

Samanlikning av
aluminiumsanalyser
frå tre analyselaboratorier
hausten 1996



Geir Helge Johnsen

Rådgivende Biologer AS

INSTITUTT FOR MILJØFORSKNING

Rapport nr. 258, februar 1997.



Rådgivende Biologer AS

INSTITUTT FOR MILJØFORSKNING

RAPPORTENS TITTEL:

Samanlikning av aluminiumsanalyser frå tre analyselaboratorier hausten 1996

FORFATTER:

Dr.philos. Geir Helge Johnsen

OPPDRAGSGIVER:

Fylkesmannens miljøvernavdeling, ved Kjell Hegna,
Valkendorfgaten 6, 5012 BERGEN

OPPDRAGET GITT:

30.november 1996

ARBEIDET UTFØRT:

1996 - 1997

RAPPORT DATO:

6. februar 1997

RAPPORT NR:

258

ANTALL SIDER:

18

ISBN NR:

ISBN 82-7658-129-3

RAPPORT SAMMENDRAG:

I november 1996 vart det samla inn tre parallelle vassprøver frå ni vassdrag med varierende surleiksgrad. Prøvene vart fordelt til dei tre analyselaboratoria: Chemlab Services as i Bergen, Hordaland Fylkeslaboratorium i Bergen og NIVA sitt analyselaboratorium i Oslo, der dei analyserte for farge, surleik, reaktiv- og illabil aluminium.

Prøveresultatane med omsyn på fargetal og surleik samvarierte bra, sjølv om Fylkeslaboratoriet alltid målte høgast mens Chemlab alltid målte dei lågaste verdiane. Skilnadene var likevel små. Med omsyn på innhaldet av reaktiv og labilt aluminium var målingane meir variable, der Chemlab sine målingar viste lågare variasjonsbreidd enn dei to andre laboratoria.

Skilnadane i resultatane med omsyn til aluminiumsinhald kan skuldast nyansar i analysemetodane mellom laboratoria. Ein standardisering av dette er påkrevd og vert difor etterlyst.

EMNEORD:

- Vasskvalitet
- Analyselaboratorium
- Forsurningskjemi

SUBJECT ITEMS:

RÅDGIVENDE BIOLOGER AS
Bredsgården, Bryggen, N-5003 Bergen
Foretaksnummer 843667082
Telefon: 55 31 02 78 Teiefax: 55 31 62 75



FØREORD

Rådgivende Biologer as. har, på oppdrag frå Fylkesmannen si miljøvernavdeling, organisert ei samanlikning av resultatane frå tre analyselaboratorium med omsyn på aluminium i surt vatn.

Bakgrunnen for undersøkinga er at det hausten 1996 vart hevda at det kunne vere skilnad mellom slike analyseresultat frå dei einseidige laboratoria. Dette var eit viktig spørsmål å få klårlagt for miljøvernavdelinga, fordi innhaldet av aluminium i vatn er ein av dei sentrale parametrane i samband med forsurskartlegging og kalkingsplanlegging. Byte av laboratorium gjorde undersøkinga nødvendig. I Hordaland har ein fram til våren 1996 nytta Fylkeslaboratoriet til desse målingane, men på grunn av at verksemda ved dette laboratoriet opphørte fra 31.12.1996, har Chemlab Services as. gradvis overteke desse analysane. Det var difor av interesse å få analysert parallelle vassprøver på fleire laboratorier samstundes.

Det vart såleis samla inn vassprøver frå ni vassdrag i ein avgrensa region, og desse vart fordelt samstundes til Chemlab Services as., Hordaland Fylkeslaboratorium og NIVA sitt analyselaboratorium i Oslo. Målsettinga med denne samanlikninga var å få vurdert i kor stor grad resultatane frå dei to laboratoria samsvarer, og få kontrollert resultatane mot NIVA sitt analyselaboratorium.

Målsettinga med denne undersøkinga var å samkøyre dei framtidige målingane med dei seriane med resultatane ein allereie har etablert. Då resultatane frå dei ulike laboratoria synta seg å variere ein del, sannsynlegvis grunna nyansar i analysemetodane, vart det også naudsynt å diskutere kva rolle desse skilnadane i analysemetodane kan ha for resultatane.

Denne undersøkinga er ikkje meint som nokon kvalitetssikrande "ringtest" for laboratoria, og undersøkinga opererer heller ikkje med nokon "fasit". Alle tre laboratoria vart informert om dette opplegget på førehand, og det vart bedd om at ein analyserte på "reaktivt" og "illabilt" aluminium. Det er difor også nytta nemningane reaktiv-, illabil- og labil aluminium i rapporten.

Rapporten skal primært gi ein beskrivande oversikt over skilnader i metoder/prosedyrer og i resultatane. Ein overlet til andre å eventuelt gå i dybda for å klåre opp i korleis skilnadane i detalj skal forklarast. Denne rapporten er såleis meint som eit innspel i ein debatt, der ein må vurdere kva for analyseresultat ein er interessert i og kva for metodar som gjer desse. Rapporten vil difor ikkje gje svar på alle problema som vert teken opp.

Rådgivende Biologer as. takker Fylkesmannen si miljøvernavdeling, ved kalkingskonsulent Kjell Hegna, for oppdraget.

Bergen, 6.februar 1997



INNHALD

FØREORD	3
INNHALD	4
SAMANDRAG	5
ALUMINIUMSFRAKSJONANE	6
Total aluminium	6
Monomert aluminium	7
PRØVETAKING OG FORLØP FØR ANALYSERING	9
TABELL 1: Prøvetakingsstadane	9
ANALYSERESULTATA	10
TABELL 2: Analyseresultata	10
VURDERING AV RESULTATA	11
Målingar av fargetal	11
Surleiksmålingar	11
Reaktiv aluminium	12
Illabil aluminium	13
Labilt aluminium	14
VURDERING OG KONKLUSJON	16

FIGURAR

FIGUR 1: Skisse over samanhengene mellom dei ein skilde aluminiumsfraksjonane	6
FIGUR 2: Samanhang mellom surleik og andel monomert aluminium av den totale	6
FIGUR 3: Samanhang mellom fargetal og andel organisk bunden monomert aluminium	7
FIGUR 4: Samanhang mellom surleik og andel uorganisk monomert aluminium	7
FIGUR 5: Samanstilling av analyseresultata med omsyn på fargetal	11
FIGUR 6: Samanstilling av analyseresultata med omsyn på surleik	12
FIGUR 7: Samanstilling av analyseresultata med omsyn på monomert aluminium	12
FIGUR 8: Samanstilling av analyseresultata med omsyn på organisk monomert aluminium	13
FIGUR 9: Samanstilling av analyseresultata med omsyn på uorganisk monomert aluminium	14
FIGUR 10: Aluminiumsfraksjonane sett opp i høve til surleik i vassprøvene	11
FIGUR 11: Skilnad i analyseresultata for monomert aluminium i høve til surleiken	17
FIGUR 12: Skilnad i analyseresultata for organisk monomert aluminium i høve til surleiken	18



SAMANDRAG

Rådgivende Biologer as. har, på oppdrag frå Fylkesmannen i Hordaland si miljøvern avdeling, gjennomført ei samanlikning av resultatane frå tre analyselaboratorium med omsyn på aluminium i surt vatn. Bakgrunnen for undersøkinga er at ein i Hordaland fram til våren 1996 nytta Fylkeslaboratoriet til desse målingane, men avdi verksemda ved dette laboratoriet skulle opphøyre fra 31.12.1996, har Chemlab Services as. i Bergen gradvis overteke desse analysane. Det var då ynskjeleg å sikre seg ein samanlikning av resultatane frå desse laboratoria.

