

# Uttesting av stabiliteten til DGT-prøvetakere for metallbestemmelse

**Kristine Børset**

Lektorutdanning med master i realfag

Innlevert: mai 2014

Hovedveileder: Øyvind Mikkelsen, IKJ

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet  
Institutt for kjemi



# Forord

Da går mine fem år i Trondheim på Lektorutdanningen i Realfag mot slutten, og disse årene som student har vært veldig lærerike og til tider strevsomme. Samtidig har man som student frihet til å disponere tiden og dagene selv. I løpet av disse årene har jeg blitt kjent med mange nye og trivelige folk som har gjort bylivet til en positiv opplevelse for meg.

Det siste halvåret med masterskriving har vært et annerledes og spennende semester. Samtidig har det for meg vært utfordrende å drive selvstudie et helt semester, da det krever mye planlegging, og at man som person er selvdisiplinert. Dette har ofte ført til en del frustrasjon og noen ineffektive dager for min del, men heldigvis blir master levert innen tidsfristen. Jeg vil gi en **STOR** takk til min veileder Øyvind Mikkelsen for god veiledning og hjelp i forbindelse med masterskrivingen og laboratorie- og feltarbeidet. Kunne ikke hatt en bedre veileder som passet meg bedre. I forbindelse med ICP-MS-analysene vil jeg takke Syverin Lierhagen. Vil også rette en stor takk til Gunnar Svare for at du har funnet fram mye av utstyret til laboratoriearbeidet når det manglet på laben.

Vil også takke verdens beste søster og venninne for at du alltid stiller opp for meg. Hadde nok ikke klart meg gjennom disse fem årene på lektorutdanningen uten deg. Dine tips, kunnskaper og din veiledning har vært til stor hjelp. Du æ gulle go'. Super gla i d <3

Ellers vil jeg takke familie og venner for at dere er der for meg. Dere er gull verdt. Spesielt takk til mamma og pappa som alltid har hatt stor tro på meg, og May som har vært min gode samarbeidspartner i løpet av disse fem årene som student.

# Sammendrag

DGT (Diffusion Gradients in Thin films), som er passive prøvetakere, blir i dag mye brukt for å undersøke forekomsten av metaller i ulike vannmiljøer. DGT-enhetene ligger i vannet i en tidsperiode hvor metaller blir akkumulert ved at de bindes til en absorbent, i dette tilfellet en Chelex. Opptaket blir styrt av konsentrasjonsgradienter mellom vannet og absorbenten. Ved endt eksponeringstid tas prøvetakerne opp og den akkumulerte metallmengden i Chelexen blir på laboratoriet eluert i syre, som videre blir analysert, ofte ved å benytte ICP-MS. Resultatene fra analysene gir et bilde av gjennomsnittskonsentrasjonen i vannet over den aktuelle prøvetakingstiden. Selv om DGT har blitt svært populær, er det lite forskning knyttet til deres stabilitet og samlekapasitet over tid i ulike vannløsninger. I tillegg er det behov for å studere og vurdere kontaminering ved preparering og bruk. I denne masteroppgaven blir nettopp disse aspektene ved DGT-prøvetakere undersøkt.

I den forbindelse har det blitt gjennomført forsøk på laboratoriet hvor effekten av ionestyrke på den totale akkumuleringen ble undersøkt ved å benytte natriumnitratløsninger ( $\text{NaNO}_3$ ) med ulike konsentrasjoner, der hvor alle inneholdt samme konsentrasjon av metallene Cd, Cu, Pb og Zn. Det er også gjort laboratorieforsøk hvor DGT-prøvetakere blir plassert i samme løsning, hvor de ble tatt opp fra løsningen ved ulike tidspunkt. Ut fra dette kunne betydningen av eksponeringstiden prøvetakerne stod i løsning undersøkes. I tillegg er det gjort feltarbeid ute i Nidelva hvor DGT-prøvetakere ble tatt opp ved ulike tidspunkt. Konsentrasjonene funnet ved bruk av DGT er gjennomgående sammenlignet mot manuelt innsamlede og filtrerte prøver. Feltarbeidet ble gjennomført høsten 2013. Innholdet i de manuelle prøvene og DGT ble analysert ved bruk av ICP-MS.

Resultatene fra forsøkene kan tyde på at den akkumulerte mengden i Chelexen er større per tid i ionefattig vann kontra ionerikt vann. Samtidig er opptaket for de fleste metallene (Cd, Cu og Zn) mest stabilt i de mest ionerike vannløsningene da det vil forekomme en økning av diffusjonskoeffisientene i svært fortynnede vannløsninger.

Ved bruk av DGT-prøvetakere kan det se ut til at kontaminering ved preparering og bruk av enhetene er et problem, og at dette vil ha størst betydning ved kortere prøvetakingsperioder. Dette vil, i tillegg til flere andre faktorer, kunne føre til en overestimering av metallkonsentrasjoner. Ut fra analyseresultatene kan det se ut til at DGT-prøvetakerne

muligens blir påvirket av biofilmdannelse i naturlig vann etter 4-7 dager, da det i denne tidsperioden ble observert en nedgang i akkumulert mengde per tid for de fleste metallene. Tilsvarende nedgang ble også observert på laboratoriet etter åtte dager for Cd, Cu og Pb, men i dette tilfellet vil dannelse av biofilm være mindre sannsynlig.

# Summary

DGT (Diffusion Gradients in Thin films), which are passive samplers, are currently widely used to investigate the occurrence of metals in different water environments. DGT units are placed in the water for a time period in which metals are accumulated by being tied to an absorbent, in this case a Chelex. The uptake is controlled by concentration gradients between the water and the absorbent. At the end of the exposure time the samplers are taken up from the water, and the accumulated metals in the Chelex will in the laboratory be eluted in acid, which is further analyzed, often using ICP-MS. The results of the analysis provide a picture of the average concentration in the water at the actual sampling time. Although DGT has become very popular, there is not much research on their stability and the collecting capacity over time in various aqueous solutions. In addition, there is a need to study and evaluate contamination during the preparation and use. In this master thesis, these aspects of DGT samplers are investigated.

In this thesis it has been carried out experiments in the laboratory where the effect of ionic strength on diffusion was studied by using sodium nitrate solutions ( $\text{NaNO}_3$ ) with different concentrations, where all contained the same concentration of the metals Cd, Cu, Pb and Zn. It has also been performed laboratory experiment where DGT samplers are placed in the same solution, where the DGT samplers were taken up from the solution at different times. Based on this, the importance of the time the samplers were in the solution could be investigated. Whenever triplicate DGT units were taken up from the water, manual samplers were also taken, which were filtered and collected in a traditional manner, and these were compared with the DGT measurements for the relevant times. In addition, fieldwork in the river Nidelva was carried, where DGT samplers were recorded at different time points and compared with manual samplers in the same time period. Fieldwork was conducted during autumn 2013. The contents of the manual samples and DGT were analyzed using ICP –MS.

The results from the experiments show that diffusion is greater in water with low ionic strength in contrast to water with high ionic strength. For most metals (Cd, Cu and Zn) the uptake is most stable in the water solutions with highest ionic strength, as there will be an increase of diffusion coefficients in very dilute aqueous solutions.

Contaminations during the preparation and use of DGT samplers seem to be a problem, and that this will have the greatest impact at shorter sampling periods. This will, in addition to several other factors, lead to an overestimation of metal concentrations. Based on the analysis results, it may appear that the DGT samplers possibly are being affected by biofilm formation in natural water after 4-7 days, since it occurs a decrease in the cumulative amount of most metals in this time period. Similarly decrease was also observed in the laboratory after eight days for Cd, Cu and Pb, but in this case the biofilm formation will be less likely.





# Forkortelser

DGT	Diffusjonsgradienter i tynnfilm
DBL	Diffusjonskontrollert grenselag (Diffusive boundary layer)
SPMD	Halvgjennomtrengelig membranenheter (Semipermeable membrane devices)
POCIS	Polar organisk kjemisk integrert prøvetaker (Polar organic chemical integrative sampler)
ICP	Induktivt koblet plasma
MS	Massespektrometri
ICP-MS	Induktivt koblet plasma massespektrometri
FAA	Flamme atomabsorpsjon
HR-ICP-MS	Høyopløselig induktivt koblet plasma massespektrometri
MQ	Milli-Q (brukt om rensset vann)
LAF	Laminair air flow (brukt om renluftsbenk)

# INNHOOLD

<b>FORORD</b>	<b>I</b>
<b>SAMMENDRAG</b>	<b>II</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>IV</b>
<b>FORKORTELSER</b>	<b>VII</b>
<b>1. INNLEDNING</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORI</b>	<b>3</b>
<b>2.1 PRØVETAKING I VANN</b>	<b>3</b>
2.1.1 NORSK STANDARD FOR PRØVETAKING FRA ELVER OG BEKKER	7
<b>2.2 PASSIVE PRØVETAKERE</b>	<b>8</b>
<b>2.3 GENERELT OM DGT</b>	<b>12</b>
2.3.1 HVA AKKUMULERES I DGT	17
<b>2.4 BRUKSOMRÅDER FOR DGT</b>	<b>20</b>
<b>2.5 PARAMETRE I VANN SOM HAR BETYDNING FOR DGT-PRØVETAKERE</b>	<b>20</b>
2.5.1 TEMPERATUR	20
2.5.2 PH	21
2.5.3 IONESTYRKE	22
<b>2.6 MULIGE FEILKILDER VED BRUK AV DGT</b>	<b>23</b>
2.6.1 NEGLISJERING AV DBL	23
2.6.2 DANNELSE AV BIOFILM	23
2.6.3 FEIL I ANTAGELSER KNYTTET TIL UTSTYR OG TEORETISKE KONSTANTER	24
2.6.6 GJENBRUK	25
<b>3. ANALYTISKE METODER OG STATISTISK ANALYSE</b>	<b>27</b>
<b>3.1 ICP-MS</b>	<b>27</b>
3.1.1 PRINSIPPENE FOR ICP-MS	27
3.1.2 MULIGE FEILKILDER VED ICP-MS	29
<b>3.2 STATISTISK ANALYSE</b>	<b>30</b>
<b>4. METODE</b>	<b>33</b>
<b>4.1 DGT-PREPARERING</b>	<b>33</b>
<b>4.2 EKSPERIMENTER PÅ LABORATORIET</b>	<b>35</b>
4.2.1 TEST AV PREISJONEN TIL DGT-PRØVETAKERNE	35
4.2.2 BETYDNING AV IONESTYRKE PÅ DEN TOTALE AKKUMULERINGEN	36
4.2.3 BETYDNING AV EKSPONERINGSTIDEN I KJENT LØSNING PÅ DGT-PRØVETAKERNE	37

<b>4.3 FELTARBEID</b>	<b>38</b>
4.3.1 PRØVETAKINGSOMRÅDE	40
<b>4.4 PREPARERING AV DGT TIL ICP-MS-ANALYSE</b>	<b>40</b>
<b>4.5 KVALITETSKONTROLL</b>	<b>41</b>
4.5.1 KVALITETSKONTROLL AV ICP-MS	41
4.5.2 KVALITETSKONTROLL KNYTTET TIL LABORATORIEFORSØK OG FELTARBEID	41
<b>5. RESULTATER/DISKUSJON</b>	<b>42</b>
<hr/>	
<b>5.1 TEST AV PREISISJONEN TIL DGT-PRØVETAKERNE I KJENT LØSNING</b>	<b>43</b>
<b>5.2 EFFEKTEN AV IONESTYRKE PÅ DEN TOTALE AKKUMULERINGEN</b>	<b>44</b>
<b>5.3 BETYDNING AV EKSPONERINGSTIDEN I KJENT LØSNING PÅ DGT-PRØVETAKERNE</b>	<b>48</b>
<b>5.4 PRØVETAKING I NIDELVA</b>	<b>54</b>
5.4.1 VALG AV PRØVETAKINGSOMRÅDE	54
5.4.2 FELTOBSERVASJONER	54
5.4.3 RESULTATER FRA ANALYSE	55
5.4.4 ANALYSERESULTATENE I LYS AV FELTOBSERVASJONER	64
<b>6. KONKLUSJON</b>	<b>66</b>
<hr/>	
<b>6.1 FORSLAG TIL VIDERE ARBEID</b>	<b>67</b>
<b>7. LITTERATURLISTE</b>	<b>68</b>
<hr/>	
<b>VEDLEGG</b>	<b>I</b>
<hr/>	
<b>VEDLEGG 1: DIFFUSJONSKOEFFISIENTER FOR METALLIONER I DGT GEL VED FORSKJELLIGE TEMPERATURER FRA 1 TIL 35 °C.</b>	<b>I</b>
<b>VEDLEGG 2: RÅDATA FRA ANALYSE AV METALLENE Cd, Pb, Ni, Cu OG Zn</b>	<b>II</b>
<b>VEDLEGG 3: RÅDATA FRA ANALYSE AV METALLENE Al, Mn, Fe, Cr OG Co</b>	<b>V</b>
<b>VEDLEGG 4: RÅDATA (EKSPONERINGSTID, FORTYNNINGSFAKTOR OG PRØVEVOLUM)</b>	<b>VII</b>
<b>VEDLEGG 5: OVERSIKT OVER DE ULIKE PRØVENUMRENE</b>	<b>IX</b>
<b>VEDLEGG 6: ANALYSERESULTATER FRA LABORATORIEFORSØK HVOR IONESTYRKE BLE UNDERSØKT</b>	<b>X</b>
<b>VEDLEGG 7: ANALYSERESULTATER FRA LABORATORIEFORSØK HVOR BETYDNINGEN AV EKSPONERINGSTID BLE UNDERSØKT</b>	<b>XV</b>
<b>VEDLEGG 8: ANALYSERESULTATER FRA PRØVETAKING I NIDELVA</b>	<b>XXIII</b>
<b>VEDLEGG 9: VERDIER AV T<sub>CRIT</sub> FOR ULIKE NIVÅER AV SANNSYNLIGHET.</b>	<b>XXXIII</b>
<b>VEDLEGG 10: T-TEST FOR MULIGE OUTLIERS FRA LABORATORIEFORSØK HVOR EKSPONERINGSTIDEN BLE UNDERSØKT</b>	<b>XXXIV</b>
<b>VEDLEGG 11: T-TEST FOR MULIGE OUTLIERS FRA PRØVETAKING I NIDELVA</b>	<b>XXXVII</b>
<b>VEDLEGG 12: RESULTATER FRA PARET T-TEST FRA LABORATORIEFORSØK HVOR EKSPONERINGSTIDEN BLE UNDERSØKT</b>	<b>XL</b>
<b>VEDLEGG 13: RESULTATER FRA PARET T-TEST FRA PRØVETAKING I NIDELVA</b>	<b>XLII</b>
<b>VEDLEGG 14: RISIKOVURDERING</b>	<b>XLV</b>



# 1. Innledning

Passive prøvetakere, som DGT (Diffusion Gradients in thin films), blir i dag mye brukt for å undersøke forekomsten av blant annet metaller, både i vann, sedimenter og jord. DGT er prober som blir plassert i den aktuelle matriksen man er interessert i å undersøke for å fange opp kjemiske forbindelser. Opptaket blir styrt av konsentrasjonsgradienter mellom utsiden av en membran og absorbenten på innsiden. Ved endt eksponeringstid tas prøvetakeren opp og innholdet i absorbenten analyseres for de ønskede forbindelsene, ofte ved å benytte ICP-MS. Resultatene fra analysene gir et bilde av gjennomsnittskonsentrasjonen i matriksen som prøvetakeren har blitt utplassert i (Zhang & Davison, 1995).

I vann forekommer metaller både som frie metallioner, metaller bundet i uorganiske og organiske komplekser, kolloider og på/i partikler. DGT-prøvetakerne fanger opp de labile metallionene, altså frie ioner og metaller i ulike komplekser, noe som gjør at metoden er spesielt egnet til å forutsi de biologiske effektene av metallene, da det som oftest er de labile formene som er mest reaktive og dermed gir størst biologisk effekt. Det spesielle med DGT-prøvetakere er at man kan velge mellom flere typer membraner og absorbenter, avhengig av hva slags ioner man vil slippe gjennom. Ved metallbestemmelse blir Chelex gel benyttet som absorbent (DGT research LTD.).

DGT-enheter ligger i vann over en tidsperiode hvor metaller blir akkumulert ved at de bindes til en Chelex. Etter en bestemt tid tas de opp av vannet, før metallene ekstraheres fra Chelex på laboratoriet ved å legge Chelexen i syre. De ekstraherte metallene blir deretter analysert. DGT-prøvetakere har de siste årene blitt svært populære, og de tas stadig mer og mer i bruk. Imidlertid er det flere aspekter ved disse passive prøvetakerne som fortsatt ikke er særlig godt belyst, for eksempel er det behov for å undersøke stabiliteten og «samlekapasiteten» over tid i forskjellige vannløsninger (blant annet ionefattig kontra ionerikt vann). I tillegg er det nødvendig å studere og vurdere kontaminering ved preparering og bruk. Dette har blitt grunnlaget for denne oppgaven, der det gjennom laboratoriearbeid og feltarbeid har blitt skaffet informasjon om stabilitet og samlekapasitet til DGT-prøvetakerne ved bruk av Chelex. I tillegg har forskjell i gjennomsnittskonsentrasjon mellom DGT-prøvetakere som får stå i vann over en lengre tidsperiode og gjennomsnittskonsentrasjon av manuelle prøver som blir filtrert og innhentet på tradisjonelt vis, blitt sammenlignet og studert. Nidelva har blitt benyttet som prøvetakingsområde for feltarbeidet.

I denne oppgaven vil det først bli presentert relevant teori knyttet til passive prøvetakere og DGT, deretter blir forsøk utført på laboratoriet og ute i felt beskrevet. Analysemetoden ICP-MS vil også bli beskrevet, i tillegg til statistisk verktøy som er benyttet i oppgaven. Til slutt vil resultatene fra analysen bli presentert og diskutert opp mot teorien som er presentert.

## 2. Teori

Teoridelen er delt inn i følgende underkapitler; Prøvetaking i vann, passive prøvetakere, generelt om DGT (Diffusion Gradients in Thin films), bruksområder for DGT, parametre i vann som har betydning for DGT-prøvetakerne, og mulige feilkilder knyttet til DGT. I tilknytning til prøvetaking i vann vil norsk standard for prøvetaking i elver og bekker bli beskrevet. De utvalgte parameterne i vannet som har betydning for DGT-prøvetakerne er temperatur, pH og ionestyrke, og feilkildene som det er valgt å fokusere på i forbindelse med DGT er neglisjering av tykkelsen av DBL (diffusjonskontrollert grenselag), dannelse av biofilm, feil i antagelser knyttet til utstyr og teoretiske konstanter, og feil i forbindelse ved gjenbruk av DGT-prøvetakere.

### 2.1 Prøvetaking i vann

Det finnes ulike prøvetakingsstrategier, og hvilken strategi som er mest egnet avhenger av hva som er hensikten med prøvetakingen. I mange tilfeller er målet med en prøvetaking å få kunnskap om utbredelsen til en forurensning, blant annet å få en oversikt over hvilke konsentrasjoner forurensningskomponentene opptrer i. I den forbindelse er det behov for å ta et visst antall prøver i det området som skal undersøkes slik at man kan få resultater som sier noe både om gradienter av forurensningen og konsentrasjonsvariasjoner. Ut i fra målingene er det mulig å foreta en vurdering i hvilken grad forurensningen i området utgjør for helse og miljø (Johnsen et al., 2008).

Prøvetaking i vann byr på mange utfordringer, da dette økosystemet er svært variabelt, både romlig og tidsmessig. Dette medfører at man må ta hensyn både til når og hvor prøvetakingen skal skje for å få et mest mulig representativt grunnlag for hva man vil undersøke. Den romlige variasjonen i vann er relativt stor når det gjelder miljøforurensning. I den forbindelse må ofte strømmingene i vannet vurderes. De utvalgte plassene for innsamling av prøver må være relatert til forventede forurensningskilder, og i forskjellige avstander i forhold til antatt utslippspunkt. En detaljert beskrivelse av de eksakte målepunktene er en forutsetning for å utforme en tilstrekkelig prøvetakingsplan (Mortimer, Müller, & Liess, 2007).

Det tidsmessige mønsteret er av stor betydning dersom miljøet som skal undersøkes viser endringer over tid, noe som ofte forekommer i vann. Tidsplanen for prøvetaking avhenger i

hovedsak av de forventede tidsmessige endringer i miljøet. En enkelt prøve tatt på ett tidspunkt gir bare et øyeblikksbilde av situasjonen, og påliteligheten av resultatet til en slik prøve er normalt lav og er helt avhengig av bakgrunnsdata. Fordelen med en slik prøve er at utstyret som trengs ofte er enkelt og rimelig. For å fastslå for eksempel vannkvalitet må et relativt stort antall prøver tas fra et gitt sted i et gitt tidsintervall, eventuelt kan man bruke prøvetakere som måler gjennomsnittskonsentrasjoner over en tidsperiode (Namieśnik, Zabiegała, Kot-Wasik, Partyka, & Wasik, 2005). I den forbindelse skiller Mortimer et al. (2007) mellom manuell prøvetaking, automatisk prøvetaking og ekstraksjonsteknikker som kan benyttes for eksempel ved bestemmelse av vannkvalitet over tid.

Hvilken prøvetakingsmetode som er mest egnet varierer, avhengig av hva man ønsker å studere, og hva slags økosystem som er involvert. Det er ofte en rekke fysiske, kjemiske og biologiske prosesser som må vurderes da disse kan påvirke vannkvaliteten og de romlige og tidsmessige variasjonene (Mortimer et al., 2007). For eksempel vil nedbør og smelting påvirke blant annet strømmer i elver, og nedbryting av kjemikalier avhenger ofte av værforhold, som temperatur, UV-stråling og mikrobiell aktivitet (Vermeirssen, Körner, Schönenberger, Suter, & Burkhardt-Holm, 2005).

Manuell prøvetaking innebærer at man tar ut en vannprøve direkte fra prøvemediet i felt, og at denne vannprøven blir preparert på laboratoriet før analyse. For å kartlegge vannkvalitet over tid må mange manuelle prøver tas, og i den forbindelse er det ofte hensiktsmessig at prøvetakingsfrekvensen velges ut fra det forventede mønsteret av variasjon i miljøet. For eksempel er kontinuerlig prøvetaking nyttig dersom en skal oppdage avvik i konsentrasjoner i forbindelse med vannkvalitet, mens når det er nødvendig å kvantifisere effekten av en forurensning, kan diskontinuerlig prøvetaking være nødvendig (Mortimer et al., 2007). De manuelle prøvene kan filtreres, avhengig av hvilke specier man er interessert i å studere. Ved ufiltrerte prøver blir løst- og partikkelfasen analysert, mens for filtrerte prøver vil bare den løste fasen bli analysert (Vannportalen, 2010). Manuell prøvetaking for å kartlegge vannkvalitet over tid er en tungvint metode, da det krever at man tar prøver ofte, i tillegg kan man overse avvik i maksimal konsentrasjon, da vannet er et økosystem som er i rask forandring (Namieśnik et al., 2005). Automatisk prøvetaking kan da være en alternativ metode.



Automatisk prøvetaking kan benyttes ved å finne gjennomsnittskonsentrasjon av specier i vann over en tidsperiode ved at et apparat automatisk tar ut vannprøver med en konstant tidsfrekvens. I tillegg kan man benytte denne metode dersom hensikten er å oppdage uforutsette avvik i konsentrasjoner av specier. I den forbindelse er det nødvendig med en trigger, en variabel som er enkel å måle og som angir den optimale prøvetakingstiden. Eksempler på slike triggere er for eksempel vannivå, konduktivitet, turbiditet og temperatur. (Mortimer et al., 2007).

Automatiske prøvetakingssystemer består av en prøvetakingsenhet og en kontrollenhet som automatisk styrer tidspunktet for innsamling av prøvene og huser antallet av prøvebeholdere (Gilles & Schmitt, 1985; Mawhirt, Cantatore, DiFlora, McCandless, & Trieb, 1989; Mortimer et al., 2007). Kontrollenheten har vanligvis evnen til å variere en rekke faktorer som for eksempel antall prøver i en gitt tidsperiode og lengden av prøvetakingsperioden. Noen kan også basere prøvetakingen på for eksempel strømhastigheten av vannet og konduktiviteten til vannet. I den forbindelse må apparatet være utstyrt med instrumenter som kan måle disse egenskapene (Mortimer et al., 2007). Et automatisk prøvetakingssystem kan være utstyrt med et instrument som kan analysere prøvene direkte i felt, og et slik system er forsynt med en egnet innretning for å kunne fortynne og blande prøven mellom prøvetakingen og analysen (Gilles & Schmitt, 1985). Eksempler på analysemetoder som blir brukt direkte ute i felt er elektrokjemiske og spektrofotometriske deteksjoner (Bond & Wallace, 1983).

For metaller finnes det lite tilgjengelig utstyr for automatisk prøvetaking og analyse i forhold til enklere parametre som pH, ledningsevne og temperatur. Ofte er automatiske prøvetakingssystemer ikke sensitive nok sammenlignet med for eksempel ICP-MS, men systemer basert på voltammetri har vist seg å være forholdsvis bra for bestemmelse av metaller, med en deteksjonsgrense i området 0,5-1 µg/L for mange metaller. I tillegg er slike systemer rimelige, raske og enkle å implementere i forhold til mange andre analytiske teknikker (Mikkelsen, Skogvold, & Schrøder, 2005). Automatiske voltammetriske systemer ble introdusert i løpet av 1970 årene i forbindelse med miljøovervåking, og i løpet av de siste årene har det vært en betydelig økning i satsingen på elektroniske målinger og miljøovervåking hvor man har mulighet for kontinuerlig overvåking av spormetaller og miljøgifter i felt (Mikkelsen et al., 2007). Voltammetri innebærer en elektrisk krets hvor man måler strømmen, generert av en redoks reaksjon, som funksjon av spenning. I et slikt system benyttes tre elektroder, hvor analytt blir redusert/oksidert ved arbeidselektroden, og

potensialet mellom arbeids- og referanseelektroden blir målt. Strømmen vil gå mellom arbeids- og motelektroden. Mens referanseelektroden har konstant potensial, kan potensialet til arbeidselektroden varieres (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2004). Det finnes mange ulike typer arbeidselektroder, men i senere tid har fast stofflegeringsarbeidselektroder blitt mye brukt, og ved bruk av slike arbeidselektroder unngår man bruk av flytende kvikksølv som er vanskelig å installere i felt, og som i tillegg er et miljøvennlig alternativ for bruk i felt. Bruk av faststoffelektroder har også vist seg å være stabil over lange tidsperioder (Mikkelsen et al., 2005; Mikkelsen et al., 2007).

I forbindelse med automatiske prøvetakingssystemer kan det oppstå flere problemer. Siden disse systemene omfatter et innløpsrør, kan det dannes biofilm i røret og i kontrollenheten, noe som kan skape interferens til analytten man ønsker å undersøke. I tillegg kan det være muligheter for at prøvene som blir tatt av det automatiske prøvetakingsutstyret kan bli forstyrret ved for eksempel tap eller endringer i konsentrasjoner av analytt på grunn av forsinkelser i apparatet (Mortimer et al., 2007).

Både manuell og automatisk prøvetaking kan basere seg på ekstraksjon av specier fra vannet etter innsamling. Det finnes også prøvetakere som kan ekstrahere specier direkte i vannet. Dette blir ofte omtalt som in-situ målinger. En stor fordel med slike prøvetakere er at store mengder med vann kan bli ekstrahert i felt og trenger derfor ikke å bli transportert. Ettersom disse systemene kan anvendes i lange perioder, gir de i tillegg en relativt rimelig fremgangsmåte for bestemmelse av kontaminering over tid (Mortimer et al., 2007). Passive prøvetakere er slike ekstraksjonsteknikker. I følge Górecki og Namieśnik (2002) blir passive prøvetakere definert som «any sampling technique based on free flow of analyte molecules from the sampled medium to a collecting medium, as a result of a difference in chemical potential of the analyte between the two media». Med andre ord er passive prøvetakere basert på fri transport av analyttmolekyler fra løsningsmediumet til et oppsamlingsmedium, som følge av en forskjell i kjemiske potensialer. De kan brukes for å bestemme både uorganiske og organiske forbindelser i en rekke matrikser, både luft, vann og jord. Ved bruk av passive prøvetakere kan man finne konsentrasjonen av analytt som et gjennomsnitt over prøvetakingsperioden. (Górecki & Namieśnik, 2002; Kot-Wasik et al., 2007). Eksempler på passive prøvetakere er diffusjonsgradienter i tynnfilm (DGT) og bruk av dialyseposer.

### *2.1.1 Norsk standard for prøvetaking fra elver og bekker*

Det er nødvendig å overvåke forurensninger i akvatiske miljø for å tilfredsstille kravene til de lovmessige rammebetingelser. Dersom avvik fra disse rammebetingelsene forekommer kan det utgjøre en trussel for både menneskers helse og økosystemer. Mange giftige forbindelser har blitt prioriterte miljøgifter, og overvåkning av disse er nødvendig for å sikre at standarder for vannkvalitet opprettholdes (Vrana et al., 2005). I den forbindelse stilles det visse krav til hvordan prøvetakingen av vann skal foregå for å sikre at resultatene viser de faktiske forholdene. Norsk standard inneholder retningslinjene for hvordan prøvetakingen skal foregå. Da det i denne oppgaven ble tatt prøver fra Nidelva er det blitt fokusert på norsk standard for prøvetaking fra elver og bekker (NS-ISO 5667-6).

Å unngå kontaminering under prøvetakingen er essensielt, og alle kilder til kontaminering bør tas hensyn til. Prøvetakeren bør bruke hansker under hele prøvetakingsprosedyren, både for å beskytte seg selv, men også for å hindre kontaminering. For prøvetaking bør en gjøre et forsøk der en kan bekrefte at selve prøvetakingen ikke vil ha noen effekt på de stoffene en er interessert i å undersøke, og i den forbindelse snakkes det ofte om blank prøver. Under selve prøvetakingen bør alt utstyr som er i kontakt med vannet bli rensset. Dette gjøres ved at et tilstrekkelig volum av vannet som skal prøvetas brukes for å vaske utstyret ved å benytte samme prøvetakingsmetode som skal brukes på stedet. Det er viktig at all overflate som senere vil komme i kontakt med den aktuelle prøven er blitt vasket. Toppen på prøvetakerbeholderen bør håndteres på en slik måte at det indre i toppen ikke blir kontaminert, ved for eksempel å holde de i hånden slik at bare den ytre overflaten blir berørt, eller å bruke polyetenposer (NS-ISO 5667-6, 2006).

Stabiliteten og integriteten av prøvene er av avgjørende betydning for resultatet av prøvetakingen. For enkelte bruksområder, vil hensikten med prøvetakingen være vurdering av løselige specier, som for eksempel spormetaller. Dersom dette er tilfellet er det nødvendig å separere den løste delen fra det partikulære materialet så raskt som mulig etter prøvetaking. Dette minimaliserer forandringer i sammensetningen i vannet. Flere teknikker er tilgjengelige, men den mest praktiske å utføre ute i felt er filtrering. Under lagring og transport av prøvene har prøvetakeren ansvaret for sikkerheten og oversikten over alle prøver, ved at man har dokumentasjoner på hvilke prøver det er, og annen informasjon om prøvene som er av

betydning. Med tanke på lagring bør alle prøver oppbevares mørkt og kjølig der det er aktuelt (NS-ISO 5667-6, 2006).

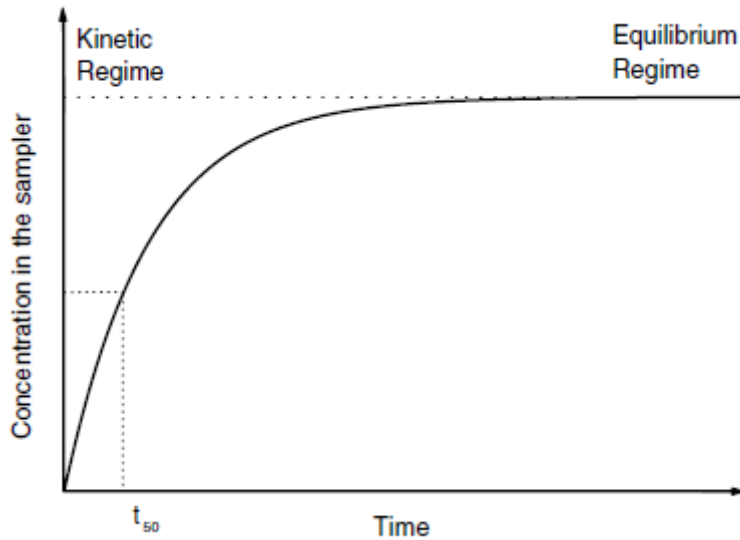
I forbindelse med prøvetaking i elver og bekker kan liten vannstand føre til problemer rundt innsamling av prøver, da det vil være lettere å ta med flytende materialer og væsker på overflaten. Prøvetaking av overflatevann bør helst unngås, med mindre det er nødvendig for analyse. I tillegg skal det unngås å komme i kontakt med elvebunnen, slik at sedimenter kan bli med i prøven. Dette fører til større sjanse for kontaminering, og derfor er en vannoppsamling i elven et foretrukket sted for å gjennomføre prøvetakingen (NS-ISO 5667-6, 2006).

