

Filtrering af grundvandsprøver, afsmitning fra filtre

Test af udvalgte filtre og filtertyper
til grundvandsovervågningen

Lærke Thorling

Filtrering af grundvandsprøver, afsmitning fra filtre

Test af udvalgte filtre og filtertyper
til grundvandsovervågningen

Lærke Thorling

Teknisk rapport.

Indholdsfortegnelse

1.	Formål	5
2.	Baggrund	6
3.	Undersøgelse af filtermaterialer i 2023	7
3.1	7
3.2	Undersøgte filtre	7
3.3	Databehandling	9
3.3.1	Substitution af værdier under DL	9
3.3.2	Visuel fjernelse af outliers.....	9
3.4	Resultater	9
3.4.1	Aluminium:	9
3.4.2	Arsen:	11
3.4.3	Bly:.....	13
3.4.4	Cadmium:	14
3.4.5	Barium:	16
3.4.6	Krom:	18
3.4.7	Kobber:	19
3.4.8	Nikkel:	21
3.4.9	Vanadium:	23
3.4.10	Zink:	24
3.4.11	Cyanid og kviksølv	26
4.	Samlet overblik over forsøgene med forskellige filtertyper.	27
5.	Litteratur	29

1. Formål

Den tekniske anvisning for prøvetagning af Grundvand, G02, (Thorling, 2023) er i den seneste version fra juni 2023 opdateret med nye anbefalinger af filtertyper til filtrering af grundvandsprøver for sporstoffer og NVOC.

Denne rapport redegør for baggrunden for denne. Her er det vurderet, hvorvidt der kan udtages prøver til sporstoffer uden risiko for adsorption eller afsmitning med de filtertyper, som laboratoriet på nuværende tidspunkt leverer, også når der ikke er tale om membranfiltre af polykarbonat, således som det tidligere var anbefalet.

Det er ikke til diskussion, at porevidden skal være 0,4-0,45 μm , og at filteret så vidt muligt skal kunne monteres direkte på slangen fra pumpen.

Den tidligere version af den tekniske anvisning for prøvetagning af Grundvand (Thorling, 2012) er ikke længere gyldig.

2. Baggrund

I FKG-Grundvand, har der hidtil ikke været nogen klare anbefalinger ift. valg af filtermaterialer ved udtagning af grundvandsprøver til analyse for sporstoffer til grundvandsovervågningen. Dette hænger sammen med det store udvalg af filtre, og den hastige teknologiske udvikling på området.

I den hidtidige Tekniske anvisning, Prøvetagning af grundvand, GO2 (Thorling, 2017) står der:

Det er vigtigt, at filteret ikke på nogen måde påvirker prøvens kemiske sammensætning m.h.t. de stoffer, der skal analyseres for i delprøven. Det skal ved indkøb af filtre sikres, at der ikke kan ske en kontaminering. Hvis laboratoriet leverer filtrene til prøvetagning, skal laboratoriet dokumentere, at filtrene ikke ændrer prøvernes sammensætning for de relevante analyseparametre. Alle filtre skal have en porevidde på 0,40 - 0,45 µm. Hvis prøven indeholder meget suspenderet stof, anvendes tillige et forfilter med større porevidde. Forfilteret skal også være af en kvalitet, der ikke påvirker delprøvens indhold af relevante stoffer.

Til hovedbestanddele kan såvel polykarbonat som celluloseacetat filtre benyttes. Der skal dog sikres, at filtrene ikke afsmitter med nogen af de komponenter, der skal analyseres for.

Til sporstofanalyser skal der anvendes membranfiltre af polykarbonat. Bemærk: ikke alle typer af polykarbonat filtre vil være egnede.

3. Undersøgelse af filtermaterialer i 2023

Miljøstyrelsen har i samarbejde med laboratoriet, ALS, fået undersøgt den potentielle afsmitning fra fire forskellige typer af filtre, idet der er udtaget vandprøver med forskellig filtrering ved samme prøvetagning.

13 indtag er i perioden januar-marts 2023 prøvetaget til analyseret for 12 sporstoffer:

Aluminium, arsen, barium, bly, cadmium, cyanid, kobber, krom, kviksølv, nikkel, vanadium og zink.

Vi tager i denne rapport udgangspunkt i, at prøverne er udtaget efter den tekniske anvisning for prøvetagning af grundvand (Thorling, 2023). Dette betyder at det forventes at filtrene er skyllet igennem med vand fra boringen før prøven tages. Dette skal mindske afsmitningen fra filtret.

3.1 Undersøgte filtre

Der er anvendt 4 forskellige filter typer, se Tabel 1. og Figur 1 og Figur 2:

1. Lille engangsfiltre, figur 1. Anvendt i ALLE 13 prøver.
2. Stort engangsfiltre, figur 1. Denne filtertype udleveres af laboratoriet. Anvendt til 9 prøver.
3. Polykarbonat filter i stor filterholder, figur 2. Anvendt til 12 prøver.
4. Lille gult engangsfiltre, figur 1. Kun anvendt til én vandprøve.

Da det lille engangsfiltre er anvendt til alle prøver, er alle sammenligninger af filtre sket i forhold til det lille engangsfiltre.



Figur 1. Engangsfiltre anvendt i denne undersøgelse. Til venstre: Stort og lille engangsfiltre, til højre: lille gult engangsfiltre.

Tabel 1. Oversigt over materialer og egenskaber ved de undersøgte filtre.

Hvad	Lille engangsfiltre	Stort engangsfiltre	Polykarbonat filter i stor filterholder	Lille gult engangsfiltre
Diameter	2,5 cm	5 cm	4,7 cm	3,4 cm
Lysning	0,45 μm	0,45 μm	0,32-0,4 μm	0,45 μm
Filtermateriale	Celluloseacetat	Celluloseacetat	Polykarbonat	PES, polyethersulfon
Internt volumen	<0,1 ml	<3 ml	Filterholder afhængigt	
Filterholder	Støbt i polypropylen	Støbt i polypropylen	?	Støbt i polypropylen
Montering	Til montering på håndsprøjte	Til montering på pumpe-slangen.	Filterholder til genbrug, der skrues sammen og monteres på pumpe-slangen.	Til montering på sprøjte



Figur 2. Filterholder til løse filtre fx af polykarbonat, som i æsken, anvendt til denne undersøgelse.

3.2 Databehandling

3.2.1 Substitution af værdier under DL.

Alle målinger, der viser at koncentrationen er under detektionsgrænsen, indgår i denne vurdering med værdien for detektionsgrænsen, idet det jo ikke er muligt at vide, hvor høj koncentrationen er i prøven, idet der er tale om naturligt forekommende stoffer, hvor indholdet ikke kan forventes at være nul.

3.2.2 Visuel fjernelse af outliers.

Der udarbejdes først et søjlediagram, se fx Figur 3, hvor alle målinger på tværs alle indtagene sammenlignes. MST havde i det fremsendte datasæt markeret potentielle outliers, og der blev ved en visuel bedømmelse af søjlediagrammerne for hvert stof vurderet hvilke målinger, der skulle betragtes som outliers. Outliere er koncentrationer, der er mindst en faktor tre større eller mindre, end der er fundet i de øvrige analyser fra samme indtag for samme stof. Outliere indgik ikke i de efterfølgende korrelationsundersøgelser.

Da der ikke er dobbeltbestemmelser med samme filter fra samme indtag eller på anden måde muligt direkte at vurdere usikkerheden på bestemmelsen af sporstofferne, er der ved vurderingen af den forventede analyseusikkerhed skelet til kravene i analysekvalitetsbekendtgørelsen (MIM,2023). Derfor er der heller ikke regnet middelværdier ud for hvert stof for hvert indtag, idet det ikke er muligt at bestemmes hverken nøjagtighed eller præcision af målingerne.

I én prøve udtaget med polykarbonatfilter i stor filterholder, DGU 71.476-1, er fem stoffer (Al, Cd, Cr, Cu og Zn) outliers, hvilket kan skyldes fejl ved denne konkrete prøvetagning. I de øvrige prøver var det kun enkeltstående resultater, der viste outliers.

Outliere kunne ikke knyttes til bestemte filtertyper eller prøvetagnings-metoder.

Der er ikke lavet nogen sammenligning med tidligere resultater for de samme stoffer i de samme indtag. Dette skyldes, at der kan være naturlige variationer i grundvandskvaliteten, eller at forpumpningen kan være forskellig fra tidligere prøvetagninger. Dertil kommer, at der for nogle stoffer kun forefindes data, der er mere end 15-20 år gamle.

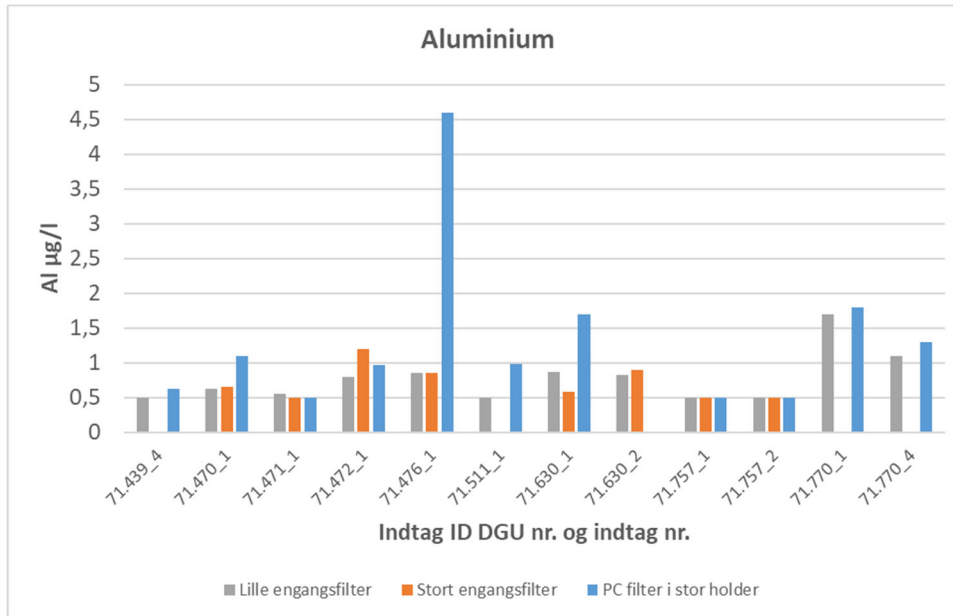
3.3 Resultater

3.3.1 Aluminium:

Prøver til analyse for aluminium blev filtreret med alle fire filtertyper, men dog kun i et indtag for det lille gule engangsfilter. I dette indtag (DGU Nr. 86.1633, indtag 1) er pH= 4,75 og alle 4 prøver har stort set samme aluminiumindhold, 1600 µg/l i tre og 1700 µg/l i et tilfælde, hvilket med den givne analysekvalitet, må betragtes som identiske resultater.

Der kan derfor ikke ses nogen påvirkning ved høje aluminiumkoncentrationer.

