

NGU Rapport 97.073

Effekt av filtrering på vannanalyse.

I: Preliminære undersøkelser

Rapport nr.: 97.073		ISSN 0800-3416	Gradering: Åpen
Tittel: Effekt av filtrering på vannanalyse. I: Preliminære undersøkelser			
Forfatter: Sheila B. Banks		Oppdragsgiver: NGU	
Fylke:		Kommune:	
Kartblad (M=1:250.000)		Kartbladnr. og -navn (M=1:50.000)	
Forekomstens navn og koordinater:		Sidetall: 10	Pris: 30,-
		Kartbilag:	
Feltarbeid utført:	Rapportdato: 21.04.97	Prosjektnr.: 0027.14	Ansvarlig: <i>Kristin Bjerk</i>
<p>Sammendrag:</p> <p>Filtrering av vannekstrakter fra jordprøver som en del av prepareringsprosessen kan ha noen fordeler når det gjelder redusert prepareringstid, lettere og mer effektiv klargjøring, begrenset mulighet for videre kjemiske eller biologiske reaksjoner (særlig med ferske jordprøver). For at filtrering kan brukes, må dette ikke påvirke parametere som ønskes analysert. Denne rapporten beskriver et første forsøk på å vurdere i hvilken grad pH, ledningsevne, anion- og kationkonsentrasjoner kan ventes å bli påvirket ved filtrering med kvantitativt papirfilter og 0.45µm celluloseacetat sprøytefilter.</p> <p>Resultatene viser at kvantitativt hvittbånd filterpapir (brukt som levert) ikke er egnet til videre bestemmelse av pH, ledningsevne eller klorid- og sulfatkonsentrasjoner da konsentrasjonene er < ca. 1 ppm. Likevel har kvantitativt filterpapir ingen påvirkning på fluoridkonsentrasjoner og kan trygt brukes til fremstilling av vannekstraktene til videre fluoridbestemmelse.</p> <p>Celluloseacetatfilter hadde ingen målbar påvirkning på pH, ledningsevne, anionkonsentrasjoner og de fleste kationkonsentrasjoner. Likevel var sinkkonsentrasjoner i prøver filtrert gjennom celluloseacetatfilter betydelig lavere enn i ufiltrerte prøver.</p>			
Emneord: vannanalyse	filtrasjon	pH	
ledningsevne	anion	kation	
jordekstrakt		fagrapport	

INNHold

SIDE

Innledning	4
Metodikk	5
Resultater	6

TABELLER

Tabell 1	Prøvenummer, behandlingsmåte og utført analyse	5
Tabell 2	Effekt av filtrering på pH og ledningsevne	6
Tabell 3	Effekt av filtrering på klorid- og sulfatkonsentrasjoner analysert ved IC	7
Tabell 4	Effekt av filtrering på Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Zn, og Pb konsentrasjoner analysert ved ICP-AES	10

INNLEDNING

Hittil på NGU-lab har vannekstrakter vært fremstilt ved at lufttørket jord ristes med vann i ca. 1 time og deretter står i ca. 20 timer for klargjøring før dekantering av vannløsningen. Vannekstraktene kan vanligvis brukes direkte til for eksempel pH og ledningsevne måling, og etter filtrering (0.45µm), til IC og ICP-AES analyse. Denne metoden er enkelt og ofte anvendelig - spesielt til store prøveserier, fordi det eneste utstyr som kreves er flasker og en ristemaskin. Metoden er imidlertid forbundet med en del ulemper:

1. Det kan forekomme at lett materiale fortsatt er i suspensjon selv etter 20 timer henstand. Materiale som ikke er fjernet fra vannekstraktet kan påvirke analysen, både fysikalsk og kjemisk. Etter at en stor del, men ikke alle, fast partikler er fjernet, kan nye likevekter oppstå mellom vannløsningen og restmaterialet, med oppløsning av både komponenter bundet til partikler og partiklene selv.
2. I tilfeller der jordprøvene inneholder større mengder organisk materiale, eller jorden er fersk, (ikke lufttørket), kan vannekstraktene bli særlig utsatt for biologisk aktivitet under klargjøringsprosessen.
3. Klargjøringsprosessen er noe tidkrevende, og ikke særlig egnet til en «rask test» av et fåtall prøver.

De nevnte ulemper, som oppstår på grunn av lang henstandstid, kan unngås enten ved filtrering eller sentrifugering av vannekstraktene etter risting. Utfra det synspunkt at sentrifugering også er arbeidskrevende og er mer komplisert med hensyn til blant annet optimal hastighet, sentrifugeringstid og oppvarming under sentrifugering, ser filtrering ut til å bli det beste alternativet - men kun så lenge forurensninger i filtermaterialet ikke påvirker analyseresultatene. Hensikten med forsøkene rapportert her var å vurdere dette.

