

NGU Rapport 97.060

Sammenligning av resultater fra bestemmelse av  
fluorid i vann ved ionekromatografi og ved  
ioneselektiv elektrode

Rapport nr.: 97.060		ISSN 0800-3416	Gradering: Åpen
<b>Tittel:</b> Sammenligning av resultater fra bestemmelse av fluorid i vann ved ionekromatografi og ved ioneselektiv elektrode			
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: 13	Pris: 35,-
		Kartbilag:	
Feltarbeid utført:	Rapportdato: 15.04.97	Prosjektnr.: 0027.14	Ansvarlig: <i>Knut Erik Bjørn</i>
<b>Sammendrag:</b> <p>Førtiseks grunnvannsprøver samlet under NGU prosjektet Nasjonal kartlegging av grunnvann fra fast fjell, ble analysert for å bestemme fluoridinnhold. Resultatene fra analyse ved ionekromatografi (IC) og ved ioneselektiv elektrode (ISE) ble sammenlignet. For de fleste prøver, ga analyse ved ISE litt høyere fluoridinnhold enn ved IC analyse: gjennomsnittsverdi for <math>[F]_{ISE} / [F]_{IC}</math> var 1.26, med standardavvik 0.32. En prøve, som ga et fluoridinnhold på 1.26 ppm ved IC analyse, og som derfor lå under grenseverdien på 1.5 ppm for fluorid i drikkevann (Sosiale helsedepartement 1995, <i>Forskrift om vannforsyning og drikkevann m.m.</i>) ga en verdi av 1.6ppm ved ISE analyse.</p> <p>2% av analyserte prøvene (tilsvarende én prøve) ga et fluoridinnhold ved ISE som var betydelig lavere enn de som ble målt ved IC. Sannsynligvis er dette på grunn av andre komponenter (feks. acetat) i prøven som vaskes ut med samme retensjonstid som fluorid under de gjeldende kromatografiske forholdene.</p> <p>Variansanalyse av resultatene for 46 prøver viste at det ikke var noen betydelig statistisk forskjell mellom resultatene fra IC og ISE. Likevel ble det observert mye større forskjell mellom IC og ISE resultatene i de tilfeller der fluoridinnholdet lå under ca. 1ppm.</p>			
Emneord: fluorid	ionekromatografi	fluoridelektrode	
		fagrapport	

<b>INNHold</b>	<b>SIDE</b>
Innledning	4
Eksperimentelt	4
Resultater	
<i>Statistisk behandling</i>	5
Diskusjon	6
Konklusjoner	7
Referanser	8

## **FIGURER**

Figur 1	Plot av $[F^-]_{ISE}$ mot $[F^-]_{IC}$
Figur 2	Plot av $[F^-]_{ISE} / [F^-]_{IC}$ mot $[F^-]_{IC}$
Figur 3	Plot av $[F^-]_{ISE} / [F^-]_{IC}$ mot tidsrom mellom analyser

## **TABELLER**

Tabell 1	Fluoridkonsentrasjoner i grunnvannsprøver bestemt ved IC og ISE
Tabell 2	Variansanalyse resultater: komplett datasett
Tabell 3	Variansanalyse av prøver med $[F^-] < 1 \text{ ppm}$
Tabell 4	Variansanalyse av prøver med $[F^-] > 1 \text{ ppm}$

## INNLEDNING

På NGU-lab ble vannprøver regelmessig analyserte for seks anioner, blant annet fluorid, ved ion kromatografie (IC). Metoden, som har vært akkreditert av Norsk Akkreditering siden november 1994, bruker en lav-kapasitet anionbyttingskolonne med natriumkarbonat/natriumhydrogenkarbonat som eluent og viser seg å bli velegnet til analyse av naturlige rene vannprøver. Likevel har det oppstått enkelte tilfeller da analyse ved IC har vist mistenksomme høye fluoridkonsentrasjoner. Gjentatt analyse av slike prøver ved bruk av en ioneselektiv- eller fluoridelektrode (ISE), indikerte at fluorid toppen i ionekromatogrammet av og til kan bli påvirket av andre komponenter som utvaskes med lik retensjonstid under de kromatografiske forholdene som gjelder under metoden i vanlig bruk ved NGU-lab. Identiteten av disse komponentene er ikke bestemt men de er mest sannsynlig anioner av organiske syrer: det er velkjent at bestemmelse av fluorid kan bli særlig påvirket av interferens ved format og acetat ioner selv om disse er på lave konsentrasjoner (1,2).