Figur 3 viser aluminiumkoncentrationer i 12 indtag, hvor der er filtreret med op til tre forskellige filtre ved samme prøvetagning. Alle disse indtag har neutralt pH, hvorfor koncentrationerne er ca. 1.000 gange lavere end i det sure indtag. Det fremgår, at der er en outlier i DGU 71.476 indtag 1 for PC filter i stor holder. Dette indtag indgår derfor ikke i korrelationsanalysen, se Figur 4.



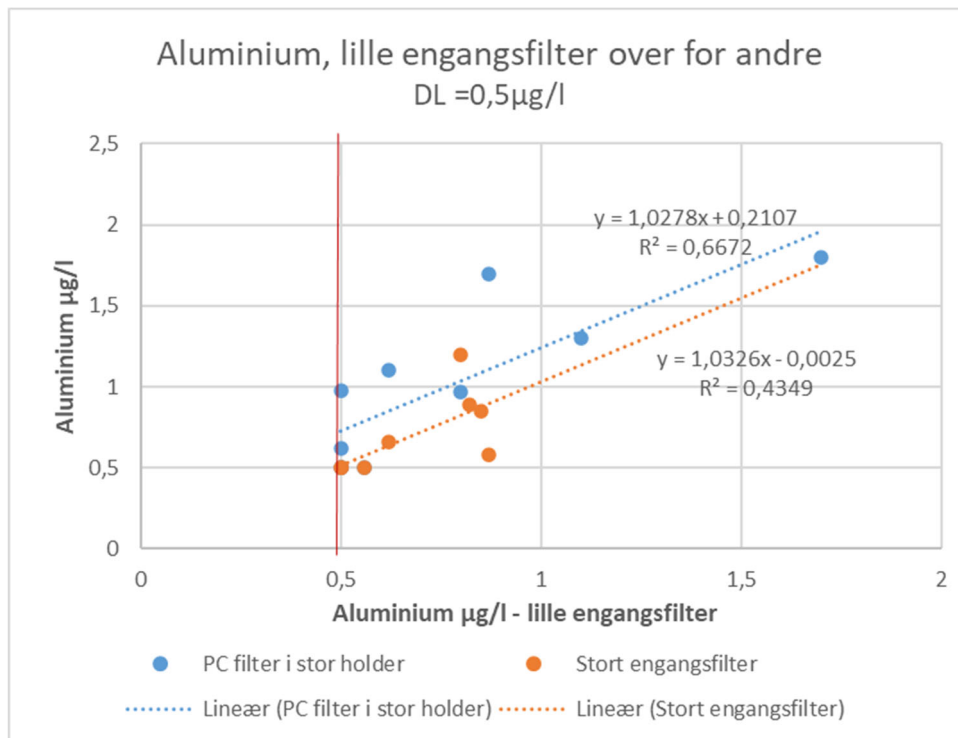
Figur 3. Aluminium fra samme prøvetagning i 12 forskellige borer, hvor der er anvendt forskellige filtrering: lille engangsfiltre (grå), stort engangsfiltre (orange) og polykarbonatfilter i stor holder (blå).

Figur 4 viser sammenhængen mellem aluminiumskoncentrationerne i prøver filtreret med det lille engangsfiltre og hhv. det store engangsfiltre og et polykarbonatfilter i stor holder. Outliers er ikke vist.

Det fremgår, at detektionsgrænsen (DL) er 0,5 µg/l, hvilket medfører at kvantifikationsgrænsen (QL) er 1,5 µg/l, og at hovedparten af målinger ligger mellem DL og QL. I dette koncentrationsinterval, kan der forventes en meget stor spredning på resultaterne. Der er på trods af dette fundet en lineær sammenhæng med et forhold der kun afviger få % fra 1:1 mellem de forskellige filtertyper, mens korrelationen udtrykt ved R^2 er langt ringere, idet denne også udtrykker spredningen, se også Figur 23 og Figur 24.

Iflg. analysekvalitetsbekendtgørelsen skal spredningen holde sig under 1 µg/l eller 20% ved lave koncentrationer, og dette vurderes at være opfyldt, hvilket betyder, at den observerede forskel på målingerne med dette forsøgsdesign gør det umuligt at se forskel på filternes egnet.

Det vurderes derfor, at filtrene for aluminium ikke giver forskelligt resultat.



Figur 4. Aluminium. Korrelation mellem koncentrationer fundet ved filtrering med lille engangsfilter og stort engangsfilter (orange) og lille engangsfilter og polykarbonatfilter i stor holder (blå). Lodret linje viser detektionsgrænsen (DL) på 0,5µg/l.

3.3.2 Arsen:

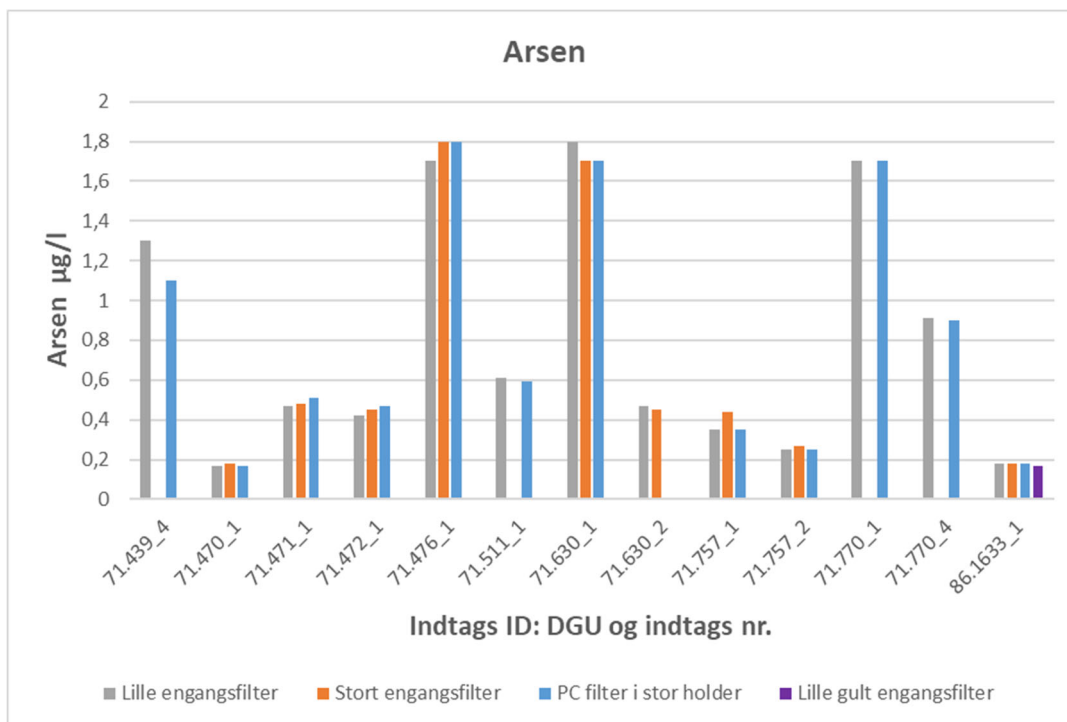
Prøver til analyse for arsen blev filtreret med alle fire filtertyper, men dog kun i et indtag for det lille gule engangsfilter.

Figur 5 viser arsenkoncentrationer i 13 indtag, hvor der er filtreret med op til fire forskellige filtre ved samme prøvetagning. Det fremgår, at der er en god overensstemmelse mellem fundkoncentrationerne i de enkelte indtag, og at der ikke er nogen outliers for arsen. Alle resultater ligger over detektionsgrænsen, der ligger på 0,03 µg/l.

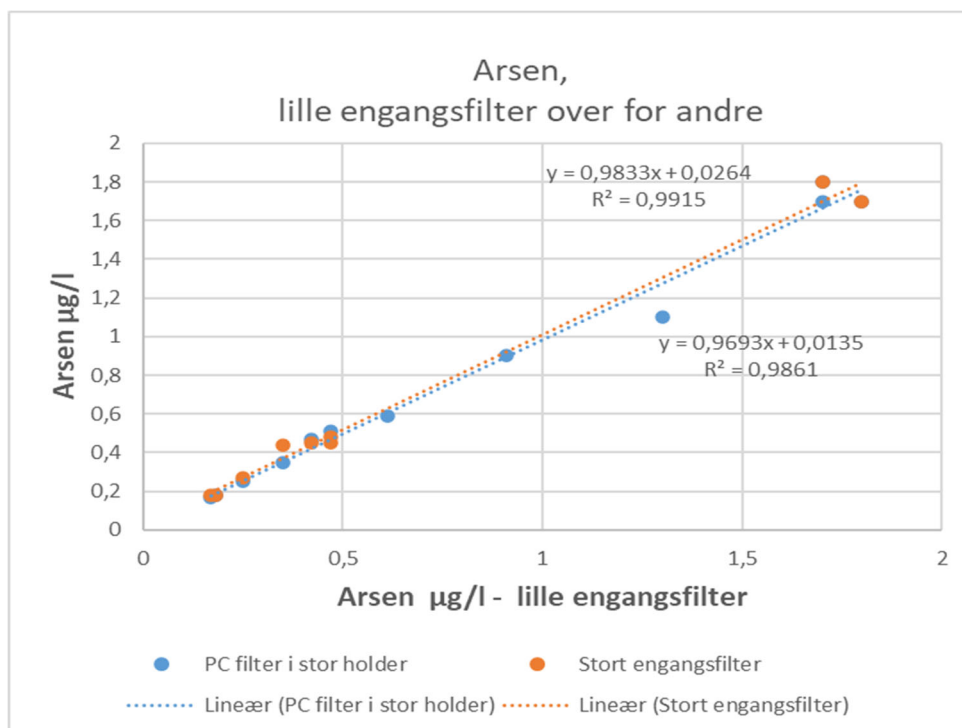
Figur 6 viser sammenhængen mellem arsenkoncentrationerne i prøver filtreret med det lille engangsfilter og hhv. det store engangsfilter og et polykarbonatfilter i stor holder. Der er fundet en lineær sammenhæng med et forhold der kun afviger få % fra 1:1 mellem de forskellige filtertyper, lige som korrelationen udtrykt ved $R^2 \approx 1$, idet spredningen for hver relation er lille.

Iflg. analysekvalitetsbekendtgørelsen skal spredningen holde sig under 0,05 µg/l ved lave koncentrationer tæt på DL, og være under 20 % ved højere koncentrationer. Dette vurderes at være opfyldt, hvilket betyder, at den observerede forskel på målingerne med dette forsøgsdesign gør det umuligt at se forskel på filtrenes egnethed.

Det vurderes derfor, at filtrene for arsen ikke giver forskelligt resultat.



Figur 5. Arsen fra samme prøvetagning, med forskellige filtrering, lille engangsfiltre (grå), stort engangsfiltre (orange), polykarbonatfilter i stor holder (blå) og lille gult engangsfiltre (lilla).



