

UNIVERSITETET FOR MILJØ- OG BIOVITENSKAP





## Forord

Denne mastergradsoppgaven ble utført ved Universitetet for miljø- og biovitenskap (UMB), Institutt for plante- og miljøvitenskap (IPM). Mesteparten av det praktiske arbeidet, som omfattet laboratoriarbeid, analyser og skriving, ble utført ved Intertek West Lab (IWL) i Tananger. Veiledere har vært 1. amanuensis Elin Gjengedal ved UMB, Teknisk ansvarlig ved IWL, Håvard Olsen og Prorektor ved Universitetet i Stavanger (UiS), Tor Hemmingsen. Jeg vil takke alle tre for meget god støtte og hjelp under arbeidet med denne oppgaven. Det har vært veldig betryggende å ha så kunnskapsrike personer å rådføre seg med! En spesiell takk vil jeg rette til Øyvind Kvalvåg, metodeutvikler ved IWL, for all hjelp jeg har fått gjennom hele denne prosessen.

Takk til overingeniør Karl Andreas Jensen ved UMB for formidling av kunnskap omkring ICP-MS, og takk til laboratorieingeniør Inga Åserud for en varm velkomst ved IWL.

Jeg vil også rette en spesiell takk til Intertek West Lab ved Teknisk ansvarlig Håvard Olsen for formidling av kunnskap omkring uorganisk- og analytisk kjemi, og ikke minst for å ha gitt meg en meget interessant oppgave.

I min private omgangskrets skylder jeg takk til min gode venninne Ina Beate Waage som har hjulpet meg med problemstillinger knyttet til planlegging og skriving av masteroppgaven. Arne Emil og Terje Schmidt har også bidratt med gode råd og anbefalinger i denne prosessen. Uten støtte fra min far, Sven Klemp, i generelle realfagsutfordringer og motivasjon til å studere, hadde det neppe blitt noen fullført mastergrad.

Til slutt vil jeg takke min samboer, Jørn. Du har støttet meg gjennom en hektisk periode med flytting, jobbsøking og mye frustrasjon. Du har virkelig fått meg til å slappe av når jeg trengte det!

Sandnes, desember 2012, Elin Klemp

## Sammendrag

En metode for fjerning av salter fra sjøvann før analyse av spormetaller med Induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS) er undersøkt med hensyn på deteksjons- og kvantifiseringsgrenser, presisjon, gjenfinning, nøyaktighet, spesifisitet og robusthet. Det ble benyttet seaFAST™ rense- og oppkonsentreringskolonner fra PerkinElmer® for å oppkonsentrere spormetallene og samtidig fjerne den saltholdige matriksen som kan føre til gjentetting av instrumentets ioneoptikk og koner i ”interface”, og dannelse av polyatomære isobare interferenser.

seaFAST™ rense- og oppkonsentreringskolonner ble testet ut med hensyn på optimal pH og kapasitet for binding av metallene kadmium (Cd), krom (Cr), kobber (Cu), nikkel (Ni), bly (Pb) og sink (Zn) i prøver som inneholder salter.

Resultatene viste at kolonnene egner seg bra for oppkonsentrering av Cd, Cu, Pb og Zn ved pH 4,9, med 99 – 100 % lading og 79 – 108 % eluering av kjent mengde metaller i syntetisk sjøvann, samtidig som salter i prøvene fjernes.

Det ble hentet to ulike typer sjøvann for validering av metoden; sjøvann fra 80 meters dyp i Mekjarvik og sjøvann fra Tananger havn; begge i Rogaland fylke.

Målemetoden som ble utviklet på ICP-MS ga ikke tilfredsstillende deteksjons- og kvantifiseringsgrenser, presisjon, gjenfinning eller nøyaktighet for metallene av interesse i denne oppgaven. På grunn av oppkonsentrering og direkte analyse uten fortytning var det ønskelig å oppnå kvantifiseringsgrenser som var minst ti ganger lavere enn for analysering av sjøvann med 1:10 fortytning.

Den største usikkerheten i metoden lå i prøvepreparering og rensing og oppkonsentrering med seaFAST™ kolonnene. Mye manuell håndtering av prøvebeholdere og problemer med gjentetting av pumpe-slanger i oppkonsentreringsprosessen var store bidragsyttere til usikkerheten. Lave konsentrasjoner av metaller i naturlig sjøvann gjorde at kontaminering kunne gi store utslag i resultatene.

## Summary

A method for the removal of saltes prior to analysis of trace-metals with Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was examined for limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), accuracy, retrieval, precision, specificity and robustness. seaFAST™ clean-up and pre-concentration columns from PerkinElmer® were used to concentrate the trace metals and simultaneously remove the salt-containing matrix that may cause clogging of the ion lenses and cones in the interface, and the formation of polyatomic interferences.

The pH optimum and capacity of the seaFAST™ clean-up and pre-concentration columns was tested for binding of cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), lead (Pb), nickel (Ni) and zinc (Zn) in samples containing saltes.

The results showed that the columns can be used for pre-concentration of Cd, Cu, Pb and Zn in solution of synthetic seawater of pH 4.9. At this pH, the loading of the metals onto the column was 99 – 100 %, and the elution was between 79 and 108 %. At the same time the saltes are separated from the analytes.

For the validation of the method, two different types of seawater was collected; seawater from 80 m depth in Mekjarvik and seawater from Tananger harbor; both in Rogaland county.

The limits of detection, limits of quantification, recoveries, precision and accuracy of the method were insufficient and unsatisfactory for the metals of interest. Because of the direct analysis of the samples and the use of a pre-concentration column it was desirable to achieve LOQs that were at least ten times lower than the LOQs from analysis of samples with 1:10 dilution.

The biggest uncertainty was in preparation of the solutions and use of the seaFAST™ clean-up and pre-concentration columns. Manual sample preparation and problems with clogging of the tubes in the pre-concentration process were major contributors to the uncertainty. Low concentrations of metals in natural seawater meant that contamination could have major effects on the results.



# Innholdsfortegnelse

Innledning .....	1
1. Teori.....	3
1.1. Salter i sjøvann .....	3
1.2. Metaller i vann.....	3
1.3. Produsert vann .....	4
1.4. Induktivt koplet plasma massespektrometri (ICP-MS).....	7
1.4.1. Analyseteknikker .....	7
1.4.2. Interferenser .....	12
1.5. Ionebyttere.....	13
1.6. seaFAST™ oppkonsentreringskolonner .....	15
2. Eksperimenter og metode.....	17
2.1. Instrumentering.....	17
2.2. Analyseprosedyre .....	18
2.2.1. Forarbeid .....	18
2.2.2. Opparbeidingsparametre.....	21
2.3. Reagenser .....	22
2.4. pH optimalisering .....	23
2.5. Kapasitetstest.....	24
2.6. Validering.....	25
3. Resultater og diskusjon .....	27
3.1. Deteksjons- og kvantifiseringsgrenser .....	28
3.2. Nøyaktighet .....	29
3.3. Presisjon .....	37
3.4. Spesifisitet .....	40
3.5. Robusthet.....	41
3.6. Usikkerhetsvurdering .....	45
3.7. Sammenligning av metoder .....	46

4. Konklusjon .....	48
5. Referanser .....	50
Vedlegg A: Rådata fra testing av optimal pH .....	1
Vedlegg B: Grubbs test for uteliggere (Grubbs, 1969).....	1
Vedlegg C: Rådata fra blanke prøver og utregning av metodens LOD og LOQ .....	1
Vedlegg D: Resultater fra rørtest gjort ved UMB .....	1
Vedlegg E: Rådata fra spesifisitetstest med Mg.....	1
Vedlegg F: Rådata fra sammenlignende laboratorieprøving (SLP) .....	1
Vedlegg G: Rådata til gjenfinningstest.....	1
Vedlegg H: Instrumentelle spesifikasjoner for NexION .....	1
Vedlegg I: Rådata fra sammenligning av metoder .....	1



## Figurliste

Figur 1: Oversikt over utslipp og injeksjon av produsert vann fra 1997 til 2011 (Klif, 2011). .....	5
Figur 2: Skjematisk oversikt av et ICP-MS instrument (Gibson and Sweetland, 2006).....	8
Figur 3: Ioneoptikk og masseseparasjonsenhet for PerkinElmer® NexION® ICP-MS (PerkinElmer, 2004).....	10
Figur 4: Deteksjon av fosfor og svovel med ICP-QQQMS (Fernández et al., 2012).....	11
Figur 5: Strukturen til to organiske ionebytteresiner med Ni(II)-ioner (Uedaa et al., 2002) .....	14
Figur 6: seaFAST™ helautomatisk online oppkonsentrerings system (Saetveit and Wiederin) .....	15
Figur 7: Skisse av oppsettet som ble brukt i denne oppgaven. Bytting av prøvebeholdere til trinn 1, 2 og 3 ble gjort manuelt. Etter trinn 3 ble eluatet analysert med Induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS).....	16
Figur 8: Resultater fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik (SW, dyp) fra sammenlignende laboratorieprøving. IWL er laboratoriet hvor denne oppgaven ble utført. Tomme ruter betyr at målt verdi er under det gjeldende laboratoriets kvantifiseringsgrense.....	30
Figur 9: Resultater fra analysering av sjøvann fra Tananger havn (SW, havn) fra sammenlignende laboratorieprøving. IWL er laboratoriet hvor denne oppgaven ble utført. Tomme ruter betyr at målt verdi er under det gjeldende laboratoriets kvantifiseringsgrense. ....	30
Figur 10: Gjenfinning fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik tilsatt spikeløsning med 2*gjennomsnittelig konsentrasjon (2c) av metaller i sjøvannet. Resultatene er basert på middelverdien fra analysering av 10 prøveparalleller over 5 dager. Tomme ruter betyr at målt verdi er under den beregnede kvantifiseringsgrensen for denne metoden. ....	33
Figur 11: Gjenfinning fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik tilsatt spikeløsning med 4*gjennomsnittelig konsentrasjon (4c) av metaller i sjøvannet. Resultatene er basert på middelverdien fra analysering av 10 prøveparalleller over 5 dager. Tomme ruter betyr at målt verdi er under den beregnede kvantifiseringsgrensen for denne metoden. ....	33
Figur 12: Gjenfinning fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik tilsatt spikeløsning med 8*gjennomsnittelig konsentrasjon (8c) av metaller i sjøvannet. Resultatene er basert på middelverdien fra analysering av 10 prøveparalleller over 5 dager. Tomme ruter betyr at målt verdi er under den beregnede kvantifiseringsgrensen for denne metoden. ....	34
Figur 13: Gjenfinning fra analysering av sjøvann fra Tananger havn tilsatt spikeløsning med 2*gjennomsnittelig konsentrasjon (2c) av metaller i sjøvannet. Resultatene er basert på middelverdien	

fra analysering av 10 prøveparalleller over 5 dager. Tomme ruter betyr at målt verdi er under den beregnede kvantifiseringsgrensen for denne metoden. ....	34
Figur 14: Gjenfinning fra analysering av sjøvann fra Tananger havn tilsatt spikeløsning med 4*gjennomsnittelig konsentrasjon (4c) av metaller i sjøvannet. Resultatene er basert på middelverdien fra analysering av 10 prøveparalleller over 5 dager. Tomme ruter betyr at målt verdi er under den beregnede kvantifiseringsgrensen for denne metoden. ....	35
Figur 15: Gjenfinning fra analysering av sjøvann fra Tananger havn tilsatt spikeløsning med 8*gjennomsnittelig konsentrasjon (8c) av metaller i sjøvannet. Resultatene er basert på middelverdien fra analysering av 10 prøveparalleller over 5 dager. Tomme ruter betyr at målt verdi er under den beregnede kvantifiseringsgrensen for denne metoden. ....	35
Figur 16: Metodens presisjon (RSD) uttrykt i repeterbarhet i fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik tilsatt 2*gjennomsnittelig konsentrasjon (2c) av metaller i sjøvannet. Tomme ruter betyr at målt verdi er under metodens kvantifiseringsgrense. ....	37
Figur 17: Metodens presisjon (RSD) uttrykt i repeterbarhet i fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik tilsatt 4*gjennomsnittelig konsentrasjon (4c) av metaller i sjøvannet. Tomme ruter betyr at målt verdi er under metodens kvantifiseringsgrense. ....	37
Figur 18: Metodens presisjon (RSD) uttrykt i repeterbarhet i fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik tilsatt 8*gjennomsnittelig konsentrasjon (8c) av metaller i sjøvannet. Tomme ruter betyr at målt verdi er under metodens kvantifiseringsgrense. ....	38
Figur 19: Metodens presisjon (RSD) uttrykt i repeterbarhet i fra analysering av sjøvann fra Tananger havn tilsatt 2*gjennomsnittelig konsentrasjon (2c) av metaller i sjøvannet. Tomme ruter betyr at målt verdi er under metodens kvantifiseringsgrense. ....	38
Figur 20: Metodens presisjon (RSD) uttrykt i repeterbarhet i fra analysering av sjøvann fra Tananger havn tilsatt 4*gjennomsnittelig konsentrasjon (4c) av metaller i sjøvannet. Tomme ruter betyr at målt verdi er under metodens kvantifiseringsgrense. ....	38
Figur 21: Metodens presisjon (RSD) uttrykt i repeterbarhet i fra analysering av sjøvann fra Tananger havn tilsatt 8*gjennomsnittelig konsentrasjon (8c) av metaller i sjøvannet. Tomme ruter betyr at målt verdi er under metodens kvantifiseringsgrense. ....	39
Figur 22: Resultater fra spesifisitetstest med varierende Mg konsentrasjon.....	40
Figur 23: Resultat fra lading og eluering av sea FAST™ oppkonsentreringskolonne ved pH 3,45 ....	41
Figur 24: Resultat fra lading og eluering av seaFAST™ oppkonsentreringskolonne ved pH 4,73 .....	42
Figur 25: Resultat fra lading og eluering av seaFAST™ oppkonsentreringskolonne ved pH 9,30 .....	42

Figur 26: Resultat fra lading og eluering av seaFAST™ oppkonsentreringskolonne ved pH 3,27 .....	43
Figur 27: Resultat fra lading og eluering av seaFAST™ oppkonsentreringskolonne ved pH 4,61 .....	44
Figur 28: Resultat fra lading og eluering av seaFAST™ oppkonsentreringskolonne ved pH 4,90 .....	44
Figur 29: Sammenligning av metoden for analysering av metaller i sjøvann med Induktivt koblet plasm masse spektrometri (ICP-MS) med 1:10 fortykning (IWL 1:10) utarbeidet av Intertek West Lab AS (IWL), og metoden for fjerning av salter med oppkonsentrering og direkte analyse med ICP-MS (IWL oppkons.). Tomme ruter betyr at verdien er under den gjeldende metodens LOQ. SW dyp er sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik. Det ble analysert 3 prøver med IWL 1:10, og 10 prøver med IWL oppkons. Resultatene er basert på et gjennomsnitt av de målingene som var over metodens LOQ, og er oppgitt med ett stadnardavvik (SD).....	46
Figur 30: Sammenligning av metoden for analysering av metaller i sjøvann med Induktivt koblet plasm masse spektrometri (ICP-MS) med 1:10 fortykning (IWL 1:10) utarbeidet av Intertek West Lab AS (IWL), og metoden for fjerning av salter med oppkonsentrering og direkte analyse med ICP-MS (IWL oppkons.). Tomme ruter betyr at verdien er under den gjeldende metodens LOQ. SW dyp er sjøvann fra Tananger havn. Det ble analysert 3 prøver med IWL 1:10, og 10 prøver med IWL oppkons. Resultatene er basert på et gjennomsnitt av de målingene som var over metodens LOQ, og er oppgitt med ett stadnardavvik (SD).....	47

## Tabeller

Tabell 1: Grunnstoffer i sjøvann (Lide, 2008) .....	3
Tabell 2: Oversikt over utvalgte metallers tilstandsformer i akvatisk miljø (VanLoon and Duffy, 2005) .....	4
Tabell 3: Kjemisk sammensetning av produsert vann fra oljeproduksjonsfelt på norsk sektor i Nordsjøen sammenlignet med observerte bakgrunnsnivåer (Aure et al., 1999). .....	6
Tabell 4: Klassifisering av tilstand ut fra innhold av metaller (og halvmetallet arsen) i sjøvann (Bakke et al., 2007) .....	7
Tabell 5: Instrumentelle parametre for NexION® 300D Induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS) (Kvalvåg, 2012a).....	17
Tabell 6: Tillaging av standarder og stamløsninger (Kvalvåg, 2012a).....	19
Tabell 7: Løsninger brukt i forbindelse med rensing og oppkonsentrering (EPA, 1997). .....	20
Tabell 8: Kjemikalier og gasser .....	22
Tabell 9: Standarder (forkortelsen IWL står for Intertek West Lab).....	23
Tabell 10: Tillaging av løsninger med varierende pH .....	24
Tabell 11: Tillaging av løsninger med syntetisk sjøvann og varierende pH .....	25
Tabell 12: Oppnådd deteksjonsgrense (LOD) og kvantifiseringsgrense (LOQ) etter analyse av 10 prøveblanker. IWL LOQ er IWL sine LOQ verdier som gjelder for analyser av saltholdige prøver med ICP-MS (Kvalvåg, 2012a).....	28

## Forkortelser

Amu	Atomic mass unit
cps	Tellinger per sekund (counts per second)
pE	Redokspotensial
eV	Elektronvolt
ICP-MS	Induktivt koblet plasma massespektrometri
IPM	Institutt for Plante- og miljøvitenskap
IS	Internstandard
K	Kelvin
LDPE	Low density polyethylene
LOD	Deteksjonsgrense (Limit of detection). $LOD = 3 * SD_{blank}$
LOQ	Kvantifiseringsgrense (Limit of quantification). $LOQ = 10 * SD_{blank}$
PP	Polypropylen
ppb	parts per billion ( $10^{-9}$ ). I SI-enheter er $1 \text{ ppb} = 1 \mu\text{g/L}$
ppm	parts per million ( $10^{-6}$ ). I SI-enheter er $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$
ppt	parts per trillion ( $10^{-12}$ ). I SI-enheter er $1 \text{ ppt} = 1 \text{ ng/L}$
SD	Standardavvik
SRM	Sertifisert referansemateriale
UMB	Universitetet for Miljø- og biovitenskap

## Ordforklaringer

Amu	Standard enhet for masse på atomær eller molekylær skala. 1 Amu er definert som 1/12 av massen til karbonatomet som har masse 12 Amu.
Cps	Enhet for signalintensitet som tilsvarer antall elektroniske pulser som telles hvert sekund
Deteksjonsgrense	Den laveste mengden analytt som kan detekteres med akseptabel statistisk signifikans
”Interface” i ICP-MS	Instrumentdel som betegner overgangen mellom ICP- og MS- delen (fra atmosfærisk trykk til høyvakuum)
Internstandard (IS)	En forbindelse som tilsettes prøven i en kjent mengde, og som følger prøven gjennom opparbeiding og analyse. IS bør ha fysiske og kjemiske egenskaper som er mest mulig lik de forbindelsene som skal analyseres
Kelvin	SI (International System of Units) enhet for måling av temperatur. En kelvin er brøkdelen 1/273,16 av den termodynamiske temperatur for vannets trippelpunkt
Kvantifiseringsrense	Den laveste mengden analytt som kan kvantifiseres med akseptabel statistisk signifikans
Linearitet	Metodens evne til å gi et signal proporsjonalt med konsentrasjon av analytt
Måleområde	Det konsentrasjonsintervallet der analytt kan bestemmes med akseptabel presisjon og nøyaktighet
Nøyaktighet	Metodens evne til å måle sann verdi
pH	Et mål for konsentrasjonen av oksoniumioner ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) målt i mol/L, i vannløsninger. pH regnes som $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$
Presisjon	Likheten mellom gjentatte målinger av samme prøve
Redokspotensial (pE)	Et mål for evnen et stoff har til virke som et reduksjons- eller oksidasjonsmiddel
Robusthet	Analysemetodens kapasitet til å forbli uberørt av små, bevisste endringer i metodeparametere

Selektivitet	Metodens evne til å bestemme analytt uten interferens fra andre komponenter i en prøve
Sertifisert referansemateriale (SRM)	Referansemateriale der verdien til en eller flere egenskaper er funnet ved en teknisk gyldig målemetode som er sporbar til et sertifikat og med gitt usikkerhet
Sporbarhet	Egenskapen til et måleresultat som kan spores tilbake til kjente referanser (nasjonale eller internasjonale standarder) gjennom en ubrutt kjede av sammenligninger hvor alle ledd har en gitt usikkerhet
”Torch” i ICP-MS	Instrumentdel hvor plasma dannes
Torr	Enhet for trykk. En torr er 1/ 760 av normal atmosfære og tilsvarer 1 mm Hg

## Innledning

Et spormetall er et metall som finnes i lave konsentrasjoner i et gitt miljø (VanLoon and Duffy, 2005). For kvantifisering av spormetaller i produsert vann bruker Intertek West Lab (IWL) en metode hvor prøvene fortynnes 1:10 før analyse av spormetaller med Induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS). Dette for at problemer med interferenser fra den saltholdige prøvematriksen reduseres. En slik fortynning av prøvene kan føre til at konsentrasjonen av spormetaller kommer under det gjeldende måleområdet for metoden. I den sammenheng ønsket IWL å teste ut PerkinElmers® seaFAST™ kolonner. Her blir mesteparten av saltene i prøvematriks fjernet samtidig som det skjer en oppkonsentrering av spormetaller i prøvene. Kolonnene inneholder iminodiacetat (IDA) og etylendiamintriacetat (ED3A), som er ionebyttere og har evnen til å binde positivt ladete ioner (ElementalScientific). Fjerning av salter gjør det mulig å analysere prøvene direkte med ICP-MS uten fortynning. Ønsket om å undersøke denne metoden for fjerning av salter fra produsert vann var utgangspunktet for denne masteroppgaven.

Ved å utvikle en god metode for fjerning av salter fra produsert vann vil IWL lettere kunne bestemme mengden spormetaller i produsert vann. Slitasje på instrumentet samt interferenser som skyldes en saltholdig matriks vil elimineres. Med lavere kvantifiseringsgrenser (LOQ) vil IWL kunne kvantifisere spormetaller i sjøvannsprøver som tidligere var begrenset av en høyere LOQ. En slik metode vil kunne gi kundene, som ofte er oljeselskaper, og myndighetene en bedre oversikt over mengden metaller det produserte vannet inneholder.

U.S Environmental Protection Agency (EPA) har utviklet en metode for bestemmelse av sporelementer i vann ved bruk av rense- og oppkonsentreringskolonner. Denne metoden har vist seg å være effektiv for analyse av As, Cd, Cu, Pb, Ni, Ag og Zn (EPA, 1997). På bakgrunn av dette ble det valgt å fokusere på analyse av Cd, Cu, Pb, Ni, Zn i tillegg til Cr for å ta med ett grunnstoff som metoden ikke har vist seg egnet for (Olsen, 2012). Instrumentet som ble brukt for alle analyser gjort ved IWL var en PerkinElmer® NexION® 300 D ICP-MS.

Det ble hentet to ulike typer sjøvann for analysen; sjøvann fra 80 meters dyp i Mekjarvik og sjøvann fra Tananger havn; begge i Rogaland fylke.

En viktig målsetting for denne oppgaven har vært å teste PerkinElmers® seaFAST™ kolonner med hensyn på effektivitet, kapasitet og evne til å fange aktuelle spormetaller i sjøvann. Dette ble undersøkt ved å lade kolonnene med kjent metallkonsentrasjon, varierende pH og prøver med og uten salter. Etter lading ble metallene eluert ut av kolonnen. Prøvene ble samlet opp i fraksjoner per tidsintervall, og analysert med ICP-MS.



Sammenligning av metodens nøyaktighet, presisjon og kvantifiseringsgrense (LOQ) samt usikkerheten med eksisterende metoden for analysering av sjøvann som brukes ved IWL utgjorde en stor del av arbeidet. Ved hjelp av direkte analysering av prøvene med ICP-MS med en oppkonsentrering av spormetaller, var det en målsetting å oppnå lavere kvantifiseringsgrenser enn for den allerede eksisterende metoden for analysering av sjøvannsprøver ved IWL.

# 1. Teori

## 1.1. Salter i sjøvann

Salter i sjøvannsprøver kan skape problemer ved direkte analyse med ICP-MS. Selv ved fortytning kan analyse av saltvannsprøver føre til at saltene blir avsatt i og rundt konene i instrumentets ”interface” og i ioneoptikken. Dette kan føre til problemer med signalintensiteten og dannelse av polyatomære isobare interferenser (Ho et al., 2010). Tabell 1 viser gjennomsnittlig konsentrasjon av de ti grunnstoffene med høyest forekomst i sjøvann.

**Tabell 1:** Grunnstoffer i sjøvann (Lide, 2008)

<u>Grunnstoff</u>	<u>Konsentrasjon (mg/L)</u>
Oksygen	$8,57 \cdot 10^5$
Hydrogen	$1,08 \cdot 10^5$
Klor	$1,90 \cdot 10^4$
Natrium	$1,05 \cdot 10^4$
Magnesium	$1,35 \cdot 10^3$
Svovel	$8,85 \cdot 10^2$
Kalsium	$4,00 \cdot 10^2$
Kalium	$3,80 \cdot 10^2$
Brom	$6,5 \cdot 10^1$
Karbon	$2,8 \cdot 10^1$
Strontium	$8,1 \cdot 10^0$

Prøver fra havneområder kan være spesielt krevende å analysere fordi de ikke bare inneholder salter, men også kan inneholde hydrokarboner fra petroleumsindustri, pesticider, PCB’er og andre semivolatile forbindelser. Fortynting av saltvannsprøver er heller ikke alltid et godt alternativ, da det ofte dreier seg om analyser av spormetaller med lav konsentrasjon (PerkinElmer, 2010).

## 1.2. Metaller i vann

Metaller kan defineres som grunnstoffer som har en karakteristisk metallglans, og som i ren tilstand har evnen til å lede elektrisitet og varme (SNL, 2005-2007). Basert på metallenes tetthet kan de deles inn i lettmetaller ( $<5 \text{ g/cm}^3$ ) og tungmetaller ( $>5 \text{ g/cm}^3$ ). Noen metaller er nødvendige for biologisk liv, mens andre kan være direkte skadelige selv i små mengder (Stumm and Morgan, 1996). Alle metaller danner komplekser med vann. Mobiliteten til metaller i vann påvirkes blant annet av pH og redokspotensial (pE) (VanLoon and Duffy, 2005). Tabell 2 viser tilstandformer av utvalgte metaller i vannsystemer ved oksiderende og reduserende forhold og ulike pH verdier.