METODIKK

Sytti 80ml Milli-Q vann prøver var behandlet og analysert som visst i tabell 1 nedenfor.

Tabell 1: Prøvenummer, behandlingsmåte og analyse utført

Prøve nummer	Behandlingsmåte	Analyse			
		pH	ledningsevne	IC (6 anioner)	ICP-AES (32 kationer)
1 - 10	Milli-Q vann filtrert med kvantitativt hvittbånd filterpapir (Schleicher & Schuell No.589/2)	*	*	-	-
11 - 20	Som over, deretter filtrert med 0.45µm celluloseacetat sprøytefilter	-	-	*	-
21 - 31	Som 11 - 20, deretter tilsatt 7N HNO ₃ Suprapur® (Merck) til < pH 2	-	-	-	*
31 - 40	Milli-Q vann, ufiltrert (<i>BLANK PRØVE</i>)	*	*	*	-
41 - 50	Milli-Q vann ufiltrert, deretter tilsatt 7N HNO ₃ Suprapur® (Merck) til < pH 2 (<i>BLANK PRØVE til ICP-AES</i>)	-	-	-	*
51 - 60	Milli-Q vann kun filtrert ved 0.45µm celluloseacetat sprøytefilter	-	-	*	-
61 - 70	Som for 51 - 60, deretter tilsatt 7N HNO ₃ Suprapur® (Merck) til < pH 2	-	-	-	*

* = analyse utført på prøve; - = analyse ikke utført; IC = ionekromatografie; ICP-AES = inductively-coupled plasma-atomic emission spectroscopy

Ved fremstilling blir kvantitativt filterpapir vanligvis dobbelsyrevasket og deretter renset med ultrapur vann. Filterpapiret skulle derfor ikke trenge forvasking, og i dette forsøket ble det brukt som levert. Det første filtratet gjennom hvert celluloseacetat filter (CA) ble kastet. Et ferskt papir- eller celluloseacetatfilter ble brukt til hver prøve.

Bestemmelse av pH og ledningsevne var utført av forfatteren på NGU. Et pH meter av type Orion SA520, og en kombinert glasselektrode ble brukt til pH bestemmelse; ledningsevne ble bestemt ved bruk av et konduktivitetsmeter type CDM 80 og konduktivitets målecelle type CDC104 (begge fra Radiometer). Anionanalyse ved IC og kationanalyse ved ICP-AES ble utført av NGU-lab, etter akkrediterte metoder¹.

¹ Se NGU-lab dokumenter 3.1: Vannanalyser. ICP-AES (32 kationer) og 3.4: Vannanalyser . IC-analyse (7 anioner),

RESULTATER

Effekt av filtrering på pH og ledningsevne

pH og ledningsevnebestemmelser for 10 Milli-Q vannprøver filtrert gjennom kvantitativt filterpapir (S&S No.589/2) og for 10 ufiltrerte Milli-Q vannprøver vises i tabell 2. Det fremgår klart at filtrering hadde stor innvirkning på både pH og ledningsevne. Papirfilter av den type som er brukt her vil ikke være egnet for slike analyser.

Det kan være to muligheter for den påviste påvirkning fra filterpapiret, enten at syrerester fra fremstillingsprosessen fortsatt finnes i papiret, eller at papiret har blitt forurenset av stoff fra atmosfæren under lagring på laboratoriet. Det er mulig at forvasking av filterpapiret med vann, med påfølgende tørking i ovn kunne løse problemet.

Tabell 2: Effekt av filtrering på pH og ledningsevne

filtrert prøve (kvantitativt hvittbånd papirfilter)			blank prøve (ufiltrert)		
Prøve nr	pH	ledningsevne uS/cm	Prøve nr	pH	ledningsevne uS/cm
1	5.3	5.55	31	6.3	0.98
2	5.0	6.06	32	6.3	1.09
3	5.1	6.66	33	6.0	1.08
4	5.0	6.49	34	6.2	0.97
5	5.1	6.71	35	6.1	1.00
6	5.0	6.00	36	6.2	1.06
7	5.0	5.96	37	6.3	1.00
8	5.2	5.65	38	6.3	0.97
9	5.0	5.80	39	6.2	0.96
10	5.0	6.36	40	6.0	1.05
Gjennomsnitt	5.1	6.12	Gjennomsnitt	6.2	1.02
Std avvik	0.1	0.41	Std avvik	0.1	0.05

Effekt av filtrering på anioninnhold

Samlete resultater av IC analyse av de 10 blanke (ufiltrerte) prøver, 10 prøver kun filtrert gjennom 0.45µm CA og 10 prøver filtrert først gjennom kvantitativt filterpapir og deretter 0.45 µm CA finnes i Analyserapport 1996.0174 (NGU-Lab).