Figur 6. Arsen. Korrelation mellem koncentrationer fundet ved filtrering med lille engangsfiltre og stort engangsfiltre (orange) og lille engangsfiltre og polykarbonatfilter i stor holder (blå).

3.3.3 Bly:

Prøver til analyse for bly blev filtreret med alle 4 filtertyper, men dog kun i et indtag for det lille gule engangsfiltre.

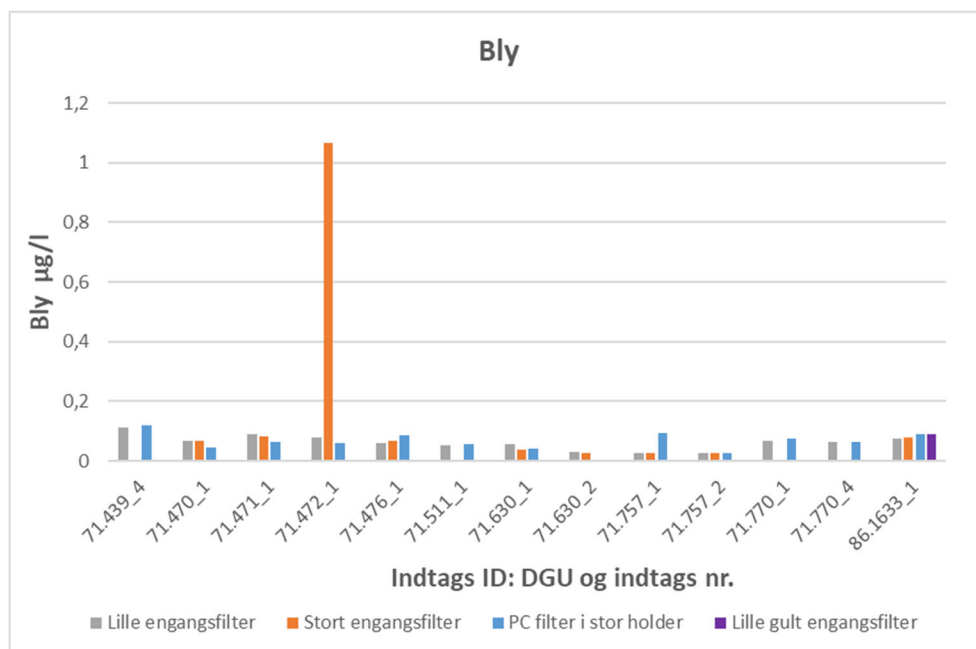
Figur 7 viser blykoncentrationer i 13 indtag, hvor der er er filtreret med op til fire forskellige filtre ved samme prøvetagning. Det fremgår, at der er en god overensstemmelse mellem fundkoncentrationerne i de enkelte indtag, og at der er en enkelt outlier for stort engangsfiltre i DGU 71.472 indtag 1.

Figur 8 viser sammenhængen mellem blykoncentrationerne i prøver filtreret med det lille engangsfiltre og hhv. det store engangsfiltre og et polykarbonatfilter i stor holder. Data fra outlier indgår ikke.

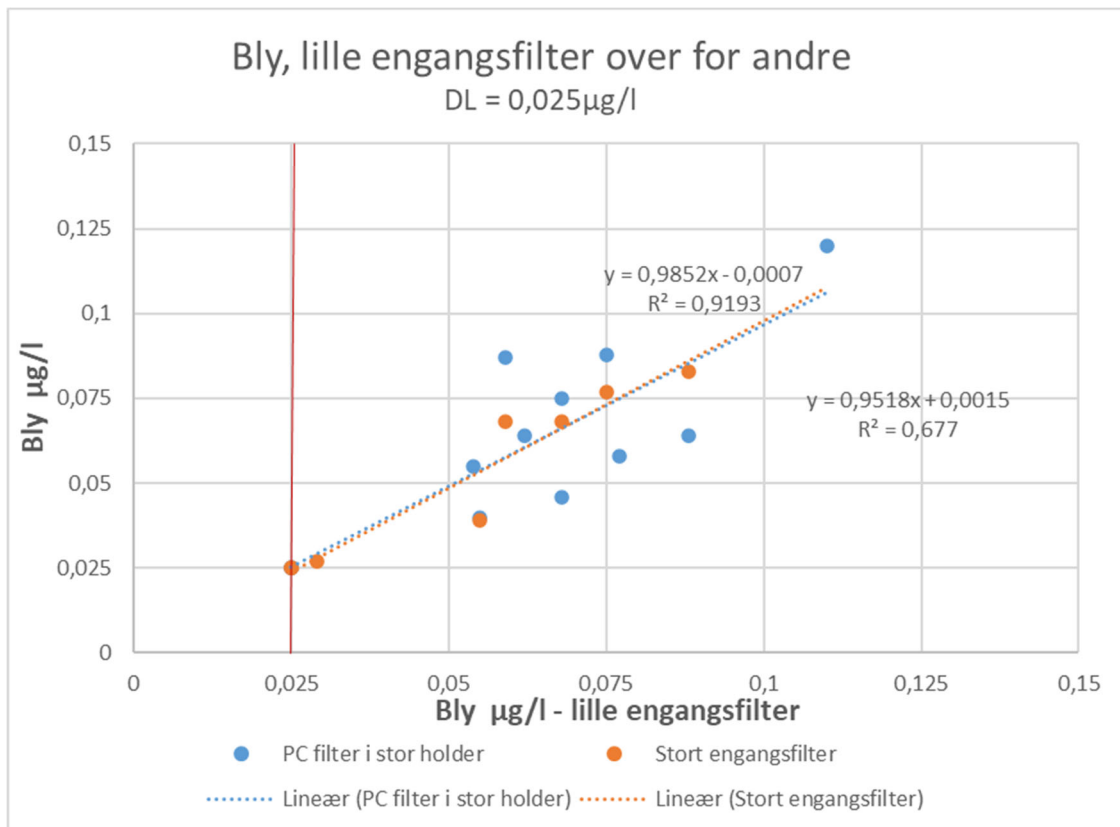
Det fremgår, at detektionsgrænsen (DL) er 0,025 µg/l, hvilket medfører at kvantifikationsgrænsen (QL) er 0,075 µg/l, og at hovedparten af målinger ligger mellem DL og QL. I dette koncentrationsinterval, kan der forventes en meget stor spredning på resultaterne. Der er på trods af dette fundet en lineær sammenhæng med et forhold der kun afviger få % fra 1:1 mellem de forskellige filtertyper, mens korrelationen udtrykt ved R^2 er ringere, idet denne også udtrykker spredningen.

I flg. analysekvalitetsbekendtgørelsen skal spredningen for bly holde sig under 0,05 µg/l ved lave koncentrationer tæt på DL, og være under 20 % ved højere koncentrationer. Dette vurderes at være opfyldt, hvilket betyder, at den fundne forskel på målingerne med dette forsøgsdesign gør det umuligt at se forskel på filtrenes egnethed.

Det vurderes derfor, at filtrene for bly ikke giver forskelligt resultat.



Figur 7. Bly fra samme prøvetagning, med forskellige filtrering, lille engangsfiltre (grå), stort engangsfiltre (orange), polykarbonatfilter i stor holder (blå) og lille gult engangsfiltre (lilla).



Figur 8. Bly. Korrelation mellem koncentrationer fundet ved filtrering med lille engangsfilter og stort engangsfilter (orange) og lille engangsfilter og polykarbonatfilter i stor holder (blå).

3.3.4 Cadmium:

Prøver til analyse for cadmium blev filtreret med alle fire filtertyper, men dog kun i et indtag for det lille gule engangsfilter.

Figur 9 viser cadmiumkoncentrationer i 13 indtag, hvor der er filtreret med op til fire forskellige filtre ved samme prøvetagning. Det fremgår, at der er en god overensstemmelse mellem fundkoncentrationerne i de enkelte indtag, og at der er en enkelt outlier for polykarbonatfilter i stor holder i DGU 71.476 indtag 1.

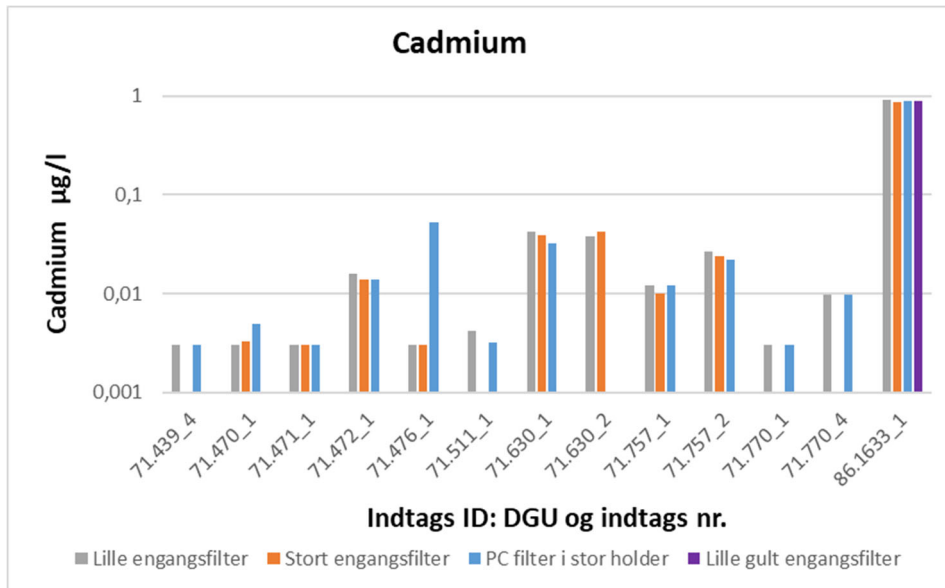
Figur 10 viser sammenhængen mellem cadmiumkoncentrationerne i prøver filtreret med det lille engangsfilter og hhv. det store engangsfilter og et polykarbonatfilter i stor holder. Data fra outlier indgår ikke, lige som de meget høje værdier i DGU 86.1633 indtag 1 heller ikke indgår.