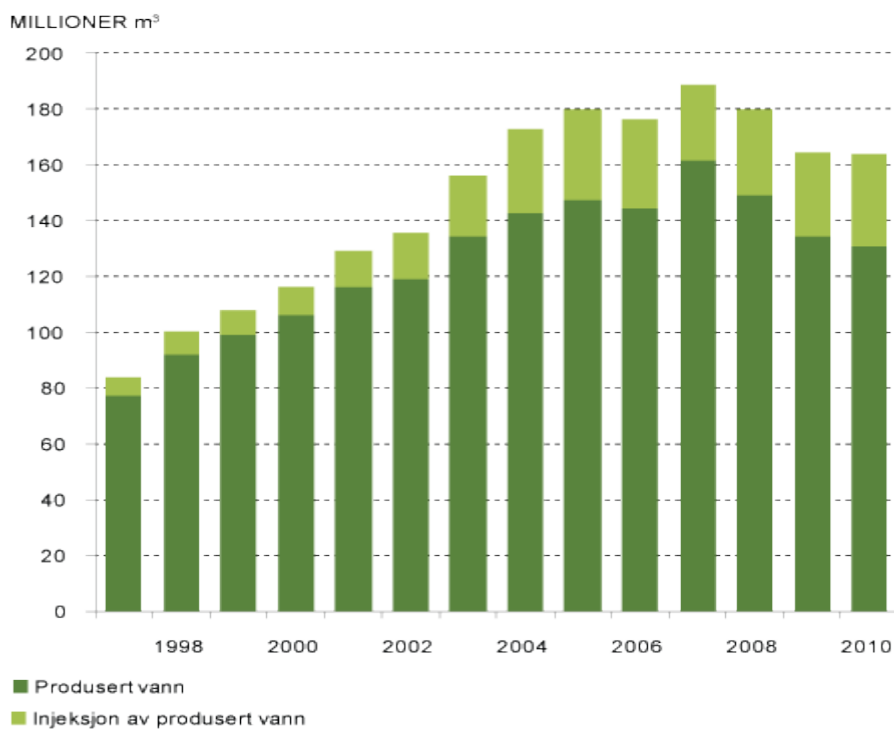
**Tabell 2:** Oversikt over utvalgte metallers tilstandsformer i akvatisk miljø (VanLoon and Duffy, 2005)

Metall	pH = 4		pH = 7		pH = 10	
	Oksiderende miljø	Reduserende miljø	Oksiderende miljø	Reduserende miljø	Oksiderende miljø	Reduserende miljø
<b>Na</b>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
<b>Mg</b>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> , MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (sw)	Mg <sup>2+</sup> , MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (sw)	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
<b>Ca</b>	Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (sw)	Ca <sup>2+</sup> , CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (sw)	Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<b>Cr</b>	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CrOH <sup>2+</sup>	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CrOH <sup>2+</sup> , Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<b>Mn</b>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>2</sub> <sup>0</sup> , MnCl <sup>+</sup> (sw)	Mn <sup>2+</sup> , MnCl <sup>+</sup> (sw), MnSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (sw)	MnO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>
<b>Fe</b>	FeOH <sup>2+</sup> , Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Fe <sup>2+</sup> , FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	FeOH <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>
<b>Co</b>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> , CoCO <sub>3</sub>	CoCO <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CoCO <sub>3</sub>
<b>Ni</b>	Ni <sup>2+</sup> , NiSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> , NiHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , NiCl <sup>+</sup> (sw)	Ni <sup>2+</sup> , NiHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , NiCl <sup>+</sup> (sw)	NiOH <sup>+</sup> , Ni(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , NiCO <sub>3</sub>	NiOH <sup>+</sup> , Ni(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , Ni(CO <sub>3</sub> ) <sup>0</sup>
<b>Cu</b>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> , CuOH <sup>+</sup> , CuHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CuCl <sup>+</sup> (sw)	Cu <sup>2+</sup> , CuOH <sup>+</sup> , CuHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CuCl <sup>+</sup> (sw)	Cu(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , Cu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , Cu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
<b>Zn</b>	Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> , Zn(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , ZnCl <sup>+</sup> (sw)	Zn <sup>2+</sup> , Zn(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> , ZnCl <sup>+</sup> (sw)	Zn(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>
<b>Pb</b>	Pb <sup>2+</sup> , PbSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> , PbOH <sup>+</sup> , PbHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , PbCl <sup>+</sup> (sw), PbSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (sw)	Pb <sup>2+</sup> , PbOH <sup>+</sup> , PbHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , PbCl <sup>+</sup> (sw)	Pb(OH) <sub>2</sub> , PbCO <sub>3</sub> , Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Pb(OH) <sub>2</sub> , PbCO <sub>3</sub> , Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>

### 1.3. Produsert vann

Produsert vann består av vann som befinner seg naturlig i den geologiske strukturen, såkalt formasjonsvann, og eventuelt vann som har blitt injisert i reservoarene for å opprettholde trykket. Det produserte vannet blir renset for olje ned til < 30 mg/L, en grense satt av Oslo/Paris(OSPAR)-kommisjonen og norske myndigheter (Forskningsrådet, 2012), og slippes deretter ut i sjøen eller reinjiseres i reservoarene (Klif, 2011). Figur 1 viser hvor stor andel av det produserte vannet på norsk sokkel som slippes ut i sjøen. Det har vært en nedgang i utslippene de siste årene, noe som skyldes redusert produksjon. Imidlertid viser prognosene at mengden produsert vann vil øke de kommende årene (Klif, 2011).

→ **Utslipp av produsert vann og injeksjon av produsert vann fra 1997 til 2011**



KILDE: Klima- og forurensningsdirektoratet, 2011 / miljøstatus.no

**Figur 1:** Oversikt over utslipp og injeksjon av produsert vann fra 1997 til 2011 (Klif, 2011)

Produsert vann inneholder rester av olje, produksjonskjemikalier og andre kjemiske forbindelser som finnes naturlig i reservoarene (eks. metaller, tungmetaller, radionuklider og salter), men sammensetningen og mengden av disse stoffene varierer fra reservoar til reservoar, og over feltenes levetid. I løpet av et felts økonomiske levetid kan mengden produsert vann være opp til dobbelt så stor som oljemengden som er tatt opp fra feltet. Utslipp av produsert vann kan gi biologiske konsekvenser for det marine miljøet. Det har blant annet blitt påvist at torsk og hyse som lever i områder med stor oljeproduksjon og som utsettes for og tar opp polyaromatiske hydrokarboner (PAHer) kan oppleve oksidativt stress, endring i sammensetningen av fettsyrer, gentoksisitet og induksjon av biotransformerende enzymer (Balk et al., 2011).

Tabell 3 viser hvordan den kjemiske sammensetningen i produsert vann kan variere. Verdiene gjelder for norsk sokkel i Nordsjøen og feltstudier om bakgrunnsnivåer av noen utvalgte komponenter i produsert vann (Aure et al., 1999).

**Tabell 3:** Kjemisk sammensetning av produsert vann fra oljeproduksjonsfelt på norsk sektor i Nordsjøen sammenlignet med observerte bakgrunnsnivåer (Aure et al., 1999).

Kjemisk forbindelse	Variasjonsbredde	Middelverdi	Variasjonsbredde, bakgrunnsnivå
THC (IR)	15-60 mg/L	44 mg/L	it
BTEX	1-67 mg/L	6 mg/L	it
NPD	0,06-2,3mg/L	1,2 mg/L	9-185 ng/L
PAH	130-575 µg/L	468 µg/L	1-45 ng/L
Organiske syrer (<C6)	55-761 mg/L	368 mg/L	it
Fenoler (C0-C4)	0,1-43 mg/L	8 mg/L	it
Ba	0,2-228 mg/L	87 mg/L	22-80 µg/L
Cd	0,4-5 µg/L	2 µg/L	4-23 ng/L
Cu	22-82 µg/L	10 µg/L	20-500 ng/L
Fe	0,1-15 mg/L	4,3 mg/L	1,8 µg/L
Hg	0,1-26 ng/L	1,9 ng/L	1-3 ng/L
Pb	0,4-8,3 ng/L	0,7 ng/L	20-81 ng/L
Zn	0,5-13 mg/L	7 mg/L	0,3-1,4 µg/L
<sup>226</sup> Ra	It Bq/L	it	it

it: ikke tilgjengelig

**THC** Totale Hydrokarboner (Total HydroCarbon)

**BTEX** Benzen, Toulén, Ethylbenzen, Xylen fraksjon

**NPD** Naftalen, Fentatren (Phenanthrene) Dibenzotiofren og deres C1-C3 alkylhomologer

**PAH** Polysykliske Aromatiske Hydrokarboner

**PCB** Polyklorinerte Bifenyl (Polychlorinated Biphenyles)

Norsk institutt for vannforskning (NIVA) og Norges geotekniske institutt (NGI) har på oppdrag fra Statens forurensningstilsyn (SFT<sup>1</sup>) utarbeidet en veileder med et klassifiseringssystem som har som hovedhensikt å gi et felles verktøy for vurdering av miljøtilstand og utvikling i ulike vannforekomster (Bakke et al., 2007). Klassifiseringsgrensene i Tabell 4 er hentet fra denne veilederen, og gjelder for miljøgiftkonsentrasjoner i sjøvann. Verdiene er basert på data fra antatt uforurensede norske kystområder, supplert med data fra andre havneområder. Klassifiseringen av metaller er begrenset til vann med saltholdighet større enn 5 ‰ (Bakke et al., 2007).

<sup>1</sup> SFT skiftet navn fra og med 18.01.12, og heter nå Klima- og forurensningsdirektoratet (Klif)

**Tabell 4:** Klassifisering av tilstand ut fra innhold av metaller (og halvmetallet arsen) i sjøvann (Bakke et al., 2007)

	<b>I Bakgrunn</b>	<b>II God</b>	<b>III Moderat</b>	<b>IV Dårlig</b>	<b>V Svært dårlig</b>
<b>Definisjon</b>	<b>Bakgrunnsnivå</b>	<b>Ingen toksiske effekter</b>	<b>Kroniske effekter ved langtidseksponering</b>	<b>Akutt toksiske effekter ved korttidseksponering</b>	<b>Omfattende akutt-toksiske effekter</b>
<b>Metaller</b>					
Arsen ( $\mu\text{g As/L}$ )	<2	2 - 4,8	4,8 - 8,5	8,5 - 85	>85
Bly ( $\mu\text{g Pb/L}$ )	<0,05	0,05 - 2,2	2,2 - 2,9	2,9 - 28	>28
Kadmium ( $\mu\text{g Cd/L}$ )	<0,03	0,03 - 0,24	0,24 - 1,5	1,5 - 15	>15
Kobber ( $\mu\text{g Cu/L}$ )	<0,3	0,3 - 0,64	0,64 - 0,8	0,8 - 7,7	>7,7
Krom ( $\mu\text{g Cr/L}$ )	<0,2	0,2 - 3,4	3,4 - 36	36 - 360	>360
Kvikksølv ( $\mu\text{g Hg/L}$ )	<0,001	0,001 - 0,048	0,048 - 0,071	0,071 - 0,14	>0,14
Nikkel ( $\mu\text{g Ni/L}$ )	<0,5	0,5 - 2,2	2,2 - 12	12 - 120	>120
Sink ( $\mu\text{g Zn/L}$ )	<1,5	1,5 - 2,9	2,9 - 6	6 - 60	>60

Alle klassifiseringsgrenser med unntak av øvre grense for bakgrunnsverdier (klasse I), er beregnet ut fra risiko for økologiske effekter. Dette innebærer at tilstandsklassene gjenspeiler økende grad av risiko for skade på levende organismer. Informasjon fra laboratorietester hvor det har blitt undersøkt akutt og kronisk toksisitet av de ulike stoffene på organismer i vann og sedimenter, er bakgrunnen for klassegrensene. Begrepet ”antatt høyt bakgrunnsnivå” er utgangspunktet for denne klassifiseringen, og er en anslått grense for konsentrasjoner av de gjeldende miljøgiftene som kan registreres på steder langt borte fra punktkilder. Lokale variasjoner og variasjoner i forbindelse med ulike årstider kan gi ulike bakgrunnsverdier og representerer derfor en usikkerhet som det må tas høyde for.

Referansenivåene er representert av verdiene i klasse I, og overskridelse av disse verdiene (klasse II og oppover) tyder dermed på påvirkning fra punktkilder. Definisjonene i Tabell 4 beskriver graden av effekt av ulike metaller i sjøvann. Den nedre grensen for klasse III representerer den konsentrasjonen som er antatt å kunne medføre negative effekter på enkelte arter dersom den overskrides over lang tid (Bakke et al., 2007).

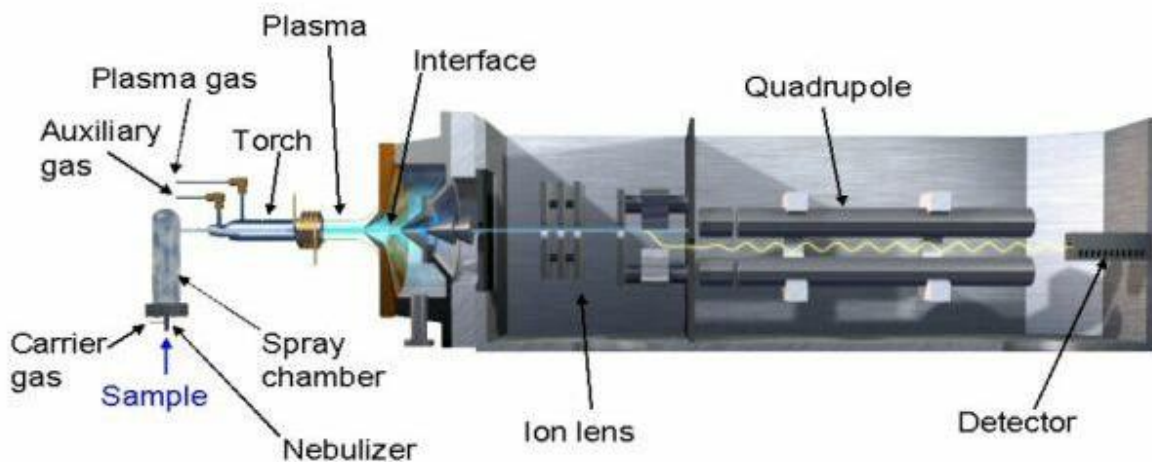
## 1.4. Induktivt koplet plasma massespektrometri (ICP-MS)

### 1.4.1. Analyseteknikker

Det første ICP-MS instrumentet (Elan® 250) ble lansert i 1983 av PerkinElmer®. ICP-MS er den raskest voksende teknikken for analyse av sporgrunnstoffer på markedet i dag. Teknikken involverer atomisering, ionisering og separering av ioner basert på deres masse/ladnings-forhold (Skoog et al., 2007). Den hurtige utviklingen av ICP-MS er et resultat av dens unike evne til å gi ekstremt lave

deteksjonsgrenser helt ned til parts per trillion (ppt) nivå. Instrumentet kan også gi multigrunnstoff kvantifisering på parts per million (ppm) nivå (Thomas, 2008). Deteksjonsgrensene har i de fleste tilfeller vist seg å være 100 til 1000 ganger lavere enn det som oppnås med optisk emisjon (ICP-OES) og fluorescens (ICP-AFS) for nesten alle grunnstoffer (Montaser and Golightly, 1992).

Et ICP-MS instrument består av forstøver, forstøvningskammer, ”plasmatorch”, detektor, ”interface”, ionelinsesystem, masseseparasjonsenhet og vakuumkammer, hvor de fire siste komponentene kan variere med avhengig av (Thomas, 2008). Figur 2 viser et skjematisk oppsett av et typisk ICP-MS instrument.



**Figur 2:** Skjematisk oversikt av et ICP-MS instrument (Gibson and Sweetland, 2006)

Prøven pumpes inn i forstøveren via en peristaltisk pumpe, og brytes ned til en fin aerosol som består av små dråper i argongass. I denne oppgaven ble det brukt en konsentrisk forstøver, hvor løsninger pumpes inn i et rør og kommer i kontakt med argongass som strømmer i stor hastighet. Ved hjelp av venturieffekten som dannes ved møte mellom argongass med stor hastighet og løsning med liten hastighet suges løsningen gjennom røret og brytes ned til en fin aerosol. Forstøveren var koblet til et syklonisk forstøvningskammer hvor dråpene kolliderte med veggene på grunn av sentrifugalkraften. På den måten blir bare de små dråpene (<10 µm) transportert videre til plasmaet.

Et plasma er en delvis ionisert gass som dannes på enden av en ”kvarstorch” ved at et radiofrekvent (RF) potensial sendes gjennom en kobberspole og danner et oscillerende elektromagnetisk felt. ”Kvarstorchen”, som inneholder to gassrør med argongass og ett gassrør med prøve, befinner seg på innsiden av kobberspolen, og ved hjelp av en elektrisk gnist slås elektroner løs fra argonatomene. Disse elektronene akselereres i det elektromagnetiske feltet, og kolliderer med andre argonatomer i en

kjedereaksjon. Dette resulterer i dannelse av induktivt koplet plasma (ICP) med temperatur opptil 10000 K.

Energimengden som behøves for at argon skal ioniseres (første ioniseringspotensial) er 15,8 eV, og dette er høy nok energi til å ionisere de fleste grunnstoffer (Thomas, 2008). Det skyldes at første ioniseringspotensial for Ar er høyere enn for de fleste andre grunnstoffene. Noen få grunnstoffer, blant andre Zn, As, Se, Hg, I og Br, har et relativt høyt første ioniseringspotensial. Disse vil dermed ioniseres i mindre grad og kan dermed forbli på atomær form (Vandecasteele and Block, 1993).

Når prøven injiseres i plasma vil man først få en fordampning av dråper med gjenværende faste partikler. Lenger inne i plasma blir partiklene omdannet til gass og deretter splittet til atomer i grunntilstand. Til slutt dannes det ioner ved at atomene i grunntilstand kolliderer med energirike argonelektroner. Ionene transporteres så til instrumentets ”interface”, hvor de sendes gjennom to metallkoner med små dyser. Disse er koblet til en høykapasitets rotasjonsvakuumpumpe som opprettholder vakuum på 1-2 torr.

Mellom ionetransportsystemet og masseseparasjonsenheten er ioneoptikken som består av en eller flere positivt ladete ionelinser og to turbopumper som opprettholder vakuum på  $10^{-3}$  torr.

Ioneoptikkens funksjon er å styre ionestrålen fra plasma hvor det er høyt trykk (760 torr) og høy temperatur (6000-10000 °C) via ”interface” til masseseparasjonsenheten hvor det er lavt trykk ( $10^{-6}$  torr) og romtemperatur. NexION® 300D har en ”quadrupole ion deflector” hvor uladete grunnstoffer, partikler og fotoner som kan gi uønskede signaler blir fjernet ved at ionestrålen blir reflektert 90° som vist Figur 3. De uønskede komponentene blir ikke avbøyd, og vil dermed ikke gå inn i universalcellen (Thomas, 2008).

For analyser som ble gjort ved Institutt for Plante- og miljøvitenskap (IPM) ved Universitetet for Miljø- og biovitenskap (UMB) ble det benyttet en Agilent 8800 Triple Quadrupol ICP-MS (Agilent 8800 QQQ). Dette instrumentet har ioneoptikk som består av flere linser som bøyer av og fokuserer ionestrålen (Jensen, 2012a).





**Figur 3:** Ioneoptikk og masseseparasjonsenhet for PerkinElmer® NexION® ICP-MS (PerkinElmer, 2004)

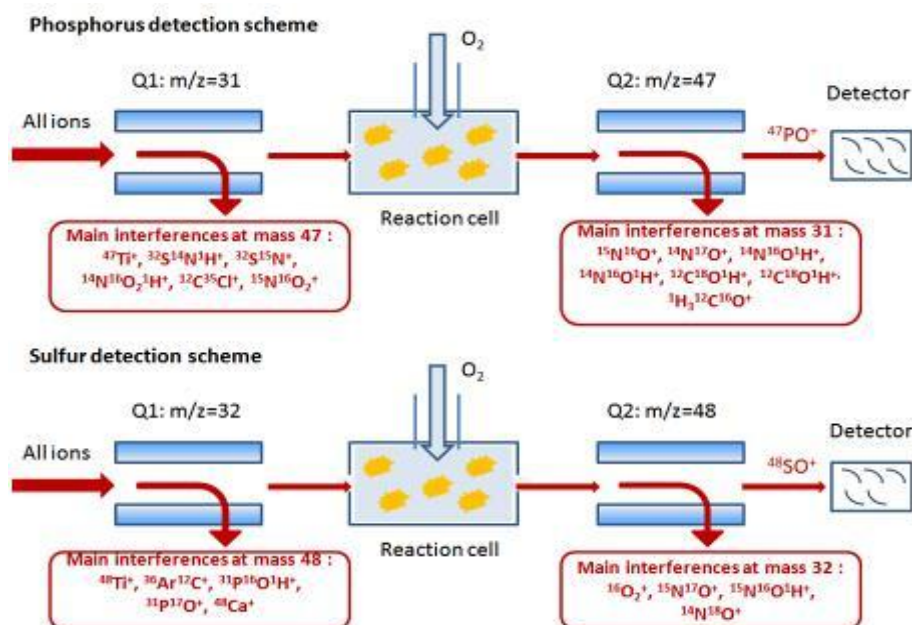
NexION® 300D har en universalcelle i forkant av masseseparasjonsenheten. Universalcellen kan brukes i tre modus:

- Standardmodus brukes når interferenser ikke er et problem
- Reaksjonsmodus eliminerer interfererende ioner fra cellen ved at de reageres med en reaksjonsgass (ammoniakk) eksotermt og omdannes til atomer. Analyttionene reagerer endotermt og beholder dermed sin ladning.
- I kollisjonsmodus kolliderer store interfererende ioner med inerte gassmolekyler oftere enn små analytt ioner, og blir diskriminert ved hjelp av en energibarriere ved enden av cellen (PerkinElmer, 2004). NexION® 300D inneholder en kvadrupol som separerer analytt ionene fra alle de uønskede komponentene fra matris, løsnings og plasma. Kvadrupolen består av fire parallelle elektrisk ladete staver (to positivt ladete og to negativt ladete). Kvadrupolen separerer ut ioner med et bestemt masse/ladnings-forhold ved å påføre stavene en gitt kombinasjon av spenning og frekvens. Ioner med et annet masse/ladnings-forhold vil få ustabile baner og sendes ut av kvadrupolen uten å bli detektert (Thomas, 2008).

Agilent QQQ er, som navnet sier, utstyrt med 3 kvadrupoler. Første kvadrupol (Q1) har et vindu på 1 amu som forhindrer alle ioner som ikke har den valgte massen/ladning i å gå videre til universalcellen. I reaksjonsmodus kan ønskede analyttioner eller uønskede interferenser reageres til ønsket masse med  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$  eller  $\text{H}_2$  i universalcellen som er en oktapol. Ved å bruke helium som kollisjonsgass i oktapolen kan de fleste polyatomære interferenser reduseres betydelig ved at de store molekylene vil kolliderer oftere enn de små analyttionene. Deretter passerer de ønskede ionene gjennom den andre kvadrupolen (Q2) som også stilles inn på ønsket masse/ladnings-forhold (AgilentTechnologies, 2012).

Figur 4 viser hvordan en ICP-QQQMS håndterer interferenser i forbindelse med analyse av svovel og fosfor. Q1 filtrerer valgte ioner (P og S) og deres spektrale interferenser. I cellen separeres analytt- og

interferensjoner ved at reaksjonshastigheten med  $O_2$  er mye høyere for  $^{31}P^+$  og  $^{32}S^+$  enn for deres polyatomære interferenser. Ved å sette Q2 på 16 masseenheter høyere enn Q1 vil interferensene filtreres bort, slik at bare de ønskede analyttionene når detektoren (Fernández et al., 2012).



**Figur 4:** Deteksjon av fosfor og svovel med ICP-QQQMS (Fernández et al., 2012)

Tre av laboratoriene (NTNU, Farmakologen ved St.Olavs Hospital og ALS) som deltok i den sammenlignende laboratorieprøvingen (SLP) brukte høyoppløselig ICP-MS av typen Thermo Scientific Element 2. Dette instrumentet benytter en kvadrupol etterfulgt av magnetisk sektor for separasjon av ionene. Denne teknikken fører til økt oppløsning og gjør det mulig å skille mellom ioner som ligger nærme hverandre i masse/ladningsforhold. Dette er ikke mulig for instrumenter om bare har én masseanalysator (Thomas, 2008).

Thermo Scientific Element 2 kan stilles inn i 3 ulike modus:

- Lav oppløsning (Low resolution, LR) brukes på analytter som ikke har interfererende isotoper og har en oppløsning på 300.
- Middels oppløsning (Medium resolution, MR) har en oppløsning på 4000, og fjerner de fleste interferenser for de fleste grunnstoffer i mange ulike prøvematrikser.
- Høy oppløsning (High resolution, HR) brukes på de mest kompliserte prøvematrikser, og har en oppløsning på 10000 (ThermoScientific, 2008).

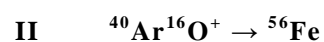
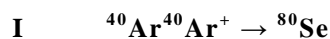
De positivt ladete ionene som har gått gjennom masseseparasjonsenheten tiltrekkes av en negativ ladd dynode i detektoren. Sekundære elektroner som slås løs når ionene treffer dynoden akselereres mot

neste dynode, hvor det slås løs enda flere elektroner. Dette skjer hver gang elektroner treffer en ny dynode, og ionesignalet blir dermed kraftig forsterket (Thomas, 2008).

En "dual mode" detektor finnes i samtlige ICP-MS instrumenter som ble brukt i forbindelse med denne oppgaven. Den tillater måling av både høye og lave konsentrasjoner for å øke det lineære måleområdet ( $10^8$ ) til detektoren. Detektoren skifter fra puls til analog skanning ved cps > 2 mill (Thomas, 2008).

## 1.4.2. Interferenser

Interferenser som kan være problematiske ved bruk av ICP-MS deles inn i spektrale- og ikke-spektrale interferenser. Spektrale interferenser kan deles inn i isobare- og polyatomære interferenser. Isobare interferenser skyldes at ulike grunnstoffer har lik masse/ladnings-forhold og dermed vil overlapse i spekteret (eks.  $^{114}\text{Cd}$  og  $^{114}\text{Sn}$ ). Polyatomære interferenser skyldes at to eller flere grunnstoffer fra plasmagassen, løsningsmiddel og/eller prøvematriks går sammen og får et masse/ladnings-forhold som er likt analytten (Thomas, 2008). Polyatomære interferenser kan være oksider, hydroksider eller dobbeltladete ioner. Vann og luft inneholder  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^+$  eller  $\text{OH}^+$  som kan reagere med grunnstoffer i prøven, noe som vanligvis skjer i kaldere del av plasma rett før instrumentets "interface". To eksempler på polyatomære interferenser som er vanlig ved analyse med ICP-MS er vist i likning I og II. Dobbeltladete ioner dannes i varmere deler av plasma, og skyldes at grunnstoffer danner  $2+$  ioner i stedet for  $1+$ . Dette fører til at det aktuelle grunnstoffet blir registrert med halve massen, og dermed kan det interferere med grunnstoffer med denne massen (Montaser and Golightly, 1992).



Spektrale interferenser kan reduseres ved å velge en annen isotop av det ønskede grunnstoffet som ikke har interferenser, eller bruke matematisk korreksjon som innebærer å trekke signalet fra analytten ved hjelp av det kjente forholdet mellom isotopene til det interfererende stoffet. Instrumenter med kollisjon/reaksjons-celler eliminerer mange spektralinterferenser, og gjør det mulig å analysere de mest sensitive isotopene (Thomas, 2008).

Ikke-spektrale interferenser kan forårsakes av en kompleks matriks, for eksempel ved at høyt saltinnhold i prøven tetter igjen konene i instrumentets "interface". Fosfater, klorider, sulfater og karbon i matriks er også kjent for å danne interfererende forbindelser. En annen type matrikseffekt skyldes tilstedeværelsen av andre ioner som lettere ioniseres enn analytten. Dette fører til at signalet blir undertrykt i større eller mindre grad avhengig av konsentrasjonene til matrikskomponentene (Montaser and Golightly, 1992).

For å kunne korrigere for ikke-spektrale interferenser blir det brukt intern standardisering (IS), som innebærer å tilsette kjent mengde grunnstoffer til prøven, kalibreringsstandarder og blanke prøver. IS brukes også til å korrigere for drift i systemet. Dette skjer som følge av gjentetting av konene i ”interface”. Ved valg av IS er følgende parametere viktige: IS bør ikke være tilstede i prøven; analytter og matriks komponenter bør ikke reagere med IS; en IS bør ligge i samme masseområde som analyttene; og ioniseringspotensialet bør være likt, slik at det oppfører seg likt i plasma. En tredje type matrikseffekt kalles ”space-charge-induced interference”. Dette skjer når matriks inneholder tunge grunnstoffer med høy kinetisk energi som dominerer ionestrålen ved at de presser ut de lette ionene. For å redusere denne typen interferens, er det utviklet ioneoptikk hvor det tilføres spenning på ulike komponenter for å fokusere ionestrålen ved å eliminere matriksioner (Thomas, 2008).

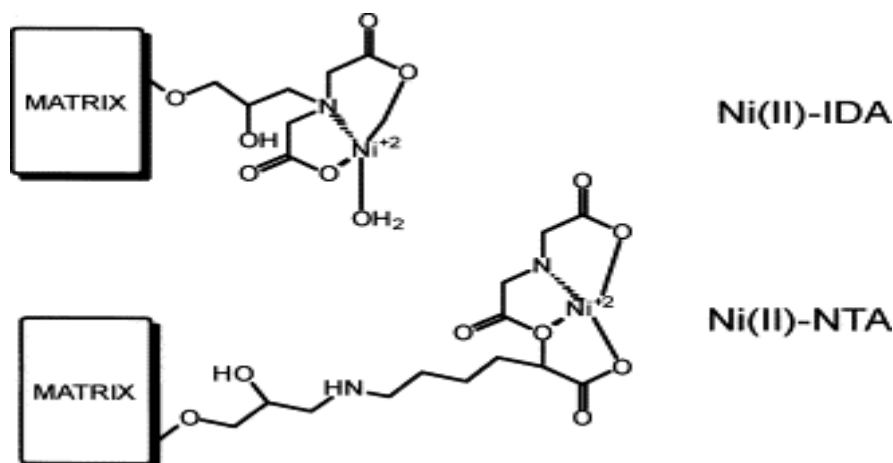
## 1.5. Ionebyttere

Ionebyttere er faste stoffer som inneholder utbyttbare ioner som kan byttes ut med en støkiometrisk ekvivalent mengde ioner. Disse må ha samme ladning, og utbyttingen skjer når ionebytteren er i kontakt med en elektrolytt løsning. Ionebyttere karakteriseres etter om de har utbyttbare kationer eller anioner. Noen få ionebyttere er amfotære og kan bytte ut begge ionetyper (Helfferich, 1962). Reaksjonen ved en kationbytting er vist i Likning III, hvor HR er hydrogenformen og  $MR_n$  er metallformen. Jo større ladning pr. overflateenhet (feltstyrke) det hydratiserte ionet har, jo sterkere vil et kation bindes (Førland, 1984).



De fleste reaksjonene med ionebytting er reversible. Etter adsorpsjonen kan man behandle ionebytteren med syre. Da vil de adsorberte ionene bli eluert (vasket ut) ved at reaksjonen i Likning III går motsatt vei. Separering av spesifikke ioner kan reguleres etter hvor sterkt de er bundet til ionebytteren. Dette kan gjøres ved å regulere pH i elueringsmiddelet (Førland, 1984).