## **2.2 Passive prøvetakere**

Den generaliserte definisjonen av passive prøvetakere levert av Górecki og Namieśnik tar høyde for transport av analytt som følge av ulike drivkrefter, inkludert konsentrasjon, trykk, temperatur og elektromotoriske kraftgradienter, og disse kan sammen gå under betegnelsen grunnleggende kjemiske potensialgradienter. Under denne definisjonen, vil teknikker som aerosolprøvetaking og analyse av organiske miljøgifter i fettvev til fisk innenfor vannmiljøet også falle inn under kategorien passive prøvetakere (Seethapathy, Górecki, & Li, 2008).

Siden den første virkelige demonstrasjonen av en kvantitativ passiv prøvetaker utført av Palmes og Gunnison i 1973 (Palmes, Gunnison, DiMattio, & Tomczyk, 1976), har en rekke vitenskapelige artikler blitt publisert om dette emnet. Passive prøvetakere ble opprinnelig laget for forurensede gasser i luften, etterfulgt av deres anvendelse til vannholdige matrikser, og mer nylig, faste matrikser som jord og sedimenter. I dag finnes det mange forskjellige design av passive prøvetakere tilgjengelig på markedet, og nesten alle av dem (med noen unntak) består av en barriere og en referanse- eller en mottaksfase (sorpsjonsfase) med en geometri og et materiale som er valgt ut fra hvilken analytt man har og matriksen som det skal undersøkes i (Seethapathy et al., 2008). I den følgende beskrivelsen av passive prøvetakere vil det være fokus på vann som matriks, da dette er tilfelle i denne oppgaven.

Forurensninger absorberes eller adsorberes fra vannfasen inn i den passive prøvetakeren i mottaksfasen etter mønsteres som er vist i Figur 1.



**Figur 1:** Passive prøvetakere opererer i to hovedregioner, kinetisk og likevekt (Vrana et al., 2005).

I henhold til modellen i Figur 1, skjer opptak av analytt inntil de kjemiske potensialene av analytt er lik i prøvetaker og i den undersøkende matriksen. Avhengig av barrieretype, sorbsjonsmaterialet, prøvetakers geometri og prøvetakingstiden kan en passiv prøvetaker fungere i den kinetiske regionen, likevektsregionen eller mellom disse (Seethapathy et al., 2008). Utvekslingskinetikken mellom mottaksfasen i en passiv prøvetaker og vannfasen kan beskrives med en første ordens matematisk modell

$$C_s(t) = C_w \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (1)$$

hvor  $C_s(t)$  er konsentrasjonen av analytt i mottaksfasen i prøvetaker etter eksponeringstiden  $t$ .  $C_w$  er analyttkonsentrasjonen av de labile fraksjonene i vannet, og  $k_1$  og  $k_2$  er henholdsvis opptaks- og utvekslingshastighetskonstanter. Prøvetaking i likevektsregionen antar man at eksponeringstiden er tilstrekkelig lang slik at det etableres en termodynamisk likevekt mellom vannet og prøvetakeren slik at ligning 1 kan reduseres til følgende

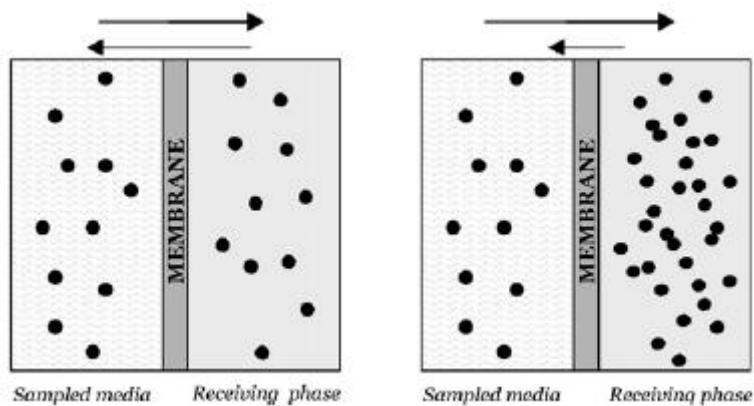
$$C_s = C_w \frac{k_1}{k_2} \quad (2)$$

De grunnleggende kravene til denne tilnærningen er at stabile konsentrasjoner er nådd etter en kjent responstid, prøvetakerkapasiteten må være slik at man unngår utarming under ekstraksjonen, og at prøvetakerens responstid er kortere enn eventuelle svingninger i mediumet. Prøvetaking i den kinetiske regionen, antar man at graden av analyttoverføring til

mottaksfasen i prøvetaker er lineært proporsjonal med differansen av den kjemiske aktiviteten til analytt mellom vannfase og prøvetaker. I den innledende fasen av prøvetakingen, er frekvensen av desorpsjon av analytt fra prøvetaker til vannet neglisjerbart, og ligning 1 kan da reduseres til ligning 3 (Vrana et al., 2005).

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

Forskjellen mellom prøvetaking i likevektregionen og den kinetiske regionen kan illustreres ved bruk av Figur 2. Der prøvetaking i likevektsregionen er illustrert til venstre og prøvetaking i den kinetiske regionen er illustrert til høyre.



**Figur 2:** Illustrasjon av prøvetaking i likevekt og kinetisk region, hvor pilene øverst i figuren viser at for kinetisk prøvetaking er  $k_2$  neglisjerbar i forhold til  $k_1$ . Uttrykket «receiving phase» henvises som mottaksfasen i prøvetaker og «sampled media» til vannfase (Kot-Wasik et al., 2007).

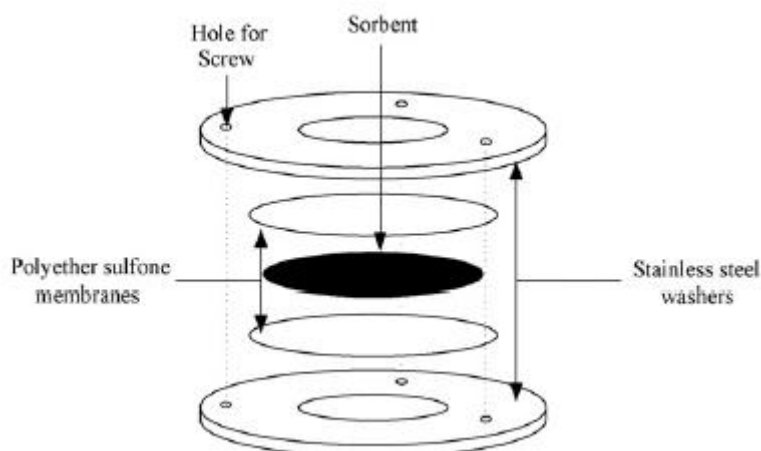
I forbindelse med passive prøvetakere er det viktig å ta hensyn til utvekslingsprosessen mellom vannet og prøvetaker. Det hastighetsbegrensende trinnet i opptaket av analytt fra vannet til prøvetaker kan kontrolleres ved diffusjon i diffusjonsmembranen eller over det diffusjonskontrollerte grenselaget mellom membranen og vannet. Turbulens i vannet påvirker tykkelsen av laget som utgjør en del av den diffusjonsbegrensede barrieren nær prøvetakerens overflate, som igjen påvirker masseoverføringen av analytt (Vrana et al., 2005). Da oppgaven handler om diffusjonsgradienter i tynnfilm (DGT) som passive prøvetakere vil ulike miljøfaktorer som påvirker DGT bli nærmere beskrevet senere i oppgaven.

Et stort antall passive prøvetakere for prøvetaking i vann er tilgjengelige, og følgende prøvetakere, i tillegg til DGT, har blitt valgt å beskrives i denne oppgaven; SPMD (semipermeable membrane devices), POCIS (polar organic chemical integrative sampler),

chemcatcher og dialyse. Av disse akkumulerer både SPMD og POCIS organiske forbindelser, mens DGT og dialyse akkumulerer i hovedsak uorganiske forbindelser. Chemcatcher kan opptre i to versjoner, som kan gjøre at den akkumulerer både organiske og uorganiske forbindelser (Vrana et al., 2005).

En standard SPMD-enhet utgjør et rør bestående av en halvgjennomtrengelig polyetylen membran som er fylt med en tynn film av det nøytrale lipidet triolein (et triglycerid), som finnes i mange akvatiske organismer. Polyetylen membranen har porer som hindrer at store molekyler, deriblant de som er absorbert på kolloider, trenger inn til triolein som utgjør mottaksfasen i prøvetakeren. Bare de oppløste og ikke-ioniserte organiske stoffene kan diffundere gjennom polyetylenmembranen, og akkumuleres i trioleinfasen (Seethapathy et al., 2008; Shoven, 2001; Vrana et al., 2005).

POCIS er designet for å utfylle bruksområdet til SPMD og brukes til å undersøke polare organiske forbindelser, som for eksempel plantevernmidler, steroider, hormoner, antibiotika og personlig pleieprodukter som kommer ut i vannet. En typisk POCIS-prøvetaker består av en fast mottaksfase (sorbent) plassert mellom to mikroporøse polyetersulfon membraner. Hvilken mottaksfase som blir benyttet avhenger av formålet med prøvetaking, da man kan skreddersy sorbenten ut fra hva man vil undersøke (Seethapathy et al., 2008; Vrana et al., 2005). Kompresjonsringer brukes for å omringe de funksjonelle komponentene i prøvetakeren. Disse kan være laget av enten metallisk eller polymert materiale, og en kombinasjon av bolter, muttere eller klemmer brukes for å feste ringene sammen (Alvarez et al., 2007). Se figur 3.



**Figur 3:** Design av en POCIS-prøvetaker (Seethapathy et al., 2008).

Chemcatcher er prøvetakere som bruker en diffusjonsbegrensende membran og en innbundet fast mottaksfase (Vrana et al., 2005). Akkumuleringshastigheten og selektiviteten til prøvetakeren er avhengig av valg av både diffusjonsmembran og den faste mottaksfasen. Begge blir støttet og forseglet på plass av et inert plasthus. Det finnes en rekke ulike design med forskjellige kombinasjoner av mottaksfase og diffusjonsbegrensede membraner, avhengig av hva man vil undersøke. For bestemmelse av upolare organiske forbindelser blir  $C_{18}$  Empore-plate benyttet som mottaksfase, da denne har høy affinitet for upolare organiske forbindelser. I dette tilfellet blir polyetylsulfon brukt som diffusjonsbegrenset membran, den samme som benyttes i SPMD (Seethapathy et al., 2008; Vrana et al., 2005). For bestemmelse av uorganiske forbindelser, for eksempel metallbestemmelse, blir en gelatinekstraksjonsplate benyttet som mottaksfase og en cellulose acetat diffusjonsbegrensende membran (Vrana et al., 2005).

Bruk av dialysepose er en av de eldste membranseparasjonsprosessene. I dialyse forekommer det en diffusjon av komponenter fra vannet inn i dialyseposen som et resultat av en konsentrasjonsgradient. Symmetriske hydrofile polymerer er mest brukt som membraner for dialyse, da ofte cellulose og celluloseacetat, som kan framstilles lett i et bredt spekter. Bruk av dialysepose kan brukes til bestemmelse av uorganiske forbindelser (Kot, Zabiegała, & Namieśnik, 2000; Vrana et al., 2005). I forbindelse med dialyse kan man tilsette en mottaksfase i dialyseposen som har høy affinitet for de stoffene man ønsker å undersøke, slik at den blir fungerende som en ionebytter. I dette tilfellet er diffusjonshastigheten teoretisk direkte proporsjonal med speciekonsentrasjonen i vannet som man undersøker (Vrana et al., 2005).

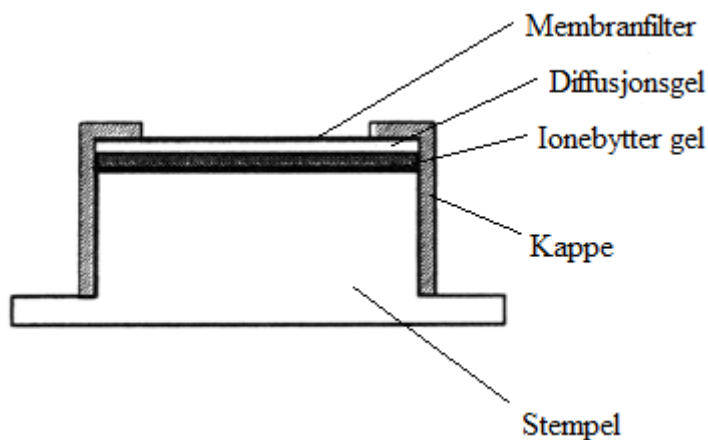
## **2.3 Generelt om DGT**

Diffusjonsgradienter i tynnfilmer (DGT) er passive prøvetakere for in-situ bestemmelse av labile metallspecier, fosfater, sulfider og radionuklider, og denne teknikken ble utviklet i Lancaster av Bill Davison og Hao Zhang i 1993 (DGT research LTD.). Prinsippet bak disse prøvetakerne er at det forekommer en diffusjonskontrollert massetransport over en polyakrylamid hydrogel, ofte kalt diffusjonsgel, som følge av en konsentrasjonsgradient. Da det foreligger en konsentrasjonsgradient av et stoff, vil dets partikler gå fra områder med høy konsentrasjon til områder med lav konsentrasjon (Holstad, 2011). I tilfellet med DGT vil



stoffene diffundere inn i prøvetakeren. De ionene, kationer, som diffunderer gjennom diffusjonsgelen, vil akkumuleres av en ionebytter, og den akkumulerte mengden av ionene kan deretter benyttes til å finne gjennomsnittskonsentrasjonen i vannet over perioden prøvetakingen har foregått (Zhang & Davison, 1995).

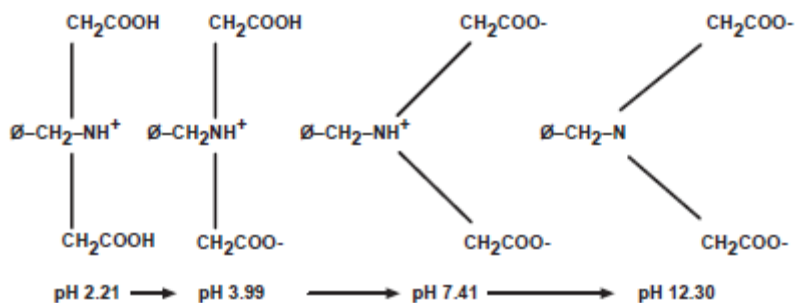
DGT-prøvetakerne består av et stempel og en kappe i plast. Stempelet er en sirkulær grunnflate med en diameter på 2,5 cm, og på denne grunnflate blir tre lag med henholdsvis gel med en immobilisert ionebytter, en diffusjonsgel og til slutt et membranfilter plassert (DGT research LTD.). Membranfilteret har som funksjon å beskytte diffusjonsgelen ved å hindre at partikler fester seg på den (Denney, Sherwood, & Leyden, 1999). Det hele blir låst på plass med kappen, og da vil prøvetakeren ha et sirkulært vindu (diameter 2,0 cm) der oppsamlingen av stoffer skjer gjennom. Det finnes ulike typer ionebyttere, og hvilken som blir brukt i DGT er avhengig av hvilke stoffer man vil undersøke. For eksempel blir Chelex harpiks brukt som ionebytter ved metallbestemmelse, men dersom innhold av sulfid skal bestemmes blir AgI gel brukt (DGT research LTD.). En skjematisk framstilling av en DGT-prøvetaker er vist i Figur 4.



**Figur 4:** Skjematisk framstilling av en DGT-prøvetaker (Zhang & Davison, 1995).

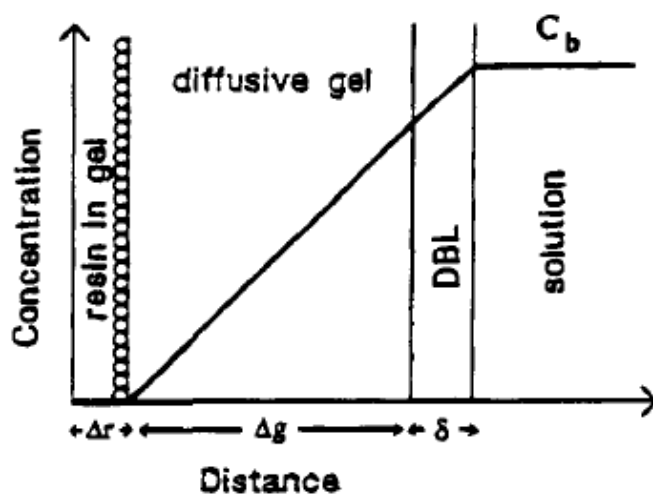
I denne oppgaven skulle konsentrasjoner av metaller bestemmes og det ble derfor benyttet Chelex harpiks som ionebytter, nærmere bestemt Chelex-100. Chelex har veldig høy preferanse for kobber, jern, og flere andre metaller og kan anvendes til å måle både toverdige og treverdige metallioner. Chelex-100 inneholder iminodiacetat grupper, som virker som chelaterende grupper i bindingen til de flerverdige metallionene. Da Chelex-100 blir levert i  $\text{NaNO}_3$  løsning vil  $\text{Na}^+$  i utgangspunktet være bundet til iminodiacetat gruppene, og disse vil dermed bli byttet ut med analyttioner i den løsningen som skal analyseres (Bio-Rad

Laboratories, 2000; DGT research LTD.). Chelex regenereres effektivt i fortynnede syrer og opererer i basiske, nøytrale og svakt sure løsninger med pH 4 eller høyere. Ved lav pH ( $\leq 2,2$ ) vil harpiksen fungere som en anionbytter (Bio-Rad Laboratories, 2000). Figur 5 viser zwitterionformene til Chelex harpiks som funksjon av pH.



**Figur 5:** Forandring i strukturen til Chelex som funksjon av pH (Bio-Rad Laboratories, 2000).

DGT-teknikken er basert på Fick's første lov for diffusjon. En ionebytter harpiksgel med tykkelse  $\Delta r$ , er separert fra løsningen av en diffusjonsgel med tykkelse  $\Delta g$ . Mellom diffusjonsgelen og løsningen befinner det seg et diffusjonskontrollert grenselag (DBL) med tykkelse  $\delta$ , hvor ioner blir transportert ved diffusjon, og ikke konveksjon. DBL bidrar dermed til den definerte diffusjonslengden til prøvetakeren (O. A. Garmo, Royset, Steinnes, & Flaten, 2003; Zhang & Davison, 1995). Tykkelsen på DBL avhenger av konveksjonen i løsningen som DGT-prøvetakeren befinner seg i (Warnken, Zhang, & Davison, 2006). Konveksjon omfatter forflytning av stoffer som følge av strømminger (Holstad, 2011). Et skjematisk tverrsnitt gjennom en DGT-prøvetaker i løsning er vist i Figur 6.



**Figur 6.** Skjematisk tverrsnitt gjennom en DGT i en løsning, viser «steady-state» konsentrasjonsgradienten. Diffusjonslaget er framstilt som ett lag av gel, men inkluderer ofte et filter. Tykkelsen av DBL er avhengig av løsningens hastighet (Zhang & Davison, 1995).

Når DGT settes ut i løsningen vil det oppstå en stabil lineær gradient mellom løsning og ionebyttergelen. Da er fluksen,  $J$ , av ioner over diffusjonsgelen gitt ved Fick's første lov

$$J = D \frac{dc}{dx} \quad (4)$$

hvor  $D$  er diffusjonskoeffisienten og  $\frac{dc}{dx}$  er konsentrasjonsgradienten (Denney et al., 1999; Gimpel, Zhang, Hutchinson, & Davison, 2001; Zhang & Davison, 1995).

Diffusjonskoeffisient er et mål på diffusjonshastigheten, og denne avhenger av temperaturen til matriksen prøvetakingen foregår i (Store norske leksikon, 2009; Zhang & Davison, 1995). Hvis diffusjonskoeffisienten er den samme for ionene i diffusjonsgelen som i vann så er fluksen gitt ved

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

hvor  $C$  er konsentrasjonen av frie metallioner i løsningen,  $C'$  er konsentrasjonen av frie metallioner i ionebytterharpiksgelen,  $\Delta g$  er diffusjonsgelens tykkelse, og  $\delta$  er tykkelsen på DBL (Denney et al., 1999; Gimpel et al., 2001; Zhang & Davison, 1995).

Dersom  $\delta$  er mye mindre enn  $\Delta g$ , kan tykkelsen på DBL neglisjeres, og fluksen,  $J$ , kan uttrykkes på følgende måte

$$J = \frac{D(C-C')}{\Delta g} \quad (6)$$

I dette tilfelles gjøres DGT-akkumuleringen uavhengig av vannmassens bevegelse. Dersom konsentrasjonen av metallionene i løsningen raskt når likevekt med ionebyttergelen, har harpiksgelen en høy bindingskonstant. I dette tilfellet kan ligning 6 forenkles til ligning 7 (Denney et al., 1999; Gimpel et al., 2001; Zhang & Davison, 1995).

$$J = \frac{DC}{\Delta g} \quad (7)$$

DGT-enhetene distribueres i en fiksert tidsperiode,  $t$ , og ved innhenting blir ionebyttergelen lagt i syre (med kjent volum  $V_e$ ). Ionene blir da eluert i syren, og ionekonsentrasjonen ( $C_e$ )

kan da bestemmes ved for eksempel ICP-MS. Forholdet mellom ionene som blir eluert og de som ikke blir eluert er definert som elueringsfaktoren,  $f_e$ . Elueringsfaktoren er blitt rapportert til 0,8 for kobber, nikkel, sink, kadmium og mangan ved bruk av salpetersyre (1-2 M), mens for jern er den blitt rapportert til 0,7 under de samme betingelsene. Ved bruk av elueringsfaktoren kan man bestemme den oppsamlede massen,  $M$ , av ioner i ionebyttergelen

$$M = \frac{C_e(V_g+V_e)}{f_e} \quad (8)$$

hvor  $V_g$  er volumet av ionebyttergelen.

Den oppsamlede massen av ioner kan deretter brukes til å finne fluksen gjennom arealet av diffusjonsgelen,  $A$ , ved å benytte definisjonen av fluks

$$J = \frac{M}{At} \quad (9)$$

hvor  $t$  er tiden DGT har stått i løsningen.

Ved å bruke ligningene 8 og 9 kan konsentrasjonen av ionene i løsningen beregnes ved hjelp av de kjente verdiene av diffusjonsgelens tykkelse,  $\Delta g$ , diffusjonskoeffisienten,  $D$ , arealet av diffusjonsgelen,  $A$ , den oppsamlede massen,  $M$ , og tiden DGT har stått i løsningen,  $t$  (Denney et al., 1999; Zhang & Davison, 1995)

$$C = \frac{M\Delta g}{DtA} \quad (10)$$

Som oftest benyttes gel og filter som gir fri diffusjon av ioner, de samme diffusjonskoeffisienter som i vannet. Ligning 10 kan da brukes hvis DBL kan neglisjeres. Dersom dette ikke er tilfelle, slik at diffusjonskoeffisienten i gelen ( $D_g$ ), filter ( $D_f$ ) og vann ( $D_w$ ) er ulike, må følgende ligning benyttes:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{CA\Delta t} \left( \frac{\Delta g}{D_g} + \frac{\Delta f}{D_f} + \frac{\delta}{D_w} \right) \quad (11)$$

I denne ligningen er  $\Delta f$  filterets tykkelse (DGT research LTD.).

### 2.3.1 Hva akkumuleres i DGT

Som nevnt tidligere kan DGT brukes til å bestemme labile metallspecier, fosfater, sulfider og radionuklider, hvor bestemmelse av labile metallspecier er det mest vanlige. Et innsyn i metallspeciering i løsninger er avgjørende for å kunne studere opptak i organismer og geokjemiske prosesser. De fleste teknikkene som er i stand til å måle metallspeciering har begrensede muligheter for å utføre in-situ målinger. DGT er en forholdsvis ny teknikk som nettopp kan utføre in-situ målinger av labile specier, både frie metallioner og metallkomplekser som er labile (Gimpel et al., 2001; Scally, Davison, & Zhang, 2006; Zhang & Davison, 2000). Dette fordi disse speciene kan diffundere gjennom diffusjonsgelen med en målbar hastighet, i tillegg til at de kan dissosieres i tiden som kreves for å krysse diffusjonsgelen (Warnken, Zhang, & Davison, 2005). Metaller bundet i kolloider vil dermed ikke bli bestemt da disse ikke er labile nok (Zhang, Davison, & Grime, 1995). Mens DGT gir et bilde på gjennomsnittskonsentrasjoner i vann, kan de i sedimenter og jord vise både konsentrasjoner og fluks (DGT research LTD.). Metaller som er kompleksert, ML, kan også bidra til den oppsamlede massen i DGT, dersom det forekommer en dissosiasjon av kompleksene, se ligning 12



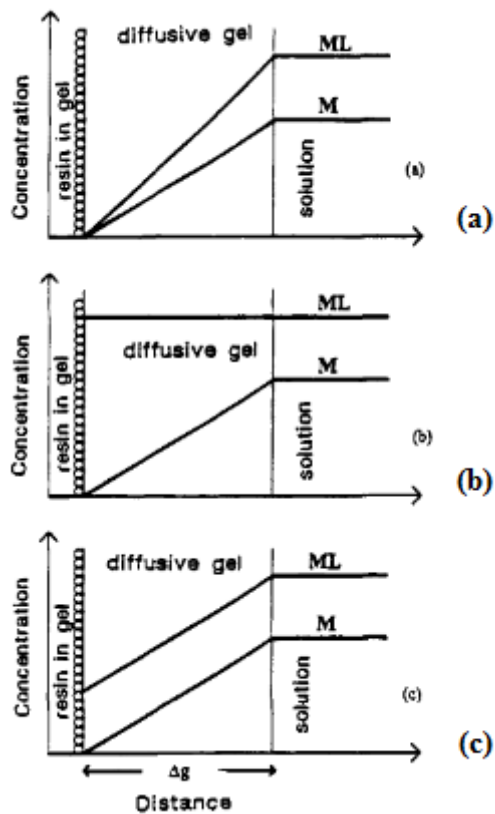
Den oppsamlede massen i DGT når dissosiasjon av metallkomplekser inngår blir følgende

$$M = \frac{(C_{Me}D_{Me} + C_{MeL}D_{MeL})At}{\Delta g} \quad (13)$$

hvor M og ML betegner konsentrasjonen og diffusjonskoeffisienten til henholdsvis frie metallioner og metallkomplekser (Scally et al., 2006; Zhang & Davison, 1995). Et metallion kan enten være inert, labilt eller delvis labilt. For et labilt metallkompleks er dissosiasjonshastigheten høy (Van Leeuwen, 1999; Zhang & Davison, 1995), slik at både ML og M reagerer raskt med ionebyttergelen (Res), se ligning 14 og 15.



Dette fører til at deres konsentrasjoner på ionebyttergelens overflate blir nesten null, og en stabil lineær konsentrasjonsgradient i diffusjonsgelen blir generert. Dette er vist i Figur 7a (Zhang & Davison, 1995).



**Figur 7:** Skjematisk framstilling av konsentrasjonsprofiler for opptak av M i en DGT-prøvetaker når det er metallkomplekser, ML, tilstede. ML kan enten være a) labilt, b) inert eller c) delvis labilt (Zhang & Davison, 1995).

For et inert metallkompleks er dissosiasjonshastigheten lav (Van Leeuwen, 1999), slik at bare M reagerer med ionebyttergelen, og kun denne som bestemmes, se Figur 7b. For et delvis inert metallkompleks vil M reagere raskt med ionebyttergelen, mens ML vil reagere sakte, se Figur 7c. Hvis ikke ML reagerer direkte med ionebyttergelen, vil kinetikken til liganden i metallkomplekset avgjøre om ML vil bli bestemt. Omfanget av dissosiasjonen av ML avhenger av tiden det tar å diffundere gjennom gel laget, slik at gelens tykkelse vil være avgjørende (Zhang & Davison, 1995).

Generelt vil DGT respondere på både labile uorganiske og labile organiske specier med ulik sensitivitet avhengig av mobiliteten (diffusjonskoeffisienten) til hver specie (Zhang & Davison, 1999, 2000). I følge Warnken et al. (2005) vil uorganiske komplekser dissosiere

raskt, noe som resulterer i at disse har samme dissosiasjonskoeffisienter som de frie metallionene. Labile uorganiske komplekser vil, i likhet med frie metallioner, diffundere fritt over diffusjonsgelen, uavhengig av om porestørrelsen er stor eller mer begrenset. De labile organiske kompleksene, som for eksempel fulvosyre- og hummussyrekomplekser, er forholdsvis store molekyler, sammenlignet med uorganiske komplekser. Dette medfører at disse ikke vil diffundere fritt dersom porestørrelsen er mer begrenset. Ved å benytte diffusjonsgeler med ulike porestørrelser, kan mengde av henholdsvis labile uorganiske og organiske komplekser bestemmes (Warnken et al., 2005; Zhang, 2004).

Studie av de labile metallspesiene er av interesse da disse er tilgjengelig for organismer, og dermed har størst biologisk effekt (Blom, Morrison, Roux, Mills, & Greenwood, 2003; Zhang et al., 1995). Av Peijnenburg og Jager (2003) blir biotilgjengelig fraksjon definert på følgende måte: «the fraction of the total amount of a chemical present in a specific environmental compartment that, within a given time span, is either available or can be made available for uptake by (micro)organisms or plants, from either the direct surrounding of the organisms or the plant, or by ingestion of food». Den biotilgjengelige fraksjonen kan enten fungere som næringsstoff eller miljøgift for organismene, avhengig av blant annet deres konsentrasjoner i løsningen. Den biologiske responsen hos en organisme kan være relatert til den frie ioneaktiviteten til et metallion eller til konsentrasjonen av de labile metallspesiene i løsningen. Det er derfor viktig å ha teknikker som kan måle begge disse mengdene, da forskjellige metallioner sannsynligvis vil vise forskjellig oppførsel på grunn av deres kinetiske egenskaper (Zhang & Davison, 2000).

DGT kan måle et bredt spekter av konsentrasjoner, og ved lang eksponeringstid blir mer metall akkumulert og deteksjonsgrensen senkes. Dersom en typisk DGT-enhet blir utplassert i en dag, vil deteksjonsgrensen, dersom eluent blir fortynnet, være 0,01 µg/L (DGT research LTD.). Ved optimaliserte prosedyrer, kan deteksjonsgrensen til DGT være flere størrelsesordener lavere enn dette. Den maksimale konsentrasjonen som kan måles er avhengig av kapasiteten til ionebytteren, men ved en dags utplassering av en typisk DGT-prøvetaker er den maksimale konsentrasjonen 0,5 mmol/L, noe som tilsvarer 30 til 100 mg/L, avhengig av metallet (DGT research LTD.).

## 2.4 Bruksområder for DGT

I beskrivelsen av DGT som er gitt over har det vært fokus på vann som matriks. DGT kan benyttes både i saltvann og i de fleste ferskvann, avhengig av ionestyrke. Studier har vist at i veldig fortynnede ferskvann med ionestyrke mindre enn 0,2 mmol/L kan det være problemer å bestemme nøyaktige konsentrasjoner. Grunnen til dette er antatt at de effektive diffusjonskoeffisientene til noen metaller blir endret (Peters, Zhang, & Davison, 2003; Warnken et al., 2005).

I tillegg til vann, kan DGT også brukes i jord og sedimenter, hvor de kan måle porevannets konsentrasjoner og remobiliseringsfluksene (utlekking) av spormetaller (Harper, Davison, Zhang, & Tych, 1998). I forbindelse med sedimenter og jord er biotilgjengelighet av metaller relatert til deres fluks inn i planter og dyr (Hooda, Zhang, Davison, & Edwards, 1999). Vurdering av virkningen av potensielle giftige metaller i jord og sedimenter kan by på flere problemer blant annet på grunn av kinetikken for utveksling mellom løsning og fast fase. Forskjellige jordegenskaper kan endre giftigheten av metaller ved å endre deres biotilgjengelighet og dermed redusere virkningen av den totale metallmengden (Zhang, Davison, Knight, & McGrath, 1998). Tidligere har labile specier i jord og sedimenter blitt bestemt ved å fysisk skille løsning og fast stoff, noe som kan medføre at specieringen endres. Dette er ikke nødvendig ved bruk av DGT i sedimenter og jord (Hooda et al., 1999).

## 2.5 Parametre i vann som har betydning for DGT-prøvetakere

Diffusjon er en prosess for massetransport over en konsentrasjonsgradient. Frekvensen av en slik massetransport avhenger ikke bare av konsentrasjonsgradienten, men også av flere andre parametre i vannet, som for eksempel temperatur, pH og ionestyrke (Zhang & Davison, 1995).

