



**PROVNINGSJÄMFÖRELSE
AV
ALUMINIUMFRAKTIONER
2001 & 2002**

Cecilia Andrén

Institutet för tillämpad miljöforskning

Institute of Applied Environmental Research

Tom sida

PROVNINGSJÄMFÖRELSE
AV
ALUMINIUMFRAKTIONER

2001 & 2002

Cecilia Andrén
Institutet för tillämpad miljöforskning
Stockholms Universitet

ISSN: 11031-341

ISRN: SU-ITM-R-117-SE

Tryckeri: Geotryckeriet, Uppsala Universitet

2003-12-03

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

Innehållsförteckning	2
Sammanfattning	3
Summary	3
Inledning	4
Analysmetoder	4
Statistik	5
1) Grundläggande statistik	6
2) Youdendiagram	6
3) Beräknad halt oorganiskt Al	7
Deltagande och Prover	7
2001	7
2002	8
Resultat	8
Oorganiskt monomert aluminium	8
2001	8
2002	9
Totalt aluminium	9
2001	9
2002	9
pH	10
2001	10
2002	10
Organiskt monomert aluminium	10
2001	10
2002	10
Totalt monomert aluminium	11
2001 och 2002	11
Oorganiskt monomert aluminium	12
Mätosäkerhet	12
Samband med pH	12
Jämförelse mellan analyserat och beräknat Ali	14
Sammanfattande slutsats	15
Erkännanden	15
Förteckning över bilagor	17

SAMMANFATTNING

Två provningsjämförelser av aluminiumfraktionering har genomförts med deltagare från Sverige, Norge och Finland under 2001 och 2002. Resultaten för bestämningarna av totalt aluminium och pH visar att de deltagande laboratorerna har en god analytisk kvalitet och att proverna varit stabila.

Resultatet för oorganiskt monomert aluminium (Ali) 2001 var inte så upplyftande, 25 % (4 laboratorier) anses rapporterat sannolika värden. Detta ledde hos flera laboratorier till en översyn av metodiken och vid den andra jämförelsen var resultatet betydligt bättre: 64 % (9 laboratorier) rapporterade sannolika resultat. Detta underlättades troligen även av att halterna var högre; år 2001 låg proverna mellan 10–57 µg/l och år 2002 mellan 20–160 µg/l.

Mätosäkerheten uppskattas till 25 %, vid halter över 50–75 µg/l. Sambandet mellan Ali och pH är bra och en förbättring av jonbytesproceduren (vilket minskade de slumpmässiga felen) till år 2002 gjorde att inga laboratorier uteslöts på grund av dålig korrelation med pH. En jämförelse av provningsjämförelsens resultat med beräknat Ali visar på att man Ali går att beräkna men att osäkerheten kan vara större och svår att definiera.

2001, sample #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Mean (Ali ug/l)	10	15	26	28	39	10	57	19	35	57	17	13
N	9	5	10	10	8	5	11	8	10	10	8	7
SD	7	6	13	12	19	4	19	11	17	24	11	10
RSD %	73	41	50	43	48	37	34	58	48	42	66	79
Mean pH	6.40	6.61	5.71	5.72	5.91	6.69	4.75	7.01	5.71	4.67	6.55	6.42
2002, sample #	1	2	3	4	5	6						
Mean (Ali ug/l)	114	20	160	42	147	85						
N	11	9	12	7	12	9						
SD	32	12	43	15	44	22						
RSD %	28	59	27	35	30	26						
Mean pH	5.02	5.55	4.60	5.87	4.82	5.35						

SUMMARY

Two interlaboratory comparisons of aluminium fractionation have been performed with participants from Sweden, Norway and Finland in 2001 and 2002. The results for the determinations of total aluminium and pH shows that the participating laboratories have a good analytical quality and that the samples were stabile and representative. The result for inorganic monomeric aluminium 2001 was not good, only 25 % (four laboratories) were considered to have reported probable values. This caused several laboratories to a revise their methods and at the second

intercalibration the results were considerably improved: 64 % (nine laboratories) reported probable results. The higher levels of aluminium in 2002 may have contributed to this result. In year 2001 the concentration of inorganic monomeric aluminium samples was 10 to 57 µg/l compared to 20 to 160 µg/l in year 2002.

The analytical uncertainty is estimated to 25–30 % for levels above 50–75 µg/l. The correlation between Ali and pH is good and the improved procedures for ion exchange (which decreased the random errors) to year 2002 caused no laboratories to be excluded because of poor correlation with pH. A comparison of the measured Ali concentrations with calculated Ali shows that Ali can be calculated but that the uncertainty can be larger and hard to define.

INLEDNING

Inom Naturvårdsverkets projekt ”Aluminium som målparameter vid kalkning” undersöks möjligheten att använda oorganiskt aluminium som kemisk indikator inom kalkningsverksamheten. En tänkbar användning är planering och styrning av kalkningsinsatser och då behöver analysens tillförlitlighet och osäkerhet vara kända. Inom vattenlaboratoriernas kvalitetsarbete används termerna noggrannhet och precision (eller spridning) och ett bra sätt att uppskatta dessa är att genomföra provningsjämförelser. Resultaten från två nordiska provningsjämförelser med aluminiumfraktioner anordnade av ITM (Institutet för tillämpad miljöforskning, Stockholms universitet) år 2001 och 2002 presenteras i denna rapport.

ANALYSMETODER

Det vanligaste sättet att bestämma oorganiskt aluminium (Ali, eller labilt monomert Al som är en korrekt benämning) är att binda denna fraktion i en katjonbytare och definiera halten som skillnaden mellan ej jonbytt prov och jonbytt eluat. Jonbyttet utförs enligt Driscoll's (1984) metodik och följs av en aluminiumbestämning som kan utföras på olika sätt, differensen skall i princip inte påverkas av hur fraktionerna bestäms. Se figur 1 för en schematisk bild av vilka komplex som anses ingå i de olika fraktionerna.

Totalt Al (syralösligt, pH 1,5)		
Totalt monomert eller lättreaktivt Al <i>PCV eller Oxin/MIBK</i>		Kinetiskt stabilt Al <i>(totalt - lättreaktivt)</i>
Alm		
Labilt monomert Al <i>(bundet i jonbytare)</i> Ali	Stabilt monomert Al <i>(katjonbytt eluat)</i> Alo	Syralösligt polymert Al
* fritt aluminium	* monomera organiska komplex	* kolloider, polymerer
* sulfat-, hydroxid- och fluoridkomplex	* eventuellt negativa oorganiska Al-komplex (pH > 6) samt Al-humuskomplex	* starka organiska komplex

Figur 1. En schematisk figur över aluminiumfraktionerna efter Driscoll (1984)

Aluminium kan komplexbindas med pyrokatekolviolett (PCV) och bestämmas på spektrofotometer/autoanalyser (SS028210-1) detta kan ske utan tillsats av syra eller med en mindre on-line tillsats (*Jb-mono*, monomer bestämning). Man kan även komplexbinda aluminium med hydroxiquinolin (oxin) och extrahera med metylisobutylketon (MIBK) enligt Barnes (1975) följt av en spektrofotometrisk analys (*Jb-Barnes*).

En kraftigare metod med syrakonsivering och analys på grafitugn, ICP (optisk eller mass) kan användas, vilket ses som en totalhaltsbestämning (*Jb-tot*, total bestämning). Några laboratorier använde en FIA-metod (Clarke *et al*, 1992) där reaktionstiden för komplexbildning och extraktion utgör själva separationen (Clarke).

För att kunna utvärdera resultaten ombads laboratorierna att bifoga upplysningar om sin analysmetodik (detaljer angående både själva fraktioneringen och slutbestämningen). Metoderna har dock endast indelats i de fyra grupper som beskrivs ovan, jonbyte följt av monomer, total eller Barnes bestämning samt Clarkes metodik. Se tabell A för en förteckning över deltagare och använd metodik.

STATISTIK

Vanligen använder man Youdenteknik (Youden, 1967 samt Youden och Steiner, 1975) när man anordnar provningsjämförelser. Denna metod bygger på att ett provpar analyseras och att deltagarna bara gör en analys per prov, person och metod samt rapporterar in dessa värden. Provpåret skall utgöras av likvärdiga prover avseende provmatris och halt, så att liknande fel påverkar resultaten. För att få en bild av analyskvaliteten för aluminiumfraktionerna och speciellt oorganiskt Al, som endast ett litet antal laboratorier analyserar valdes ett delvis annorlunda tillvägagångssätt. Ett större antal prover sändes ut som täckte ett relativt brett pH- och aluminiumintervall. Proverna har därefter parats ihop med så små skillnader i halt som möjligt för att skapa jämförbara provpar till Youdendiagrammen.

1) Grundläggande statistik

Uteslutningar

Före de statistiska beräkningarna uteslöts först de resultat som var uppenbart avvikande därefter beräknades medelvärdet och sedan uteslöts även prover som var större än 150 % av medel respektive mindre än 20 % av medel. För pH och totalt aluminium var resultaten så samlade att inga uteslutningar kunde (eller behövde) göras enligt dessa principer. Men för oorganiskt monomert aluminium krävdes uteslutningar för att få så normalfördelade resultat som möjligt, ursprungligen fanns en falsk skevhet mot högre värden.