I sommer 1996 ble det sett i gang et prosjekt om kartlegging av grunnvannsprøver fra fast fjell fra hele Norge (*NGU prosjekt 2720.00 Nasjonal kartlegging av grunnvann fra fast fjell*). Vannets kvalitet, og derfor kjemiske analyse av prøvene, er et sentralt tema i dette pågående studium. Av helsemessige grunner har fluoridkonsentrasjoner betydning for drikkevannskvaliteten, og analyse av fluoridkonsentrasjoner i prøvene er av stor interesse. Det var derfor viktig å kontrollere til hvilken grad forskerne kunne stole på fluorid resultatene fra IC.

Ved desember 1996 hadde omtrent 700 grunnvannsprøver blitt samlet inn og analyserte, blant annet ved IC. Cirka 5% av disse prøvene ble plukket ut og analyserte igjen ved bruk av ISE.

## EKSPERIMENTELT

### Prøver

Alle prøvene hadde blitt lagret i kjøleskap ved ca. + 4°C siden mottakelse ved NGU-lab. Prøvene var ikke filtrerte før analyse.

### Analyse ved IC

IC analyse ble utført etter NGU-labs metode (*NGU-SD 3.4 IC analyse*). Instrument er en Dionex ionkromatograf 2010i med isokratiske pumpe, kjemiske suppressor kolonne og konduktivitets detektor. Analytiske kolonne var Dionex type HPIC-AS4A, med forkolonne Dionex type HPIC-AG4. Eluent var en løsning av 0.0018M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ 0.0017M NaHCO<sub>3</sub>. For å minimere vann- og karbonatdupper, ble hver prøve tilsatt eluentkonsentrat (0.18M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ 0.17M NaHCO<sub>3</sub>, 50µl eluent til 5 ml prøve).

## Analyse ved ISE

Analyse ved ISE ble utført etter Norsk Standard NS 4740 (*Potensiometrisk bestemmelse av fluorid. 1 utg 1975*) ved bruk av en Metrohm® «solid state membrane» (LaF) elektrode sammen med en Metrohm® AgCl reference elektrode, koblet til en Orion® pH/mV meter, type SA520. Bufferløsningen, pH 5.4, som inneholdt CDTA (1,2-diaminocykloheksan-N,N,N',N',-tetrediksyre) ble fremsilt etter NS 4740). Bufferløsningen motvirker mulige interferenser ved at:

løsningen buffres til et pH område hvor hydroksid og hydrogenfluoridkomplekser ikke interfererer

jern(III) og aluminium(III) kompleksbindes med CDTA, slik at fluorid bundet til disse ioner frigjøres

den totale ionstyrke justeres til et høyt nivå slik at aktiviteten av fluorid ionet blir den samme i prøver og i kalibreringsløsninger og er uavhengig av prøvenes opprinnelige sammensetning

Ved ISE analyse ble 10 ml prøve tilsatt 10 ml bufferløsning og potensiell (mV) avlest etter 10 min.

## **RESULTATER**

Fluoridkonsentrasjoner, bestemt ved IC og ved ISE, vises i tabell 1, sammen med beregnet forhold  $[F^-]_{ISE} / [F^-]_{IC}$ . Analyseresultatene for andre parameter bl.a. pH, alkalitet, klorid, nitrat, bromid, orto-fosfat, sulfat og 30 grunnstoffer (målte ved ICP-AES) finnes i de NGU-lab analyserapportene oppgitt i tabellen. Også oppgitt i tabell 1 er datoer når IC og ISE analyse ble utført.

Figur 1 viser  $[F^-]_{ISE}$  mot  $[F^-]_{IC}$  men figur 2 viser forholdet  $[F^-]_{ISE} / [F^-]_{IC}$  mot  $[F^-]_{IC}$ . Figur 3 viser forholdet  $[F^-]_{ISE} / [F^-]_{IC}$  mot tidsrom mellom IC og ISE analyse for hver prøve.