Det viser seg at fluorid, bromid og orto-fosfat ikke var målbart påvirket av filtrering - hverken med papir eller CA filter. Dette betyr at filtrering gjennom papirfilter av typen brukt her kan brukes for eksempel til preparering av vannekstrakter for enkeltanalyse av fluorid² - f.eks.

² Obs: Filtrering vil fjerne fluorid som er bindet til små partikler. Derfor blir kun oppløst fluorid analyserte.

f.eks. med fluoridselektiv elektrode (ISE) eller ved IC. Et forhøyet nivå på nitrat var kun registrert i en prøve filtrert gjennom papirfilter, og det er sannsynlig at dette skjedde på grunn av tilfeldig forurensing av prøven eller papiret.

Klorid- og sulfatbestemmelser viste seg å bli betydelig påvirket av filtrering gjennom papirfilter, men var ikke målbart påvirket av filtrering gjennom 0.45µm CA filter. Resultatene av klorid- og sulfatanalyse er viste i tabell 3.

Tabell 3: Effekt av filtrering på klorid- og sulfatkonsentrasjoner analysert med IC

filtrert prøve (kvantitativt hvitbånd papirfilter + 0.45µm CA)			filtrert prøve (0.45µm CA)			blank prøve (ufiltrert)		
Prøve nr	Cl ⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	Prøve nr	Cl ⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	Prøve nr	Cl ⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm
11	0.256	0.246	51	< 0.1	< 0.1	31	< 0.1	< 0.1
12	0.374	0.294	52	< 0.1	< 0.1	32	< 0.1	< 0.1
13	0.489	0.250	53	< 0.1	< 0.1	33	< 0.1	< 0.1
14	0.436	0.264	54	< 0.1	< 0.1	34	< 0.1	< 0.1
15	0.615	0.264	55	< 0.1	< 0.1	35	< 0.1	< 0.1
16	0.380	0.283	56	< 0.1	< 0.1	36	< 0.1	< 0.1
17	0.350	0.265	57	< 0.1	< 0.1	37	< 0.1	< 0.1
18	0.275	0.260	58	< 0.1	< 0.1	38	< 0.1	< 0.1
19	0.429	0.246	59	< 0.1	< 0.1	39	< 0.1	< 0.1
20	0.473	0.303	60	< 0.1	< 0.1	40	< 0.1	< 0.1
Gjennomsnitt	0.408	0.268	Gjennomsnitt	< 0.1	< 0.1	Gjennomsnitt	< 0.1	< 0.1
Std avvik	0.106	0.020	Std avvik	0.000	0.000	Std avvik	0.000	0.000

Fra resultatene i tabell 3, beregnes deteksjonsgrensene, definert som to ganger standardavvik over gjennomsnittlig blindverdi, d.v.s 0.620 ppm for klorid og 0.308 ppm for sulfat, da ekstraktene er filtrert gjennom papirfilter og analyserte ved ionekromatografi³. Dersom man analyserer prøver som inneholder større mengder klorid og sulfat, og man er mest interessert i sammenligning innen en eller flere prøveserier (i motsetning til absolutte verdier) kan man regne med at filtrering gjennom kvantitativt papirfilter er i orden. For de fleste prøvene vil den økte deteksjonsgrense for sulfat være akseptabel, da sulfatkonsentrasjoner ofte pleier å ligge over 1.0 ppm. Likevel kan den økte deteksjonsgrense for klorid skaffe flere problemer på grunn av at klorid konsentrasjoner vanligvis er lavere enn sulfatkonsentrasjoner og mest sannsynlig ligger under 1.0 ppm.

³ Disse økte deteksjonsgrensene har blitt beregnet fra resultatene fremskaffet ved bruk av filterpapir tatt fra en enkelt «batch»: det kunne hendte at en ny «batch» filterpapir vil gi andre resultater og dette bør kontrolleres.

De forhøyede nivåer på klorid kan skyldes utvasking av kloridrester etter syrevasking av papiret under produksjon, selv om papiret bør renses flere ganger med ultrapur vann etter syrevasking, eller at papiret har blitt «forurenset» ved vanlig kontakt med laboratoriets atmosfære under lagring. Én mulig løsning kan være å vaske papiret med rent vann og tørke det før bruk, slik som foreslått under kommentarer om pH.

Effekt av filtrering på kationinnhold

Resultatene av ICP-AES av 10 ufiltrerte (blank) prøver, 10 prøver filtrert kun gjennom 0.45µm CA filter, og ti prøver filtrert gjennom både kvantitativt papirfilter og 0.45µm CA filter, er samlet i Analyserapport 1996.0174 (NGU-Lab). Innholdet av de fleste kationer lå under de gjeldende analytiske deteksjonsgrensene for alle prøvene. Et fåtall kationer, dvs aluminium, jern, kalsium og bly, viste konsentrasjoner litt høyere enn deteksjonsgrenser i et fåtall av prøvene filtrert kun gjennom celluloseacetat, mens jern, magnesium, kalsium, natrium, kalium, sink og bly viste konsentrasjoner over deteksjonsgrensene i et fåtall prøver filtrert gjennom både papir og celluloseacetat.