### 2.5.1 Temperatur

Temperatur påvirker akkumuleringen i DGT siden diffusjon over diffusjonsgelen er temperaturavhengig, ved at fluksen varierer med temperatur (Nowack, Koehler, & Schulin, 2004). Ved økt temperatur, vil fluksen av analytt over diffusjonsgelen bli større på grunn av økt diffusjonsgradient, noe som fører til større akkumulering av de labile formene av analytt. Dette gjenspeiles også ved økt diffusjonskoeffisient ved høyere temperaturer (Zhang &



Davison, 1995). En oversikt over diffusjonskoeffisienter for metallioner i DGT gelen er vist i Vedlegg 1.

Zhang og Davison (1995) undersøkte hvilken betydning temperatur har på diffusjonen av ioner over diffusjonsgelen ved å se på om gelens egenskaper, som struktur og dimensjon, ble endret med temperatur. Forsøket viste derimot at gelens struktur og dimensjon var stabil innenfor de testede temperaturene, 5-35°C. Dette innebærer at akkumuleringer i DGT som gjøres i vandige miljøer med en temperatur innenfor området 5-35°C, kan teoretisk tolkes ved å bruke de molekylære diffusjonskoeffisientene som er målt i vann.

### 2.5.2 pH

Binding av metaller i harpiksgelen avhenger av pH, som i naturlig vann varierer mellom 4-9. Vann som er påvirket av industrielle utslipp kan ha mer ekstreme verdier. De beste forutsetningene for kvantitativ absorpsjon av de mest vanlige toverdige/treverdige metallioner er funnet ved pH verdier over 4, da  $[H^+]$  vil ved lavere pH bli signifikant, og vil da konkurrere med kationer om å binde seg i Chelexen. Den øvre pH-grensen er i området 10-13. De optimale forholdene er avhengig av hver enkelt metalls vandige ioniske former. Dersom flere elementer skal bestemmes samtidig, anbefales det å justere pH til et område der hvor de fleste elementene vil absorberes. Den vanligste tilnærmingen har vært å bufre pH i området 5-8 (O. A. Garmo et al., 2003).

Zhang og Davison (1995) undersøkte effekten av pH på Cd og Zn ved bruk av Chelex-100 harpiks, hvor de fant ut at i pH-området 5-8,3 var DGT-målingene nøyaktige. Undersøkelsen viste også at for løsninger med pH under 5 ble det en nedgang i opptaket av metallioner, og denne nedgangen i opptak av metaller var betraktelig større (mindre enn 15%) for pH i området 2-3. Gimpel et al. (2001) undersøkte betydningen av pH på flere metaller, og deres resultater viser at bestemmelse av Cd konsentrasjoner var nøyaktig i pH-området 5-10. For Co, Mn og Zn konsentrasjoner var nøyaktig bestemmelse i pH-området 3,5-10, og for Cu i pH-området 2-10. Prøvetaking i løsning med pH over 11 og over lengre tidsperioder er ikke gunstig da det i deres studie førte til hevelse i diffusjonsgelen.

Disse resultatene stemte bra med teorien om at Chelex-100 harpiks binder metaller mindre effektivt ved lav pH. I følge Chelex-100 instruksmanualen bindes metaller fortrinnsvis ved lav

pH i rekkefølgen  $Hg > Cu > Pb \gg Ni > Zn > Cd$  (Gimpel et al., 2001). Det anvendelige pH området til DGT-prøvetakere kan utvides ved å velge andre ionebyttergel som er mer egnet for lavere eller høyere pH verdier enn det Chelex-100 harpiks er (Zhang & Davison, 1995).

### 2.5.3 Ionestyrke

Naturlig vann har varierende konsentrasjoner av ioner, og på grunn av dette har virkningen av ionestyrke på bindingskapasiteten blitt undersøkt. Alfaro-De la Torre, Beaulieu og Tessier (2000) har kommet fram til at vann med lav ionestyrke, som er tilfelle i noen innsjøer og elver, gir lav presisjon ved bruk av DGT. De fant ut at når DGT-prøvetakerne blir utplassert i vann med lave kationkonsentrasjoner, vil det utvikles en stor negativ konsentrasjonsgradient av  $Na^+$  over diffusjonsgelen, i tillegg til små positive konsentrasjonsgradienter av de andre kationene for å opprettholde elektronøytralitet. Dette fører til en økning av de effektive diffusjonskoeffisientene av kationer inn i DGT-prøvetakeren, og en overestimering av kationkonsentrasjonen i prøven. Da dette vil påvirke diffusjonen av ioner gjennom DGT-prøvetakerne, må ligning 10 modifiseres for å inkludere en tilsynelatende diffusjonskoeffisient  $D_{DGT}$ :

$$C_b = \frac{M\Delta g}{tAD_{DGT}} \quad (16)$$

Verdien av  $D_{DGT}$  må bestemmes eksperimentelt for en bestemt type gel og ionestyrke (Sangi, Halstead, & Hunter, 2002). Alfaro-De la Torre et al. (2000) mener at slik DGT-prøvetakerne er utformet i dag, vil de ikke være nyttige for å måle metaller i vann med lav ionestyrke. Elektriske effekter på diffusjonskoeffisienter ble i deres studie ikke observert med DGT-prøvetakere utplassert i vann med konsentrasjoner høyere enn 0,2 mmol/L. Andre hevder at den nedre grensen for ionestyrke i vann som gir gode resultater for DGT-prøvetaking er 0,1 mmol/L (Peters et al., 2003; Warnken et al., 2005).

Et annet forhold som er knyttet til ionestyrke, er at ioneaktiviteten i seg selv er avhengig av ionestyrke, beskrevet i Debye og Hückle teorien. Ifølge denne teorien vil aktivitetskoeffisienten til et ion,  $\gamma_{\pm}$ , avta dersom ionestyrken,  $I$ , i løsningen øker, se ligning 17 (Atkins & De Paula, 2010).

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+z_-|AI^{1/2} \quad (17)$$

Her er  $|z_+z_-|$  absoluttverdien av ionets ladning og  $A = 0,509$  for en vannløsning ved  $25^\circ\text{C}$  (Atkins & De Paula, 2010).

## 2.6 Mulige feilkilder ved bruk av DGT

I forbindelse med DGT-prøvetaking kan det være flere ulike feilkilder som kan ha betydning for akkumuleringen i DGT, og de feilkildene som blir omtalt i denne oppgaven er neglisjering av DBL, dannelse av biofilm, feil i antagelser knyttet til utstyr og teoretiske konstanter, og gjenbruk av DGT-prøvetakere.

### 2.6.1 Neglisjering av DBL

I det enkleste tilfellet kan DBL på overflaten til DGT-prøvetakeren ignoreres hvis den er tilstrekkelig tynn i forhold til den totale tykkelsen  $\Delta g$ , noe som tillater at standard DGT-ligning (ligning 10) kan brukes (Warnken, Zhang, & Davison, 2007). I løsninger med god konveksjon blir DBL generelt antatt å være neglisjerbar i forhold til  $\Delta g$ . I følge Warnken et al. (2006) kan man ikke se bort fra DBL, da den gjennomsnittlige tykkelsen på DBL blir rapportert til å være omtrent 0,23 mm i løsninger med moderat til god konveksjon. I løsninger med dårlig/ingen konveksjon er tykkelsen på DBL betydelig større. Garmo, Naqvi, Røyset og Steinnes (2006) hevder også at tykkelsen på DBL ikke er neglisjerbar. Hvor stor feil neglisjeringen av DBL medfører avhenger av diffusjonsgelens tykkelse og den sanne DBL tykkelsen, men dersom neglisjeringen har betydning vil det kunne føre til en underestimering av beregnet konsentrasjon.

### 2.6.2 Dannelse av biofilm

DGT-prøvetakere blir brukt i mange forskjellige akvatiske systemer, hvor noen inneholder store konsentrasjoner av suspendert materiale og næringsstoffer. Dette kan føre til at det dannes biofilm på DGT-prøvetakerens overflate dersom de står utplassert over en lengre tidsperiode. Dette kan påvirke akkumuleringen i DGT, ved at det kan blokkere filteret, og dermed opptak av analytt (Fernández-Gómez, Bayona, & Díez, 2012; Pichette, Zhang, Davison, & Sauvé, 2007). Biofilm består av bakterier, alger, sopp og ekstracellulære polymerer som er et resultat fra cellemetabolisme. Disse ulike elementene kan samhandle med metaller gjennom fysiske, kjemiske og biologiske prosesser i vannet. Dannelse av biofilm på DGT-overflaten kan påvirke tykkelsen på diffusjonslaget og/eller modifisere diffusjonskoeffisienter, som vil redusere opptaket av analytt (Uher, Zhang, Santos, Tusseau-

Vuillemin, & Gourlay-Francé, 2012). Dersom dannelsen av biofilm påvirker tykkelsen på diffusjonslaget, så vil den beregnede  $\delta$  ikke bare representere tykkelsen på DBL, men i tillegg den midlere tykkelsen på biofilmen i løpet av prøvetakingsperioden (Warnken et al., 2007).

Selv om biofilm kan påvirke estimeringen av labile metallspecier gjort av DGT-prøvetakere er det få studier som har undersøkt effekten av biofilm. I de fleste tilfeller blir ikke biofilm tatt hensyn til, eller så ansees det for å ikke ha noen betydning (Uher et al., 2012). Pichette, Zhang og Sauvé (2009) studerte effekten av biofilmdannelse på fosfatbestemmelse av DGT i en ferskvannsoppdrettsdam. De observerte at etter 3-4 dager etter utplassering, ble fosfatbestemmelsen påvirket av algevekst på DGT-prøvetakerne. Uher et al. (2012) foreslår i sin studie at biofilmen på DGT-overflaten og metallspecier samhandler, som n r biofilm vokser på en hvilken som helst overflate, og dermed vil påvirke akkumuleringen i DGT.

### *2.6.3 Feil i antagelser knyttet til utstyr og teoretiske konstanter*

I beregninger for konsentrasjoner av specier ved bruk av DGT inngår arealet til pr veoppsamlingsvinduet til DGT-prøvetaker, diffusjonskoeffisient og elueringsfaktor.

#### Arealet av pr veoppsamlingsvinduet

Arealet til pr veoppsamlingsvinduet er satt til   være 3.14 cm<sup>2</sup>. I følge Warnken et al. (2006) er arealet til det effektive pr veoppsamlingsvinduet rundt 20% større enn det som blir benyttet i beregninger. Ved   bruke det geometriske vinduet på 3,14 cm<sup>2</sup> vil de beregnede konsentrasjonene til speciene kunne bli overestimert.

#### Diffusjonskoeffisient

Nøyaktige diffusjonskoeffisienter er avgjørende for vurderingen av konsentrasjoner av labile metallspecier ved bruk av DGT, og i den forbindelse kan bruk av diffusjonskoeffisienter være en mulig feilkilde i beregning av konsentrasjoner. Garmo et al. (2003) undersøkte anvendeligheten av DGT ved   sammenligne de fastsatte diffusjonskoeffisienter med estimerte DGT-diffusjonskoeffisienter ( $D_{DGT}$ ). I deres undersøkelse ble DGT eksponert ved kontrollert væskehastighet på 0,1 m/s og en konsentrasjon på 1 ng/mL ved fire ulike pH verdier mellom 4,7 og 6,0, og  $D_{DGT}$  ble estimert ut fra opptak av prøvetakerne. For Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Al, Mn og Ga var de estimerte diffusjonskoeffisientene nærliggende til tidligere publiserte verdier med noen avvik for Pb og Zn. Opptaket av V, Cr, Fe, U, Mo, Ti,

Ba og Sr varierte med pH, og for disse oppstod det eksperimentelle problemer som krever videre forskning. For lanthanoidene ble  $D_{DGT}$  verdiene rundt 10-15% lavere enn forventet, noe som indikerer at diffusjonskoeffisienter av metallioner i agarose polyacrylamid diffusjonshydrogel er 10-15% lavere enn i vann. For blant annet Li, Na, Mg, Ca og Ag var de estimerte verdiene av diffusjonskoeffisienter lavere enn 10% av teoretiske verdier.

Scally et al. (2006) målte diffusjonskoeffisienter for metallioner og metallkomplekser i løsninger med ionestyrke mellom 0,1-100 mmol/L, ved bruk av tre ulike diffusjonshydrogel. For både Cd og Cu var det liten forskjell i diffusjonskoeffisienter ved bruk av diffusjonsgeler med tykkelse 0,4, 0,8 og 1,6 mm, noe som viser at DBL var neglisjerbar. Diffusjonskoeffisientene til Pb, Ni, Cu og Cd i enkle uorganiske løsninger var avhengig av ionestyrke, unntatt ved ekstremt lave ionestyrker (0,1 mmol/L), der hvor diffusjonskoeffisientene var 50% lavere, noe som samsvarer med det Alfaro-De la Torre et al. (2000) fant ut. Diffusjonskoeffisienter for Pb komplekser minket med økende størrelse på liganden.

### Elueringsfaktor

Nøyaktigheten av elueringsfaktoren for ulike metaller vil også ha betydning for beregningen av konsentrasjoner ved bruk av DGT. I følge Munksgaard og Parry (2003) er det blitt rapportert elueringsfaktorer som er høyere (0,92-0,95) enn de som Zhang og Davison har funnet gjennom sin forskning (0,8). Dahlqvist, Zhang, Ingri og Davison (2002) undersøkte elueringsfaktorene for Ca og Mg, og disse ble rapportert til å være henholdsvis  $0,983 \pm 0,056$  og  $0,954 \pm 0,065$ . Garmo et al. (2003) fant ut i sin studie at elueringsfaktoren for de fleste metaller var fra 0,95 til 0,99 ved bruk av konsentrert salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ). Dersom elueringsfaktoren som blir brukt i beregningene har lavere verdi enn den virkelige elueringsfaktoren, vil den beregnede konsentrasjonen bli overestimert.

### *2.6.6 Gjenbruk*

Kappen som brukes i DGT-enheten er designet på en slik måte at den har et svakt punkt, noe som kan føre til at den ødelegges når kappen åpnes etter bruk. Munksgaard og Parry (2003) undersøkte effekten ved gjenbruk av låsekappene. De fant ut at gjenbruk ikke er å anbefale da sprekker i det svake punktet kan føre til lekkasje, slik at de målte konsentrasjonene blir overestimert da andre specier enn de som diffunderer gjennom filteret og diffusjonsgelen kan

bindes til Chelex. Ved lekkasje vil deler av Chelex bli raskt mettet, og effekten av lekkasje vil dermed bli mindre ved lengre eksponeringstid, da den oppsamlede massen i den mettede delen etterhvert vil bli mindre i forhold til den økende metallmassen som er blitt oppsamlet ved diffusjon. Sæth (2009) testet også effekten av gjenbruk av disse kappene, ved å benytte kapper som har blitt lite, mye og veldig mye brukt, og sammenligne resultater for disse. I tillegg var ingen diffusjon fra prøveløsningen mulig. En kunne anta at lekkasjen var størst for de kappene som har blitt veldig mye bruk, men denne sammenhengen ble ikke observert. Det ble konkluderte med at de oppsamlede massene ikke skyldes lekkasje i kappen (Sæth, 2009).

## 3. Analytiske metoder og statistisk analyse

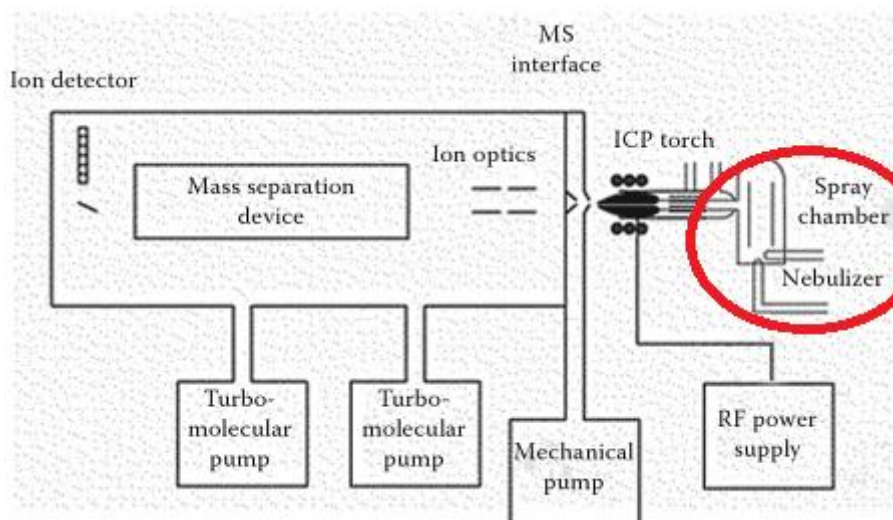
I forbindelse med analytiske metoder vil fokuset være rettet mot ICP-MS, da det har gitt hoveddelen av resultatene i denne oppgaven.

### 3.1 ICP-MS

Induktiv koblet plasma - massespektrometri (ICP-MS) ble introdusert tidlig på 1980-tallet, og siden da har det ekspandert kraftig på verdensbasis når det gjelder antall brukere, applikasjoner, produsenter og antall typer av instrumentet (Beauchemin, 2002). Den viktigste årsaken til den kraftige veksten av ICP-MS er dens evne til å utføre hurtige multielementbestemmelser på et nivå lavere enn 1  $\mu\text{g/g}$ . For eksempel kan ICP-MS analysere over 70 grunnstoffer i en prøve i løpet av minutter. Selv om den kan bestemme mye av de samme elementene som andre atomspektroskopiske teknikker, som for eksempel flamme atomabsorpsjon (FAA), har ICP-MS store fordeler i sine multielementegenskaper, hastigheten på analysene, deteksjonsgrenser og mulighet for isotopratiobestemmelse (Thomas, 2013).

#### *3.1.1 Prinsippene for ICP-MS*

Det finnes en rekke ulike design på ICP-MS instrumenter tilgjengelig i dag, og disse har mange lignende komponenter. I den videre beskrivelse av prinsippene for ICP-MS skal det være fokus på hvordan ICP-MS instrumentet ved NTNU er designet. Ved ICP-MS kombineres en induktivt koblet argonplasma kilde (ICP) med et massespektrometer (MS), der ICP benyttes som ioniserings- og atomiseringskilde mens MS benyttes for separasjon og deteksjon av ionene. ICP-kilden opererer under svært høy temperatur (6000-10 000 K) for å konvertere grunnstoffene i prøven til ioner. Deretter ledes en smal stråle av den ioniserte gassen fra plasmaet via en liten åpning inn i massespektrometeret, som opererer under et høyt vakuum. Her blir ionene separert og detektert, basert på masse/ladningsforhold. I detektoren omformes antall innkommende elektroner til elektrisk signal (Skoog et al., 2004). En illustrasjon av et ICP-MS instrument er vist i Figur 8.



**Figur 8:** Illustrasjon av et ICP-MS instrument, som viser massespektrometeret, ICP kilden og injeksjonsområdet for prøven (merket med rød ring) (Thomas, 2001, 2013).

Ved NTNU benyttes et injeksjonssystem kalt prepFAST, som automatisk utfører presise og nøyaktige fortynninger. Fortynninger utføres ved nøyaktig kontroll av strømningshastigheter for prøve- og fortynningsmiddel. Ønskede fortynningsfaktorer er oppnådd i løpet av få sekunder, ved bruk av ventilblandefunksjoner. Automatiserte fortynninger eliminerer behovet for fortynning av prøver i diskrete rør før analyse og forbedrer prøvekapasiteten. Kombinert med Fast-teknologien, vil prøveopptaks- (<40s) og vasketiden (<20s) være uavhengig av fortynningsfaktoren, noe som tillater rask injeksjon av neste prøve (Elemental Scientific).

De mest populære massespektre for ICP-MS har vært kvadrupol, magnetisk sektor og dobbeltfokuserende analysator. Disse varierer i oppløsning, gjennomstrømning og skannetid. Oppløsningen til en masseanalysator er definert som

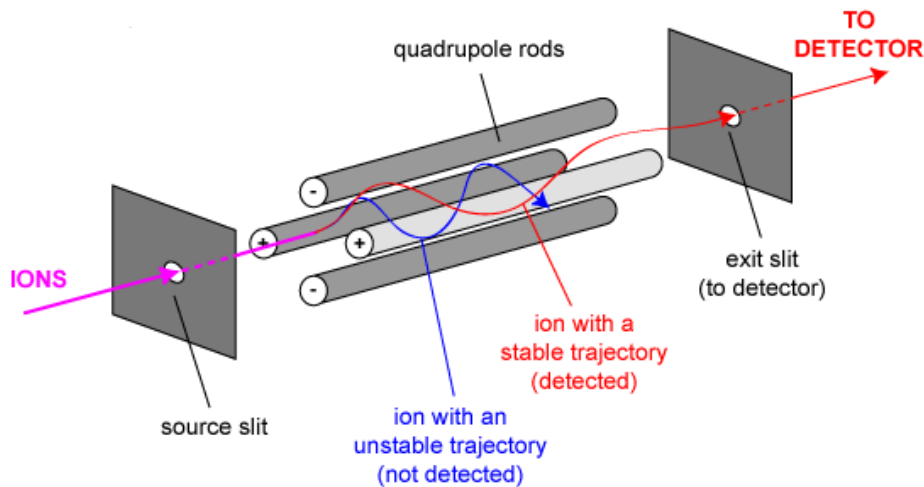
$$R = m/\Delta m \quad (18)$$

der  $m$  er nominell masse og  $\Delta m$  er massedifferansen som bare kan løses (Skoog et al., 2004).

Kvadrupole er generelt massefiltre som tillater bare noen ioner med et spesifikt masse/ladningsforhold til å passere. De består av fire metallstenger som er justert i et parallelt diamantmønster, og grunnlaget for separasjon er bevegelse av ioner i et elektrisk felt. Stenger som er på motsatt siden i forhold til hverandre blir koblet til alternerende veksel- og likestrøm (ac/dc). Ved å justere spenninger, blir det dannet et stabilt mønster for ioner med et bestemt



masse/ladningsforhold, slik at disse kan passere og treffe detektor (Skoog et al., 2004). Se Figur 9 for illustrasjon.



**Figur 9:** Illustrasjon av et kvadrupol massefilter (Gates, 2009).

Det brukes også en magnetisk sektor i høyoppløselig ICP-MS, hvor separasjon baseres på avbøying av ioner i et magnetisk felt. Også her er ionenes vei avhengig av masse/ladningsforholdet. I en dobbeltfokuserende analysator, betegnes som HR-ICP-MS, er en elektrisk sektor plassert foran den magnetiske sektoren, noe som er tilfelle for instrumentet ved NTNU. Det elektrostatiske feltet fokuserer en ionestråle som bare inneholder et smalt område av kinetisk energi, som igjen føres videre til den magnetiske sektoren. Fordelen med denne typen analysator er at det ofte tillater mye bedre separasjon av de ionene man er interessert i, fra bakgrunnsionene, og det oppnås derfor bedre deteksjonsgrenser i området ppt-ppb (EVISA; Skoog et al., 2004).

Den mest brukte detektoren i ICP-MS er elektron multiplikator. De innkomne ionene treffer innsiden av detektoren, som genererer sekundære elektroner, og disse igjen vil generere nye sekundære elektroner. Dette innebærer at hvert innkommende ion vil kunne generere opp til  $10^8$  elektroner. Antall innkomne ioner vil omgjøres til elektriske signaler i detektoren (Skoog et al., 2004).

### *3.1.2 Mulige feilkilder ved ICP-MS*

I ICP-MS, som med enhver analytisk metode, finnes det problemer og ulemper som kan være kilde til feil i analysene, og de viktigste problemområdene er interferenser og problemer/ulemper knyttet til selve instrumentet (Jenner, Longrich, Jackson, & Fryer, 1990).

I forbindelse med ICP-MS nevner Skoog et al. (2004) to typer av interferenser; spektroskopiske interferenser og matrikseffekter. Spektroskopiske interferenser innebærer at man får overlappende spektre, ved at ICP-kilden kan danne isotoper med samme masse/ladningsforhold som analyttionene. Matrikseffekter blir synlige ved konsentrasjoner som er større enn 500-1000 µg/mL, og dette kan gi en reduksjon i analyttens signal. Dette problemet kan unngås ved fortykning av prøve, endre introduksjonssystemet eller ved separering av de forstyrrende speciene. Ved bruk av HR-ICP-MS kan de spektroskopiske interferensene elimineres (EVISA; Skoog et al., 2004).

Et ICP-MS instrument er en veldig kostbar maskin, og et problem med instrumentet kan være at dersom konsentrasjoner av ioner i prøven er for høy kan dette føre til problemer når ionene føres inn i vakuomet (massespekteret) ved at de kan avsettes i inngangsspalten fra vanlig trykk til vakuum. I tillegg vil ionene som blir dannet i plasmaet være positive ladd, noe som fører til at bestemmelse av negative ioner vil være vanskelig. Bakgrunnsstøy kan også være en kilde til feil i analyse av prøver (Mikkelsen, 2013).

### 3.2 Statistisk analyse

I forbindelse med analyse av resultatene i denne oppgaven benyttes flere ulike typer statistiske parametre, deriblant gjennomsnitt og standardavvik for et datasett, paret og uparet t-test, og korrelasjonsanalyse. Disse statistiske analysene ble regnet ut ved bruk av Microsoft Excel.

Gjennomsnittet,  $\bar{x}$ , til et datasett finner man fra formelen

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (19)$$

der  $N$  er antall målinger i datasettet (Skoog et al., 2004).

Standardavviket,  $s$ , til et datasett finner man ved å benytte formelen

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (20)$$

der  $N$  er antall målinger i datasettet og  $\bar{x}$  er gjennomsnittet til datasettet. Standardavvik er et mål på spredningen av målingene i et datasett, med andre ord sier standardavviket noe om

hvor mye de enkelte målingene i gjennomsnitt avviker fra gjennomsnittsverdien. Stort standardavvik indikerer stor spredning, og dermed lav presisjon (Skoog et al., 2004).

Innenfor statistikk benyttes outlier om en måling som avviker betydelig fra resten av et normalfordelt datasett. Forekomsten av outliers kan skyldes variasjon i målingen eller eksperimentelle feil (Grubbs, 1969). Det finnes forskjellige måter å teste om en måling kan karakteriseres som en outlier, og i denne oppgaven har t-test blitt benyttet for å undersøke dette. T-test kan også brukes for å sammenligne to datasett, og i den forbindelse skiller man ofte mellom to varianter av t-tester; paret og uparet t-test. Uparet t-test blir brukt når to datasett kommer fra to forskjellige utvalg, og en kan dermed finne outliers i hvert av datasettene separat. Paret t-test brukes dersom man skal undersøke om det er signifikant forskjell i gjennomsnittet av to datasett. T-test går ut på å beregne en konstant,  $t_{exp}$ , og sammenligne denne verdien mot en tabellverdi,  $t_{crit}$ . For uparet t-test beregnes  $t_{exp}$  ut fra ligning 21.

$$t_{exp} = \frac{|x_q - \bar{x}|}{s} \quad (21)$$

$s$  er standardavviket for hele datasettet inkludert mulig outlier,  $\bar{x}$  er gjennomsnittsverdien til hele datasettet inkludert mulig outlier og  $x_q$  er verdien man ønsker å undersøke. For paret t-test for utvalgene 1 og 2 beregnes  $t_{exp}$  ut fra ligning 22.

$$t_{exp} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_d / \sqrt{N}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} \quad (22)$$

Her er  $\bar{x}_1$  og  $\bar{x}_2$  henholdsvis gjennomsnittsverdien til datasett 1 og 2,  $s_d$  er standardavviket til gjennomsnittsdifferansen til datasett 1 og 2,  $s_1$  og  $s_2$  er standardavviket til henholdsvis datasett 1 og 2, og  $N_1$  og  $N_2$  er antall målinger i henholdsvis datasett 1 og 2. For uparet t-test vil  $x_q$  være outlier dersom  $t_{exp} > t_{crit}$ . For paret t-test vil man konkludere med at gjennomsnittet til de to datasettene er signifikant forskjellig dersom  $t_{exp} > t_{crit}$  (Løvås, 2004).

I forbindelse med outliers skal man være forsiktig med å fjerne en outlier dersom man har et lite antall målinger i et datasett, da man rent statistisk trenger mange målinger i et datasett for å få et godt normalfordelt datasett (Skoog et al., 2004).

Det er også foretatt korrelasjonsanalyse for DGT og de manuelle prøvene for å se om disse samvarierer. Denne analysen gjøres ved bruk av Excel, og  $R^2$ -verdien er nær 1 (over 0,6) indikerer stor samvariasjon (Sannes, 2004).

## 4. Metode

Metodedelen er delt inn i følgende underkapitler; DGT-preparering, eksperimenter på laboratoriet, feltarbeid, preparering av DGT til ICP-MS-analyse og kvalitetskontroll. Under eksperimenter på laboratoriet blir de tre forsøkene som er blitt utført på laboratoriet beskrevet, hvor det første gikk ut på å teste presisjonen til DGT-prøvetakerne, i det andre forsøket skulle betydningen av ionestyrke undersøkes, og i det siste forsøket ble betydning av eksponeringstiden i kjent løsning på DGT-prøvetakerne undersøkt. Under feltarbeid blir prøvetakingsområdet i Nidelva nærmere beskrevet, og i forbindelse med kvalitetskontroll blir fokuset rettet mot ICP-MS og forsøk gjort både på laboratoriet og ute i felt.

### 4.1 DGT-preparering

Før preparering av DGT-prøvetakerne ble alt av utstyr syrevasket med salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ , 0,1M) før det ble skylt to til tre ganger med Milli-Q-vann (MQ-vann), vann som er ultrarent ved at det er filtrert og deionisert. Selve prepareringen av DGT foregikk i LAF-benk (Laminair Air Flow-skap) på en glassplate. Montering av DGT-enhetene fulgte prosedyren beskrevet av DGT research LTD., men i korte trekk ble Chelex plassert først på plaststampelet, deretter diffusjonsgel og tilslutt et filterpapir. Alle de tre lagene med Chelex gel, diffusjonsgel og membranfilter var på forhånd ferdigkuttet slik at de passet til den sirkulære grunnflaten, hvor Chelex gel og diffusjonsgel ble oppbevart i natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ , 0,03 M, proanalysis). Oversikt over de ulike materialene som er blitt benyttet til DGT og prøvetaking er vist i Tabell 1.

**Tabell 1:** Oversikt over materialer som er brukt til DGT og prøvetaking.

	Type	Egenskaper	Leverandør
Ionebyttergel	Chelex-100 harpiks	0,4 mm tykk 2,5 cm i diameter	DGT Research LTD.
Diffusjonsgel	Diffusive agarose polyacrylamid (APA)	0,8 mm tykk 2,5 cm i diameter	DGT Research LTD.
Filter	Cellulose nitrat filter	0,45 µm i porestørrelse 0,12 mm tykk 2,5 cm i diameter	Pall Corporation
DGT stempel og kappe	Polyetylen	2,5 cm i diameter 2,0 cm vindu	DGT Research LTD.
Sprøyte	NORM-JECT® Luer Stempel: Polyetylen Sylinder: Polypropylen	10 ml (12 ml) Latexfri, pyrogenfri og ikke giftig	HSW (Henke Sass Wolf)
Rør	Centrifuge Tubes Polypropylen	15 ml Ultra high performance	VWR
MQ-vann	Millipak® 40	18 MΩ-cm 0,22 µm filter	Millipore
Konsentrert salpetersyre (HNO <sub>3</sub> )	Ultra pure	Destillert med Milesone SubPur enhet	Milestone
NaNO <sub>3</sub>	Proanalysis		Merck

For DGT-prøvetakere som er ferdig monterte, vil bare membranfilteret være synlig av de tre lagene (Se Figur 10).



**Figur 10:** Bilde av en ferdig preparert DGT-prøvetaker.

Prøvetakerne ble oppbevart i små zip-posere av plast med noen dråper natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ , 0,03M) til alle var ferdig preparert, før de ble benyttet ved prøvetaking. I denne oppgaven ble prøvetakerne brukt i prøvetaking rett etter at alle var ferdigpreparert.

## **4.2 Eksperimenter på laboratoriet**

### *4.2.1 Test av presisjonen til DGT-prøvetakerne*

Ved uttesting av presisjonen til DGT-prøvetakerne ble først en glasskål fylt med natriumnitratløsning ( $\text{NaNO}_3$ , 0,01 M) som inneholdt 20 ppb av sink (Zn). Denne løsningen ble laget ved å løse 1,7 g fast natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) i 2 L vann, for deretter å tilsette sinkstandard løsning (1000 ppm, 40  $\mu\text{L}$ ) til en endelig konsentrasjon på 20 ppb sink. Fire ferdigpreparerte DGT-prøvetakere ble plassert i løsningen med sink i et døgn. Prøvetakerne stod vertikalt i vannet, og hele DGT-prøvetakerne var dekket med vann. Dette ble løst ved å feste en tråd til hver DGT og denne tråden ble teipet fast på glasskålen slik at teipen ikke var i berøring med løsningen. Se figur 11 for dette oppsettet.