Beräknade variabler efter uteslutningarna:

Medelvärde (Medel)	Median (Median)
Standardavvikelse (SD)	Relativ standardavvikelse
Största värdet (Max)	(RSD% = SD/Medel)
Minsta värdet (Min)	Antal ingående resultat (Antal, n)

T-test har använts för att jämföra medelvärdena för proven som analyserats med de olika metoderna. Det är baserat på Students teori för statistisk behandling av ett litet antal resultat eller observationer och förutsätter normalfördelade data. T-värdet har tagits fram som Welchs approximativa t (Zar, 1984) då vi ej förutsätter lika varianser i de två metoderna:

$$t = (\text{medel 1} - \text{medel 2}) \sqrt{\frac{(\text{sd}_1^2 \cdot n_1) + (\text{sd}_2^2 \cdot n_2)}{n_1 + n_2}}$$

2) Youdendiagram

Resultaten från analyserna av ett provpar avsätts i ett rätvinkligt koordinatsystem som en punkt. Medelvärdena för de bägge proverna markeras med linjer. Skärningen mellan dem anger det "sannolika" värdet .

Vanligen dominerar de systematiska felen och då dessa påverkar bestämningarna av de båda proverna lika fördelar sig punkterna vanligtvis längs en 1:1 linje (45 grader). I de fall slumpfelen dominerar fördelar sig punkterna över hela diagrammet.

Denna uppdelning av felen gör att mätfelens olika komponenter kan uppskattas. Avståndet från punkten vinkelrätt mot 1:1 linjen är ett mått på slumpfelets storlek och avståndet längs linjen till det "mest sannolika" värdet är ett mått på det systematiska felets storlek. Ett grafiskt mått på det slumpmässiga felet är det vid de danska provningsjämförelserna (Meidahl Petersen och Vonge Nielsen, 1978) använda **D1** och **D2**. Före beräkningar av **D1** respektive **D2** utesluts för varje provpar resultat där endast ett resultat i provparet rapporterats.

D1 är beräknat från standardavvikelsen (**SDd1**) på avståndet från en punkt (provpar) i Youdendiagrammet vinkelrätt mot och till 45-graders linje genom det "sanna" värdet. **D2** är på samma sätt beräknat på avståndet längs 45-graders linje (**SDd2**). För att erhålla **D1** och **D2** har därefter 95 % intervallet beräknats:

$$D1 = t_{0.975(n)} \times SDd1$$

$$D2 = t_{0.975(n)} \times SDd2$$

Betydelsen av den i Youdendiagrammet uppritade rektangeln med sidorna **2*D1** respektive **2*D2** är enkelt uttryckt att ett analyspar har 95 % chans att hamna inom den. Det betyder också att alla som hamnar utanför den bildade rektangeln avviker tydligt ifrån majoriteten – slumpmässigt, systematiskt eller totalt fel beroende var i diagrammet de hamnat.

3) Beräknad halt oorganiskt Al

Med hjälp av kemiska jämviktsmodeller för metallspeciering, löslighetsjämvikter m.m. beräknades halten fritt eller oorganiskt Al som i dessa vatten domineras av jonerna (Al^{3+} , AlF^{2+} , AlF_2^+ , $AlSO_4^+$, $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$). De program som användes var WinHumic (Gustafsson, 1999), som baseras på Tippings WHAM-modell samt Visual MINTEQ (Gustafsson, 2003) som baseras på USEPAs MINTEQA2 (anon. 1999) kompletterat med Stockholm Humic Modell (Gustafsson, 2001). Bägge programmen finns tillgängliga på KTHs hemsida (se referenserna). Resultaten från dessa program som baseras på ITMs vattenkemiska analyser (tabell B) inklusive totalhalten Al, jämförs i diagram med laboratoriernas analysresultat.

DELTAGANDE OCH PROVER

2001

Hösten 2001 kontaktades de nordiska laboratorier som utförde fraktionering av aluminium. Laboratorierna ombads att delta i en provningsjämförelse för bestämning av aluminiumfraktioner i humösa vatten. Sexton laboratorier anmälde sig från Sverige (10), Finland (1) och Norge (5) och samtliga sände in resultat.

Proverna utgjordes av vatten insamlade den 4 november 2001 från 12 vattendrag i Delsbo som ingår i ITMs Al-projekt. Vattendragen är försurade (varav vissa är kalkade) eller naturligt sura/väl buffrade. Inga tillsatser gjordes till proven utan flaskorna fylldes på samma sätt som vid en vanlig vattenprovtagning. De sändes till laboratorierna med företagspaket den 6:e november och laboratorierna instruerades att förvara proven i kylskåp fram tills analysdagen, den 12:e november för att minimera skillnader mellan resultat orsakade pga lagring.

2002

Då resultaten i den preliminära rapporten från hösten 2001 visade på en del oklarheter och större osäkerheter än förväntat beslöt vi att inbjuda till ytterligare en provningsjämförelse. Denna gång anmälde sig fjorton laboratorier från Sverige (9), Finland (1) och Norge (4) och samtliga sände in resultat.

Hösten 2002 utgjordes proverna av de 6 olika vattenkvaliteter som användes i ett exponeringsförsök med öring som ITM genomförde i samarbete med NIVA och LAK, NLH från Norge. Ett prov utgjordes av det sjövattnet (Kopparen, Västmanland) som var råvattnet i experimentet, till sjövattnet tillsattes Al och $H_2SO_4+HNO_3$ i proportioner som skulle simulera ett försurat vattendrag (pH 4.6) som sedan kalkades (med $Ca(OH)_2$) till olika pH värden (pH 4.9, 5.3, 5.6 och 6.0). Proverna togs den 21 oktober på försökets 4:e dag och lagrades i kylrum på ITM fram till den 2 december då proverna sändes till laboratorierna med företagspaket. Denna gång ombads laboratorierna att analysera proven mellan den 9:e och 13:e december. På grund av den föregående lagringen ansågs det inte nödvändigt med en gemensam analysdag, analyser inom en och samma vecka borde minimera skillnader i resultat beroende på åldring av proven.

I tabell A finns en förteckning över deltagande laboratorier och i tabell B redovisas vattenkvaliteten och vattendragens namn och eventuell kalkpåverkan samt inbördes relation respektive vattenkvalitetens beteckning inklusive tillsatser.

RESULTAT

Tabeller och Youdendiagram presenteras som bilagor.

OORGANISKT MONOMERT ALUMINIUM

2001

Analysresultaten ger ett ganska spretigt intryck och har sedan delats upp efter olika metodik, vilket gör att antalet mätvärden blir ännu mindre och resultaten instabila. De statistiska resultaten för metoderna gemensamt (tabell 1) baseras på 6 till 13 resultat och ger för de lägsta halterna (runt $10 \mu\text{g/l}$) en relativ standardavvikelse på 80 %. När halterna ökar (upp mot $60 \mu\text{g/l}$) sjunker den relativa standardavvikelsen till ca 40 %. Det är ingen statistiskt signifikant skillnad mellan de olika metoderna, den enda som avviker nämnvärt är Clarkes metod, vilken huvudsakligen gav resultat lägre än detektionsgränsen. De laboratorier som använder denna metod analyserar vanligtvis markvattnet (vilka har halter i mg-nivå), och den är inte anpassad till denna provningsjämförelses låga halter. I

Youdendiagrammen (figurer 1–6) återspeglas också den stora spridningen och man kan även där se bristen på signifikanta metodskillnader. I fler av diagrammen överväger de slumpmässiga felen, vilket är ovanligt, men kan förklaras av de låga halterna tillsammans med svårighetsgraden på analysmetodiken.

2002

Resultaten ger en mer samlade bild än för föregående år, några systematiska outliers finns, och en del slumpmässiga, men totalt sett är det en förbättring. De statistiska resultaten för metoderna gemensamt (tabell 6) baseras på 7–2 resultat och ger för de lägsta halterna (runt 20 µg/l) en relativ standardavvikelse på 60 %. När halterna ökar (upp mot 160 µg/l) sjunker den relativa standardavvikelsen till 27 %. T-test visar ingen statistiskt signifikant skillnad mellan de olika metoderna, men värdena som erhålles utan syratillsats (monomer bestämning) är något lägre än de övriga. Även i Youdendiagrammen (figurer 19–21) avspeglas den förbättrade analyskvaliteten, rektanglarna är proportionerliga med en dominans av systematiska fel.

TOTALT ALUMINIUM

2001

Bestämningarna ger ett väl samlat statistiskt resultat, inga uteslutningar eller uppdelningar av detektionsmetoder har behövts göras och den relativa standardavvikelsen ligger mellan 5–8 % (tabell 2). I Youdendiagrammen (figurer 7–12) är resultaten grafiskt brett fördelade, vilket kan bero på det låga antalet resultat och en viss metodmässig skillnad. De laboratorier som använder grafitugn får högst värden och spektrofotometri enligt nordisk standard ger de lägsta värdena. Resultaten bedöms visa att de deltagande laboratorierna kan bestämma aluminiumhalten på ett tillfredsställande sätt, fullt jämförbart med och kanske bättre än vid ordinarie provningsjämförelser, som brukar ha spridningar runt 20 % (Lagerman och Sköld, 2003).