Det finnes mange naturlige og syntetiske ionebyttere, men de vanligst er ionebytteresiner, ionebyttekull og syntetiske uorganiske ionebyttere. Av disse typene er organiske ionebytteresiner den viktigste. De består av små kuler som har geleliknende struktur i vann. Matriksen består av makromolekylære hydrokarbonkjeder og ioniske grupper som er ulike for kationbyttere og anionbyttere. For kationbyttere kan de ioniske gruppene eksempelvis være  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_4^{2-}$  eller  $-\text{AsO}_3^{2-}$  (Helfferich, 1962). Figur 5 viser strukturen til to kelaterende ionebytteresiner som er hyppig brukt (Uedaa et al., 2002), hvor Ni-ioner har byttet plass med  $\text{H}^+$ -ioner.



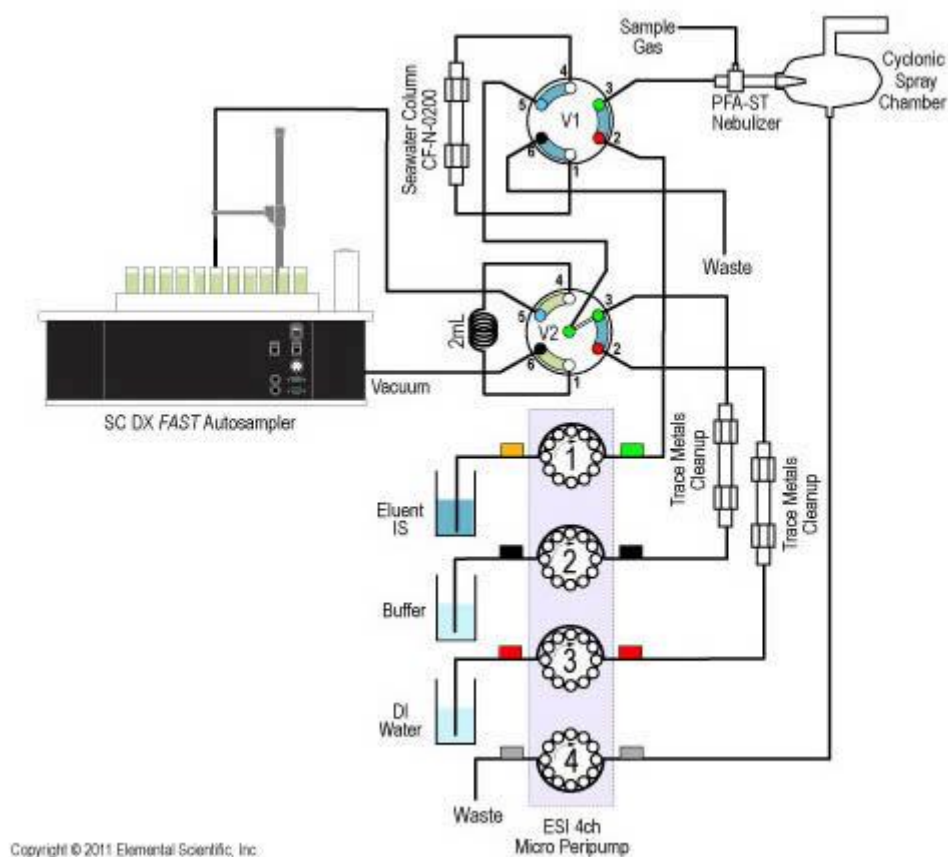
**Figur 5:** Strukturen til to organiske ionebytteresiner med Ni(II)-ioner (Uedaa et al., 2002)

Bindinger mellom hydrokarbonkjedene gjør at ionebyttere er uløselige i alle løsemidler, men matriksen er elastisk og kan dermed ekspandere ved å ta opp løsning. Graden av kryssbinding i matriks og typen ioniske grupper kan påvirke ionebytterens oppførsel og stabilitet ved at matriks ekspanderer. Dette er avgjørende for hastigheten til selve utbyttingen av ioner. Jo større grad av kryssbinding i resinnet, jo mer resistent er den til mekanisk nedbrytning og slitasje. De fleste resiner tåler temperatur opp til 100 °C, og er stabile i alle løsemidler, med unntak av tilstedeværelse av sterke reduksjons- eller oksidasjonsmiddel. Ionebyttere som inneholder styrenbasert resin, slik som iminodiacetatsyre (IDA) og etylendiamintriacetat syre (ED3A) som ble brukt i denne oppgaven, er mer mekanisk og kjemisk stabile enn de som er bygget opp av kondenserte polymerer av fenoler og aldehyder (Helfferich, 1962).

Kationbyttere er i større eller mindre grad selektive med hensyn på hvilke ioner de tar opp. Dette kan skyldes elektrostatiske krefter og andre interaksjoner mellom ionene og deres omgivelser, men også at store ioner blir sterisk ekskludert fra porene i ionebytteren. Såkalte ”spesifikke” resiner har blitt laget for å oppnå sterkere selektivitet til et eller et par spesifikke ioner. IDA- og ED3A-resin, som ble brukt i denne oppgaven, består av anioner av svake syrer ( $-\text{COO}^-$ ) og har derfor markert preferanse for  $\text{H}^+$ -ioner. Det er derfor nødvendig med høy pH for at IDA og ED3A skal ioniseres og dermed kunne danne kompleks med metallioner (Helfferich, 1962). IDA er en toverdig organisk syre. Det vil si at den har to karboksylgrupper som hver kan avspalte et proton. IDA fungerer som en tridentat ligand, og danner metallkompleks som vist i Figur 5. ED3A er en treverdig organisk syre, og fungerer som en pentadentat ligand. IDA og ED3A inneholder også  $-\text{NH}^+$  som er svake basegrupper.

## 1.6. seaFAST™ oppkonsentreringskolonner

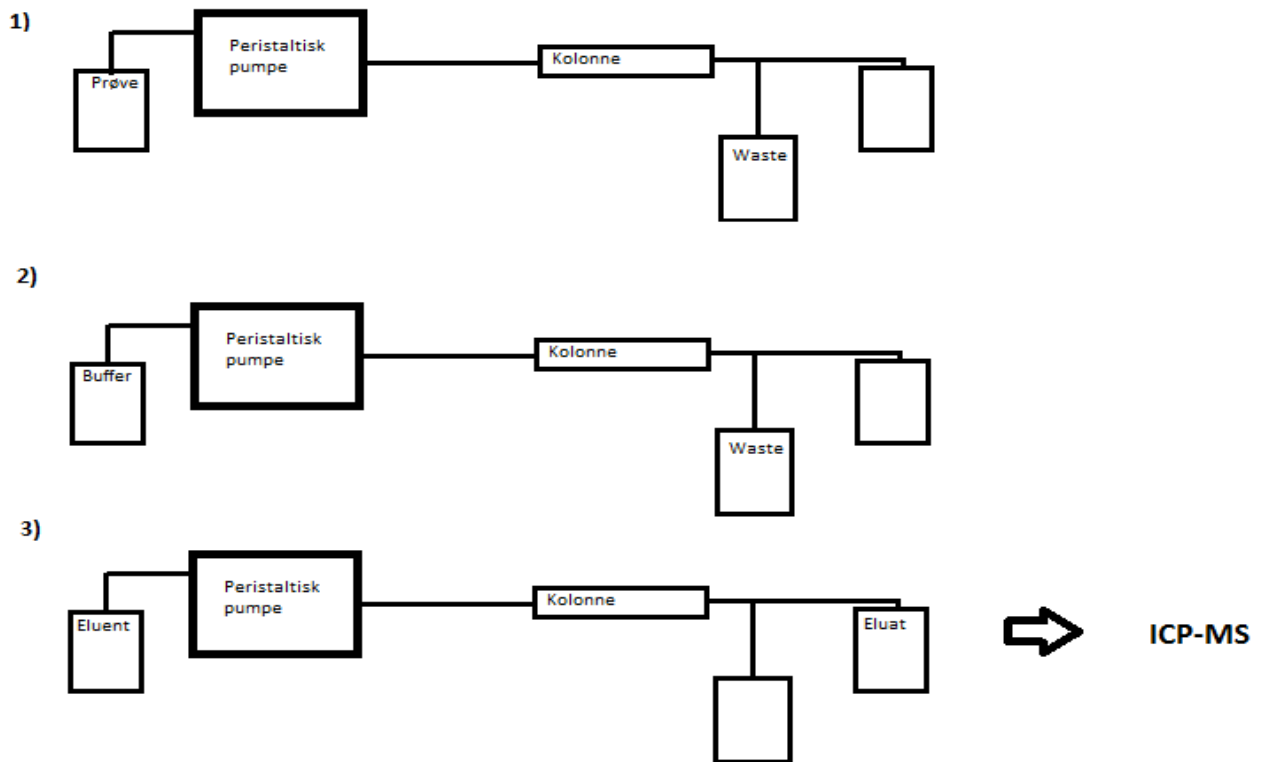
seaFAST™ er et helautomatisk online system som PerkinElmer® har utviklet for å oppkonsentrere spormetaller i uforynnede saltvannsprøver. Metoden, som innebærer online prøvepreparering og fortykning, oppkonsentrering, matrikseliminering samt hydridgenerering, skal også gi lavere deteksjonsgrenser for en rekke grunnstoffer (ElementalScientific). Figur 6 viser et oppsett av PerkinElmers helautomatiske seaFAST™ system.



**Figur 6:** seaFAST™ helautomatisk online oppkonsentrerings system (Saetveit and Wiederin)

seaFAST™ 1 som ble brukt i denne oppgaven består av to kolonner. Den ene kolonnen er en rensekolonne (Trace Metals Cleanup i Figur 6) som inneholder IDA, som skal binde eventuelle spormetaller i de ulike bufferløsningene og andre løsninger som brukes. Den andre kolonnen er en oppkonsentreringskolonne (Seawater Column i Figur 6) som inneholder IDA og ED3A. Den som skal binde metaller i sjøvannsprøver og sende ut mesteparten av matriksionene som  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  og  $\text{Mg}^{2+}$  (PerkinElmer, 2010). Fra rensekolonnen blir den rensede løsningen samlet opp og brukt i analysen, mens metaller som er fanget i oppkonsentreringskolonnen elueres ut med salpetersyre og detekteres med ICP-MS (Saetveit and Wiederin).

I denne oppgaven ble det ikke benyttet et helautomatisk online system. En skisse av oppsettet med de ulike trinnene i prosessen er vist i Figur 7. En peristaltisk pumpe var koblet til seaFAST™ oppkonsentreringskolonnen via pumpe-slanger. Pumpen var uavhengig av ICP-MS instrumentet, men pumpehastigheten ble regulert ved bruk av en pc. Det ble skjøtet sammen flere pumpe-slanger for å oppnå ønsket pumpehastighet. Blanding av buffer og sjøvann ble gjort manuelt før løsningen ble pumpet gjennom kolonnen (trinn 1). Flytting av slangene mellom de ulike løsningene som ble brukt i trinn 1, 2 og 3 ble gjort manuelt. Slangen i andre enden av kolonnen ble også byttet manuelt mellom “waste” og til prøvebeholdere for oppsamling til analyse med ICP-MS. En nøye gjennomgang av de ulike trinnene er beskrevet i kapittel 2. Ved bruk av PerkinElmers helautomatisk esystem (Figur 6) går alle disse trinnene automatisk. Rensing av bufferløsning og eluent blir også gjort automatisk ved bruk av systemet i Figur 6. I denne oppgaven ble også dette gjort manuelt som ved oppkonsentrering (Figur 7).



**Figur 7:** Skisse av oppsettet som ble brukt i denne oppgaven. Bytting av prøvebeholdere til trinn 1, 2 og 3 ble gjort manuelt. Etter trinn 3 ble eluatet analysert med Induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS)

## 2. Eksperimenter og metode

### 2.1. Instrumentering

Parameterene nedenfor ble brukt i denne oppgaven og er utviklet av Intertek West Lab AS i metoden for analysering av metaller i sjøvann med ICP-MS (Kvalvåg, 2012a).

ICP-MS instrumentet som ble brukt ved IWL var en PerkinElmer® NexION® 300D med prøveveksler og seaFAST™ rense- og oppkonsentreringskolonner. Instrumentelle parametere er vist i Tabell 5.

**Tabell 5:** Instrumentelle parametre for NexION® 300D Induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS) (Kvalvåg, 2012a)

<b>Instrumentspesifikasjoner</b>	<b>Innstilling/type</b>
Plasmagass	18 L/min, Ar
Forstøvergass	ca.1 L/min, Ar
Reaksjonsgass ved bruk av DRC - mode	0,6 mL/min, NH <sub>3</sub>
Reaksjonsgass ved bruk av KED high - mode	4,7 mL/min, He
Reaksjonsgass ved bruk av KED low - mode	3,7 mL/min, He
RPq (DRC/KED - mode)	0,75/0,25
Prøveprobe	Teflon
Bærerløsningsprobe	Teflon
Pumpehastighet på peristaltisk pumpe	2,5
Prøveloop og andre slanger tilknyttet prøveintroduksjon	Teflon
Rotorsil	Teflon (CTFE/PTFE)
Forstøver	Konsentrisk, teflon (PFA-ST)
Forstøverkammer	Pyrex
Injektor	Kvarts
Torch	Kvarts
Radiofrekvenseffekt på spole	1600 W
Sampler/skimmer/skimmer koner	Pt/Pt/Hyper
<b>Dataregistrering</b>	
Vasketid mellom prøvene	45 s
Ventetid før avlesning	45 s
Lesetid	5 ms
Dataopptakingsmåte (scanning mode)	Peak hopping
Avlesningspunkt per masse (points/spektal peak)	1
Sveip per avlesning (sweeps/reading)	25
Avlesninger per replikat (readings / replicat)	1
Antall replikater	3
Signalmåling	Gjennomsnittelig
Dual detector	på
Autolens	på



### Valg av internstandard

Internstandarden (IS) som ble brukt i denne metoden inneholdt Bi, In, Sc, Tb, og Y. IS som ble brukt for hvert grunnstoff er vist i Tabell 2H i Vedlegg H. Ved valg av IS er det viktig å ta hensyn til ioniseringspotensial, masse og løselighetsprodukt. Det er vanlig å bruke flere IS for å dekke hele det aktuelle masseområdet. IS ble laget ny hver analysedag.

### Interferenser og valg av isotop

Isotopene som ble analysert i denne metoden er vist i Tabell 1H i Vedlegg H.

### Optimalisering av Universalcelle-mode

Valg av analyttisotoper, internstandarder og spesifikke innstillinger ("modes") for analyttene i denne metoden er vist i Tabell 1H i Vedlegg H.

### Korreksjoner

De matematiske korreksjonene som ble brukt i metoden er vist i Tabell 3H i Vedlegg H.

Korreksjonene er basert på kunnskap om kjente spektrale interferenser for de gjeldende isotopene (se kapittel 1.4.2).

## **2.2. Analyseprosedyre**

Følgende volumetrisk utstyr for tillaging av vaskeløsninger, standarder og andre løsninger ble brukt:

- 15 mL sentrifugerør, PP, med lokk (VWR International)
- 50 mL sentrifugerør, PP, med lokk (VWR International)
- 500 mL flaske, PP, Nalgene, med lokk (Thermo Scientific)
- 1 L flaske, LDPE, med lokk (VWR International)

### **2.2.1. Forarbeid**

Alle vaskeprosedyrer samt prosedyrer for tillaging av standarder og stamløsninger i forbindelse med analyser med ICP-MS, er utarbeidet av Intertek West Lab AS (Kvalvåg, 2012a).

#### Vaskeprosedyre for plast- og glassutstyr

Allt plast- og glassutstyr ble fylt og oppbevart minst 24 timer med 5 % (v/v) HNO<sub>3</sub> (Suprapur®) og deretter skylt tre ganger med deionisert vann, noe som har vist seg å være tilfredsstillende i forhold til å fjerne kontaminering (Kvalvåg, 2012a).

### Vaskeprosedyre for oppkonsentreringskolonner

For å fylle opp kolonnen før bruk ble det pumpet 5 mL 1,25 M HNO<sub>3</sub> (eluent) gjennom kolonnen, etterfulgt av 5 ml 2M rensed ammoniumacetat for at kolonnene ikke skulle stå surt (Kvalvåg, 2012b).

### Vaskeprosedyre og vedlikehold av instrument

Ved dråpedannelse eller synlig avleiring på veggen i forstøvningskammeret ble det vasket med 10 % (v/v) HNO<sub>3</sub> (Suprapur®) i 15 minutter i ultralydbad, og skylt godt med ionebyttet vann etter vask. Samme vaskeprosedyre ble gjort ved dråpedannelse på forstøvertuppen. Nålen i prøveveksleren ble tørket forsiktig av med fuktet, mykt papir, og skylt med ionebyttet vann etter tørking. Samme prosedyre ble benyttet for vasking av nål for bæreløsning og internstandard. Pumpeslangene ble byttet ut dersom det var synlig slitasje eller kontaminering. "Interface" konene ble vasket med såpevann i ultralydbad i 15 minutter, skylt godt med ionebyttet vann, og blåst tørre med gass. Ved misfarging eller avleiring ble torch vasket med kongevann (1 del HNO<sub>3</sub>, 3 deler HCl) i 40 min, "injector" med 10 % (v/v) HNO<sub>3</sub> (Suprapur®) i 40 min i ultralydbad, mens coil kun ble inspisert for deformering (Kvalvåg, 2012a).

### Tillaging av standarder og stamløsninger som ble brukt i oppgaven

Bruksløsninger av kalibreringsstandarder og stamløsninger ble laget som vist i Tabell 6.

**Tabell 6:** Tillaging av standarder og stamløsninger (Kvalvåg, 2012a)

<b>Utgangsløsning</b>	<b>Utgangskonsetrasjon</b>	<b>Fortynning</b>	<b>Bruksløsning</b>
Kalibreringsstandard Std01	20 µg/mL (100 µg/mL Se)	250 µL WW-MSCAL-2 opp til 50 mL, 1 % (v/v) HNO <sub>3</sub>	100 µg/L (500 µg/L Se)
Kalibreringsstandard Std02	100 µg/mL (Na, Ca, K, Mg), 10 µg/mL (S, P), 113,3 µg/mL (C)	500 µL StamMacro01 opp til 50 mL, 1 % (v/v) HNO <sub>3</sub>	1000 µg/L (Na, Ca, K, Mg), 100 µg/L (S, P), 1133 µg/L (C)
Kalibreringsstandard Fe (MSFE-100PPM)	10 µg/mL	50 µL opp til 50 mL, 1 % (v/v) HNO <sub>3</sub>	100 µg/L
Kvalitetskontroll QC02	10 µg/mL (50 µg/mL Se)	2000 µL QCP-QCS-3 opp til 50 mL, 1 % (v/v) HNO <sub>3</sub>	40 µg/L (200 µg/L Se)
Mellomfortynning StamQC01	10 µg/mL (50 µg/mL Se)	1000 µL QCP-QCS-3 opp til 50 mL, 1 % (v/v) HNO <sub>3</sub>	200 µg/L (1000 µg/L Se)
Kvalitetskontroll QC01	200 µg/L (1000 µg/L Se)	1000 µL StamQC01 opp til 50 mL, 1 % (v/v) HNO <sub>3</sub>	4 µg/L (20 µg/L Se)
Kvalitetskontroll QC00	4 µg/L (20 µg/L Se)	1000 µL QC01 opp til 50 mL, 1 % (v/v) HNO <sub>3</sub>	0,08 µg/L (0,4 µg/L Se)
Internstandard 2008ISS	20 µg/mL	1000 µL 2008ISS opp til 50 mL, 1 % (v/v) HNO <sub>3</sub>	40 µg/L

Før pipettering ble alle løsninger helt over i 15 ml sentrifugerør (PP, VWR International). Fortynningsløsning, 1 % (v/v) HNO<sub>3</sub> (Suprapur®), ble på forhånd laget i en 1 L glassflaske ved å fortynne 10 mL 65 % HNO<sub>3</sub> til 1 L med deionisert vann. Uttak av standarder og stamløsninger ble gjort med Thermo Scientific Finnpiquette®, 100-1000 µL, direkte til prøvevekslerrør (50 mL sentrifugerør, PP, VWR International) (Kvalvåg, 2012a). Alle prøver og standarder ble fortynnet til 15 mL med 1 % (v/v) HNO<sub>3</sub> (Suprapur®) for å holde ionene i løsning og for å konservere prøvene (Eaton et al., 1995).

#### Tillaging av løsninger som ble brukt i forbindelse med rensing og oppkonsentrering

Løsninger som ble brukt i forbindelse med rensing og oppkonsentrering er vist i Tabell 7, og ble laget etter EPA Metode 1640 (U.S Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division (4303), 401 M Street SW, Washington, DC 20460).

**Tabell 7:** Løsninger brukt i forbindelse med rensing og oppkonsentrering (EPA, 1997).

<b>Løsning</b>	<b>Konsentrasjon</b>	<b>Mengde</b>	<b>Fortynning</b>	<b>Bruksløsning</b>
HNO <sub>3</sub>	65 % (w/w)	79 mL	1 L deionisert vann	1,25 M HNO <sub>3</sub> (Eluent)
HNO <sub>3</sub>	65 % (w/w)	10 mL	1 L deionisert vann	1 % (v/v) HNO <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> COOH NH <sub>4</sub> OH	99,5 % (w/w) 25 % (v/v)	60,5 g 48 g	1 L deionisert vann	1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (Buffer)
CH <sub>3</sub> COOH NH <sub>4</sub> OH	99,5 % (w/w) 25 % (v/v)	120 g 96,8 g	1 L deionisert vann	2 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (Buffer)

#### Kalibreringsprosedyre

Kalibrering av ICP-MS ble utført i forkant av hver analyse. Det ble benyttet ettpunkts kalibrering tvunget gjennom 0 for alle grunnstoffer. Kalibreringsstandard Std01 (Tabell 6) ble laget ny hver analysedag, mens kalibreringsstandard Std02 i Tabell 6 ble brukt til den var tom. Denne standarden ble kun brukt til kalibrering av grunnstoffer som ikke rapporteres.

I starten av alle analyser ble alle kontrollprøvene analysert. Underveis i analysesekvensen ble QC00 og QC01 (se Tabell 6) analysert for minimum hver 15. prøve. I slutten av analysen ble alle kontrollprøvene analysert igjen. Resultater av kontrollprøvene ble kontrollert i henhold til regler for kontrollkort som gjelder for IWL. QC01, QC02 og QC03 ble laget ny hver analysedag, og ble laget fra mellomfortynningen StamQC01 (se Tabell 6).

## 2.2.2. Opparbeidingsparametre

### Lagring og oppbevaring av sjøvann

Det ble hentet sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik og sjøvann fra Tananger havn til analysene i denne oppgaven. Det var ønskelig å gjøre analysene med naturlig sjøvann for å få med alle mulige komponenter som finnes naturlig i sjøen. Samtidig var det ønskelig å analysere sjøvann fra Tananger havn på grunn av lave naturlige konsentrasjoner av metaller i sjøvann fra 80 m dyp. Svært lave konsentrasjoner av metaller kan føre til problemer med kvantifisering med ICP-MS. Sjøvann fra Tananger havn kan ha annerledes sammensetning og mengde av metaller og andre kjemiske forbindelser enn det som finnes i sjøvann fra 80 m dyp. Dette skyldes at det ligger mange båter i Tananger havn, og at det er industribygg og trafikerte veier i nærheten.

Sjøvannet ble oppbevart i 500 mL PP flasker med lokk fra Thermo Scientific, og ble konservert til  $\text{pH} < 2$  med 65 % Suprapur®  $\text{HNO}_3$  (Eaton et al., 1995).

### Fremgangsmåte

I EPA metode 1640 ble det brukt et helautomatisk online system (se Figur 6) til analysen av spormetaller i sjøvann med ICP-MS (EPA, 1997). I denne oppgaven var prinsippet i prøveoppbeidelsen og analysen den samme, men flere av trinnene i prosessen ble i stedet gjort manuelt (se Figur 7). Dette ble gjort fordi IWL ikke hadde tilgang til det helautomatiske systemet.

I prøveoppbeidelsen ble det benyttet en peristaltisk pumpe som var koblet til oppkonsentreringskolonnen via flere pumpe-slanger (se Figur 7). Prøvene som ble pumpet gjennom oppkonsentreringskolonnen bestod av 5 mL 2M ammoniumacetat buffer som var fortynnet opp til 25 mL med sjøvann. Dette forholdet mellom sjøvann og buffer tilsvarte blandingen som ble gjort automatisk i EPA metode 1640 (4 mL/min sjøvann i 4,5 min, 1 mL/min buffer i 4,5 min).

Prøveoppbeidelsen bestod hovedsakelig av tre trinn (se også Figur 7):

- 1) Det ble pumpet 18 mL prøve (pumpehastighet 4 mL/min i 4,5 min) gjennom oppkonsentreringskolonnen. Pumpehastigheten som ble brukt var den hastigheten som ble anbefalt i EPA metode 1640
- 2) For å skylle ut salter fra kolonne og pumpe-slager ble 4-5 mL 2M ammoniumacetatbuffer pumpet gjennom systemet med samme pumpehastighet som i trinn 1
- 3) Metallene i kolonnen ble eluert ut med 8 mL (pumpehastighet 4 mL/min i 2 min) 1,25M  $\text{HNO}_3$ . Eluatet ble analysert med ICP-MS

Trinn 2 ble gjentatt før det ble pumpet en ny prøven gjennom oppkonsentreringskolonnen for å oppnå en mer nøytral pH. Testing av optimal pH ved bruk av seaFAST™ kolonnene er beskrevet i kapittel 2.4. Trinn 2 ble også gjentatt dersom kolonnen ikke skulle brukes på en stund for at den ikke skulle stå surt (Kvalvåg, 2012b).

I forkant av prøveopparbeidelsen ble bufferløsning og eluent renset med seaFAST™ renskolonne (se kapittel 1.6). Denne rensingen ble gjort ved å bytte ut oppkonsentreringskolonnen med renskolonnen i Figur 7. Løsningen som skulle renses ble pumpet gjennom renskolonnen og samlet opp i en syrevasket prøvebeholder. Etter at hele løsningen var renset, ble eventuelle spormetaller eluert ut av kolonnen med 1,25 M HNO<sub>3</sub> og kastet. Pumpehastigheten som ble brukt ved rensing av løsninger med renskolonnen var noe lavere enn den hastigheten som ble brukt i forbindelse med oppkonsentrering. Årsaken til dette var at pumpe slangene løsnet fra hverandre ved brukt av høyere pumpehastighet.

## 2.3. Reagenser

Tabell 8 viser kjemikalier og gasser som ble brukt i eksperimentene. Standarder er vist i Tabell 9.

**Tabell 8:** Kjemikalier og gasser

Kjemisk produktnavn	Kjemisk formel	Konsentrasjon	Kvalitet	Leverandør
Salpetersyre	HNO <sub>3</sub>	65 % (w/w)	Suprapur	Merck
Ammoniumhydroksid	NH <sub>4</sub> OH	25 % (v/v)		Merck
Eddiksyre	CH <sub>3</sub> COOH	100 % (w/w)		Merck
Argon	Ar		4,6	
Ammoniakk	NH <sub>3</sub>		6,0	
Helium	He		6,0	
Magnesiumklorid heksahydrat	MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O		99,0-101,0 %	Merck
Natriumklorid	NaCl		Suprapur	Merck
Kalsiumklorid tetrahydrat	CaCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O		Suprapur	Merck
Deionisert vann	H <sub>2</sub> O		18,2 Mohm/cm	

**Tabell 9:** Standarder (forkortelsen IWL står for Intertek West Lab)

<b>Produktnavn</b>	<b>Grunnstoffer</b>	<b>Konsentrasjon</b>	<b>Matriks (v/v)</b>	<b>Leverandør</b>
QCP-QCS-3 (Kalibreringsstandard)	Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Th, Tl, U, V, Zn Se	10 µg/L 50 µg/L	7 % HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
MSFE-100PPM (Kalibreringsstandard Fe)	Fe	100 µg/L	2 % HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
2008ISS (Internstandard)	Bi, In, Sc, Tb, Y	20 µg/L	5 % HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
WW-MSCAL-2	Ag, Al, AS, Ba, Be, Cd, Co, Cr <sub>3</sub> , Cu, Mn, Ni, Pb, Th, Tl, U, V, Zn Se	20 µg/L 100 µg/L	5 % HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
StamMacro01	Na, Ca, K, Mg, S (CGMSA1-1), P C (Etansyre)	10000 µg/mL 99,80 %	1 % HNO <sub>3</sub>	IWL
StamQC01 (mellomfortynning)	As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Al, Be, Ca, Co, K, Mg, Mn, Mo, Na, Sb, Th, Tl, U, V Se	200 µg/L 1000 µg/L	1 % HNO <sub>3</sub>	IWL

## 2.4. pH optimalisering

pH en kritisk parameter for å oppnå kvantitativ oppkonsentrering av sporelementer. Effekten av pH på kolonnen ble testet ved å lage løsninger med kjent innhold spormetaller og varierende pH, som forklart nedenfor.

Et uttak på 2000 µL kalibreringsstandard (QCP-QCS-3 i Tabell 9) ble fortynnet til 500 mL med 1 % (v/v) HNO<sub>3</sub>, og 400 mL av denne løsningen ble tatt ut og blandet med 100 mL 2M ammoniumacetat buffer. Dette ga en konsentrasjon på 40 µg/L metaller i løsningen.