**Figur 11:** Bilde av oppsett til utprøving av DGT-prøvetakerne (plastfilm mangler på dette bildet).

Glasskålen ble plassert på en magnetrører, og en plastfilm ble brukt over glasskålen. Etter at de ble tatt opp fra løsningen ble de preparert til ICP-MS-analyse (se seksjon 4.4).

#### *4.2.2 Betydning av ionestyrke på den totale akkumuleringen*

For å studere hvilken betydning ionestyrke har på den totale akkumuleringen i Chelexen ble det brukt seks glasskårer, som på forhånd var syrevasket med salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ , 0,1 M) i ett døgn og deretter skylt med MQ-vann to til tre ganger. Glasskålene ble fylt med natriumnitratløsning ( $\text{NaNO}_3$ , 2 L) med ulike konsentrasjoner på henholdsvis 1M,  $10^{-1}$  M,  $10^{-2}$  M,  $10^{-3}$  M,  $10^{-4}$  M og  $10^{-5}$  M. For å lage natriumnitratløsninger med konsentrasjoner på  $10^{-4}$  M og  $10^{-5}$  M ble først 1 L av  $10^{-3}$  M  $\text{NaNO}_3$  løsning laget. Deretter ble 200 ml av denne fortynnet med MQ-vann til 2 L for å lage  $10^{-4}$  M  $\text{NaNO}_3$  løsning. I tillegg ble 100 ml av den tillagde  $10^{-3}$  M  $\text{NaNO}_3$  løsningen fortynnet med MQ-vann til en liter, som videre ble brukt til å lage  $10^{-5}$  M ved å ta ut 200 ml av denne og fortynne med MQ-vann til 2 L. I hver skål ble det i tillegg tilsatt metallstandardløsninger (40  $\mu\text{L}$  av hver) til en endelig konsentrasjon på 20 ppb av metallene Zn, Cu, Pb og Cd.

Fire DGT-prøvetakere ble plassert i de ulike glasskålene, i tillegg til en magnetrører. DGT-prøvetakerne ble plassert vertikalt slik at de hele tiden var dekket med vann. Dette ble løst på



samme måte som det første forsøket hvor teip ble brukt. I eksperimentet ble DGT-prøvetakerne plassert i en glasskål uavhengig av i hvilken rekkefølge de ble laget, og en plastfilm ble plassert over glasskålene. DGTene stod i løsningene i rundt et døgn før de ble skylt med MQ-vann før demontering og preparering til ICP-MS-analyse.

#### *4.2.3 Betydning av eksponeringstiden i kjent løsning på DGT-prøvetakerne*

I studien for å se hvordan konsentrasjoner av metaller i DGT avhenger av den eksponerte tiden de står i løsningen ble et akvarium av glass benyttet. Akvariet ble før bruk vasket grundig med zalo og vann før det ble skylt fem ganger med MQ-vann. Deretter ble akvariet plassert på to magnetrørere før løsning ble helt i akvariet. Under hele forsøket var akvariet plassert i LAF-benken. En natriumnitratløsning ( $\text{NaNO}_3$ , 0,01 M) ble laget ved å bruke målekolber på 1 og 2 L. Løsningen ble laget ved å tilsette 0,85 g fast  $\text{NaNO}_3$  pr liter MQ-vann. Akvariet ble fylt med 17 liter løsning og tilsatt metallstandardløsninger til endelig konsentrasjon på 20 ppb (Cd, Cu, Pb og Zn). I akvariet ble to magneter plassert, og denne løsningen stod et døgn.

Dagen etter ble 24 DGT-prøvetakere preparert og plassert rundt kanten på akvariet, slik at det ble omtrentlig samme avstand mellom prøvetakerne. DGTene ble plassert vertikalt og dypt nok til at de befant seg under vann. En manuell prøve (ca. 10 ml) ble tatt ut ved bruk av en steril sprøyte og overført i et plastrør før DGTene ble plassert i akvariet, og denne ble tilsatt tre dråper konsentrert salpetersyre (ultra pure  $\text{HNO}_3$ ). De ulike tidspunktene DGTene ble utplassert ble notert. Under forsøkestiden ble plastfilm brukt for å dekke akvariet delvis til. Deretter ble tre og tre prøvetakere tatt opp etter følgende tider: 1 time, 2 timer, 4 timer, 24 timer, 48 timer (2 dager), 96 timer (4 dager), 192 timer (8 dager) og 336 timer (14 dager). Etter at tre prøvetakere ble tatt ut hver gang ble det i tillegg tatt en manuell prøve (ca. 10 ml) som ble tilsatt tre dråper konsentrert salpetersyre (ultra pure  $\text{HNO}_3$ ). Etter at prøvetakerne ble tatt ut ved de ulike tidene ble de preparert til ICP-MS-analyse.

### 4.3 Feltarbeid

Høsten 2013 i tidsrommet 4. november til 15. november ble det tatt prøver i Nidelva. Prøvetakingen ble gjort med både DGT-prøvetakere og manuelle prøver. DGTene ble preparert på samme måte som beskrevet tidligere, men i feltarbeidet ble fire og fire DGTer montert på en flaske slik at de stod horisontalt rundt flasken. En hyssing ble festet til flaskene, og ble brukt som forankring i felt. Se Figur 12 for å se DGT-prøvetakerne festet rundt en flaske.



**Figur 12:** Fire DGT-prøvetakere festet rundt en flaske.

Det ble plassert 6 flasker med DGTer i Nidelva, totalt 24 DGT, og disse ble plassert på samme plass med ca. 1 meter avstand mellom. Prøvene ble satt ut i elva fra en gammel fiskebrygge, som stakk ca. 3 meter ut i elva, og på ca. 1-1,5 meters dyp. Flaskene stod i loddrett/stående posisjon. Se Figur 13 av prøvetakingsområdet.



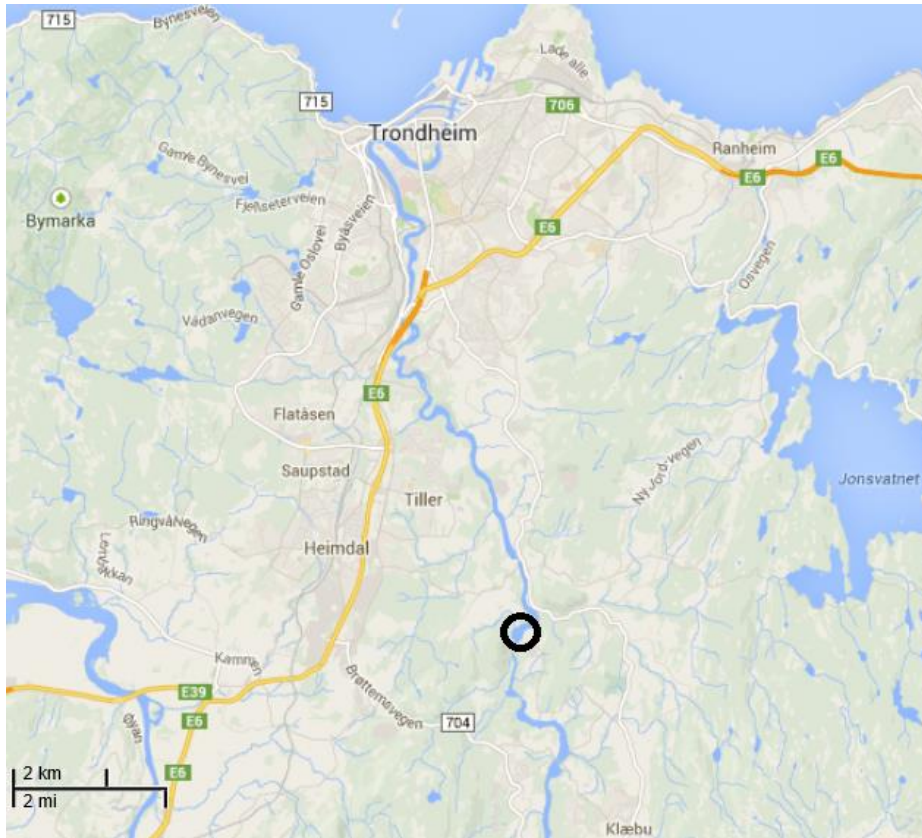
**Figur 13:** Prøvetakingsområdet, hvor de røde prikkene indikerer hvor de seks flaskene ble plassert.

Alle flaskene ble plassert i elva på samme tidspunkt, og deretter ble en og en flaske tatt opp etter henholdsvis 1, 3, 4, 7, 8 og 11 dager. Nøyaktig tidspunkt for utsetting og innhenting ble notert. Under feltarbeidet ble det tatt en manuell prøve hver av de dagene en flaske ble tatt opp, i tillegg til en manuell prøve den dagen alle prøvene ble satt ut. Sterile sprøyter ble brukt for de manuelle prøvene, i tillegg til et filter. Sprøytene ble skylt tre ganger med elvevannet før de manuelle prøvene ble tatt, og plastrørene ble tilsvarende vasket med 5-10 ml av filtrert elvevann før de ble fylt opp. De manuelle prøvene ble surgjort med tre dråper konsentrert salpetersyre (ultra pure  $\text{HNO}_3$ ) innen 1 time etter prøvetaking.

Samtidig som de manuelle prøvene ble tatt, ble også vannkvaliteten målt. Ledningsevne,  $\text{O}_2$  metning, pH og temperatur ble målt ved hjelp av et WTW 350i feltinstrument. Sensoren fikk ligge i vannet i rundt ett minutt før avlesning ble foretatt. Redokspotensialet ble målt med et YSI ORP15 instrument, og turbiditet ble målt ved hjelp av Turbiquant IR 1100 feltinstrument (nefelometrisk måling). Dersom det ble notert forskjellige temperaturer ved utsetting og innhenting av DGT ble gjennomsnittstemperaturen benyttet i utregningene.

### 4.3.1 Prøvetakingsområde

Området i Nidelva som ble valgt for prøvetaking befinner seg ved Nidelven camping, som ligger i Klæbu, på grensen til Trondheim. Figur 14 viser et kart der prøvetakingsområdet er markert.



**Figur 14:** Kart som viser prøvetakingsområdet markert med en svart sirkel.

## 4.4 Preparering av DGT til ICP-MS-analyse

Etter prøvetakingen i Nidelva ble DGTene plassert i en ren zip-pose i plast før de ble demontert på laboratoriet, men for forsøkene som ble utført på laboratoriet ble DGT-prøvetakerne demontert direkte etter at de ble tatt ut av løsning. Demonteringen foregikk ved at plastkappen på DGTene ble åpnet opp og Chelexgel ble overført til et plastrør med skrukork. Røret med Chelexgel ble deretter tilsatt salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ , 1M, ca. 1 ml) som var innveid nøyaktig. Chelexgel i salpetersyra skulle stå i et døgn i kjøleskapet. Deretter ble kun syra overført i et nytt plastrør og fortynnet med MQ-vann i et blandingsforhold tilnærmet 1:10 (også nøyaktig innveid). Plastrøret med den fortynnede syra ble oppbevart i kjøleskapet før de ble levert til ICP-MS-analyse.

## 4.5 Kvalitetskontroll

Kvalitetskontroll innebærer at man sikrer slik at det ikke forekommer avvik i resultatene, og i denne oppgaven vil det derfor være fokus på kvalitetskontroll av ICP-MS, laboratorieforsøk og feltarbeid.

### *4.5.1 Kvalitetskontroll av ICP-MS*

I forbindelse med kvalitetskontroll av ICP-MS er det benyttet tre sett kalibreringsløsninger fra tre uavhengige leverandører. Kalibreringsløsninger og sertifiserte referansematerialer er brukt til å kvalitetssikre analysen, i tillegg til fratrekk av blankprøver. Referansematerialene som er benyttet er Soil GBW-07408 og TeaW-07605-583-1, som har et sertifisert innhold av grunnstoffer. ICP-MS-analysene er gjennomført etter samme oppsett som benyttes ved akkrediterte laboratorier.

### *4.5.2 Kvalitetskontroll knyttet til laboratorieforsøk og feltarbeid*

Ved forsøkene utført på laboratoriet og ute i felt er det foretatt 3-4 paralleller av DGT-prøvetakere som ble eksponert i samme tidsintervall, og som dermed er sammenlignbare. I tillegg er det utført t-test på mulige outliers av analysene for kvalitetskontroll.

## 5. Resultater/diskusjon

I resultater/diskusjon vil resultatene funnet fra analyse av prøver fra laboratorie- og feltarbeidet bli presentert og diskutert. Resultater/diskusjon er delt inn i følgende underkapitler; test av presisjon til DGT-prøvetakerne, effekt av ionestyrke på den totale akkumuleringen, betydning av eksponeringstiden i kjent løsning på DGT-prøvetakere, og resultater fra prøvetakingen i Nidelva. I tilknytning til prøvetakingen i Nidelva vil også valg av prøvetakingsområde og de registrerte feltobservasjonene bli presentert og diskutert. I figurene hvor alle målinger og resultater for DGT-prøvetakerne er med, er også standardavvik inkludert. Der hvor standardavvikene ikke er synlig i figurene, skyldes at disse er små i forhold til de valgte akseverdiene.

For alle forsøkene har det blitt brukt t-test for å sjekke mulige outliers, men ingen av målingene ble ifølge testen karakterisert som outlier. I forbindelse med prøvetakingen i Nidelva var det imidlertid noen målinger som avvok betydelig fra resten av parallellene, og i disse tilfellene har det blitt valgt å bruke grafer både når disse verdiene er med og når de er utelatt. Fra forsøk på laboratoriet og fra prøvetakingen i Nidelva er det også foretatt paret t-test, i tillegg til korrelasjonsanalyse for å se på samvariansen mellom manuelle prøver og DGT. Dersom resultatene fra paret t-test og korrelasjonsanalyse viser at DGT og de manuelle prøvene er signifikant forskjellige og ikke samvarierer, trenger dette ikke å bety at resultatene er feil. Det man i dette tilfellet må huske er at manuelle prøver er punktprøver som registrerer konsentrasjoner akkurat idet de blir tatt, mens DGT viser gjennomsnittskonsentrasjonen.

Mulige feilkilder som er felles for alle forsøkene gjort i forbindelse med denne oppgaven er estimering av elueringsfaktor og areal på oppsamlingsvindu til enhetene ( $3,14 \text{ cm}^2$ ). I følge Warnken et al. (2006) og Garmo et al. (2003) er de reelle verdiene på både elueringsfaktor og arealet på oppsamlingsvinduet høyere enn det som er antatt. Dette fører til at de beregnede konsentrasjonene ifølge dem er overestimert da en lavere verdi av elueringsfaktor og areal av oppsamlingsvindu gir høyere konsentrasjon ved bruk av ligning 8 og 10 (s.10). Da feilen i disse parameterene er relativt lik for alle prøver, vil ikke trendene mellom prøvene påvirkes.

## 5.1 Test av presisjonen til DGT-prøvetakerne i kjent løsning

Innledningsvis ble det utført en test for å evaluere presisjon og mulig kontaminering fra utstyret brukt på laboratoriet under kontrollerte betingelser. Ved uttesting av presisjonen til DGT-prøvetakerne ble konsentrasjoner av sink målt til henholdsvis 20,80 ppb, 25,86 ppb, 27,38 ppb og 30,90 ppb for de fire DGT-prøvetakerne. Dette gir en gjennomsnittskonsentrasjon på 26,24 ppb med et standardavvik på 4,19. I dette forsøket ble det antatt temperatur på 21°C, en fortynningsfaktor lik 10 og benyttet syrevolum på 0,001 L. Gjennomsnittskonsentrasjonen på 26,24 ppb ligger over den tilsatte mengden av metallene (20 ppb), og hovedårsaken til dette er mest sannsynlig kontaminering fra omgivelsene. I forsøket ble det benyttet plastfilm for å hindre mest mulig kontaminering, men denne plastfilmen dekket ikke hele prøveløsningen, slik at kontaminering her er mulig. I tillegg kan DGT-prøvetakerne bli forurenset under preparering og behandling til analyse.

Antagelsene om temperatur, fortynningsfaktor og syrevolum kan også være en forklaring på avvikene som er observert. Dersom den reelle temperaturen er høyere enn antatt, har man benyttet en diffusjonskoeffisient som er lavere enn den reelle, noe som fører til en overestimering av beregnet konsentrasjon. Motsatt, dersom reell temperatur er lavere enn antatt har man benyttet en diffusjonskoeffisient som er høyere enn den reelle, som da fører til en underestimering av beregnet konsentrasjon (se ligning 10, s.16). Antagelsen om syrevolum/fortynningsfaktor påvirker beregningen av den oppsamlede massen (ligning 8, s.16). Dersom det virkelige syrevolumet er høyere enn antatt, vil den beregnede massen være høyere enn reell, som igjen fører til en overestimering av konsentrasjonen ved bruk av ligning 10 (s.16). Om det sanne syrevolumet er lavere enn antatt, vil den beregnede massen bli mindre, og dermed får man en underestimering av konsentrasjonen når ligning 10 (s.16) benyttes. En annen forklaring til at de fire parallellene ga ulike konsentrasjoner ved analysen kan være lekkasje knyttet til gjenbruk. Man kunne se at prøvetakerne hadde blitt brukt tidligere og at noen var mer slitt enn andre. Dette kan ifølge Munksgaard og Parry (2003) føre til større lekkasje for de mest slitte DGT-prøvetakerne slik at de målte konsentrasjonene blir overestimert da andre specier enn de som diffunderer gjennom filter og diffusjonsgelen kan bindes til Chelex.

For å finne ut om kontaminering av løsningen eller estimering av de ulike parameterne nevnt over har mest betydning for dette resultatet, kunne man i dette forsøket benyttet andre former

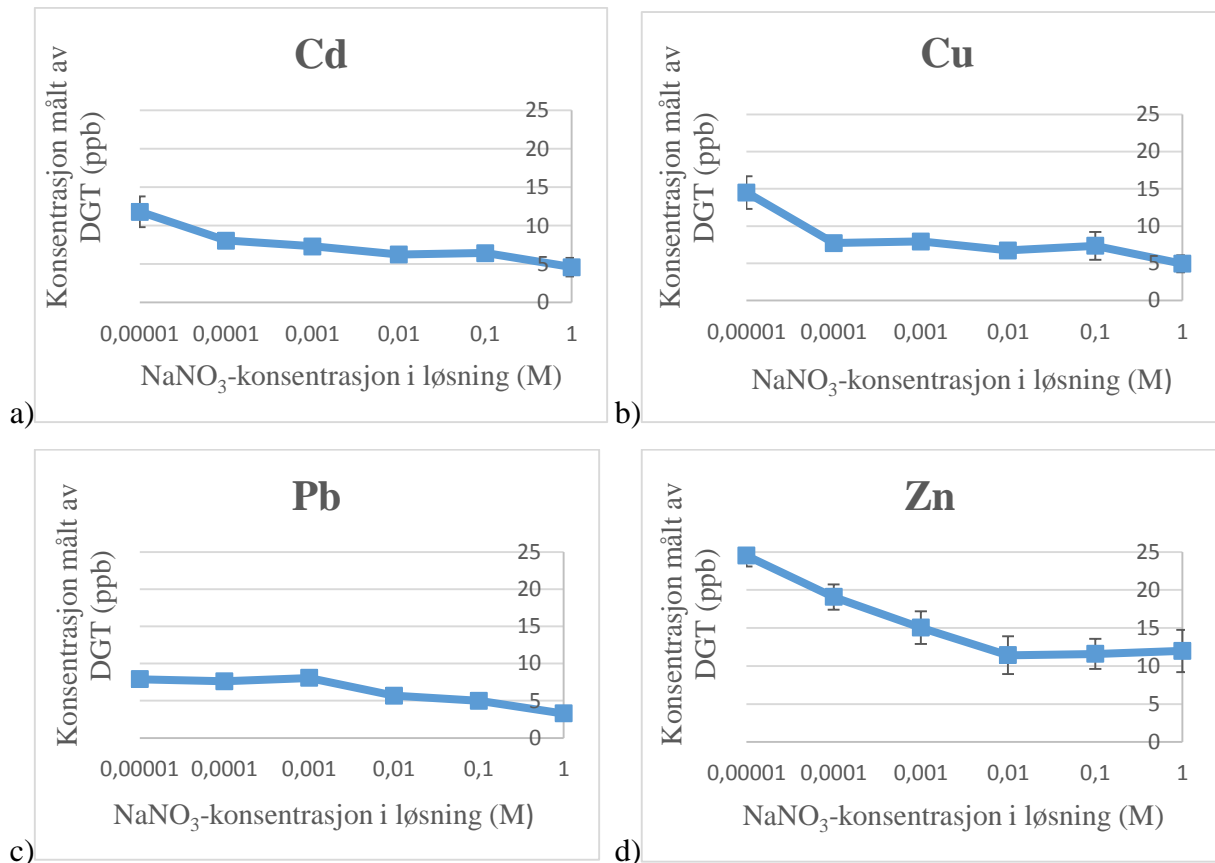
for prøvetaking. I dette tilfellet ville andre typer passive prøvetakere som kan bestemme metallkonsentrasjoner være mest sammenlignbart da disse måler gjennomsnitt over en tidsperiode, slik som DGT gjør. For eksempel bruk av dialyseposer og Chemcather, med omtrent samme porestørrelse som DGT-prøvetakerne benytter (Vrana et al., 2005). Dersom også disse prøvetakerne hadde vist et høyere innhold av metallene enn de antatte verdiene, ville dette være en indikasjon på at kontaminering av løsningen har hatt betydning for akkumuleringen i DGT. Automatisk og manuell prøvetaking ville også være metoder som kan si noe om for eksempel kontaminering av løsningen er et faktum, da disse prøvetakingssystemene også ville ha registrert høyere konsentrasjoner enn det som har blitt tilsatt dersom kontaminering forekommer. Det man må huske på er at det finnes ulike feilkilder ved bruk de alternative prøvetakingsmetodene som kan føre til feil i målingene, men ved å benytte ulike former for prøvetaking under omtrent samme betingelser vil man kunne med større sikkerhet anslå hvilke faktorer som har hatt mest betydning for resultatet.

## **5.2 Effekten av ionestyrke på den totale akkumuleringen**

For å finne hvilken effekt ionestyrke har på den totale akkumuleringen i Chelexen ble  $\text{NaNO}_3$ -løsninger med ulike konsentrasjoner benyttet, hvor alle ble tilsatt metallstandarder (1000 ppm, 40  $\mu\text{L}$ ) av kadmium (Cd), kobber (Cu), bly (Pb) og sink (Zn) til endelige konsentrasjoner på 20 ppb. Det blir derfor naturlig å presentere resultatene fra analysene av disse fire metallene. I tillegg er det valgt å ta med resultater fra analysene av nikkell (Ni), som kan være med å underbygge diskusjonen, selv om nikkell ikke ble tilsatt i løsningen. Alle DGT-prøvetakerne var plassert i løsningene i ca. ett døgn.

Analyseresultatene for Cd, Cu, Pb og Zn i dette forsøket er vist i Figur 15, i tillegg til standardavvikene for de ulike parallellene.





**Figur 15:** Analyseresultatene i forsøk hvor effekten av ionestyrke ble undersøkt for metallene a) Cd, b) Cu, c) Pb og d) Zn.

Det observeres fra Figur 15 at akkumuleringen avtar med økende ionestyrke (konsentrasjon av NaNO<sub>3</sub>), hvor en NaNO<sub>3</sub>-løsning med konsentrasjon 10<sup>-5</sup> M generelt har høyere opptak av metallene, og at dette opptaket generelt synker gradvis opp til en konsentrasjon på 1 M. Dette kan forklares med den kjemiske sammenhengen mellom ioners aktivitet og ionestyrke, beskrevet i Debye-Hückel teorien, hvor aktiviteten til ionene, som er nært knyttet til deres diffusjonshastighet, vil avta med økt ionestyrke, se ligning 17 (s. 23) (Atkins & De Paula, 2010). Som nevnt i teorien er diffusjonskoeffisientene avhengig av ionestyrke (Sangi et al., 2002), da ionestyrken vil ha en innvirkning på konsentrasjonsgradienten og dermed diffusjonen av ioner. Ut fra resultatene i Figur 15 kan det tyde på at diffusjonskoeffisientene er høyere i løsninger med lav ionestyrke i forhold til mer konsentrerte løsninger. Dette samsvarer med det Alfaro-De la Torre et al. (2000) fant ut ved undersøkelser gjort i løsninger med lav ionestyrke, hvor det i svært fortynnede løsninger vil forekomme en økning av diffusjonskoeffisientene da transporten av Na<sup>+</sup>-ioner fra Chelex ut i løsningen vil kompenseres med en større transport av Na<sup>+</sup>-ioner inn i Chelex. Da det i dette forsøket er

benyttet samme diffusjonskoeffisient i alle løsningene, vil diffusjonskoeffisienten være en mulig feilkilde i beregningen av konsentrasjoner.

For både Cd og Cu ser det ut til at akkumuleringen av metallene er relativt stabile i området  $10^{-4}$  -  $10^{-1}$  M. I løsningene med konsentrasjoner på  $10^{-5}$  M og 1 M ser det ut til at metallkonsentrasjonene er henholdsvis over- og underestimert. Den høye metallkonsentrasjonen målt i løsning på  $10^{-5}$  M kan skyldes at det er blitt benyttet en diffusjonskoeffisient som er lavere enn den reelle. Denne mulige forklaringen stemmer overens med det Warnken et al. (2005) og Alfaro-De la Torre et al. (2000) hevder, om at prøvetaking i vann med svært lav ionestyrke gir unøyaktige resultater, da det vil føre til en økning i de reelle diffusjonskoeffisientene. Motsatt kan de lave konsentrasjonene av Cd og Cu i løsning med konsentrasjon på 1 M skyldes at ved svært høye konsentrasjoner på løsningen kan man få en nedgang i de reelle diffusjonskoeffisientene, og aktivitetskoeffisienten avviker i slike tilfeller fra 1.

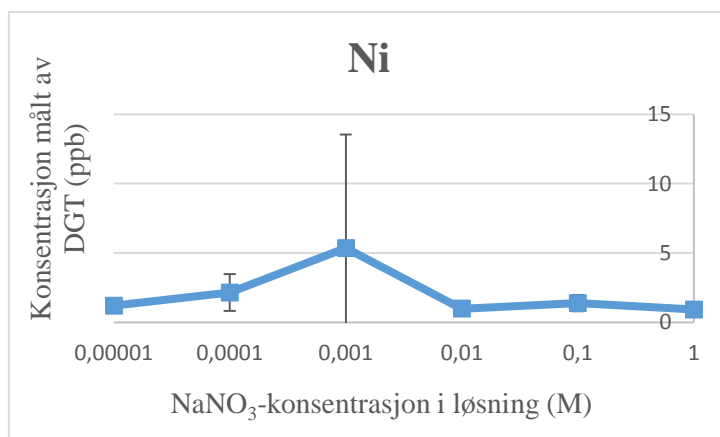
For Zn ser det ut til at akkumuleringen av metallet er mest stabil i området  $10^{-3}$ -1 M. Dette samsvarer også med teorien til Warnken et al. (2005) og Alfaro-De la Torre et al. (2000), om at prøvetaking i vann med svært lav ionestyrke gir unøyaktige resultater, da det vil føre til en endring i de reelle diffusjonskoeffisientene.

Resultatene for Pb viser mye av den samme trenden som de andre metallene, men noe mer stabile verdier for Pb. Samtidig er det Pb som har lavest konsentrasjon.

Dersom man ser på de målte konsentrasjonene av Cd, Cu, Pb og Zn, er stort sett alle de målte verdiene betraktelig lavere enn konsentrasjonene på 20 ppb som ble tilsatt. I tillegg viser Figur 15 at det er en halvering i beregnet konsentrasjon om man sammenligner  $\text{NaNO}_3$ -konsentrasjonene  $10^{-5}$  M og 1 M. I utgangspunktet ville det for Zn vært naturlig å anta at trenden var motsatt, altså at de målte konsentrasjonene har vært høyere enn 20 ppb på grunn av at dette er et typisk kontamineringsmetall, selv om dette blir gjenspeilet ved at de målte konsentrasjonene av Zn er noe høyere i forhold til de tre andre metallene. Årsaken til de lave konsentrasjonene er usikre, men i dette forsøket er det blitt benyttet en annen type glassbeholder enn i de andre forsøkene, og i den forbindelse kan absorbering i glassbeholderne være en mulig forklaring til de lave konsentrasjonene. Absorbering i beholderne vil føre til tap av metallene i løsningene. Hennig og Greenwood (1981) har i sin

studie undersøkt tap av Cd og Zn fra sjøvann dersom løsningsene er blitt oppbevart i blant annet glassbeholdere. De kom fram til at det forekom tap av disse metallene over tid, noe som skyldes absorpsjon i glasset, men deres resultater viser tap som er mye mindre enn det som er observert i denne oppgaven. Struempler (1973) derimot, fant ut at absorpsjon av Cd ved pH 2 og 6 i borosilikatglass-beholdere ikke kunne observeres, men for Zn kunne absorpsjon i samme type beholder observeres ved pH 5 etter 60 dager. Da var tapet ved absorpsjon 20%. Ut fra dette kan man anta at det sannsynligvis er andre ukjente faktorer som har hatt større innvirkning på resultatet enn det absorpsjon i glassbeholderne har. Det interessante er uansett å studere trendene i forsøket ved ulik ionestyrke, da alle betingelser ellers har vært like for de respektive forsøkene.

Ved analyse fikk man også indikasjon på tilstedeværelse av Ni, selv om Ni ikke ble tilsatt i løsningen, og analyseresultat for dette metallet er vist i Figur 16.



**Figur 16:** Analyseresultatet av Ni i forsøk hvor effekt av ionestyrke ble undersøkt.

Da nikkell ikke ble tilsatt i løsningen, skyldes tilstedeværelse av metallet antagelig kontaminering under preparering av DGT-prøvetakerne. Det er tre forhold som kan spille inn i forbindelse med kontaminering. Det ene er kontaminering av det ionebyttede vannet da dette har svært lave konsentrasjoner, i tillegg kan det forekomme lave kontamineringskonsentrasjoner i saltløsningen. Det tredje forholdet er at det kan være kontaminering i selve Chelexen, selv om prepareringen foregår inni LAF-benken.

Analyseresultatene for Ni (Figur 16) viser ikke samme tydelig trend slik både Cd, Cu, Pb og Zn gjorde, hvor den totale akkumuleringen avtok med økende konsentrasjon av løsning. Dette fordi opptaket mest sannsynlig skyldes kontaminering knyttet til preparering. Dersom man ser resultatene fra dette forsøket i tilknytning til senere forsøk kan det tyde på at opptaket av Ni i

Chelexen skjer før forsøket ble startet. I de forsøkene hvor manuelle prøver ble tatt, ga kontaminering av metaller som ikke ble tilsatt i løsningen kun utslag i beregnet masse akkumulert i DGT og ikke i de manuelle prøvene.

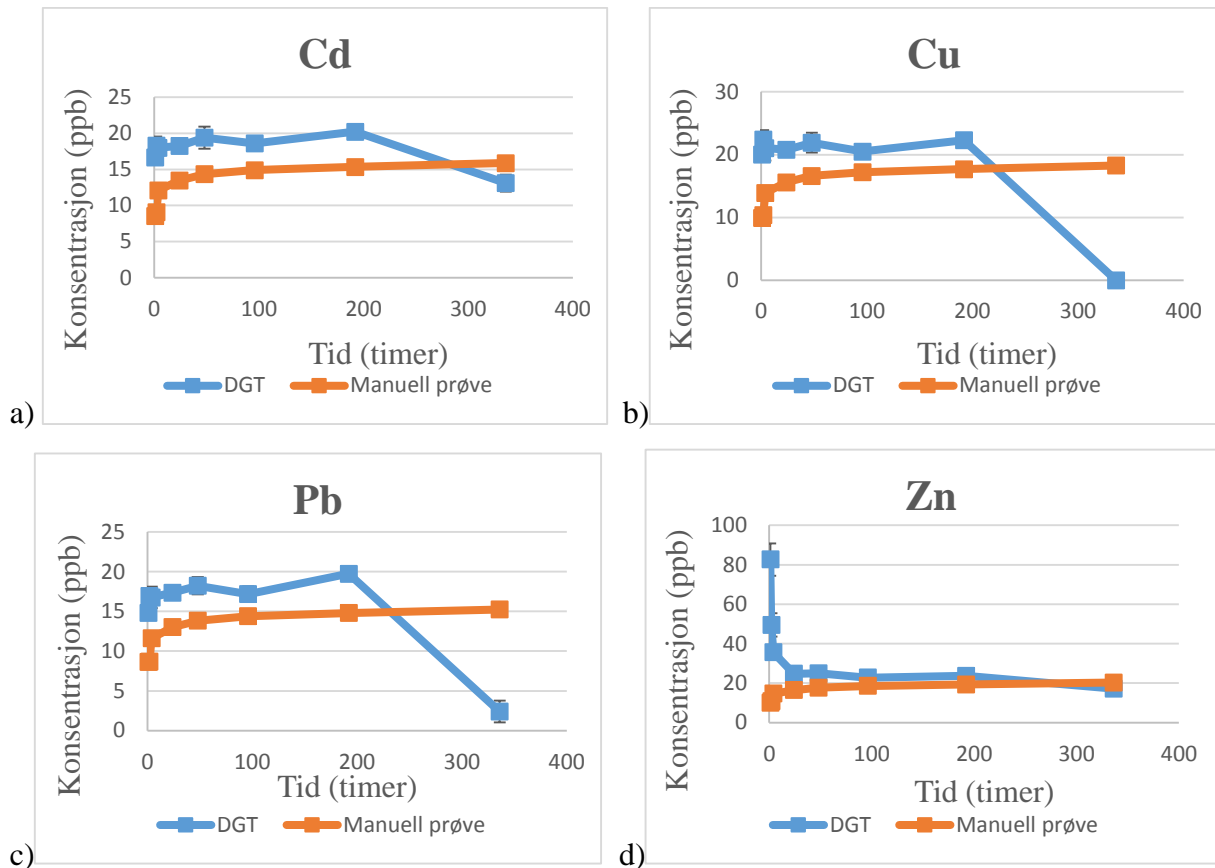
Andre feilkilder i dette forsøket, i tillegg til de som er nevnt over, er at det også i dette forsøket er antatt en temperatur på 21°C. Dersom antagelsen om temperaturen er feil i forhold til reell verdi, vil dette føre til at feil diffusjonskoeffisient blir benyttet, noe som ville vært felles for alle prøvene. Da de målte konsentrasjonene er mye lavere enn det som ble tilsatt i løsningene, kan man konkludere med at estimering av elueringsfaktor og arealet på oppsamlingsvinduet ikke vil ha stor betydning for disse resultatene da det ifølge Garmo et al. (2003) og Warnken et al. (2006) ville gitt høyere konsentrasjon enn reelle verdier. Som sagt ville dette heller ikke påvirket trenden, men eventuelt være en forklaring om prøvene hadde vist generelt høyere konsentrasjon enn reelle.