2002

Bestämningarna ger även denna gång ett väl samlat statistiskt resultat, alla resultat ligger innanför uteslutningsgränserna (en uppdelning av detektionsmetoderna har ej ansetts nödvändig) och den relativa standardavvikelsen ligger mellan 7–10 % (tabell 7). Youdendiagrammen (figurer 22–24) ser proportionerliga ut och resultatens spridning domineras av systematiska fel. Resultaten visar att de deltagande laboratorierna kan bestämma aluminiumhalten på ett tillfredsställande sätt, på samma sätt som föregående år.

PH

2001

Bestämningarna har lyckats väl trots att detta är relativt jonsvaga vatten som spänner över ett stort pH-område, den relativa standardavvikelsen ligger mellan 0.4–0.9 % (tabell 3). Det väl samlade resultatet betyder också att proverna inte verkar ha förändrats under transporten, materialet som aluminiumfraktioneringen utförs på kan betraktas som homogent. För de flesta provpar överväger andelen systematiska fel, vilket är normalt (figurer 13–18). Resultatet är fullt jämförbart med de ordinarie provningsjämförelsernas resultat (Lagerman och Sköld, 2002).

2002

Även för denna omgång visar de väl samlade resultaten av pH-bestämningarna att proverna varit stabila, den relativa standardavvikelsen ligger mellan 0.7–2.3% (tabell 8). Det innebär också att proverna inte verkar ha förändrats ytterligare under transporten (det konstgjorda experimentvattnet lagrades 1 månad först) utan materialet som aluminiumfraktioneringen utförs på kan betraktas som homogent. Youdendiagrammen (figur 25–27) ser lite kvadratiska ut, vilket indikerar slumpmässiga fel, men resultaten är så väl samlade att detta inte är alarmerande.

ORGANISKT MONOMERT ALUMINIUM

2001

Bestämningarna ger ett bra resultat, inga uteslutningar har behövt göras men grundläggande skillnader i metodiken gör att det sammanlagda resultatet inte ser så bra ut (tabell 4). En uppdelning mellan de tre använda metoderna ger rimliga relativa standardavvikelserna; med syratillsats (total bestämning) 7–13 %, (6 laboratorier) och utan syratillsats (monomer bestämning) 8–28 %, (5 laboratorier). För de två laboratorier som använder Barnes metodik ligger den relativa standardavvikelsen på 12–21 %. Skillnaden i medelvärde är statistiskt signifikant i T-test mellan 'monomert' och 'totalt bestämt' organiskt aluminium för samtliga prover. Barnes metodik skiljer sig signifikant mot 'total bestämning' för proverna 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9 och 10 men ej för prov 6,7,11 och 12. Barnes metodik ger ej medelvärden som är statistiskt signifikant skiljda från de som 'monomer bestämning' ger.

Inga youdendiagram har ansetts meningsfulla att skapa på grund av dessa metodskillnader och det låga deltagarantalet.

2002

Bestämningarna har även detta år gått bra, inga uteslutningar har behövts göras men grundläggande skillnader i metodiken gör att det sammanlagda resultatet inte ser så bra ut (tabell 9). Om en

uppdelning görs mellan de tre använda metoderna så blir de relativa standardavvikelserna rimliga; med syratillsats (total bestämning) 16–26 %, (6 laboratorier) och utan syratillsats (monomer bestämning) 7–20 %, (6 laboratorier). För de två laboratorier som använder Barnes metodik ligger den relativa standardavvikelsen på 21–39 %. Skillnaden i medelvärde är statistiskt signifikant med T-test mellan 'monomert' och 'totalt bestämt' organiskt aluminium för samtliga prover, skillnaderna mot Barnes metodik är ej signifikant. Inga Youdendiagram presenteras.

TOTALT MONOMERT ALUMINIUM

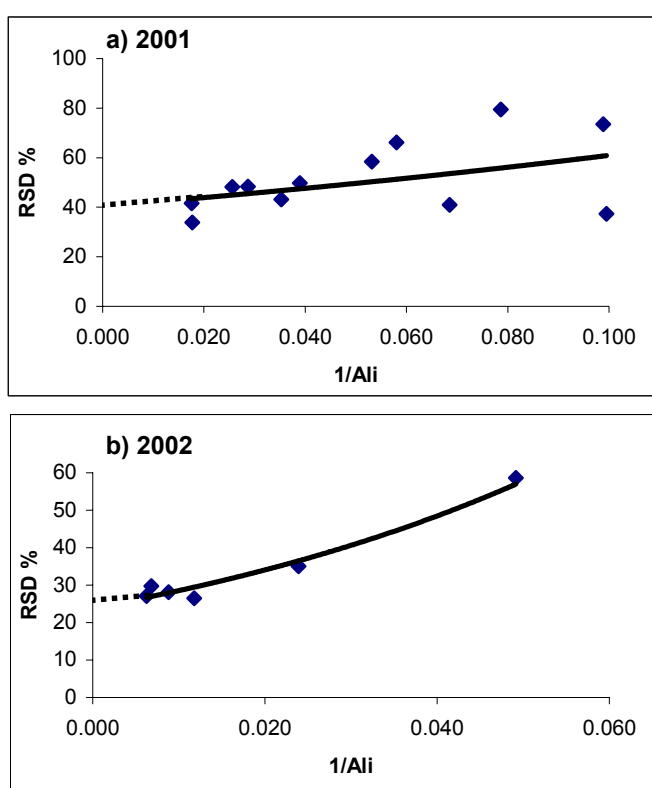
2001 och 2002

Endast två metoder ger halten totalt monomert aluminium så antalet värden är litet, 7 respektive 8 st. Inga Youdendiagram presenteras och statistiken bygger på få värden (tabell 5 och 10). Den relativa standardavvikelsen ligger mellan 17–32 % (2001) och 19–41 % (2002), högst vid låga halter och lägre vid stigande halter, som förväntat. Barnes metodik ger högre värden (kraftigare komplexbindning drar ut mer aluminium) än 'monomert bestämt' Al utan syratillsats. Skillnaderna mellan metoderna är ej statistiskt signifikanta.

OORGANISKT MONOMERT ALUMINIUM

MÄTOSÄKERHET

Ett sätt att uppskatta mätosäkerheten för en metod är att avsätta den relativa standardavvikelsen mot inverterade halten. En extrapolering av linjen ger en skärning med y-axeln vid den haltberoende osäkerheten. I figur 2 a kan man se att baserat på den första provningsjämförelsen skulle mätosäkerheten sättas till strax under 40 %. Den andra provningsjämförelsen (figur 2 b) som lyckades bättre, ger en mätosäkerhet av 25–30 %, vid halter över 50–75 µg/l.