I slutten av november 1996 vart det foreteke innsamling av tre vassprøver frå kvar av ni vassdrag frå eit relativt surt område kring Osterøy i Hordaland. I tillegg inkludere ei ogsp dei to elvane Steinsdalselva i Kvam og Nærøydalselva i Aurland kommune. De ni prøvetakingsstadane dekkjer såleis nær heile variasjonsbreidda i vasskvalitet ein har på Vestlandet.

Analyseresultatane frå dei tre laboratoria synte ein monaleg variasjon med omsyn på innhald av aluminium. Ein kan då spørje seg om det er systematiske skilnader eller om det er varierende kvalitet på resultatane frå dei ein skilde laboratoria. Sidan det synest å vere klåre mønster i desse analyseskilnadane, er det imidlertid naturleg å anta at dette skuldast særlege element i analyseprosedyrane til laboratoria.

NIVA tilset saltsyre som ein lekk i analyseprosessen, medan Fylkeslaboratoriet tilset 4M svovelsyre i 1% syretilsats like før analysinga tek til. Chemlab set ikkje til syre til vassprøvene på noko tidspunkt i analyseprosessen. Det same gjeld for analysane utført ved NINA sitt laboratorium. Generelt vil høvet mellom dei ulike aluminiumsfraksjonane variere med surleiken og innhaldet av løyst organisk materiale i prøva. Om ein endrar surleiken ved tilsetjing av syre, vil andelen av den totale aluminiumen som er monomer / reaktiv kunne aukast. I neste steg vil ei surleiksendring også kunne påverke kor stor andel av den totale monomere aluminiumen som er organisk bunden. Dei to ulike prosedyrane gjev aluminiumsfraksjonar med noko ulike beteckningar og dei gjev også varierende tal for innhald av aluminium i vassprøvene. Syretilsetjing gjev vanlegvis høgare innhald av reaktiv aluminium i prøvene ved dei låge pH-verdiane.

I den vidare forvaltninga lyt ein syte for at det vert gjort eit val med omsyn til kva ein ynskjer svar på, og så får ein velje analysemetode etter dette. Til no har ein i hovudsak basert forståinga av tålegrensene i naturen på NIVA og andre sine målingar av "labilt aluminium". Dersom ein vel å satse på nemningane "uorganisk monomert" aluminium, må ein etablere ei omrekningsfaktor for å kunne samanlikne dei framtidige målingane med dei føreliggande. Det kan verke nærliggande å satse på at ein vel nemningane monomert eller polymert kolloidalt/partikulært aluminium, og beskriv om den monomere aluminiumen er uorganisk (løyst) eller organisk bunden. I denne samanhengen er det også av sentral betydning at det er overgangen frå monomert til polymert som gjer skade på fisk, og difor innhaldet av den uorganisk monomere som vi er interesserte i.

Vi foreslår at ein vurderer å gå over til dei fem kategoriane for aluminiumsfraksjonar som NINAs laboratorium opererer med, og gjennomfører analysane i tråd med dette for alle prosjekt innan dette fagfeltet i framtida. Samanhang mellom desse nemningane er :

<i>Tr-Al</i>	= totalt syrereaktivt Al	= total aluminium	
<i>Tm-Al</i>	= totalt monomert Al	= reaktiv aluminium	
<i>Om-Al</i>	= Organisk monomert Al	= illabil aluminium (ionebyttet)	
<i>Um-Al</i>	= Uorganisk monomert Al	= labil aluminium	= <i>Tm-Al</i> - <i>Om-Al</i>
<i>Pk-Al</i>	= polymere kolloidale Al	= partikulær aluminium	= <i>Tr-Al</i> - <i>Tm-Al</i>

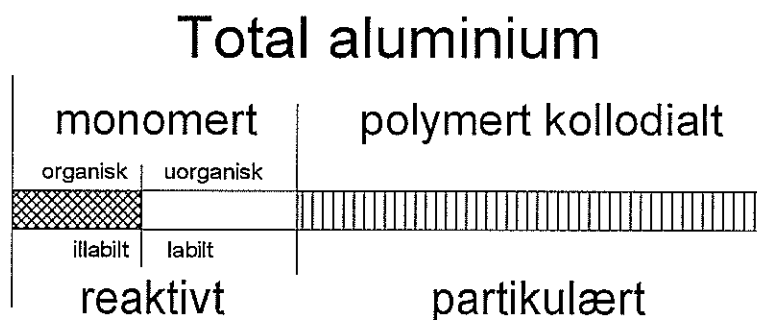


ALUMINIUMSFRAKSJONANE

TOTAL ALUMINIUM

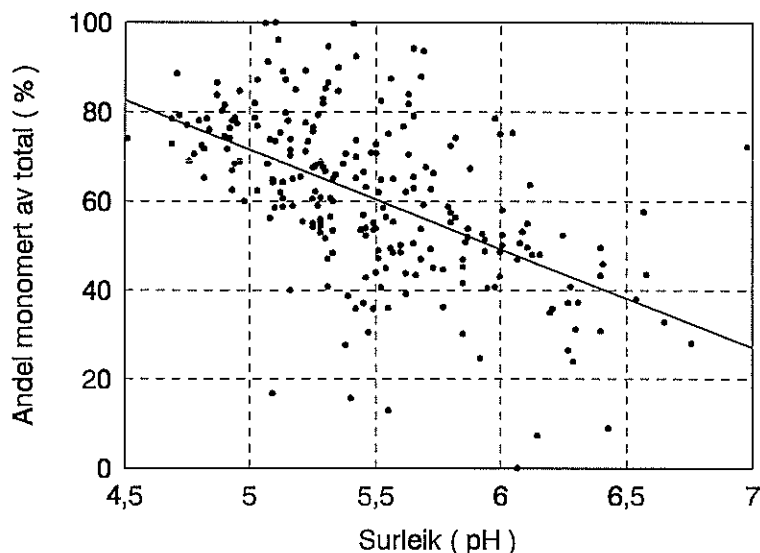
Total aluminium utgjør den samla mengda aluminium pr. volumeining i ei vassprøve. Dette vert analysert på omlag same måte ved dei ein-skilde laboratoria og vert kalla "syreløyst aluminium". Denne analysemetoden gjev tilnærma 100% av aluminiumen som er i vassprøva, medan atomabsorpsjonsanalyse gjev 100% av all aluminiumen tilstades i vassprøva. Denne analyseparameteren er ikkje nærare undersøkt i denne rapporten.