## Statistisk behandling

For å få en mer kvantitativ vurdering om det er noe signifikant forskjell mellom resultatene fra de to analysemetodene ble resultatene analyserte ved to-faktorer variansanalyse, ved bruk av MS-Excel og den innbygde funksjonen *variensanalyse to-faktorer uten tilbakelegging*. (Montgomery, 1983; Davis, 1973) Under denne analyse testet hypotese:

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 \text{ mot } H_0: \tau_1 \neq \tau_2$$

hvor  $\tau_i$  er effekten av forskjellige analysemetoder i matematiske modellen:

$$Y_{ij} = \mu + \tau_i + \beta_j + \varepsilon_{ij}$$

$Y_{ij}$  representerer målinger,  $\mu$  representerer forventningsverdier for alle målinger,  $\beta_j$  er blokkeffekten (dvs, de forskjellige prøver) og  $\varepsilon_{ij}$  er tilfeldige feil.

Hypotese  $H_0$ , at analysemetoden har en effekt på resultatene, forkaster dersom

$$F_0 = MS_{\text{behandlingen}} / MS_E \geq F_{0.05, a-1, b-1}$$

hvor  $F_0$  er F-verdi beregnet fra eksperimentelt verdier, og  $F_{0.05, a-1, b-1}$  er F-kritisk på en test-nivå av 95% hvor frihetsgrader  $a-1$  og  $b-1$  tilsvarer frihetsgrader mellom behandlinger (dvs, de forskjellige analysemetodene) og mellom forskjellige prøver.

Kalibreringskurven ved ISE analyse ble ikke lengre lineær på fluoridkonsentrasjoner mindre enn ca. 0.1ppm. Verdiene som ligger under 0.1ppm regnes derfor å ligge under deteksjonsgrense for ISE metoden. På grunn av den store usikkerhet i verdiene som ligger under deteksjonsgrensen ble slike prøver ikke tatt med i variansanalyse. Heller ikke ble  $[F^-]_{\text{ISE}} / [F^-]_{\text{IC}}$  beregnet for disse prøvene. I alt gjelder dette 7 (syv) av de analyserte prøvene.

Resultatene av variansanalyse oppgies i tabell 2.

## DISKUSJON

Figurer 1 og 2 viser at de fleste fluoridkonsentrasjoner målte ved ISE er litt høyere enn for de tilsvarende prøvene analyserte ved IC. Median verdi for  $[F^-]_{\text{ISE}} / [F^-]_{\text{IC}}$  er 1.25, mens gjennomsnittsverdi er 1.26 med standardavvik 0.32. En prøve, som ved IC analyse ga en fluoridkonsentrasjon under 1.5 ppm (det maksimalt tillatt fluoridinnhold i råvann til bruk som drikkevann, Forskrift om vannforsyning og drikkevann m.m, 1995), ga en verdi over 1.5 ppm ved ISE analyse (fig 1).

Et fåtall prøver hadde lavere fluoridkonsentrasjoner ved ISE analyse enn ved IC analyse. De fleste av disse oppga verdier innenfor 10% av verdiene målte ved IC og kan derfor tolkes som like (relativ feil med IC analyse er regnet som  $\pm 10\%$ ). Et enkelt unntak til dette var en prøve som ga en fluoridkonsentrasjon ved ISE som var kun 20% av verdien målt ved IC. I dette tilfelle er det sannsynlig at fluorid toppen i IC kromatogrammet ble påvirket av en annen komponent muligens av organisk opprinnelse, med lik retensjonstid til fluorid under de kromatografiske forholdene som gjaldt under analyse. Ut fra denne observasjonen kan det beregnes at ca. 2% av analyserte prøver viste betydelig påvirkning av målte fluoridkonsentrasjoner på grunn av slik komponenter.

Resultatene av variansanalyse av de komplett datasettene fra de to analysemetodene viser en beregnet F-verdi av 2.36. Dette er mindre enn F-kritisk på test-nivået av 95%. På 95% test-nivå er det ingen grunn til å forkaste  $H_0$ , det vil si at, på dette konfidensnivå er det ikke grunnlag for å påstå at metodene er forskjellige.

Den øvrige konklusjonen er baserte på analyse av alle dataene i datasettene. En kvalitativ inspeksjon av resultatene vist i figur 2, viser likevel at forskjellen mellom resultatene fra de to analyse metodene øker betydelig på lavere fluoridkonsentrasjoner, særlig da fluoridkonsentrasjoner ligger under ca. 1 ppm. I samsvar med dette, da variansanalyse av

resultater for prøver med  $[F^-] < 1 \text{ ppm}$  og med  $[F^-] > 1 \text{ ppm}$  utføres hver for seg (tabeller 3 og 4), finnes det at hypotese  $H_0: \tau_1 = \tau_2$  skulle forkastes for prøvene med  $[F^-] < 1 \text{ ppm}$ .