Et uttak på 50 mL av blandingen av buffer og løsningen ovenfor ble overført til sentrifugerør (50 ml PP, VWR International) og tilsatt varierende mengde ammoniumhydroksid og eddiksyre for å oppnå ulike pH-trinn. Målt pH etter tilsats av syre/base i 8 rør er vist i Tabell 10. Tilsetting av ulike mengder syre og base førte til at konsentrasjonen av metaller, som i utgangspunktet var 40 µg/L, ble noe varierende i de ulike uttakene. Dette ble regnet ut for hvert uttak og tatt med i beregning av resultatene. pH er målt og har en absolutt måleusikkerhet på ± 0,030.

**Tabell 10:** Tillaging av løsninger med varierende pH

Volum løsning (mL)	Tilsats (µL)		pH
	NH <sub>4</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOH	
50	0	0	4,73
50	350	0	5,10
45	550	0	5,59
45	750	0	6,55
45	950	0	7,91
45	1420	0	9,30
45	0	1420	4,09
45	0	7140	3,45

Uttakene med varierende pH ble så pumpet gjennom oppkonsentreringskolonnen etter tur ved hjelp av en peristaltisk pumpe (se Figur 7). Ved enden av kolonnen ble det samlet opp fraksjoner med 30 sekunders mellomrom i 4,5 minutter (pumpehastighet 4 mL/min), og deretter ble eluent (1,25 M HNO<sub>3</sub>) pumpet gjennom kolonnen og fraksjonert på samme måte. Fraksjonene på 2 mL ble fortynnet til 15 mL med 1 % (v/v) HNO<sub>3</sub> før analyse med ICP-MS.

## 2.5. Kapasitetstest

For å teste kapasiteten til oppkonsentreringskolonnen ved analyse av saltvannsprøver ble det laget syntetisk sjøvann med kjent mengde salter og kjent mengde spormetaller. Det syntetiske sjøvannet ble laget ved å tilsette 16,024 g NaCl, 1,096 g CaCl<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O og 6,777 g MgCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O i deionisert vann, og så fortynne til 600 mL. For å sikre at det ikke var spormetaller i det syntetiske sjøvannet ble det rensed med seaFAST™ rensokolonne.

En aliquot på 2000 µL kalibreringsstandard (QCP-QCS-3) og 5000 µL 65 % (w/v) HNO<sub>3</sub> (Suprapur®) ble så fortynnet til 500 mL med det rensede, syntetiske sjøvannet. Ett uttak på 400 mL av denne løsningen ble blandet med 100 mL 2M ammoniumacetat buffer.

Et uttak på 50 mL av blandingen av buffer og løsningen ovenfor ble overført til sentrifugerør (50 ml PP, VWR International) og tilsatt varierende mengde ammoniumhydroksid og eddiksyre for å oppnå fem ulike pH-trinn. Tilsats av syre/base og målt pH i de ulike uttakene er vist i Tabell 11. Tilsetting av ulike mengder syre og base førte til at konsentrasjonen av metaller som i utgangspunktet var 40 µg/L ble noe varierende i de ulike uttakene. Dette ble regnet ut for hvert uttak og tatt med i beregning av resultatene. pH er målt og har en absolutt måleusikkerhet på ± 0,030.

**Tabell 11:** Tillaging av løsninger med syntetisk sjøvann og varierende pH

Volum løsning (mL)	Tilsats (µL)		pH
	NH <sub>4</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOH	
50	0	0	4,61
45	350	0	4,75
45	550	0	4,90
45	0	1420	3,94
45	0	6350	3,27

De fem uttakene med syntetisk sjøvann og varierende pH ble deretter oppkonsentrert og analysert som for løsningene med varierende pH i kapittel 2.4.

## 2.6. Validering

### Linearitet

For å kontrollere at analysemetoden var lineær over et tilstrekkelig stort måleområde ble det utført en visuell sjekk av prøveblanker og ”spikede” prøver med økende konsentrasjoner (Eurachem, 1998). Uteliggertester ble også utført på disse prøvene. Dette ble ansett som tilfredsstillende linearitetssjekk for denne oppgaven (Kvalvåg, 2012b).

### Deteksjons- og kvantifiseringsgrenser

Deteksjonsgrense (limit of detection, LOD) og kvantifiseringsgrense (limit of quantification, LOQ) ble beregnet ut ifra analyser av totalt 10 blanke prøver (Olsen, 2012). De blanke prøvene bestod av sjøvann fra 80 meters dyp fra Mekjarvik som var renset med renskolonnen og deretter blandet med 2M ammoniumacetat buffer (20 mL renset sjøvann, 5 mL buffer). 18 mL prøve (4 mL/min i 4,5 min) ble så pumpet gjennom oppkonsentreringskolonnen, 4-5 mL 2M ammoniumacetatbuffer ble pumpet gjennom for å skylle ut salter fra kolonne og slanger, og metallene i kolonnen ble deretter eluert ut med 8 mL (4 mL i 2 min) 1,25 M HNO<sub>3</sub>. Eluatet ble analysert med ICP-MS (EPA, 1997).

Metodens deteksjons- og kvantifiseringsgrense ble regnet ut som vist i likningene nedenfor:

$$\text{IV} \quad \text{LOD} = 3 * \text{SD}$$

$$\text{V} \quad \text{LOQ} = 10 * \text{SD}$$

Hvor SD er standardavvik av konsentrasjon (µg/L) av målinger av de 10 prøveblankene beskrevet over.



## Nøyaktighet

Metodens nøyaktighet ble undersøkt ved å utføre et gjenfinningsforsøk og ved å gjennomføre en sammenlignende laboratorieprøving (SLP).

### 1) Sammenlignende laboratorieprøving:

Det ble sendt tre prøver av sjøvann, dyp og sjøvann, havn til fire andre laboratorier i tillegg til IWL for sammenligning.

### 2) Gjenfinningsforsøk:

Sjøvann ble ”spiket” med flytende singelelement standarder av Cd, Cr, Cu, Ni, Pb og Zn. ”Spikingen” ble gjort for å sjekke om analytt gikk tapt underveis, enten omdannet til utilgjengelig form eller flyktig stoff.

Det ble laget tre ulike ”spikede” prøver som inneholdt 2, 4 og 8 ganger konsentrasjonen av metaller i sjøvannet. Siden det er ulik konsentrasjon av de ulike grunnstoffene i sjøvann, ble det laget en ”spike” løsning som inneholdt ulik konsentrasjon grunnstoffer.

De tre prøvene inneholdt henholdsvis 0,125, 0,25 og 0,5 ml av den ”spikede” løsningen, i tillegg til 5 mL 2M ammoniumacetat buffer, og ble fortynnet opp til 25 mL med sjøvann. 18 mL (4 mL/min i 4,5 min) av denne løsningen ble pumpet gjennom oppkonsentreringskolonnen. Etterpå ble 4-5 mL 2M ammoniumacetatbuffer pumpet gjennom for å skylle ut salter fra kolonne og slanger. Metallene i kolonnen ble deretter eluert ut med 8 mL (4 mL/min i 2 min) 1,25M HNO<sub>3</sub>. Eluatet ble analysert med ICP-MS (EPA, 1997). Målingene ble utført over 5 dager med 2 målinger per dag, totalt 30 prøver (Kvalvåg, 2012a).

Gjenfinningen ble beregnet ved bruk av Likning VI:

$$\text{VI} \quad \text{Gjenfinning (\%)} = (\text{CM} / \text{Cspike}) * 100$$

hvor CM er målt konsentrasjon i eluat, og Cspike er teoretisk konsentrasjon i ”spiket” løsning

## Presisjon

Repeterbarhet ble beregnet ut fra analysen av 3 nivåer av ”spikede” prøver (se Vedlegg C for rådata). Noen prøveparalleller ble utelatt på grunnlag av Grubbs test for uteliggere (Vedlegg B).

Repeterbarheten ble beregnet som relativt standard avvik (RSD) ved bruk av Likning VII:

$$\text{VII} \quad \text{RSD (\%)} = (\text{SD} / \text{Gjennomsnitt}) * 100 \%$$

hvor SD er standardavviket av målingene.

### Spesifisitet

Magnesium var en mistenkt interferent, så det ble derfor laget løsninger med varierende innhold av Mg i aktuell prøvematriks. Det ble laget interferensløsning som inneholdt økende konsentrasjoner av Mg, på henholdsvis 0, 500, 1000 og 2000 mg/L. Magnesium ble veid inn og fortynnet til 50 mL med NaCl løsning.

Et uttak på 0,5 mL stamløsning (StamQC01) ble fortynnet til 20 mL med løsningene med NaCl og varierende Mg konsentrasjoner, og tilsatt 5 mL ammoniumacetat buffer. Dette ble gjort for å ligne mest mulig på prøvematriks (Olsen, 2012). Samme prosedyre som for sjøvannprøvene ble gjennomført for prøvene med varierende Mg konsentrasjon:

18 mL løsning (4 mL/min i 4,5 min) ble pumpet gjennom oppkonsentreringskolonnen. Etterpå ble 4-5 mL 2M ammoniumacetatbuffer pumpet gjennom for å skylle ut salter fra kolonne og slanger.

Metallene i kolonnen ble deretter eluert ut med 8 mL (4 mL/min i 2 min) 1,25M HNO<sub>3</sub>. Eluatet ble analysert med ICP-MS (EPA, 1997).

### Robusthet

IDA- og ED3A-resin, som ble brukt i denne oppgaven, består av anioner av svake syrer (-COO<sup>-</sup>) og har derfor markert preferanse for H<sup>+</sup>-ioner. Det er derfor nødvendig med høy pH for at IDA og ED3A skal ioniseres og dermed kunne danne kompleks med metallioner (Helfferich, 1962). I forkant av analysene av spormetaller i sjøvann ble det utført et forsøk for å finne kolonnenes optimale pH (se kapittel 2.4) (Kvalvåg, 2012b).

## **3. Resultater og diskusjon**

De ulike valideringsparametre, linearitet, deteksjons- og kvantifiseringsgrenser, nøyaktighet, presisjon, spesifisitet og robusthet, er beskrevet i kapittel 2. Resultatene fra valideringsanalysene er presentert i kapittel 3.1 – 3.5. En usikkerhetsvurdering for metoden er i kapittel 3.6. I kapittel 3.7 er det en sammenlikning av metoden som IWL bruker til analyser av metaller i sjøvann med ICP-MS med 1:10 fortynning, og metoden for fjerning av salter med oppkonsentrering og direkte analysering av spormetaller med ICP-MS.

### 3.1. Deteksjons- og kvantifiseringsgrenser

Tabell 12 viser de oppnådde verdiene på LOD og LOQ. Verdiene er beregnet ut fra analyse av 10 prøveblanker som ble analysert etter hverandre i en serie (Olsen, 2012). Rådata finnes i Vedlegg C. Uteliggere har blitt fjernet i henhold til Grubbs test for uteliggere (Grubbs, 1969).

**Tabell 12:** Oppnådd deteksjonsgrense (LOD) og kvantifiseringsgrense (LOQ) etter analyse av 10 prøveblanker. IWL LOQ er IWL sine LOQ verdier som gjelder for analyser av saltholdige prøver med ICP-MS (Kvalvåg, 2012a)

Analytt	SD (µg/L)	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	IWL LOQ (µg/L)
<b>Cd</b>	0,0015	0,005	0,015	0,15
<b>Cr</b>	0,024	0,072	0,24	0,40
<b>Cu</b>	0,065	0,20	0,65	0,50
<b>Ni</b>	0,32	1,0	3,2	1,50
<b>Pb</b>	0,033	0,098	0,33	0,20
<b>Zn</b>	3,9	12	39	4,00

Siden prøvene (eluatet) ble analysert direkte på ICP-MS var det ønskelig å oppnå kvantifiseringsgrenser tilsvarende oppkonsentreringen av prøve. Det ble pumpet 18 ml prøve (4 mL/min i 4,5 min) gjennom kolonnen, og etter en skylling med 2M ammoniumacetat buffer ble kolonnen eluert med 8 ml (4 mL/min i 2 min) 1,25 M HNO<sub>3</sub> (EPA, 1997). Prøven som ble sendt gjennom kolonnen var en 1:5 blanding (pumpehastighet 1,0 mL/min buffer og 4,0 mL/min sjøvann) av 2M ammoniumacetat buffer og sjøvann, slik at oppkonsentreringsfaktoren ble følgende:

$$\text{VIII Oppkonsentreringsfaktor} = 8 \text{ mL} / (4/5 * 18 \text{ mL}) = 0,56$$

Det vil si at ønskede kvantifiseringsgrenser (LOQ i Tabell 12) var IWL LOQ (Tabell 12) ganget med oppkonsentreringsfaktor og delt på 10 på grunn av direkte analysering uten 1:10 fortykning.

Fire av de oppnådde kvantifiseringsgrensene for denne oppgaven var høyere enn IWL sine kvantifiseringsgrenser for analyser av metaller i sjlvann med ICP-MS. Oppnådd LOQ for Cd og Cr var lavere enn IWL LOQ, men de var ikke så lave som ønsket med hensyn på oppkonsentreringsfaktor og direkte kjøring av prøver.

LOQ til Ni og Zn ble henholdsvis ca. 2 og 10 ganger høyere enn IWL LOQ. Høye verdier av Zn var gjennomgående i resultatene fra analyser gjort ved IWL i forbindelse med denne oppgaven. Høye verdier av Ni ble derimot ikke observert i alle analyser. Beregnet LOQ for denne metoden for Cu og Pb var noe høyere enn IWL LOQ.

På grunn av høye konsentrasjoner av Zn i de blanke prøvene (se Vedlegg C) ble det gjort en analyse av uvaskede og syrevaskede PP rør og uvaskede Sarstedt rør. Alle rørene inneholdt deionisert vann fra IWL, og ble analysert ved IPM ved UMB. Dette ble gjort for å teste ut om forurensningen av Zn kom

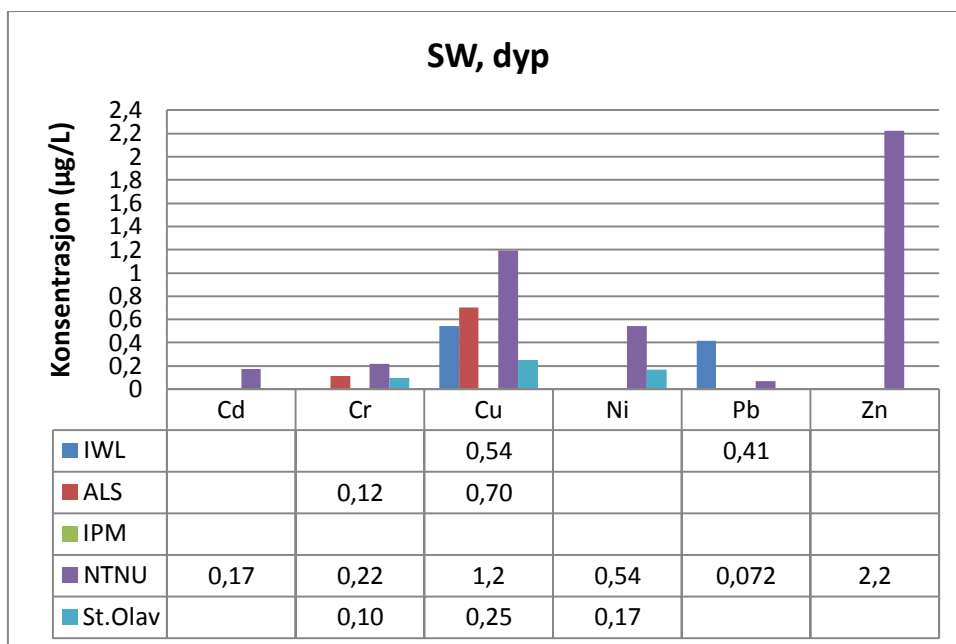
fra rør, syre eller vann som ble brukt ved IWL. Sammenligning av disse rørene viste varierende resultater (se Vedlegg D). Totalt sett var det lavere standardavvik for PP rørene (uvaskede og syrevaskede) enn Sarstedt rørene. Standardavvik for Cd og Zn var lavest for analysene av Sarstedt rør. For Cr og Ni var standardavviket lavest i uvaskede PP rør, mens for Pb og Cu var standardavviket lavest i de syrevaskede PP rørene.

Ut ifra verdiene i klassifiseringssystemet utarbeidet av NIVA og NGI på oppdrag fra SFT for vurdering av miljøtilstand og utvikling i ulike vannforekomster (Tabell 4) er kvantifiseringsgrensene for denne metoden (LOQ i Tabell 12) ikke innenfor verdiene i klasse II. I følge klassifiseringssystemet kan metallkonsentrasjonene i klasse III føre til kroniske effekter ved langtidseksponering. Klasse II medfører i følge rapporten fra SFT ingen toksiske effekter. Oppnådd LOQ i denne metoden for Cd, Cu, og Pb er tilstrekkelig lav for å måle nedre grense i klasse III, men ikke for Cr, Ni eller Zn. For at det produserte vannet skal kunne slippes ut i havet burde metallkonsentrasjonene være innenfor intervallet i klasse II for å ikke gi noen toksisk effekt på det marine miljøet. En kvantifiseringsmetode for spormetaller i produsert vann burde dermed kunne kvantifisere metaller av så lave konsentrasjoner. IWLs allerede eksisterende metode for analysering av metaller i sjøvann med ICP-MS har tilstrekkelig lave kvantifiseringsgrenser (se Tabell 12) for samtlige metaller av interesse i denne oppgaven med unntak av Zn.

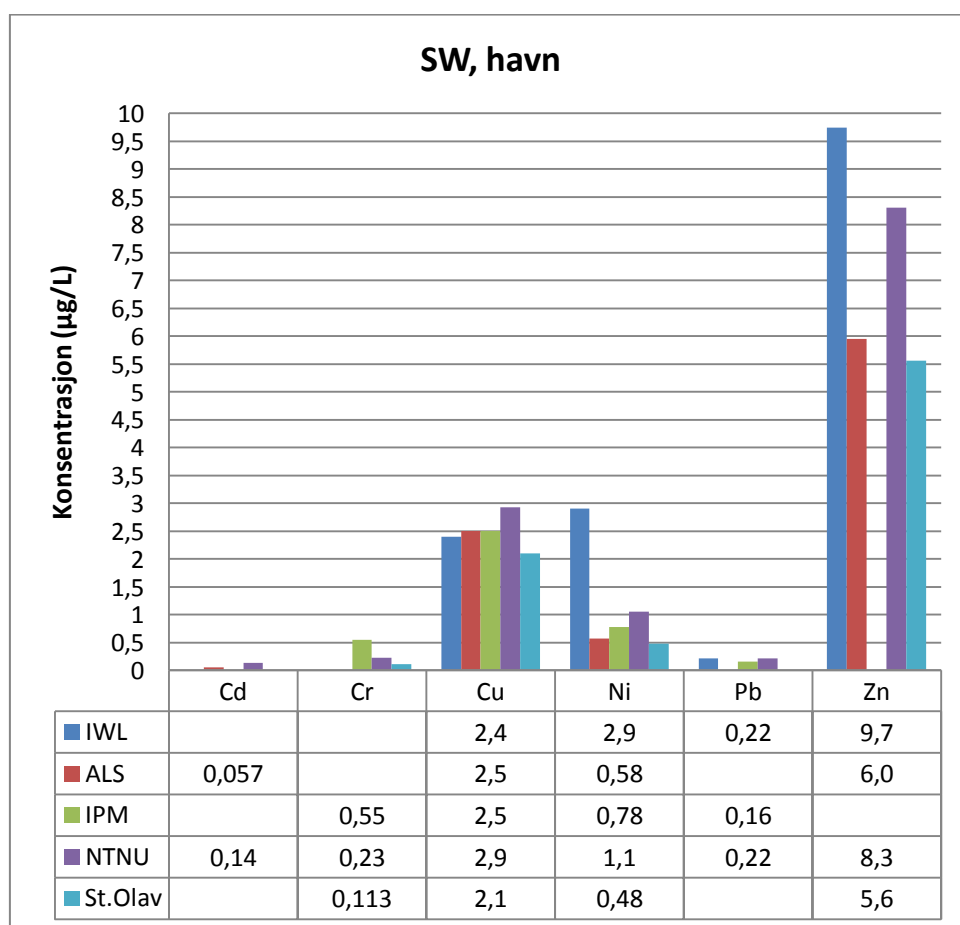
## **3.2. Nøyaktighet**

### 1) Sammenlignende laboratorieprøving (SLP):

Utenom Intertek West Lab, hvor denne oppgaven ble gjennomført, deltok følgende fire laboratorier i den sammenlignende laboratorieprøvingen (SLP); Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU), Institutt for kjemi, Trondheim, ALS Laboratory Group, Oslo, Institutt for plante- og miljøvitenskap (IPM) ved UMB, Ås, og Farmakologen ved St. Olavs Hospital, Trondheim. Tomme ruter betyr at målt verdi er under det gjeldende laboratoriets kvantifiseringsgrense. Samtlige sjøvannsprøver ble fortynnet 1:10 før analyse med ICP-MS, med unntak av prøvene som ble analysert ved IPM. Disse prøvene ble analysert direkte med gassfortynning (Hight matrix introduction system, HMI).



**Figur 8:** Resultater fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik (SW, dyp) fra sammenlignende laboratorieprøving. IWL er laboratoriet hvor denne oppgaven ble utført. Tomme ruter betyr at målt verdi er under det gjeldende laboratoriets kvantifiseringsgrense.



**Figur 9:** Resultater fra analysering av sjøvann fra Tananger havn (SW, havn) fra sammenlignende laboratorieprøving. IWL er laboratoriet hvor denne oppgaven ble utført. Tomme ruter betyr at målt verdi er under det gjeldende laboratoriets kvantifiseringsgrense.

Resultatene fra analysen av de to prøvene i den sammenlignende laboratorieprøvingen på de fem ulike laboratoriene viste god overensstemmelse for noen grunnstoffer, men dårlig for andre. Resultatene var begrenset av laboratorienes kvantifiseringsgrenser. I Vedlegg H er det rådata fra den sammenlignende laboratorieprøvingen. De enkelte laboratorienes kvantifiseringsgrenser er oppgitt der målte verdier er mindre enn kvantifiseringsgrensene.

Sjøvannsprøvene fra 80 m dyp i Mekjarvik inneholdt veldig lave konsentrasjoner av metallene av interesse. Dermed var det vanskelig å sammenligne resultatene fra de ulike laboratoriene som deltok i den sammenlignende laboratorieprøvingen. Det var bare ett laboratorium som greide å kvantifisere Zn og Cd.

Ved IWL ble LOQ for instrumentet beregnet fra analyser av 10 repetisjoner av blanke prøver. Dette gir en lav LOQ fordi disse prøvene ikke inneholder matriks. Ved validering av metoder ved IWL blir absolutt måleusikkerhet (abs U) tatt i betraktning ved beregning. Abs U skal ikke være større enn  $3 \cdot \text{LOQ}$ . I de fleste tilfeller trengs det høyere usikkerhet for å dekke inn prøver med analytt av lav konsentrasjon når det er reelle prøver med varierende matriks. Da økes LOQ for at den skal være innenfor  $\text{abs U} / 3$ .

NTNU brukte en kvantifiseringsgrense som de kaller instrumental detectionlimit -25 % (IDL-25 %). Denne verdien tilsvarer en konsentrasjon som gir et relativt standard avvik (RSD) på 25 % ( $n=3$  skanninger) og med "baseline correction" som korrigerer for bakgrunnssignal. Prøver med en kompleks matriks eller høye konsentrasjoner vil gi et høyt bakgrunnssignal og føre til en høy IDL 25 %.

Farmakologen ved St. Olavs hospital brukte kvantifiseringsgrenser som var definert som 10 ganger kvantifiseringsgrensene til syntetisk blank (konserverte ionefritt vann) som er analysert direkte uten fortykning.

Å bruke kvantifiseringsgrenser som er beregnet fra blanke prøver uten saltinnhold kan være å underestimere fordi sjøvannsprøver som er fortynnet ti ganger fortsatt inneholder mye salt.

LOQ for prøvene analysert ved IPM ble regnet ut fra de tre prøveparallelene av hver sjøvannstype fordi IPM ikke hadde en validert metode for analyse av sjøvannsprøver. Problemet med en slik beregning av LOQ er at det kan være interferenser som gir en for høy estimert verdi for analytten av interesse (samtidig analyse av Sertifisert referansemateriale (SRM) av sjøvann ble ikke utført). Denne systematiske feilen vil være tilnærmet lik i alle prøvene. Dette kunne ha vært testet med syntetisk sjøvann uten analyttene tilstede, men er vanskelig da alle kjemikalier inneholder spor av andre grunnstoffer (Gjengedal, 2012). LOQ for sjøvannsprøve fra IPM ble stort sett høyere enn LOQ som ble oppgitt fra de andre laboratoriene. Høye LOQer fra IPM skyldes at det i noen tilfeller var stor

spredning i målingene, og at det var få målinger å bestemme LOQ fra. Dette førte til at resultatene fra analysering av sjøvann, dyp ikke kunne oppgis da de var under den utregnede LOQ for disse prøvene.

Det ble ikke oppgitt hvordan ALS har beregnet sine kvantifiseringsgrenser.

På grunn av høy konsentrasjon av Mo (se rådata i Vedlegg F), som kan gi interferens på  $^{114}\text{Cd}$ , valgte IPM å reagere  $\text{MoO}^+$  til  $\text{MoO}^{2+}$  med oksyngengass. Dobbeltiladete ioner registreres på halve massen, slik at denne interferensen på  $^{114}\text{Cd}$  dermed elimineres. High resolution ICP-MS klarer ikke å eliminere denne interferensen (Jensen, 2012b). Dette kan være forklaringen på hvorfor ALS og NTNU har rapportert høyere Cd verdier enn IPM, da begge disse benyttet høyoppløselig ICP-MS. For IWL og Farmakologen ved St.Olavs hospital var de målte Cd konsentrasjonene lavere enn laboratoriets kvantifiseringsgrenser. Analysene av sjøvannsprøven fra Tananger havn (Figur 9) viste god overensstemmelse for Pb, Zn og Cu. For sjøvannsprøven fra 80 m dyp i Mekjarvik (Figur 8) var det dårlig overensstemmelse i SLPen. Dette kan skyldes at det i denne prøven var så lave konsentrasjoner av metaller at det var vanskelig å kvantifisere.

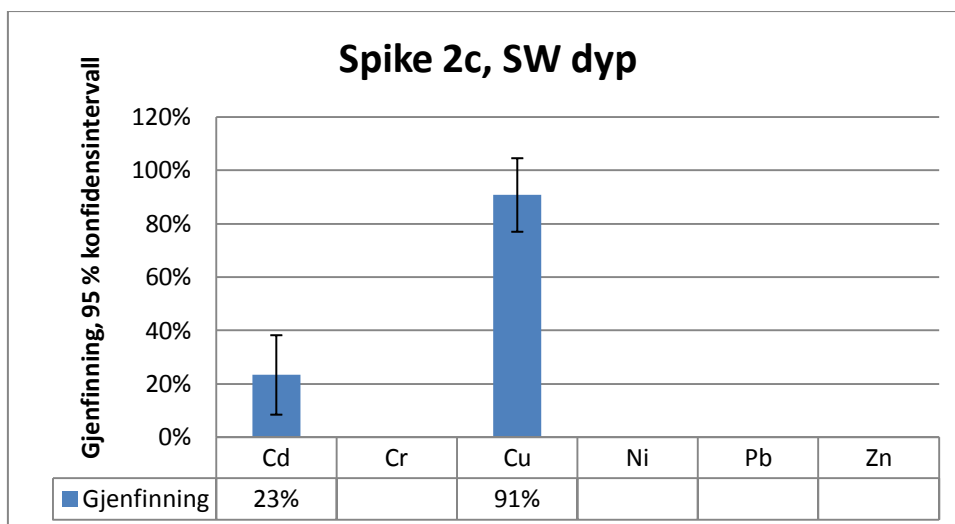
Farmakologen hadde et generelt problem med høyt bakgrunnsnivå av Pb og Zn, noe som gjorde det vanskelig å analysere på de aktuelle nivåene. Dette laboratoriet hadde også de laveste verdiene på samtlige grunnstoffer, noe som kan skyldes høyt bakgrunnssignal.

Den siste prøven fra IPM ble ”spiket” med 20  $\mu\text{g/L}$  standardløsning. Gjenfinningen (spike recovery) er vist i Vedlegg F. En gjenfinning mellom 90 og 110 % anses som tilfredsstillende (Gjengedal, 2012). Med unntak av Zn (89 %), var gjenfinningen tilfredsstillende for samtlige grunnstoffer som var av interesse for denne oppgaven.