FIGUR 1: Ei enkel skisse over samanhangane mellom dei ein-skilde aluminiumsfraksjonane som er omtala i teksten. Varierende analysemetoder gjer at avvikande nemningar er nytta, - ein serie med namn er synt over søyla medan ein annan er synt under.



Den samla mengda aluminium i ei vassprøve, består av to hovuddelar, - anten av monomert eller polymert kolloidalt bunden aluminium. Den *totalt monomere aluminiumen* (også omtala som *reaktivt aluminium*) er i hovudsak løyst, medan den *polymert kolloidalt bundne aluminiumen* ikkje er løyst i vatnet men bunden til partiklar. Høvet mellom desse to fraksjonane kan endrast når surleiken i vatnet endrast, slik at andelen av den totale aluminiumen som vert monomer aukar dess lågare pH-verdi vassprøva har (figur 2). Denne endringa vart også klårt synt av Jensen og Leivestad (1989) då dei gradvis auka pH i vassprøver med same mengda total aluminium.

FIGUR 2: Samanhang mellom surleik og kor stor andel av det totale syreløyste aluminium som førekjem som totalt monomert aluminium. Resultata er henta frå 237 målinger utført av NINA-laboratoriet for Fylkesmannen i Sogn og Fjordane dei seinare åra.

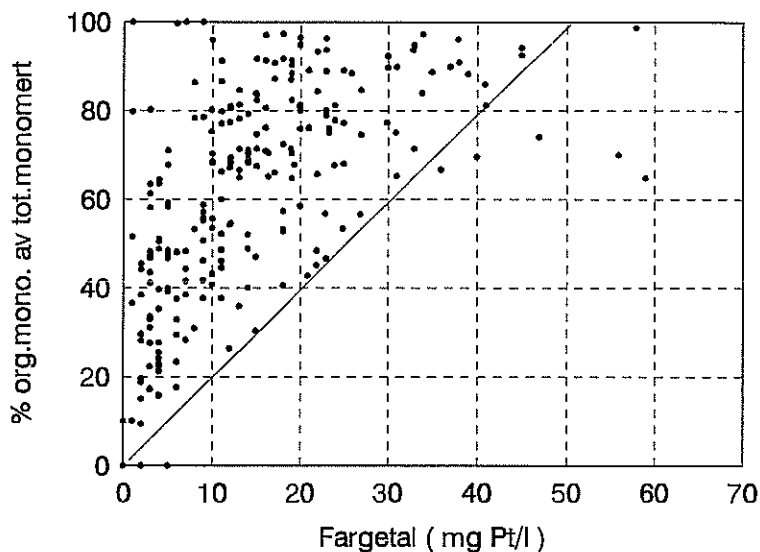




MONOMERT ALUMINIUM

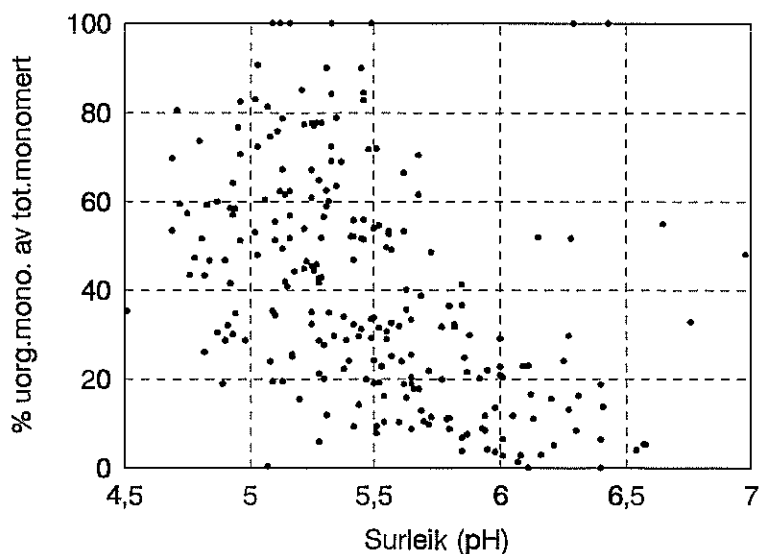
Den total monomere aluminiumen, også kalla *reaktiv aluminium*, er igjen delt opp i *organisk monomert aluminium* (illabil aluminium) og *uorganisk monomert aluminium* (labil aluminium). Organisk bunden aluminium er den delen av aluminiumen som er bunden til humusstoff og andre organiske stoff som naturlig finst i vatnet. Denne formen reknast ikkje som giftig.

FIGUR 3: Samanhang mellom fargetal (som mål på organisk innhald i vatnet) og kor stor andel av det totalt monomere aluminiumen som førekjem som organisk bunden monomert aluminium. Resultata er henta frå 237 målinger utført av NINA-laboratoriet for Fylkesmannen i Sogn og Fjordane dei seinare åra.



Mengda av den organisk bundne delen av den totalt monomere aluminiumen aukar naturlegvis når innhaldet av organisk stoff i vatnet aukar (figur 3). Når fargetalet i ei vassprøve er høgt, vil ein vente å finne at det meste av den monomere aluminiumen er bunden til humusstoff. Samstundes vil surleiken i vatnet avgjere i kva form den totale monomere aluminiumen finst. Ved lågare pH-verdiar vil ein større andel av denne aluminiumen vere uorganisk (figur 4).

FIGUR 4: Samanhang mellom surleik og kor stor andel av det totalt monomere aluminiumen som førekjem som uorganisk monomert aluminium. Resultata er henta frå 237 målinger utført av NINA-laboratoriet for Fylkesmannen i Sogn og Fjordane dei seinare åra.





Den uorganiske og vannløselede delen finst som positivt ladde ioner, og er den som er giftig. Årsaken til denne giftverknaden ligg sannsynlegvis i at desse ionene kan polymerisere og at det er denne prosessen og dei minste polymerane som kan gje problem med utfelling av aluminium på td. fiskegjellar. Ved langt framskriden polymerisering av $\text{Al}(\text{OH})_3$, vil polymerane etter kvart ha ein storleik som gjer at dei er gått over til den polymere kolloidale fraksjonen av aluminiumen. Då har dei ikkje nokon giftverknad lenger, avdi dei er for store til å kunne bindast til fiskegjellar.