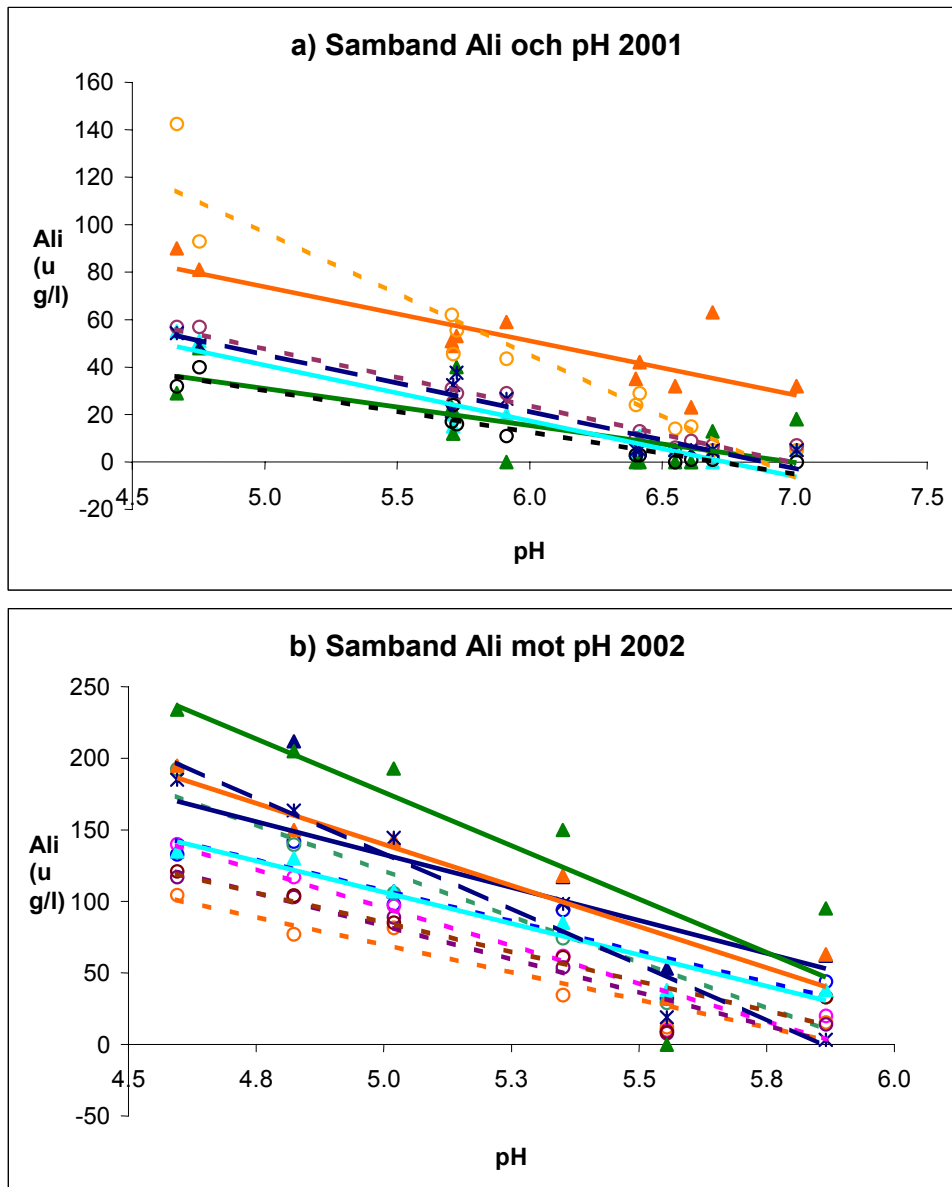


Figur 2. Den relativa standardavvikelsen avsatt mot 1/medelvärdet exklusive outliers för provningsjämförelsen 2001 (a) respektive 2002 (b). Den exponentiella regressionslinjen är heldragen och extrapolationer av denna till y-axeln är streckprickade.

SAMBAND MED pH

Aluminiumkoncentrationen har vanligen ett starkt samband med pH och oorganiskt monomert aluminium är ännu starkare korrelerat till pH. I tabell 1 och 6 finns korrelationskoefficienter (R^2) angivna för den linjära regressionen mellan pH och Ali. År 2001 uteslöts resultat från fem laboratorier för bristande samband med pH ($p > 0.05$) och år 2002 inga. I figur 3 illustreras detta med de godkända resultatens individuella regressionslinjer (dessa resultat betraktas som *sannolika* baserat på en sammanvägning av den ordinarie statistiken och sambandet med pH). Detta förfarande utesluter inte de 2 övre linjerna

i 3a men den nedre gruppen om 4 laboratorier anses som de mest sannolika resultaten. Även i figur 3b kan den översta linjen anses som mindre sannolik. Man skulle även ur denna figur kunna utläsa en antydning till metodmässig skillnad då de heldragna 'totalbestämningarna' ligger i övre delen av figuren medan de streckprickade 'monomera bestämningarna' hamnar längre ner. Dock är dessa skillnader endast antydda och inte statistiskt signifikanta. Det är även intressant att notera den brantare lutningen på Barnes metodik i figur 3b som troligen beror på att jonbytarens pH anpassas efter provets, vilket ingen av de övriga metoderna som använts gör.

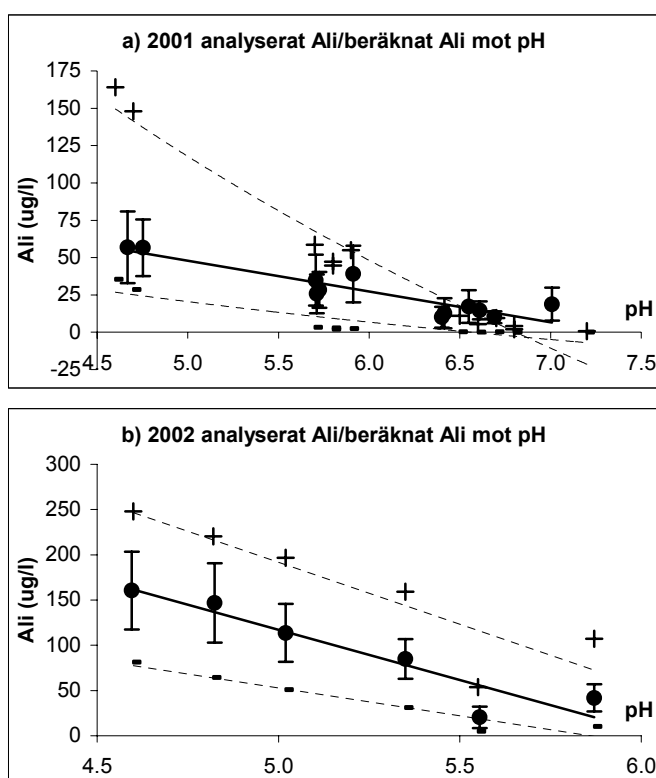


Figur 3. Resultaten oorganiskt monomert aluminium för enskilda laboratorier avsatt mot medelvärdet för alla av pH, med linjär regressionslinjer infogade. Total Al-bestämning \blacktriangle och — , monomer Al-bestämning \circ och --- samt Barnes $*$ och --- . Med i figurerna är endast resultat från de laboratorier som har ett signifikant samband med pH och färre än hälften av resultaten uteslutna i vanliga statistiken, jämför med tabellerna 1 och 6.

JÄMFÖRELSE MELLAN ANALYSERAT OCH BERÄKNAT ALI

Ett annat sätt att uppskatta halten oorganiskt monomert Al skulle vara att beräkna den. De vattenkemiska resultaten från provningsjämförelserna har behandlats i två jämviktsberäkningsprogram. Resultaten skiljer sig inte nämnvärt åt mellan WinHumic eller Visual MINTEQ, varför endast resultat från ett program redovisas (det senare programmet som är lite mer lätthanterligt). De komplex som räknas in i begreppet Ali är följande: Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlOH^{2+} och $\text{Al}(\text{SO}_4)^+$.

För att göra jämförelsen objektiv har Ali beräknats för två typfall där de ingående parametrar som påverkar fördelning mest (TOC och fluorid) sätts till högsta/lägsta värde som finns i materialet. Då humushalten ökar finns mindre fritt Al medan däremot fluorid håller Al i lösning med sin komplexbindning. Detta är tänkt att motsvara en realistisk "beräkningsosäkerhet" men det finns många faktorer i modellen som påverkar resultatet, såsom osäkerhet i värdena på de ansatta komplexkonstanterna och mätosäkerhet i andra vattenparametrar som används. I figur 4 presenteras resultatet tillsammans med provningsjämförelsernas medelvärden ± 1 standardavvikelse. Som det ser ut når man troligen liknande resultat med beräknat Ali men osäkerheten kan vara större och svårare att definiera.



Figur 4. Medelvärdet (●) med ± 1 standardavvikelse som felstaplar, heldragen regressionslinje, beräknat på de 'godkända' resultaten för 2001 (a) respektive 2002 (b) avsatt mot medelvärdet för pH. I diagrammet visas även de högsta (+) samt det lägsta (-) beräknade Ali-värdet och regressions-linjerna genom dessa punkter är streckprickade.

Medelvärde för beräknat Ali skulle hamna över snittet för analyserat vid låga pH 2001, men ger likartade resultat över hela pH-intervallet för provningsjämförelsen 2002. Skillnad i överensstämmelse kan bero på variationen i ingående vattenkemiresultat 2001 (12 individuella vatten) och konstantheten i vattnet 2002 (där 5 av 6 prover är identiska bortseende från syra och kalktillsatsen).

SAMMANFATTANDE SLUTSATS

Två provningsjämförelser av aluminiumfraktionering har genomförts med deltagare från Sverige, Norge och Finland under 2001 och 2002. Resultaten för totalaluminium och pH visar att de deltagande laboratorier har en god analyskvalitet och att proverna varit stabila.

Resultatet för oorganiskt monomert aluminium 2001 var inte gott, endast 25 % (4 laboratorier) beräknas ha rapporterat sannolika värden. Detta ledde hos flera laboratorier till en översyn av metodiken och vid den andra jämförelsen var resultatet betydligt bättre: 64 % (9 laboratorier) rapporterade sannolika resultat. Detta underlättades troligen även av att halterna var högre; år 2001 låg proverna mellan 10–57 µg/l och år 2002 mellan 20–160 µg/l.

Mätosäkerheten uppskattas till 25–30 %, vid halter över 50–75 µg/l. Sambandet med pH är bra och en förbättring av själva jonbytet (vilket minskade de slumpmässiga felen) till år 2002 gjorde att inga laboratorier uteslöts pga dålig korrelation med pH. Den ansats som gjorts för att jämföra provningsjämförelsens resultat med beräknat Ali visar på att man når liknande resultat med beräknat Ali men att osäkerheten kan vara större och svårare att definiera.

ERKÄNNANDEN

Jag tackar mina kollegor på ITM som stött mitt arbete med aluminiumfraktioneringens mysterier. Ett speciellt tack riktas till Hans Borg, Bo Lagerman och Eva Sköld som alla förbättrat denna rapport. Jag är även tacksam för den noggranna läsning och granskning som Anders Wilander från IMA, SLU tog sig tid till.