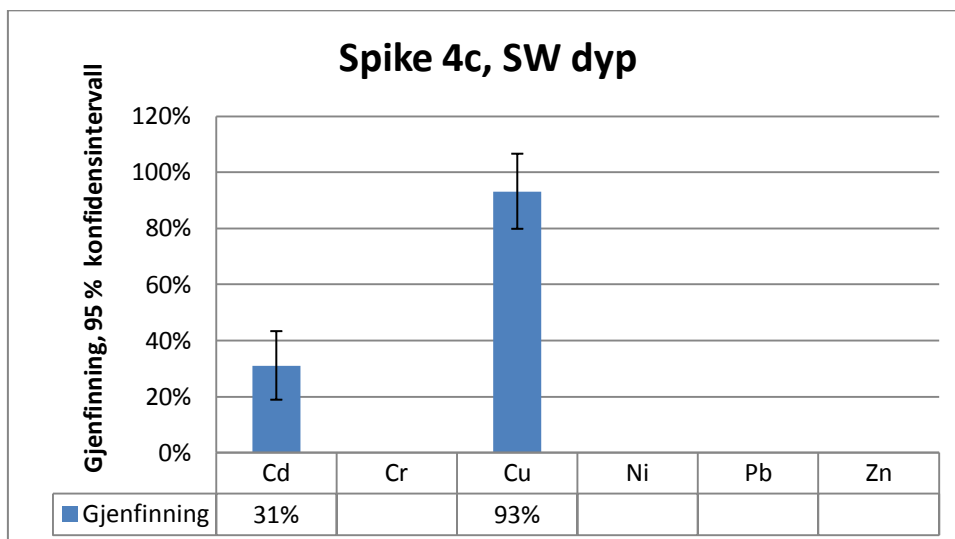
Det ble regnet et gjennomsnitt av resultatene fra SLPen som ble brukt som estimat for sann verdi i gjenfinningstesten. Uteliggere ble fjernet i henhold til Grubbs test for uteliggere (Grubbs, 1969).

## 2) Gjenfinning:

Figurene nedenfor viser gjenfinning med 95 % konfidensintervall fra analysering av tre nivåer med ”spikede” sjøvannsprøver fra Tananger havn og 80 m dyp i Mekjarvik. Resultatene er basert på sammenligning av middelverdien fra analysering av 10 prøveparalleller over 5 dager (2 paralleller per dag) og gjennomsnittet av målingene fra SLPen pluss tilsatt konsentrasjon av ”spike”. Tomme ruter i figurene nedenfor betyr at målt verdi er lavere enn beregnet LOQ for metoden (LOQ i Tabell 12).

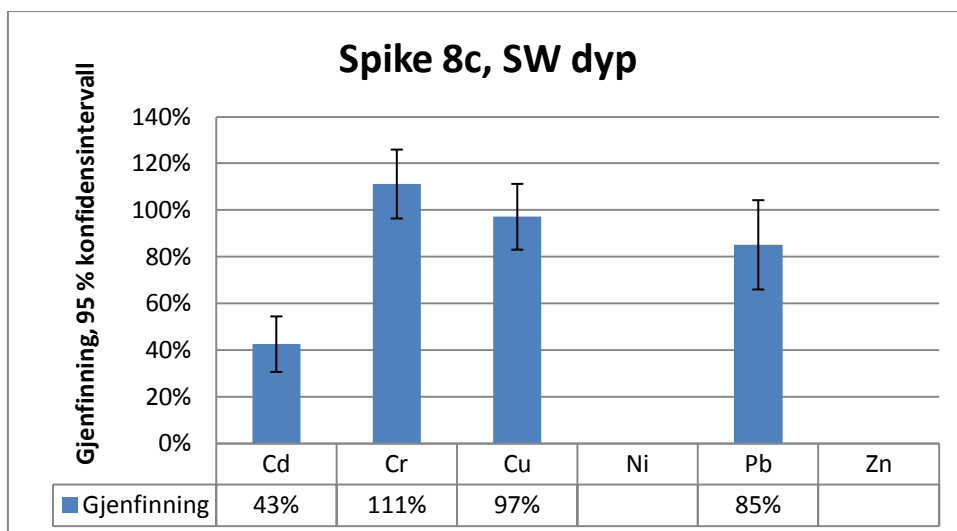


**Figur 10:** Gjenfinning fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik tilsatt spikeløsning med 2\*gjennomsnittelig konsentrasjon (2c) av metaller i sjøvannet. Resultatene er basert på middelverdien fra analysering av 10 prøveparalleller over 5 dager. Tomme ruter betyr at målt verdi er under den beregnede kvantifiseringsgrensen for denne metoden.

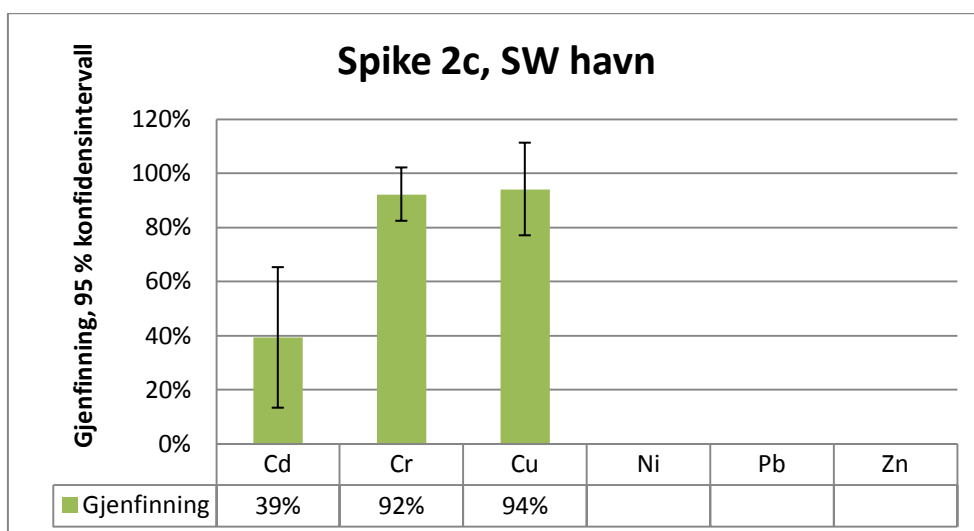


**Figur 11:** Gjenfinning fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik tilsatt spikeløsning med 4\*gjennomsnittelig konsentrasjon (4c) av metaller i sjøvannet. Resultatene er basert på middelverdien fra analysering av 10 prøveparalleller over 5 dager. Tomme ruter betyr at målt verdi er under den beregnede kvantifiseringsgrensen for denne metoden.

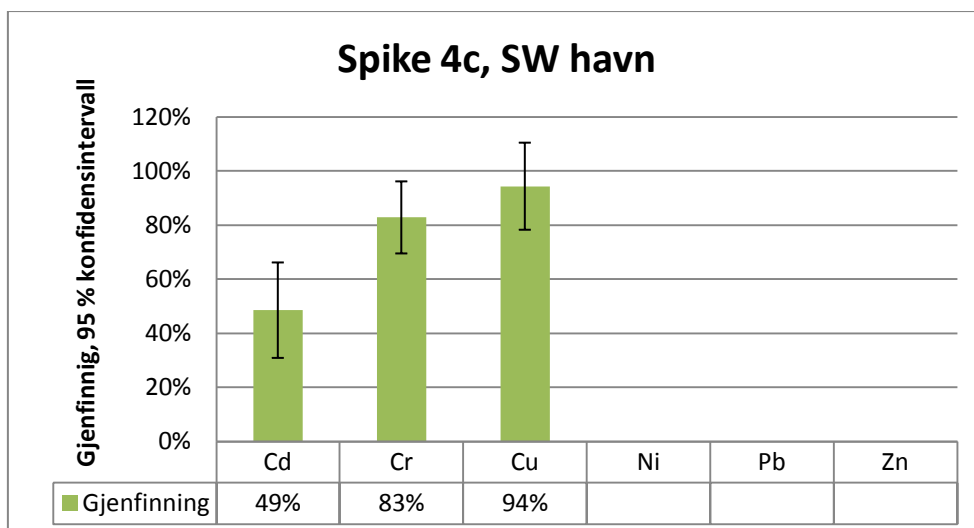




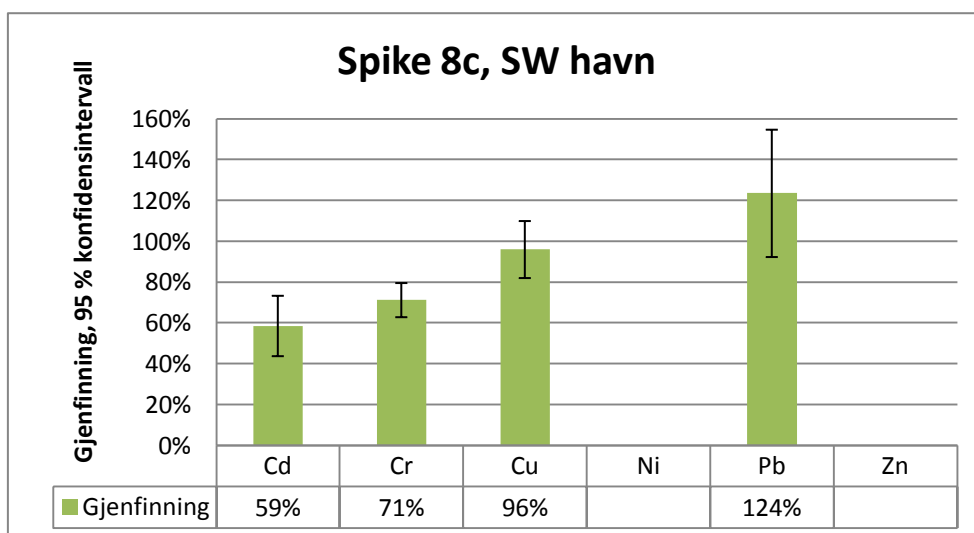
**Figur 12:** Gjenfinning fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik tilsatt spikeløsning med 8\*gjennomsnittelig konsentrasjon (8c) av metaller i sjøvannet. Resultatene er basert på middelverdien fra analysering av 10 prøveparalleller over 5 dager. Tomme ruter betyr at målt verdi er under den beregnede kvantifiseringsgrensen for denne metoden.



**Figur 13:** Gjenfinning fra analysering av sjøvann fra Tananger havn tilsatt spikeløsning med 2\*gjennomsnittelig konsentrasjon (2c) av metaller i sjøvannet. Resultatene er basert på middelverdien fra analysering av 10 prøveparalleller over 5 dager. Tomme ruter betyr at målt verdi er under den beregnede kvantifiseringsgrensen for denne metoden.



**Figur 14:** Gjenfinning fra analysing av sjøvann fra Tananger havn tilsatt spikeløsning med 4\*gjennomsnittelig konsentrasjon (4c) av metaller i sjøvannet. Resultatene er basert på middelveien fra analysing av 10 prøveparalleller over 5 dager. Tomme ruter betyr at målt verdi er under den beregnede kvantifiseringsgrensen for denne metoden.



**Figur 15:** Gjenfinning fra analysing av sjøvann fra Tananger havn tilsatt spikeløsning med 8\*gjennomsnittelig konsentrasjon (8c) av metaller i sjøvannet. Resultatene er basert på middelveien fra analysing av 10 prøveparalleller over 5 dager. Tomme ruter betyr at målt verdi er under den beregnede kvantifiseringsgrensen for denne metoden.

Resultatene fra gjenfinningstesten (Figur 10 til Figur 15) var varierende og stort sett ikke innefor intervallet som anses som tilfredsstillende. For Ni og Zn var samtlige målinger under metodens LOQ (LOQ i Tabell 12), og kunne dermed ikke kvantifiseres. Som tidligere nevnt var de beregnede kvantifiseringsgrensene for denne metoden spesielt høye for Ni og Zn. Dette kommer tydelig fram i gjenfinningstesten da disse metallene ikke kunne bli kvantifisert i noen av prøvene. En gjenfinning på 90 – 110 % anses som tilfredsstillende (Gjengedal, 2012).

Gjennfinning av Cd var mellom 23 og 59 % i alle prøvene. Dette viser at det ikke er god overensstemmelse mellom målte verdier og sanne verdier. De sanne verdiene er basert på gjennomsnittet av målingene fra SLPen pluss konsentrasjon i tilsatt “spike”. Konsentrasjonen av metallene i “spike” ble kontrollert ved å analysere “spike” løsning med Induktivt koblet plasma optisk emisjon spektrometri (ICP-OES). Denne analysen viste at tilsatt “spike” faktisk inneholdt den konsentrasjonen av metaller som beregnet ved tillaging av “spike”. De målte konsentrasjonene fra SLPen skulle i utgangspunktet være basert på gjennomsnittet av målinger gjort ved fem laboratorier (se kapittel 3.2).

På grunn av lave konsentrasjoner av metaller i naturlig sjøvann ble disse resultatene begrenset av det gjeldene laboratoriets kvantifiseringsgrenser. Disse kvantifiseringsgrensene var beregnet på ulike måter og var derfor av ulik størrelse (uteliggere ble fjernet før beregning av gjennomsnitt). Dette førte til at noen “gjennomsnittsverdier” som ble brukt som en del av sann verdi i gjennfinningstesten var basert på én verdi. Dette er en klar svakhet for resultatene i dette delkapittel og det neste. Det var bare ett laboratorium som greide å kvantifisere Cd i sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik, og to som greide det i sjøvann fra Tananger havn. Dette gjør at den “sanne” konsentrasjonen ikke er til å stole på fordi det ikke er flere verdier å beregne gjennomsnitt av.

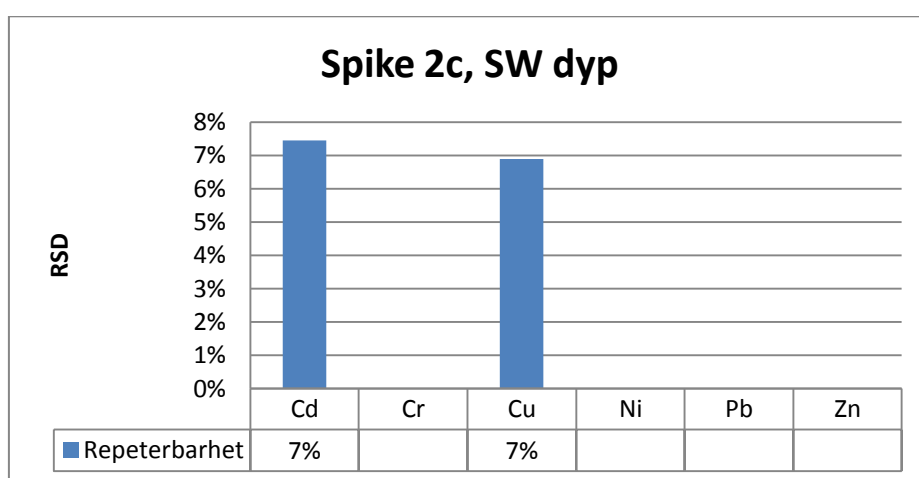
Kvantifisering av Cr var mulig i 4 av 6 prøver, og gjaldt de fire prøvene med høyest metall konsentrasjon. Gjennfinningen i de fire prøvene var 111, 92, 83 og 71 % med standardavvik på mellom 5 og 7 %. Selv om bare én av prøvene hadde tilfredsstillende gjennfinning (92 % gjennfinning i Spike 2c, Figur 13), var det overraskende god gjennfinning sammenlignet med resultatene fra testing av robusthet (Kapittel 3.5). Ved testing av robusthet viste resultatene at Cr bindes dårlig i seaFAST™ oppkonsentreringskolonnen sammenlignet med de andre metallene av interesse i denne oppgaven. I testen av robusthet var metallene av kjent og relativt høy konsentrasjon (ca. 40 µg/L), mens i gjennfinningstesten var konsentrasjonen av metaller betraktelig lavere og ukjent (se Figur 8 og 9). En høy metallkonsentrasjon kan føre til høy konkurranse i ionebytteren. Metaller som ikke har optimale bindingsegenskaper til ionebytteren vil bli diskriminert av metaller med mer optimale bindingsegenskaper.

For Cu var gjennfinningen tilfredsstillende i samtlige prøver. I den sammenlignende laboratorieprøvingen ble Cu kvantifisert i 9 av 10 tilfeller (fem laboratorier målte to sjøvannsprøver hver), og resultatene hadde god overensstemmelse, spesielt ved analysing av sjøvann fra Tananger havn (se Figur 8 og 9).

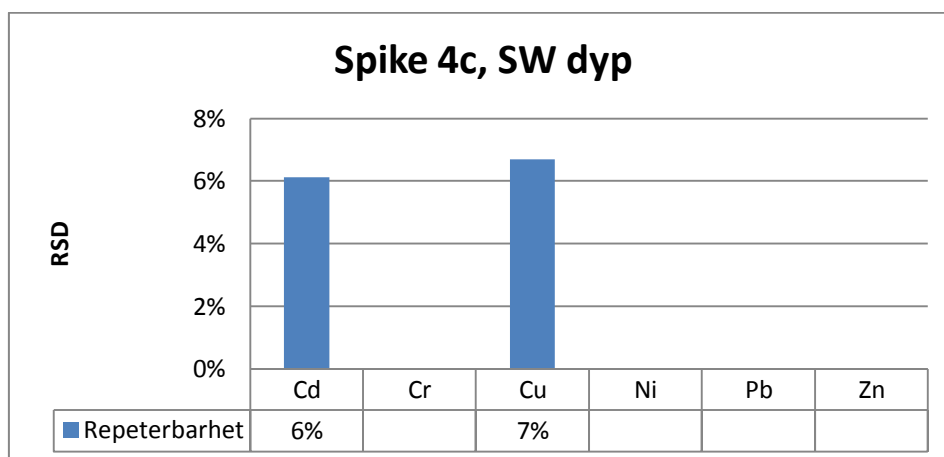
Pb kunne bare kvantifiseres i prøvene som hadde størst tilsatt av “spike”, men gjennfinningen var da 84 og 124 %, og faller da ikke innenfor intervallet som anses som tilfredsstillende.

### 3.3. Presisjon

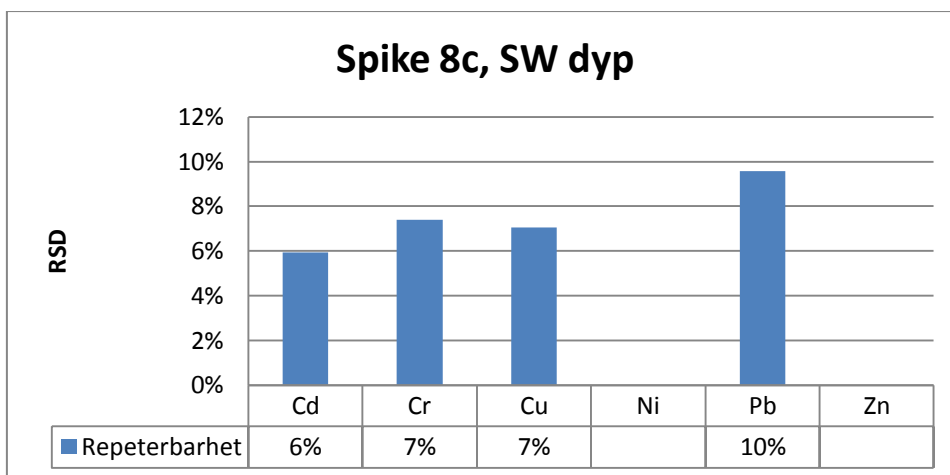
Figur 16 til Figur 21 viser relativt standard avvik (RSD) uttrykt i repeterbarhet fra analysering av tre nivåer ”spiket” sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik og fra Tananger havn. De tre nivåene er tilsatt henholdsvis 2 (Spike 2c), 4 (Spike 4c) og 8 (Spike 8c) ganger gjennomsnittelig målt konsentrasjon av metaller i sjøvann. På grunn av få resultater fra den sammenlignende laboratorieprøvingen ble det ikke regnet ut reproduserbarhet i denne oppgaven. Få resultater fra SLP skyldes lave nivåer av metaller i sjøvannsprøvene og begrensninger fra de individuelle laboratorienes kvantifiseringsgrenser. Tomme ruter i figurene nedenfor betyr at målt verdi er lavere enn beregnet LOQ for metoden (LOQ i Tabell 12).



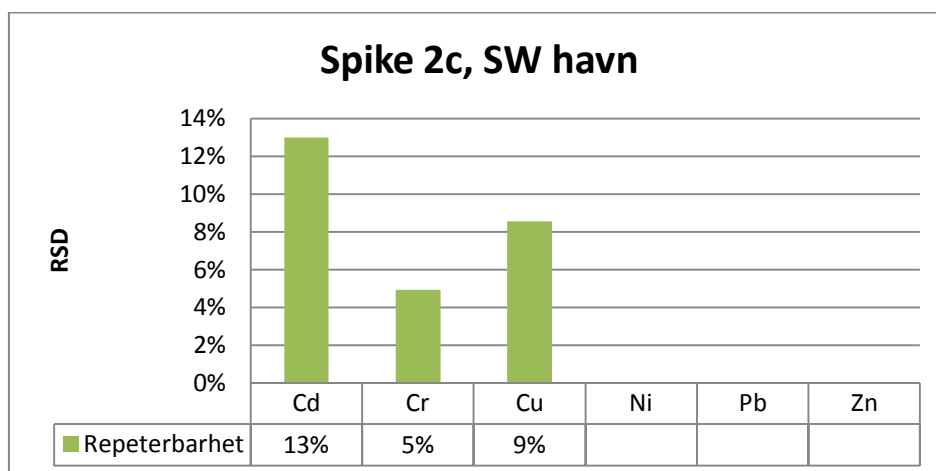
**Figur 16:** Metodens presisjon (RSD) uttrykt i repeterbarhet i fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik tilsatt 2\*gjennomsnittelig konsentrasjon (2c) av metaller i sjøvannet. Tomme ruter betyr at målt verdi er under metodens kvantifiseringsgrense.



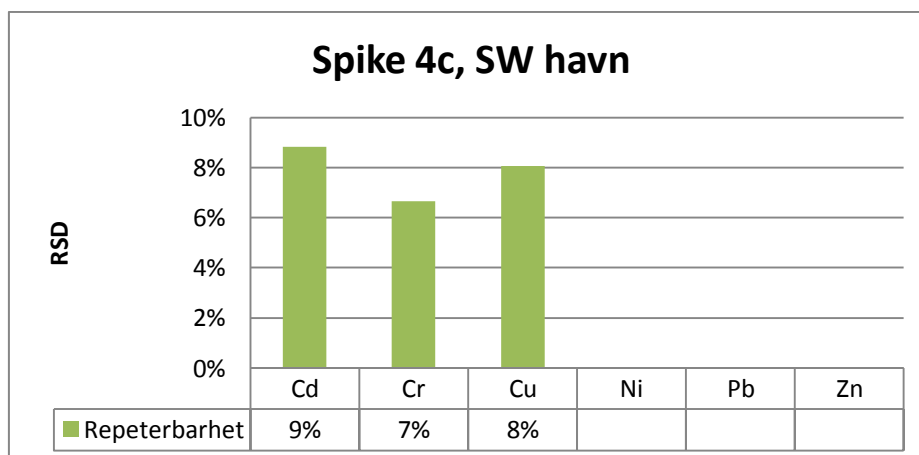
**Figur 17:** Metodens presisjon (RSD) uttrykt i repeterbarhet i fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik tilsatt 4\*gjennomsnittelig konsentrasjon (4c) av metaller i sjøvannet. Tomme ruter betyr at målt verdi er under metodens kvantifiseringsgrense.



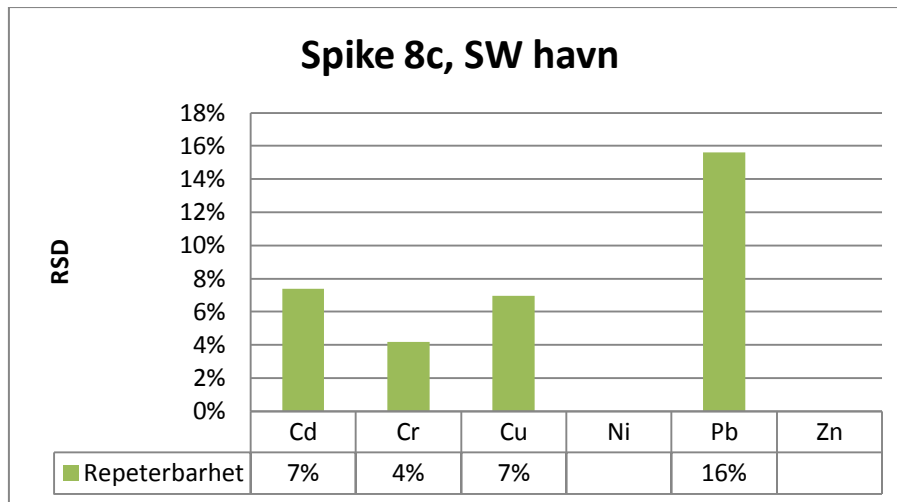
**Figur 18:** Metodens presisjon (RSD) uttrykt i repeterbarhet i fra analysering av sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik tilsatt 8\*gjennomsnittelig konsentrasjon (8c) av metaller i sjøvannet. Tomme ruter betyr at målt verdi er under metodens kvantifiseringsgrense.



**Figur 19:** Metodens presisjon (RSD) uttrykt i repeterbarhet i fra analysering av sjøvann fra Tananger havn tilsatt 2\*gjennomsnittelig konsentrasjon (2c) av metaller i sjøvannet. Tomme ruter betyr at målt verdi er under metodens kvantifiseringsgrense.



**Figur 20:** Metodens presisjon (RSD) uttrykt i repeterbarhet i fra analysering av sjøvann fra Tananger havn tilsatt 4\*gjennomsnittelig konsentrasjon (4c) av metaller i sjøvannet. Tomme ruter betyr at målt verdi er under metodens kvantifiseringsgrense.



**Figur 21:** Metodens presisjon (RSD) uttrykt i repeterbarhet i fra analysering av sjøvann fra Tananger havn tilsatt 8\*gjennomsnittelig konsentrasjon (8c) av metaller i sjøvannet. Tomme ruter betyr at målt verdi er under metodens kvantifiseringsgrense.

For Ni og Zn var samtlige målinger under metodens LOQ (LOQ i Tabell 12), og kunne dermed ikke kvantifiseres. Pb var bare kvantifiserbar i de to prøvene som hadde størst tilsatt av “spike”. På grunn av lav og høy gjenfinning av Pb i disse prøvene (se kapittel 3.2) ble repeterbarheten høy med 10 og 16 %. Cd ble kvantifisert i samtlige prøver, men på grunn av veldig lav gjenfinning ble repeterbarheten høy. Repeterbarheten til Cr var den gjennomsnittelig laveste av alle metallene med 4 – 7 %. Cu hadde en repeterbarhet på mellom 7 og 9 %.

Det ble sporadisk observert støv inne i slanger og kolonner i forbindelse med preparering av prøver og oppkonsentrering. Dette støvet samlet seg i flere tilfeller i overganger mellom slanger som var skjøtet sammen og medførte at slangene løsnet fra hverandre. I tillegg til støv ble det også observert geleignende masse i disse overgangene. Dette kan muligens være bunnfall fra ammoniumacetat bufferen. Det ble prøvd ulike metoder for å løse dette problemet, men problemet vedvarte gjennom hele eksperimentet. I flere tilfeller løsnet slangene fra hverandre uten tegn til gjentetting. Dette problemet skjedde hyppigere mot slutten av eksperimentene, noe som kan tyde på at slanger og/eller kolonner ble tette eller slitt ved hyppig bruk. Dersom kolonnene tettes igjen vil det dannes et mottrykk som kan føre til at pumpe slangene løsner fra hverandre. Når pumpe slangene løsnet medførte det ekstra mye manuell håndtering av pumpe slanger, samtidig som løsning som var inne i slangene delvis lakk ut. Dette problemet kan ha ført til kontaminering eller tap av analytt som vises som tilfeldige feil. Dette kan være en del av årsaken til dårlig repeterbarhet.

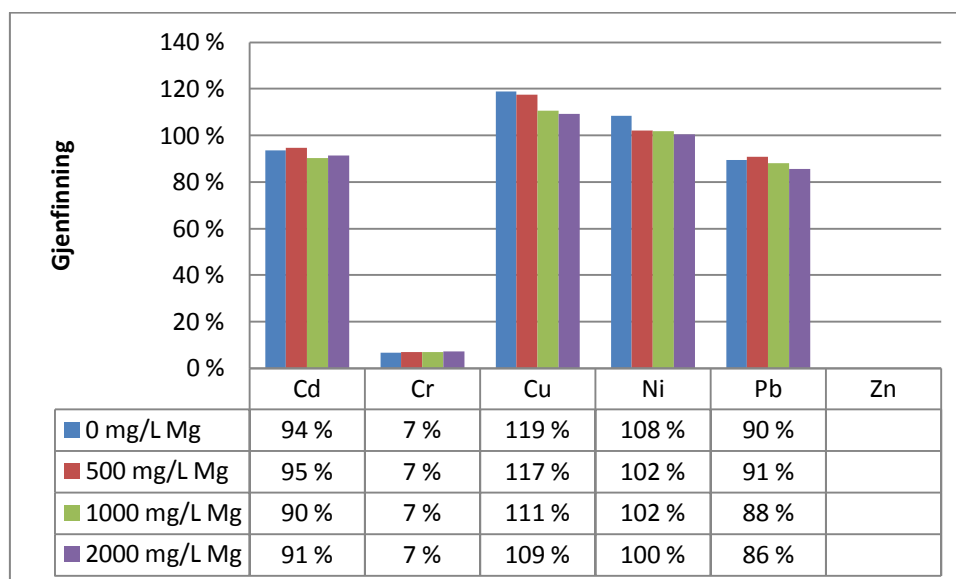
Nær LOQ blir RSD misvisende fordi det divideres på et lavt tall. Da kan det være nyttig å bruke absolutt eller relativ usikkerhet som er en konstant usikkerhet for hele eller deler av måleområdet. Absolutt usikkerhet er halvparten av variasjonsbredden. Relativ usikkerhet er absolutt usikkerhet i

prosent av gjennomsnittsmålingen. For svært lave konsentrasjoner som nærmer seg metodens LOQ kan det da brukes relativt måleusikkerhet, mens det ved høyere konsentrasjoner kan brukes absolutt måleusikkerhet.