PRØVETAKING OG FORLØP FØR ANALYSERING

Det vart foreteke innsamling av tre vassprøver frå kvar av ni vassdrag i slutten av november 1996. Prøvetakingsstadane ligg hovudsakeleg samla i eit relativt surt område kring Osterøy i Hordaland, men dei to elvane Steinsdalselva i Kvam og Nærøydalselva i Aurland kommune vart inkludert for at ein skulle ha vassprøver frå vassdrag med gode surleikstilhøve. De ni prøvetakingsstadane dekkjer nær heile variasjonsbreidda i vasskvalitet ein har på Vestlandet, samstundes som dette også gjenspeglar i tilstanden til laksebestandane i vassdraga. I dei suraste er laksen døydd ut for lenge sidan, medan laksen har det monaleg bra i dei ikkje sure vassdraga. Det vert diskutert om og korleis vasskvaliteten i dei andre vassdraga påverkar laksen, men det er i dag ikkje semje mellom forskarane om dette.

Dei tre parallelle prøvene fra Nærøydalselva og Steinsdalselva vart tatt ut samstundes og enkeltvis, medan dei parallelle prøvene frå dei andre vassdraga vart teken med ein to-litersflaske og så fordelt derifrå over på tre 0,5 liters-flaskene. Desse prøvene vart oppbevart i kjøleskap etter prøveuttak og fram til levering.

Prøvene vart levert til dei tre laboratoria samstundes. Chemlab Services as. mottok prøvene om ettermiddagen torsdag 28.november, Hordaland Fylkeslaboratorium fekk prøvene fredag 29.november om morgonen, og prøvene til NIVA ble sendt fredag 29.november om morgonen med posten. Den eine prøven frå Nærøydalselva vart imidlertid levert Chemlab Services as den 22.november om morgonen.

TABELL 1: Prøvetakingsstadane

NR.	PRØVEDATO	PRØVETAKINGSSTED
1	21-11-96	Nærøydalselva
2	27-11-96	Steinsdalselva
3	27-11-96	Eikefetelva ved veibru før utlaupet
4	27-11-96	Romarheimselva ved veibru nederst
5	27-11-96	Romarheimselva oppe
6	27-11-96	Moelvi ved veibru ovanfor skulen
7	27-11-96	Vosso ved veibru ved Evanger ved innlaup Evangervatnet
8	27-11-96	Bolstadelva ved veibru ved utlaup Bolstadfjorden
9	27-11-96	Daleelva nedstrøms utlaupet frå kraftverket



ANALYSERESULTATA

Dei tre laboratoria vart varsla om at prøvene skulle takast, og også om at det vart sendt parallelle prøver til dei to andre laboratoria. Opplegget vart gjennomført slik ein vanlegvis ville gjere ein forsending av slike vassprøver. Analyseresultata skulle difor vere praktisk samaliknbare slik det skjer i samband med vanlege vassdragsundersøkingar. Resultata er ikkje meint nytta som nokon kvalitetsvurdering av dei einskilde laboratoria, og laboratoria vart informert om undersøkinga på førehand.

Dei einskelde måleresultata er lista i tabell 2 under, og dei er omtala og vurdert på dei neste sidane.

TABELL 2: Analyseresultata frå dei parallelle prøvene levert til tre laboratorier. Stedsnummereringen samsvarer med tabell 1, mens FYL = Hordaland Fylkeslaboratorium, CHE = Chemlab Services as. og NIVA = NIVAs analyselaboratorium i Oslo.

NR	FARGE (mg Pt/l)			SURLEIK (pH)			REAKTIV AI (µg/l)			ILLABILT AI (µg/l)			LABILT AI (µg/l)		
	FYL	CHE	NIVA	FYL	CHE	NIVA	FYL	CHE	NIVA	FYL	CHE	NIVA	FYL	CHE	NIVA
1	9	<5	5,18	6,86	6,26	6,56	<10	21	10	<10	17	<5	0	4	>5
2	18	8	9,6	6,81	6,47	6,64	10	25	13	<10	19	<5	5	6	>8
3	11	<5	5,76	5,23	5,24	5,34	65	32	46	10	20	11	55	12	35
4	10	<5	5,18	5,74	5,57	5,69	55	26	37	20	20	23	35	6	15
5	12	<5	6,91	6,03	5,89	5,94	35	29	30	20	16	20	15	13	10
6	12	<5	9,61	5,88	5,68	5,81	35	24	25	15	15	13	20	9	12
7	20	8	12,1	6,56	6,27	6,38	20	28	17	15	22	10	5	9	7
8	20	8	12,1	6,38	6,11	6,31	20	25	17	10	21	8	10	4	9
9	16	<5	10,2	6,25	6,00	6,12	10	29	13	10	18	8	0	9	5

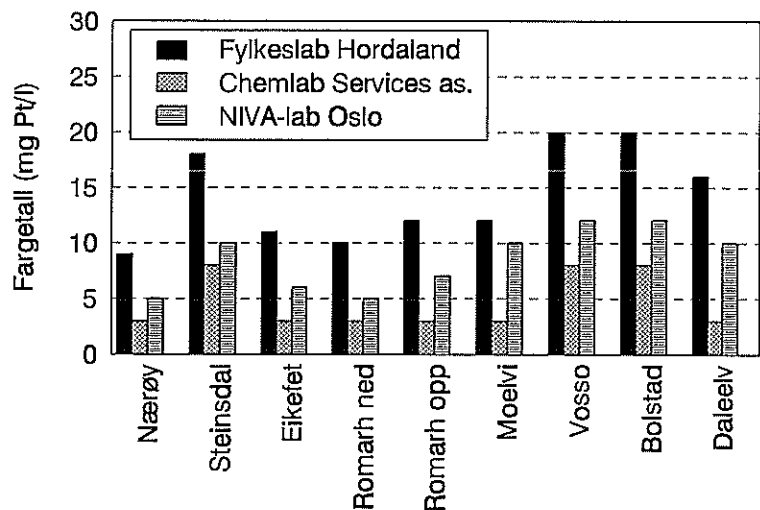


SAMANLIKNING AV RESULTATA

MÅLINGAR AV FARGETAL

Det var tydelege skilnader mellom resultatata frå dei einiskilde laboratoria. Med omsyn på fargetal var tala frå Fylkeslaboratoriet i Hordaland alltid høgast, og verdiane var alltid over dobbelt så høge som resultatata frå Chemlab Services as. Resultata frå NIVA var mellom dei to andre, og oftast nærare Chemlab sine resultat (figur 5). Alle laboratoria målte farge på ufiltrerte vassprøver.

FIGUR 5: Samanstilling av dei einiskilde analyseresultata med omsyn på fargetal. Målingar <5 er tildelt fargetal = 3.