REFERENSER

- Anon. (1999): MINTEQA2 ver 4.0. United States Environmental Protection Agency. <http://epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.htm>
- Barnes, R.B. (1975): The determination of specific forms of aluminium in natural water. *Chem. Geol.* **15**, 177–191
- Clarke, N., Danielsson, L.-G. and Sparén, A. (1992): The determination of quickly reacting aluminium in natural waters by kinetic discrimination in a flow system. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **49** (Suppl. 1), 95–101.
- Driscoll, C.T. (1984): A procedure for the fractionation of aqueous aluminium in dilute acidic waters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **16**, 267–283.
- Gustafsson, J.P. (1999): WinHumicV For Win95/98/NT. <http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftware/WinHumicV/index.htm>
- Gustafsson, J.P. (2001): Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. *Journal of Colloid and Interface Science* **244**, 102–112.
- Gustafsson, J.P. (2003): Visual MINTEQ ver 2.14. <http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftware/Vminteq/index.htm>
- Lagerman, B. och Sköld, E. (2002): Provningsjämförelse 2002–3, ITM-rapport 105.
- Lagerman, B. och Sköld, E. (2003): Provningsjämförelse 2003–2, ITM-rapport 113.
- Youden, W.J. and Steiner, E.H. (1975): Statistical Manual of AOAC. Ass. Official Analytical Chemists, Washington.
- Youden, W.J. (1967): The role of Statistics in Regulatory Work. *Journal of A.O.A.C.*, vol **50**, no 5.
- Meidahl Petersen, J. och Vonge Nielsen, P. (1978): Behandling av resultater fra interkalibrering af kemiske vandanalyser — Vandkvalitetsinstituttet, Danmark, Indlæg sagsnr 40.9.807
- SS 028210-1. (1992) Bestämning av syralösligt aluminium i vatten - Fotometrisk metod.
- Tipping, E. (1994): WHAM - A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/ electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers Geosciences* **20**, 973–1023.
- Zar, J.H. (1984): Biostatistical Analysis. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA.

FÖRTECKNING ÖVER BILAGOR

Tabell A. Deltagande laboratorier, kontaktpersoner och metoder.

Tabell B. Beskrivning av använda vatten, vattenkvalitet och ursprung.

2001

Tabell 1	Oorganiskt/labilt Al
Figur 1–6	Youndiagram Ali
Tabell 2	Totalt Al
Figur 7–12	Youndiagram Totalt Al
Tabell 3	pH
Figur 13–18	Youndiagram pH
Tabell 4	Organiskt/icke-labilt Al
Tabell 5	Totalt reaktivt/monomert Al

2002

Tabell 6	Oorganiskt/labilt Al
Figur 19–21	Youndiagram Ali
Tabell 7	Totalt Al
Figur 22–24	Youndiagram Totalt Al
Tabell 8	pH
Figur 25–27	Youndiagram pH
Tabell 9	Organiskt/icke-labilt Al
Tabell 10	Totalt monomert Al

Tabell A. Deltagande laboratorier, kontaktpersoner, metoder samt kodnr.

Laboratorie	Kontaktperson	Metod	2001	2002
Alcontrol AB <i>Halmstad</i>	<i>Tomas Sjöstedt/</i>	Jb-tot <i>separat jb, konservering, autoanalyser</i>	1	1
Alcontrol AB <i>Halmstad</i>	<i>Anna-Lena Christensson</i>	Jb-mono <i>on line jb, autoanalyser, ingen syra</i>	-	1b
Alcontrol AB <i>Umeå</i>	<i>Ingrid Nordin Andersson</i>	Jb-tot <i>separat jb, konservering, ICP</i>	-	2
HS Miljölab AB <i>Kalmar</i>	<i>Terese Uddh</i>	Jb-tot <i>separat jb, konservering, ICP-AES</i>	2	4
LMI AB <i>Helsingborg</i>	<i>Ingemar Månsson</i>	Jb-tot <i>separat jb, konservering, GFAAS</i>	3	-
Inst. för miljöanalys, SLU (IMA) <i>Uppsala</i>	<i>Sten Engblom</i>	Jb-tot <i>on line jb, ICP-AES, ingen syra</i>	4	5
Inst. för vatten och luftvårdsforskning (IVL) <i>Aneboda</i>	<i>Gunnel Hedberg</i>	Jb-tot <i>separat jb, konservering, GFAAS</i>	5	8
Inst. för vatten och luftvårdsforskning (IVL) <i>Stockholm</i>	<i>Lennart Kaj</i>	Jb-tot <i>separat jb, konservering, GFAAS</i>	6	9
Inst. För tillämpad miljöforskning, SU (ITM) <i>Stockholm</i>	<i>Hanna Eriksson</i>	Jb-mono <i>on-line jb, autoanalyser, ingen syra</i>	7	7
Inst. För tillämpad miljöforskning, SU (ITM) <i>Delsbo</i>	<i>Cecilia Andrén</i>	Jb-mono <i>on-line jb, autoanalyser, ingen syra</i>	8	6
Inst. För markvetenskap, SLU <i>Uppsala</i>	<i>Dan Berggren</i>	Clarke <i>on-line komplex och extraktion, FIA</i>	9	-
Inst. för naturvetenskap och miljö, Mitthögskolan (NTM) <i>Sundsvall</i>	<i>Patrick van Hees</i>	Clarke <i>on-line komplex och extraktion, FIA</i>	10	-
Finnish Environemnt Institute (FEI) <i>Helsingfors, Finland</i>	<i>Teemu Näykki</i>	Jb-mono <i>on-line jb, autoanalyser, ingen syra</i>	11	3
Norsk Institutt for Vannforskning (NIVA) <i>Oslo, Norge</i>	<i>Håvard Hovind</i>	Jb-mono <i>on-line jb, autoanalyser, kort syratillsats</i>	12	12
Inst. for Jord og Vannfag, Norges Landbrukshøgskole (IJVF) <i>Ås, Norge</i>	<i>Hans-Cristian Teien</i>	Jb-Barnes <i>separat jb, kompleks oxin/MIBK</i>	13	10
Norsk Institutt for Skogforskning (NISK) <i>Ås, Norge</i>	<i>Gabriele Remedios</i>	Jb-tot <i>patron jb Bond Elut JR-SCX, kons, ICP-AES</i>	14	-
Norsk Institutt for Naturforskning (NINA) <i>Trondheim, Norge</i>	<i>Syverin Lierhagen</i>	Jb-mono <i>on-line jb, autoanalyser, ingen syra</i>	15	11
Universitet i Oslo (UiO) <i>Oslo, Norge</i>	<i>Antonio Poleo</i>	Jb-Barnes <i>separat jb, kompleks oxin/MIBK</i>	16	13

Tabell B. Beskrivning av använda vatten, vattenkvalitet och ursprung. 2001, bäckar i Delsbo och 2002 experimentvatten vid Kopparen.