Det er også verdt å nevne at de mest konsentrerte løsningene (1 M) kan i større grad påvirke ICP-MS instrumentet ved at ioner i dette tilfellet kan avsettes i inngangen inn til vakuomet (massespekteret) under analysen, og på den måten påvirke analyseresultatene (Mikkelsen, 2013). Da prøvene fortynnes 1:10 før analyse så kan man anta at dette ikke vil være et stort problem her. I tillegg blir det til stadighet gjennomført kvalitetskontroll av ICP-MS instrumentet, slik at man for de fleste prøvene kan anta med stor sannsynlighet at analysene utført av ICP-MS er sikre.

### **5.3 Betydning av eksponeringstiden i kjent løsning på DGT-prøvetakerne**

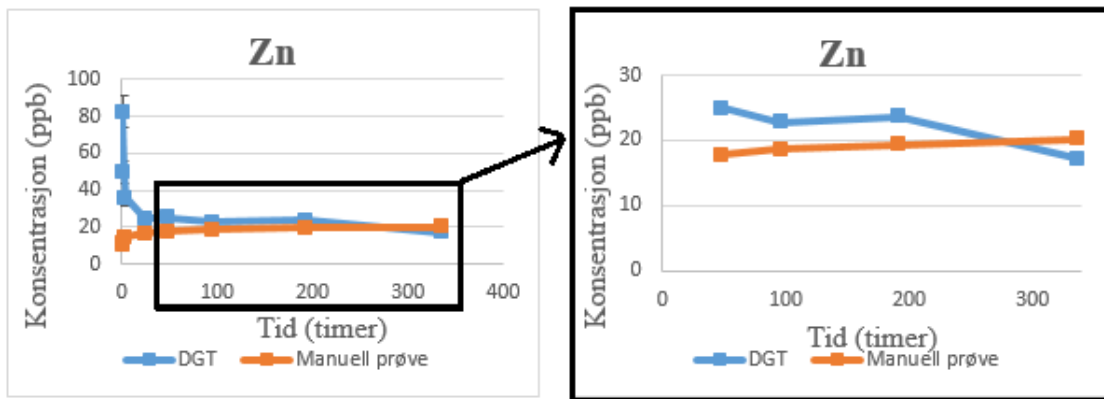
I forsøket hvor tiden DGT-enhetene står i løsning med kjent konsentrasjon skulle undersøkes, ble også her metallstandarder av Cd, Cu, Pb og Zn (1000 ppm, 40µL) tilsatt til en endelig konsentrasjon på 20 ppb i en natriumnitratløsning (0,01 M). Resultatene fra analysen av disse metallene vil bli presentert og diskutert, i tillegg til resultatene fra analysen av aluminium (Al), jern (Fe) og mangan (Mn), da disse kan være med å forklare resultatene for Zn.

Analyseresultatene for Cd, Cu, Pb og Zn er vist i Figur 17.



**Figur 17:** Analyseresultater fra forsøk i akvarium for metallene a) Cd, b) Cu, c) Pb og d) Zn.

Resultatene fra Cd, Cu, Pb og Zn viser mye av de samme trendene, hvor konsentrasjonen av metallene målt av DGT er noe høyere enn de manuelle prøvene i løpet av de første åtte dagene prøvetakerne var plassert i løsningen. Etter fjorten dager viser imidlertid DGT for metallene Cd, Cu, Pb og Zn mindre konsentrasjon enn de tidligere målingene og de sammenlignbare manuelle prøvene, og for Cu og Pb er denne målingen betydelig mindre. For Cd og Zn er nedgangen mindre og resultatene viser at disse metallene fortsatt i utgangspunktet er i tilgjengelig form for akkumulering. For Zn er nedgangen bedre illustrert i Figur 18.



**Figur 18:** Resultatene for Zn, hvor konsentrasjonene for de siste fire prøvetakingsperiodene er forstørret.

For disse fire metallene ble det gjort en korrelasjonsanalyse for å se på hvor mye de manuelle prøvene og DGT samvarierte. I den forbindelse ble det funnet  $R^2$ -verdier på  $10^{-3}$ ,  $1,55 \cdot 10^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$  og  $8,21 \cdot 10^{-1}$  for henholdsvis Cd, Cu, Pb og Zn, noe som tyder på at de manuelle prøvene og DGT ikke samvarierer for Cd, Cu og Pb. Det ble i den forbindelse foretatt ny korrelasjonsanalyse på disse metallene hvor de målte konsentrasjonene for prøvetakingsperioden på 14 dager ikke inkluderes.  $R^2$ -verdier i dette tilfellet ble  $6,31 \cdot 10^{-1}$ ,  $3 \cdot 10^{-2}$ ,  $6,01 \cdot 10^{-1}$  for henholdsvis Cd, Cu og Pb. En kan dermed se at for Cd og Pb vil de manuelle prøvene og DGT i større grad samvariere dersom målingene for prøvetakingsperioden på 14 dager utelates.

En forklaring til at DGT-prøvetakerne etter åtte dager viser en nedgang i metallbestemmelse er usikkert. Dersom dette hadde vært i naturlig vann kunne en mulig forklaring vært dannelse av biofilm som dermed hindrer opptak. Men i den aktuelle løsningen er dannelse av biofilm mindre sannsynlig da biofilm består av bakterier, alger og sopp (Uher et al., 2012). I tillegg var det heller ikke uorganisk partikulært materiale i løsningen som kunne ha slagget ned filteret i DGT-enhetene.

Ut fra Figur 17 ser det ut til at DGT-konsentrasjonene er overestimerte, da DGT viser høyere konsentrasjon enn de manuelle prøvene i løpet av de åtte første dagene. Teoretisk ville man ha antatt at dette var motsatt ettersom de manuelle filtrerte prøvene akkumulerer alle løste former av metallene mens DGT akkumulerer kun de labile formene, og derfor vil  $C_{DGT}/C_T < 1$ , hvor  $C_{DGT}$  er konsentrasjon målt av DGT og  $C_T$  er total løst konsentrasjon. Da det ikke benyttes naturlig vann burde  $C_{DGT}$  og  $C_T$  være omtrent like da man i denne løsningen ikke har ligander

som er tilgjengelig for binding. Kontaminering av løsningen, som ble forsøkt hindret ved bruk av LAF-benk og plastfilm, vil ikke være en forklaring da dette også skulle blitt gjenspeilet i de manuelle prøvene. I den forbindelse vil feil i antagelse av temperatur være en mulig forklaring, noe som vil føre til bruk av feil diffusjonskoeffisient. Ut ifra resultatene ser det ut til at det er benyttet en diffusjonskoeffisient som er mindre enn de reelle, og dermed er den antatte temperaturen noe mindre enn den virkelige. Dersom man antar at den reelle temperaturen er 23°C, vil bruk av diffusjonskoeffisient ved 21°C gi en konsentrasjon som er omtrent 1 ppb større enn den antatt reelle konsentrasjonen.

Bruk av feil elueringsfaktor kan også forklare hvorfor DGT-konsentrasjonene er høyere enn de manuelle prøvene i starten av forsøket, og resultatene tyder på at elueringsfaktoren som er blitt benyttet er mindre enn den reelle, slik at den beregnede massen ut fra ligning 8 (s. 16) blir større enn den reelle. Dette stemmer også overens med teorien til Garmo et al. (2003) og Warnken et al. (2006) om at de reelle elueringsfaktorene er større en 0,8 (0,7 for Fe). Kontaminering i forbindelse med preparering og bruk av DGT-enhetene kan også forklare de høye DGT-konsentrasjonene.

For Cd, Cu og Pb følger de manuelle prøvene og DGT samme trend de første åtte dagene, hvor begge har lavere konsentrasjon i starten og konsentrasjonen generelt øker fram til dag åtte. En forklaring til de økende trendene kan skyldes fordamping av vann fra akvariet, noe som fører til at konsentrasjonen av metallene i den gjenværende løsningen blir høyere. Fordampingen av vann kunne også observeres under laboratorieforsøket da man tydelig kunne se at det var mindre løsning etter fjorten dager enn ved dag en. I tillegg kan tendensen med større økning i konsentrasjon for de manuelle prøvene i forhold til DGT for de korteste prøvetakingsperiodene skyldes kontaminering i forbindelse med utplassering av DGT-enhetene. Det vil dermed ta litt tid før denne kontamineringen vil blandes i løsningen, og dette vil i større grad gi utslag i de manuelle prøvene da DGT viser gjennomsnittskonsentrasjon. For dårlig omrøring i løsningene kunne også vært en forklaring på trenden i de første prøvetakingsperiodene, men da løsningen stod over natten før DGT-enhetene ble plassert i akvariet er det grunn til å tro at dette ikke er tilfelle.

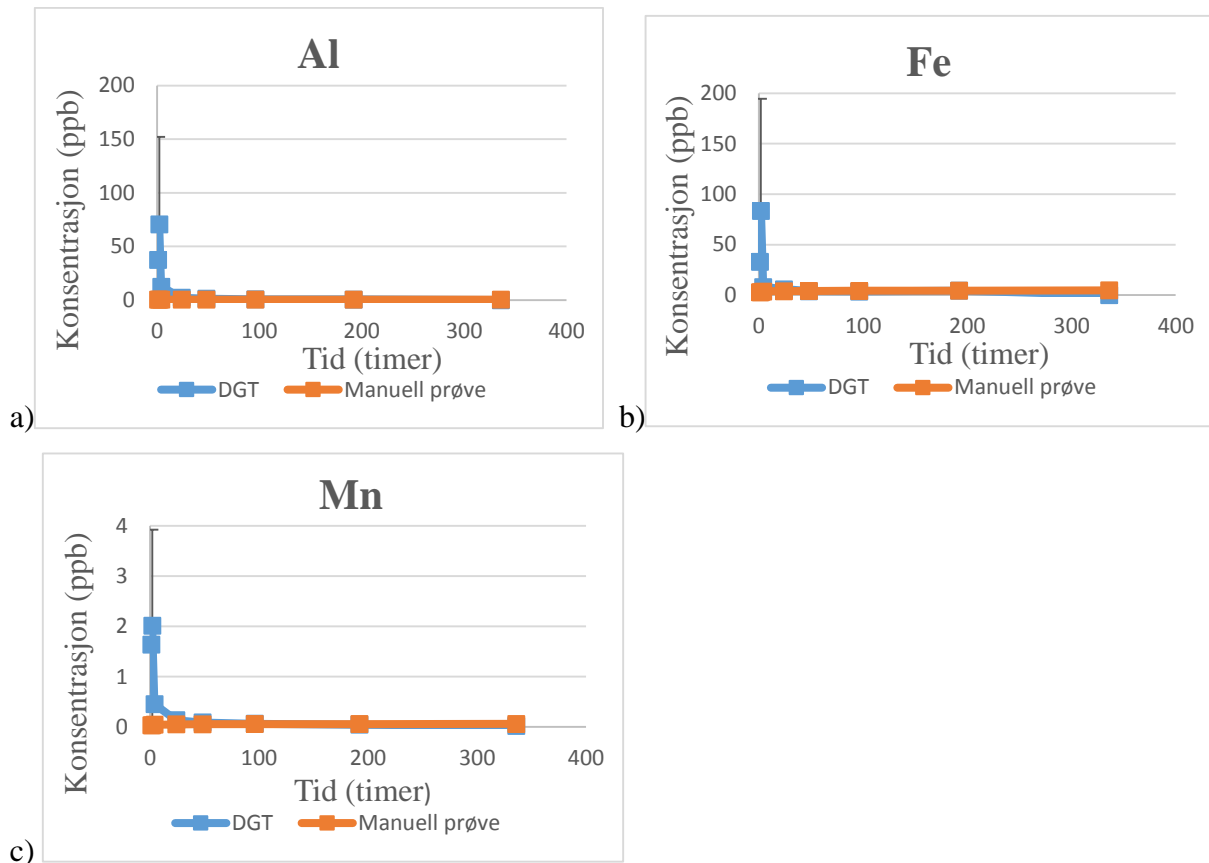
For Zn viser konsentrasjonen etter en, to og fire timer betydelig høyere enn resten av målingene. Dette kan indikere mulig kontaminering av Zn i forbindelse med preparering og bruk på laboratoriet, og denne kontamineringen vil være mest utslagsgivende for kortere

prøvetakingsperioder. I motsetning til det forrige forsøket viser DGT de første åtte dagene omtrent samme konsentrasjon som det som ble tilsatt i løsningen. Det at de manuelle prøvene og DGT i liten grad viser under 20 ppb, kan muligens forklares med absorpsjon i glasset, men da ville dette også blitt gjenspeilet i de manuelle prøvene i tillegg til at man kanskje ville sett en gradvis fallende trend over tid, noe som ikke er tilfelle her. En kan derfor anta at absorpsjon i glasset er lite sannsynlig i dette forsøket. Sammenlignet med forrige forsøk ble det altså brukt en annen glassbeholder, som kan være med på å forklare at de målte konsentrasjonene i dette forsøket er høyere enn i det forrige forsøket.

Ved å utføre en paret t-test kunne man observere at gjennomsnittet for de manuelle prøvene og DGT er signifikant forskjellig for Cd dersom man benytter et 95% konfidensintervall. Både for Cu, Pb og Zn viste resultatet at gjennomsnittet til de to prøvetakingsmetodene ikke er signifikant forskjellig i samme konfidensintervall.

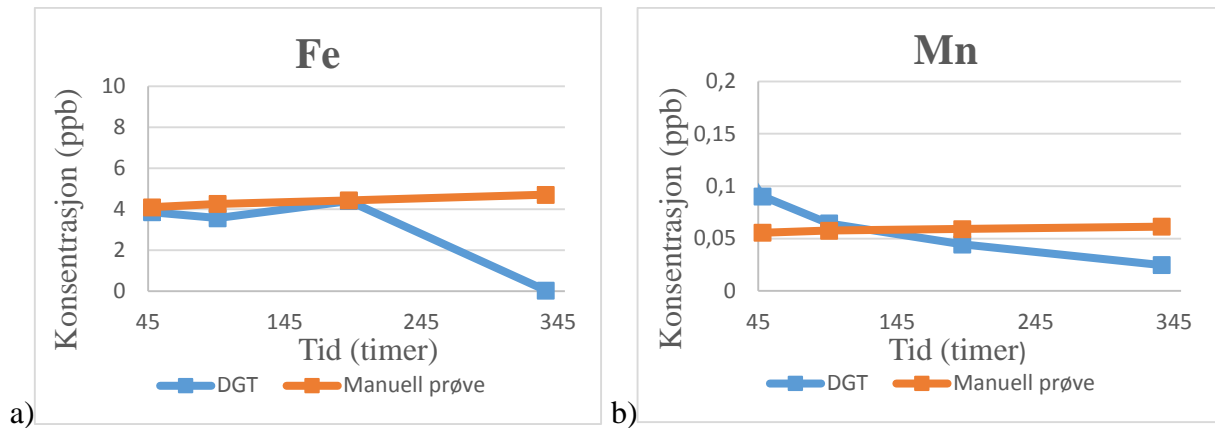
Metallene Al, Fe og Mn var ikke tilsatt i systemet, og representerer derfor en mulig kontaminering. Resultatene fra analyse av metallene Al, Fe og Mn viser den samme trenden som for Zn, hvor akkumulering per tid er betydelig høyere for DGT-prøvetakerne som var plassert i løsning i en, to og fire timer, se Figur 19.





**Figur 19:** Analyseresultatene fra forsøk i akvarium for metallene a) Al, b) Fe og c) Mn.

Da disse metallene i utgangspunktet ikke var tilstede i løsningen, kan man mest sannsynlig konkludere med at disse metallene, slik som for Zn, har lett for å bli kontaminert ved preparering og bruk av DGT da det observeres at konsentrasjonene er såpass høye for de korteste prøvetakingsperiodene. Kontaminering i forbindelse med bruk og preparering kan være for eksempel kontaminering av Chelex, og slik kontaminering vil ha størst betydning ved korte prøvetakingsperioder. Denne teorien blir også forsterket ved at konsentrasjonene de manuelle prøvene viser av disse metallene ikke er nevneverdig tilstede i løsningen. Både for Fe og Mn kan man i tillegg også se den samme trenden som for Cd, Cu, Pb og Zn, hvor DGT viser høyere konsentrasjon enn de manuelle prøvene i løpet av de første åtte dagene, men etter fjorten dager viser DGT mindre enn de manuelle prøvene. Dette kan man lettere se i Figur 20, hvor analyseresultatene for de lengste prøvetakingsperiodene er forstørret.



**Figur 20:** Forstørrede versjoner av analyseresultatene for de lengste prøvetakingsperiodene for Fe og Mn.

## 5.4 Prøvetaking i Nidelva

### 5.4.1 Valg av prøvetakingsområde

For å finne et egnet sted i Nidelva for prøvetaking ble flere områder undersøkt. Det som ble viktig ved valg av område var å unngå faren for at prøvetakerne ble forstyrret av forbipasserende, da dette ville ført til feil i resultatene, og at vannområdet var såpass dypt slik at prøvetakerne alltid ville være under vann. Området som ble valgt befinner seg ved Nidelven camping. Etter avtale med eierne om at de skulle se til prøvetakerne, kan man med stor sannsynlighet anta at prøvetakerne ikke har blitt forstyrret, og at man kan se bort fra denne mulige feilkilden i resultatene.

### 5.4.2 Feltobservasjoner

Ved prøvetakingen i Nidelva ble vannkvaliteten målt hver gang en flaske med DGT-prøvetakere ble tatt opp, i tillegg til dagen prøvetakerne ble plassert i elva. Følgende feltobservasjoner og måling av vannkvaliteten ble gjort de aktuelle dagene:

- 4. november: Utsetting av prøver. Denne dagen var elven rolig, lite strøm. Ca. 5°C i luften og overskyet. pH ble målt til 6,60, ledningsevnen var 33,3  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , tubiditet var 0,68 NTU, temperaturen var 5,3 °C og redokspotensialet ble målt til 200 mV.
- 5. november: Innhenting av en flaske/fire DGT etter en dag. Observerte samme forhold i elva og i lufta som dagen før. pH ble målt til 6,65, ledningsevne var 33,5  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , tubiditet var 0,65 NTU, temperatur var 5,3 °C og redokspotensial var 170 mV.
- 7. november: Innhenting av en flaske etter tre dager. Observerte omtrent samme forhold i elva som tidligere, men litt kaldere i luften, rundt 0°C. pH ble målt til 6,70,

ledningsevnen var 32,5  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , tubiditet var 0,64 NTU, temperaturen var 4,8  $^{\circ}\text{C}$ , og redokspotensialet var 158 mV.

- 8. november: Innhenting av en flaske etter fire dager. Omtrent samme forhold som dagen før. pH ble målt til 7,08, ledningsevnen var 32,5  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , tubiditet var 0,63 NTU, temperaturen var 4,6  $^{\circ}\text{C}$  og redokspotensialet var 110 mV.
- 11. november: Innhenting av flaske etter sju dager. Omtrent samme forhold som 8. november. pH ble målt til 7,54, ledningsevne var 32,2  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , tubiditet var 0,45 NTU, temperaturen var 4,5 $^{\circ}\text{C}$  og redokspotensialet var 134 mV.
- 12. november: Innhenting av flaske etter åtte dager. Observerte samme forhold i elva som dagen før, litt varmere i lufta. pH ble målt til 7,16, ledningsevne var 31,9  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , tubiditet var 0,58 NTU, temperaturen var 4,6  $^{\circ}\text{C}$  og redokspotensialet var 145 mV.
- 15. november: Innhenting av flaske etter elleve dager. Denne dagen var det betydeligere mer strøm i elva enn tidligere, i tillegg til mer nedbør. pH ble målt til 7,45, ledningsevne var 33,6  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , tubiditet var 1,35 NTU, temperatur var 4,7  $^{\circ}\text{C}$  og redokspotensialet var 240 mV.

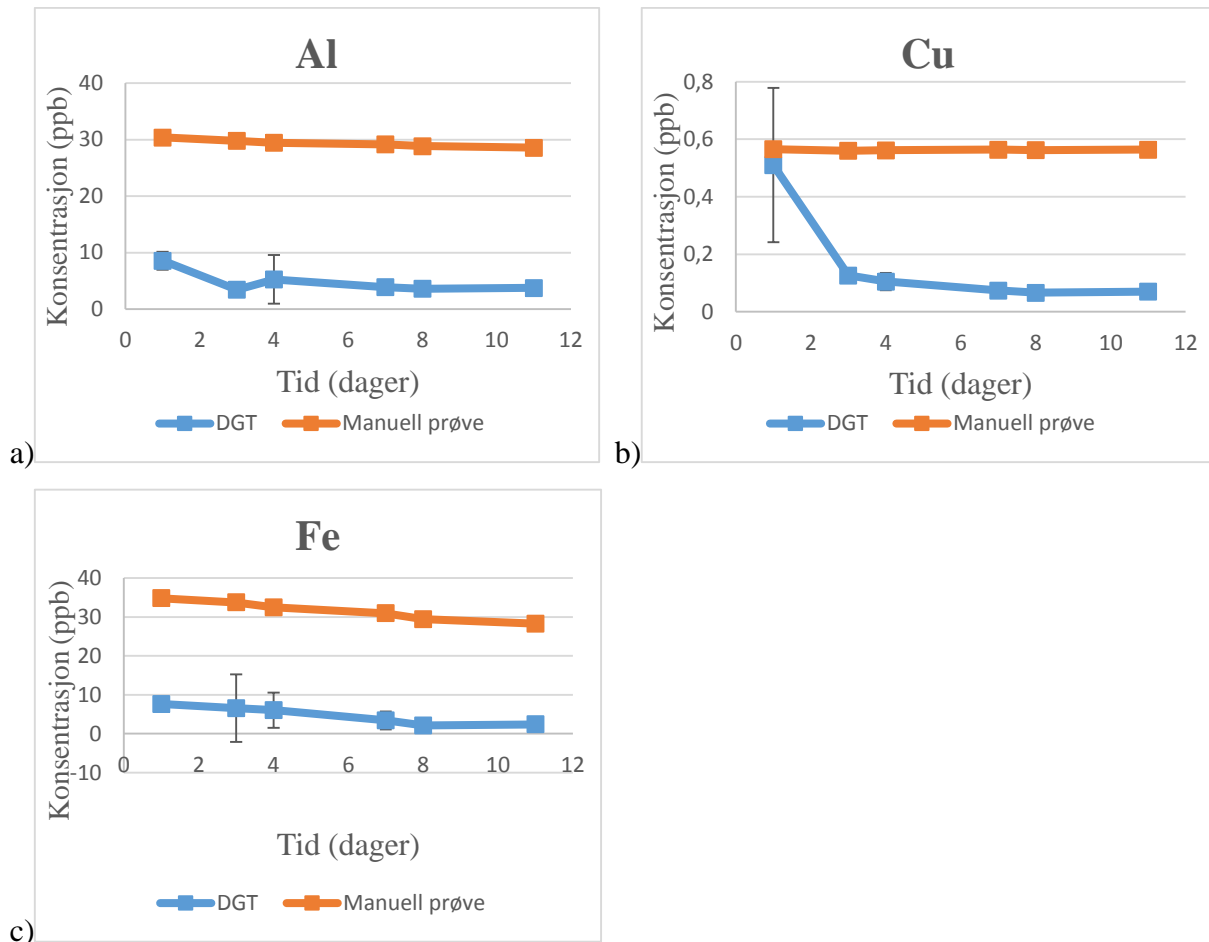
Videre i denne oppgaven vil resultatene fra analysene av de enkelte metallene blir presentert og diskutert. Deretter vil det bli gjort en felles diskusjon av mulige feilkilder i resultatene.

### *5.4.3 Resultater fra analyse*

Analyseresultatene av metallene fra prøvetakingen i Nidelva viser flere ulike trender. Det er derfor blitt valgt å presentere resultatene fra feltarbeidet ut fra hvilken trend metallene viser fra analysene.

#### Aluminium, kobber og jern

Analyseresultatene for aluminium (Al), kobber (Cu) og jern (Fe) er vist i Figur 21, og resultatene viser at de manuelle prøvene måler betydelig høyere konsentrasjoner enn hva DGT gjør over prøvetakingsperioden (omtrent fem-seks ganger høyere konsentrasjoner i de manuelle prøvene i forhold til DGT), dersom man ser bort fra den første målingen gjort av DGT for Cu som ligger svært nær de manuelle prøvene. Ut fra Figur 21 kan man også se at både de manuelle prøvene og DGT viser samme fallende trend hvor konsentrasjonen av metallene blir gradvis mindre jo lengre tidsperioden er, og disse følger hverandre i prøvetakingsperioden.



**Figur 21:** Analyseresultater for Al, Cu og Fe fra prøvetaking i Nidelva.

Ved parett-test kan man se at gjennomsnittet til de manuelle prøvene er signifikant forskjellig fra gjennomsnittet til DGT for både Al, Cu og Fe (95% konfidensintervall). En forklaring på hvorfor de manuelle prøvene viser betydelig høyere innhold enn DGT kan skyldes at både Al, Cu og Fe bindes sterkt til ligander i vannet, som løste organiske materialer (DOM) og humuskomplekser. Ved pH større enn 6, noe som var tilfelle i Nidelva, er Al lite tilgjengelig for akkumulering i Chelexen (Nierop, Jansen, Vrugt, & Verstraten, 2002; Sjöstedt, Gustafsson, & Köhler, 2010). Da de manuelle prøvene akkumulerer alle speciene med størrelser opp til 0,45  $\mu\text{m}$ , vil de kunne gjenspeile en større del av spiceringsformene enn hva DGT gjør, da DGT akkumulerer kun de labile formene. Dette stemmer overens med at  $C_{\text{DGT}}/C_{\text{T}} < 1$ .

Ut fra Figur 21 ser man at den første DGT-målingen for Al, Cu og Fe er større enn resten, og for Cu er denne forskjellen betydelig større, med et stort standardavvik. En forklaring til disse observasjonene kan være kontaminering knyttet til preparering og bruk av DGT-enhetene, og

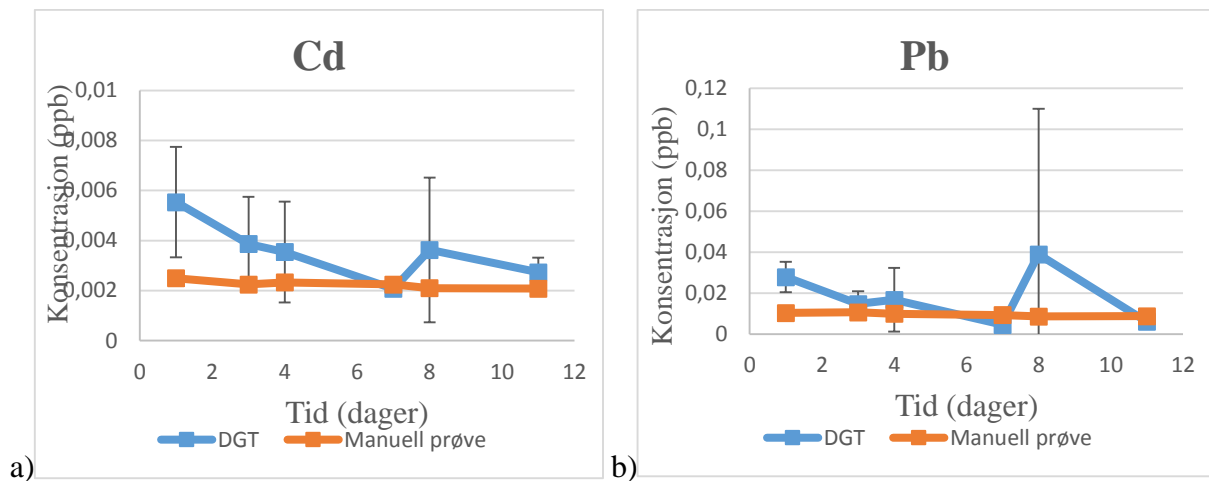
slik kontaminering vil ha størst betydning for kortere prøvetakingsperioder. Dette kan være med å forklare fallende trend for både de manuelle prøvene og DGT.

Dersom man ser på DGT-konsentrasjonene, med unntak av første måling, er disse forholdsvis stabile. I tidsrommet 4-7 dager ser det imidlertid ut som at den største nedgangen i akkumulert masse i Chelex oppstår. En forklaring til dette kan være dannelse av biofilm, noe som stemmer overens med det Pichette et al. (2009) observerte i sin studie hvor fosfatbestemmelse ble påvirket av algevekst på DGT-enhetene etter 3-4 dager. Det at DGT-prøvetakerne blir mett etter 4 dager kunne også vært en mulig forklaring på nedgangen, men ifølge Garmo et al. (2003) er dette lite sannsynlig med tanke på konsentrasjonene metallene opptrer i. Nedgangen i tidsrommet 4-7 dager kan sammenlignes med nedgangen som opptrer i akvariet for Cd, Cu og Pb, bare at i forsøket på laboratoriet oppstod nedgangen etter noe lengre tid (åtte dager).

Ved korrelasjonsanalyse for disse tre metallene ble det funnet  $R^2$ -verdier på  $5,68 \cdot 10^{-1}$ ,  $3,20 \cdot 10^{-1}$  og  $9,38 \cdot 10^{-1}$  for henholdsvis Al, Cu og Fe. Dersom målingene for prøvetakingsperiode på ett døgn utelates for Cu vil man få en  $R^2$ -verdi på  $6,61 \cdot 10^{-1}$ . Dette viser at de manuelle prøvene og DGT samvarierer nokså likt, noe man også kan se ut fra Figur 21.

### Kadmium og bly

Resultatene fra analyse av kadmium (Cd) og bly (Pb) viser at DGT-prøvetakerne generelt inneholder høyere konsentrasjon av metallene enn hva de manuelle prøvene gjør. Generelt er konsentrasjonene i DGT-prøvetakerne synkende, og dermed bli mer og mer lik de manuelle prøvene etter hvert som tiden går, dersom man ser bort fra prøver tatt i tidsperioden på åtte dager. Se Figur 22.



**Figur 22:** Analyseresultater for Cd og Pb fra prøvetaking i Nidelva.

Mulige forklaringer til den fallende trenden for DGT for disse metallene kan, i likhet med andre, skyldes kontaminering i forbindelse med preparering og bruk av DGT og generelt synkende temperatur i vannet over prøvetakingsperioden. Da diffusjonskoeffisientene er kun tilgjengelig for heltalls temperaturer blir den synkende temperaturen i prøvetakingsperioden ikke tatt hensyn til i konsentrasjonsberegningene. Synkende temperatur fører til lavere akkumulering per tid da man får en reduksjon i fluksen over diffusjonsgelen (Zhang & Davison, 1995). Kontaminering knyttet til preparering og bruk av DGT vil ha større betydning ved en kortere prøvetakingsperiode enn en lengre periode, da konsentrasjonen blir beregnet ut fra ligning 10 (s. 16), hvor prøvetakingstiden inngår. Dette kan være med på å forklare hvorfor DGT-konsentrasjonene nærmer seg de manuelle prøvene jo lengre prøvetakingsperioden er, da kontaminering i bakgrunn fra laboratoriet vil ha mindre og mindre betydning.