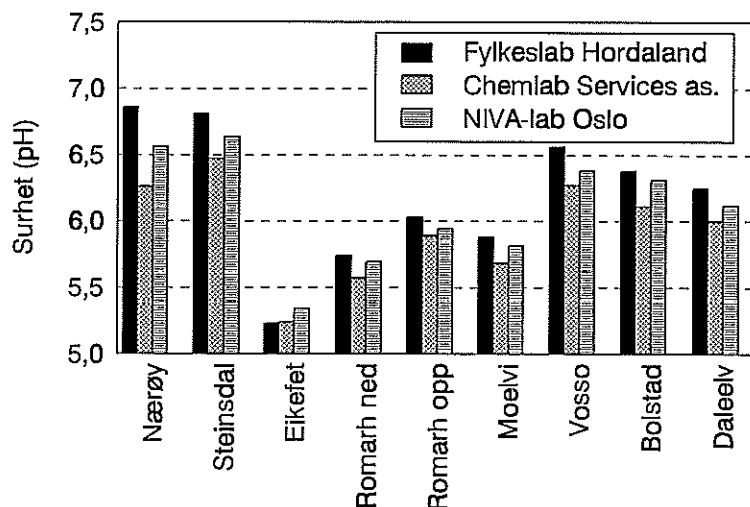
Det er ein del variasjon i analyseresultata frå dei tre laboratoria. Gjennomsnittet til Fylkeslaboratoriet var på vel 14,7, mens Chemlab hadde omtrent 5 og NIVA målte 8,6. Skilnaden mellom NIVA og Chemlab var på 3,9 i fargetal. NIVA opererer med eit standardavvik på 0,7 ved måling av fargetal på 20 mg Pt/l, mens alle verdiane i denne målsereine ligg rundt halvparten eller lågare. Nøyaktigheita kan då vere noko større. Konklusjonen med omsyn på fargetalsmålingane er at Fylkeslaboratoriet i denne målsereiene ligg for høgt, mens dei to andre laboratoria har meir samsvarande verdier.

SURLEIKSMÅLINGAR

Det var også store skilnader på målingane av surleik. Også for denne parameteren synte det seg at Hordaland Fylkeslaboratorium i åtte av dei ni prøvene hadde dei høgaste verdiane, og i dei same åtte prøvene målte Chemlab Services as. dei lågaste verdiane. Skilnaden på dei to laboratoria var på heile 0,6 på det meste og 0,25 pH-einingar i gjennomsnitt. Den største forskjellen vart målt i prøvene frå Nærøydalselva, der det var nærare ei veker skilnad i analysetidspunkt mellom dei to laboratoria. Chemlab sine målingar låg i gjennomsnitt 0,15 under NIVA sine, medan Fylkeslaben sine låg i gjennomsnitt 0,11 over NIVA sine (figur 6).



FIGUR 6: Samanstilling av dei einskilde analyseresultata med omsyn på surleik.

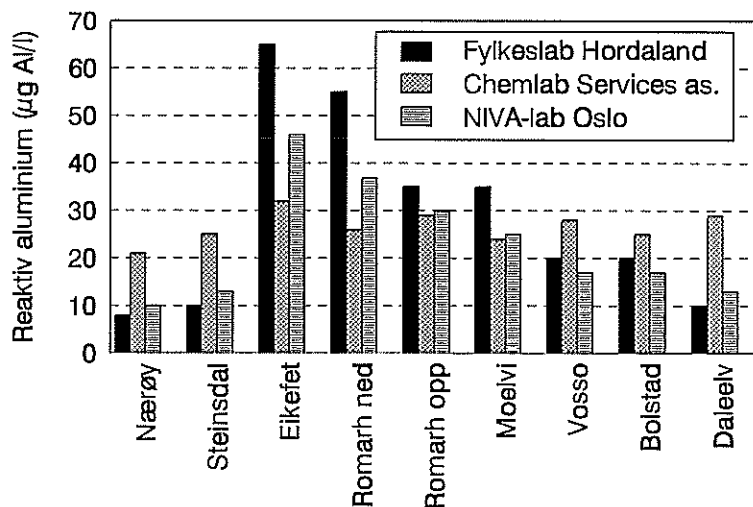


Med omsyn på surleik er det ikke særleg variasjon mellom dei tre laboratoria. Også her var det Chemlab som målte lågast mens Fylkeslaboratoriet var høgast. Forskjellane mellom laboratoria er imidlertid ikkje store, og noko av variasjonen i surleik kan skuldast at laboratoria fekk prøvene til analyse til noko ulik tid, særleg kan dette ha synt seg i resultatata frå Nærøydalselva der det var nærare ein veke forskjell i leveringstidspunkt mellom Chemlab og dei to andre laboratoria. Forskjellen i resultatata kan også tilskrivas ulike rutinar i avlesingstidspunkt.

REAKTIV ALUMINIUM

Målingane av reaktivt aluminium varierte mykje, og variasjonen fulgte ikkje eit klart mønster som for farge og surleik. I nokon av prøvene var det godt samsvar mellom dei tre laboratoria, medan i andre prøver var det store forskjellar. Ved dei høgaste pH-verdiane var det vanlegvis nokonlunde samsvar mellom målingane frå NIVA og Fylkeslaboratoriet, medan Chemlab sine målingar låg høgare. Ved dei lågaste pH-verdiane målte Fylkeslaboratoriet høgare innhald av aluminium enn NIVA, mens Chemlab hadde dei lågaste målingane (figur 7).

FIGUR 7: Samanstilling av dei einskilde analyseresultata med omsyn på reaktivt aluminium. Målinger fra Fylkeslab på <10 er satt til 8.





Med omsyn på innhald av reaktivt aluminium i vassprøvene er det noko større skilnader på laboratoria. Minst skilnad finn ein med omsyn på reaktivt aluminium, der gjennomsnitta for laboratoria var nokså like (Fy = 28,7 , Che = 26,6 og NIVA = 23,1 $\mu\text{g Al/l}$). Det var imidlertid ei vesentlig lågare variasjonsbreidd i prøveresultata frå Chemlab, der max = 32 og min = 21 $\mu\text{g Al/l}$, mens dei to andre hadde Fy: max = 65 og min = <10 $\mu\text{g Al/l}$ og NIVA: max = 46 og min = 10 $\mu\text{g Al/l}$. Begge desse to laboratoria hadde eit godt samsvar mellom surleik og innhald av reaktivt aluminium, noko ein skal vente å finne, og resultatata frå desse to skil seg i hovudsak på dei lågaste pH-verdiane der Fylkeslaben hadde dei klårt høgaste tala.