Den dårligere enighet mellom resultatene fra IC og ISE da fluorid konsentrasjonene er mindre enn c. 1 ppm indikerer en økende usikkerhet i resultatene fra en eller begge metoder da fluoridkonsentrasjoner er lavere enn ca. 1 ppm. Dette er noe uventet utfra at:

- relativ feil ved IC analyse er regnet som  $\pm 10\%$  selv på nedre deteksjonsgrense for fluorid, som er 0.05 ppm
- linearitet av kalibreringskurven ved ISE kun avviker på fluoridkonsentrasjoner mindre enn ca. 0.1 ppm

En oversikt over relativ konsentrasjoner av aluminium, jern, klorid, total anioninnhold, total alkalitet og pH ikke indikerer noe sammenheng mellom noen av disse faktorene og det økende avvik i resultatene der fluoridkonsentrasjoner er mindre enn 1 ppm. Videre undersøkelser av mulige årsaker derfor trenges.

Med hensyn til tolking av dataene i sammenheng med vurdering av drikkevannskvalitet, er avvik mellom IC og ISE resultatene av mindre betydning: ingen av prøvene med  $< 1 \text{ ppm}$  fluorid ved IC analyse oversteg 1.5 ppm fluorid da de ble analyserte ved ISE.

#### *Effekt av tidsrom mellom IC og ISE analyse*

Fra figur 3 er det klar at prøver analyserte ved ISE 27 dager etter IC analyse visere en lik spredning av  $[F^-]_{ISE} / [F^-]_{IC}$  verdier som prøver analyserte ved ISE opptil 109 dager etter IC analyse. Tidsrommet påvirker derfor ikke sammenligning av de to analysemetodene.

## **KONKLUSJONER**

Prøvene testet i dette studiet indikerer at kun 2% av IC verdiene ventes å gi for høy fluoridkonsentrasjoner - sannsynligvis på grunn av andre organiske komponenter som utvaskes med lik retensjonstid. Siden dette studiet ble utført har NGU-lab tatt i bruk en ny type kolonne (Dionex HPIC-AS14) som skulle gi bedre separasjon av bl.a, acetat og fluorid.

Ca. 2% av prøvene som ble testet (som tilsvarer en enkelte prøve) viste seg å overstige 1.5 ppm fluorid da prøven ble analyserte ved ISE selv om analyse ved IC viste en fluoridkonsentrasjon  $< 1.5 \text{ ppm}$ .

Årsaken til de generelle høyere fluoridkonsentrasjonene målte ved ISE er uklar og er under videre undersøkelse.

## REFERANSER

1. American Water Works Association & Water Environment Federation 1995: 4110B. Ion chromatography with chemical suppression of eluent conductivity: *Standard methods for the examination of water and wastewater, 19<sup>th</sup> edition (1995)* Publ: American Public Health Association.
2. Davis, JC 1984: *Statistics and data analysis in geology*. Pub: John Wiley & Sons Inc, New York, pp550
3. Montgomery, D.C 1983: *Design and analysis of experiments*, 2<sup>nd</sup> edition. Pub: Wiley & Sons, New York
4. Norges Standardisering Forbund 1995: Bestemmelse av oppløst fluorid, klorid, nitritt, ortofosfat, bromid, nitrat og sulfat ved væskekromatograf. Del 1: Metode for lite forurenset vann. *NS-EN ISO 10304-1 1995*.
5. Norges Standardisering Forbund 1975: Potensiometrisk bestemmelse av fluorid. *NS 4740, 1. utg*
6. Sosial helsedepartementet 1995: Forskrift om vannforsyning og drikkevann m.m.