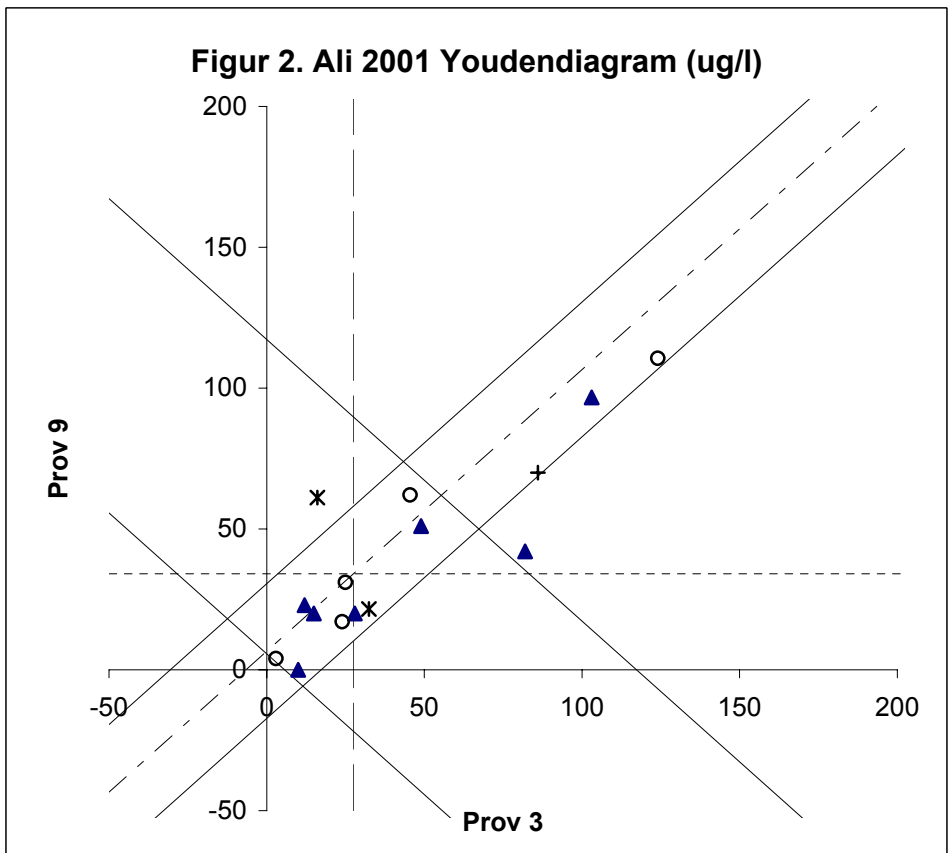
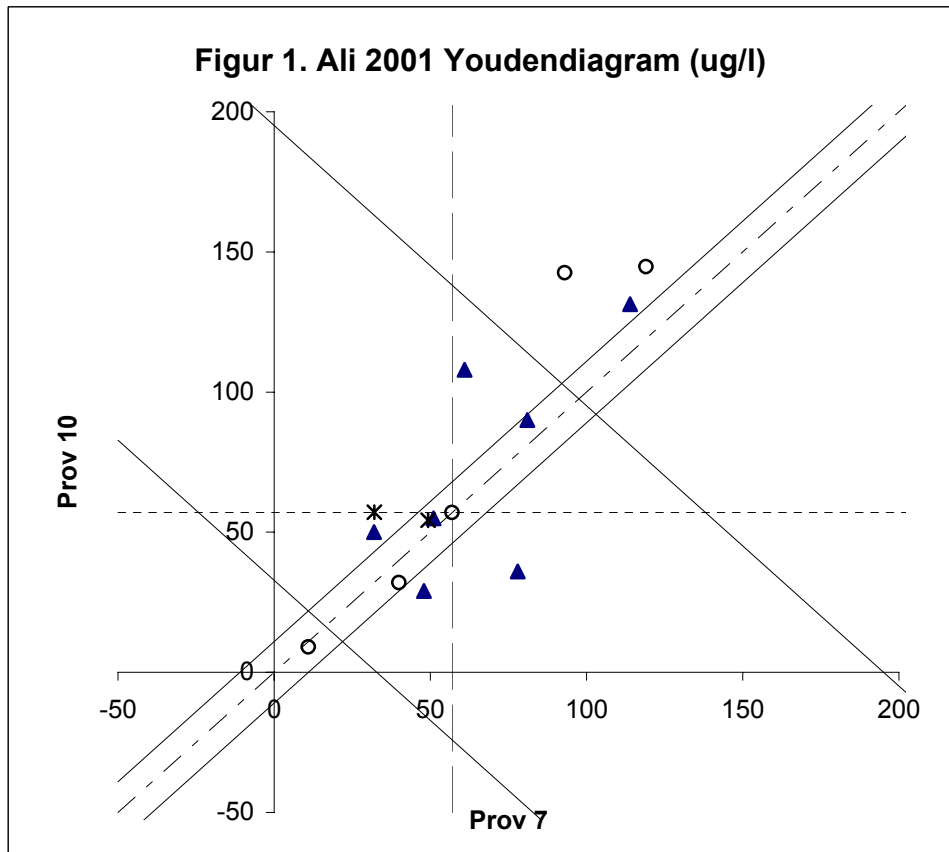
Prov	pH	Kond.	Färg	TOC	Na	K	Ca	Mg	Alk.	SO4	Cl	F	NO23N	Tot-N	Tot-P	Si	Fe	Mn	Zn	Cu
2001-11-04		mS/m	mg/l Pt	mg/l	mekv/l	mekv/l	mekv/l	mekv/l	mekv/l	mekv/l	mekv/l	mekv/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
1	6.72	2.28	90	12	0.075	0.006	0.11	0.05	0.06	0.051	0.026	0.1	35	265	4	7	537	20.7	1.9	
2	6.79	2.73	200	17	0.057	0.006	0.112	0.045	0.097	0.043	0.019	<0.1	80	390	7	3.82	689	14.6	3.1	
3	5.76	1.96	160	19	0.057	0.006	0.107	0.043	0.007	0.05	0.014	0.1	30	340	7	4.77	858	28.4	3	
4	5.77	2.03	140	16	0.047	0.004	0.136	0.047	0.016	0.034	0.019	<0.1	25	340	7	5.16	722	20.6	4.2	
5	5.93	2.24	160	18	0.042	0.005	0.136	0.062	0.029	0.036	0.016	<0.1	25	450	10	4.91	877	31.5	3.2	
6	6.76	3.82	180	21	0.05	0.005	0.403	0.04	0.23	0.034	0.015	<0.1	25	350	7	5.55	658	11.4	2.2	
7	4.72	2.35	200	23	0.05	0.005	0.083	0.029	0.0005	0.043	0.022	0.1	15	390	9	5.25	914	20.5	3.1	
8	7.15	4.58	160	18	0.05	0.004	0.505	0.045	0.33	0.038	0.017	<0.1	20	315	5	4.61	541	12.2	2.2	
9	5.72	1.97	140	16	0.064	0.005	0.103	0.037	0.013	0.036	0.016	<0.1	20	275	5	3.95	704	18.4	2.6	
10	4.63	2.37	180	21	0.054	0.002	0.067	0.031	0.0005	0.044	0.026	0.2	15	325	7	3.53	942	17.6	3	
11	6.64	2.77	200	20	0.057	0.005	0.272	0.04	0.11	0.035	0.017	<0.1	20	375	10	6.55	911	25.2	3.5	
12	6.47	2.43	130	15	0.084	0.007	0.138	0.058	0.06	0.044	0.033	0.1	55	315	6	5.58	619	21.8	2.7	

Prov	pH	Kond.	Färg	TOC	Na	K	Ca	Mg	Alk.	SO4	Cl	F	NO23N	Tot-N	Tot-P	Si	Fe	Mn	Zn	Cu
2002-10-21		mS/m	mg/l Pt	mg/l	mekv/l	mekv/l	mekv/l	mekv/l	mekv/l	mekv/l	mekv/l	mekv/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
2	5.67	2.31	200	15.6	0.076	0.008	0.085	0.046	0.012	0.056	0.053	0.004	10	-	-	3.7	1540	45.4	6.9	0.2
3	4.59	3.57	-	-	0.075	0.0091	0.083	0.046	-	0.103	0.078	0.004	40	-	-	-	-	-	-	-
5	4.85	3.3	-	-	-	-	0.098	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	5.01	3.22	-	-	-	-	0.115	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	5.42	3.17	-	-	-	-	0.131	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	5.97	3.32	-	-	-	-	0.165	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