### 3.4. Spesifisitet

Magnesium er ett av de fem grunnstoffene som er av høyest konsentrasjon i sjøvann (se Tabell 1). Dette metallet har en ladning på 2+ (se Tabell 2) slik som de fleste metallene av interesse i denne oppgaven, og vil derfor være en mulig konkurrent til analyttionene i ionebytteren (Olsen, 2012).

Figur 22 viser resultatene fra spesifisitetstest med sjøvannprøver med varierende Mg konsentrasjoner og kjent konsentrasjon av spormetaller. Sink er utelatt på grunn av svært negative verdier (se Vedlegg E).



**Figur 22:** Resultater fra spesifisitetstest med varierende Mg konsentrasjon

Spesifisitetstesten viser en liten nedgang i gjenfinningsprosenten ved økende Mg konsentrasjon. Dette viser at Mg muligens har en liten innvirkning på bindingen av andre metaller i ionebytteren. Den største endringen er 6 % nedgang i gjenfinning ved økning fra 500 mg/L til 1000 mg/L Mg.

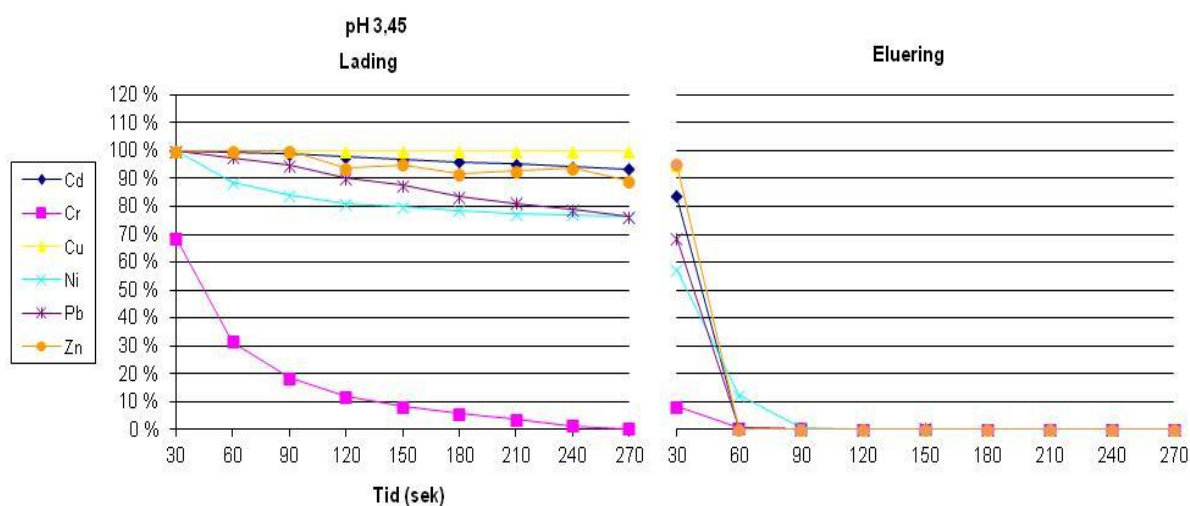
Gjenfinningen er innenfor 90-110 % for Cd og Ni ved samtlige Mg konsentrasjoner, men noe høy for Cu og noe lav for Pb. For Cr er gjenfinningen svært lav, men stabil i alle prøvene. Årsaken til denne lave konsentrasjonen av Cr blir diskutert i kapittel 3.5. I følge PerkinElmer® skal kjemien i seaFAST™ kolonnene gjøre at matriks ioner som Na, Cl, Mg og Ca passere gjennom kolonnene under optimale pH forhold (PerkinElmer, 2010).

### 3.5. Robusthet

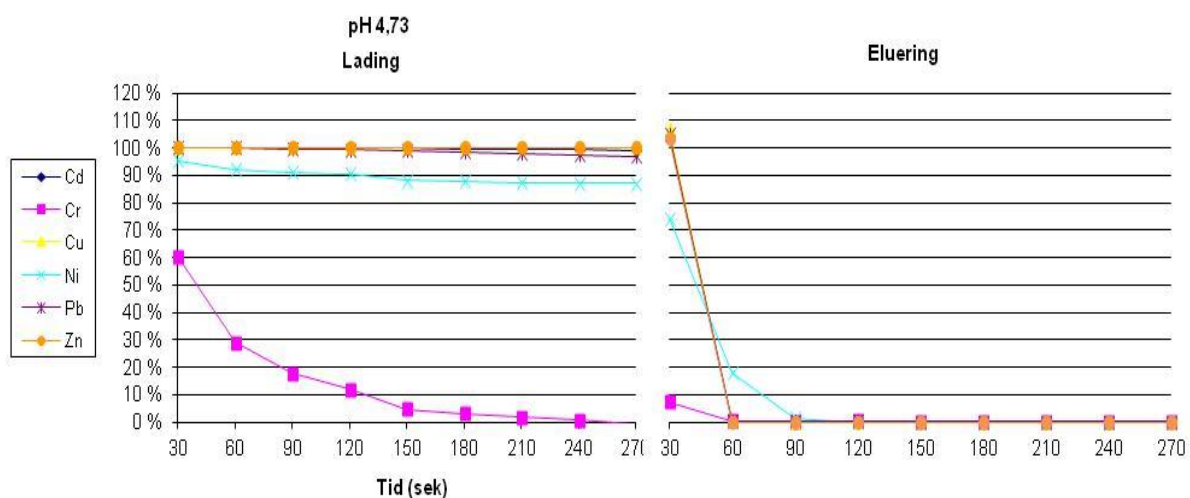
#### pH optimalisering

Figur 23, 24 og 25 viser resultatene fra testing av optimal pH for seaFAST™ kolonnene (for rådata, se Vedlegg A). Totalt ble det testet 8 ulike pH-trinn, men det er her kun tatt med ytterpunktene for å vise tydelige forskjeller på effekten av pH.

100 % lading betyr at ingen metaller kommer ut av kolonnen, det vil si at alle metallene som er sendt gjennom kolonnen er bundet i ionebytteren. Etter lading ble det pumpet 1,25 M HNO<sub>3</sub> kolonnen for å eluere ut metallene. 100 % eluering betyr at det måles hele mengden metaller som er sendt gjennom kolonnen. 0 % lading/eluering betyr at målt metallkonsentrasjon er under IWLs kvantifiseringsgrense (se Tabell 12) for måling av saltholdige prøver med ICP-MS.

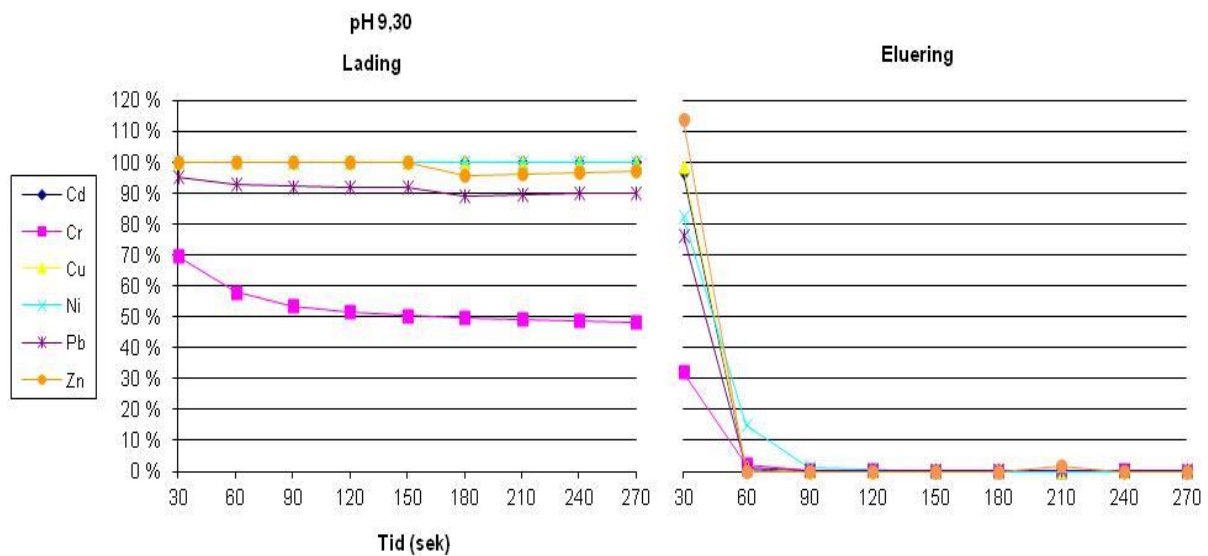


Figur 23: Resultat fra lading og eluering av sea FAST™ oppkonsentreringskolonne ved pH 3,45





**Figur 24:** Resultat fra lading og eluering av seaFAST™ oppkonsentreringskolonne ved pH 4,73



**Figur 25:** Resultat fra lading og eluering av seaFAST™ oppkonsentreringskolonne ved pH 9,30

Ved sammenligning av ladingen ved de 3 ulike pH trinnene (Figur 23, 24 og 25) er det tydelig at pH 4,73 er den mest optimale for at metallene skal bindes til ionebytteren. Ved denne pH bindes Cd, Cu, Pb og Zn veldig bra, men Ni og Cr bindes ikke like bra.

I surt miljø (pH 3,45, Figur 23) er det bare Cu som bindes godt i kolonnen. Ganske raskt etter at prøven settes på kolonnen skjer det en nedgang i ladingen av samtlige metaller med unntak av Cu. IDA- og ED3A-resin som ble brukt i denne oppgaven består av svake syrer ( $-\text{COO}^-$ ) og har markert preferanse for  $\text{H}^+$ -ioner. Ved så lav pH er det et overskudd av  $\text{H}^+$  i løsningen, slik at de positivt ladete metallionene må konkurrere med  $\text{H}^+$  i ionebytteren.

Ved pH 9,30 (Figur 25) bindes Ni, Cd og Cu godt, men Zn og Pb bindes dårligere enn ved pH 4,73 (Figur 24). Cr bindes noe bedre ved pH 9,30 enn ved de lavere pHene, men en gjennomsnittelig lading på ca. 50 % er allikevel ikke tilfredsstillende. Ved høy pH er det et overskudd av  $\text{OH}^-$  som kan konkurrere med ionebytteren om å binde metaller (Hemmingsen, 2012). Når metaller er bundet til  $\text{OH}^-$  vil de ikke lenger være tilgjengelige for binding til ionebytteren. ED3A og IDA inneholder svake basegrupper som vil miste et proton og danne uladet ved høy pH. Da vil metallene ikke bindes like bra i ionebytteren.

Årsaken til at Cr bindes dårlig i denne ionebytteren kan være at Cr er kompleksert i vannløsning (for eksempel som  $\text{HCrO}_4^-$ ), mens de andre ionene er på ioneform og vil være frie til å bindes i

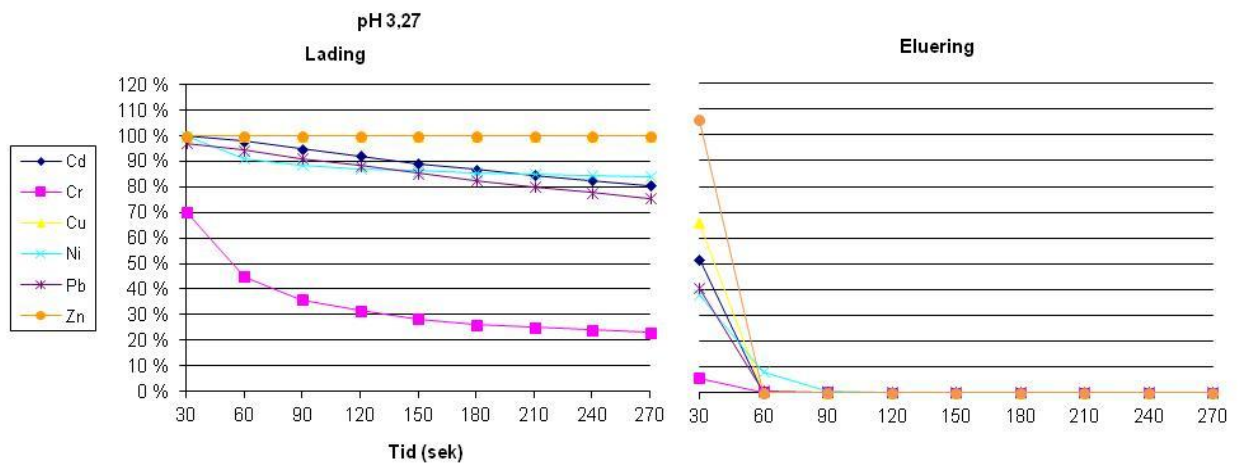
ionebytteren (se Tabell 2). Ved høy pH vil også de andre ionene danne komplekser blant annet med hydroksidioner.

Når det gjelder elueringen ved de ulike pH trinnene er det tydelig at alle metallene elueres ut av kolonnen i løpet av de første 120 sekunder. Fra første elueringstrinn av Zn i ved pH 4,73 og 9,30 er verdiene henholdsvis 103 og 114 %. Dette kan tyde på at det er noe kontaminering av Zn i disse prøvene. Det samme observeres for Cu ved pH 4,73.

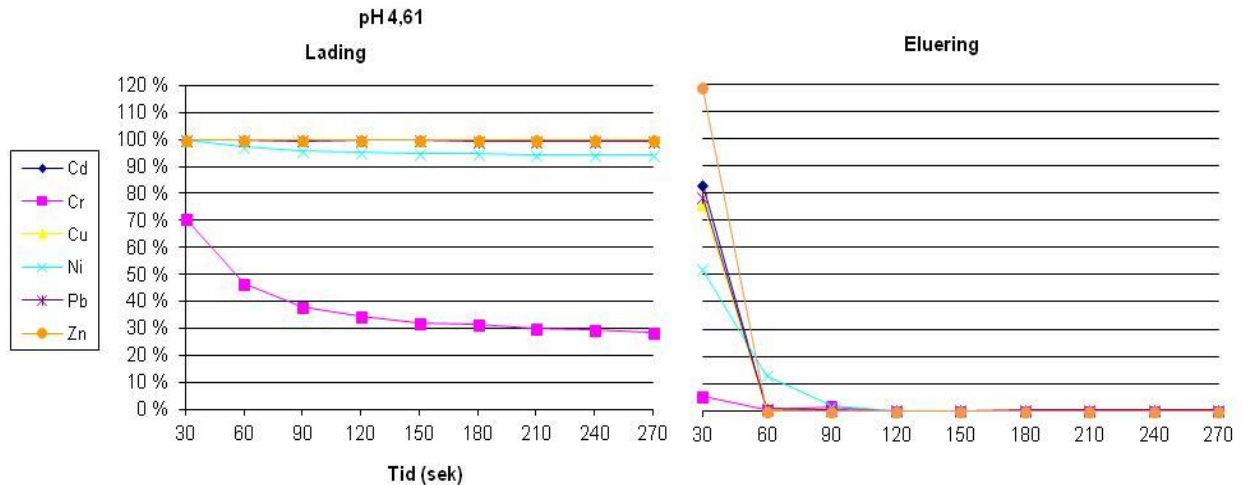
### Kapasitetstest

Salter i sjøvannsprøver kan skape problemer ved analyse med ICP-MS ved at saltene blir avsatt i og rundt konene i instrumentets ”interface” og i ioneoptikken. For å teste effekten til oppkonsentreringskolonnen ved analyse av saltvannsprøver ble det laget syntetisk sjøvann med kjent mengde salter og kjent mengde spormetaller.

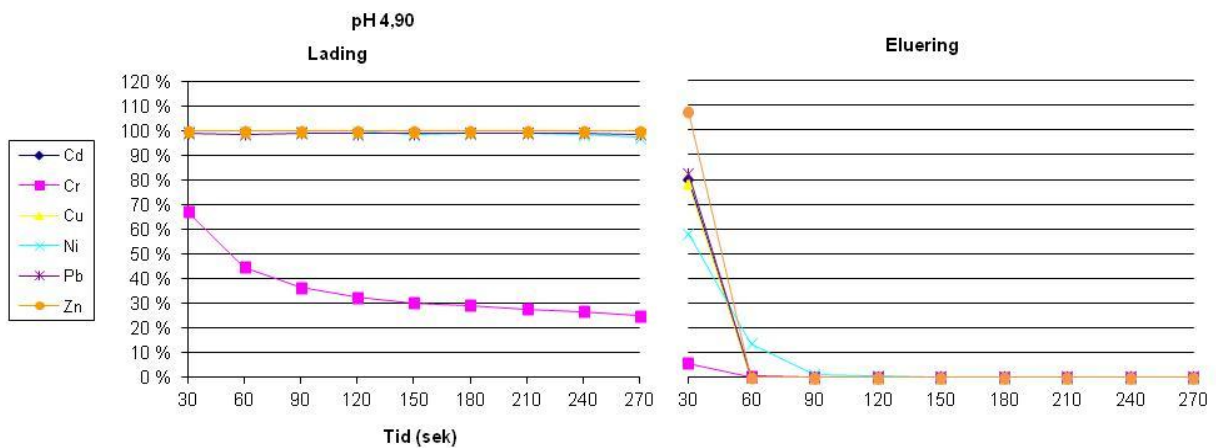
Figur 26, 27 og 28 viser resultatene fra testing av optimal pH i for seaFAST™ kolonnene (for rådata se Vedlegg A). Totalt ble det testet fem ulike pH-trinn, men det er her kun tatt med ytterpunktene for å vise tydelige forskjeller på effekten av pH i kolonnene. pH 4,61 (Figur 27) tilsvarer blanding av bufferen med pH 5,5 og sjøvann (pumpehastighet 4,0 mL/min sjøvann og 1,0 mL/min buffer), og er den anbefalte pH i følge EPA Metode 1640 (EPA, 1997).



**Figur 26:** Resultat fra lading og eluering av seaFAST™ oppkonsentreringskolonne ved pH 3,27



**Figur 27:** Resultat fra lading og eluering av seaFAST™ oppkonsentreringskolonne ved pH 4,61



**Figur 28:** Resultat fra lading og eluering av seaFAST™ oppkonsentreringskolonne ved pH 4,90

Ved pH 3,27 (Figur 26) bindes alle metallene dårlig i kolonnen med unntak av Zn. Dårlig binding skyldes at det er et overskudd av  $H^+$ -ioner til stede i surt miljø. Dette gjør at de positivt ladete metallionene må konkurrere med  $H^+$  om å bindes til ionebytteren.

For de mer nøytrale pH trinnene (Figur 27 og 28) er bindinger av metallionene bra, med unntak av Cr. Ved pH 4,61 er bindingen av Ni noe dårligere enn ved pH 4,90. Ved samtlige pH trinn observeres det at første elueringstrinn for Zn er noe høyt (106, 119 og 108 %), noe som tyder på kontaminering av Zn i prøvene.

I EPA metode 1640 som ble brukt i denne oppgaven var det anbefalt å blande 2M ammoniumacetat buffer som er pH 5,5 med sjøvann. Blandingsforholdet var anbefalt å være 1:5 (pumpehastighet 4,0

mL/min sjøvann og 1,0 mL/min buffer), noe som resulterer i en pH på omtrent 4,61 på prøven som pumpes gjennom kolonnen. På tross av at resultatene fra testing av optimal pH viste at pH 4,90 var noe bedre, ble det valgt å følge anbefalingene i EPA metoden.

### 3.6. Usikkerhetsvurdering

Metodens totale usikkerhet omfattet prøvepreparering, preparering av løsninger, renhet på prøvebeholdere, rensing og oppkonsentrering med seaFAST™ kolonner og analyse med NexION® 300D ICP-MS.

Størst usikkerhet var det i prøvepreparering og rensing og oppkonsentrering med seaFAST™ kolonnene. Siden sjøvannsprøvene som ble analysert inneholdt lave konsentrasjoner av metaller, var faren for utslag ved kontaminering stor. Kontaminering med Zn var et stort problem i denne oppgaven, noe som muligens skyldes utlekking av prøvebeholderne (15 og 50 mL PP sentrifugerør fra VWR International) som ble brukt ved IWL. En annen forklaring kan være at slanger og kolonner som ble brukt ved rensing og oppkonsentrering trakk til seg Zn over tid når de ikke var i bruk. Blanke prøver som ble analysert ved IWL viste en gradvis nedgang i Zn konsentrasjonen i en serie over tid (se Vedlegg C). Dette kan tyde på at det var Zn i slanger og kolonner som blir gradvis ble vasket ut mot slutten av serien (Olsen, 2012).

Sentrifugerørene fra VWR International kan komme fra ulike produsenter slik at kontaminering med Zn kan stamme fra en kontaminert "batch" med rør (Gjengedal, 2012). Analyser av dette ved IWL har ikke gitt resultater som kan bekrefte dette (Kvalvåg, 2012b). Det ble imidlertid gjort en analyse av fem syrevaskede PP-rør, fem uvaskede PP-rør og fem Sarstedtrør som brukes ved Institutt for Plante- og miljøvitenskap (IPM) ved UMB. Samtlige rør inneholdt deionisert vann fra IWL og ble konserverte med HNO<sub>3</sub> fra IWL, og ble analysert ved UMB. Resultatene fra dette er vist i Vedlegg D, og det tyder på at disse sentrifugerørene fra VWR er kontaminert med Zn (Jensen, 2012b).

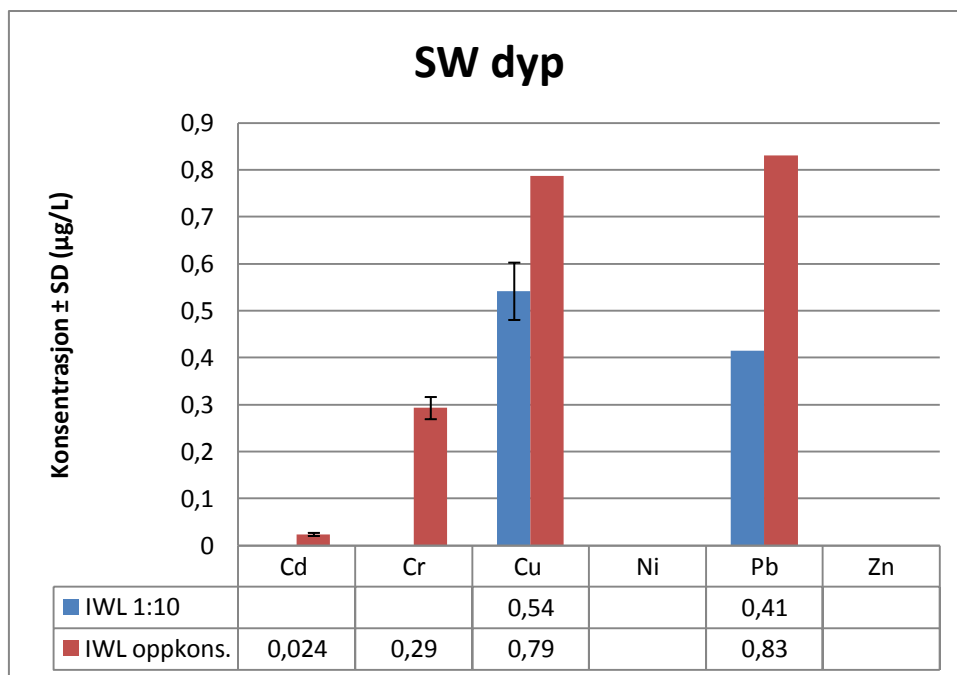
Det var mye manuell håndtering av prøvene underveis i eksperimentene. I forbindelse med oppkonsentrering og eluering ble pumpe slangene flyttet manuelt mellom prøve, buffer til rensing og eluent. Det ble benyttet vinylhanser i alle eksperimenter, men faren for kontaminering er stor med mye manuell håndtering. Gjentetting av pumpe slanger i form av støv og bunnfall førte til at slangene løsnet fra hverandre. Dette medførte mye manuell håndtering og i noen tilfeller at løsningen som var i slangene lakk ut. Dette kan være en kilde til tilfeldig feil.

Resultatene fra den sammenlignende laboratorieprøvingen (se kapittel 3.2) var begrenset av kvantiseringsgrensene til de ulike laboratoriene, og det var varierende samsvar mellom verdiene som var over LOQ. Det ikke ble heller ikke analysert SRM parallellt med prøvene i SLPen, derfor ble det

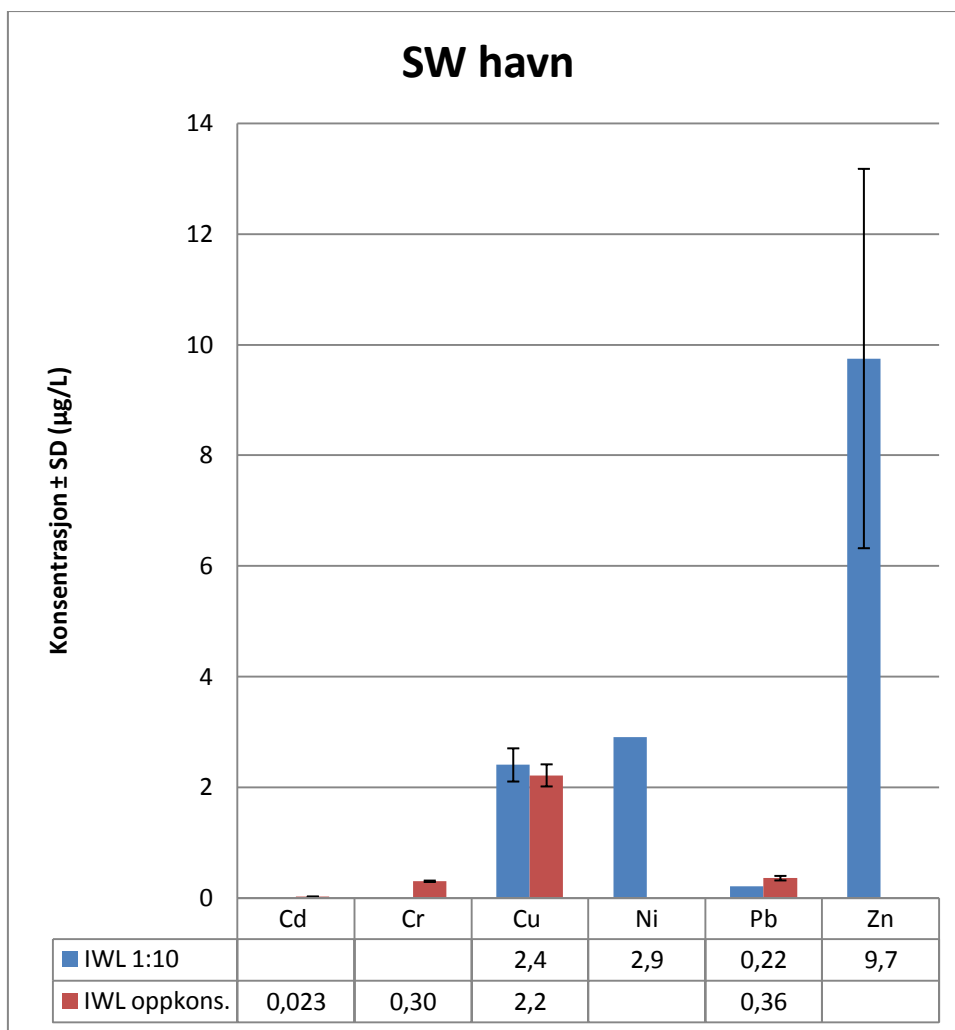
ikke gjort et forsøk på å estimere usikkerheten i denne metoden. LCG Standards selger et SRM for spormetaller i sjøvann som heter NRCNASS-6, Seawater – Trace Metals. Dette sertifiserte referansemateriale inneholder analyttene som var av interesse og med konsentrasjoner som er passende for prøvene som ble analysert i denne oppgaven. Analysering av SRM ville gitt en indikasjon på sporbarhet for metoden.

### 3.7. Sammenligning av metoder

Figur 29 og 30 viser en sammenlikning av metoden for analysering av metaller i sjøvann med ICP-MS med 1:10 fortynning av prøvene (IWL 1:10 i figurene) utarbeidet av IWL og metoden for fjerning av salter med seaFAST™ oppkonsentreringskolonner før analyse av spormetaller med ICP-MS (IWL oppkons. i figuren). Det ble analysert to prøver, SW dyp og SW havn, fra henholdsvis 80 m dyp i Mekjarvik og fra Tananger havn. I metoden IWL 1:10 ble det gjennomført 3 målinger av hver type sjøvann, mens det i metoden IWL oppkons. ble gjennomført 10 målinger av hver type sjøvann. Resultatene er basert på gjennomsnittet av de målingene som var over den gjeldende metodens LOQ (se Tabell 12), og er oppgitt med ett SD. Tomme ruter betyr at verdien er under den gjeldende metodens LOQ.