Det eneste parameter som ser ut til å øke betydelig på grunn av filtrering er kalsium - selv om denne økningen ikke er aktuell for alle de filtrerte prøvene.

En viktig observasjon er at målbare konsentrasjoner sink ble funnet i blank (ufiltrerte) prøvene, mens alle filtrerte prøver (med kun étt unntak), viste sinkkonsentrasjoner under deteksjonsgrensen. Hvis dette resultatet er reproducerbart, betyr det at sink er fjernet ved filtrering.

KONKLUSJONER

Fra dette første forsøk kan man konkludere at filtrering av vann, og derfor også vannekstrakter av jord, gjennom kvantitativt filterpapir brukt uten noe forvasking, ikke passer til videre bestemmelse av pH og ledningsevne, eller ved bestemmelse av absoluttverdier klorid, sulfat, og muligens, kalsium. Med hensyn til sulfat, og til en viss grad klorid, kan filtrering likevel brukes til prøver som inneholder større konsentrasjoner (dvs > 1.0 ppm), særlig hvis man er mest interessert i relative nivåer mellom prøvene. Slik filtrering har ingen påvirkning på videre fluoridbestemmelser og kan trygt brukes til fremstilling av ekstrakter for fluoridanalyse.

Det anbefales at følgende videre forsøk utføres:

- gjenta forsøk med kvantitativt filterpapir, men forvask filterpapir for å vurdere om påvirkning av blant annet pH og Cl, kan bli løst på denne måte

- gjenta analyse av sinkkonsentrasjoner i ufiltrert og filtrert Milli-Q vann; analysere også en syntetisk løsning som inneholder en viss konsentrasjon sink - for å bekrefte om sink er fjernet ved filtrering med celluloseacetat (og eventuelt kvantitativt papirfilter)

Tabell 4 Effekt av filtrering på Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Zn, og Pb konsentrasjoner analysert med ICP-AES

Prøve nr	filtrert prøve (kvantitativ hvitbånd filterpapir + 0.45um CA)								filtrert prøve (0.45um CA)								blank prøve (ufiltrert)									
	Al ppb	Fe ppb	Mg ppb	Ca ppb	Na ppb	K ppb	Zn ppb	Pb ppb	Prøve nr	Al ppb	Fe ppb	Mg ppb	Ca ppb	Na ppb	K ppb	Zn ppb	Pb ppb	Prøve nr	Al ppb	Fe ppb	Mg ppb	Ca ppb	Na ppb	K ppb	Zn ppb	Pb ppb
21	<20.0	<10.0	<50.0	40.6	<50.0	<500	<2.0	<50.0	61	<20.0	<10.0	<50.0	26.7	<50.0	<500	<2.0	<50.0	41	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	3.3	<50.0
22	<20.0	<10.0	<50.0	31.9	<50.0	<500	<2.0	<50.0	62	20.9	10.8	<50.0	24.4	<50.0	<500	<2.0	<50.0	42	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	2.9	<50.0
23	<20.0	10.8	<50.0	25.0	<50.0	637.0	2.3	65.1	63	<20.0	12.9	<50.0	23.2	<50.0	<500	<2.0	<50.0	43	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	2.2	<50.0
24	<20.0	10.8	57.5	27.9	<50.0	<500	<2.0	<50.0	64	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	<2.0	<50.0	44	<20.0	10.8	<50.0	25.0	<50.0	<500	4.1	<50.0
25	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	67.2	<500	<2.0	<50.0	65	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	<2.0	<50.0	45	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	2.4	<50.0
26	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	<2.0	53.0	66	24.2	<10.0	<50.0	22.6	<50.0	<500	<2.0	<50.0	46	<20.0	<10.0	<50.0	23.2	<50.0	<500	2.8	<50.0
27	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	<2.0	<50.0	67	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	<2.0	<50.0	47	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	4.0	<50.0
28	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	<2.0	<50.0	68	24.2	10.8	<50.0	23.8	<50.0	<500	<2.0	51.5	48	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	3.2	<50.0
29	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	<2.0	<50.0	69	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	<2.0	<50.0	49	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	<2.0	<50.0
30	<20.0	<10.0	<50.0	24.4	<50.0	<500	<2.0	<50.0	70	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	<2.0	<50.0	50	<20.0	<10.0	<50.0	<20.0	<50.0	<500	<2.0	<50.0