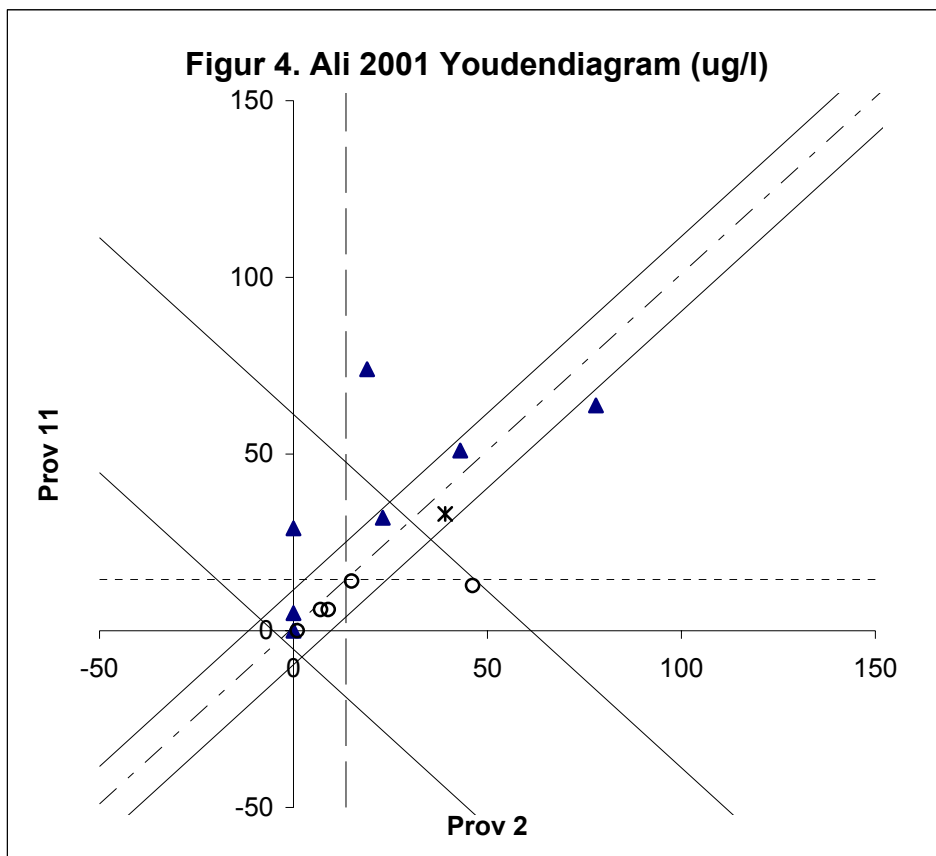
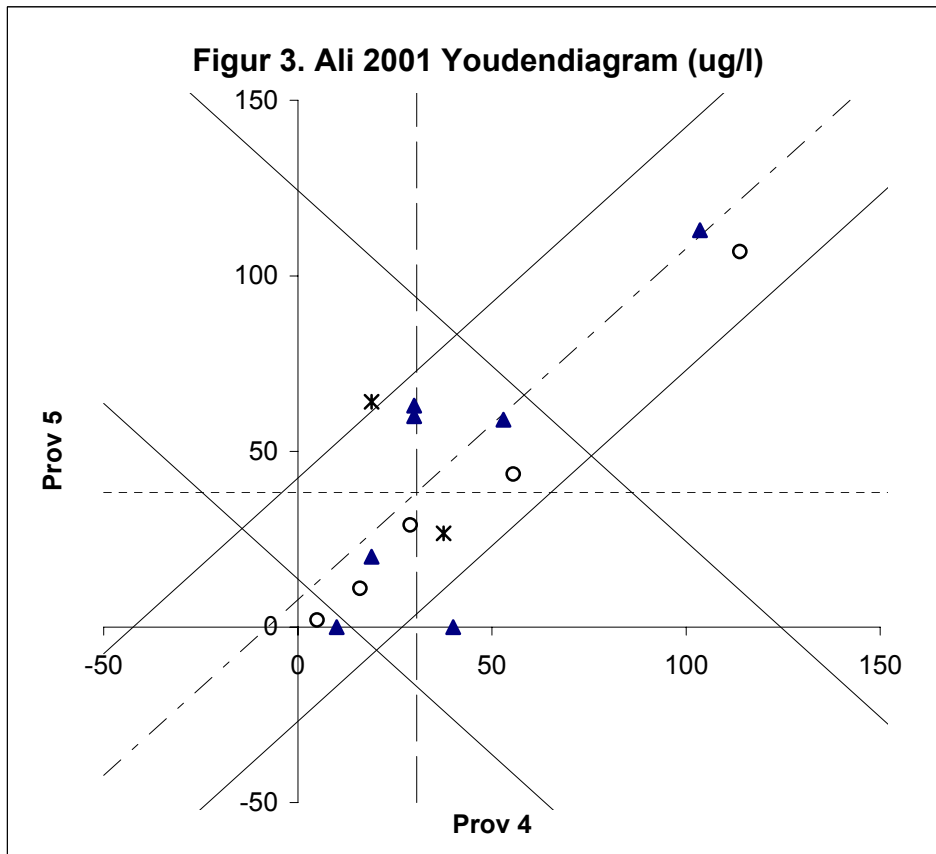
Prov	Beteckning	Namn	Vattentyp	Avr.omr. (km2)	Höjd (möh)	Sjöyta	Kalk-metod
1	STÄNG4065	Stängmyrbäcken	bäck	4.84	111.0	0.00	-
2	ÖRVAL4250	Örvallsbäcken 2	bäck 2500 m ns	6.60	114.0	0.16	sjö
3	BRÄNV4041	Bränvallsbäcken	bäck	4.32	153.0	0.00	-
4	LÄNGT4111	Långtjärnsbäcken	sjöutlopp, 150 m ns	3.53	242.0	0.15	våtmark
5	SVART4192	Svartvallstjärnsbäcken	sjöutlopp	1.57	269.0	0.11	mark
6	PRÄST4142	Prästvallsbäcken 3	sjöutlopp 100 m ns	8.50	273.0	0.03	våtmark
7	FÄRM4415	Färmyrbäcken	bäck	1.84	278.0	0.00	-
8	PRÄST4141	Prästvallsbäcken 2	bäck	6.11	284.0	0.01	våtmark
9	HÄST4081	Hästbäcken	bäck	4.69	263.0	0.00	-
10	HAVSS4070	Havssvalgsbäcken	bäck	1.98	317.0	0.00	-
11	ÖRVAL4241	Örvallsbäcken 1	sjöutlopp	3.84	301.8	0.16	sjö
12	LÖVÄS4125	Lövåsbäcken	bäck	4.82	160.0	0.00	-
1	C "5.3"	A + Ca(OH)2					
2	F 5.7	Sjövatten, Kopparen					
3	A "4.6"	F + AlCl3, HNO3 o H2SO4					
4	E "6.0"	A + Ca(OH)2					
5	B "4.9"	A + Ca(OH)2					
6	D "5.6"	A + Ca(OH)2					

- = ej analyserat
 "-." = ej analyserat men bör ha samma halt som i ovanstående prov.

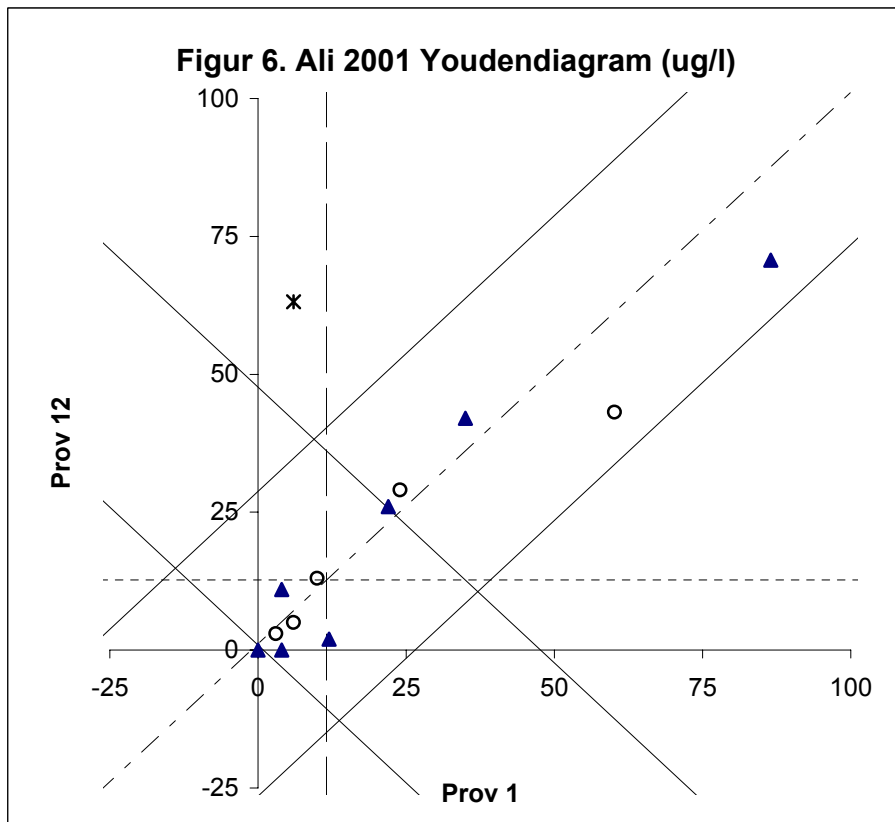
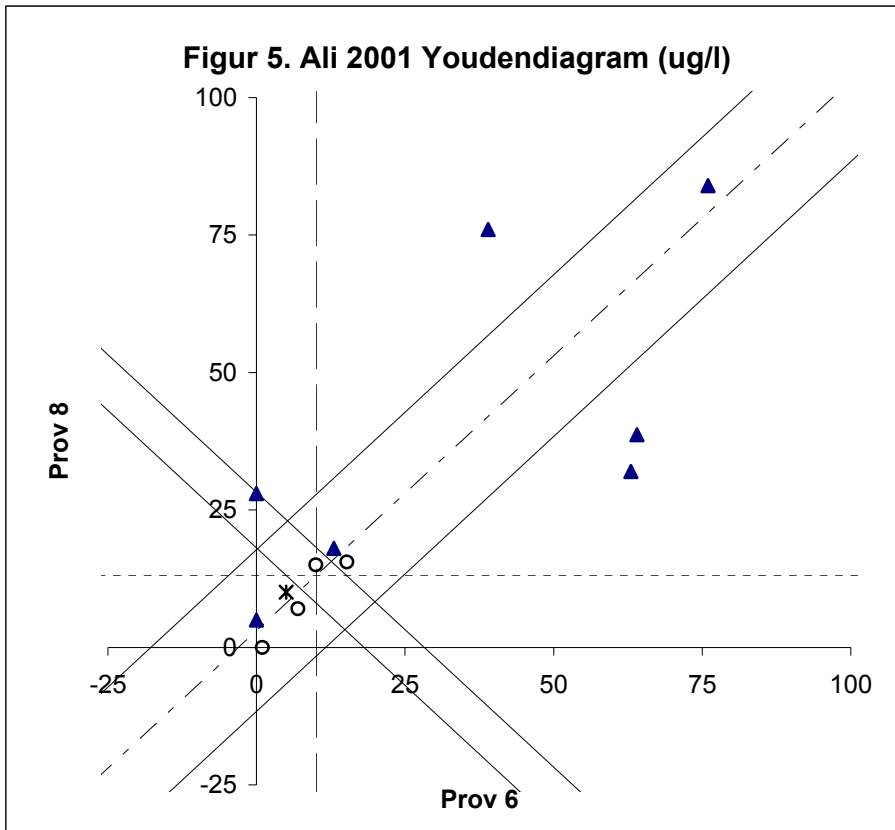
Proverna är tagna ca 4h efter tillsatsen + 0.5 h efter kalkning
 efter kodbokstaven visas mål pH