**Tabell 1 Fluoridkonsentrasjoner i grunnvannsprøver bestemt ved IC og ISE**

Prøve identitet			[F <sup>-</sup> ] ppm		[F <sup>-</sup> ] <sub>ISE</sub> / [F <sup>-</sup> ] <sub>IC</sub>	Analyse dato	
NGU-lab analyserapport	Løpenummer	Feltnummer	ved IC	ved ISE		IC	ISE
1996.0115	1	3	0.38	0.56	1.48	09.08.96	26.11.96
1996.0115	19	71	2.57	2.45	0.95	09.08.96	26.11.96
1996.0115	39	840	0.23	0.37	1.61	09.08.96	26.11.96
1996.0115	57	858	0.24	0.35	1.46	09.08.96	26.11.96
1996.0115	69	885	1.68	1.85	1.10	09.08.96	26.11.96
1996.0115	71	887	0.20	0.34	1.67	09.08.96	25.11.96
1996.0115	90	669	<0.05	<0.10	-	09.08.96	26.11.96
1996.0127	100	110	0.545	0.680	1.25	17.09.96	25.11.96
1996.0130	105	775	2.58	2.55	0.99	17.09.96	25.11.96
1997.0133	115	534	1.80	1.85	1.03	19.08.96	26.11.96
1996.0133	120	552	0.199	0.260	1.31	19.08.96	26.11.96
1996.0133	128	590	3.57	3.20	0.90	19.08.96	26.11.96
1996.0135	140	512	1.71	2.00	1.17	23.10.96	26.11.96
1996.0135	158	586	1.92	2.15	1.12	23.10.96	26.11.96
1996.0136	171	535	0.271	0.410	1.51	23.10.96	26.11.96
1996.0136	180	565	0.446	0.570	1.28	23.10.96	26.11.96
1996.0137	196	516	1.75	2.20	1.26	24.10.96	26.11.96
1996.0137	205	551	1.00	1.20	1.20	24.10.96	26.11.96
1996.0137	218	1045	2.32	2.50	1.08	24.10.96	26.11.96
1996.0138	240	1282	0.087	0.210	2.41	25.10.96	26.11.96
1996.0139	260	447	0.087	<0.1	-	25.10.96	26.11.96
1996.0144	268	701	5.75	5.7	0.99	28.10.96	10.12.96
1996.0144	278	518	2.71	0.56	0.21	28.10.96	10.12.96
1996.0145	285	1081	1.67	1.8	1.08	06.11.96	10.12.96
1996.0145	288	1084	2.18	2.15	0.99	06.11.96	10.12.96
1996.0145	297	1093	0.172	0.22	1.28	06.11.96	10.12.96
1996.0145	308	1104	0.84	0.92	1.10	06.11.96	10.12.96
1996.0149	311	1372	0.106	0.145	1.37	06.11.96	10.12.96
1996.0149	318	1379	<0.05	0.07	1.40	06.11.96	10.12.96
1996.0153	328	715	4.03	4.65	1.15	07.11.96	10.12.96
1996.0154	335	76	4.28	4.90	1.14	01.10.96	26.11.96
1996.0154	340	82	1.26	1.60	1.27	01.10.96	26.11.96
1996.0154	345	87	0.585	0.640	1.09	01.10.96	26.11.96
1996.0154	350	92	1.02	1.40	1.37	01.10.96	26.11.96
1996.0158	370	1179	0.268	0.430	1.60	03.10.96	26.11.96
1996.0158	376	1185	<0.05	<0.1	-	03.10.96	26.11.96
1996.0158	390	1199	<0.05	<0.1	-	03.10.96	26.11.96
1996.0161	396	643	0.127	0.18	1.42	13.11.96	10.12.96
1996.0161	401	653	3.17	3.8	1.20	13.11.96	10.12.96
1996.0163	408	177	4.7	5.4	1.15	13.11.96	10.12.96
1996.0163	417	649	0.07	0.096	1.37	13.11.96	10.12.96
1996.0164	427	613	0.05	<0.1	-	13.11.96	10.12.96
1996.0164	428	614	0.113	0.152	1.35	13.11.96	10.12.96
1996.0167	436	872	0.226	0.4	1.77	13.11.96	10.12.96
1996.0167	438	874	0.085	0.12	1.41	13.11.96	10.12.96
1996.0167	447	1128	0.05	<0.1	-	13.11.96	10.12.96