Det fremgår, at detektionsgrænsen (DL) er 0,003 µg/l, og at hovedparten af indtag med fund har koncentrationer, der er højere en QL. Korrelationen udtrykt ved $R^2 \approx 1$, idet spredningen for hver relation er lille. Der er fundet en lineær sammenhæng med et forhold der kun afviger få % fra 1:1 mellem det store og det lille engangsfilter. Derimod er der ikke en 1:1 sammenhæng mellem resultater fra det lille engangsfilter og det løse polykarbonatfilter. Hældningen er blot 0,75, hvilket kan fortolkes som om der frigives noget cadmium i engangsfiltrene. Dette ses

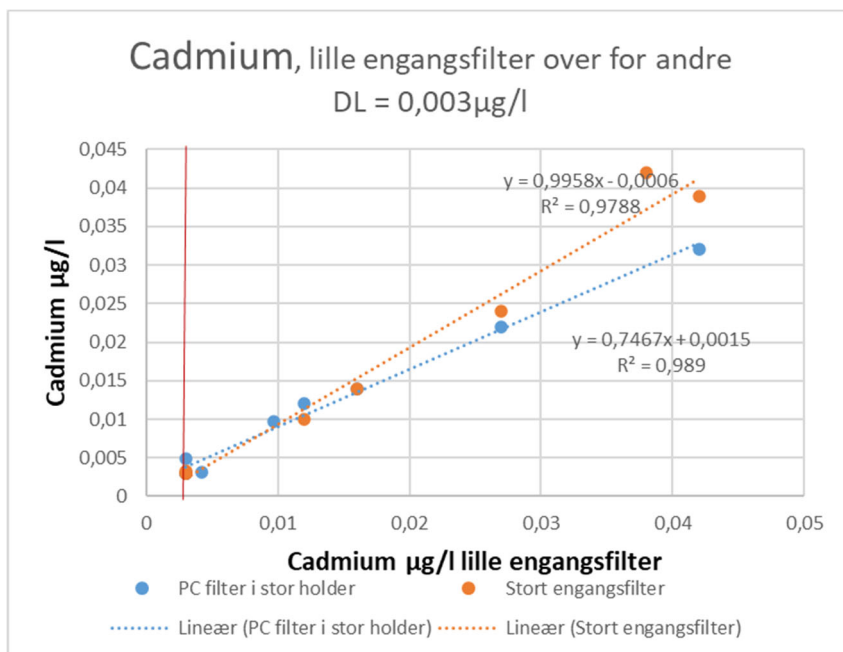
ikke i prøverne med højt indhold i DGU nr. 86.1633, men heller ikke i prøverne med lave koncentrationer under ca. 0,02 µg/l.

Det forslås, at MST lader laboratoriet kontrollere ekstra for cadmium frigivelse fra disse engangsfiltre hvis de ønskes anvendt.

Iflg. analysekvalitetsbekendtgørelsen skal spredningen for cadmium holde sig under 0,005 µg/l ved lave koncentrationer tæt på DL, og være under 20 % ved højere koncentrationer. Dette vurderes at være opfyldt, hvilket betyder, at den observerede forskel på målingerne med dette forsøgsdesign gør det umuligt at se forskel på filternes egnethed.



Figur 9. Cadmium fra samme prøvetagning, med forskellige filtrering, lille engangsfilter (grå), stort engangsfilter (orange), polykarbonatfilter i stor holder (blå) og lille gult engangsfiler (lilla). NB: Der er anvendt en logaritmisk skala for koncentrationer.



Figur 10. Cadmium. Korrelation mellem koncentrationer fundet ved filtrering med lille engangsfilter og stort engangsfilter (orange) og lille engangsfilter og polykarbonatfilter i stor holder (blå). Outliere og værdier over 0,05 µg/l fra DGU 86.1633 udelukket, se Figur 9.

3.3.5 Barium:

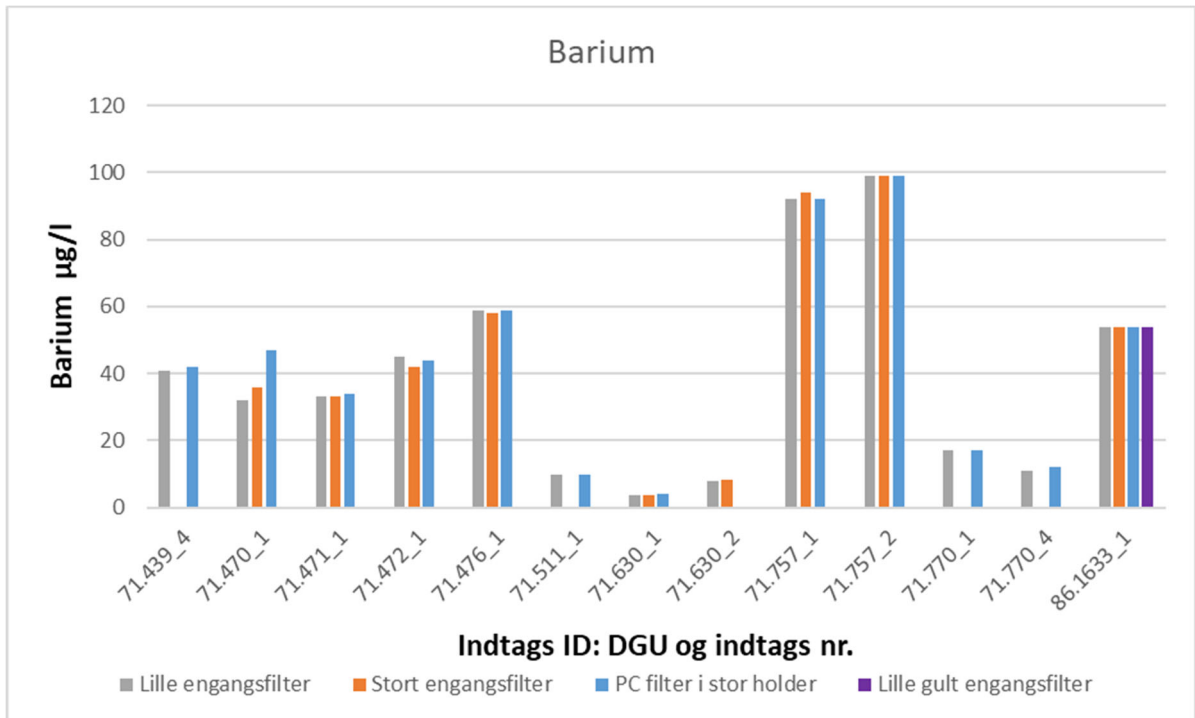
Prøver til analyse for barium blev filtreret med alle fire filtertyper, men dog kun i et indtag for det lille gule engangsfilter.

Figur 11 viser bariumkoncentrationer i 13 indtag, hvor der er filtreret med op til fire forskellige filtre ved samme prøvetagning. Det fremgår, at der er en god overensstemmelse mellem fundkoncentrationerne i de enkelte indtag, og at der ikke er nogen outliere for barium. Alle resultater ligger over detektionsgrænsen, der ligger på 1 µg/l.

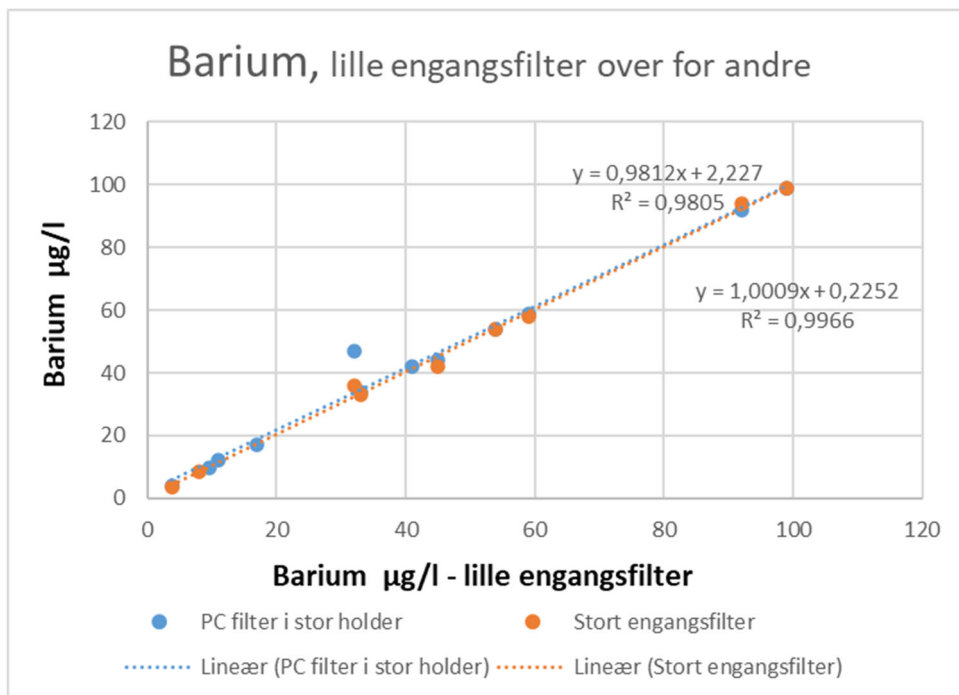
Figur 12 viser sammenhængen mellem bariumkoncentrationerne i prøver filtreret med det lille engangsfilter og hhv. det store engangsfilter og et polykarbonatfilter i stor holder. Der er fundet en lineær sammenhæng med et forhold der kun afviger få % fra 1:1 mellem de forskellige filtertyper, lige som korrelationen udtrykt ved $R^2 \approx 1$, idet spredningen for hver relation er lille.

Iflg. analysekvalitetsbekendtgørelsen skal spredningen for barium holde sig under 3 µg/l ved lave koncentrationer tæt på DL, og være under 20 % ved højere koncentrationer. Dette vurderes at være opfyldt, hvilket betyder, at den observerede forskel på målingerne med dette forsøgsdesign gør det umuligt at se forskel på filtrenes egnethed.

Det vurderes derfor, at filtrene for barium ikke giver forskelligt resultat.



Figur 11. Barium fra samme prøvetagning, med forskellige filtrering, lille engangsfiltre (grå), stort engangsfiltre (orange), polykarbonatfilter i stor holder (blå) og lille gult engangsfiltre (lilla).



Figur 12. Barium. Korrelation mellem koncentrationer fundet ved filtrering med lille engangsfiltre og stort engangsfiltre (orange) og lille engangsfiltre og polykarbonatfilter i stor holder (blå).

3.3.6 Krom:

Prøver til analyse for krom blev filtreret med alle fire filtertyper, men dog kun i et indtag for det lille gule engangsfiltet.

