1,00	0,01	5,20
	F2	6,02	1,10	1,12	2,50	0,07	3,00	0,07	3,00	0,01	2,80
04.11.2008	F1	7,22	1,90	4,23	1,80	0,53	0,40	6,63	1,20	0,11	108,50
	F2	6,32	1,30	2,19	1,60	33,32	1,60	2,29	3,80	0,03	3,30
07.11.2008	F1	6,19	2,0	2,42	4,1	0,70	1,81	5,59	2,22	0,04	3,7
	F2	6,51	2,0	2,22	3,8	0,28	4,43	0,92	0,60	0,04	4,5
25.03.2009	F1	2,80	1,40			0,23	0,40			0,05	2,50
	F2	2,66	0,80							0,06	2,40
15.04.2009	F1	1,17	0,40			2,71	0,80			0,13	3,90
	F2	1,31	1,20			2,75	0,80			0,18	2,10
Gjennomsnitt		6,31	2,05	2,38	2,37	5,80	1,48	3,17	2,32	0,09	10,63
Rsd (%)		60,0		40,3		182,4		130,7		139,4	

Tabellen viser de løste aluminiumkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortykning og blank

Al		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	F1	822,40	1,90	138,56	2,10	792,91	0,20			18,07	2,40
	F2	719,82	8,90	121,26	1,90			432,65	2,50	18,18	2,50
31.10.2008	F1	618,14	1,00	61,95	3,10	590,87	2,30	20,10	1,40	19,29	1,50
	F2	648,64	1,90	66,97	1,90	438,90	1,50	93,56	2,90	84,87	2,40
03.11.2008	F1	699,83	4,80	139,19	2,50	100,64	5,30	100,64	5,30	12,97	3,20
	F2	683,08	3,40	142,19	5,20	66,25	0,30	66,25	0,30	15,02	6,80
04.11.2008	F1	633,51	1,00	87,94	1,30	119,57	2,00	477,10	1,20	19,91	2,40
	F2	610,37	6,00	56,23	2,70	1 868,83	2,40	118,19	2,30	18,54	4,00
07.11.2008	F1	562,13	2,5	46,66	6,2	114,88	1,51	309,54	3,52	18,76	3,9
	F2	580,62	0,9	45,21	1,5	70,58	1,11	114,56	1,21	19,13	1,7
25.03.2009	F1	212,49	1,50			84,08	1,10			68,71	2,30
	F2	210,65	2,50							102,54	4,70
15.04.2009	F1	119,46	2,10			283,44	3,30			88,19	4,10
	F2	133,52	3,40			354,29	6,10			100,49	1,80
Gjennomsnitt		518,19	2,99	90,61	2,85	407,10	2,26	192,51	2,29	43,19	3,12
Rsd (%)		46,1		44,8		126,9		87,7		83,9	

Tabellen viser de løste kromkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortykning og blank

Cr		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	F1	1,17	1,30	0,18	2,60	0,56	1,70			0,10	9,10
	F2	1,11	5,80	0,20	8,50			0,41	2,30	0,08	11,80
31.10.2008	F1	1,07	0,40	0,18	4,00	0,96	1,10	0,10	5,30	0,10	12,00
	F2	1,04	1,30	0,20	16,70	0,59	0,30	0,21	5,60	0,23	2,10
03.11.2008	F1	1,17	1,50	0,21	7,40	0,27	5,70	0,27	5,70	0,12	4,50
	F2	1,17	5,20	0,20	5,60	0,27	2,00	0,27	2,00	0,12	5,50
04.11.2008	F1	1,07	3,00	0,23	5,70	0,27	6,50	0,90	4,30	0,13	9,20
	F2	1,02	2,10	0,18	3,80	0,52	3,30	0,21	3,00	0,11	3,10
07.11.2008	F1	0,90	1,4	0,16	7,8	0,26	6,14	0,53	4,63	0,09	10,5
	F2	0,88	2,2	0,14	0,7	0,21	7,45	0,27	7,05	0,09	4,0
25.03.2009	F1	0,81	1,80			0,23	3,70			0,16	1,60
	F2	0,72	2,10							0,32	2,30
15.04.2009	F1	0,49	3,80			0,79	4,80			0,21	1,30
	F2	0,48	4,20			0,94	2,70			0,28	1,70
Gjennomsnitt		0,94	2,58	0,19	6,28	0,49	3,78	0,35	4,43	0,15	5,62
Rsd (%)		25,1		13,7		57,3		67,9		50,6	

Tabellen viser de løste mangankonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank

Mn		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	F1	5,39	3,70	2,50	2,70	93,10	0,70			9,53	0,60
	F2	3,80	4,20	2,28	5,40			51,38	0,70	9,68	0,30
31.10.2008	F1	2,74	0,50	3,86	2,20	7,12	1,30	15,89	1,10	15,38	2,70
	F2	3,14	0,50	3,97	3,40	4,91	1,10	2,15	2,00	2,50	1,70
03.11.2008	F1	13,55	2,10	3,25	2,90	0,37	4,10	0,37	4,10	18,85	4,00
	F2	10,16	1,80	3,08	3,50	3,29	4,10	3,29	4,10	19,39	4,70
04.11.2008	F1	19,81	1,70	4,62	4,20	2,75	2,70	25,45	3,20	24,65	1,00
	F2	13,88	3,50	3,09	2,50	8,12	1,30	10,27	1,80	21,03	2,70
07.11.2008	F1	7,64	3,6	2,62	2,9	4,42	2,72	15,73	0,60	26,31	2,9
	F2	7,57	2,2	2,63	1,9	3,46	2,42	14,31	0,91	26,76	1,4
25.03.2009	F1	3,06	1,30			2,61	3,60			33,16	0,90
	F2	3,35	3,20							30,88	2,70
15.04.2009	F1	7,17	1,90			11,52	2,40			9,87	2,40
	F2	10,87	0,80			10,89	10,90			11,36	0,30
Gjennomsnitt		8,01	2,22	3,19	3,16	12,71	3,11	15,43	2,06	18,53	2,02
Rsd (%)		63,9		23,5		200,9		101,8		49,5	

Tabellen viser de løste jernkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank