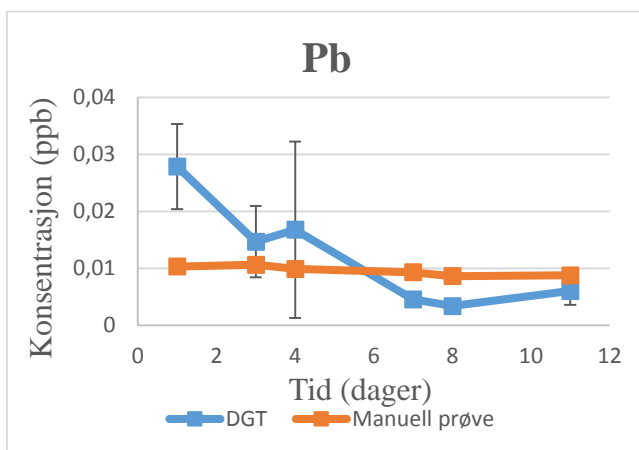
Også for disse metallene, i likhet med Al, Cu og Fe, ser det ut til at den største nedgangen i akkumulert masse i Chelex forekommer i tidsrommet 4-7 dager, noe som også her kan forklares med mulig dannelse av biofilm, slik at akkumulering til Chelex hindres. Denne nedgangen kan sammenlignes med nedgangen som opptrer i akvariet for Cd, Cu og Pb etter åtte dager.

For Cd og Pb ser det ut til at DGT-konsentrasjonene er overestimerte da disse viser høyere konsentrasjoner enn de manuelle prøvene, noe som ikke samsvarer med at  $C_{DGT}/C_T < 1$ . I den forbindelse kan feil elueringsfaktor og diffusjonskoeffisient, i tillegg til mulig lekkasje knyttet til gjenbruk av DGT-prøvetakerne være mulige feilkilder da alle disse parametrene kan, ifølge

Munksgaard og Parry (2003), Garmo et al. (2003) og Warnken et al. (2006), gi en overestimert av de beregnede konsentrasjonene. Da det er snakk om såpass lave konsentrasjoner vil kontaminering knyttet til bruk og preparering mest sannsynlig ha størst betydning for at DGT avviker fra de manuelle prøvene.

Man kan se ut fra Figur 22 at DGT variere mer enn hva de manuelle prøvene gjør, selv om DGT er forholdsvis stabile over tid. Dette gjenspeiles ved korrelasjonsanalysen, hvor  $R^2$ -verdier på  $4,67 \cdot 10^{-1}$  og  $3 \cdot 10^{-3}$  for henholdsvis Cd og Pb viser liten samvariasjon. Det man må ta hensyn til er at de manuelle prøvene blir tatt på omtrent samme tid på dagen, som kan være forklaringen på at disse målingene er veldig like. DGT viser gjennomsnittskonsentrasjonen i den aktuelle prøvetakingsperioden, slik at de kan registrere dersom det skulle oppstå svært høye/lave konsentrasjoner i løpet av døgnet. Slike svingninger vil gi utslag på de beregnede konsentrasjonene ved bruk av DGT-prøvetakere.

Ved parett-test (95% konfidensintervall) får man at gjennomsnittet til de manuelle prøvene ikke er signifikant forskjellig fra gjennomsnittet av DGT-konsentrasjonene. For de fire parallellene for DGT-akkumulering av Pb ved prøvetakingsperiode lik åtte dager, skilte den ene parallellen seg betydelig fra de tre andre, ved at den viste en verdi omtrent 46 ganger større, noe som fører til at standardavviket for denne perioden er stort. Dersom denne mulige feilen blir utelatt vil analyseresultatene for Pb bli som i Figur 23.



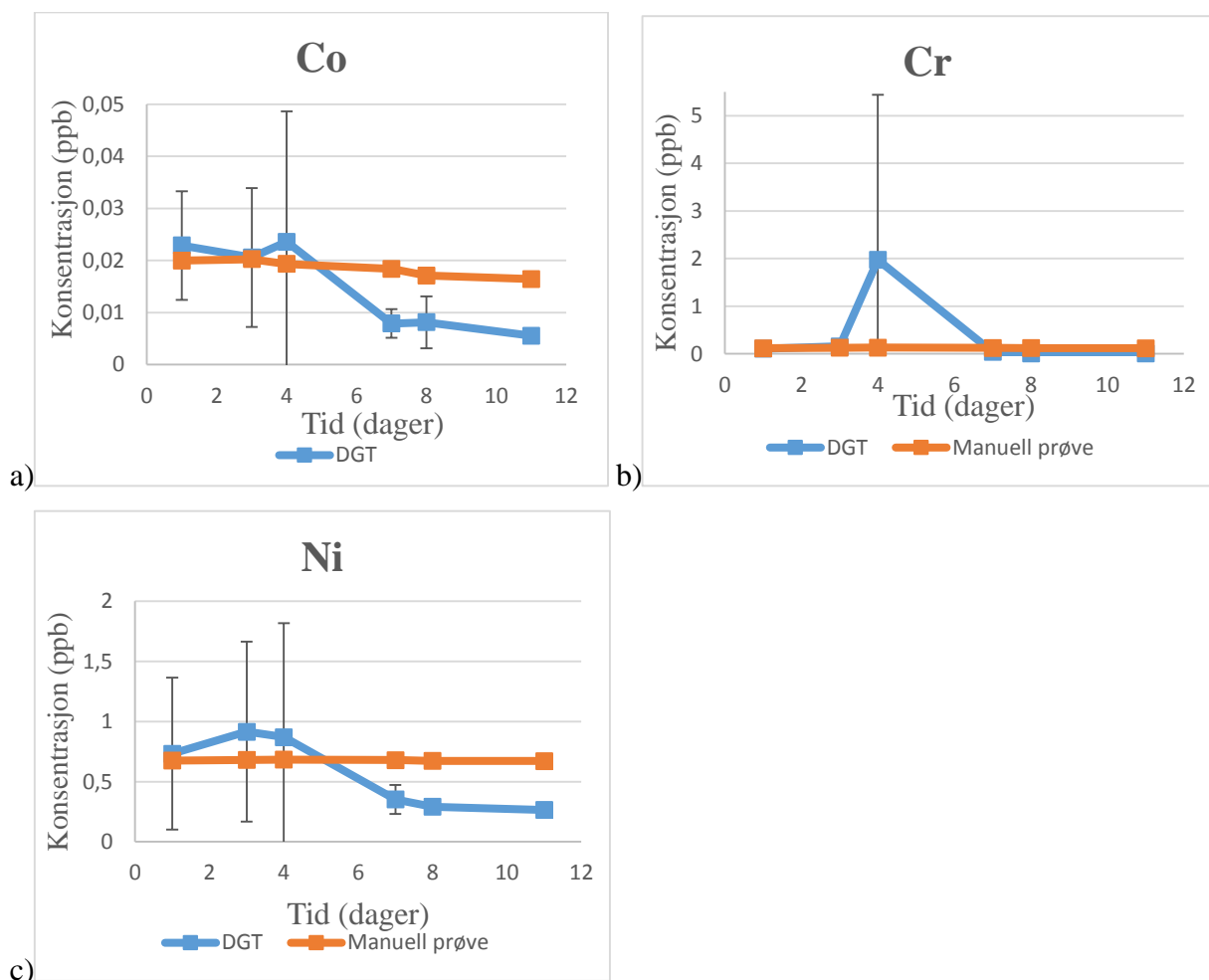
**Figur 23:** Analyseresultater for Pb dersom mulig feil i en parallell etter åtte dager blir utelatt.

Når mulig feil i parallell etter åtte dager blir utelatt fra analyseresultatene viser målingene for Pb at DGT-konsentrasjonene er høyere i prøvetakingsperioder mindre enn fire dager, mens for

prøvetakingsperioder etter dag fire viser de manuelle prøvene høyest konsentrasjoner. Nedgangen i akkumulert masse i Chelex er fortsatt størst i tidsrommet 4-7 dager.

### Kobolt, krom og nikkel

For kobolt (Co), krom (Cr) og nikkel (Ni) viser Figur 24 at DGT-prøvetakere gir høyere innhold av metallene enn de manuelle prøvene de første fire dagene, men ved tidsperioder lengre enn fire dager viser de manuelle prøvene høyest konsentrasjon. Også for disse metallene, i likhet med de foregående, er nedgangen i akkumulert masse i Chelex størst i tidsrommet 4-7 dager. Denne nedgangen kan skyldes dannelse av biofilm, da dette vil hindre opptak og akkumulering i Chelex. Dette stemmer overens med det Pichette et al. (2009) observerte i sin studie hvor fosfatbestemmelse ble påvirket av algevekst på DGT-enhetene etter 3-4 dager. Også for disse metallene har man svært lave konsentrasjonene, slik at kontaminering knyttet til preparering og bruk av DGT har mest sannsynlig størst innvirkning på at DGT avviker fra de manuelle prøvene.



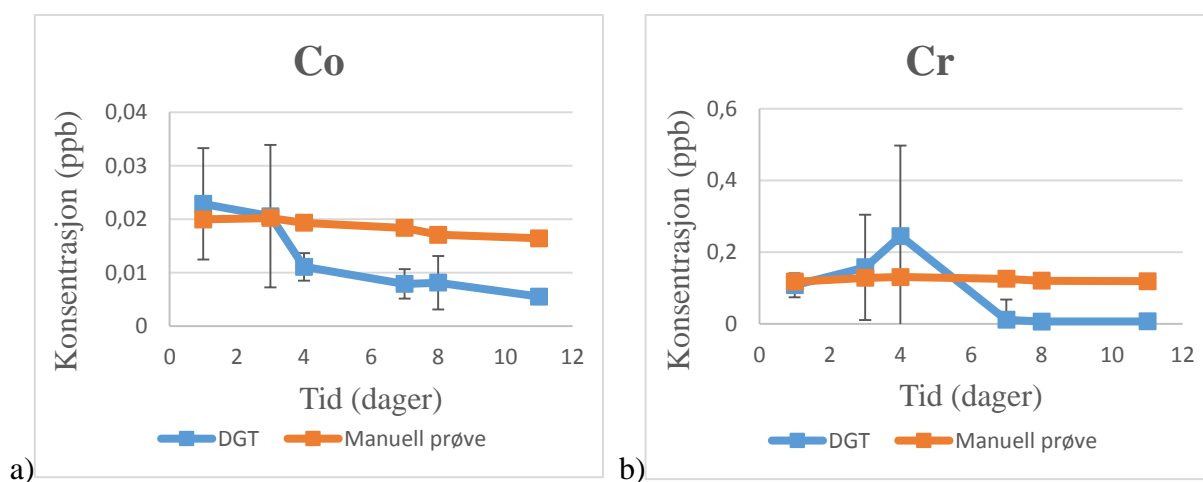
**Figur 24:** Analyseresultater for Co, Cr og Ni fra prøvetaking i Nidelva.



Også for disse metallene ser det ut som DGT-konsentrasjonene er overestimert, da disse viser høyere konsentrasjon enn de manuelle prøvene de første fire dagene. Dette kan skyldes feil i elueringsfaktor, diffusjonskoeffisient og gjenbruk, som nevnt tidligere, selv om disse faktorene ikke vil påvirke den observerte trenden for metallene.

I motsetning til de metallene som er diskutert tidligere ser man for både Cr og Ni at konsentrasjonene målt av DGT øker for de første tre prøvetakingsperiodene, og årsaken til denne trenden er usikker. En mulig forklaring kan skyldes svingninger som følge av utslipp i elva i dette tidsrommet.

Ved parret t-test (95% konfidensintervall) kunne man observere at gjennomsnittet til DGT-konsentrasjonene er signifikant forskjellig fra gjennomsnittet til de manuelle prøvene for Co, men ikke for Cr og Ni. For Co og Cr avviker den ene parallellen som var utplassert i fire dager betydelig fra de tre andre parallellene ved at de var henholdsvis seks og tretti ganger større. Dette gjenspeiles også i store standardavvik. Da disse parallellene avviker såpass mye gir grunn til å tro at disse verdiene er feil. Dersom disse verdiene ikke blir regnet med i snittet vil analyseresultatene være slik Figur 25 viser.



**Figur 25:** Analyseresultater for Co og Cr dersom mulig feil i en parallell etter fire dager blir utelatt.

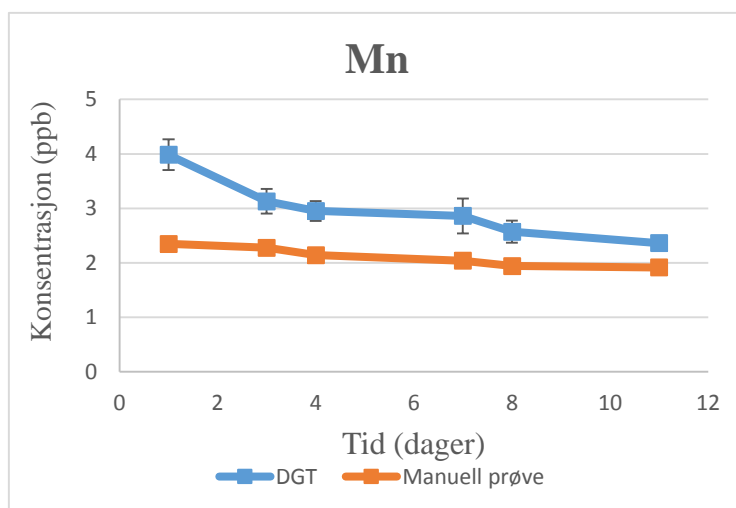
For Cr vil resultatet vise den samme trenden, men forskjellen er at DGT i dette tilfellet ikke varierer så mye. For Co vil DGT-prøvetakerne vise høyere konsentrasjon av Co bare de første tre dagene, og at den største nedgangen forekommer i tidsrommet 3-4 dager. Selv om de manuelle prøvene er mer stabile enn DGT, noe som kan skyldes at de manuelle prøvene tas

under omtrent samme forhold, er DGT også i stor grad stabile. Da det i Nidelva er lavere metallkonsentrasjoner enn forsøkene gjort på laboratoriet, vil kontaminering ha større betydning ute i felt, noe som kan være med på å forklare variasjonene i DGT-konsentrasjonene.

Ved korrelasjonsanalyse ble det funnet  $R^2$ -verdier på  $8,02 \cdot 10^{-1}$ ,  $5,46 \cdot 10^{-1}$  og  $7,78 \cdot 10^{-1}$  for henholdsvis Co, Cr og Ni. Dersom målingene for Cr i prøvetakingsperioden på fire dager utelates vil man få en  $R^2$ -verdi på  $9,89 \cdot 10^{-1}$ . Dette indikerer at det er god samvariasjon mellom DGT og de manuelle prøvene.

### Mangan (Mn)

For Mn viser analyseresultatene at DGT gir generelt høyere konsentrasjoner enn hva de manuelle prøvene gjør, selv om de manuelle prøvene og DGT følger hverandre svært tett dersom man ser på konsentrasjonsforskjellene mellom dem (se Figur 26), noe som også gjenspeiles ved korrelasjonsanalysen med en  $R^2$ -verdi på  $8,47 \cdot 10^{-1}$ . Dette tyder på at målingen gjort av DGT er overestimerte da det normal skal være større innhold av alle spiseringsformene som de manuelle prøvene akkumulerer enn de labile formene, som DGT akkumulerer.



**Figur 26:** Analyseresultater for Mn fra prøvetaking i Nidelva.

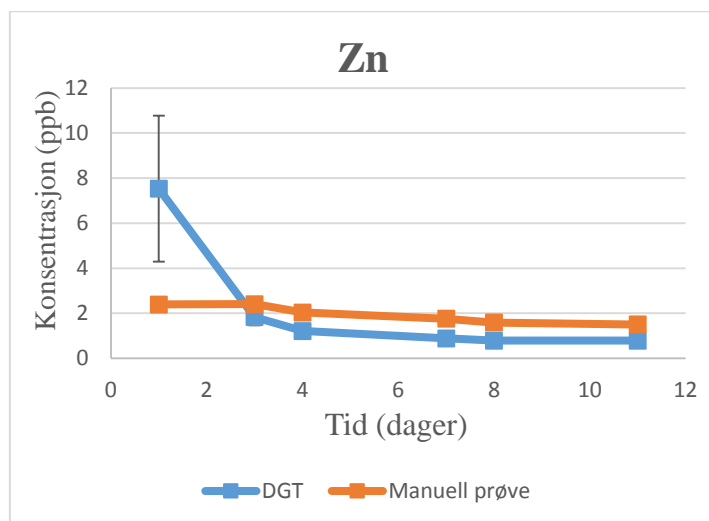
Også her kan man se at den første DGT-målingen er en del høyere enn hva de andre er, og at både DGT og de manuelle prøvene viser en fallende trend jo lengre tidsperiode man undersøker. Ved å sammenligne de manuelle prøvene med DGT kan man se at DGT-konsentrasjonene vil nærme seg de manuelle jo lengre prøvetakingsperiode man undersøker,

noe som i tillegg til høyere akkumulering per tid i DGT det første døgnet, er med å forsterke teorien om at kontaminering i forbindelse med preparering og bruk har større betydning for en kortere prøvetakingsperiode. I motsetning til de tidligere presenterte metallene, kan man for Mn ikke se den største nedgangen i akkumulert masse i DGT i tidsrommet 4-7 dager.

Ved å benytte parett t-test (95% konfidensintervall) kan man se at gjennomsnittet for de manuelle prøvene er signifikant forskjellig fra gjennomsnittet til DGT, noe som altså kommer av at målingen ved de korteste prøvetakingsperiodene er noe høyere. Ut fra resultatene fra Mn kan man konkludere med at DGT-prøvetakerne er stabile for dette metallet i den aktuelle prøvetakingsperioden.

### Sink (Zn)

Resultatene fra analysen av Zn viser at for prøvetakingsperioden på ett døgn viser DGT betydelig høyere konsentrasjon enn hva den manuelle prøven viser, men også sammenlignet med resten av DGT-konsentrasjonene, se Figur 27. Dette skyldes mest sannsynlig kontaminering knyttet til preparering og bruk av DGT-prøvetakerne, da Zn er et typisk kontamineringsmetall. Ved å se bort fra den første tidsperioden på ett døgn, kan man se at DGT ligger tett opp under de manuelle prøvene, noe som samsvarer med at  $C_{DGT}/C_T < 1$ . Ved å benytte parett t-test (95% konfidensintervall) kan man se at gjennomsnittet til henholdsvis de manuelle prøvene og DGT ikke er signifikant forskjellige.



**Figur 27:** Analyseresultater for Zn fra prøvetaking i Nidelva.

Figur 27 viser også at både de manuelle prøvene og DGT har en fallende trend, noe som kan forklares med kontaminering knyttet til bruk og preparering. Ved korrelasjonsanalyse ble det

funnet en  $R^2$ -verdi på  $4,44 \cdot 10^{-1}$ , og dersom målingene for prøvetakingsperioden på ett døgn utelates vil man få en  $R^2$ -verdi lik  $9,53 \cdot 10^{-1}$ . Dette kan man også se ut fra Figur 27 hvor de manuelle prøvene og DGT følger hverandre tett dersom man ser bort fra prøvetakingsperioden på ett døgn.

Dersom man ser på alle resultatene fra prøvetakingen i Nidelva samlet sett, kan disse oppsummeres med at det kan se ut til å være signifikant kontaminering når eksponeringstiden er 1-2 døgn. Mellom 2-4 døgn er det relativt god samsvar mellom DGT og manuelle prøver. Etter 4-7 er det markant nedgang i DGT-konsentrasjonen i forhold til manuelle prøver for flere av metallene, noe som kan skyldes at biofilm kan påvirke en del metaller.

#### *5.4.4 Analyseresultatene i lys av feltobservasjoner*

Ut fra de feltobservasjonene som er blitt gjort kan man anslå at ionestyrken i vannet i prøvetakingsperioden ligger rundt  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  M. Dette er et forholdsvis ionefattig vann i forhold til løsningen som ble benyttet i akvariet på laboratoriet (0,01 M). Ut fra feltobservasjonene kan man også se at de målte temperaturene synker i prøvetakingsperioden. I konsentrasjonsberegningene blir denne temperaturnedgangen ikke tatt hensyn til da diffusjonskoeffisienter er bare tilgjengelig for heltalls temperaturer. Synkende temperatur kan være en årsak til at DGT-konsentrasjonene for alle metallene generelt synker jo lengre prøvetakingsperioden er, da konsentrasjoner målt av DGT er mindre i vann med lavere temperatur da man får en reduksjon i fluksen over diffusjonsgelen (Zhang & Davison, 1995).

pH-verdiene som ble målt i Nidelva varierte fra 6,60 til 7,54. Ifølge Zhang & Davison (1995) og Gimpel et al. (2001) gir DGT målinger av metallene Cd, Co, Cu, Mn, og Zn ved bruk av Chelex nøyaktige resultater i dette pH området. En kan derfor anta at vannets pH ikke påvirker DGT-resultatene. Samtidig vil bindingskapasiteten til Chelex være pH avhengige, ved at det ved lavere pH, er mer  $H^+$ -ioner som konkurrerer med kationene om akkumulering i Chelex.

Det man må ta hensyn til i forbindelse med disse feltobservasjonene, er at alle målingene ble gjort på omtrent samme tid på dagen, noe som kan virke inn på resultatene. For eksempel er det sannsynlig at temperaturen i vannet på nettene er lavere enn hva de er på dagen. I den forbindelse kan gjennomsnittstemperaturen som blir benyttet i beregningene av konsentrasjoner ved bruk av DGT-prøvetakere være noe større enn hva den reelle

gjennomsnittstemperaturen er. Dette kan da føre til at diffusjonskoeffisienten som blir benyttet i beregningene er større enn de reelle verdiene. Dette er en mulig feilkilde i de presenterte resultatene, selv om det ikke vil påvirke trenden mellom målingene gjort av prøvetakerne. I forhold til ionestyrke kan man anta at de reelle diffusjonskoeffisientene er forholdsvis riktige da det er blitt antatt at prøvetakingen foregår ved en ionestyrke rundt  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  M, noe resultatene fra forsøket tidligere viser gir forholdsvis stabile målinger.

Også i dette forsøket kan bruk av elueringsfaktor og gjenbruk av DGT-prøvetakere være en mulig feil i de presenterte resultatene, i tillegg til neglisjeringen av DBL. Bruk av feil elueringsfaktor og gjenbruk vil ikke påvirke de observerte trendene, men kan være en feilkilde i de målte konsentrasjonene. Ifølge Garmo et al. (2003) og Warnken et al. (2006) er de elueringsfaktorene som blir benyttet i beregningene mindre enn de reelle, slik at de beregnede massene ved bruk av ligning 8 (s. 16) blir større enn de reelle. I forbindelse med gjenbruk kan slitasje på DGT-enhetene føre til mulig lekkasje slik at de målte konsentrasjonene blir overestimerer da andre specier enn de som diffunderer gjennom filteret og diffusjonsgelen kan bindes til Chelex (Munksgaard & Parry, 2003). Tykkelsen på DBL vil påvirke avstanden de labile speciene må diffundere for å bindes til Chelex, og tykkelsen er avhengig av løsningens konveksjon. I dette forsøket har tykkelsen til DBL blitt neglisjert. Ifølge Warnken et al. (2006) kan man ikke se bort fra DBL, og dersom dette er tilfellet vil de beregnede konsentrasjonene være underestimert, da ligning 11 må benyttes.

I forbindelse med prøvetakingen i Nidelva har Norsk standard for prøvetaking i elver og bekker blitt fulgt for å sikre nøyaktige resultater, i den grad det lar seg gjøre dersom man forholder seg til ressursene man har tilgjengelig. Under prøvetakingen ble sprøyten som var i kontakt med vannet rensset, ved at et tilstrekkelig volum av vannet som skulle prøvetas ble brukt til å vaske sprøyten flere ganger, dette for å unngå kontaminering under prøvetakingen. I tillegg ble bare utsiden av analyserørene og toppen berørt. Under lagring og transport av prøvene ble prøvene marker slik at oversikten over alle prøvene ble sikret, og de ble lagret i et mørkt kjøleskap. Prøvetakingsområdet som ble valgt hadde høy vannstand. Dette for å sikre at DGT-prøvetakerne alltid befant seg under vannoverflaten, og at flytende materialer på overflaten ikke ville feste seg på prøvetakerne slik at sjansene for kontaminering er mindre. I tillegg til det som er nevnt over ble DGT-enhetene plassert på de ulike flaskene uavhengig i hvilken rekkefølge de ble preparert, dette for å unngå systematiske feil.

## 6. Konklusjon

Hovedfokuset i denne oppgaven var å se på stabiliteten til DGT-prøvetakere i forhold til ionestyrke, og hvordan prøvetakerne oppførte seg ved lang eksponeringstid både i kunstig løsning og naturlig vann. Ut i fra resultatene som er presentert og diskutert ser det ut til at den totale akkumuleringen er større i ionefattig vann kontra ionerikt vann. I tillegg indikerer resultatene at opptaket av de fleste metallene (Cd, Cu og Zn) i DGT-prøvetakerne er mest stabile i de mest ionerike vannløsningene. Det er i hovedsak to forhold som kan være med på å forklare disse funnene. Det ene forholdet er at ved veldig lav ionestyrke vil det forekomme en økning av diffusjonskoeffisientene da transporten av  $\text{Na}^+$ -ioner fra Chelex ut i løsningen vil kompensere for en høyere gradient av positive ioner inn i Chelex. I tillegg har man den kjemiske sammenhengen mellom ioners aktivitet og ionestyrke, beskrevet av Debye-Hücel teorien. Denne teorien viser at ionenes aktivitet, som er nært knyttet til deres diffusjonshastighet, vil avta dersom ionestyrken økes.

Når DGT-prøvetakerne skulle eksponeres over tid kunne man i både kunstig vannløsning og naturlig vann observere at etter enn viss tid vil man få en nedgang i akkumuleringen av metaller i Chelex. I kunstig vannløsning skjedde dette i tidsrommet 8-14 døgn, og i dette forsøket var nedgangen betydelig stor. For metallene Cu og Pb, som i utgangspunktet hadde en konsentrasjon på rundt 20 ppb, kunne det se ut til at disse etter 8 døgn ikke lenger var i tilgjengelig form som kunne binde seg til Chelexen. Ved prøvetakingen fra Nidelva kunne man for mange metaller (Al, Cu, Fe, Cd, Pb, Co, Cr, Ni) se den største nedgangen i akkumulert masse i tidsrommet 4-7 døgn, men denne nedgangen var for en del av metallene ikke betydelig stor. Hva som skyldes den store nedgangen i akkumulert masse i Chelex i den kunstige løsningen er usikkert. Nedgangen som oppstod i Nidelva kan skyldes dannelse av biofilm, som dermed vil hindre akkumulering i Chelex. I tillegg er denne nedgangen ikke så veldig stor, slik at den lavt synkende temperatur kan være nok til å forårsake denne nedgangen.

I denne oppgaven er det også blitt undersøkt om kontaminering i forbindelse med bruk og preparering av DGT-prøvetakerne er et problem. I forbindelse med de forsøkene som er gjennomført, kan resultatene tyde på at kontaminering kan være et problem, noe som vil være mest utslagsgivende for de korteste prøvetakingsperiodene. Høyere konsentrasjoner for de korteste prøvetakingsperiodene er fra forsøket i kunstig løsning registrert for Zn, i tillegg til

metallene Al, Fe og Mn som i utgangspunktet ikke var tilstede i løsningen. Fra prøvetakingen i Nidelva ble det samme registrert for metallene Cu, Cd, Pb, Co, Mn og Zn. Felles for disse observasjonene er at alle disse metallene opptrer i svært lave konsentrasjoner, bortsett fra Zn som er et typisk kontamineringsmetall, og derfor vil kontaminering spille større rolle.

## **6.1 Forslag til videre arbeid**

Denne oppgaven gir ny data om stabiliteten og samlekapasiteten til DGT som passive prøvetakere. Resultatene fra både forsøk gjort på laboratoriet og ute i felt viser at DGT er forholdsvis stabile, men at det etter en tidsperiode vil forekomme en nedgang i akkumulert metall i Chelex. Videre ville det vært interessant å undersøke dette nærmere ved for eksempel å benytte flere prøvetakere og enda lengre eksponeringstider slik at man har analyseresultater for kortere tidsintervall i de tidsperiodene nedgangen er størst. I tillegg vil oftere prøvetaking det første døgnet gi et sikrere svar på at kontaminering i forbindelse med bruk og preparering vil ha betydning for prøvetakingsperioder på ett døgn eller mindre.

## 7. Litteraturliste

- Alfaro-De la Torre, M. C., Beaulieu, P.-Y., & Tessier, A. (2000). In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques. *Analytica chimica acta*, 418(1), 53-68.
- Alvarez, D. A., Huckins, J. N., Petty, J. D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., Getting, D. T., . . . Gravell, A. (2007). Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Comprehensive analytical chemistry*, 48, 171-197.
- Atkins, P., & De Paula, J. (2010). *Atkins' physical chemistry* (9. ed.). Oxford: Oxford University Press.
- Beauchemin, D. (2002). Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 74(12), 2873-2894.
- Bio-Rad Laboratories. (2000). Chelex® 100 and Chelex 20. Chelating Ion. Exchange Resin - Instruction Manual. Retrieved 04. mars, 2014, from [http://www.bio-rad.com/webmaster/pdfs/9184\\_Chelex.PDF](http://www.bio-rad.com/webmaster/pdfs/9184_Chelex.PDF)
- Blom, L. B., Morrison, G. M., Roux, M. S., Mills, G., & Greenwood, R. (2003). Metal diffusion properties of a Nafion-coated porous membrane in an aquatic passive sampler system. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(3), 404-409.
- Bond, A., & Wallace, G. (1983). Automated determination of nickel and copper by liquid chromatography with electrochemical and spectrophotometric detection. *Analytical Chemistry*, 55(4), 718-723.
- Dahlqvist, R., Zhang, H., Ingri, J., & Davison, W. (2002). Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measuring Ca and Mg in freshwater. *Analytica chimica acta*, 460(2), 247-256.
- Denney, S., Sherwood, J., & Leyden, J. (1999). In situ measurements of labile Cu, Cd and Mn in river waters using DGT. *Science of the Total Environment*, 239(1), 71-80.
- DGT research LTD. DGT – for measurements in waters, soils and sediments. Retrieved 15. januar, 2014, from <http://www.dgtresearch.com/dgtresearch/dgtresearch.pdf>
- Elemental Scientific. prepFAST - The Evolution of Automation. Retrieved 19. februar, 2014, from <http://www.icpms.com/products/prepFAST.php>



- EVISA. Instrument Database: Thermo Scientific - ELEMENT-2. Retrieved 19. februar, 2014, from <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Thermo-Scientific/ELEMENT2-;i125>
- Fernández-Gómez, C., Bayona, J. M., & Díez, S. (2012). Laboratory and field evaluation of diffusive gradient in thin films (DGT) for monitoring levels of dissolved mercury in natural river water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92(15), 1689-1698.
- Garmo, O. A., Royset, O., Steinnes, E., & Flaten, T. P. (2003). Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements. *Anal Chem*, 75(14), 3573-3580.
- Garmo, Ø. A., Naqvi, K. R., Røyset, O., & Steinnes, E. (2006). Estimation of diffusive boundary layer thickness in studies involving diffusive gradients in thin films (DGT). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(7-8), 2233-2237.
- Gates, P. (2009). Mass spectrometry resource - Quadruple & Triple Quadrupole (QQQ) Mass Analysis. Retrieved 25. februar, 2014, from <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/theory/quad-massspec.html>
- Gilles, P., & Schmitt, J.-C. (1985). Automatic sampling system: Google Patents.
- 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. *Analytica chimica acta*, 448(1), 93-103.
- Górecki, T., & Namieśnik, J. (2002). Passive sampling. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(4), 276-291.
- Grubbs, F. E. (1969). Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technometrics*, 11(1), 1-21.
- Harper, M. P., Davison, W., Zhang, H., & Tych, W. (1998). Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(16), 2757-2770.
- Hennig, H.-K., & Greenwood, P. (1981). The loss of cadmium and zinc from sea water during accumulation experiments: its implication on toxicity threshold concentrations. *Marine Pollution Bulletin*, 12(2), 47-50.