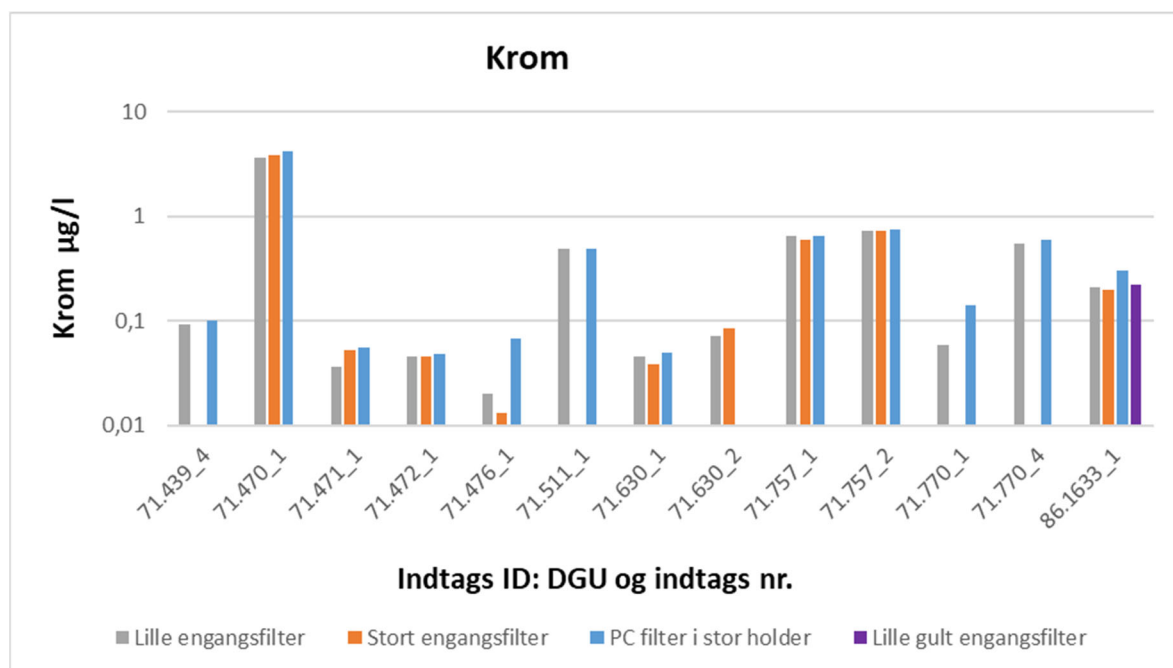
Figur 13 viser kromkoncentrationer i 13 indtag, hvor der er filtreret med op til fire forskellige filtre ved samme prøvetagning. Det fremgår, at der er en god overensstemmelse mellem fundkoncentrationerne i de enkelte indtag, og at der er en enkelt outlier for polykarbonatfilter i stor holder i DGU 71.476 indtag 1. Alle resultater ligger over detektionsgrænsen, der ligger på 0,01 µg/l.

Figur 14 viser sammenhængen mellem kromkoncentrationerne i prøver filtreret med det lille engangsfiltet og hhv. det store engangsfiltet og et polykarbonatfilter i stor holder. Data fra outlier indgår ikke. Lige som de meget høje værdier i DGU 71.470 indtag 1 kun indgår på den ene delfigur.

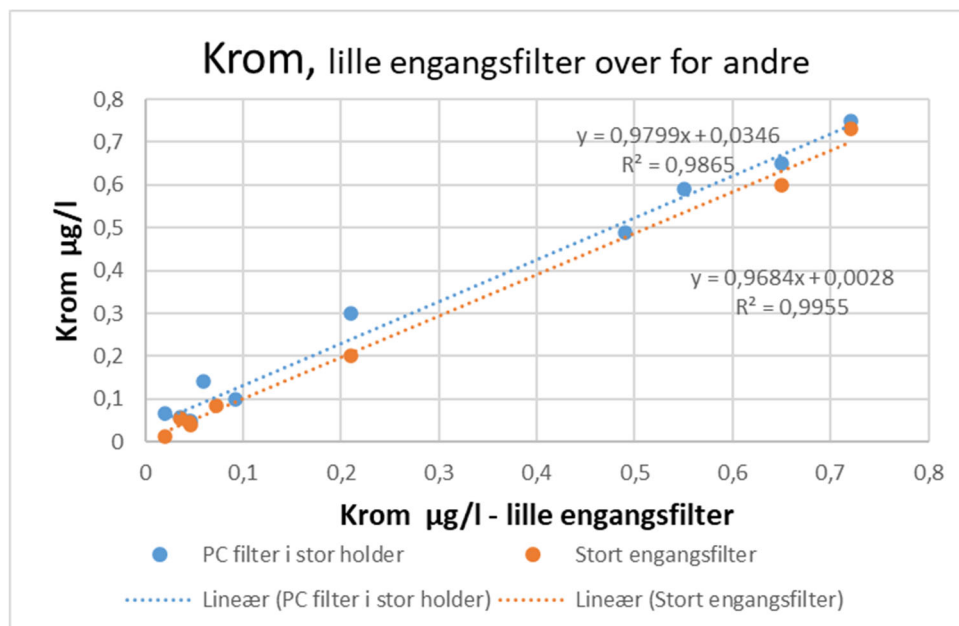
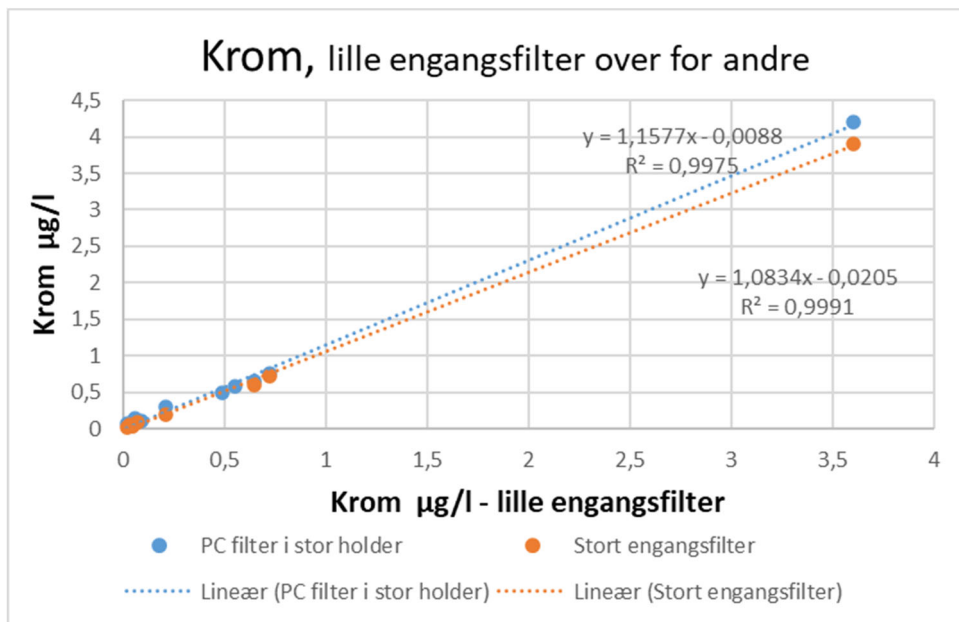
Der er fundet en lineær sammenhæng med et forhold, der kun afviger få % fra 1:1 mellem de forskellige filtertyper, lige som korrelationen udtrykt ved $R^2 \approx 1$, idet spredningen for hver relation er lille.

Iflg. analysekvalitetsbekendtgørelsen skal spredningen for krom holde sig under 0,05 µg/l ved lave koncentrationer tæt på DL, og være under 20 % ved højere koncentrationer. Dette vurderes at være opfyldt, hvilket betyder, at den observerede forskel på målingerne med dette søgsdesign gør det umuligt at se forskel på filtrenes egnethed.

Det vurderes derfor, at filtrene for krom ikke giver forskelligt resultat.



Figur 13. Krom fra samme prøvetagning, med forskellige filtrering, lille engangsfiltet (grå), stort engangsfiltet (orange), polykarbonatfilter i stor holder (blå) og lille gult engangsfiltet (lilla). Bemærk logaritmisk koncentrationskala.



Figur 14. Krom. Alle værdier øverst og det lave koncentrationsinterval nederst. Korrelation mellem koncentrationer fundet ved filtrering med lille engangsfilter og stort engangsfilter (orange) og lille engangsfilter og polykarbonatfilter i stor holder (blå).

3.3.7 Kobber:

Prøver til analyse for kobber blev filtreret med alle fire filtertyper, men dog kun i et indtag for det lille gule engangsfilter.

Figur 15 viser kobberkoncentrationer i 13 indtag, hvor der er er filtreret med op til fire forskellige filtre ved samme prøvetagning. Det fremgår, at der er en god overensstemmelse mellem

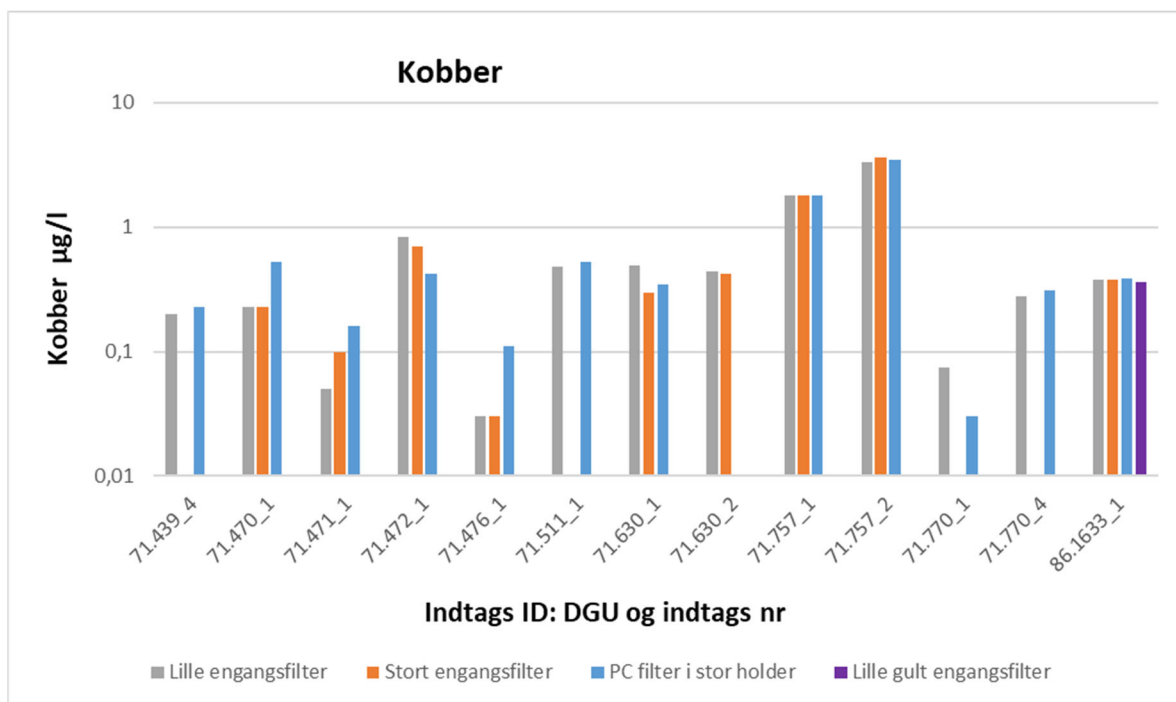
fundkoncentrationerne i de enkelte indtag, og at der er en enkelt outlier for polykarbonatfilter i stor holder i DGU 71.476 indtag 1.

Figur 16 viser sammenhængen mellem kobberkoncentrationerne i prøver filtreret med det lille engangsfiltet og hhv. det store engangsfiltet og et polykarbonatfilter i stor holder. Data fra outlier indgår ikke.