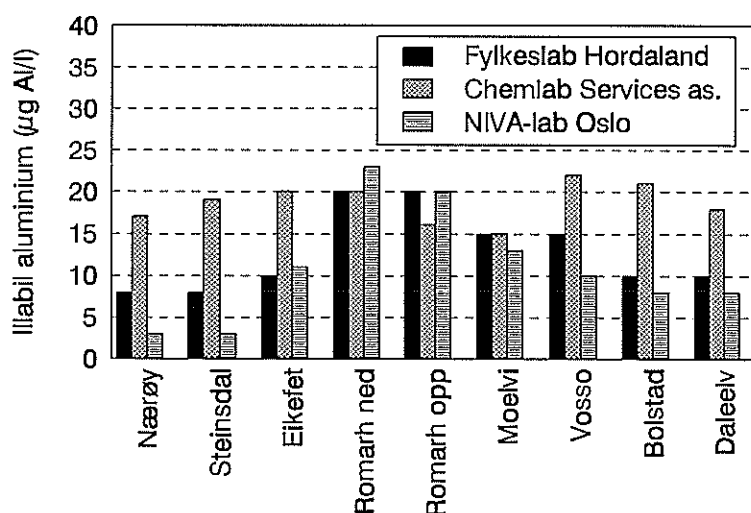
Sjølv om resultatata frå Fylkeslaboratoriet med omsyn på reaktivt aluminium ligg noko høgare enn NIVA sine, er det ikkje mogleg å avgjere kva som "er rett". Chemlab sine målingar av reaktivt aluminium ligg for høgt ved høge pH-verdiar og for lågt ved låge pH-verdiar samanlikna med dei andre laboratoria sine målingar.

I vassprøver med nokonlunde same humusinnhald er det vanleg å finne ein god samanheng mellom surleik og innhald av reaktivt aluminium i vassprøver frå ein region. Di lågare pH ein finn, di høgare innhald av reaktivt aluminium vil det venteleg vere i vassprøvene. Korrelasjonskoeffisienten mellom desse to tilhøva for Fylkeslaboratoriet sine prøver var på $r^2 = 0,87$ medan NIVA hadde ein tilsvarande på $r^2 = 0,86$. I Chemlab sine prøver var det ein dårleg samanheng med ein $r^2 = 0,27$.

ILLABIL ALUMINIUM

Også med omsyn på denne parameteren var der store skilnader mellom resultatata, med Chemlab som avvikande laboratorium. Deira målingar var forbausande jamne, medan dei andre laboratoria påviste ein variasjon i innhaldet av illabil aluminium mellom dei undersøkte vassprøvene (figur 8). Berre ved dei høgaste pH-verdiane var det monaleg skilnad på NIVAs og Fylkeslaboratoriet sine målingar.

FIGUR 8: Samanstilling av dei einstilte analyseresultata med omsyn på illabilt aluminium. Målingar fra Fylkeslab på <10 er satt til 8, mens målingar frå NIVA på <5 er satt til 3



Også med omsyn på innhald av illabil aluminium er det skilnader på laboratoria, der gjennomsnitta for laboratoria var nokså lik (Fy = 12,9 , Che = 18,7 og NIVA = 11,0 $\mu\text{g Al/l}$). Det var imidlertid ei vesentlig lågare variasjonsbreidd i prøveresultata frå Chemlab, der max = 22 og min = 15 $\mu\text{g Al/l}$, mens dei to andre hadde Fy: max = 20 og min = <10 $\mu\text{g Al/l}$ og NIVA: max = 23 og min = <5 $\mu\text{g Al/l}$. Det er heller ikkje her mogleg av avgjere fasit. Chemlab sine resultat ligg



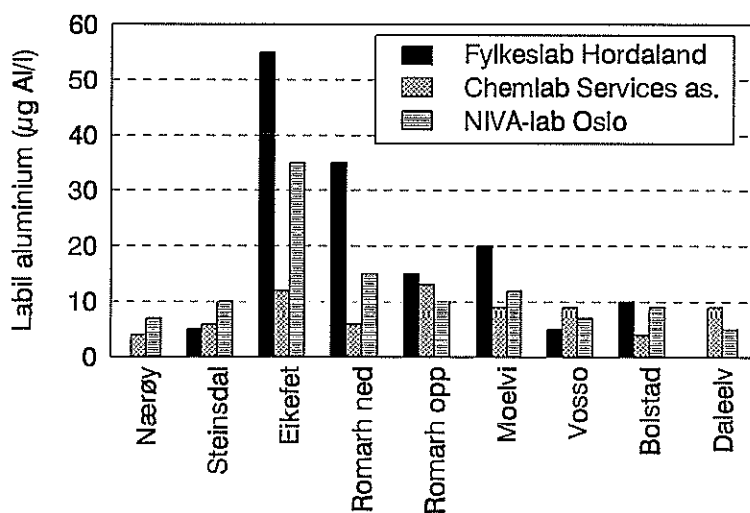
jamnt over "noko for høgt" med omsyn på innhald av illabilt aluminium, mens det berre var monaleg skilnad ved dei høgaste pH-verdiane på NIVA og Fylkeslaboratoriet sine målingar.

For ein standard på 375 µg Al/l opererer NIVA med eit standardavvik på om lag 4 µg/l i sine analysar, ved lågare konsentrasjonar vil uvissa vere mindre. Fylkeslaboratoriet oppgjer ikkje anna konsentrasjonar enn kvar femte µg, så her ligg ei uvissa på nokre µg mellom dei ulike analyseresultata. Samstundes ligg det og ein mogleg skilnad mellom analyseresultata i kva for analyseprosedyre ein nyttar ved analyse av reaktiv (og illabil) aluminium. Nokre laboratorie har ein liten surgjering lagt inn i prosedyra, og i vassprøver der ein har aluminium bunden i partikulær form anten til kalkpartiklar eller som humuskompleks, vil denne surgjeringa kunne gje eit auka innhald av reaktiv og illabil aluminium. Dette vil auke variasjonsbreidda i ein analyseserie frå eitt laboratorium i høve til eit anna der ein ikkje surgjer prøva undervegs.

UTREKNA LABILT ALUMINIUM

Ingen av laboratoria analyserte innhaldet av labilt aluminium. Dette vert berekna som skilnaden mellom den reaktive og den illabile fraksjonen av aluminium. Siden det var monaleg stor variasjon mellom dei einskilde analyseresultata frå dei tre laboratoria både med omsyn på reaktiv og illabil aluminium, vil ein venteleg også finne store skilnader på den labile aluminiumen (figur 5). Det er ikkje mogleg å diskutere noko mønster for denne variasjonen.