Fe		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	F1	1 036,39	1,80	112,91	3,60	599,54	2,30			64,53	0,50
	F2	909,01	6,60	83,08	2,50			329,72	0,40	64,27	5,10
31.10.2008	F1	751,42	2,40	43,95	7,20	209,27	2,10	88,21	1,80	81,96	1,30
	F2	808,77	2,50	67,97	3,10	156,21	2,50	62,99	4,20	43,14	3,80
03.11.2008	F1	800,85	2,80	69,12	3,60	25,16	0,70	25,16	0,70	84,42	1,00
	F2	854,88	1,90	78,23	5,50	7,21	1,10	7,21	1,10	88,03	2,70
04.11.2008	F1	752,05	2,00	78,21	0,60	22,21	4,20	658,57	2,60	116,35	4,00
	F2	679,01	1,10	34,63	3,00	320,33	2,00	320,73	2,90	105,09	3,00
07.11.2008	F1	660,08	2,4	39,46	2,2	28,67	0,70	507,00	0,91	133,93	1,2
	F2	540,59	2,1	38,55	1,1	14,20	1,21	120,71	0,70	133,50	0,6
25.03.2009	F1	232,57	2,30			14,55	2,20			137,09	1,80
	F2	248,47	2,90							174,43	3,80
15.04.2009	F1	79,18	4,40			122,93	3,30			78,95	5,10
	F2	70,36	2,10			156,87	3,90			101,37	3,00
Gjennomsnitt		601,69	2,67	64,61	3,24	139,76	2,18	235,59	1,70	100,50	2,64
Rsd (%)		52,6		39,0		125,4		98,4		35,3	

Tabellen viser de løste koboltkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortytning og blank

Co		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	F1	0,77	2,10	0,03	19,50	1,99	3,50			0,02	35,50
	F2	0,63	2,90	0,03	11,00			1,10	4,40	0,02	11,10
31.10.2008	F1	0,55	3,80	0,03	12,50	0,26	7,80	0,03	9,90	0,03	7,20
	F2	0,57	1,00	0,03	17,10	0,15	9,50	0,08	2,80	0,07	17,30
03.11.2008	F1	0,50	5,40	0,03	12,30	0,02	23,30	0,02	23,30	0,02	2,90
	F2	0,51	5,00	0,03	7,40	0,05	5,20	0,05	5,20	0,02	18,20
04.11.2008	F1	0,51	6,30	0,04	9,10	0,06	11,50	0,44	9,70	0,03	18,90
	F2	0,52	2,80	0,03	10,20	0,21	2,10	0,24	2,70	0,03	20,50
07.11.2008	F1	0,49	3,3	0,02	4,2	0,11	14,40	0,23	9,30	0,03	18,8
	F2	0,46	6,2	0,02	15,7	0,08	10,10	0,17	9,00	0,04	7,1
25.03.2009	F1	0,30	2,80			0,07	7,30			0,07	4,40
	F2	0,28	2,50							0,11	12,30
15.04.2009	F1	0,12	5,50			0,13	10,80			0,06	7,80
	F2	0,13	5,20			0,17	7,20			0,08	8,30
Gjennomsnitt		0,45	3,91	0,03	11,90	0,28	9,39	0,26	8,48	0,05	13,59
Rsd (%)		40,5		19,5		197,8		130,4		58,2	

Tabellen viser de løste nikkelkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortytning og blank

Ni		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	F1	6,59	4,80	0,68	7,80	5,09	1,80			0,32	6,70
	F2	5,51	2,30	0,61	10,10			3,03	3,60	0,29	5,50
31.10.2008	F1	2,37	6,10	0,62	7,70	2,28	3,50	0,32	17,00	0,34	4,00
	F2	2,21	3,30	0,36	9,10	1,58	2,10	1,13	5,80	1,84	4,50
03.11.2008	F1	2,09	4,30	0,52	3,30	0,83	10,00	0,83	10,00	0,29	10,90
	F2	2,05	6,60	0,51	5,20	0,55	5,50	0,55	5,50	0,27	20,80
04.11.2008	F1	2,50	3,50	1,90	2,30	1,42	3,60	2,56	1,90	0,29	4,40
	F2	3,14	1,70	0,48	13,00	7,52	4,20	2,58	2,80	0,33	16,00
07.11.2008	F1	2,21	4,7	0,43	13,5	1,45	6,90	1,30	3,30	0,33	10,6
	F2	2,11	1,4	0,32	3,8	1,21	3,40	1,02	5,80	0,34	14,4
25.03.2009	F1	1,48	1,00			0,80	2,30			0,31	10,00
	F2	1,23	1,80							0,41	4,90
15.04.2009	F1	0,46	5,80			0,46	9,00			0,26	7,40
	F2	0,42	2,30			0,51	5,70			0,38	4,00
Gjennomsnitt		2,46	3,54	0,64	7,58	1,98	4,83	1,48	6,19	0,43	8,86
Rsd (%)		69,6		71,0		109,1		66,6		95,5	

Tabellen viser de løste kobberkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortynning og blank

Cu		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	F1	26,78	4,30	9,94	0,70	19,14	0,80			0,48	11,00
	F2	21,93	3,80	1,38	6,70			6,43	1,40	0,38	7,30
31.10.2008	F1	11,71	3,40	7,73	0,60	10,48	1,10	0,38	12,50	3,75	2,10
	F2	1,41	4,80	0,67	2,10	5,10	2,60	4,49	2,30	16,21	2,20
03.11.2008	F1	1,03	0,30	2,13	4,50	8,87	3,50	8,87	3,50	0,29	2,30
	F2	0,75	6,50	0,44	8,50	1,01	2,20	1,01	2,20	0,35	6,70
04.11.2008	F1	10,10	2,20	1,26	5,40	1,04	1,60	3,45	1,50	0,37	5,40
	F2	6,92	2,80	5,56	1,20	21,37	1,70	10,69	1,10	2,32	1,20
07.11.2008	F1	8,34	3,4	4,61	3,8	4,97	4,13	24,94	1,21	4,00	2,4
	F2	9,83	4,2	5,20	3,8	5,45	1,31	29,22	1,21	5,00	2,7
	F1	3,87	2,90			3,18	3,30				8,90
	F2	4,64	3,60							3,35	2,50
	F1	0,85	6,50			0,67	2,60				4,60
	F2	0,80	3,00			0,65	4,20			0,19	5,90
Gjennomsnitt		7,78	3,70	3,89	3,74	6,83	2,42	9,94	2,99	3,06	4,66
Rsd (%)		103,6		83,5		103,2		103,9		147,2	

Totalkonsentrasjoner.