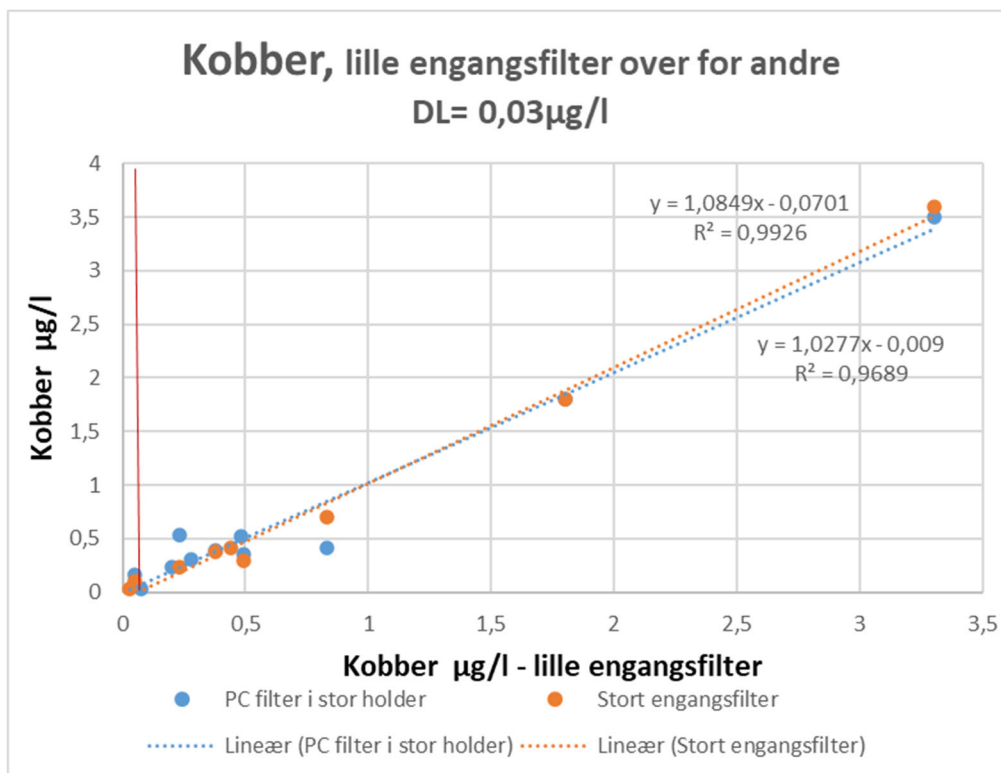
Det fremgår, at detektionsgrænsen (DL) er 0,03 µg/l, og at hovedparten af indtag med fund har koncentrationer, der er højere en QL. Der er fundet en lineær sammenhæng med et forhold, der kun afviger få % fra 1:1 mellem de forskellige filtertyper, lige som korrelationen udtrykt ved $R^2 \approx 1$, idet spredningen for hver relation er lille.

For iflg. analysekvalitetsbekendtgørelsen skal spredningen for kobber holde sig under 0,1 µg/l ved lave koncentrationer tæt på DL, og være under 20 % ved højere koncentrationer. Dette vurderes at være opfyldt, hvilket betyder, at den observerede forskel på målingerne med dette forsøgsdesign gør det umuligt at se forskel på filtrenes egnethed.

Det vurderes derfor, at filtrene for kobber ikke giver forskelligt resultat.



Figur 15. Kobber fra samme prøvetagning, med forskellige filtrering, lille engangsfiltet (grå), stort engangsfiltet (orange), polykarbonatfilter i stor holder (blå) og lille gult engangsfiltet (lilla). NB: Der er anvendt en logaritmisk skala for koncentrationer.



Figur 16. Kobber. Korrelation mellem koncentrationer fundet ved filtrering med lille engangsfilter og stort engangsfilter (orange) og lille engangsfilter og polykarbonatfilter i stor holder (blå).

3.3.8 Nikkel:

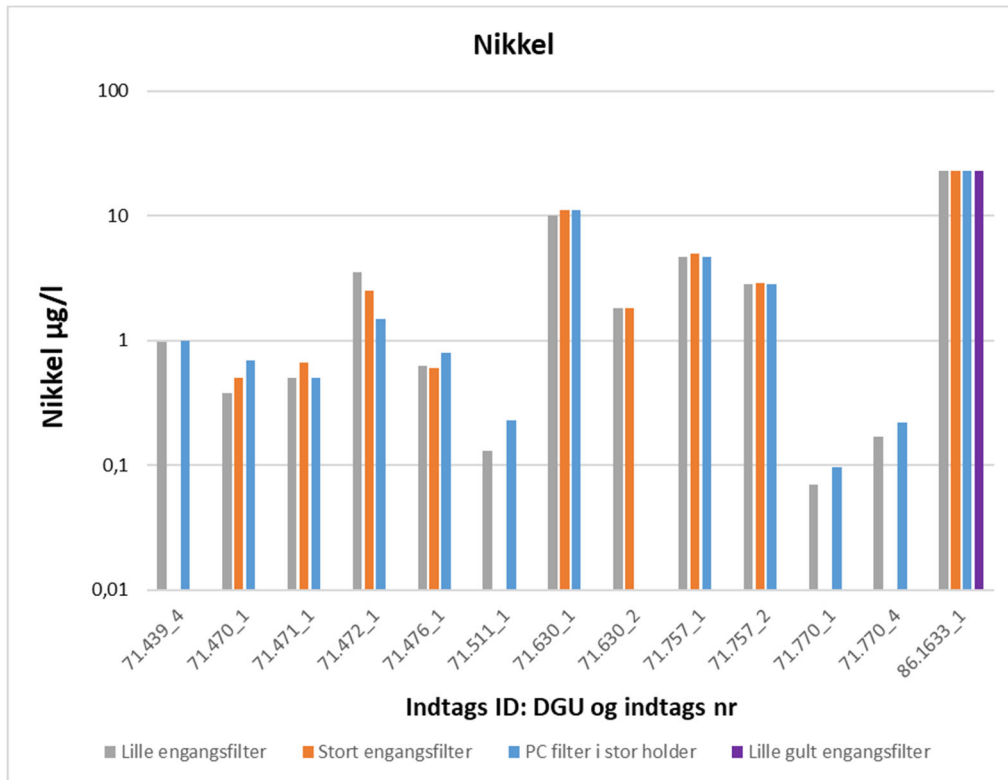
Prøver til analyse for nikkel blev filtreret med alle fire filtertyper, men dog kun i et indtag for det lille gule engangsfilter.

Figur 17 viser nikkelkoncentrationer i 13 indtag, hvor der er filtreret med op til fire forskellige filtre ved samme prøvetagning. Det fremgår, at der er en god overensstemmelse mellem fundkoncentrationerne i de enkelte indtag, og at der ikke er nogen outliers for nikkel. Alle resultater ligger over detektionsgrænsen, der ligger på 0,03 µg/l.

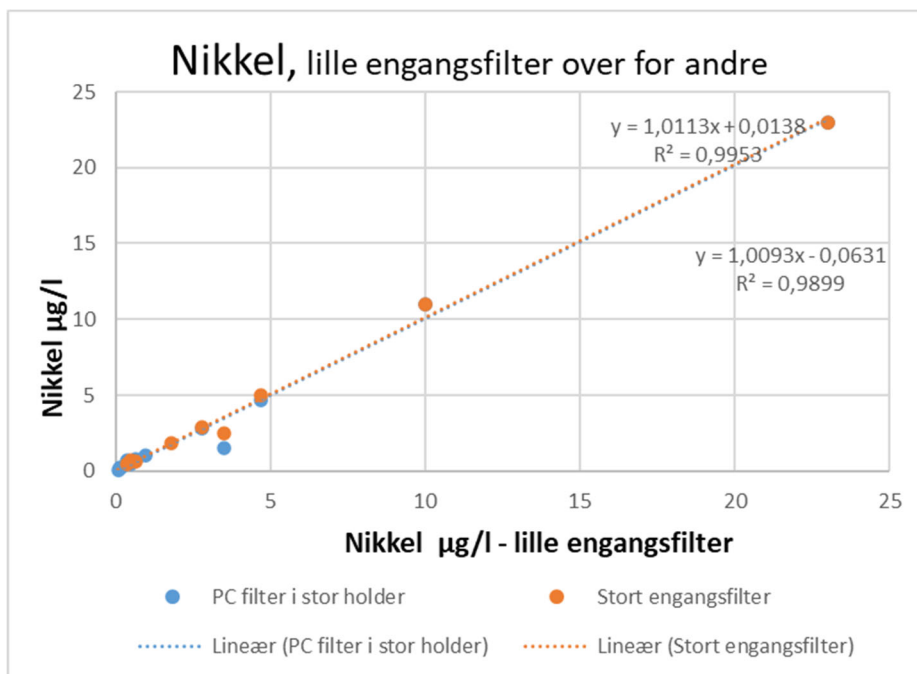
Figur 18 viser sammenhængen mellem nikkelkoncentrationerne i prøver filtreret med det lille engangsfilter og hhv. det store engangsfilter og et polykarbonatfilter i stor holder. Der er fundet en lineær sammenhæng med et forhold, der kun afviger få % fra 1:1 mellem de forskellige filtertyper, lige som korrelationen udtrykt ved $R^2 \approx 1$, idet spredningen for hver relation er lille.

Iflg. analysekvalitetsbekendtgørelsen skal spredningen for nikkel holde sig under 0,1 µg/l ved lave koncentrationer tæt på DL, og være under 20 % ved højere koncentrationer. Dette vurderes at være opfyldt, hvilket betyder, at den observerede forskel på målingerne med dette forsøgsdesign gør det umuligt at se forskel på filtrenes egnethed.

Det vurderes derfor, at filtrene for nikkel ikke giver forskelligt resultat.



Figur 17. Nikkel fra samme prøvetagning, med forskellige filtrering, lille engangsfilter (grå), stort engangsfilter (orange), polykarbonatfilter i stor holder (blå) og lille gult engangsfilter (lilla). Bemærk logaritmisk koncentrationskala.



Figur 18. Nikkel. Korrelation mellem koncentrationer fundet ved filtrering med lille engangsfilter og stort engangsfilter (orange) og lille engangsfilter og polykarbonatfilter i stor holder (blå).

3.3.9 Vanadium:

Prøver til analyse for vanadium blev filtreret med alle fire filtertyper, men dog kun i et indtag for det lille gule engangsfiler.