Tabell 2 Variansanalyse resultater

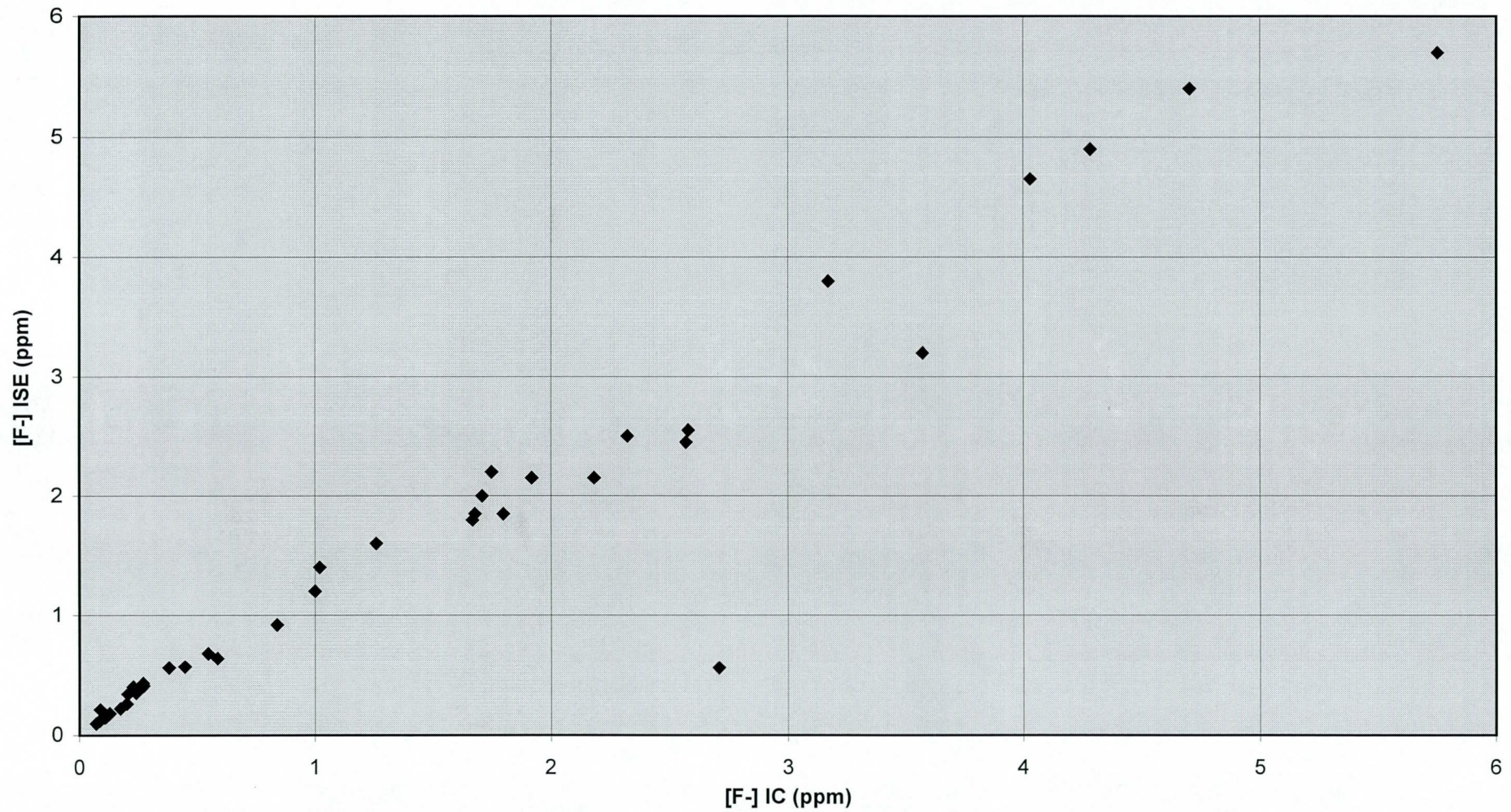
Variasjonskilde	SK	fg	GK	F-verdi	P-verdi	F-krit <sub>0,05, 1, 45</sub>
Behandlinger, dvs analysemetoder	0.215723	1	0.2157676	2.357675	0.132953	4.098169
Blokk, dvs forskjellige prøver	174.5546	38	4.593543	50.20361	4.21E-23	1.716687
Feil	3.476934	38	0.091498			
Totalt	178.2473	77				