Tabellen viser de totale sinkkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank

Zn		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	F1	40,63	4,00	5,40	4,50	50,72	2,60			9,47	1,90
	F2	31,07	3,60	5,62	1,50			26,64	2,70	2,34	4,80
31.10.2008	F1	33,95	1,20	30,21	2,30	10,80	0,50	25,26	2,00	2,45	1,00
03.11.2008	F1	29,15	0,80	7,37	2,50	16,79	2,30	16,79	2,30	11,04	2,80
04.11.2008	F1	41,30	1,60	23,50	3,40	4,31	5,70	124,94	5,30	6,23	2,40
07.11.2008	F1	26,13	1,3			27,53	2,50			12,60	0,9
	F2	35,58	2,7	27,96	4,2	24,30	1,90	40,80	1,30	13,20	2,4
25.03.2009	F1	18,74	1,70				2,00				1,90
	F2	11,97	2,30								4,00
15.04.2009	F1	10,35	2,60			32,87	2,20				3,00
	F2	30,34	3,70			8,03	3,70			2,75	3,20
Gjennomsnitt		28,11	2,32	16,68	3,07	21,92	2,60	46,89	2,72	7,51	2,57
Rsd (%)		37,4		70,6		69,8		94,9		61,9	

Tabellen viser de totale kadmiumkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank

Cd		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	UF1	0,07	3,00	0,01	24,80	0,26	6,20			0,01	21,80
	UF2	0,06	13,00	0,01	27,60			0,13	6,30	0,00	11,20
31.10.2008	UF1	0,02	7,00	0,01	21,30	0,10	5,70	0,02	13,70	0,00	38,90
03.11.2008	UF1	0,03	1,50	0,01	11,30	0,11	2,40	0,11	2,40	0,01	18,80
04.11.2008	UF1	0,02	7,60	0,01	18,80	0,01	5,30	0,03	4,30	0,00	38,30
07.11.2008	UF1	0,02	0,9			0,04	10,07			0,00	33,1
	UF2	0,03	7,6	0,01	25,2	0,03	13,39	0,01	8,36	0,00	62,6
25.03.2009	UF1	0,01	12,80			0,02	5,10			0,00	18,30
	UF2	0,01	23,70							0,01	19,30
15.04.2009	UF1	0,01	15,70			0,03	6,50			0,01	14,10
	UF2	0,02	18,40			0,02	5,70			0,01	18,70
Gjennomsnitt		0,03	10,11	0,01	21,50	0,07	6,71	0,06	7,01	0,00	26,83
Rsd (%)		62,7		26,2		114,9		92,6		74,0	

Tabellen viser de totale blykonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank

Pb		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	UF1	16,01	1,60	3,71	1,70	66,73	1,80			0,14	0,70
	UF2	18,25	3,20	4,13	2,70			28,97	2,00	0,08	4,30
31.10.2008	UF1	11,14	1,70	8,37	3,10	43,49	1,10	2,77	3,10	0,36	1,30
03.11.2008	UF1	21,38	2,60	3,85	1,10	39,79	1,90	39,79	1,90	2,31	2,20
04.11.2008	UF1	11,56	1,40	6,29	2,20	1,58	2,00	7,24	1,20	0,08	3,60
07.11.2008	UF1	10,22	3,4			9,83	0,70			0,07	1,7
	UF2	17,36	1,9	3,51	3,4	11,51	0,91	3,55	2,01	0,04	5,5
25.03.2009	UF1	5,33	0,90			8,21	1,30			0,06	1,90
	UF2	5,78	0,90							0,10	1,90
15.04.2009	UF1	2,78	0,60			15,06	0,30			0,31	0,70
	UF2	3,49	0,50			8,61	0,60			0,22	2,50
Gjennomsnitt		11,21	1,70	4,98	2,37	22,76	1,18	16,46	2,04	0,34	2,40
Rsd (%)		57,1		39,2		96,6		102,5		192,9	

Tabellen viser de totale aluminiumkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank

Al		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	UF1	755,79	2,30	137,77	2,60	2 483,52	1,00			17,55	1,10
	UF2	847,10	1,20	140,10	3,10			951,65	2,80	17,68	1,90
31.10.2008	UF1	591,61	0,80	62,48	0,50	3 887,55	0,20	207,14	1,10	50,68	1,00
03.11.2008	UF1	569,53	3,20	125,40	1,30	2 325,89	4,00	2 325,89	4,00	19,15	4,30
04.11.2008	UF1	593,47	4,40	55,72	1,70	179,37	4,50	234,55	3,20	18,06	0,40
07.11.2008	UF1	535,07	3,0			373,49	3,02			14,99	3,1
	UF2	578,03	1,4	43,72	0,9	386,04	1,61	104,77	0,30	14,09	2,1
25.03.2009	UF1	165,11	5,00			564,41	7,60			56,80	2,20
	UF2	185,11	4,00							59,78	3,50
15.04.2009	UF1	106,74	5,00			371,65	2,30			77,02	1,90
	UF2	121,74	6,20			379,99	2,80			76,45	1,50
Gjennomsnitt		459,03	3,32	94,20	1,68	1 216,88	3,00	764,80	2,28	38,39	2,09
Rsd (%)		57,9		47,5		109,8		122,3		67,3	

Tabellen viser de totale kromkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank

Cr		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	UF1	1,03	2,80	0,17	3,90	0,97	1,30			0,09	10,00
	UF2	1,13	3,80	0,19	8,40			0,37	3,10	0,09	9,80
31.10.2008	UF1	1,01	2,00	0,18	5,70	1,37	1,50	0,21	0,80	0,11	3,00
03.11.2008	UF1	0,99	6,90	0,20	11,70	0,81	1,50	0,81	1,50	0,12	7,80
04.11.2008	UF1	0,92	4,90	0,17	2,10	0,25	8,40	0,19	1,70	0,08	4,20
07.11.2008	UF1	0,87	2,0			0,32	7,96			0,09	12,9
	UF2	0,90	5,1	0,14	4,8	0,24	8,76	0,24	2,22	0,10	5,3
25.03.2009	UF1	0,66	0,80			0,37	1,90			0,16	1,50
	UF2	0,65	1,30							0,15	2,40
15.04.2009	UF1	0,42	6,50			0,68	2,10			0,22	6,20
	UF2	0,47	3,10			0,90	3,80			0,25	3,70
Gjennomsnitt		0,82	3,57	0,17	6,11	0,66	4,14	0,37	1,86	0,13	6,08
Rsd (%)		28,9		10,9		59,4		70,1		43,0	

Tabellen viser de totale mangankonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank