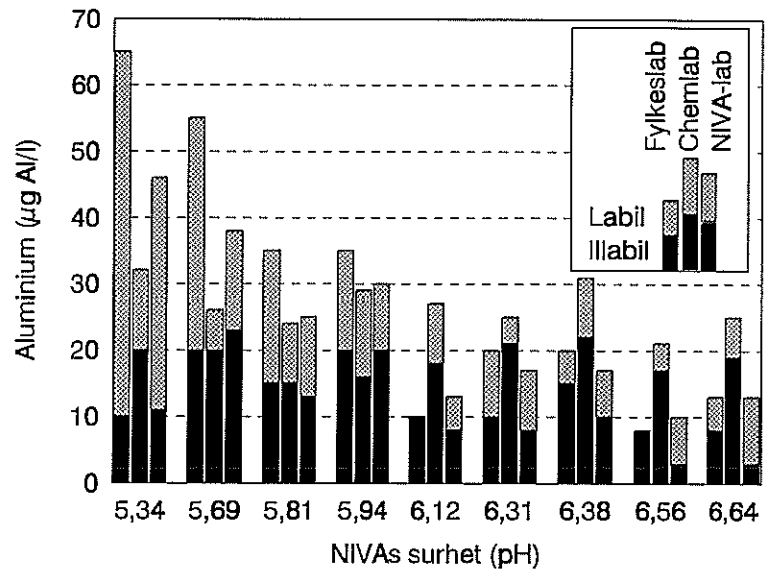
FIGUR 9: Samanstilling av dei einskilde analyseresultata med omsyn på labilt aluminium, rekna som differansen mellom analyserte verdiar av reaktiv og illabilt aluminium.



Ein analyserar på dei to omtala aluminiumsfraksjonane for å diskutere differansen mellom dei, den labile fraksjonen av aluminium, avdi det er denne som kan medføre giftverknad på fisk i vassdraga. Det var berre Fylkeslaboratoriet sine målingar som synte ein klår samanhang mellom surleik og aukande andel av labil aluminium i høve til den reaktive. Det kan difor synast som om ionebyttaren til Fylkeslaboratoriet betre held attende den labile aluminiumen enn NIVA sin. Det var ingen samanhang mellom humusinnhald (fargetal) i prøvene og andel labil aluminium i høve til den reaktive mengda.



FIGUR 10: Målingane av reaktiv aluminium splitta opp på labil- og illabil fraksjon, presentert i høve til aukande grad av surleik (NIVA sine målinger).



Ettersom surleiken aukar i overflatevatn med pH-verdiar ned mot 5,0, reknar ein det som generelt at ein større andel av den reaktive aluminiumen vert labil. Berre i målingane til Fylkeslaboratoriet vart dette mønsteret funne, med en korrelasjonskoeffisient $r^2 = 0,6$. For prøvene analysert på NIVA var det ikkje korrelasjon ($r^2 = 0,03$), medan det i prøvene fra Chemlab var ein negativ samanhang ($r^2 = 0,24$). Andelen labil aluminium av den reaktive er synt i figur 10.



VURDERING OG KONKLUSJON

Analyseresultatene frå dei tre laboratoria synte ein monaleg variasjon med omsyn på innhald av aluminium, og det var dette ein i hovudsak var interessert i å avklare gjennom denne undersøkinga. Det vart nemleg hausten 1996 også hevda at tilsvarande resultat frå NINAs laboratorium synte seg å vere avvikande frå og generelt lågare med omsyn på einiskilde partiklar enn NIVA sine resultat.

Ein kan då spørje seg om det anten er systematiske skilnader eller om det er varierende kvalitet på resultatene frå dei einiskilde laboratoria. Sidan det synest å vere klare mønster i desse analyseskilnadane, er det imidlertid naturleg å anta at dette skuldast særlege element i analyseprosedyrane til laboratoria.

NYANSAR I ANALYSEMETODANE

I denne samanhengen skal ein ikkje gå i detalj på korleis dei einiskilde laboratoria analyserer aluminium og heller ikkje i detalj forklare korleis dette kan verke inn på resultatene. Skilnadane mellom laboratoria kan imidlertid i seg sjølv kan forklare ein god del av variasjonen i analyseresultatene, og det kan samstundes gje noko av forklaringa på kvifor NINA sitt laboratorium har avvikande resultat frå NIVA sine.

Aluminium vert analysert etter "pyrokatecholmetoden" hjå alle laboratoria. Den vert nytta til total syreløyst aluminium, til reaktiv/total monomert aluminium og til illabil/organisk monomert aluminium. Det er forbehandlinga av vassprøvene før sjølve analysen som avgjer kva for ein av dei tre fraksjonane ein analyserer for. Desse fraksjonane er omtalt innleiingsvis i rapporten. Det synte seg å vere nokre vesentlege skilnadar i sjølve analyseprosedyra for aluminium:

NIVA tilset litt saltsyre til vassprøva som ein lekk i sjølve analyseprosessen

Fylkeslaboratoriet tilset svovelsyre til pH=1 i vassprøva same dagen som analysene vert utført, tilnærme umiddelbart før analysane tek til. Dei treng då ikkje sette til saltsyre under sjølve analyseprosessen.

Chemlab Services as. (og NINA) tilset ikkje syre i nokon del av analyseprosessen, men nyttar destillert vatn der NIVA tilset syre.

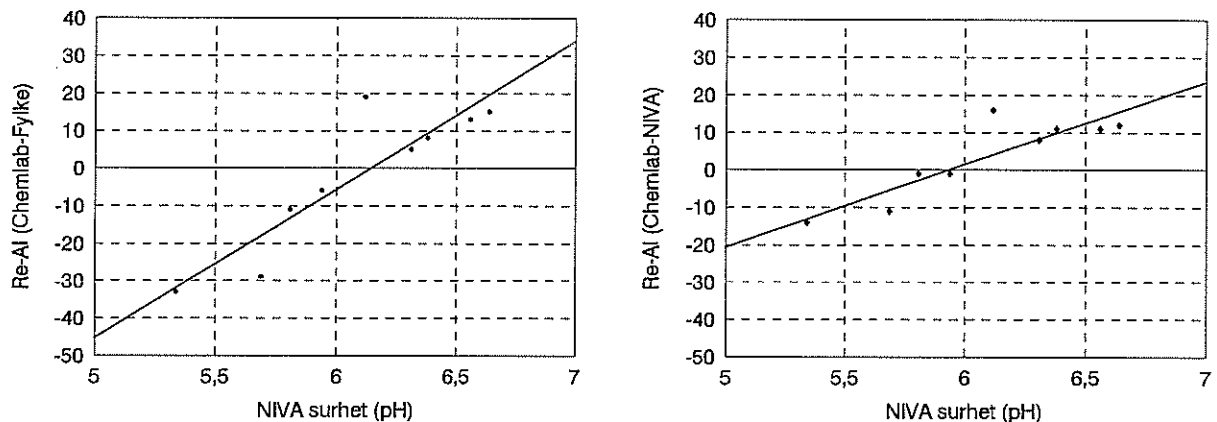
Dersom ein har aluminium i vassprøva som er polymerisert og bunden til partiklar i vatnet,- som til dømes kalkpartiklar, vil denne aluminiumen ikke bli analysert av Chemlab (og NINA), medan syretilsetjinga til Fylkeslaben og NIVA kan gjere at denne blir tilgjengeleg og analysert på som reaktiv/total monomer aluminium. Desse to laboratoria vil i slike høve få høgare innhald av reaktivt aluminium enn dei to andre.