**Figur 29:** Sammenligning av metoden for analysering av metaller i sjøvann med Induktivt koblet plasm masse spektrometri (ICP-MS) med 1:10 fortynning (IWL 1:10) utarbeidet av Intertek West Lab AS (IWL), og metoden for fjerning av salter med oppkonsentrering og direkte analyse med ICP-MS (IWL oppkons.). Tomme ruter betyr at verdien er under den gjeldende metodens LOQ. SW dyp er sjøvann fra 80 m dyp i Mekjarvik. Det ble analysert 3 prøver med IWL 1:10, og 10 prøver med IWL oppkons. Resultatene er basert på et gjennomsnitt av de målingene som var over metodens LOQ, og er oppgitt med ett stadnardavvik (SD).



**Figur 30:** Sammenligning av metoden for analysing av metaller i sjøvann med Induktivt koblet plasm masse spektrometri (ICP-MS) med 1:10 fortynning (IWL 1:10) utarbeidet av Intertek West Lab AS (IWL), og metoden for fjerning av salter med oppkonsentrering og direkte analyse med ICP-MS (IWL oppkons.). Tomme ruter betyr at verdien er under den gjeldende metodens LOQ. SW dyp er sjøvann fra Tananger havn. Det ble analysert 3 prøver med IWL 1:10, og 10 prøver med IWL oppkons. Resultatene er basert på et gjennomsnitt av de målingene som var over metodens LOQ, og er oppgitt med ett stadnardavvik (SD).

Resultatene fra sammenligning av disse to metodene var begrenset av metodenes LOQ. Dette medførte at den oppgitte konsentrasjonen av Pb i begge sjøvanntypene og Ni i Sw havn fra metoden IWL 1:10 er basert på én verdi. Det samme gjelder for Cu og Pb i SW fra metoden IWL oppkons. Dette gir dermed ingen indikasjon på målingenes nøyaktighet eller presisjon.

På grunn av en mye lavere LOQ for Cd i metoden med oppkonsentrering (se Tabell 12) var Cd kun kvantifiserbar med denne metoden. Det samme gjelder for Cr, hvor LOQ var noe lavere for IWL oppkons (se Figur 29 og 30). Meget høy LOQ for Zn i metoden med oppkonsentrering (39 µg/L) gjorde at Zn ikke kunne kvantifiseres med denne metoden.

Totalt sett gjorde naturlig lave konsentrasjoner av metaller i sjøvann sammen med ulike LOQer for metodene det vanskelig å sammenligne resultatene fra analysering av de to sjøvannsprøvene.

## 4. Konklusjon

Det ble vist at seaFAST™ oppkonsentreringskolonnen egner seg for oppkonsentrering av metallene Cd, Cu, Pb og Zn ved optimal pH i prøver som syntetisk sjøvann vann og kjent mengde metaller. Optimal pH for oppkonsentrering av Cd, Cu, Pb og Zn ble testet ut til å være ca. 4,9.

Når det gjelder elueringen ved alle de ulike pH trinnene (kap.3.5) var det tydelig at metallionene ble eluert ut av kolonnen i løpet av de første 120 sekunder. Det tyder på at 2M HNO<sub>3</sub> er et meget tilfredsstillende elueringsmiddel ved bruk av disse kolonnene til prøver som inneholder salter. Det er imidlertid vanskelig å si noe om dette ville fungert like bra for prøver av produsert vann fordi dette vannet kan inneholde andre konsentrasjoner av metaller, oljerester, produksjonskjemikalier og andre kjemiske forbindelser som finnes naturlig i reservoarene (Balk et al., 2011). Å undersøke dette anbefales som videre arbeid dersom metoden skal brukes på produsert vann.

Metoden med oppkonsentrering, fjerning av salter og direkte analyse av spormetaller med ICP-MS som ble testet i denne oppgaven ble sammenlignet med en metode hvor saltene ikke fjernes men hvor sjøvannsprøver fortynnes 1:10 før analysering med ICP-MS. Det ble også gjennomført en sammenlignende laboratorieprøving mellom fem laboratorier. Det ble hentet to ulike typer sjøvann til disse analysene; sjøvann fra 80 meters dyp i Mekjarvik og sjøvann fra Tananger havn; begge i Rogaland fylke. På grunn av svært lave konsentrasjoner av metaller i naturlig sjøvann og begrensninger i forhold til kvantifiseringsgrenser var det ikke mulig å estimere prøvene sanne verdi. Av de samme årsakene ble det ikke gjort noe forsøk på å estimere usikkerheten i denne metoden. Størst usikkerhet var det i prøvepreparering og rensing og oppkonsentrering med seaFAST™ kolonnene. Det var også stor fare for at kontaminering gjorde store utslag i resultatene fra analysering av naturlig sjøvann på grunn av lave konsentrasjoner av metaller.

I EPA metode 1640 ble det brukt et helautomatisk prøveinduksjonssystem som også inneholdt oppkonsentreringskolonnen (EPA, 1997). Dette eliminerer mange manuelle trinn som kan være en potensiell kilde til kontaminering. I denne oppgaven ble det brukt en peristaltisk pumpe som var uavhengig av ICP-MS instrumentet. Ved hjelp av denne pumpen ble prøvene pumpet gjennom pumpe-slanger som var koblet til rense- eller oppkonsentreringskolonnen. Dette medførte mye manuell håndtering før analysering av prøvene med ICP-MS, og var en potensiell kilde til kontaminering.

Det ble sporadisk observert støv og geleignende bunnfall inne i slanger og kolonner i forbindelse med preparering av prøver og oppkonsentrering. Dette støvet samlet seg i flere tilfeller i overganger

mellom slanger som var skjøtet sammen og medførte at slangene løsnet fra hverandre. Slangene ble byttet ut ved tegn på blasshet, men kolonnene ble ikke byttet ut underveis i eksperimentene. Det blir dermed anbefalt som videre arbeid å undersøke om det muligens skjer en gjentetting inne i kolonnene over tid. Det kan også være lurt å teste ut om det bør gjennomføres en form for rensing av kolonnene med jevne mellomrom.

I noen tilfeller når slangene løsnet fra hverandre måtte pumpehastigheten reduseres for å forhindre at slangene løsnet igjen. Dette medførte at prøvene ble sendt gjennom kolonnen saktere enn det som var anbefalt i EPA metode 1640 (se kapittel 2.2.2). Analysering av prøvene viste ingen tegn til at dette påvirket bindingen eller elueringen av metaller i kolonnene, men det kan ha vært en potensiell kilde til kontaminering som kan observeres som tilfeldige feil i resultatene.

Høye nivåer av Zn var også et problem som oppstod over tid. For å undersøke hva dette kunne skyldes, ble det utført tester av ulike prøvebeholdere samt analyser av blanke prøver. Disse analysene ga ikke en direkte forklaring på problemet. Videre arbeid for å undersøke dette nærmere anbefales dersom metoden skal brukes for kvantifisering av Zn.

Ved sammenligning av uvaskede og syrevaskede PP rør og uvaskede Sarstedt rør med samme innhold, viste varierende resultater (se Vedlegg D). Totalt sett var det lavere standardavvik for PP rørene (uvaskede og syrevaskede) enn Sarstedt rørene. Standardavvik for Cd og Zn var lavest for analysene av Sarstedt rør, for Cr og Ni var standardavviket lavest i uvaskede PP rør, mens for Pb og Cu var standardavviket lavest i de syrevaskede PP rørene. Disse resultatene gjør det vanskelig å trekke en konklusjon om hva som gir best resultater av vask/ikke-vask av PP rør og Sarstedt rør.

På grunn av få og varierende resultater fra den sammenlignende laboratorieprøvingen (se kapittel 3.2) og siden det ikke ble analysert sertifisert referansemateriale (SRM) ble det ikke gjort et forsøk på å estimere usikkerheten i denne metoden. Analysering av SRM med tilsvarende matriks og konsentrasjonsnivå som i sjøvannsprøvene anbefales som videre arbeid i forbindelse med denne metoden for analysering av spormetaller i sjøvann.



## 5. Referanser

- AGILENTTECHNOLOGIES. 2012. Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS. Available: [http://www.chem.agilent.com/Library/brochures/5991-0079EN\\_8800\\_ICPQQQ\\_Brochure.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/brochures/5991-0079EN_8800_ICPQQQ_Brochure.pdf) [Accessed 10.11.2012].
- AURE, J., LOENG, H., HASSEL, A., FOSSUM, P., BLINDHEIM, J., ELLERTSEN, B., REY, F., MELLE, W., DANIELSSEN, D., SVENDSEN, E., DAHL, E. & KLUNGSØYR, J. 1999. Havets miljø. *Fisken og havet* [Online], Særnr.2.
- BAKKE, T., BREEDVELD, G., KÄLLQVIST, T., OEN, A., EEK, E., RUUS, A., KIBSGAARD, A., HELLAND, A. & HYLLAND, K. 2007. Veileder for klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann - Revisjon av klassifisering av metaller og organiske miljøgifter i vann og sedimenter. Available: <http://www.klif.no/publikasjoner/2229/ta2229.pdf> [Accessed 04.09.2012].
- BALK, L., HYLLAND, K., HANSSON, T., BERNTSSEN, M., BEYER, J., JONSSON, G., MELBYE, A., GRUNG, M., TORSTENSEN, B., BØRSETH, J., SKARPHEDINSDOTTIR, H. & KLUNGSØYR, J. 2011. *Biomarkers in Natural Fish Populations Indicate Adverse Biological Effects of Offshore Oil Production*.
- EATON, A. D., CLESCERI, L. S. & GREENBERG, A. E. 1995. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, Washington, American Public Health Association.
- ELEMENTAL SCIENTIFIC. 2010. *seaFAST* [Online]. 1500 North 24th Street, Omaha, NE 68110 USA: Elemental Scientific. Available: <http://elanipcms.com/elan/environmental/sea-fast.php> [Accessed 08.22 2012].
- EPA 1997. Method 1640 Determination of trace elements in water by preconcentration and inductively coupled plasma-mass spectrometry. Washington DC.
- EURACHEM. 1998. The Fitness for Purpose of Analytical Methods, A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Available: <http://eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/valid.pdf> [Accessed 20.11.2012].
- FERNÁNDEZ, S. D., SUGISHAMA, N., ENCINAR, J. R. & SANZ-MEDEL, A. 2012. Triple Quad ICPMS (ICPQQQ) as a New Tool for Absolute Quantitative Proteomics and Phosphoproteomics. *Analytical Chemistry*, 84, 6 s.
- FORSKNINGSRÅDET. 2012. Langtidsvirkninger av utlipp til sjø fra petroleumsvirksomheten. Available: <http://www.forskningsradet.no/servlet/Satellite?blobcol=urldata&blobheader=application%2Fpdf&blobheadername1=Content-Disposition%3A&blobheadervalue1=+attachment%3B+filename%3DResultaterfratiarsforskning.pdf&blobkey=id&blobtable=MungoBlobs&blobwhere=1274491845353&ssbinary=true> [Accessed 08.11.2012].
- FØRLAND, K. S. 1984. *Kvantitativ analyse*, Norges Tekniske høyskole, Universitetet i Trondheim, Tapir Forlag.
- GIBSON, B. & SWEETLAND, A. 2006. ICP-MS Techniques and Applications (analysis for the masses!). Unit A, Shears Way, Brooklands Close, Sunbury on Thames, Middlesex. TW16 7EE, UK: Intertek Sunbury Technology Centre.
- GIJENGEDAL, E. 2012. *RE: Personlig meddeleling*. Type to KLEMP, E.
- GRUBBS, F. E. 1969. Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples Available: [http://web.ipac.caltech.edu/staff/fmasci/home/statistics\\_refs/OutlierProc\\_1969.pdf](http://web.ipac.caltech.edu/staff/fmasci/home/statistics_refs/OutlierProc_1969.pdf) [Accessed 21.11.2012].

- HELFFERICH, F. G. 1962. *Ion exchange*, New York, McGraw-Hill, 624 s.
- HEMMINGSSEN, T. 2012. *RE: Personlig meddeling*. Type to KLEMP, E.
- HO, T., CHIEN, C., WANG, B. & SIRIRAKS, A. 2010. Determination of trace metals in seawater by an automated flow injection ion chromatograph pretreatment system with ICPMS. *Talanta*, 82, 6 s.
- JENSEN, K. A. 2012a. INDUKTIVT KOBLET PLASMA MASSESPEKTROMETRI. Universitetet for miljø- og biovitenskap (UMB).
- JENSEN, K. A. 2012b. *RE: Personlig meddeling*. Type to KLEMP, E.
- KLIF. 2011. Produsert vann. Available: <http://www.miljostatus.no/Tema/Hav-og-kyst/Olje-og-gass/Utslipp-til-luft-og-sjo/Utslipp-til-sjo/Produsert-vann/> [Accessed 09.11.2012].
- KVALVÅG, Ø. 2012a. Metaller i sjøvann, ICP/MS. Intertek West Lab AS, Oljeveien 1, P.O.Box 139, 4098 Tananger, Norway.
- KVALVÅG, Ø. 2012b. *RE: Personlig meddeling*. Type to KLEMP, E.
- LIDE, D. R. 2008. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, Boca Raton, Fla., CRC Press.
- MONTASER, A. & GOLIGHTLY, D. W. 1992. *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, New York, VCH Publishers.
- OLSEN, H. 2012. *RE: Personlig meddeling*. Type to KLEMP, E.
- PERKINELMER. 2004. *The 30-minute Guide to ICP-MS* [Online]. PerkinElmer, Inc. Available: [http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74849tch\\_icpms thirtyminuteguide.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74849tch_icpms thirtyminuteguide.pdf) [Accessed 06.08 2012].
- PERKINELMER. 2010. PerkinElmer Spotlight on Applications e-Zine. 6. [Accessed 28.08.2012].
- SAETVEIT, N. & WIEDERIN, D. 2010. *seaFAST REE ICPMS for Preconcentration and Detection of Rare Earth Elements in Undiluted Seawater* [Online]. 1500 North 24th Street, Omaha, NE 68110 USA: Elemental Scientific. Available: [http://www.icpms.com/pdf/seaFAST\\_REE\\_ICPMS\\_Element2.pdf](http://www.icpms.com/pdf/seaFAST_REE_ICPMS_Element2.pdf) [Accessed 08.18 2012].
- SKOOG, D. A., CROUCH, S. R. & HOLLER, F. J. 2007. *Principles of instrumental analysis*, Belmont, Calif., Thomson.
- SNL. 2005-2007. Metaller. Available: <http://snl.no/metaller> [Accessed 05.12.2012].
- STUMM, W. & MORGAN, J. J. 1996. *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*, New York, Wiley.
- THERMO SCIENTIFIC. 2008. Thermo Scientific ELEMENT 2 & ELEMENT XR. Available: [http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF\\_23502.pdf](http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_23502.pdf) [Accessed 28.11.2012].
- THOMAS, R. 2008. *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*, Boca Raton, CRC Press.
- UEDAA, E. K. M., GOUTB, P. W. & MORGANTI, L. 2002. Current and prospective applications of metal ion-protein binding. *Journal of Chromatography A*, 23 s.
- VANDECASTEELE, C. & BLOCK, C. B. 1993. *Modern methods for trace element determination*, Chichester, Wiley.
- VANLOON, G. W. & DUFFY, S. J. 2005. *Environmental chemistry: a global perspective*, Oxford, Oxford University Press, 515 s.

## Vedlegg A: Rådata fra testing av optimal pH

**Tabell 1A:** Rådata fra testing av optimal pH for seaFAST™ kolonner med deionisert vann. For hver pH er det 18 prøver som har blitt analysert, hvor de 9 første er gradvis lading av kolonnen, og de 9 siste er eluering av metallene i kolonnen. Hver prøve er laget med 30 sekunders mellomrom (det ble brukt 4,5 min på ladingen, og 4,5 min på elueringen), dvs. at den første prøven er tatt etter 30 sekunder og den andre prøven er tatt etter 60 sekunder med lading.

pH	Cd	Cd	Cd	Cr	Cr	Cr	Cu	Cu	Cu	Ni	Ni	Ni	Pb	Pb	Pb	Zn	Zn	Zn
	Målt Måleomr. 0,15	Sann µg/L	Lading %	Målt snitt Måleomr. 0,40	Sann µg/L	Lading %	Målt snitt Måleomr. 0,50	Sann µg/L	Lading %	Målt Måleomr. 1,50	Sann µg/L	Lading %	Målt snitt Måleomr. 0,20	Sann µg/L	Lading %	Målt snitt Måleomr. 4,00	Sann µg/L	Lading %
<b>3,45</b>	<0,15	<b>27</b>	100 %	8,61	<b>27</b>	69 %	<0,5	<b>27</b>	100 %	<1,5	<b>27</b>	100 %	<0,2	<b>27</b>	100 %	<4	<b>27</b>	100 %
	0,26	55	100 %	29,04	55	32 %	<0,5	55	100 %	6,22	55	89 %	1,29	55	98 %	<4	55	100 %
	0,78	82	99 %	29,68	82	18 %	<0,5	82	100 %	6,82	82	84 %	3,13	82	95 %	<4	82	100 %
	1,31	110	98 %	29,66	110	12 %	<0,5	110	100 %	8,03	110	81 %	6,25	110	90 %	6,77	110	94 %
	1,77	137	97 %	29,15	137	8 %	<0,5	137	100 %	6,59	137	80 %	6,39	137	88 %	<4	137	95 %
	2,24	165	96 %	29,66	165	6 %	<0,5	165	100 %	7,60	165	79 %	9,88	165	84 %	7,15	165	92 %
	2,78	192	95 %	29,70	192	4 %	<0,5	192	100 %	7,99	192	78 %	9,15	192	81 %	<4	192	93 %
	3,10	220	94 %	31,69	220	1 %	<0,5	220	100 %	7,07	220	77 %	10,35	220	79 %	<4	220	94 %
	3,68	247	94 %	29,80	247	0 %	<0,5	247	100 %	8,46	247	76 %	11,89	247	76 %	12,45	247	89 %
	207,35	247	84 %	20,36	247	8 %	234,27	247	95 %	141,74	247	57 %	170,00	247	69 %	235,55	247	95 %
	0,77	247	0 %	1,50	247	1 %	0,82	247	0 %	30,30	247	12 %	1,20	247	0 %	<4	247	0 %
	<0,15	247	0 %	0,60	247	0 %	<0,5	247	0 %	1,82	247	1 %	0,39	247	0 %	<4	247	0 %
	<0,15	247	0 %	0,43	247	0 %	<0,5	247	0 %	<1,5	247	0 %	0,26	247	0 %	<4	247	0 %
	<0,15	247	0 %	<0,4	247	0 %	<0,5	247	0 %	<1,5	247	0 %	0,44	247	0 %	<4	247	0 %
	<0,15	247	0 %	<0,4	247	0 %	<0,5	247	0 %	<1,5	247	0 %	0,40	247	0 %	<4	247	0 %
	<0,15	247	0 %	<0,4	247	0 %	<0,5	247	0 %	<1,5	247	0 %	0,23	247	0 %	<4	247	0 %
	<0,15	247	0 %	<0,4	247	0 %	<0,5	247	0 %	<1,5	247	0 %	0,23	247	0 %	<4	247	0 %
	<0,15	247	0 %	<0,4	247	0 %	<0,5	247	0 %	<1,5	247	0 %	0,28	247	0 %	<4	247	0 %
<b>4,73</b>	<0,15	<b>32</b>	100 %	12,67	<b>32</b>	60 %	<0,5	<b>32</b>	100 %	1,52	<b>32</b>	95 %	<0,2	<b>32</b>	100 %	<4	<b>32</b>	100 %
	<0,15	64	100 %	32,85	64	29 %	<0,5	64	100 %	3,44	64	92 %	<0,2	64	100 %	<4	64	100 %
	<0,15	96	100 %	33,44	96	18 %	<0,5	96	100 %	3,61	96	91 %	0,33	96	100 %	<4	96	100 %

<0,15	128	100 %	33,91	128	12 %	<0,5	128	100 %	3,60	128	90 %	0,43	128	99 %	<4	128	100 %	
0,23	160	100 %	39,55	160	5 %	<0,5	160	100 %	6,72	160	88 %	0,74	160	99 %	<4	160	100 %	
0,35	192	100 %	33,93	192	3 %	<0,5	192	100 %	4,26	192	88 %	1,56	192	98 %	<4	192	100 %	
0,53	224	100 %	33,67	224	2 %	<0,5	224	100 %	5,53	224	87 %	1,53	224	98 %	<4	224	100 %	
0,69	256	99 %	34,20	256	1 %	<0,5	256	100 %	4,26	256	87 %	1,76	256	98 %	<4	256	100 %	
0,88	288	99 %	35,60	288	-1 %	<0,5	288	100 %	4,34	288	87 %	2,17	288	97 %	<4	288	100 %	
300,27	288	104 %	21,03	288	7 %	308,72	288	107 %	213,79	288	74 %	302,45	288	105 %	297,75	288	103 %	
0,84	288	0 %	0,97	288	0 %	1,29	288	0 %	52,10	288	18 %	1,27	288	0 %	<4	288	0 %	
<0,15	288	0 %	0,54	288	0 %	<0,5	288	0 %	4,13	288	1 %	0,64	288	0 %	<4	288	0 %	
<0,15	288	0 %	0,99	288	0 %	<0,5	288	0 %	<1,5	288	0 %	0,68	288	0 %	<4	288	0 %	
<0,15	288	0 %	<0,4	288	0 %	<0,5	288	0 %	<1,5	288	0 %	0,23	288	0 %	<4	288	0 %	
<0,15	288	0 %	<0,4	288	0 %	<0,5	288	0 %	<1,5	288	0 %	0,26	288	0 %	<4	288	0 %	
<0,15	288	0 %	<0,4	288	0 %	<0,5	288	0 %	<1,5	288	0 %	0,31	288	0 %	<4	288	0 %	
<0,15	288	0 %	<0,4	288	0 %	<0,5	288	0 %	<1,5	288	0 %	0,28	288	0 %	<4	288	0 %	
<0,15	288	0 %	<0,4	288	0 %	<0,5	288	0 %	<1,5	288	0 %	0,38	288	0 %	<4	288	0 %	
<b>9,30</b>	<0,15	<b>31</b>	100 %	9,36	<b>31</b>	70 %	<0,5	<b>31</b>	100 %	<1,5	<b>31</b>	100 %	1,42	<b>31</b>	95 %	<4	<b>31</b>	100 %
	<0,15	62	100 %	16,67	62	58 %	<0,5	62	100 %	<1,5	62	100 %	2,91	62	93 %	<4	62	100 %
	<0,15	93	100 %	17,12	93	54 %	<0,5	93	100 %	<1,5	93	100 %	2,83	93	92 %	<4	93	100 %
	<0,15	124	100 %	16,77	124	52 %	<0,5	124	100 %	<1,5	124	100 %	2,67	124	92 %	<4	124	100 %
	<0,15	155	100 %	16,90	155	50 %	<0,5	155	100 %	<1,5	155	100 %	2,53	155	92 %	<4	155	100 %
	<0,15	186	100 %	16,46	186	50 %	<0,5	186	100 %	<1,5	186	100 %	7,58	186	89 %	7,82	186	96 %
	<0,15	217	100 %	16,79	217	49 %	<0,5	217	100 %	<1,5	217	100 %	2,43	217	90 %	<4	217	96 %
	<0,15	248	100 %	16,90	248	49 %	<0,5	248	100 %	<1,5	248	100 %	2,43	248	90 %	<4	248	97 %
	<0,15	279	100 %	17,02	279	48 %	<0,5	279	100 %	<1,5	279	100 %	2,31	279	90 %	<4	279	97 %
	270,58	279	97 %	90,15	279	32 %	275,32	279	99 %	229,99	279	82 %	213,72	279	77 %	317,76	279	114 %
	1,36	279	0 %	6,52	279	2 %	3,16	279	1 %	41,77	279	15 %	2,92	279	1 %	<4	279	0 %
	<0,15	279	0 %	0,68	279	0 %	<0,5	279	0 %	3,85	279	1 %	0,85	279	0 %	<4	279	0 %
	<0,15	279	0 %	0,44	279	0 %	<0,5	279	0 %	1,67	279	1 %	0,84	279	0 %	<4	279	0 %
	<0,15	279	0 %	<0,4	279	0 %	<0,5	279	0 %	<1,5	279	0 %	1,07	279	0 %	<4	279	0 %
	<0,15	279	0 %	<0,4	279	0 %	<0,5	279	0 %	<1,5	279	0 %	0,85	279	0 %	<4	279	0 %
	<0,15	279	0 %	<0,4	279	0 %	<0,5	279	0 %	<1,5	279	0 %	1,01	279	0 %	4,62	279	2 %
	<0,15	279	0 %	0,59	279	0 %	<0,5	279	0 %	<1,5	279	0 %	0,97	279	0 %	<4	279	0 %
	<0,15	279	0 %	<0,4	279	0 %	<0,5	279	0 %	<1,5	279	0 %	1,06	279	0 %	<4	279	0 %

**Tabell 2A:** Rådata fra testing av optimal pH for seaFAST™ kolonner med syntetisk sjøvann

	Cd	Cd	Cd	Cr	Cr	Cr	Cu	Cu	Cu	Ni	Ni	Ni	Pb	Pb	Pb	Zn	Zn	Zn
	Målt	Sann	Lading	Målt snitt	Sann	Lading	Målt snitt	Sann	Lading	Måleomr	Sann	Lading	Målt snitt	Sann	Lading	Målt snitt	Sann	Lading
	Måleomr			Måleomr			Måleomr			Måleomr			Måleomr			Måleomr		
	0,15	µg/L	%	0,40	µg/L	%	0,50	µg/L	%	1,50	µg/L	%	0,20	µg/L	%	4,00	µg/L	%
<b>pH</b>																		
<b>3,27</b>	<0,15	<b>26</b>	100 %	9,61	<b>32</b>	70 %	<0,5	<b>32</b>	100 %	<1,5	<b>31</b>	100 %	0,71	<b>25</b>	97 %	<4	<b>18</b>	100 %
	1,08	52	98 %	25,94	65	45 %	<0,5	63	100 %	5,43	62	91 %	2,10	50	94 %	<4	35	100 %
	2,88	79	95 %	26,63	97	36 %	<0,5	95	100 %	5,29	93	88 %	3,80	76	91 %	<4	53	100 %
	4,43	105	92 %	26,21	129	32 %	<0,5	126	100 %	5,21	124	87 %	5,20	101	88 %	<4	71	100 %
	5,74	131	89 %	27,76	162	28 %	<0,5	158	100 %	5,16	155	86 %	6,74	126	85 %	<4	88	100 %
	6,69	157	87 %	27,45	194	26 %	<0,5	189	100 %	5,99	186	85 %	7,89	151	83 %	<4	106	100 %
	7,40	183	85 %	25,99	226	25 %	<0,5	221	100 %	5,20	217	85 %	8,46	176	80 %	<4	124	100 %
	8,62	210	82 %	26,87	259	24 %	<0,5	252	100 %	6,00	248	85 %	9,66	201	78 %	<4	142	100 %
	9,19	236	80 %	27,38	291	23 %	<0,5	284	100 %	6,25	279	84 %	10,68	227	76 %	<4	159	100 %
	122,08	236	52 %	16,29	291	6 %	187,19	284	66 %	105,94	279	38 %	91,93	227	41 %	168,29	159	106 %
	0,63	236	0 %	0,99	291	0 %	0,91	284	0 %	22,54	279	8 %	1,33	227	1 %	<4	159	0 %
	<0,15	236	0 %	0,48	291	0 %	<0,5	284	0 %	1,77	279	1 %	0,26	227	0 %	<4	159	0 %
	<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,35	227	0 %	<4	159	0 %
	<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,45	227	0 %	<4	159	0 %
	<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,30	227	0 %	<4	159	0 %
	<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,32	227	0 %	<4	159	0 %
	<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,31	227	0 %	<4	159	0 %
	<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,42	227	0 %	<4	159	0 %
<b>4,61</b>	<0,15	<b>26</b>	100 %	9,48	<b>32</b>	71 %	<0,5	<b>32</b>	100 %	<1,5	<b>31</b>	100 %	<0,2	<b>25</b>	100 %	<4	<b>18</b>	100 %
	<0,15	52	100 %	25,22	65	46 %	<0,5	63	100 %	1,63	62	97 %	<0,2	50	100 %	<4	35	100 %
	<0,15	79	100 %	25,31	97	38 %	<0,5	95	100 %	2,45	93	96 %	0,34	76	100 %	<4	53	100 %
	<0,15	105	100 %	24,68	129	35 %	<0,5	126	100 %	1,89	124	95 %	<0,2	101	100 %	<4	71	100 %
	<0,15	131	100 %	24,98	162	32 %	<0,5	158	100 %	1,96	155	95 %	<0,2	126	100 %	<4	88	100 %
	<0,15	157	100 %	23,22	194	31 %	<0,5	189	100 %	2,10	186	95 %	0,46	151	99 %	<4	106	100 %
	<0,15	183	100 %	25,21	226	30 %	<0,5	221	100 %	2,08	217	94 %	0,51	176	99 %	<4	124	100 %
	<0,15	210	100 %	24,98	259	29 %	<0,5	252	100 %	2,25	248	94 %	0,25	201	99 %	<4	142	100 %

<0,15	236	100 %	25,17	291	28 %	<0,5	284	100 %	2,02	279	94 %	0,25	227	99 %	<4	159	100 %	
195,95	236	83 %	15,23	291	5 %	215,63	284	76 %	144,50	279	52 %	178,14	227	79 %	188,77	159	119 %	
0,67	236	0 %	0,98	291	0 %	1,51	284	1 %	36,31	279	13 %	2,12	227	1 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	4,75	291	2 %	<0,5	284	0 %	4,72	279	2 %	1,14	227	1 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,28	227	0 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,21	227	0 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,57	227	0 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,50	227	0 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,75	227	0 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,49	227	0 %	<4	159	0 %	
<b>4,9</b>	<0,15	<b>26</b>	100 %	10,61	<b>32</b>	67 %	<0,5	<b>32</b>	100 %	<1,5	<b>31</b>	100 %	0,22	<b>25</b>	99 %	<4	<b>18</b>	100 %
	<0,15	52	100 %	25,12	65	45 %	<0,5	63	100 %	<1,5	62	100 %	0,34	50	99 %	<4	35	100 %
	<0,15	79	100 %	25,86	97	36 %	<0,5	95	100 %	<1,5	93	100 %	<0,2	76	99 %	<4	53	100 %
	<0,15	105	100 %	25,62	129	33 %	<0,5	126	100 %	<1,5	124	100 %	0,46	101	99 %	<4	71	100 %
	<0,15	131	100 %	25,71	162	30 %	<0,5	158	100 %	1,72	155	99 %	0,30	126	99 %	<4	88	100 %
	<0,15	157	100 %	24,47	194	29 %	<0,5	189	100 %	<1,5	186	99 %	<0,2	151	99 %	<4	106	100 %
	<0,15	183	100 %	25,92	226	28 %	<0,5	221	100 %	<1,5	217	99 %	<0,2	176	99 %	<4	124	100 %
	<0,15	210	100 %	25,98	259	27 %	<0,5	252	100 %	1,90	248	99 %	<0,2	201	99 %	<4	142	100 %
	<0,15	236	100 %	29,11	291	25 %	<0,5	284	100 %	3,25	279	98 %	1,12	227	99 %	<4	159	100 %
188,80	236	80 %	16,24	291	6 %	222,76	284	79 %	162,12	279	58 %	187,22	227	83 %	171,24	159	108 %	
0,61	236	0 %	1,18	291	0 %	1,18	284	0 %	38,42	279	14 %	1,19	227	1 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	3,72	279	1 %	0,36	227	0 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	1,64	279	1 %	0,35	227	0 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,59	227	0 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,62	227	0 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,45	227	0 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,51	227	0 %	<4	159	0 %	
<0,15	236	0 %	<0,4	291	0 %	<0,5	284	0 %	<1,5	279	0 %	0,38	227	0 %	<4	159	0 %	

## Vedlegg B: Grubbs test for uteliggere (Grubbs, 1969)

$$G = \text{maks } |Y_i - \bar{Y}| / SD$$

**Tabell 1B:** Kritiske verdier (G) for  $\alpha = 0,05$  (Grubbs, 1969)

<u>Antall prøver</u>	<u>G (<math>\alpha = 0,05</math>)</u>
3	1,15
4	1,46
5	1,67
6	1,82
7	1,94
8	2,03
9	2,11
10	2,18
11	2,23
12	2,29
13	2,33
14	2,37
15	2,41

G > kritisk verdi betyr at verdien er en uteligger

## Vedlegg C: Rådata fra blanke prøver og utregning av metodens LOD og LOQ

**Tabell 1C:** Rådata fra blanke prøver og utregning av metodens LOD og LOQ med oppkonsentrering og direkte analyse uten fortynning. SD er standardavvik, LOD er 3\*SD og LOQ er 10\*SD. I kolonnene med utregnet konsentrasjon (Kons. µg/L) er det tatt hensyn til prøvevolum som ble sendt gjennom kolonnen og oppkonsentreringsvolum ved eluering. Åpne ruter i tabellen betyr at uteliggere har blitt fjernet i henhold til Grubbs test for uteliggere (Grubbs, 1969).