Mn		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	UF1	5,57	1,90	2,55	1,20	227,28	0,50			10,78	1,90
	UF2	6,52	2,20	3,06	11,80			81,12	0,20	10,77	1,80
31.10.2008	UF1	3,14	1,50	7,53	3,10	11,57	1,00	3,09	2,20	21,44	0,20
03.11.2008	UF1	11,41	2,20	2,92	4,70	27,37	5,60	27,37	5,60	19,50	1,20
04.11.2008	UF1	22,17	4,00	7,12	5,20	2,90	0,70	21,96	3,40	26,59	4,00
07.11.2008	UF1	10,03	3,0			5,62	3,22			27,84	1,0
	UF2	11,94	1,1	2,64	3,0	4,25	2,62	16,08	1,61	27,69	2,2
25.03.2009	UF1	3,33	1,10			4,77	0,90			33,36	2,30
	UF2	3,85	1,90							31,48	2,20
15.04.2009	UF1	14,77	2,90			29,18	6,70			9,95	1,20
	UF2	14,75	4,30			15,40	5,00			11,37	5,90
Gjennomsnitt		9,77	2,38	4,30	4,84	36,48	2,92	29,92	2,60	20,98	2,17
Rsd (%)		61,4		54,6		198,0		100,3		43,0	

Tabellen viser de totale jernkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank

Fe		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	UF1	927,18	1,70	124,01	2,30	1 161,46	0,40			65,84	0,70
	UF2	1 062,27	1,10	139,07	3,40			373,11	0,70	66,04	0,80
31.10.2008	UF1	791,11	0,50	61,52	0,80	509,50	0,40	99,75	3,50	102,80	2,80
03.11.2008	UF1	656,07	1,70	87,75	2,30	1 991,11	3,00	1 991,11	3,00	65,01	0,50
04.11.2008	UF1	790,06	4,40	53,08	2,30	36,55	1,80	222,51	2,30	84,57	3,40
07.11.2008	UF1	678,97	1,3			65,82	1,71			44,61	1,1
	UF2	705,87	3,2	36,29	0,3	60,90	0,30	192,65	3,02	38,13	1,5
25.03.2009	UF1	245,13	2,00			60,72	0,90			83,35	1,90
	UF2	259,53	1,50							88,66	0,70
15.04.2009	UF1	69,83	2,10			142,93	1,30			59,13	1,50
	UF2	81,06	2,10			148,79	0,60			58,68	3,40
Gjennomsnitt		569,73	1,97	83,62	1,90	464,20	1,16	575,83	2,50	68,80	1,67
Rsd (%)		60,7		49,0		146,3		138,5		28,2	

Tabellen viser de totale koboltkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank

Co		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	UF1	0,77	4,30	0,03	23,50	5,23	2,30			0,03	19,60
	UF2	0,81	1,30	0,04	23,70			2,00	2,90	0,03	32,30
31.10.2008	UF1	0,58	4,50	0,05	4,70	0,34	3,40	0,10	9,00	0,09	12,30
03.11.2008	UF1	0,43	3,90	0,03	12,00	0,85	4,10	0,85	4,10	0,03	11,90
04.11.2008	UF1	0,56	3,30	0,03	11,80	0,07	7,00	0,28	5,70	0,03	13,50
07.11.2008	UF1	0,53	5,1			0,13	9,60			0,03	1,8
	UF2	0,66	4,0	0,03	35,1	0,11	11,00	0,16	1,90	0,04	21,2
25.03.2009	UF1	0,30	1,50			0,13	4,00			0,07	2,20
	UF2	0,29	3,10							0,08	2,20
15.04.2009	UF1	0,14	8,40			0,23	6,40			0,06	4,40
	UF2	0,21	8,00			0,20	6,80			0,07	6,10
Gjennomsnitt		0,48	4,31	0,03	18,47	0,81	6,07	0,68	4,72	0,05	11,59
Rsd (%)		46,8		25,3		206,9		118,0		43,2	

Tabellen viser de totale nikkelkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank

Ni		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	UF1	7,27	0,50	0,69	6,30	15,45	1,80			0,55	4,90
	UF2	7,21	3,10	0,67	7,00			7,08	3,20	0,35	13,10
31.10.2008	UF1	2,52	6,90	0,77	4,70	6,61	2,40	1,57	5,10	0,45	7,50
03.11.2008	UF1	27,07	4,00	0,85	4,90	10,66	2,90	10,66	2,90	0,59	5,80
04.11.2008	UF1	2,87	2,90	0,85	2,20	1,61	4,40	2,13	3,00	0,34	5,30
07.11.2008	UF1	2,32	4,8			2,53	7,30			0,40	20,7
	UF2	2,62	3,7	0,66	10,5	2,48	4,50	1,03	1,50	0,32	12,2
25.03.2009	UF1	1,39	4,60			2,34	4,90			0,36	3,50
	UF2	1,12	4,60							0,37	4,70
15.04.2009	UF1	0,56	8,50			0,96	6,30			1,18	5,20
	UF2	0,98	2,20			0,72	4,50			0,31	4,30
Gjennomsnitt		5,08	4,16	0,75	5,93	4,82	4,33	4,50	3,14	0,48	7,93
Rsd (%)		150,4		11,8		106,1		93,5		52,7	

Tabellen viser de totale kobberkonsentrasjonene med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank

Cu		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	UF1	63,13	2,00	9,34	0,80	42,59	0,70			8,60	1,10
	UF2	32,02	1,30	9,94	1,90			15,19	1,70	7,67	1,40
31.10.2008	UF1	12,35	1,60	4,36	2,50	23,16	0,30	5,33	1,20	4,92	3,70
03.11.2008	UF1	47,93	2,50	8,34	4,30	31,27	4,30	31,27	4,30	5,81	4,20
04.11.2008	UF1	10,61	1,70	3,91	4,90	4,33	1,00	12,74	3,00	2,96	1,80
07.11.2008	UF1	4,66	3,0			7,16	4,40			3,47	5,9
	UF2	5,81	4,0	5,30	2,6	7,12	1,80	24,17	1,40	4,74	1,0
25.03.2009	UF1	3,04	3,60			5,69	1,50			0,18	4,90
	UF2	4,67	3,30							0,86	3,40
15.04.2009	UF1	0,48	7,20			1,41	3,70			0,70	1,70
	UF2	2,60	4,30			1,28	7,70			0,69	6,10
Gjennomsnitt		17,03	3,14	6,86	2,84	13,78	2,82	17,74	2,32	3,69	3,20
Rsd (%)		124,3		38,6		108,1		57,1		79,4	

Forhold løst konsentrasjon/ totalkonsentrasjon

Gjennomsnittlig løst konsentrasjon til totalkonsentrasjon forhold ved prøvepunkt P1.