- Holstad, J. H. (2011). Modelling av Diffusjon av Nevrotransmittere i den Ekstracellulære Væsken.
- Hooda, P., Zhang, H., Davison, W., & Edwards, A. (1999). Measuring bioavailable trace metals by diffusive gradients in thin films (DGT): soil moisture effects on its performance in soils. *European Journal of Soil Science*, 50(2), 285-294.
- Jenner, G., Longrich, H., Jackson, S., & Fryer, B. (1990). ICP-MS—a powerful tool for high-precision trace-element analysis in earth sciences: evidence from analysis of selected USGS reference samples. *Chemical Geology*, 83(1), 133-148.
- Johnsen, A., Karsrud, T. E., Rosslund, H. K., Larsen, A., Myran, A., & Longva, K. (2008). Forurensninger av eksplosiver i Forsvarets skyte- og øvingsfelt: Forsvarets forskningsinstitutt (FFI).
- Kot-Wasik, A., Zabiegała, B., Urbanowicz, M., Dominiak, E., Wasik, A., & Namieśnik, J. (2007). Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica chimica acta*, 602(2), 141-163.
- Kot, A., Zabiegała, B., & Namieśnik, J. (2000). Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19(7), 446-459.
- Løvås, G. G. (2004). *Statistikk for universiteter og høyskoler*: Universitetsforlaget.
- Mawhirt, J. A., Cantatore, L., DiFlora, J. E., McCandless, W. J., & Trieb, M. (1989). Automatic sampling system: Google Patents.
- Mikkelsen, Ø. (2013). *Forelesning om ICP-MS*. Trondheim: NTNU.
- Mikkelsen, Ø., Skogvold, S. M., & Schrøder, K. H. (2005). Continuous heavy metal monitoring system for application in river and seawater. *Electroanalysis*, 17(5-6), 431-439.
- Mikkelsen, Ø., Strasunskiene, K., Skogvold, S., Schrøder, K. H., Johnsen, C. C., Rydningen, M., . . . Jonsson, A. (2007). Automatic voltammetric system for continuous trace metal monitoring in various environmental samples. *Electroanalysis*, 19(19-20), 2085-2092.
- Mortimer, M., Müller, J., & Liess, M. (2007). Sampling Methods in Surface Waters. *Handbook of water analysis*, 1-45.

- Munksgaard, N. C., & Parry, D. L. (2003). Monitoring of labile metals in turbid coastal seawater using diffusive gradients in thin-films. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(1), 145-149.
- Namieśnik, J., Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M., & Wasik, A. (2005). Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(2), 279-301.
- Nierop, K. G., Jansen, B., Vrugt, J. A., & Verstraten, J. M. (2002). Copper complexation by dissolved organic matter and uncertainty assessment of their stability constants. *Chemosphere*, 49(10), 1191-1200.
- Nowack, B., Koehler, S., & Schulin, R. (2004). Use of diffusive gradients in thin films (DGT) in undisturbed field soils. *Environmental science & technology*, 38(4), 1133-1138.
- NS-ISO 5667-6. (2006). Vannundersøkelse - Prøvetaking. *Del 6: Veiledning i prøvetaking fra elver og bekker*: Standard Norge,.
- Palmes, E., Gunnison, A., DiMaggio, J., & Tomczyk, C. (1976). Personal sampler for nitrogen dioxide. *The American Industrial Hygiene Association Journal*, 37(10), 570-577.
- Peijnenburg, W., & Jager, T. (2003). Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56(1), 63-77.
- Peters, A. J., Zhang, H., & Davison, W. (2003). Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals in low ionic strength freshwaters. *Analytica chimica acta*, 478(2), 237-244.
- Pichette, C., Zhang, H., Davison, W., & Sauvé, S. (2007). Preventing biofilm development on DGT devices using metals and antibiotics. *Talanta*, 72(2), 716-722.
- Pichette, C., Zhang, H., & Sauvé, S. (2009). Using diffusive gradients in thin-films for *in situ* monitoring of dissolved phosphate emissions from freshwater aquaculture. *Aquaculture*, 286(3), 198-202.
- Sangi, M. R., Halstead, M. J., & Hunter, K. A. (2002). Use of the diffusion gradient thin film method to measure trace metals in fresh waters at low ionic strength. *Analytica chimica acta*, 456(2), 241-251.

- Sannes, R. (2004). *Dataanalyse og statistikk – kvantitativ tilnærming*. Handelshøyskolen BI, Institutt for ledelse og organisasjon. Retrieved from [http://home.bi.no/fg188001/metode/Kvantitativ\\_datanalyse\\_v3-11.pdf](http://home.bi.no/fg188001/metode/Kvantitativ_datanalyse_v3-11.pdf)
- Sally, 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(1), 222-229.
- Seethapathy, S., Górecki, T., & Li, X. (2008). Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1184(1), 234-253.
- Shoven, H. A. (2001). Monitoring dioxin levels in Maine rivers with semipermeable membrane devices.
- Sjöstedt, C. S., Gustafsson, J. P., & Köhler, S. J. (2010). Chemical equilibrium modeling of organic acids, pH, aluminum, and iron in Swedish surface waters. *Environmental science & technology*, 44(22), 8587-8593.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2004). *Fundamentals of analytical chemistry* (8. ed.). USA: Brooks/Cole.
- Store norske leksikon. (2009). Diffusjonskoeffisient. Retrieved 13. februar, 2014, from <http://snl.no/diffusjonskoeffisient>
- Struempfer, A. W. (1973). Adsorption characteristics of silver, lead, cadmium, zinc, and nickel on borosilicate glass, polyethylene, and polypropylene container surfaces. *Analytical Chemistry*, 45(13), 2251-2254.
- Sæth, E. S. (2009). *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*. Norwegian University of Science and Technology.
- Thomas, R. (2001). A beginner's guide to ICP-MS. *Spectroscopy*, 16, 4.
- Thomas, R. (2013). *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*: CRC press.
- Uher, E., Zhang, H., Santos, S., Tusseau-Vuillemin, M.-H. l. n., & Gourlay-Francé, C. (2012). Impact of biofouling on diffusive gradient in thin film measurements in water. *Analytical Chemistry*, 84(7), 3111-3118.
- Van Leeuwen, H. P. (1999). Metal speciation dynamics and bioavailability: inert and labile complexes. *Environmental science & technology*, 33(21), 3743-3748.

- Vannportalen. (2010). Prøvetaking i vann. Retrieved 28. januar, 2014, from <http://www.vannportalen.no/enkel.aspx?m=47992&amid=2115044>
- Vermeirssen, E. L., Körner, O., Schönenberger, R., Suter, M. J.-F., & Burkhardt-Holm, P. (2005). Characterization of environmental estrogens in river water using a three pronged approach: active and passive water sampling and the analysis of accumulated estrogens in the bile of caged fish. *Environmental science & technology*, 39(21), 8191-8198.
- Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., . . . Morrison, G. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(10), 845-868.
- Warnken, K. W., Zhang, H., & Davison, W. (2005). Trace metal measurements in low ionic strength synthetic solutions by diffusive gradients in thin films. *Analytical Chemistry*, 77(17), 5440-5446.
- Warnken, K. W., Zhang, H., & Davison, W. (2006). Accuracy of the diffusive gradients in thin-films technique: Diffusive boundary layer and effective sampling area considerations. *Analytical Chemistry*, 78(11), 3780-3787.
- Warnken, K. W., Zhang, H., & Davison, W. (2007). In situ monitoring and dynamic speciation measurements in solution using DGT. *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*, 48, 251.
- Zhang, H. (2004). In-situ speciation of Ni and Zn in freshwaters: comparison between DGT measurements and speciation models. *Environmental science & technology*, 38(5), 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. *Analytical Chemistry*, 67(19), 3391-3400.
- Zhang, H., & Davison, W. (1999). Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica chimica acta*, 398(2), 329-340.
- Zhang, H., & Davison, W. (2000). Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. *Analytical Chemistry*, 72(18), 4447-4457.

Zhang, H., Davison, W., & Grime, G. W. (1995). New in-situ procedures for measuring trace metals in pore waters. *ASTM Special Technical Publication, 1293*, 170-181.

Zhang, H., Davison, W., Knight, B., & McGrath, S. (1998). In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environmental science & technology, 32*(5), 704-710.

# Vedlegg

## Vedlegg 1: Diffusjonskoeffisienter for metallioner i DGT gel ved forskjellige temperaturer fra 1 til 35 °C.

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

## Vedlegg 2: Rådata fra analyse av metallene Cd, Pb, Ni, Cu og Zn

Prøve	Cd111(L R)		Pb208(L R)		Ni60(M R)		Cu63(M R)		Zn66(M R)	
	Conc. µg/L	RSD, %	Conc. µg/L	RSD, %	Conc. µg/L	RSD, %	Conc. µg/L	RSD, %	Conc. µg/L	RSD, %
1	5,43	4,1	6,626	3,1	0,85	7,0	6,00	6,8	11,12	0,9
2	4,23	2,3	5,397	3,6	0,62	3,6	4,64	9,0	6,36	2,1
3	4,36	2,7	4,913	0,7	0,34	19,1	4,49	4,3	8,77	7,9
4	5,01	5,8	5,824	1,6	1,01	14,8	5,79	4,1	8,34	3,8
5	5,51	5,5	7,856	0,8	0,74	4,8	5,73	9,3	11,00	3,3
6	5,99	4,6	8,744	3,8	0,99	3,2	6,35	2,3	11,75	3,2
7	5,56	4,5	7,883	4,6	12,65	7,9	6,92	8,5	9,63	3,1
8	5,48	5,6	8,207	1,7	1,04	8,1	5,92	4,1	13,72	5,5
9	4,48	3,0	4,67	3,5	0,6	4,8	4,72	3,5	7,15	4,8
10	5,47	8,3	5,445	5,2	1,63	7,7	8,10	7,2	11,24	2,4
11	4,14	7,2	4,321	3,4	0,73	6,3	4,77	10,1	7,77	5,3
12	5,28	1,4	5,314	3,4	1,05	10,9	5,08	6,2	8,67	6,5
13	4,29	4,1	3,818	0,8	0,77	13,4	4,47	3,6	10,69	4,5
14	4,10	4,3	3,831	3,3	0,93	4,2	4,48	4,0	11,25	4,4
15	2,27	3,3	2,108	8,2	0,50	10,4	2,59	1,8	6,67	3,5
16	3,67	3,0	3,682	3,3	0,53	11,1	4,13	3,9	8,53	4,2
17	5,62	5,1	7,008	2,5	2,84	2,5	5,53	7,2	12,97	4,1
18	6,12	2,3	7,498	4,6	1,34	3,8	6,46	2,6	15,70	3,1
19	6,29	2,4	7,710	1,3	0,69	5,0	5,59	1,4	13,30	3,2
20	6,03	2,9	7,667	6,2	1,18	6,2	5,94	6,8	14,72	5,7
21	7,68	6,6	7,366	1,9	0,98	7,4	9,29	11,9	16,97	5,3
22	10,76	2,7	8,654	3,1	0,40	6,8	11,76	9,6	18,87	0,8
23	9,06	6,8	7,831	2,5	0,77	2,6	10,09	1,4	17,93	3,6
24	7,48	1,7	6,912	5,0	1,20	12,8	12,70	3,3	18,47	4,7
25	17,1184	5,1	17,276	6,4			19,93	4,3	20,10	4,0
26	1,3430	5,8	1,660	2,6			1,70	3,7	3,64	2,9
27	2,7519	2,9	3,334	5,3			3,15	3,7	5,27	2,6
28	1,5432	3,6	1,891	0,7			1,94	5,2	3,64	2,8
29	1,4954	3,8	1,795	0,5			1,85	3,3	4,54	4,1
30	0,6923	6,9	0,808	1,5			0,81	9,0	3,56	3,7
31	2,9362	4,8	3,673	1,6			3,59	6,3	6,09	2,2
32	0,6955	3,9	0,792	1,4			0,85	6,0	2,94	1,1
33	2,8517	1,4	3,453	2,3			3,46	4,0	5,43	4,4
34	18,4509	2,3	23,191	1,2			21,76	2,5	25,77	2,6
35	0,6545	1,1	0,790	5,8			0,85	4,5	3,58	1,4
36	19,4100	2,5	25,068	5,1			22,31	5,1	26,45	1,9



37	19,8325	1,8	24,064	3,2			23,09	2,8	25,82	5,1
38	34,7656	3,2	43,778	3,4			40,28	1,8	46,36	4,4
39	37,9558	2,6	47,360	2,4			44,27	4,0	47,81	3,8
40	71,2097	5,9	84,325	1,2			79,66	2,2	83,83	5,3
41	72,3090	0,5	87,063	3,0			79,08	0,7	89,09	6,7
42	76,5118	0,4	96,135	4,5			89,08	5,9	95,35	3,1
43	158,0706	1,1	204,425	2,9			176,15	4,1	181,07	4,6
44	40,6605	4,8	49,244	3,8			46,37	2,6	51,17	5,7
45	169,6768	1,2	30,890	0,6			0,19	6,1	226,50	2,5
46	151,9371	3,5	193,085	7,1			170,94	2,0	178,36	0,9
47	162,2195	6,9	209,705	1,5			185,55	5,4	191,09	1,8
48	161,4821	4,5	25,359	0,9			0,13	2,1	218,60	2,9
49	195,8044	4,6	71,702	6,4			0,98	6,2	243,21	2,1
50	0,0239	16,4	0,028	39,6			0,01	28,3	0,05	39,3
51	19,1923	5,2	17,422	1,1			21,72	3,2	23,33	5,2
52	17,0503	0,2	17,505	2,8			20,20	0,8	21,12	0,3
53	18,0373	4,0	17,046	2,6			21,09	5,6	22,63	4,7
54	17,7288	3,8	17,107	3,4			20,27	0,8	22,60	1,6
55	17,5523	2,9	17,223	1,1			20,18	5,3	23,25	5,3
56	18,5205	2,6	17,409	0,4			20,94	4,4	24,41	4,1
57	20,5092	3,0	19,222	6,7			23,86	5,5	29,30	4,1
58	0,003	23,3	0,008	8,1	0,68	6,0	0,58	5,1	1,57	8,8
59	0,002	26,1	0,013	18,6	0,67	6,2	0,55	4,0	3,21	2,4
60	0,003	20,7	0,023	10,7	0,86	6,4	0,41	4,4	5,54	1,2
61	0,002	74,6	0,012	11,8	0,19	6,7	0,12	5,8	2,26	1,4
62	0,003	74,1	0,022	10,3	0,23	2,1	0,18	6,7	5,60	2,1
63	0,005	42,8	0,023	2,7	0,22	11,2	0,41	2,1	2,83	2,1
64	0,002	70,5	0,009	18,3	0,70	0,9	0,56	2,0	1,64	1,2
65	0,009	24,4	0,053	3,8	0,88	10,8	0,28	6,4	4,10	2,5
66	0,011	22,6	0,034	4,9	0,80	3,9	0,28	6,1	3,80	3,3
67	0,004	51,2	0,017	4,4	1,22	3,9	0,21	12,1	2,86	4,5
68	0,004	60,3	0,039	2,3	3,53	1,6	0,20	5,8	2,86	4,4
69	0,003	17,4	0,008	15,9	0,68	3,5	0,57	3,0	0,95	8,4
70	0,008	10,8	0,039	5,3	5,60	4,6	0,33	6,7	3,16	5,6
71	0,016	2,8	0,128	4,0	1,26	1,9	0,35	6,8	3,77	4,3
72	0,006	34,6	0,038	2,7	0,90	5,4	0,22	6,3	2,71	5,1
73	0,005	53,9	0,014	8,4	0,63	5,9	0,18	3,1	2,41	3,9
74	0,001	14,5	0,007	8,9	0,65	7,4	0,57	6,5	0,93	11,4
75	0,008	23,1	0,026	8,8	0,95	5,7	0,28	5,9	2,94	3,3
76	0,008	35,6	0,023	2,6	1,27	8,1	0,35	3,8	3,54	2,3
77	0,010	17,6	0,029	4,6	1,25	4,9	0,33	3,2	4,31	3,9
78	0,008	29,3	0,019	12,7	1,88	5,2	0,27	8,8	3,58	8,9
79	0,002	49,2	0,005	11,0	0,64	11,3	0,54	4,6	0,91	7,0
80	0,040	10,1	0,965	3,2	1,29	5,8	0,40	4,3	3,66	1,9
81	0,010	18,3	0,022	2,4	1,25	4,1	0,29	3,4	4,94	4,5

<b>82</b>	0,011	17,7	0,024	6,5	1,65	6,1	0,39	3,9	3,54	1,6
<b>83</b>	0,012	19,4	0,021	5,1	1,36	9,1	0,28	8,1	3,54	2,5
<b>84</b>	0,002	14,4	0,014	9,3	0,69	5,7	0,61	6,7	1,21	4,7
<b>85</b>	0,020	28,3	0,052	2,7	1,57	5,5	0,48	5,1	4,90	2,3
<b>86</b>	0,013	12,5	0,026	8,5	1,78	4,2	0,45	7,1	4,94	4,7
<b>87</b>	0,021	15,9	0,077	3,5	1,69	4,5	0,52	6,7	5,79	4,5
<b>88</b>	0,020	8,9	0,061	1,3	1,84	4,4	0,51	6,6	5,82	3,4

### Vedlegg 3: Rådata fra analyse av metallene Al, Mn, Fe, Cr og Co

Prøve	Al27(M R)		Mn55(M R)		Fe56(M R)		Cr52(M R)		Co59(M R)	
	Conc. µg/L	RSD, %	Conc. µg/L	RSD, %	Conc. µg/L	RSD, %	Conc. µg/L	RSD, %	Conc. µg/L	RSD, %
25	0,79	3,5	0,066	1,9	5,49	4,8				
26	1,37	8,5	0,073	2,9	1,48	2,5				
27	2,64	5,6	0,068	11,4	1,11	1,8				
28	1,54	3,4	0,065	6,1	1,20	2,5				
29	10,40	0,8	0,328	2,0	15,03	3,5				
30	1,26	5,2	0,064	10,2	1,25	3,9				
31	1,11	4,0	0,083	9,5	1,34	2,5				
32	1,00	2,5	0,068	5,0	1,07	6,9				
33	0,93	0,2	0,056	3,2	0,89	2,0				
34	1,50	6,1	0,145	1,6	3,83	1,2				
35	1,34	3,1	0,060	7,9	1,23	3,3				
36	3,03	4,0	0,139	10,7	8,75	3,2				
37	1,16	3,4	0,131	2,9	3,79	1,3				
38	2,16	3,7	0,174	8,4	5,96	1,6				
39	1,63	1,5	0,164	2,2	6,65	2,5				
40	2,32	0,5	0,250	7,6	11,36	0,7				
41	2,07	4,3	0,248	1,0	12,39	2,7				
42	2,60	6,5	0,233	5,5	13,22	3,3				
43	3,62	7,7	0,340	3,1	30,50	3,9				
44	2,48	7,4	0,169	2,4	7,14	10,6				
45	0,26	5,9	0,320	2,8	0,21	2,1				
46	2,65	3,5	0,325	5,0	29,29	5,0				
47	3,46	3,2	0,332	6,0	30,38	5,2				
48	0,18	8,1	0,330	6,9	0,10	10,4				
49	1,27	5,5	0,301	3,8	0,94	6,4				
50	0,08	7,9	0,004	8,7	0,15	20,1				
51	0,66	6,1	0,072	5,0	5,43	4,5				
52	0,51	4,2	0,065	2,8	4,99	4,6				
53	0,60	3,3	0,071	2,3	4,69	4,0				
54	0,51	4,2	0,068	8,9	5,02	4,3				
55	0,59	2,2	0,067	7,9	5,08	1,7				
56	0,50	3,0	0,070	6,4	5,88	1,1				
57	0,60	4,7	0,086	7,8	7,46	9,9				
58	31,40	6,0	2,17	2,8	35,70	3,1	0,11	5,9	0,017	22,2
59	29,36	5,3	2,52	1,2	33,99	2,1	0,13	8,5	0,023	12,0
60	3,71	2,9	1,95	6,1	4,25	6,5	0,07	9,6	0,020	7,9

61	2,69	2,5	1,94	2,2	2,52	0,9	0,03	7,9	0,009	7,5
62	3,76	1,0	2,25	1,9	4,07	2,7	0,06	4,4	0,011	5,6
63	4,32	8,0	2,12	2,1	3,61	23,8	0,04	6,6	0,008	25,2
64	29,10	5,0	1,89	1,9	31,37	0,9	0,15	8,2	0,018	11,3
65	5,06	3,6	5,42	3,1	3,16	12,6	0,16	2,1	0,025	0,0
66	5,01	3,5	5,15	4,5	4,45	1,3	0,09	2,4	0,026	6,4
67	4,86	2,8	5,78	1,4	3,37	4,4	0,15	3,4	0,026	3,5
68	5,21	0,6	6,06	1,4	31,56	0,3	0,57	4,0	0,073	4,8
69	28,40	4,2	1,85	2,8	28,50	3,1	0,12	5,3	0,017	21,2
70	6,99	2,3	7,84	1,7	16,67	3,7	15,38	0,8	0,154	11,1
71	22,38	5,9	7,07	2,2	25,41	1,5	1,07	2,2	0,034	7,7
72	7,31	4,6	6,99	3,5	8,33	1,1	0,38	1,3	0,023	12,2
73	4,20	6,8	6,29	0,6	2,71	2,3	0,06	8,6	0,023	20,7
74	28,28	5,3	1,61	2,0	24,39	4,3	0,10	8,9	0,014	22,7
75	9,19	3,7	9,19	1,5	5,31	1,6	0,03	3,0	0,016	3,8
76	11,16	4,5	11,35	2,3	10,14	3,0	0,04	4,0	0,032	4,4
77	18,66	4,0	14,15	0,5	26,53	4,8	0,05	4,3	0,037	6,1
78	11,11	5,0	10,08	1,4	8,53	6,1	0,38	6,0	0,040	4,5
79	26,88	3,2	1,49	3,3	22,04	3,1	0,10	6,7	0,010	31,2
80	10,67	5,8	11,89	4,7	7,93	1,5	0,03	9,6	0,077	4,9
81	13,66	4,8	11,29	2,7	7,65	3,9	0,03	5,0	0,027	32,7
82	19,03	3,9	13,99	4,3	13,68	3,8	0,03	6,6	0,030	18,2
83	13,39	1,6	12,22	2,5	8,20	1,9	0,02	2,9	0,025	8,4
84	27,57	1,2	2,09	0,8	23,00	2,2	0,12	1,5	0,016	12,8
85	15,97	3,3	14,50	2,8	8,57	3,3	0,03	12,4	0,032	14,8
86	19,90	2,3	16,11	5,7	13,36	2,1	0,03	10,8	0,034	10,9
87	22,80	4,3	15,74	1,4	19,83	4,4	0,04	7,2	0,041	12,4
88	21,57	0,3	15,49	0,4	16,15	6,3	0,05	10,7	0,040	15,6

## Vedlegg 4: Rådata (eksponeringstid, fortynningsfaktor og prøvevolum)

Prøve	Eksponeringstid (s)	Fortynningsfaktor	Prøvevolum (l)
P1	67440	11,08134404	0,0010055
P2	68460	11,63225363	0,0009953
P3	68460	11,71790772	0,0009972
P4	68460	11,20092771	0,0010055
P5	69060	11,03716328	0,0010311
P6	69060	11,13331121	0,0010255
P7	69060	11,47840756	0,0010108
P8	69060	11,31729357	0,0010059
P9	69360	12,62282377	0,0010119
P10	69360	11,46552726	0,0009817
P11	69360	11,49914139	0,0009951
P12	69360	11,44756745	0,0010075
P13	69120	11,47447796	0,0009836
P14	69120	11,50446067	0,0009847
P15	69120	11,1167685	0,0010054
P16	69120	11,32341156	0,0009951
P17	66780	11,5517558	0,000993
P18	66780	11,16094927	0,0010107
P19	66780	11,37804175	0,0009887
P20	66780	11,45449413	0,0010072
P21	66840	11,09875014	0,0010097
P22	66840	11,30584742	0,0009972
P23	66840	11,37376265	0,0010409
P24	66840	11,5604211	0,0010145
P25	Manuell prøve		
P26	7140	11,42834467	0,0010036
P27	14400	11,24179954	0,0009996
P28	7260	11,49327656	0,001014
P29	7380	11,54567063	0,0010051
P30	3660	10,97794036	0,0010237
P31	14160	11,69503225	0,0010053
P32	3600	11,1934115	0,0010171
P33	14220	11,43281017	0,0009945
P34	96600	11,8678009	0,0009915
P35	3600	11,22557243	0,0010038
P36	96660	11,27144287	0,0010205
P37	97020	11,39759431	0,0010361
P38	173400	11,26113931	0,0010081
P39	173820	11,15620077	0,0010102
P40	353520	11,25309615	0,0010098
P41	353760	11,70402004	0,0009997
P42	352740	11,08208197	0,0010073
P43	703740	11,35815683	0,0010092
P44	172860	11,20013462	0,001013
P45	1194960	11,43867227	0,0010013
P46	703020	11,65080086	0,0010019
P47	703200	11,04034297	0,0010313

P48	1194600	11,18990011	0,0010226
P49	1194540	10,91082098	0,0010254
P50	Manuell prøve		
P51	Manuell prøve		
P52	Manuell prøve		
P53	Manuell prøve		
P54	Manuell prøve		
P55	Manuell prøve		
P56	Manuell prøve		
P57	Manuell prøve		
P58	Manuell prøve		
P59	Manuell prøve		
P60	79800	11,15361242	0,0010102
P61	79800	11,44708843	0,0009957
P62	79800	11,31640091	0,0009996
P63	79800	11,40974771	0,0009936
P64	Manuell prøve		
P65	254160	10,64557779	0,0009934
P66	254160	10,41669288	0,0010075
P67	254160	9,967684222	0,0010166
P68	254160	10,62832454	0,000998
P69	Manuell prøve		
P70	336600	10,00752239	0,0009944
P71	336600	10,26728739	0,0010238
P72	336600	10,41932336	0,0010044
P73	336600	10,55595027	0,0010129
P74	Manuell prøve		
P75	598020	10,42142442	0,0012345
P76	598020	10,27737226	0,0010167
P77	598020	10,38179697	0,0009953
P78	598020	11,7278348	0,0010568
P79	Manuell prøve		
P80	682800	10,32946966	0,0010084
P81	682800	10,38136407	0,0010152
P82	682800	10,03688525	0,0010133
P83	682800	10,29350985	0,0010598
P84	Manuell prøve		
P85	949380	10,7843835	0,0010456
P86	949380	10,21042874	0,0010109
P87	949380	10,22089699	0,0010463
P88	949380	10,04896981	0,0010612

## Vedlegg 5: Oversikt over de ulike prøvenumrene

### Forsøk hvor ionestyrke ble undersøkt:

NaNO <sub>3</sub> -konsentrasjon	Prøvenr.
0,00001	21, 22, 23, 24
0,0001	17, 18, 19, 20
0,001	5, 6, 7, 8
0,01	1, 2, 3, 4
0,1	9, 10, 11, 12
1	13, 14, 15, 16

### Forsøk hvor eksponeringstid ble undersøkt på laboratoriet:

Eksponeringstid	Prøvenr.
1 time	30, 32, 35
2 timer	26, 28, 29
4 timer	27, 31, 33
1 døgn	34, 36, 37
2 døgn	38, 39, 44
4 døgn	40, 41, 42
8 døgn	43, 46, 47
14 døgn	45, 48, 49

### Prøvetaking fra Nidelva:

Eksponeringstid	Prøvenr.
1 døgn	60, 61, 62, 63
3 døgn	65, 66, 67, 68
4 døgn	70, 71, 72, 73
7 døgn	75, 76, 77, 78
8 døgn	80, 81, 82, 83
11 døgn	85, 86, 87, 88

## Vedlegg 6: Analyseresultater fra laboratorieforsøk hvor ionestyrke ble undersøkt

Analyseresultater for Cd:

<b>NaNO<sub>3</sub> konsentrasjon (M)</b>	<b>Paralleller fra analyseresultat (M)</b>	<b>Gjennomsnitt av DGT kons. (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>0,00001</b>	10,1	11,8	1,98
	14,3		
	12,6		
	10,3		
<b>0,0001</b>	7,60	8,06	0,325
	8,11		
	8,34		
	8,19		
<b>0,001</b>	7,11	7,33	0,301
	7,76		
	7,33		
	7,10		
<b>0,01</b>	7,05	6,25	0,641
	5,63		
	5,86		
	6,47		
<b>0,1</b>	6,48	6,44	0,746
	7,00		
	5,37		
	6,90		
<b>1</b>	5,53	4,61	1,20
	5,30		
	2,89		
	4,71		



Analyseresultater for Cu:

<b>NaNO<sub>3</sub> konsentrasjon (M)</b>	<b>Paralleller fra analyseresultat (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>0,00001</b>	12,0	14,5	2,20
	15,3		
	13,7		
	17,1		
<b>0,0001</b>	7,32	7,72	0,528
	8,38		
	7,26		
	7,90		
<b>0,001</b>	7,24	7,93	0,750
	8,05		
	8,94		
	7,51		
<b>0,01</b>	7,62	6,72	0,878
	6,04		
	5,90		
	7,33		
<b>0,1</b>	6,69	7,35	1,88
	10,1		
	6,07		
	6,49		
<b>1</b>	5,63	4,93	1,15
	5,66		
	3,23		
	5,19		

Analyseresultater for Pb:

<b>NaNO<sub>3</sub> konsentrasjon (M)</b>	<b>Paralleller fra analyseresultat (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>0,00001</b>	7,37	7,89	0,713
	8,72		
	8,24		
	7,23		
<b>0,0001</b>	7,20	7,61	0,308
	7,55		
	7,77		
	7,90		
<b>0,001</b>	7,70	8,07	0,388
	8,61		
	7,90		
	8,08		
<b>0,01</b>	6,53	5,68	0,640
	5,46		
	5,01		
	5,72		
<b>0,1</b>	5,13	4,99	0,490
	5,29		
	4,26		
	5,27		
<b>1</b>	3,73	3,28	0,833
	3,76		
	2,03		
	3,59		

Analyseresultater for Zn:

<b>NaNO<sub>3</sub> konsentrasjon (M)</b>	<b>Paralleller fra analyseresultat (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>0,00001</b>	22,4	24,5	1,41
	25,1		
	24,9		
	25,5		
<b>0,0001</b>	17,6	19,1	1,67
	20,9		
	17,7		
	20,1		
<b>0,001</b>	14,3	15,0	2,14
	15,3		
	12,8		
	17,8		
<b>0,01</b>	14,5	11,4	2,48
	8,50		
	11,8		
	10,8		
<b>0,1</b>	10,4	11,6	1,98
	14,4		
	10,1		
	11,4		
<b>1</b>	13,8	12,0	2,78
	14,6		
	8,51		
	11,0		

Analyseresultater for Ni:

<b>NaNO<sub>3</sub> konsentrasjon (M)</b>	<b>Paralleller fra analyseresultat (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>0,00001</b>	1,37	1,20	0,496
	0,563		
	1,12		
	1,75		
<b>0,0001</b>	4,06	2,15	1,33
	1,88		
	0,969		
	1,69		
<b>0,001</b>	1,02	5,36	8,18
	1,36		
	17,6		
	1,42		
<b>0,01</b>	1,16	0,978	0,387
	0,878		
	0,488		
	1,39		
<b>0,1</b>	0,890	1,39	0,594
	2,20		
	1,00		
	1,45		
<b>1</b>	1,05	0,929	0,283
	1,27		
	0,677		
	0,717		

## Vedlegg 7: Analyseresultater fra laboratorieforsøk hvor betydningen av eksponeringstid ble undersøkt

Analyseresultater for Al fra DGT prøvetaking:

Tid (timer)	Konsentrasjon av paralleller (M)	Gjennomsnitt (M)	Standardavvik
<b>1</b>	38,8	37,6	5,37
	31,7		
	42,2		
<b>2</b>	22,1	70,6	81,6
	24,9		
	165		
<b>4</b>	20,8	12,5	7,23
	9,25		
	7,51		
<b>24</b>	1,84	2,29	1,17
	3,63		
	1,41		
<b>48</b>	1,42	1,37	0,289
	1,07		
	1,64		
<b>96</b>	0,749	0,756	0,0694
	0,689		
	0,828		
<b>192</b>	0,594	0,534	0,0796
	0,444		
	0,563		
<b>336</b>	0,0169	0,0537	0,0569
	0,119		
	0,0250		

Analyseresultater for Al fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (timer)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
0	0,79		
1	0,080	0,435	0,435
2	0,66	0,371	0,403
4	0,51	0,589	0,465
24	0,60	0,555	0,487
48	0,51	0,556	0,501
96	0,59	0,555	0,510
192	0,50	0,549	0,516
336	0,60	0,551	0,520

Analyseresultater for Cd fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (timer)</b>	<b>Konsentrasjon av paralleller (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
1	16,7	16,7	0,577
	17,3		
	16,1		
2	17,0	18,3	1,25
	19,5		
	18,5		
4	16,9	18,0	1,14
	19,2		
	18,0		
24	17,7	18,2	0,608
	18,1		
	18,9		
48	17,9	19,4	1,54
	19,3		
	21,0		
96	18,0	18,6	0,553
	18,8		
	19,0		
192	20,2	20,2	0,368
	19,8		
	20,6		
336	12,2	13,1	1,15
	14,4		
	12,8		

Analyseresultater for Cd fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (timer)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
<b>0</b>	17,1		
<b>1</b>	0,0200	8,57	8,57
<b>2</b>	19,2	9,61	9,09
<b>4</b>	17,1	18,1	12,1
<b>24</b>	18,0	17,5	13,5
<b>48</b>	17,7	17,9	14,4
<b>96</b>	17,6	17,6	14,9
<b>192</b>	18,5	18,0	15,3
<b>336</b>	20,5	19,5	15,9