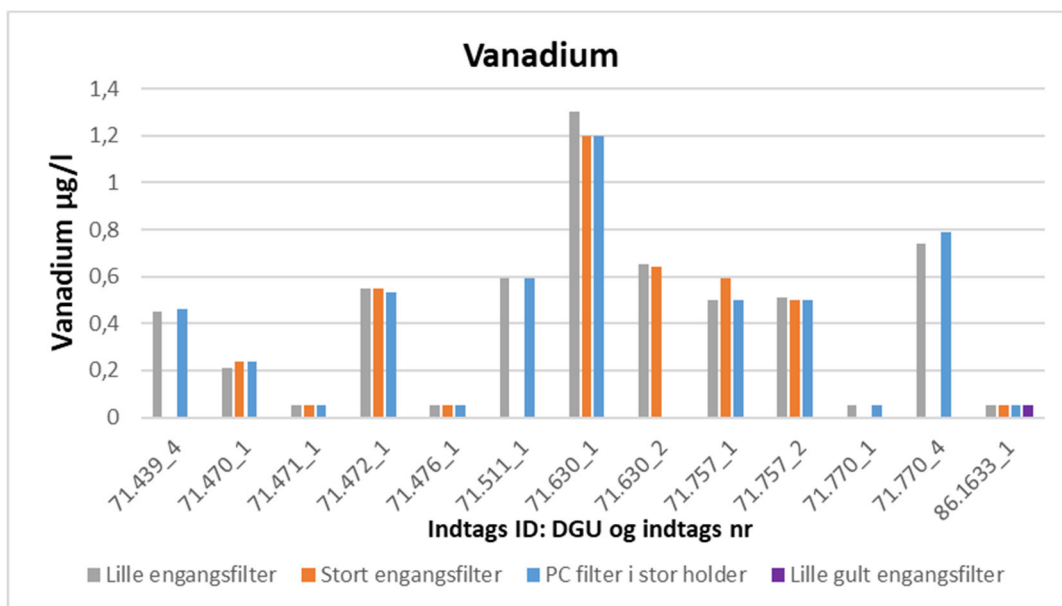
Figur 19 viser vanadiumkoncentrationer i 13 indtag, hvor der er er filtreret med op til fire forskellige filtre ved samme prøvetagning. Det fremgår, at der er en god overensstemmelse mellem fundkoncentrationerne i de enkelte indtag

Figur 20 viser sammenhængen mellem vanadiumkoncentrationerne i prøver filtreret med det lille engangsfiler og hhv. det store engangsfiler og et polykarbonatfilter i stor holder.

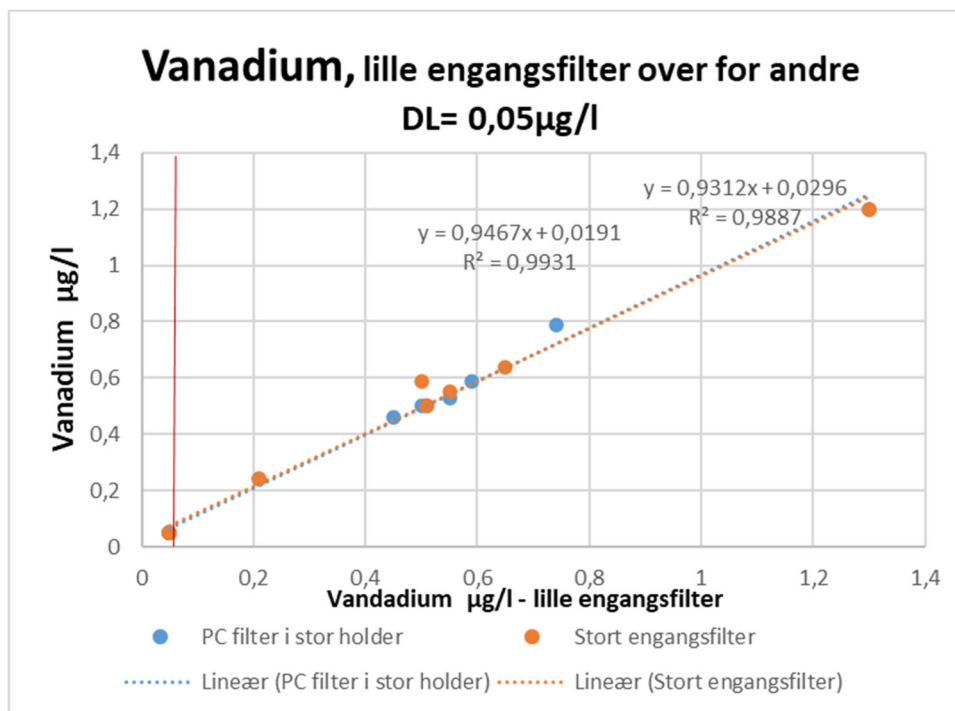
Det fremgår, at detektionsgrænsen (DL) er 0,05 µg/l, og at hovedparten af indtag med fund har koncentrationer der er højere en QL. Der er fundet en lineær sammenhæng med et forhold, der kun afviger få % fra 1:1 mellem de forskellige filtertyper, lige som korrelationen udtrykt ved $R^2 \approx 1$, idet spredningen for hver relation er lille.

For iflg. analysekvalitetsbekendtgørelsen skal spredningen for vanadium holde sig under 0,1 µg/l ved lave koncentrationer tæt på DL, og være under 20 % ved højere koncentrationer. Dette vurderes at være opfyldt, hvilket betyder, at den observerede forskel på målingerne med dette forsøgsdesign gør det umuligt at se forskel på filtrenes egnethed.

Det vurderes derfor, at filtrene for vanadium ikke giver forskelligt resultat.



Figur 19. Vanadium fra samme prøvetagning, med forskellige filtrering, lille engangsfiler (grå), stort engangsfiler (orange), polykarbonatfilter i stor holder (blå) og lille gult engangsfiler (lilla).



Figur 20. Vanadium. Korrelation mellem koncentrationer fundet ved filtrering med lille engangsfiler og stort engangsfiler (orange) og lille engangsfiler og polykarbonatfilter i stor holder (blå). Lodret røde linje angiver detektionsgrænsen.

3.3.10 Zink:

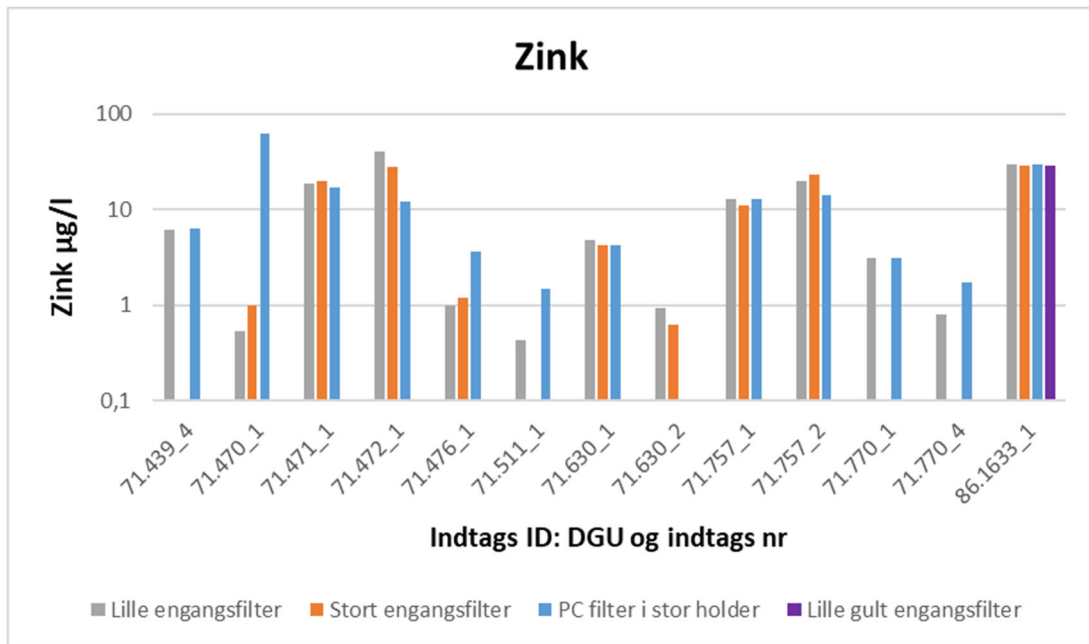
Prøver til analyse for Zink blev filtreret med alle fire filtertyper, men dog kun i et indtag for det lille gule engangsfiler.

Figur 21 viser zinkkoncentrationer i 13 indtag, hvor der er filtreret med op til fire forskellige filtre ved samme prøvetagning. Det fremgår, at der er en god overensstemmelse mellem fundkoncentrationerne i de enkelte indtag, og at der er en enkelt outlier for polykarbonatfilter i stor holder i DGU 71.470 indtag 1. Alle resultater ligger over detektionsgrænsen, der ligger på ca. 0,4 µg/l.

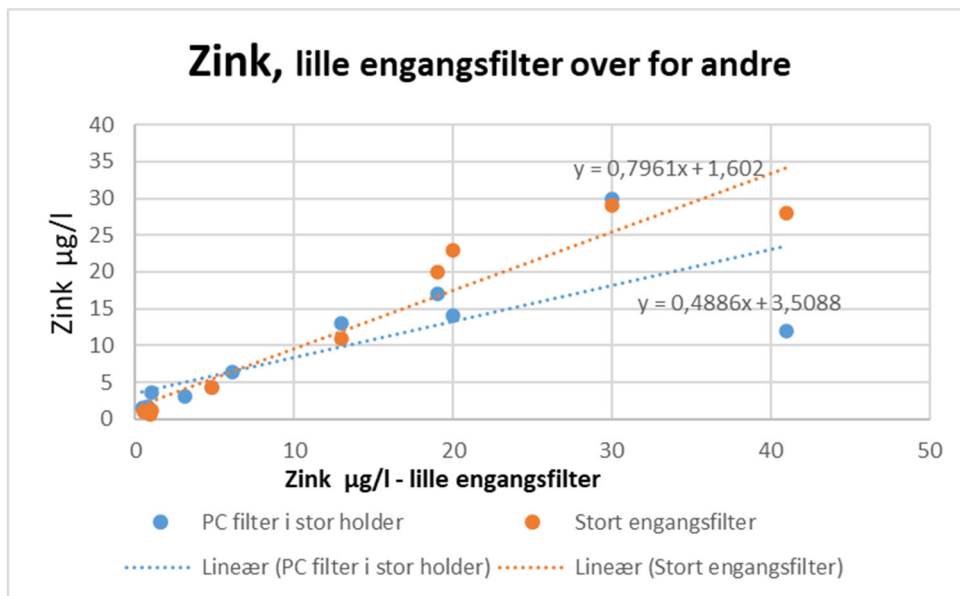
Figur 22 viser sammenhængen mellem zinkkoncentrationerne i prøver filtreret med det lille engangsfiler og hhv. det store engangsfiler og et polykarbonatfilter i stor holder. Der er en relativ stor spredning, når der ses på alle resultater (øverste delfigur), men ses der bort fra prøven i indtag med DGU 71.472 indtag 1, som har den højeste koncentration, er billedet pænere (nederste figur). Uden dette indtag er der fundet en lineær sammenhæng med et forhold der kun afviger få % fra 1:1 mellem de forskellige filtertyper, lige som korrelationen udtrykt ved $R^2 \approx 1$, idet spredningen for hver relation er lille.