P1	Zn	Ca	Cd	Pb	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Gjennomsnitt	0,59	0,77	0,60	1,19	0,54	1,09	1,10	0,81	0,98	0,90	0,80
Min	0,10	0,51	0,28	0,72	0,27	0,85	0,97	0,49	0,78	0,63	0,08
Max	1,14	0,96	0,75	2,32	0,92	1,29	1,23	1,19	1,22	1,15	1,10
Rsd(%)	50,8	17,97	25,57	45,48	33,94	10,49	7,87	24,38	13,35	16,41	37,30

Gjennomsnittlig løst konsentrasjon til totalkonsentrasjon forhold ved prøvepunkt P2.

P2	Zn	Ca	Cd	Pb	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Gjennomsnitt	0,57	0,79	0,60	1,07	0,53	1,10	1,08	0,83	0,93	0,91	1,01
Min	0,41	0,50	0,19	0,24	0,27	0,87	0,99	0,51	0,60	0,68	0,48
Max	0,92	1,10	0,97	1,77	0,84	1,58	1,38	1,11	1,47	1,18	2,25
Rsd(%)	32,91	28,85	45,35	50,77	43,11	22,64	13,80	27,95	34,02	26,01	63,13

Gjennomsnittlig løst konsentrasjon til totalkonsentrasjon forhold ved prøvepunkt P3a.

P3a	Zn	Ca	Cd	Pb	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Gjennomsnitt	0,37	0,64	0,27	1,62	0,15	0,39	0,77	0,56	0,48	0,58	0,46
Min	0,10	0,39	0,06	0,05	0,01	0,04	0,34	0,01	0,01	0,03	0,08
Max	0,68	0,95	0,59	5,22	0,34	0,93	1,15	0,95	1,05	0,87	0,88
Rsd(%)	55,29	32,67	55,90	116,79	95,02	53,66	34,05	56,71	42,05	51,45	56,74

Gjennomsnittlig løst konsentrasjon til totalkonsentrasjon forhold ved prøvepunkt P3b.

P3b.	Zn	Ca	Cd	Pb	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Gjennomsnitt	0,34	0,56	0,48	1,03	0,37	0,82	1,63	0,68	1,02	0,80	0,68
Min	0,10	0,33	0,06	0,36	0,01	0,04	0,34	0,01	0,01	0,03	0,08
Max	0,76	0,94	0,91	1,46	0,92	2,03	4,62	1,16	2,96	1,60	1,20
Rsd(%)	84,08	42,26	65,86	46,35	93,03	95,41	104,28	62,53	110,41	72,97	65,18

Gjennomsnittlig løst konsentrasjon til totalkonsentrasjon forhold ved prøvepunkt P4

P4	Zn	Ca	Cd	Pb	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Gjennomsnitt	0,18	1,00	0,70	3,70	0,62	1,11	1,13	0,93	1,68	0,93	0,80
Min	0,03	0,96	0,12	0,66	0,00	0,38	0,83	0,72	0,80	0,38	0,22
Max	0,51	1,09	1,85	12,10	1,49	1,72	2,09	1,00	3,44	1,45	1,24
Rsd(%)	96,73	4,07	89,85	104,06	69,00	31,63	32,09	8,73	49,33	29,61	36,25

A.5. DGT KONSENTRASJONER

Sink konsentrasjoner målt med DGT med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortykning og blank. Konsentrasjonene er regnet ut ved hjelp av ligning 7 og 9.

Zn		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	1	61,75	1,20	142,12	2,60	114,12	6,10	68,24	3,50		
	2	328,16	0,40	96,03	4,30						
31.10.2008	1	47,78	3,40	39,69	1,70	25,89	1,90	21,71	4,50	30,20	3,10
03.11.2008	1	132,54	3,00			102,13	2,50			110,08	5,40
	2	68,33	5,70	98,73	3,10			176,73	3,40		
04.11.2008	1	87,43	3,20	146,47	1,10	80,91	4,50	158,36	2,00	208,46	2,40
07.11.2009	1	176,60	2,10	233,51	1,50	135,39	0,30	424,73	3,80	186,39	2,80
25.03.2009	1	21,65	2,40							0,01	3,20
15.04.2009	1	7,59	2,00			13,16	1,80			27,38	0,60
Gjennomsnitt		103,54	2,60	126,09	2,38	78,60	2,85	169,95	3,44	93,75	2,92
Rsd (%)		95,9		51,8		62,6		91,8		94,5	

Kadmium konsentrasjoner målt med DGT med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortykning og blank. Konsentrasjonene er regnet ut ved hjelp av ligning 7 og 9.

Cd		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	1	0,08	33,57	0,25	7,33	5,35	3,13	0,06	23,04		
	2	14,23	0,80	0,10	13,15						
31.10.2008	1	0,10	20,60	1,66	3,79	0,02	52,80	0,00	45,34	0,00	92,20
03.11.2008	1	0,02	92,16			0,00	483,54			0,00	86,91
	2	0,00	169,58	0,13	18,26			0,00	1 220,69		
04.11.2008	1	0,04	57,49	0,01	192,60	0,02	106,49	0,05	54,92	0,08	27,50
07.11.2009	1	0,01	145,00	0,01	285,00	0,01	102,00	0,01	49,00	0,01	281,00
25.03.2009	1	0,03	19,10							0,00	15,20
15.04.2009	1	0,02	14,50			0,02	8,10			0,03	21,00
Gjennomsnitt		1,61	61,42	0,36	86,69	0,01	150,59	0,02	278,60	0,02	87,30
Rsd (%)		293,2		178,2		50,6		112,		160,3	

Bly konsentrasjoner målt med DGT med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortykning og blank. Konsentrasjonene er regnet ut ved hjelp av ligning 7 og 9.

Pb		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	1	0,85	5,50	0,72	7,28	2,18	3,42	0,78	6,69		
	2	1,69	2,91	0,95	5,19						
31.10.2008	1	1,49	1,70	0,50	7,35	0,39	3,00	0,12	20,14	0,34	6,74
03.11.2008	1	3,58	2,14			1,90	4,18			6,02	0,57
	2	2,66	1,56	2,54	2,15			3,08	0,94		
04.11.2008	1	1,53	1,40	1,13	2,35	1,35	3,41	1,70	2,50	1,87	1,51
07.11.2009	1	0,15	7,00	0,13	19,00	0,22	30,00	0,13	22,00	0,19	14,00
25.03.2009	1	1,10	1,40							0,00	0,90
15.04.2009	1	0,24	1,30			0,99	0,30			0,19	2,80
Gjennomsnitt		1,48	2,77	1,00	7,22	1,17	7,38	1,16	10,45	1,44	4,42
Rsd (%)		74,5		83,6		67,5		107,7		163,5	

Aluminium konsentrasjoner målt med DGT med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortykning og blank. Konsentrasjonene er regnet ut ved hjelp av ligning 7 og 9.