Enkle forsøk utført ved NINA sitt laboratorium syner at berre få sekunds eksponering for syre under analyseprosessen kan gje eit mangedobla innhald av "reaktiv" aluminium dersom mykje av den polymere aluminiumen er bunden til kalkpartiklar i vassprøven. NIVA nyttar såleis ikkje nemninga "reaktiv" aluminium om sine resultat, men kallar denne aluminiumsfraksjonen for "total monomert aluminium". Dette er det eigentlege namnet på Chemlab sine resultat også, sidan dette laboratoriet nyttar same analysemetode som NIVA.



MÅLING AV REAKTIVT / TOTALT MONOMERT ALUMINIUM

Skilnadene mellom Chemlab sine lågare resultat med omsyn på "reaktiv" aluminium kan difor i hovudsak forklarast med ein noko avvikande analysemetode,- dei analyserer berre på det ein finn tilgjengeleg i vassprøven,- ikkje på det som ein ved syretilsetjing kan få fram. Sidan Fylkeslaben tilset syre før sjølve analysen, er det ikkje uventa at dei har høgaste innhaldet av reaktivt aluminium i sine resultat.



FIGUR 11: Samanhang i skilnad mellom analyseresultatata for "reaktiv" aluminium og surleik i vassprøvene. Differansen mellom Chemlab sine målingar og Fylkeslaboratoriet sine (til venstre) og NIVA sine (til høgre). Linene i figuren er trukket på grunnlag av lineære regresjonar for punktene. For samanlikninga si skuld er surleiken NIVA målte for dei einskilde prøvene nytta.

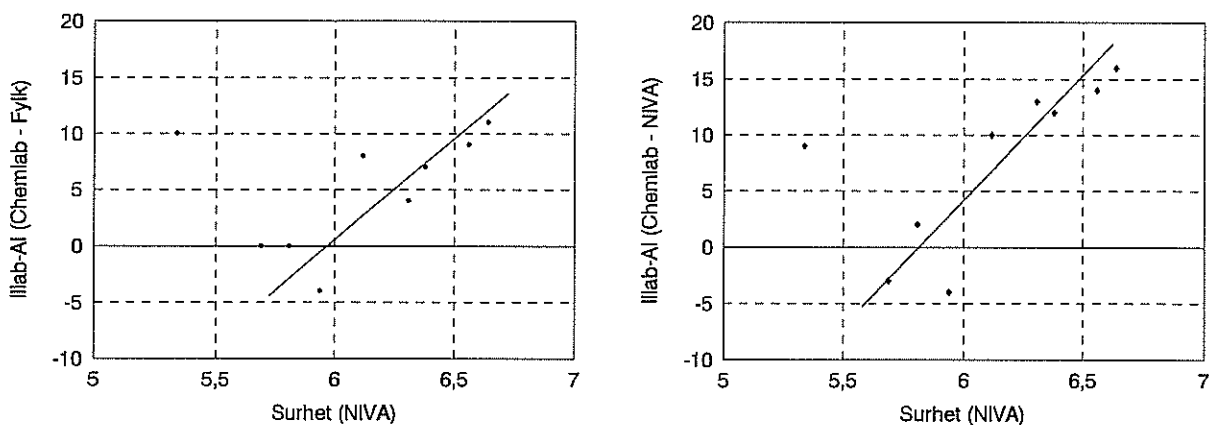
Det er ikkje analysert på innhald av partiklar, kalsium eller noko anna som kan binde aluminium i vatnet. Ein kan difor ikkje umiddelbart seie at dette kan forklare skilnaden i analyseresultatata i samband med denne undersøkinga. Det er imidlertid ein heilt klår surleiksavhengig samanhang mellom avviket i Chemlab sine målingar i høve til dei to andre laboratoria (figur 11). Dette kan skuldast at ein i vassprøver med låge pH-verdiar også ofte har eit vesentleg høgare innhald av total aluminium,- og såleis eit mykje høgare potensiale for reaktivt aluminium i den høge polymere kolloidale fraksjonen av aluminium. Ved tilsetjing av syre vil dette kunne "aktiverast", og målingane vert høgare. Særleg gjeld dette Fylkeslaboratoriet sine målingar, der syra har verka lenger.

MÅLING AV ILLABIL / ORGANISK BUNDEN MONOMERT ALUMINIUM

For å analysere på dei to fraksjonane av *monomert aluminium*, analyserer ein på den *organiske monomere* delen, og skilnaden mellom denne og den *totale monomere* utgjer då den *uorganiske monomere* delen (tilsvarar nokonlunde den *labile aluminiumen*). Analyseringa skjer ved at vassprøven ionebyttast i ei kolonne, der den uorganiske monomere aluminiumen vert ionebytta og halden attende i kolonna. Kolonna held attende dei positivt ladde ionene, og er såleis ein katione-byttar. Effektiviteten til ein slik ionebyttar avheng av kva for kompleksmiddel ein nyttar, samstundes som tida vassprøva er i kolonna også er viktig. Etter ei tids bruk må kolonna vaskast ved at ein byttar ut den bundne aluminiumen med eit anna positivt ion,- td. natrium. Ei god ionebyttarkolonne slepp berre den organisk monomere aluminiumen gjennom, og analyseringa av denne skjer på same måte som for total monomert (eller reaktiv) aluminium.



Resultata frå denne måleparameteren avheng både av nyansane i analysemetode og effekten av ionebytaren. I kva grad det er samsvar mellom dei ulike laboratoria sine ionebytare skal vere uvisst, men det kan synast som om den same surleikssamanhengen i skilnadane som vart omtalt for "reaktiv" aluminium også er å finne når det gjeld "illabil" aluminium (figur 12). Bortsett frå eitt punkt er det særleg god samanheng mellom surleik og skilnadane mellom analyseresultata for illabil aluminium. Men no er det i hovudsak Chemlab som målar det høgaste innhaldet av illabil / organisk bunde aluminium,- særleg ved dei høgaste pH-verdiane. I kva grad dette skuldast skilnader i ionebytingsprosessen eller skuldast surgjering av prøvene før/under analyseringa er vanskeleg å seie. Det er ikkje gjeve nokon forklarling på kvifor Chemlab sine målingar av dei minst sure prøvene ligg klårt høgare enn målingane til dei andre laboratoria.



FIGUR 12 Samanheng i skilnad mellom analyseresultata for "illabil" aluminium og surleik i vassprøvene. Differansen mellom Chemlab sine målingar og Fylkeslaboratoriet sine (til venstre) og NIVA sine (til høgre). Linene i figuren er trukket som beste tilpassing til dei åtte (av ni) punktene. For samanlikninga si skuld er surleiken NIVA målte for dei einssilde prøvene nytta.