Tabell 3 Variansanalyse av prøver med [F] < 1ppm

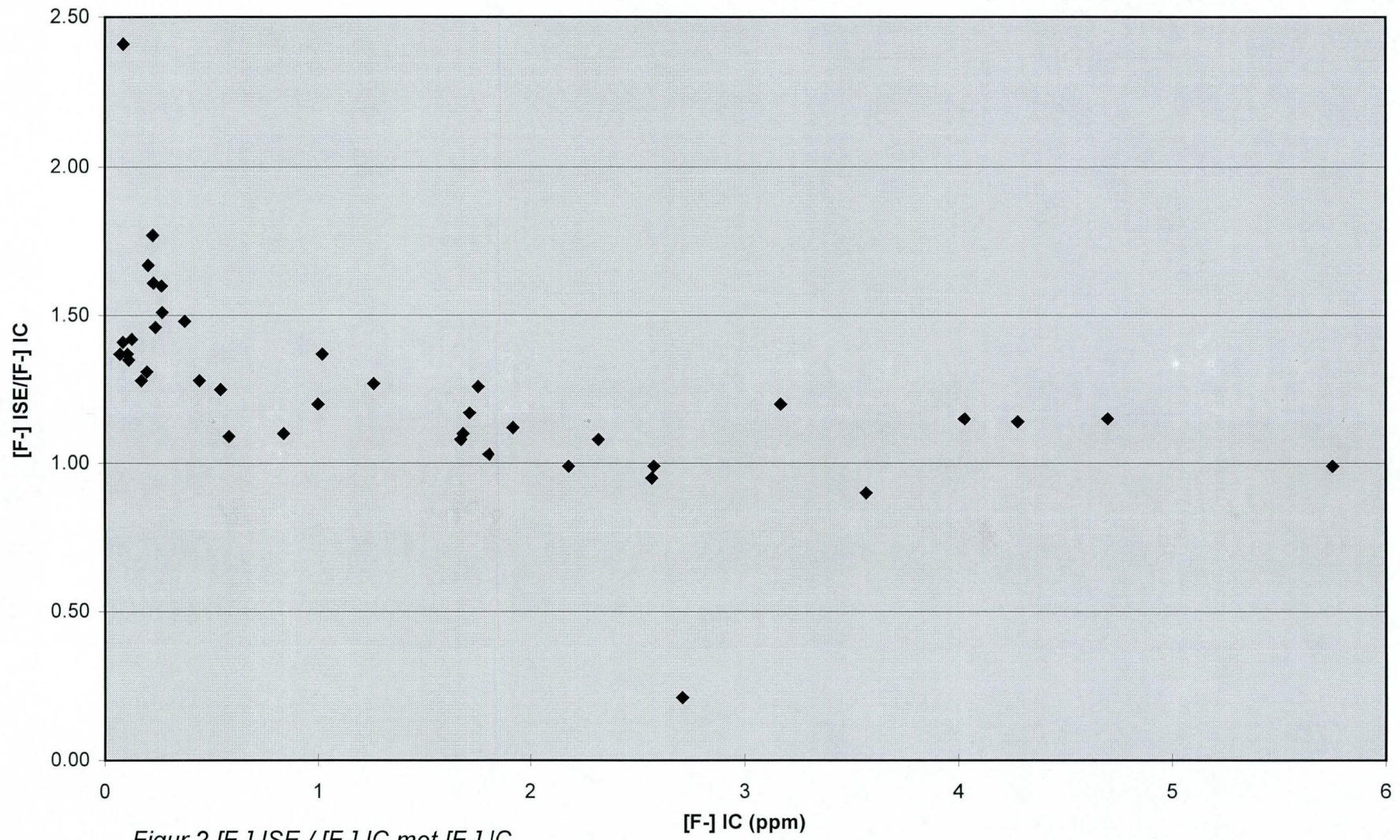
Variasjonskilde	SK	fg	GK	F-verdi	P-verdi	F-krit <sub>0,05, 1, 21</sub>
Behandlinger, dvs analysemetoder	0.330258	1	0.330258	16.47174	0.000565	4.324789
Blokk, dvs forskjellige prøver	85.71196	21	4.081522	203.5676	9.42E-20	2.084189
Feil	0.421049	21	0.02005			
Totalt	2.389978	43				