Al		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	1	86,58	41,01	19,50	7,86	48,32	2,05	26,90	4,07		
	2	103,51	1,29	102,01	92,18						
31.10.2008	1	56,40	0,70	12,42	4,32	63,16	1,30	23,89	4,35	9,85	5,31
03.11.2008	1	147,32	3,10			56,04	4,74			114,13	1,91
	2	124,47	0,75	77,32	2,38			344,75	1,65		
04.11.2008	1	57,01	11,05	22,76	7,83	111,75	5,00	103,04	4,32	41,31	4,73
07.11.2009	1	7,56	20,00	3,98	13,00	53,11	21,00	7,06	15,00	4,99	8,00
25.03.2009	1	101,23	2,70							0,08	2,50
15.04.2009	1	0,18	2,50			0,00	5,90			7,11	3,10
Gjennomsnitt		76,03	9,23	39,66	21,26	55,40	6,66	101,13	5,88	29,58	4,26
Rsd (%)		66,0		100,9		64,4		139,6		148,6	

Krom konsentrasjoner målt med DGT med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank. Konsentrasjonene er regnet ut ved hjelp av ligning 7 og 9.

Cr		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	1	0,85	17,84	0,66	19,61	1,01	29,25	1,48	9,38		
	2	2,55	5,75	0,73	14,34						
31.10.2008	1	0,64	6,00	0,00	23,38	1,01	10,90	0,00	41,05	0,46	46,32
03.11.2008	1	0,00	55,64			0,00	60,15			0,00	7 967,01
	2	0,50	29,27	3,27	7,86			0,02	918,45		
04.11.2008	1	0,00	123,56	0,70	24,34	0,00	54,02	5,57	6,54	2,79	6,29
07.11.2009	1	0,21	170,00	0,30	26,00	0,41	60,00	0,31	78,00	0,22	97,00
25.03.2009	1	3,63	1,40							0,00	3,90
15.04.2009	1	0,00	8,40			0,89	6,00			0,10	3,50
Gjennomsnitt		0,93	46,43	0,94	19,26	0,55	36,72	1,48	210,68	0,60	1 354,00
Min.		0,00	1,40	0,00	7,86	0,00	6,00	0,00	6,54	0,00	3,50
Max.		3,63	170,00	3,27	26,00	1,01	60,15	5,57	918,45	2,79	7 967,01
Std.		1,29	60,39	1,17	6,97	0,48	24,72	2,37	396,71	1,09	3 239,91
Rsd (%)		138,3		124,4		87,2		160,5		182,3	
Konfidensintervall 95%		0,91	42,70	1,05	6,23	0,43	22,11	2,37	396,71	0,97	2 897,86

Mangan konsentrasjoner målt med DGT med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank. Konsentrasjonene er regnet ut ved hjelp av ligning 7 og 9.

Mn		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	1	11,86	72,57	3,26	3,08	8,13	2,74	3,72	3,94		
	2	14,58	4,89	19,84	88,57						
31.10.2008	1	1,97	3,80	2,08	6,05	3,35	3,20	0,74	15,14	10,95	2,23
03.11.2008	1	15,07	5,35			2,04	5,83			37,67	1,27
	2	13,39	0,83	4,38	5,32			7,10	3,45		
04.11.2008	1	10,06	2,41	2,31	9,01	2,65	7,48	7,01	2,51	39,33	2,69
07.11.2009	1	0,52	50,00	0,28	116,00	1,16	60,00	1,01	13,00	3,27	19,00
25.03.2009	1	3,89	1,30							0,06	2,50
15.04.2009	1	10,86	1,60			8,31	1,20			16,97	2,00
Gjennomsnitt		9,13	15,86	5,36	38,00	4,27	13,41	3,91	7,61	18,04	4,95
Rsd (%)		60,9		134,8		73,5		79,1		93,8	

Jern konsentrasjoner målt med DGT med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortykning og blank. Konsentrasjonene er regnet ut ved hjelp av ligning 7 og 9.

Fe		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	1	46,65	38,53	13,45	13,25	16,92	25,21	16,26	16,81		
	2	57,76	2,81	40,75	69,19						
31.10.2008	1	57,21	9,20	6,59	43,93	18,48	17,70	6,63	19,18	11,84	9,35
03.11.2008	1	141,89	3,99			44,15	1,40			78,13	3,11
	2	111,32	2,01	26,96	4,41			123,76	4,10		
04.11.2008	1	44,55	22,30	10,41	11,12	30,09	3,75	58,92	1,37	24,70	11,60
07.11.2009	1	6,32	180,00	2,71	155,00	23,12	58,00	4,79	63,00	2,49	146,00
25.03.2009	1	36,21	1,70							0,03	0,90
15.04.2009	1	3,86	2,50			16,84	1,30			10,22	5,50
Gjennomsnitt		56,20	29,23	16,81	49,48	24,93	17,89	42,07	20,89	21,24	29,41
Rsd (%)		80,2		85,4		42,8		120,4		137,5	

Kobolt konsentrasjoner målt med DGT med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortykning og blank. Konsentrasjonene er regnet ut ved hjelp av ligning 7 og 9.

Co		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	1	0,41	16,16	0,22	26,81	0,39	10,56	0,13	77,48		
	2	1,01	4,68	0,82	9,84						
31.10.2008	1	0,22	14,50	0,08	17,57	0,08	11,20	0,00	147,48	0,02	68,41
03.11.2008	1	0,32	8,49			0,09	59,54			0,12	35,22
	2	0,31	11,20	0,23	12,90			0,25	20,45		
04.11.2008	1	0,34	12,32	0,09	24,78	0,10	30,60	0,32	12,84	0,18	11,72
07.11.2009	1	0,20	34,80	0,05	50,00	0,30	18,50	0,21	42,60	0,11	35,30
25.03.2009	1	0,20	7,60							0,00	1,20
15.04.2009	1	0,06	4,80			0,08	1,90			0,05	9,90
Gjennomsnitt		0,34	12,73	0,25	23,65	0,17	22,05	0,18	60,17	0,08	26,96
Rsd (%)		79,7		118,1		80,2		66,8		84,0	

Nikkel konsentrasjoner målt med DGT med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank. Konsentrasjonene er regnet ut ved hjelp av ligning 7 og 9.