Analyseresultater for Cu fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (timer)</b>	<b>Konsentrasjon av paralleller (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>1</b>	19,0	20,0	0,873
	20,6		
	20,5		
<b>2</b>	21,0	22,4	1,47
	23,9		
	22,4		
<b>4</b>	18,9	21,1	2,00
	22,9		
	21,3		
<b>24</b>	20,4	20,8	0,647
	20,4		
	21,5		
<b>48</b>	20,3	21,9	1,56
	22,1		
	23,4		
<b>96</b>	19,7	20,5	1,05
	20,1		
	21,7		
<b>192</b>	22,1	22,3	0,633
	21,8		
	23,0		
<b>336</b>	0,00992	0,0314	0,0337
	0,0702		
	0,0140		

Analyseresultater for Cu fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (timer)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
0	19,9		
1	0,0100	9,97	9,97
2	21,7	10,9	10,4
4	20,2	21,0	13,9
24	21,1	20,7	15,6
48	20,3	20,7	16,6
96	20,2	20,2	17,2
192	20,9	20,6	17,7
336	23,9	22,4	18,3

Analyseresultater for Fe fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (timer)</b>	<b>Konsentrasjon av paralleller (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
1	34,3	33,0	2,37
	30,3		
	34,5		
2	21,4	83,5	111
	17,3		
	212		
4	7,76	8,06	1,81
	9,99		
	6,42		
24	4,19	5,88	2,98
	9,32		
	4,12		
48	3,50	3,85	0,349
	3,86		
	4,20		
96	3,27	3,57	0,258
	3,68		
	3,75		
192	4,45	4,40	0,0457
	4,36		
	4,40		
336	0,00850	0,0349	0,0380
	0,0785		
	0,0177		



Analyseresultater for Fe fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (timer)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
0	5,49		
1	0,150	2,82	2,82
2	5,43	2,79	2,81
4	4,99	5,21	3,61
24	4,69	4,84	3,91
48	5,02	4,85	4,10
96	5,08	5,05	4,26
192	5,88	5,48	4,43
336	7,46	6,67	4,71

Analyseresultater for Mn fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (timer)</b>	<b>Konsentrasjon av paralleller (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
1	1,61	1,64	0,114
	1,77		
	1,55		
2	0,967	2,02	1,91
	0,858		
	4,22		
4	0,437	0,456	0,101
	0,565		
	0,366		
24	0,145	0,136	0,00750
	0,135		
	0,130		
48	0,0931	0,0902	0,00318
	0,0868		
	0,0907		
96	0,0659	0,0644	0,00366
	0,0671		
	0,0603		
192	0,0453	0,0445	0,000757
	0,0442		
	0,0439		
336	0,0258	0,0247	0,00144
	0,0231		
	0,0252		

Analyseresultater for Mn fra manuell prøvetaking:

Tid (timer)	Konsentrasjon (M)	Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)	Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)
0	0,0660		
1	0,00400	0,0349	0,0349
2	0,0720	0,0378	0,0364
4	0,0650	0,0682	0,0470
24	0,0710	0,0678	0,0522
48	0,0680	0,0694	0,0556
96	0,0670	0,0670	0,0575
192	0,0700	0,0682	0,0590
336	0,0860	0,0780	0,0614

Analyseresultater for Pb fra DGT prøvetaking:

Tid (timer)	Konsentrasjon av paralleller (M)	Gjennomsnitt (M)	Standardavvik
1	14,8	14,8	0,0909
	14,9		
	14,8		
2	15,9	17,0	1,09
	18,1		
	16,9		
4	15,5	16,8	1,35
	18,2		
	16,5		
24	16,9	17,4	0,440
	17,8		
	17,4		
48	17,1	18,2	1,09
	18,3		
	19,3		
96	16,2	17,2	0,993
	17,2		
	18,2		
192	19,9	19,7	0,538
	19,1		
	20,2		
336	1,45	2,40	1,39
	4,00		
	1,77		

Analyseresultater for Pb fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (timer)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
0	17,3		
1	0,0300	8,65	8,65
2	17,4	8,73	8,69
4	17,5	17,5	11,6
24	17,1	17,3	13,0
48	17,1	17,1	13,8
96	17,2	17,2	14,4
192	17,4	17,3	14,8
336	19,2	18,3	15,3

Analyseresultater for Zn fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (timer)</b>	<b>Konsentrasjon av paralleller (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
1	86,1	82,6	8,16
	73,3		
	88,5		
2	46,1	49,5	5,89
	46,1		
	56,3		
4	32,5	35,6	3,86
	39,9		
	34,3		
24	24,8	24,8	0,0617
	24,8		
	24,7		
48	23,9	25,0	1,34
	24,4		
	26,5		
96	21,2	22,8	1,35
	23,3		
	23,8		
192	23,3	23,7	0,586
	23,4		
	24,3		
336	16,5	17,2	0,722
	17,9		
	17,1		

Analyseresultater for Zn fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (timer)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
0	20,1		
1	0,0500	10,1	10,1
2	23,3	11,7	10,9
4	21,1	22,2	14,7
24	22,6	21,9	16,5
48	22,6	22,6	17,7
96	23,3	22,9	18,6
192	24,4	23,8	19,3
336	29,3	26,9	20,3

## Vedlegg 8: Analyseresultater fra prøvetaking i Nidelva

Analyseresultater for Al fra DGT prøvetaking:

Tid (dager)	Konsentrasjon for paralleler (M)	Gjennomsnitt (M)	Standardavvik
<b>1</b>	8,74	8,58	1,60
	6,42		
	8,90		
	10,3		
<b>3</b>	3,52	3,46	0,169
	3,45		
	3,23		
	3,63		
<b>4</b>	3,46	5,28	4,30
	11,6		
	3,79		
	2,23		
<b>7</b>	3,22	3,92	1,02
	3,25		
	5,39		
	3,82		
<b>8</b>	2,72	3,63	0,829
	3,52		
	4,73		
	3,55		
<b>11</b>	3,15	3,76	0,488
	3,61		
	4,27		
	4,02		

Analyseresultater for Al fra manuell prøvetaking:

Tid (dager)	Konsentrasjon (M)	Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)	Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)
<b>0</b>	31,4		
<b>1</b>	29,4	30,4	30,4
<b>3</b>	29,1	29,2	29,8
<b>4</b>	28,4	28,8	29,5
<b>7</b>	28,3	28,3	29,2
<b>8</b>	26,9	27,6	28,9
<b>11</b>	27,6	27,2	28,6

Analyseresultater for Cd fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon for paralleler (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>1</b>	0,00523	0,00554	0,00221
	0,00331		
	0,00501		
	0,00859		
<b>3</b>	0,00465	0,00387	0,00189
	0,00617		
	0,00228		
	0,00237		
<b>4</b>	0,00298	0,00355	0,00202
	0,00654		
	0,00241		
	0,00226		
<b>7</b>	0,00225	0,00207	0,000243
	0,00172		
	0,00223		
	0,00201		
<b>8</b>	0,00795	0,00363	0,00289
	0,00194		
	0,00209		
	0,00253		
<b>11</b>	0,00316	0,00273	0,000589
	0,00187		
	0,00306		
	0,00285		

Analyseresultater for Cd fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
<b>0</b>	0,00300		
<b>1</b>	0,00200	0,00250	0,00250
<b>3</b>	0,00200	0,00200	0,00225
<b>4</b>	0,00300	0,00250	0,00233
<b>7</b>	0,00100	0,00200	0,00225
<b>8</b>	0,00200	0,00150	0,00210
<b>11</b>	0,00200	0,00200	0,00208

Analyseresultater for Co fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon for paralleller (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>1</b>	0,0382	0,0229	0,0104
	0,0172		
	0,0204		
	0,0157		
<b>3</b>	0,0137	0,0206	0,0133
	0,0142		
	0,0138		
	0,0406		
<b>4</b>	0,0610	0,0236	0,0251
	0,0141		
	0,00969		
	0,00955		
<b>7</b>	0,00444	0,00789	0,00275
	0,00755		
	0,00846		
	0,0111		
<b>8</b>	0,0156	0,00813	0,00500
	0,00562		
	0,00589		
	0,00539		
<b>11</b>	0,00500	0,00553	0,000643
	0,00494		
	0,00614		
	0,00603		

Analyseresultater for Co fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
<b>0</b>	0,0170		
<b>1</b>	0,0230	0,0200	0,0200
<b>3</b>	0,0180	0,0205	0,0203
<b>4</b>	0,0170	0,0175	0,0193
<b>7</b>	0,0140	0,0155	0,0184
<b>8</b>	0,0100	0,0120	0,0171
<b>11</b>	0,0160	0,0130	0,0164

Analyseresultater for Cr fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon for paralleller (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>1</b>	0,145	0,107	0,0332
	0,0705		
	0,124		
	0,0905		
<b>3</b>	0,107	0,157	0,147
	0,0552		
	0,0914		
	0,376		
<b>4</b>	7,16	1,97	3,46
	0,522		
	0,185		
	0,0277		
<b>7</b>	0,00940	0,0395	0,0567
	0,0112		
	0,0128		
	0,125		
<b>8</b>	0,00677	0,00621	0,00147
	0,00619		
	0,00769		
	0,00421		
<b>11</b>	0,00550	0,00663	0,00161
	0,00579		
	0,00624		
	0,00900		

Analyseresultater for Cr fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
<b>0</b>	0,107		
<b>1</b>	0,128	0,118	0,118
<b>3</b>	0,150	0,139	0,128
<b>4</b>	0,120	0,135	0,131
<b>7</b>	0,100	0,110	0,125
<b>8</b>	0,100	0,100	0,120
<b>11</b>	0,120	0,110	0,119



Analyseresultater for Cu fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon for paralleller (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>1</b>	0,737	0,510	0,269
	0,227		
	0,335		
	0,7422		
<b>3</b>	0,151	0,126	0,0253
	0,146		
	0,105		
	0,104		
<b>4</b>	0,123	0,105	0,0302
	0,138		
	0,0877		
	0,0729		
<b>7</b>	0,0743	0,0744	0,00284
	0,0781		
	0,0739		
	0,0712		
<b>8</b>	0,0773	0,0664	0,0107
	0,0580		
	0,0739		
	0,0564		
<b>11</b>	0,0720	0,0705	0,00519
	0,0628		
	0,0740		
	0,0732		

Analyseresultater for Cu fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
<b>0</b>	0,581		
<b>1</b>	0,550	0,566	0,566
<b>3</b>	0,560	0,555	0,560
<b>4</b>	0,570	0,565	0,562
<b>7</b>	0,570	0,570	0,564
<b>8</b>	0,540	0,555	0,562
<b>11</b>	0,610	0,575	0,564

Analyseresultater for Fe fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon for paralleller (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>1</b>	8,92	7,62	1,61
	5,35		
	8,57		
	7,64		
<b>3</b>	1,96	6,57	8,69
	2,73		
	1,99		
	19,6		
<b>4</b>	7,34	6,06	4,54
	11,8		
	3,85		
	1,28		
<b>7</b>	1,65	3,43	2,31
	2,63		
	6,82		
	2,61		
<b>8</b>	1,80	2,13	0,603
	1,75		
	3,02		
	1,93		
<b>11</b>	1,51	2,41	0,763
	2,16		
	3,30		
	2,68		

Analyseresultater for Fe fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
<b>0</b>	35,7		
<b>1</b>	34,0	34,9	34,9
<b>3</b>	31,4	32,7	33,8
<b>4</b>	28,5	29,9	32,5
<b>7</b>	24,4	26,5	31,0
<b>8</b>	22,0	23,2	29,4
<b>11</b>	23,0	22,5	28,3

Analyseresultater for Mn fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon for paralleller (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>1</b>	3,74	3,98	0,282
	3,77		
	4,33		
	4,09		
<b>3</b>	3,07	3,13	0,228
	2,89		
	3,12		
	3,44		
<b>4</b>	3,15	2,95	0,182
	2,99		
	2,95		
	2,71		
<b>7</b>	2,62	2,86	0,320
	2,69		
	3,33		
	2,82		
<b>8</b>	2,46	2,57	0,203
	2,36		
	2,83		
	2,63		
<b>11</b>	2,33	2,36	0,0311
	2,38		
	2,40		
	2,35		

Analyseresultater for Mn fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
<b>0</b>	2,17		
<b>1</b>	2,52	2,35	2,35
<b>3</b>	1,89	2,21	2,28
<b>4</b>	1,85	1,87	2,14
<b>7</b>	1,61	1,73	2,04
<b>8</b>	1,49	1,55	1,94
<b>11</b>	2,09	1,79	1,92

Analyseresultater for Ni fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon for paralleler (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>1</b>	1,68	0,733	0,631
	0,379		
	0,440		
	0,433		
<b>3</b>	0,506	0,915	0,749
	0,456		
	0,670		
	2,03		
<b>4</b>	2,28	0,869	0,947
	0,538		
	0,385		
	0,274		
<b>7</b>	0,273	0,352	0,121
	0,304		
	0,298		
	0,533		
<b>8</b>	0,270	0,292	0,0331
	0,264		
	0,337		
	0,296		
<b>11</b>	0,254	0,266	0,0123
	0,265		
	0,260		
	0,283		

Analyseresultater for Ni fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
<b>0</b>	0,682		
<b>1</b>	0,669	0,676	0,676
<b>3</b>	0,700	0,680	0,685
<b>4</b>	0,680	0,684	0,690
<b>7</b>	0,650	0,679	0,665
<b>8</b>	0,640	0,672	0,645
<b>11</b>	0,690	0,671	0,665

Analyseresultater for Pb fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon for paralleller (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>1</b>	0,0322	0,0279	0,00748
	0,0167		
	0,0308		
	0,0319		
<b>3</b>	0,0219	0,0147	0,00626
	0,0140		
	0,00675		
	0,0162		
<b>4</b>	0,0114	0,0168	0,0155
	0,0395		
	0,0118		
	0,00446		
<b>7</b>	0,00548	0,00458	0,000784
	0,00399		
	0,00498		
	0,00385		
<b>8</b>	0,146	0,0389	0,0711
	0,00340		
	0,00349		
	0,00331		
<b>11</b>	0,00612	0,00602	0,00240
	0,00275		
	0,00848		
	0,00673		

Analyseresultater for Pb fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
<b>0</b>	0,00800		
<b>1</b>	0,0130	0,0103	0,0103
<b>3</b>	0,00900	0,0109	0,0106
<b>4</b>	0,00800	0,00850	0,00992
<b>7</b>	0,00700	0,00750	0,00931
<b>8</b>	0,00500	0,00600	0,00865
<b>11</b>	0,0140	0,00950	0,00879

Analyseresultater for Zn fra DGT prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon for paralleller (M)</b>	<b>Gjennomsnitt (M)</b>	<b>Standardavvik</b>
<b>1</b>	10,2	7,53	3,24
	4,23		
	10,4		
	5,27		
<b>3</b>	2,24	1,84	0,365
	2,05		
	1,49		
	1,56		
<b>4</b>	1,22	1,22	0,233
	1,54		
	1,10		
	1,00		
<b>7</b>	0,806	0,889	0,0950
	0,807		
	0,976		
	0,966		
<b>8</b>	0,730	0,787	0,141
	0,996		
	0,688		
	0,735		
<b>11</b>	0,758	0,789	0,0726
	0,702		
	0,849		
	0,849		

Analyseresultater for Zn fra manuell prøvetaking:

<b>Tid (dager)</b>	<b>Konsentrasjon (M)</b>	<b>Gjennomsnitt for aktuell og forrige måling (M)</b>	<b>Gjennomsnitt over prøvetakingsperiode (M)</b>
<b>0</b>	1,57		
<b>1</b>	3,21	2,39	2,39
<b>3</b>	1,64	2,42	2,41
<b>4</b>	0,950	1,30	2,04
<b>7</b>	0,930	0,940	1,76
<b>8</b>	0,910	0,920	1,59
<b>11</b>	1,21	1,06	1,51

## Vedlegg 9: Verdier av $t_{crit}$ for ulike nivåer av sannsynlighet.

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

## Vedlegg 10: t-test for mulige outliers fra laboratorieforsøk hvor eksponeringstiden ble undersøkt

For alle metallene benyttes 95% konfidensintervall, slik at t-verdiene for metallene sammenlignes med  $t_{crit} = 4,30$  (3 paralleller gir 2 frihetsgrader).

### Aluminium (Al):

Antall timer	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	37,6	5,37	Ingen		
2	70,6	81,6	164	1,16	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
4	12,5	7,23	Ingen		
24	2,29	1,17	Ingen		
48	1,37	0,289	Ingen		
96	0,755	0,0694	Ingen		
192	0,534	0,0796	Ingen		
336	0,0537	0,0569	0,119	0,115	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)

### Kadmium (Cd):

Antall timer	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	0,119	0,577	Ingen		
2	16,7	1,25	Ingen		
4	18,3	1,14	Ingen		
24	18,0	0,608	Ingen		
48	18,2	1,54	Ingen		
96	19,4	0,553	Ingen		
192	18,6	0,368	Ingen		
336	20,2	1,15	Ingen		

### Kobber (Cu):

Antall timer	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	20,0	0,873	Ingen		
2	22,4	1,47	Ingen		
4	21,1	2,00	Ingen		
24	20,8	0,647	Ingen		
48	21,9	1,56	Ingen		
96	20,5	1,05	Ingen		
192	22,3	0,632	Ingen		
336	0,0314	0,0337	Ingen		



**Jern (Fe):**

Antall timer	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	33,0	2,37	Ingen		
2	83,5	111	211	1,16	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
4	8,06	1,81	Ingen		
24	5,88	2,98	9,32	1,16	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
48	3,85	0,349	Ingen		
96	3,57	0,258	Ingen		
192	4,40	0,0457	Ingen		
336	0,0349	0,0380	Ingen		

**Mangan (Mn):**

Antall timer	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	1,64	0,114	Ingen		
2	2,02	1,91	4,22	1,15	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
4	0,456	0,101	Ingen		
24	0,136	0,00750	Ingen		
48	0,0902	0,00318	Ingen		
96	0,0644	0,00366	Ingen		
192	0,0445	0,000757	Ingen		
336	0,0247	0,00144	Ingen		

**Bly (Pb):**

Antall timer	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	14,8	0,0909	Ingen		
2	17,0	1,09	Ingen		
4	16,8	1,35	Ingen		
24	17,4	0,440	Ingen		
48	18,2	1,09	Ingen		
96	17,2	0,993	Ingen		
192	19,7	0,538	Ingen		
336	2,40	1,39	Ingen		

**Sink (Zn):**

<b>Antall timer</b>	<b>Gjennomsnitt av paralleller</b>	<b>Standardavvik</b>	<b>Mulig outliers</b>	<b>t<sub>exp</sub></b>	<b>Konklusjon</b>
<b>1</b>	82,6	8,16	Ingen		
<b>2</b>	49,5	5,89	Ingen		
<b>4</b>	35,6	3,86	Ingen		
<b>24</b>	24,8	0,0617	Ingen		
<b>48</b>	25,0	1,34	Ingen		
<b>96</b>	22,8	1,35	Ingen		
<b>192</b>	23,7	0,586	Ingen		
<b>336</b>	17,2	0,722	Ingen		

## Vedlegg 11: t-test for mulige outliers fra prøvetaking i Nidelva

For alle metallene benyttes 95% konfidensintervall, slik at t-verdiene for metallene sammenlignes med  $t_{crit} = 3,18$  (4 paralleller gir 3 frihetsgrader).

### Aluminium (Al):

Antall dager	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	8,58	1,60	Ingen		
3	3,46	0,169	Ingen		
4	5,28	4,30	11,6	1,48	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
7	3,92	1,02	5,39	1,44	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
8	3,63	0,829	Ingen		
11	3,76	0,488	Ingen		

### Kadmium (Cd):

Antall dager	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	0,00554	0,00221	Ingen		
3	0,00387	0,00189	0,00617	1,22	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
4	0,00355	0,00202	0,00654	1,48	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
7	0,00207	0,000243	0,00172	1,45	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
8	0,00363	0,00289	0,00795	1,50	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
11	0,00273	0,000589	Ingen		

### Kobolt (Co):

Antall dager	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	0,0229	0,0104	Ingen		
3	0,0206	0,0133	0,0406	1,50	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
4	0,0236	0,0251	0,0610	1,50	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
7	0,00789	0,00275	0,0111	1,17	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
8	0,00813	0,00500	0,0156	1,50	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
11	0,00553	0,000643	Ingen		

**Krom (Cr):**

Antall dager	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	0,107	0,0332	0,145	1,12	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
3	0,157	0,147	0,376	1,48	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
4	1,97	3,46	7,16	1,50	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
7	0,0395	0,0567	0,125	1,50	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
8	0,00621	0,00147	0,00421	1,36	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
11	0,00663	0,00161	0,00900	1,47	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)

**Kobber (Cu):**

Antall dager	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	0,510	0,269	0,227	1,06	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
3	0,126	0,0253	0,151	0,96	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
4	0,105	0,0302	Ingen		
7	0,0744	0,00284	Ingen		
8	0,0664	0,0107	Ingen		
11	0,0705	0,00519	0,0628	1,48	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)

**Jern (Fe):**

Antall dager	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	7,62	1,61	5,35	1,41	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
3	6,57	8,69	19,6	1,50	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
4	6,06	4,54	Ingen		
7	3,43	2,31	6,82	1,47	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
8	2,13	0,603	3,02	1,49	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
11	2,41	0,763	Ingen		

**Mangan (Mn):**

Antall dager	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	3,98	0,282	4,33	1,23	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
3	3,13	0,228	2,89	1,05	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
4	2,95	0,182	2,71	1,32	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
7	2,86	0,320	3,33	1,45	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
8	2,57	0,203	Ingen		
11	2,36	0,0311	Ingen		

**Nikkel (Ni):**

Antall dager	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	0,733	0,631	1,68	1,50	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
3	0,915	0,749	2,03	1,50	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
4	0,869	0,947	2,28	1,49	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
7	0,352	0,121	Ingen		
8	0,292	0,0331	0,337	1,36	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
11	0,266	0,0123	Ingen		

**Bly (Pb):**

Antall dager	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	0,0279	0,00748	0,0167	1,50	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
3	0,0147	0,00626	0,00675	1,27	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
4	0,0168	0,0155	Ingen		
7	0,00458	0,000784	Ingen		
8	0,0389	0,0711	0,146	1,50	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)
11	0,00602	0,00240	0,00275	1,36	$t_{exp} < t_{crit}$ (ikke outlier)

**Sink (Zn):**

Antall dager	Gjennomsnitt av paralleller	Standardavvik	Mulig outliers	$t_{exp}$	Konklusjon
1	7,53	3,24	Ingen		
3	1,84	0,365	Ingen		
4	1,22	0,233	Ingen		
7	0,889	0,0950	Ingen		
8	0,787	0,141	Ingen		
11	0,789	0,0726	Ingen		

## Vedlegg 12: Resultater fra paret t-test fra laboratorieforsøk hvor eksponeringstiden ble undersøkt

For alle metallene benyttes 95% konfidensintervall, slik at t-verdiene for metallene sammenlignes med  $t_{crit} = 4,30$  (3 paralleller gir 2 frihetsgrader).

### Kadmium (Cd):

Gjennomsnitt av DGT målinger	17,8
Gjennomsnitt av manuell prøver	13,0
Standardavvik for DGT målinger	2,17
Standardavvik for manuell prøver	2,80
$t_{exp}$	3,88
<b>Konklusjon: <math>t_{exp} &gt; t_{crit}</math> (signifikant forskjellig gjennomsnitt)</b>	

### Kobber (Cu):

Gjennomsnitt av DGT målinger	18,6
Gjennomsnitt av manuell prøver	15,0
Standardavvik for DGT målinger	7,56
Standardavvik for manuell prøver	3,24
$t_{exp}$	1,26
<b>Konklusjon: <math>t_{exp} &lt; t_{crit}</math> (ikke signifikant forskjellig gjennomsnitt)</b>	

### Bly (Pb):

Gjennomsnitt av DGT målinger	15,4
Gjennomsnitt av manuell prøver	12,5
Standardavvik for DGT målinger	5,44
Standardavvik for manuell prøver	2,64
$t_{exp}$	1,35
<b>Konklusjon: <math>t_{exp} &lt; t_{crit}</math> (ikke signifikant forskjellig gjennomsnitt)</b>	

**Sink (Zn):**

<b>Gjennomsnitt av DGT målinger</b>	<b>35,1</b>
<b>Gjennomsnitt av manuell prøver</b>	16,0
<b>Standardavvik for DGT målinger</b>	21,6
<b>Standardavvik for manuell prøver</b>	3,82
<b><math>t_{exp}</math></b>	<b>2,46</b>
<b>Konklusjon: <math>t_{exp} &lt; t_{crit}</math> (ikke signifikant forskjellig gjennomsnitt)</b>	

## Vedlegg 13: Resultater fra paret t-test fra prøvetaking i Nidelva

For alle metallene benyttes 95% konfidensintervall, slik at t-verdiene for metallene sammenlignes med  $t_{crit} = 3,18$  (4 paralleller gir 3 frihetsgrader).

### Aluminium (Al):

Gjennomsnitt av DGT målinger	<b>4,77</b>
Gjennomsnitt av manuell prøver	29,4
Standardavvik for DGT målinger	1,98
Standardavvik for manuell prøver	0,654
t-verdi	28,9
Konklusjon: $t_{exp} > t_{crit}$ (signifikant forskjellig gjennomsnitt)	

### Kadmium (Cd):

Gjennomsnitt av DGT målinger	<b>0,00201</b>
Gjennomsnitt av manuell prøver	0,00225
Standardavvik for DGT målinger	0,00235
Standardavvik for manuell prøver	0,000155
$t_{exp}$	0,251
Konklusjon: $t_{exp} < t_{crit}$ (ikke signifikant forskjellig gjennomsnitt)	

### Kobolt (Co):

Gjennomsnitt av DGT målinger	<b>0,00536</b>
Gjennomsnitt av manuell prøver	0,0186
Standardavvik for DGT målinger	0,00416
Standardavvik for manuell prøver	0,00156
$t_{exp}$	7,29
Konklusjon: $t_{exp} > t_{crit}$ (signifikant forskjellig gjennomsnitt)	



**Krom (Cr):**

<b>Gjennomsnitt av DGT målinger</b>	<b>0,0908</b>
Gjennomsnitt av manuell prøver	0,123
Standardavvik for DGT målinger	0,257
Standardavvik for manuell prøver	0,00537
$t_{exp}$	0,311
<b>Konklusjon: <math>t_{exp} &lt; t_{crit}</math> (ikke signifikant forskjellig gjennomsnitt)</b>	

**Kobber (Cu):**

<b>Gjennomsnitt av DGT målinger</b>	<b>0,0561</b>
Gjennomsnitt av manuell prøver	0,563
Standardavvik for DGT målinger	0,0368
Standardavvik for manuell prøver	0,00192
$t_{exp}$	33,7
<b>Konklusjon: <math>t_{exp} &gt; t_{crit}</math> (signifikant forskjellig gjennomsnitt)</b>	

**Jern (Fe):**

<b>Gjennomsnitt av DGT målinger</b>	<b>4,70</b>
Gjennomsnitt av manuell prøver	31,6
Standardavvik for DGT målinger	2,34
Standardavvik for manuell prøver	2,54
$t_{exp}$	19,1
<b>Konklusjon: <math>t_{exp} &gt; t_{crit}</math> (signifikant forskjellig gjennomsnitt)</b>	

**Mangan (Mn):**

<b>Gjennomsnitt av DGT målinger</b>	<b>2,98</b>
Gjennomsnitt av manuell prøver	2,11
Standardavvik for DGT målinger	0,565
Standardavvik for manuell prøver	0,176
$t_{exp}$	3,59
<b>Konklusjon: <math>t_{exp} &gt; t_{crit}</math> (signifikant forskjellig gjennomsnitt)</b>	

**Nikkel (Ni):**

<b>Gjennomsnitt av DGT målinger</b>	<b>0,571</b>
<b>Gjennomsnitt av manuell prøver</b>	0,671
<b>Standardavvik for DGT målinger</b>	0,301
<b>Standardavvik for manuell prøver</b>	0,0162
<b>t<sub>exp</sub></b>	0,811
<b>Konklusjon: t<sub>exp</sub> &lt; t<sub>crit</sub> (ikke signifikant forskjellig gjennomsnitt)</b>	

**Bly (Pb):**

<b>Gjennomsnitt av DGT målinger</b>	<b>0,0182</b>
<b>Gjennomsnitt av manuell prøver</b>	0,00960
<b>Standardavvik for DGT målinger</b>	0,0132
<b>Standardavvik for manuell prøver</b>	0,000813
<b>t<sub>exp</sub></b>	1,58
<b>Konklusjon: t<sub>exp</sub> &lt; t<sub>crit</sub> (ikke signifikant forskjellig gjennomsnitt)</b>	

**Sink (Zn):**

<b>Gjennomsnitt av DGT målinger</b>	<b>2,18</b>
<b>Gjennomsnitt av manuell prøver</b>	1,95
<b>Standardavvik for DGT målinger</b>	2,66
<b>Standardavvik for manuell prøver</b>	0,393
<b>t<sub>exp</sub></b>	0,206
<b>Konklusjon: t<sub>exp</sub> &lt; t<sub>crit</sub> (ikke signifikant forskjellig gjennomsnitt)</b>	

# Vedlegg 14: Risikovurdering

C:\Users\kristine\AppData\Local\Microsoft\Windows\Temporary Internet Files\Low\Content.IE5\1963QNLW\Kartlegging\_risikovurdering\_m33ef05v20\_KrisstineBj4

NTNU		<b>Kartlegging av risikofyllt aktivitet</b>		Utarbeidet av	Nummer	Dato
HMS				HMS-avd.	HMSRV2601	22.03.2011
			Side	Erstatter		
			Rektor	01.12.2006		

Enhet: Inst. for kjemi Dato: 06.09.2013

Linjeleder: Marie-Laure Olivier

Deltakere ved kartleggingen (m/ funksjon):

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

Veileder Ø. Mikkelsen, masterstudent Kristine B

Kort beskrivelse av hovedaktivitet/hovedprosess:

Studie av stabilitet for passive prøvetakere for metaller (DGT)

Er oppgaven er rent teoretisk? (JA/NEI)

Nei

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

Signaturer:

Ansvarlig veileder: Øyvind Mikkelsen

Student: Kristine Børset

ID nr.	Aktivitet/prosess	Ansvarlig	Eksisterende dokumentasjon	Eksisterende sikringstiltak	Lov, forskrift o.l.	Kommentar
1	Bruk av DGT	ØM + KB	Arbeidsmiljøloven, NTNU og NT sine HMS retningslinjer, SJA	Beskyttelsesutstyr (briller, hansker).	Arbeidsmiljøloven	
2	Prøvetaking av elver	ØM + KB	Arbeidsmiljøloven, NTNU og NT sine HMS retningslinjer, SJA	Telefon/mobil kommunikasjon. Støttepersonell for assistanse ved sterk strøm, tau.	Arbeidsmiljøloven	
3	Tillaging av metallstandarder	ØM + KB	Arbeidsmiljøloven, NTNU og NT sine HMS retningslinjer, SJA	Beskyttelsesutstyr (briller, hansker). Avtrekksak	Arbeidsmiljøloven	
4						
5						
6						

NTNU		<b>Risikovurdering</b>		Utarbeidet av	Nummer	Dato
				HMS-avd.	HMSRV/2803	04.02.2011
HMS/IKS				Godkjent av	Side	Erstatter
				Rektor		09.02.2010
						

Enhet: Inst. for kjemi Dato: 06.09.2013

Linjeleder: Marie-Laure Olivier

Deltakere ved risikovurderingen (m/ funksjon):

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

Veileder Ø. Mikkelsen, masterstudent Kristine B

Risikovurderingen gjelder hovedaktivitet:

Studie av stabilitet for passive prøvetakere for metaller (DGT)

Signaturer:

Ansvarlig veileder: Øyvind Mikkelsen

Student: Kristine Børset

ID nr.	Aktivitet/prosess fra kartleggingsskjemaet	Mulig uønsket hendelse	Vurdering av sannsynlighet (1-5)	Vurdering av konsekvens			Risiko-verdi (menneske)	Kommentarer/status Forslag til tiltak
				Menneske (A-E)	Ytre miljø (A-E)	Øk./materiell (A-E)		
1	Bruk av DGT	Sølsprut av syre (HNO3) i øyne/hudkontakt	1	B			B1	Bruk av vernebillier, vernefrakk og hansker ved utmåling og avtrekkskap ved tillaging.
2	Prøvetaking av elver	Fall i elv	1	B			B1	Prøvetaking skal foretas under trygge arbeidsbetingelser der vær- og vindforhold samt strømningsforhold alltid vurderes fortløpende, og sikrings tiltak (plan for kommunikasjon) er på plass før og under prøvetaking i større elver eller nær sjøen

3		Eksposering/hudkontakt ved søl av mindre volum (µL og mL) av metall-standarløsninger (maks 1000ppm løsninger).	3	A						Fortyning av standarder foregår fra maks 1000ppm utgangsløsninger (AAS standarder). Utmåling og tillaging i avtrekkskap, bruk av vernebriller, vernehansker og frakk.
4	Tillaging av metallstandarder									
5										
6										