Tabell 4 variansanalyse av prøver med [F] > 1ppm

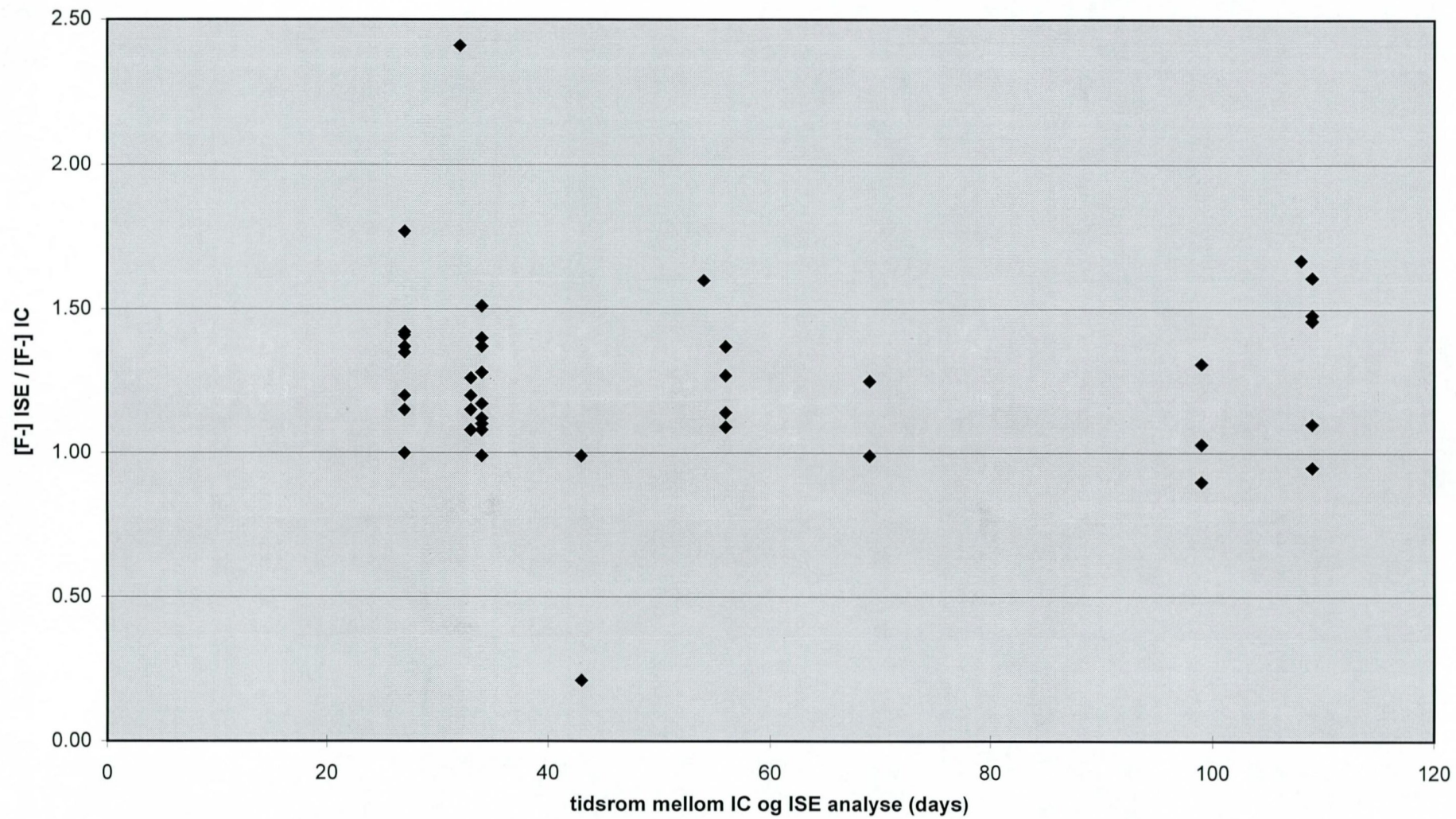
Variasjonskilde	SK	fg	GK	F-verdi	P-verdi	F-krit <sub>0,05, 1, 16</sub>
Behandlinger, dvs analysemetoder	0.002474	1	0.002474	0.013467	0.909061	4.493998
Blokk, dvs forskjellige prøver	46.57941	16	2.911213	15.84939	6.78E-07	2.333486
Feil	2.938876	16	0.18368			
Totalt	49.52076	33				



Figur 1 [F-] ISE v [F-] IC



Figur 2 [F-] ISE / [F-] IC mot [F-] IC



Figur 3  $[F^-]_{ISE} / [F^-]_{IC}$  mot tidsrom mellom IC og ISE analyse