Iflg. analysekvalitetsbekendtgørelsen skal spredningen for zink holde sig under 1 µg/l ved lave koncentrationer tæt på DL, og være under 20 % ved højere koncentrationer. Dette vurderes generelt (på nær outlier og indtag med stor spredning) at være opfyldt, hvilket betyder, at den observerede forskel på målingerne med dette forsøgsdesign gør det umuligt at se forskel på filtrenes egnet.

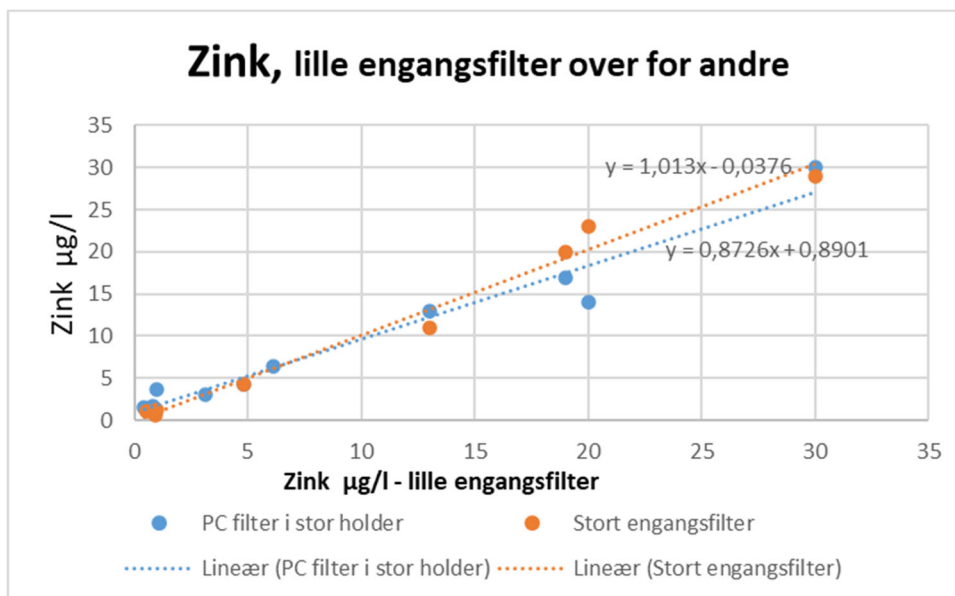
Det vurderes derfor, at filtrene for zink ikke giver forskelligt resultat.



Figur 21. Zink fra samme prøvetagning, med forskellige filtrering, lille engangsfilt (grå), stort engangsfilt (orange), polykarbonatfilter i stor holder (blå) og lille gult engangsfilt (lilla). Bemærk logaritmisk koncentrationsskala.



Figur 22 a. Zink. Korrelation mellem koncentrationer fundet ved filtrering med lille engangsfilt og stort engangsfilt (orange) og lille engangsfilt og polykarbonatfilter i stor holder (blå). Alle data.



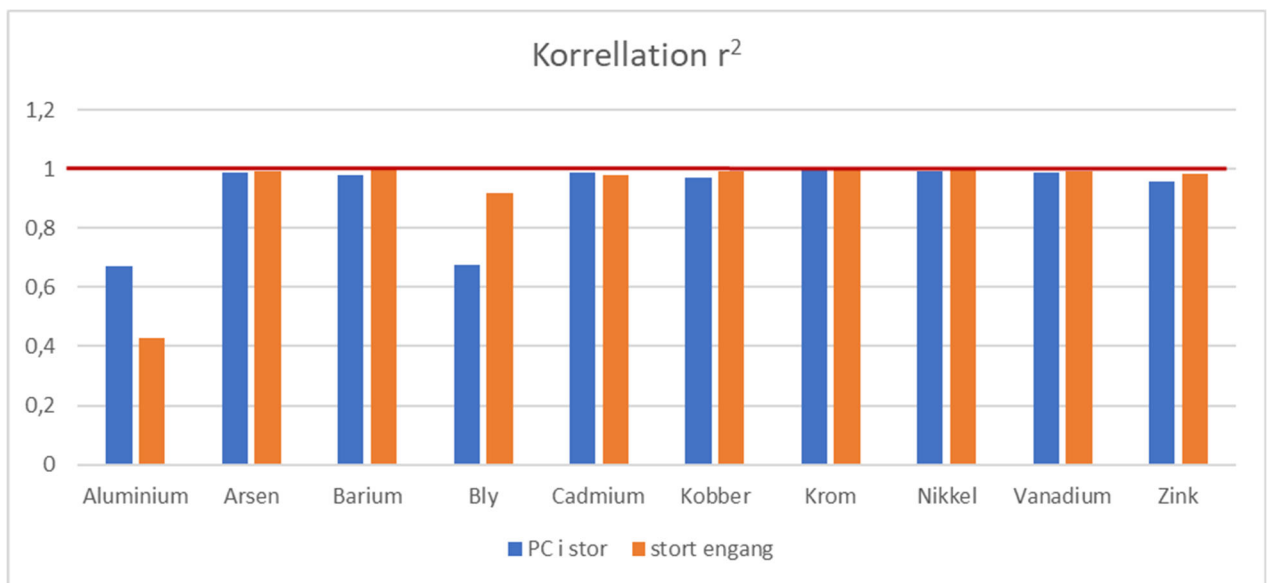
Figur 22 b. Zink. Korrelation mellem koncentrationer fundet ved filtrering med lille engangsfiler og stort engangsfiler (orange) og lille engangsfiler og polykarbonatfilter i stor holder (blå). Uden DGU. 71.472 indtag 1, der har meget stor spredning.

3.3.11 Cyanid og kviksølv

For Cyanid og Kviksølv var alle (næsten) målinger under detektionsgrænsen, og derfor indgår disse ikke i det følgende, eneste undtagelse er for Cyanid, hvor alle resultater under detektionsgrænsen på nær i DGU 71.757 indtag 2 prøvetaget med polykarbonatfilter i stor holder, med et fund lige over detektionsgrænsen. Det kan dog konkluderes, at der for disse to stoffer ikke er en afsmitning, der overskrider detektionsgrænserne på hhv. $1\mu\text{g/l}$ og 1 ng/l .

4. Samlet overblik over forsøgene med forskellige filtertyper.

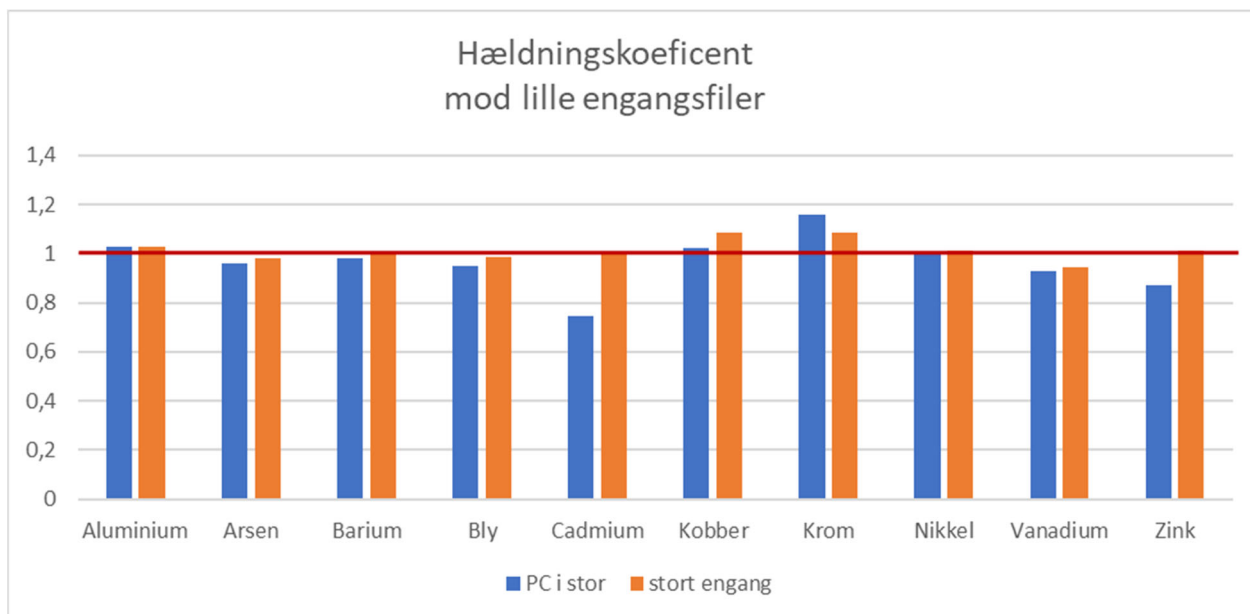
Figur 23 viser et samlet overblik over sammenligningerne af filtrene. Det fremgår, at på nær for aluminium og bly er korrelationen mellem de forskellige datatyper virkelig god og ligger tæt på 1. For aluminium og bly gælder det, at indholdet af sporstoffer overvejende ligger mellem detektionsgrænsen og kvantifikationsgrænsen, hvor der kan forventes en meget stor spredning. Der er ingen tendens til, at der er forskel på korrelationen for hhv. løse polykarbonatfilter i stor filterholder og stort engangsfilter.



Figur 23. Korrelation mellem sammenligning af sporstofanalyser filtreret med lille engangsfilter og henholdsvis løse polykarbonatfilter i stor filterholder og stort engangsfilter.

Figur 24 viser hældningen på de afbildninger af sporstofkoncentrationer filtreret med det lille engangsfilter mod henholdsvis løse polykarbonatfilter i stor filterholder og stort engangsfilter. Hvis de to resultater er helt ens, vil værdien på hældningen være 1. Det fremgår, at det for alle stoffer, på nær cadmium filtreret med polykarbonatfilter i stor filterholder, ligger hældningen tæt på 1. Der er ikke umiddelbart nogen forklaring her på. Det kunne antyde, at engangsfilterne frigiver cadmium i et vist og ikke systematisk omfang.

Som nævnt ovenfor anbefales det at undersøge dette yderligere, hvis de to filtertyper ønskes anvendt.



Figur 24. Hældning på en afbildning af sporstoffer filtreret med lille engangsfilter og henholdsvis løse polykarbonatfilter i stor filterholder og stort engangsfilter.

5. Litteratur

Thorling, L., 2023: Prøvetagning af grundvand. Teknisk anvisning nr. G02. Version 2.1
<https://data.geus.dk/pure-pdf/Pr%C3%B8vetagning%20af%20grundvand.pdf>

Thorling, L., 2012: Prøvetagning af grundvand. Teknisk anvisning nr. G02. version 1. (ikke gyldig)

Thorling, L., 2017: Prøvetagning af grundvand. Teknisk anvisning nr. G02. version 1.2. (ikke gyldig)

Miljøministeriet, 2023: Analysekvalitetsbekendtgørelsen: [BEK nr. 529 af 14/05/2023](#), Bekendtgørelse om kvalitetskrav til Miljømålinger.