Ni		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	1	1,08	37,82	3,99	28,91	29,43	4,02	0,25	151,36		
	2	63,55	1,90	3,20	18,48						
31.10.2008	1	2,22	4,60	6,73	10,01	2,04	11,80	0,63	58,76	0,93	48,59
03.11.2008	1	4,86	18,68			6,24	10,70			6,23	14,02
	2	3,94	10,91	12,77	5,15			5,38	8,27		
04.11.2008	1	3,54	8,73	15,43	2,24	3,17	12,66	23,75	3,43	21,72	5,97
07.11.2009	1	11,32	6,00	32,78	7,70	16,35	7,90	65,10	2,10	16,68	9,00
25.03.2009	1	1,36	5,80							0,00	4,60
15.04.2009	1	0,20	11,70			0,50	5,10			0,97	18,20
Gjennomsnitt		10,23	11,79	12,48	12,08	9,62	8,70	19,02	44,79	7,76	16,73
Rsd (%)		198,1		88,6		116,8		144,5		119,5	

Kobber konsentrasjoner målt med DGT med tilhørende relative standardavvik. Alle konsentrasjoner er korrigert for fortyning og blank. Konsentrasjonene er regnet ut ved hjelp av ligning 7 og 9.

Cu		P1		P2		P3a		P3b		P4	
		Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)	Kons. (µg/l)	Rsd (%)
24.10.2008	1	26,25	2,04	28,89	2,75	68,40	0,99	26,10	2,47		
	2	34,19	1,74	50,95	2,22						
31.10.2008	1	10,84	7,60	5,49	9,40	8,00	2,00	2,49	18,35	111,70	0,68
03.11.2008	1	21,20	5,84			25,28	2,14			29,00	1,53
	2	7,60	6,85	44,99	3,71			25,57	2,77		
04.11.2008	1	14,47	17,22	46,37	4,49	7,80	7,07	45,69	2,99	60,26	0,90
07.11.2009	1	12,09	75,00	19,39	29,00	12,97	8,00	20,86	39,00	13,28	56,00
25.03.2009	1	5,61	2,20							0,00	3,00
15.04.2009	1	1,20	4,80			2,93	1,70			2,01	2,20
Gjennomsnitt		14,83	13,70	32,68	8,60	20,90	3,65	24,14	13,12	36,04	10,72
Rsd (%)		71,2		54,8		117,2		63,8		119,9	

A.6. Utregning av DGT konsentrasjoner

Temperatur og oppsamlingstid for DGT prober i felt. Verdiene som brukes i regneeksempelet er markert med fet skrift.

Dato	Prøvepunkt	Oppsamlingstid (s)	Gjennomsnittstemperatur (°C)
24.10.2008	P1 a	15420	7
24.10.2008	P1 b	15000	7
24.10.2008	P2 a	14580	5,25
24.10.2008	P2 b	14460	5,25
24.10.2008	P3 a	14040	5,5
24.10.2008	P3 b	13860	5,5
31.10.2008	P1	18840	2,5
31.10.2008	P2	18780	0,5
31.10.2008	P3a	18540	5
31.10.2008	P3b	18420	3,5
31.10.2008	P4	18540	3
03.11.2008	P1a	16560	4,5
03.11.2008	P1b	16320	4,5
03.11.2008	P2	16020	2,5
03.11.2008	P3a	16140	5,5
03.11.2008	P3b	16380	5,5
03.11.2008	P4	15960	3
04.11.2008	P1	19860	4,75
04.11.2008	P2	18480	2,25
04.11.2008	P3a	16200	5,5
04.11.2008	P3b	15600	3,5
04.11.2008	P4	14877	3,5
07.11.4008	P1	12960	3,5
07.11.4208	P2	12780	1,25
07.11.4408	P3a	12480	5
07.11.4608	P3b	12360	0,5
07.11.2008	P4	12840	3,5
25.03.2009	P1	88620	0,5
25.03.2009	P4	89340	1
15.04.2009	P1	83820	1,5
15.04.2009	P3A	81120	1,75
15.04.2009	P4	84180	1,5

Diffusjonskoeffisienter (hentet fra DGT Research Ltd). Verdien som benyttes i regneeksemplet er understreket.

Table 2. Diffusion coefficients of metal ions in the DGT gel (15% acrylamide & 0.3% cross-linker) at different temperatures from 1 to 35°C

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

Eksempelutregning av DGT konsentrasjon.

Viser utregning av Zn konsentrasjonen i P3a den 31.10.2008.

Oppsamlingstid (t) = 18540 s

Diffusjonskoeffesient (D) for Zn ved 5°C = $3,28 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

Elueringsfaktor (f_e) = 0,8

Sink konsentrasjon fra ICP-MS analyse (C_e) = 31,26 $\mu\text{g/l}$ (korrigert for fortynning og blank)

Tykkelse diffusjonsgel + filter (Δg) = 0,08 cm + 0,013 cm = 0,093 cm

Areal av DGT vindu (A) = 3,14 cm^2

Gelvolum (V_g) = 0,00016 l

Elueringsvolum (V_e) = 0,0012 l

$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e}$$

$$M = \frac{31,26 \mu\text{g/l} \times (0,00016\text{l} + 0,0012\text{l})}{0,8} \approx 53,14 \times 10^{-3} \mu\text{g}$$

$$C = \frac{M \Delta g}{DA t}$$

$$C = \frac{53,14 \times 10^{-3} \mu\text{g} \times 0,093\text{cm}}{3,28 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s} \times 3,14\text{cm}^2 \times 18540\text{s}} \times \frac{1000\text{cm}^3}{1\text{l}}$$

$$C \approx 25,88 \mu\text{g/l}$$

A.7. Statistikk.

DGT prestasjonstest.

Tabellen viser resultatene oppnådd i DGT prestasjonstest. Resultatene med og uten bruk av magnetrører er sortert i hver sin kolonne.

Forhold DGT / vannprøve	
God konveksjon	Stillestående
0,88	0,46
1,09	0,47
0,97	
1,16	
1,18	
1,08	
1,10	

ANOVA (Single factor, signifikansnivå 0,05) analyse ble utført med statistikkfunksjonen i excel for å teste om resultatene oppnådd med og uten magnetrører (konveksjon) er signifikant forskjellig. Resultatene av ANOVA analysen er presentert under.

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
Konveksjon	7	7,466237	1,066605	0,011602
Stillestående	2	0,931081	0,465541	3,9E-06

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,5619888	1	0,561989	56,51123	0,000135	5,59146
Within Groups	0,0696131	7	0,009945			
Total	0,6316019	8				

Da $F > F_{crit}$ (og P verdien er lav) er det en signifikant forskjell på DGT effektiviteten i løsninger med god konveksjon og stillestående løsninger.

For resultatene hvor god konveksjon ble sikret med magnetrører ble det utført en one sample t test (signifikansnivå 0,05) for å sjekke om resultatene er signifikant forskjellig fra de forventede verdien (1). Dette ble gjort ved å teste hypotesen H_0 : det sanne gjennomsnittet =1, mot H_1 : Det sanne gjennomsnittet \neq 1.