Innstilling SampleID	Cd-114		Cr-52	Cr-52	Cr	Cu-65	Cu-65	Cu		
	KED-L-Bi	Kons. ug/L	KED-H-Sc	KED-L-Tb	Snitt	KED-L-Bi	KED-L-In	Målt kons. ug/L	Kons. ug/L	
1.Blank dyp	0,034	0,019	0,268	0,858	0,563	0,313	1,224	1,087	1,156	0,642
2.Blank dyp	0,031	0,017	0,318	0,961	0,640	0,355	1,335	1,188	1,261	0,701
3.Blank dyp	0,029	0,016	0,244	0,883	0,563	0,313	1,232	1,097	1,164	0,647
4.Blank dyp	0,030	0,017	0,210	0,868	0,539	0,300	1,177	1,042	1,109	0,616
5.Blank dyp	0,029	0,016	0,197	0,915	0,556	0,309	1,149	1,026	1,088	0,604
6.Blank dyp	0,026	0,015	1,215	2,089	1,652		1,096	0,971	1,033	0,574
7.Blank dyp	0,031	0,017	0,206	0,863	0,534	0,297	1,079	0,952	1,016	0,564
8.Blank dyp	0,025	0,014	0,188	0,853	0,520	0,289	0,993	0,878	0,935	0,520
9.Blank dyp	0,029	0,016	0,168	0,849	0,509	0,283	1,042	0,920	0,981	0,545
10.Blank dyp	0,025	0,014	0,168	0,811	0,490	0,272	0,922	0,815	0,869	0,483
SD		0,002				0,024				0,065
LOD		0,005				0,072				0,196
LOQ		0,015				0,240				0,654





## Vedlegg D: Resultater fra rørtest gjort ved UMB

**Tabell 1D:** Rådata fra analyser av syrevaskede polypropylen (PP) rør, uvaskede PP rør og Sarstedt rør som inneholdt deionisert vann fra IWL. Analysene ble gjort ved Institutt for Plante- og miljøvitenskap (IPM) ved Universitetet for Miljø- og biovitenskap (UMB)

		<b>52 Cr [He]</b>	<b>60 Ni [He]</b>	<b>63 Cu [He]</b>	<b>66 Zn [He]</b>	<b>111 Cd [No Gas]</b>	<b>Pb* [No Gas]</b>
<b>Prøvenr</b>	<b>Beskrivelse</b>	<b>Kons.ug/L</b>	<b>Kons.ug/L</b>	<b>Kons.ug/L</b>	<b>Kons.ug/L</b>	<b>Kons.ug/L</b>	<b>Kons.ug/L</b>
<b>1</b>	<b>syrevasket PP</b>	0,003	0,005	0,005	4,770	0,006	0,002
<b>2</b>	<b>syrevasket PP</b>	0,004	0,003	0,004	6,347	0,003	-0,001
<b>3</b>	<b>syrevasket PP</b>	0,004	0,002	0,003	7,100	0,003	-0,001
<b>4</b>	<b>syrevasket PP</b>	0,081	0,042	0,006	6,868	0,002	-0,002
<b>5</b>	<b>syrevasket PP</b>	0,009	0,008	0,003	6,189	0,002	0,002
<b>Gj.snitt</b>		0,020	0,012	0,004	6,255	0,003	0,000
<b>SD</b>		0,034	0,017	0,001	0,909	0,002	0,002
<b>LD</b>		0,103	0,051	0,003	2,728	0,005	0,006
<b>LQ</b>		0,343	0,171	0,010	9,093	0,016	0,020
<b>6</b>	<b>uvasket PP</b>	0,009	0,001	0,013	8,651	0,000	-0,003
<b>7</b>	<b>uvasket PP</b>	0,003	0,001	0,017	12,361	0,002	0,001
<b>8</b>	<b>uvasket PP</b>	0,005	-0,002	0,012	11,086	0,001	0,002
<b>9</b>	<b>uvasket PP</b>	0,011	0,001	0,009	10,169	0,000	-0,004
<b>10</b>	<b>uvasket PP</b>	0,012	0,000	0,012	7,280	0,002	0,003
<b>Gj.snitt</b>		0,008	0,000	0,013	9,909	0,001	0,000
<b>SD</b>		0,004	0,001	0,003	1,997	0,001	0,003
<b>LD</b>		0,012	0,004	0,009	5,992	0,003	0,009
<b>LQ</b>		0,039	0,012	0,029	19,975	0,010	0,031
<b>11</b>	<b>Sarstedt</b>	0,013	0,010	0,057	0,146	0,000	-0,003
<b>12</b>	<b>Sarstedt</b>	0,010	0,004	0,060	0,048	0,000	-0,004
<b>13</b>	<b>Sarstedt</b>	0,007	0,009	0,164	0,097	0,000	0,002
<b>14</b>	<b>Sarstedt</b>	0,006	0,023	0,025	0,023	0,001	-0,005
<b>15</b>	<b>Sarstedt</b>	0,017	0,012	0,107	0,084	0,001	-0,001
<b>Gj.snitt</b>		0,010	0,012	0,083	0,080	0,000	-0,002
<b>SD</b>		0,005	0,007	0,054	0,047	0,000	0,003
<b>LD</b>		0,015	0,021	0,162	0,142	0,001	0,008
<b>LQ</b>		0,049	0,070	0,540	0,473	0,004	0,026

\*Cps for Pb = Pb206+ Pb207+Pb208 fordi isotopforholdet varierer

## Vedlegg E: Rådata fra spesifisitetstest med Mg

**Tabell 1E:** Rådata fra spesifisitetstest med varierende Mg-konsentrasjon i sjøvannsprøver med kjent innhold spormetaller. Spesifisitetstesten ble gjennomført med oppkonsetrering og dirkete analyse uten fortykning.

Kommentar	Cd			Cr			Cu		
	Kons. µg/L	Sann kons.	Utbytte	Kons. µg/L	Sann kons.	Utbytte	Kons. µg/L	Sann kons.	Utbytte
<b>Eluat 0 mg/L Mg</b>	3,77	4,03	94 %	0,34	5,00	7 %	4,61	3,87	119 %
<b>Eluat 500 mg/L Mg</b>	3,80	4,01	95 %	0,35	5,08	7 %	4,62	3,93	117 %
<b>Eluat 1000 mg/L Mg</b>	3,61	4,00	90 %	0,35	5,02	7 %	4,39	3,97	111 %
<b>Eluat 2000 mg/L Mg</b>	3,66	4,00	91 %	0,38	5,22	7 %	4,35	3,98	109 %

	Ni			Pb			Zn		
	Kons. µg/L	Sann kons.	Utbytte	Kons. µg/L	Sann kons.	Utbytte	Kons. µg/L	Sann kons.	Utbytte
	5,01	4,63	108 %	3,63	4,05	90 %	12,53	-6,54	-191 %
	5,09	4,99	102 %	3,65	4,01	91 %	11,66	-6,09	-192 %
	5,20	5,10	102 %	3,52	4,00	88 %	13,56	-5,20	-261 %
	5,64	5,62	100 %	3,46	4,04	86 %	14,48	-6,70	-216 %

## Vedlegg F: Rådata fra sammenlignende laboratorieprøving (SLP)

**Tabell 1F:** Rådata fra den sammenlignende laboratorieprøven hvor fem uavhengige laboratorier analyserte seks prøver. IWL står for Intertek West Lab, og er laboratoriet hvor denne oppgaven ble gjennomført. ALS Laboratory Group Norway AS (ALS) har oppgitt ett resultat for hver type sjøvann i motsetning til de andre laboratoriene som har oppgitt tre. Resultatene fra analysering av deionisert vann fra Institutt for Plante- og miljøvitenskap (IPM) er ikke oppgitt med kvantifiseringsgrenser. NTNU står for Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, og St.Olav er forkortelse for Farmakologen ved St.Olavs hospital. Samtlige sjøvannsprøver ble fortynnet 1:10 før analyse med ICP-MS, med unntak av prøvene som ble analysert ved IPM. Disse prøvene ble analysert direkte med gassfortynning (Hight matrix introduction system, HMI).

<b>IWL</b>		<b>Kons. µg/L</b>	<b>Kons. µg/L</b>	<b>Kons. µg/L</b>	<b>Kons. µg/L</b>	<b>Kons. µg/L</b>	<b>Kons. µg/L</b>	<b>Kons. µg/L</b>	<b>Kons. µg/L</b>
	<b>Beskrivelse</b>	<b>Cr 52 KED Snitt</b>	<b>Ni 66 KED-H-In</b>	<b>Cu 65 KED-L Snitt</b>	<b>Zn 66 DRC Snitt</b>	<b>Mo 97</b>	<b>Cd 114 KED-L-Bi</b>	<b>Ba 137 KED-L-Y</b>	<b>Pb KED-L-In Snitt</b>
	Deionisert vann	<0,04	<0,15	0,060	<0,40	it	<0,015	4,21	<0,020
	SW dyp 1	<0,4	<1,5	<0,50	<4,0	it	<0,15	6,67	<0,20
	SW dyp 2	<0,4	<1,5	0,50	<4,0	it	<0,15	6,85	<0,20
	SW dyp 3	<0,4	<1,5	0,59	<4,0	it	<0,15	6,62	0,41
	SW havn 1	<0,4	<1,5	2,30	8,92	it	<0,15	11,81	<0,20
	SW havn 2	<0,4	<1,5	2,17	6,81	it	<0,15	11,29	<0,20
	SW havn 3	<0,4	2,91	2,74	13,51	it	<0,15	11,85	0,22
<b>ALS</b>									
	<b>Beskrivelse</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Mo</b>	<b>Cd</b>	<b>Ba</b>	<b>Pb</b>
	Deionisert vann	<0.1	<0.5	<0.5	<2	<0.1	<0.05	0,897	<0.3
	SW havn 1	<0.1	0,577	2,5	5,95	9,56	0,0574	14,4	<0.3
	SW dyp 1	0,115	<0.5	0,701	<2	11	<0.05	8,33	<0.3
<b>IPM</b>									
	<b>Beskrivelse</b>	<b>52-&gt;52 Cr [He]</b>	<b>60-&gt;60 Ni [He]</b>	<b>65-&gt;65 Cu [He]</b>	<b>66-&gt;66 Zn [NH3]</b>	<b>97-&gt;129 Mo [O2]</b>	<b>111-&gt;111 Cd [O2]</b>	<b>137-&gt;153 Ba [O2]</b>	<b>208 Pb [No Gas]</b>
	Deionisert vann	-0,25	0,00	0,28	0,060	0,12	0,000	1,5	0,01

	SW dyp 1	<3,4	<0,74	<4,1	<0,85	12	<0,15	6,7	<0,56
	SW dyp 2	<3,4	<0,74	<4,1	<0,85	12	<0,15	7,4	<0,56
	SW dyp 3	<3,4	<0,74	<4,1	<0,85	12	<0,15	6,5	<0,56
	SW havn 1	<0,54	<1,5	2,7	<8,2	11	<0,070	13	0,16
	SW havn 2	0,55	<1,5	2,5	<8,2	10	<0,070	13	0,17
	SW havn 3	<0,54	<1,5	2,3	<8,2	10	<0,070	12	0,15
	spike recovery, %	109	96	100	89	114	93	93	102
<b>NTNU</b>									
	<b>Beskrivelse</b>	<b>Cr 52 (MR)</b>	<b>Ni 60 (MR)</b>	<b>Cu 63 (MR)</b>	<b>Zn 66 (MR)</b>	<b>Mo 98 (MR)</b>	<b>Cd 114 (MR)</b>	<b>Ba 137 (MR)</b>	<b>Pb 208 (LR)</b>
	Deionisert vann	<0,005	0,027	0,08	0,19	0,14	<0,01	<0,013	0,021
	SW dyp 1	0,19	0,510	1,28	2,49	11,91	0,12	7,34	0,072
	SW dyp 2	0,21	0,514	1,30	1,94	15,49	0,21	9,20	0,078
	SW dyp 3	0,25	0,601	0,99	2,24	15,44	0,20	8,80	0,065
	SW havn 1	0,30	0,885	3,55	7,63	9,95	0,17	11,69	0,294
	SW havn 2	0,27	1,456	2,58	9,26	9,35	0,15	10,60	0,212
	SW havn 3	0,13	0,813	2,67	8,03	10,91	0,10	12,50	0,153
<b>St. Olav</b>									
	<b>Beskrivelse</b>	<b>Cr 52 (MR)</b>	<b>Ni 60 (MR)</b>	<b>Cu 63 (MR)</b>	<b>Zn 66 (MR)</b>	<b>Mo 98 (MR)</b>	<b>Cd 114 (MR)</b>	<b>Ba 137 (MR)</b>	<b>Pb 208 (LR)</b>
	Deionisert vann	0,0096	0,027	0,21	<0,33	it	<0,0040	it	< 0,13
	SW dyp 1	0,083	<0,17	0,26	< 3,3	it	< 0,040	it	< 1,3
	SW dyp 2	0,098	<0,17	0,25	< 3,3	it	< 0,040	it	< 1,3
	SW dyp 3	0,11	0,17	0,24	< 3,3	it	< 0,040	it	< 1,3
	SW havn 1	0,13	0,42	2,1	4,8	it	< 0,040	it	< 1,3
	SW havn 2	0,095	0,48	2,2	5,5	it	< 0,040	it	< 1,3
	SW havn 3	0,047	0,53	2,0	6,4	it	< 0,040	it	< 1,3

**it: ikke tilgjengelig**

## Vedlegg G: Rådata til gjenfinningstest

**Tabell 1G:** Rådata fra gjenfinningstesten ved analyser av ”spikede” sjøvannsprøver fra 80 m dyp i Mekjarvik. Målt konsentrasjon er konsentrasjon av grunnstoffene målt ved IWL med oppkonsentrering og direkte analyse. Sann konsentrasjon er basert på gjennomsnittet av målingene fra fem forskjellige laboratorier som deltok i den sammenlignende laboratorieprøvingen (SLP), pluss konsentrasjon av grunnstoffene i ”spike” løsning. Uteliggere har blitt fjernet i henhold til Grubbs test for uteliggere (Grubbs, 1969). De tre nivåene er tilsatt henholdsvis 2 (Spike 2c), 4 (Spike 4c) og 8 (Spike 8c) ganger gjennomsnittelig målt konsentrasjon av metaller i sjøvann.

### SW DYP

Spike 2c	Målt kons. (µg/L)	Sann kons. (µg/L)	Gjenfinning (%)	SD (µg/L)	RSD (%)	2*RSD (%)
Cd	0,047	0,20	23 %	0,0035	7 %	15 %
Cr	0,30	<0,24				
Cu	1,5	1,6	91 %	0,10	7 %	14 %
Ni	<3,2	<3,2				
Pb	<0,33	<0,33				
Zn	<39	<39				
<b>Spike 4c</b>						
Cd	0,070	0,23	31 %	0,0043	6 %	12 %
Cr	0,30	<0,24				
Cu	2,4	2,6	93 %	0,16	7 %	13 %
Ni	<3,2	<3,2				
Pb	<0,33	<0,33				
Zn	<39	<39				
<b>Spike 8c</b>						
Cd	0,12	0,28	43 %	0,0071	6 %	12 %
Cr	0,30	0,27	111 %	0,022	7 %	15 %
Cu	4,3	4,4	97 %	0,30	7 %	14 %
Ni	<3,2	<3,2				
Pb	0,35	0,41	85 %	0,033	10 %	19 %
Zn	<39	<39				

**Tabell 2G:** Rådata fra gjenfinningstesten ved analyser av ”spikede” sjøvannsprøver fra Tananger havn. Målt konsentrasjon er konsentrasjon av grunnstoffene målt ved IWL med oppkonsentrering og direkte analyse. Sann konsentrasjon er basert på gjennomsnittet av målingene fra fem forskjellige laboratorier som deltok i den sammenlignende laboratorieprøvingen (SLP), pluss konsentrasjon av grunnstoffene i ”spike” løsning. Uteliggere har blitt fjernet i henhold til Grubbs test for uteliggere (Grubbs, 1969). De tre nivåene er tilsatt henholdsvis 2 (Spike 2c), 4 (Spike 4c) og 8 (Spike 8c) ganger gjennomsnittelig målt konsentrasjon av metaller i sjøvann.

**SW HAVN**

<b>Spike 2c</b>	<b>Målt kons. (µg/L)</b>	<b>Sann kons. (µg/L)</b>	<b>Gjenfinning (%)</b>	<b>SD (µg/L)</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>2*RSD (%)</b>
<b>Cd</b>	0,049	0,12	39 %	0,0064	13 %	26 %
<b>Cr</b>	0,30	0,33	92 %	0,015	5 %	10 %
<b>Cu</b>	3,2	3,4	94 %	0,28	9 %	17 %
<b>Ni</b>	<3,2	<3,2				
<b>Pb</b>	0,36	<0,33				
<b>Zn</b>	<39	<39				
<b>Spike 4c</b>						
<b>Cd</b>	0,074	0,15	49 %	0,0065	9 %	18 %
<b>Cr</b>	0,30	0,36	83 %	0,020	7 %	13 %
<b>Cu</b>	4,1	4,4	94 %	0,33	8 %	16 %
<b>Ni</b>	<3,2	<3,2				
<b>Pb</b>	0,37	<0,33				
<b>Zn</b>	<39	<39				
<b>Spike 8c</b>						
<b>Cd</b>	0,12	0,21	59 %	0,0089	7 %	15 %
<b>Cr</b>	0,30	0,42	71 %	0,013	4 %	8 %
<b>Cu</b>	6,0	6,3	96 %	0,42	7 %	14 %
<b>Ni</b>	<3,2	<3,2				
<b>Pb</b>	0,45	0,36	124 %	0,070	16 %	31 %
<b>Zn</b>	<39	<39				

## Vedlegg H: Instrumentelle spesifikasjoner for NexION

**Figur 1H:** Innstillinger og internstandarder brukt i metoden for analyse av metaller i sjøvann med NexION@300D ICP-MS (Kvalvåg, 2012a)

Analytt (masse)	Internstandard (Masse)	Lesetid (sek)	Modus	Gass A/B	RPq
Ca(43), Mg(26), Na(23), S(34), K(39), P(31), C(12)	Sc(45)	5	KED	4,70	0,25
Fe(54)	Sc(45)	50	KED	3,70	0,25
Ba(137), As(75)	Y(89)	50	KED	3,70	0,25
Pb(206), Pb(207), Pb(208), As(75), Co(59), Se(78), Tl(205), Cu(65), Ni(60)	In(115)	50	KED	3,70	0,25
Cd(114), Cu(65), Ni(60), Be(9)	Bi(209)	50	KED	3,70	0,25
Cr(52), Fe(54), Cr(53), Mn(55), V(51)	Sc(45)	50	KED	4,70	0,25
U(238), Pb(206), Pb(207), Pb(208), Fe(54)	Tb(159)	50	KED	4,70	0,25
Ba(137)	Y(89)	50	KED	4,70	0,25
Pb(206), Pb(207), Pb(208), As(75), Ni(60)	In(115)	50	KED	4,70	0,25
Cd(114), Cu(65)	Bi(209)	50	KED	4,70	0,25
Zn(64), Al(27)	Tb(159)	50	DRC	0,6	0,75
Zn(66)	In(115)	50	DRC	0,6	0,75
Cd(114), Zn(66)	Bi(209)	50	DRC	0,6	0,75



**Figur 2H:** Måleområde og absolutt usikkerhet i metoden for analyse av metaller i sjøvann med NexION®300D ICP-MS (Kvalvåg, 2012a). På grunn av varierende isotopforhold for Pb ble snitt av cps for Pb(206), Pb(207) og Pb(208) lagt sammen.

Komponent	Grunnstoff-Isotop-Mode-IS	Måleområde µg/L	Relativ måle-usikkerhet (± %)	Absolutt måle-usikkerhet (± µg/L)
Arsen, As	As-75-KED-L-In	0,25-5000	15	0,75
Barium, Ba	Ba-137-KED-L-Y	2,5-10000000	15	7,5
Kadmium, Cd	Cd-114-KED-L-Bi	0,15-5000	15	0,45
Krom, Cr	Snitt av Cr-52-KED-H-Sc Cr-52-KED-L-Tb	0,4-5000	20	1,2
Kobber, Cu	Snitt av Cu-65-KED-L-Bi Cu-65-KED-L-In	0,5-5000	20	1,5
Nikkel, Ni	Ni-60-KED-H-In	1,5-5000	20	4,5
Bly, Pb	Snitt av Pb-206-KED-L-In Pb-207-KED-L-In Pb-208-KED-L-In	0,2-5000	15	0,6
Sink, Zn	Snitt av Zn-66-DRC-Bi Zn-66-DRC-In	4-1000000	25	12

**Figur 3H:** Matematiske korreksjoner i metoden for analyse av metaller i sjøvann med NexION®300D ICP-MS(Kvalvåg, 2012a).

Grunnstoff-Isotop-Mode-IS	Korreksjon
Cu-KED-L-Bi	$((Ba137 * 0.000211159494358773) + 80.716006869674)$
Cu-KED-L-In	$((Ba137 * 0.000211159494358773) + 80.716006869674)$
Fe-KED-H-Sc	$((Cr 52 * 0.0339004325309282) + 61.7163435275902)$
Fe-KED-H-Tb	$((Cr 52 * 0.0339004325309282) + 61.7163435275902)$
Zn-66-DRC-Bi	$((Ba137 * 0.0014316878997283) + 1603.24642801473)$
Zn-66-DRC-In	$((Ba137 * 0.0014316878997283) + 1603.24642801473)$

## Vedlegg I: Rådata fra sammenligning av metoder

**Tabell 11:** Rådata fra sammenlikningen av metoden for analysering av metaller i sjøvann med ICP-MS med 1:10 fortykning av prøvene (IWL 1:10 i tabellen) utarbeidet av Intertek West Lab AS (IWL) og metoden for fjerning av salter med seaFAST™ oppkonsentreringskolonner før analyse av spormetaller med ICP-MS (IWL oppkons. i tabellen). Resultatene er begrenset av den gjeldende metodens kvantifiseringsgrenser. Det ble analysert to prøver, SW dyp og SW havn, fra henholdsvis 80 m dyp i Mekjarvik og Tananger havn.

<b><u>IWL 1:10</u></b>	<b>Cd (µg/L)</b>	<b>Cr (µg/L)</b>	<b>Cu (µg/L)</b>	<b>Ni (µg/L)</b>	<b>Pb (µg/L)</b>	<b>Zn (µg/L)</b>
<b>SW dyp</b>	<0,15	<0,4	<0,5	<1,5	<0,2	<4
	<0,15	<0,4	0,50	<1,5	<0,2	<4
	<0,15	<0,4	0,59	<1,5	0,41	<4
<b>Gjennomsnitt</b>			<b>0,54</b>		<b>0,41</b>	
<b>Standardavvik</b>			<b>0,061</b>			
<b>SW havn</b>	<0,15	<0,4	2,3	<1,5	<0,2	8,9
	<0,15	<0,4	2,2	<1,5	<0,2	6,8
	<0,15	<0,4	2,7	2,91	0,22	14
<b>Gjennomsnitt</b>			<b>2,4</b>	<b>2,9</b>	<b>0,22</b>	<b>9,7</b>
<b>Standardavvik</b>			<b>0,30</b>			<b>3,4</b>
<b><u>IWL oppkons.</u></b>						
<b>SW dyp</b>	0,02	0,29	<0,65	<3,2	<0,33	<39
	0,02	0,32	<0,65	<3,2	<0,33	<39
	0,03	0,33	<0,65	<3,2	<0,33	<39
	0,02	0,31	<0,65	<3,2	<0,33	<39
	0,02	0,26	<0,65	<3,2	<0,33	<39
	0,02	0,26	<0,65	<3,2	<0,33	<39
	0,02	0,28	<0,65	<3,2	<0,33	<39
	0,02	0,28	<0,65	<3,2	<0,33	<39
	0,03	0,29	0,79	<3,2	0,83	<39
	0,02	0,32	<0,65	<3,2	<0,33	<39
<b>Gjennomsnitt</b>	<b>0,024</b>	<b>0,29</b>	<b>0,79</b>		<b>0,83</b>	
<b>Standarsavvik</b>	<b>0,0033</b>	<b>0,024</b>				
<b>SW havn</b>	0,02	0,31	2,1	<3,2	0,33	<39
	0,02	0,32	2,1	<3,2	<0,33	<39
	0,02	0,30	2,2	<3,2	<0,33	<39
	0,03	0,30	2,4	<3,2	0,40	<39
	0,02	0,29	2,0	<3,2	0,34	<39
	0,02	0,29	2,0	<3,2	<0,33	<39
	0,02	0,29	2,3	<3,2	<0,33	<39
	0,03	0,28	2,2	<3,2	<0,33	<39
	0,02	0,32	2,3	<3,2	<0,33	<39
	0,02	0,31	2,7	<3,2	<0,33	<39
<b>Gjennomsnitt</b>	<b>0,023</b>	<b>0,30</b>	<b>2,2</b>		<b>0,36</b>	
<b>Standardavvik</b>	<b>0,0024</b>	<b>0,013</b>	<b>0,20</b>		<b>0,041</b>	