Testen er gjengitt under.

Forhold DGT / vannprøve	
Dato	God konveksjon
23.10.2008	0,88
31.10.2008	1,09
31.10.2008	0,97
07.11.2008	1,16
07.11.2008	1,18
15.04.2009	1,08
15.04.2009	1,10
gjennomsnitt	1,07
std	0,11
antall målinger	7,00

$$\text{Test statistikk: } t = \frac{\bar{y} - \mu_0}{s / \sqrt{n}} = \frac{1,07 - 1}{0,11 / \sqrt{7}} \approx 1,68$$

$$\text{Kritisk verdi: } t_{\text{kritisk}} = 2,45$$

Da $t < t_{\text{kritisk}}$ kan ikke nullhypotesen forkastes. Resultatene er med andre ord ikke signifikant forskjellige fra den forventede verdien, og spredningen om den forventede verdien må antas å være resultatet av tilfeldige feil.

PH avhengighet.

Tabellen viser resultatene fra pH avhengighetseksperimentet.

	Forhold DGT / vannprøve		
	HNO3	HCl	H2SO4
7	1,08	1,08	1,08
7	1,20	1,20	1,20
6	1,04	1,28	1,11
6	1,08	1,31	1,07
5	1,15	1,30	1,25
5	1,02	1,37	1,06
4	1,20	0,91	1,21
4	1,20	1,03	1,33
3	1,21	1,11	0,97
3	1,17	1,00	0,96
2	0,15	0,18	0,37
2	0,16	0,27	0,17

ANOVA (Two factor with replication, signifikansnivå 0,05) analyse ble utført med statistikkfunksjonen i excel for å teste pH verdi og valg av syre har betydning for bindingen av kadmium til chelexgelen. Resultatene av ANOVA analysen er presentert under

Anova: Two-Factor With Replication

SUMMARY	HNO3	HCl	H2SO4	Total	
<hr/>					
	7				
Count		2	2	2	6
Sum	2,281092	2,281092	2,281092	6,843277	
Average	1,140546	1,140546	1,140546	1,140546	
Variance	0,007552	0,007552	0,007552	0,004531	
<hr/>					
	6				
Count		2	2	2	6
Sum	2,124707	2,580971	2,178675	6,884353	
Average	1,062353	1,290486	1,089338	1,147392	
Variance	0,000778	0,00046	0,000731	0,012825	
<hr/>					
	5				
Count		2	2	2	6
Sum	2,173331	2,668392	2,309107	7,150831	
Average	1,086666	1,334196	1,154554	1,191805	
Variance	0,009299	0,002057	0,017966	0,018951	

4				
Count	2	2	2	6
Sum	2,39674	1,943208	2,537037	6,876985
Average	1,19837	0,971604	1,268518	1,146164
Variance	1,8E-05	0,007851	0,007447	0,02233

3				
Count	2	2	2	6
Sum	2,377689	2,108671	1,926608	6,412969
Average	1,188844	1,054336	0,963304	1,068828
Variance	0,000871	0,005746	7,77E-05	0,011639

2				
Count	2	2	2	6
Sum	0,302409	0,459142	0,533667	1,295219
Average	0,151205	0,229571	0,266834	0,21587
Variance	3,35E-05	0,004062	0,020062	0,007618

Total				
Count	12	12	12	
Sum	11,65597	12,04148	11,76619	
Average	0,971331	1,003456	0,980516	
Variance	0,151084	0,150352	0,124953	

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Sample	4,307378	5	0,861476	154,8873	3,85E-14	2,77285
Columns	0,006571	2	0,003285	0,590694	0,564329	3,554561
Interaction	0,282785	10	0,028279	5,084284	0,001404	2,411703
Within	0,100115	18	0,005562			
Total	4,69685	35				

Sample er her det samme som rad (pH verdi). Da $F > F_{crit}$ (og P verdien er lav) har pH verdien en signifikant betydning for bindingen av kadmium til chelek gelen.

For columns (valg av syre) er $F < F_{crit}$. Dette betyr at valg av syre ikke har noen signifikant betydning for bindingen av kadmium til chelex gelen.

Resultatene fra testen viser at det er stor forskjell på bindingen av kadmium til chelex gelen ved pH 2 og de andre pH verdiene. Resultatene for pH 3 ser ut til å være forholdsvis lik de oppnådd ved høyere pH verdier. Tidligere forsøk tyder derimot resultatene på at

kadmiumbindingskapasiteten til chelexgelen også er lavere ved pH 3. Av denne grunn ble den samme ANOVA analysen gjentatt uten resultatene oppnådd ved pH 2. Resultatet av ANAVA analysen er presentert under.

SUMMARY	HNO3	HCl	H2SO4	Total
7				
Count	2	2	2	6
Sum	2,281092	2,281092	2,281092	6,843277
Average	1,140546	1,140546	1,140546	1,140546
Variance	0,007552	0,007552	0,007552	0,004531

6				
Count	2	2	2	6
Sum	2,124707	2,580971	2,178675	6,884353
Average	1,062353	1,290486	1,089338	1,147392
Variance	0,000778	0,00046	0,000731	0,012825

5				
Count	2	2	2	6
Sum	2,173331	2,668392	2,309107	7,150831
Average	1,086666	1,334196	1,154554	1,191805
Variance	0,009299	0,002057	0,017966	0,018951

4				
Count	2	2	2	6
Sum	2,39674	1,943208	2,537037	6,876985
Average	1,19837	0,971604	1,268518	1,146164
Variance	1,8E-05	0,007851	0,007447	0,02233

3				
Count	2	2	2	6
Sum	2,377689	2,108671	1,926608	6,412969
Average	1,188844	1,054336	0,963304	1,068828
Variance	0,000871	0,005746	7,77E-05	0,011639

<i>Total</i>				
Count	10	10	10	
Sum	11,35356	11,58234	11,23252	
Average	1,135356	1,158234	1,123252	
Variance	0,005293	0,023605	0,014667	

ANOVA

<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Sample	0,04702	4	0,011755	2,321355	0,10424	3,055568
Columns	0,006312	2	0,003156	0,623244	0,549526	3,682317
Interaction	0,269111	8	0,033639	6,642994	0,000871	2,640796
Within	0,075957	15	0,005064			
Total	0,3984	29				

Her er $F < F_{crit}$ i begge tilfellene, og det må konkluderes med at verken pH verdi eller valg av syre har noen signifikant betydning på kadmiumbindingen i pH intervallet 3 til 7.