▲ = Jonbytt total AI detektion	_____ 95%-konfidensintervall
○ = Jonbytt monomer AI detektion	_____ medelvärde prov "1"
✖ = Jonbytt, Barnes detektion	_____ medelvärde prov "2"
+ = Clarkes FIA metod	_____ 45-graders linje



▲ = Jonbytt total Al detektion	_____ 95%-konfidensintervall
○ = Jonbytt monomer Al detektion	----- medelvärde prov "1"
✖ = Jonbytt, Barnes detektion	----- medelvärde prov "2"
+ = Clarkes FIA metod	-.-.-.-.- 45-graders linje



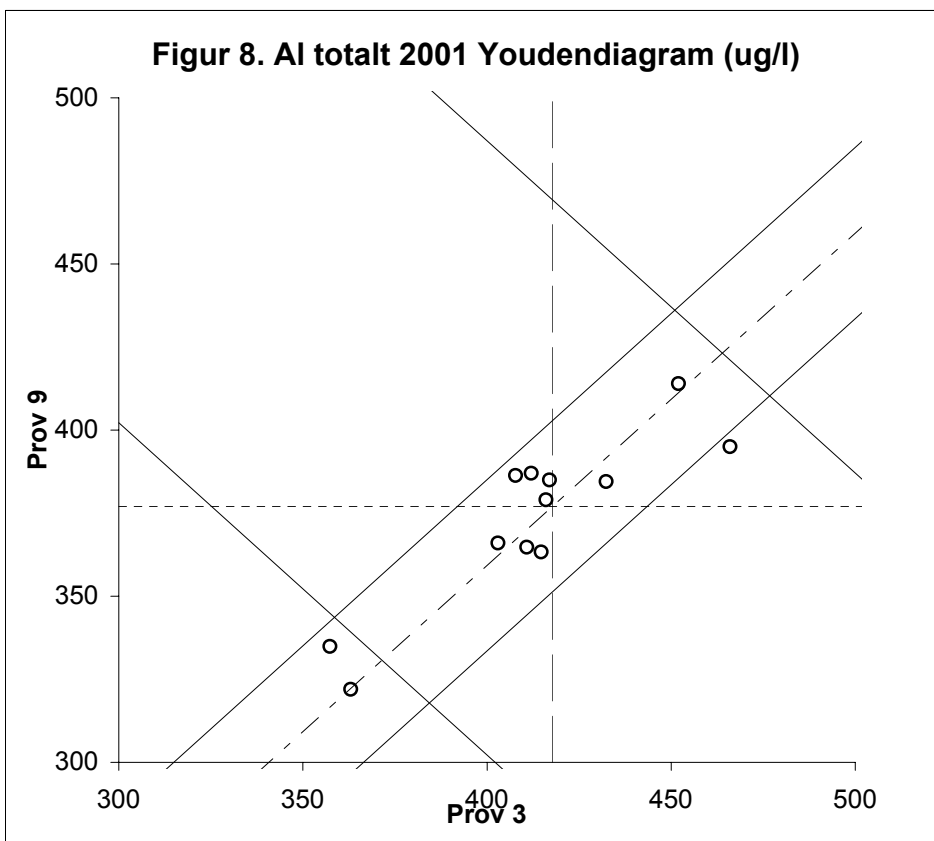
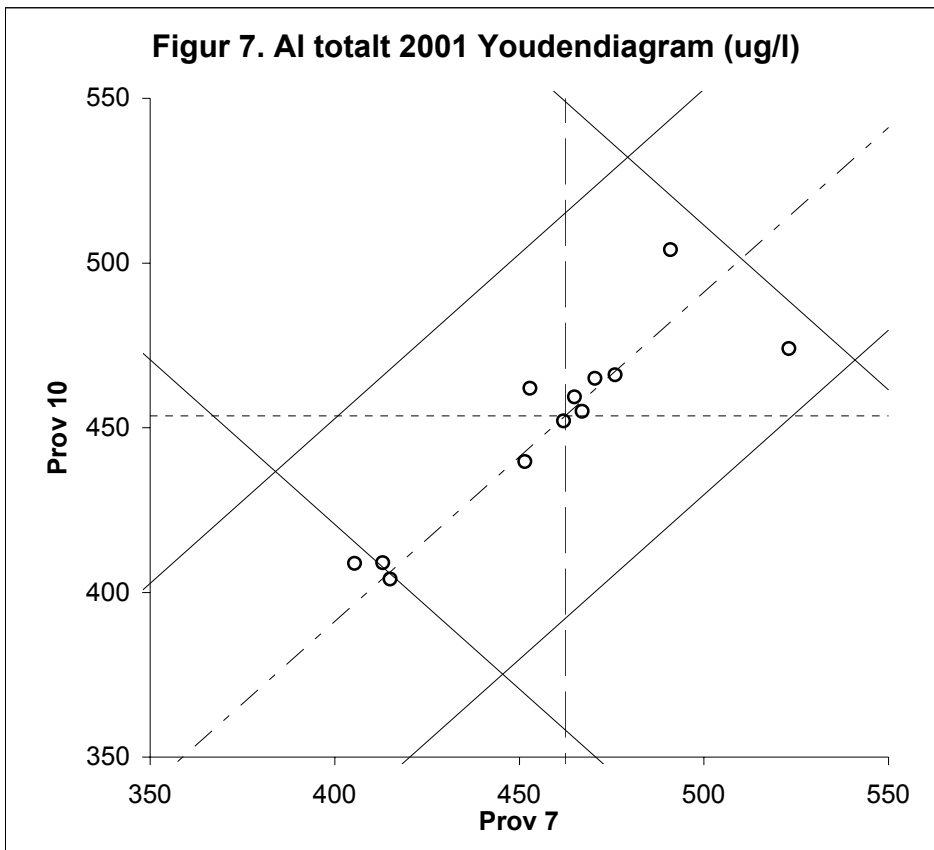
▲ = Jonbytt total Al detektion	95%-konfidsintervall
○ = Jonbytt monomer Al detektion	— medelvärde prov "1"
✖ = Jonbytt, Barnes detektion	- - - - - medelvärde prov "2"
+ = Clarkes FIA metod	- · - · - 45-graders linje

Tabell 2. Totalt AI (ug/l) 2001

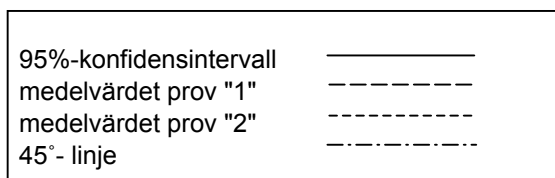
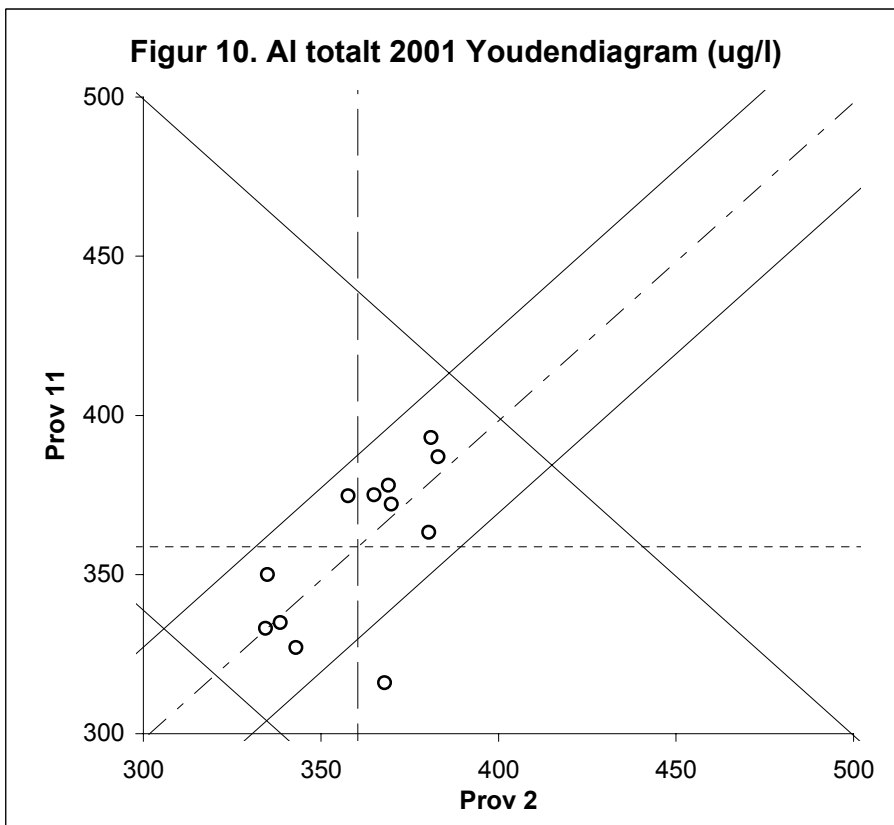
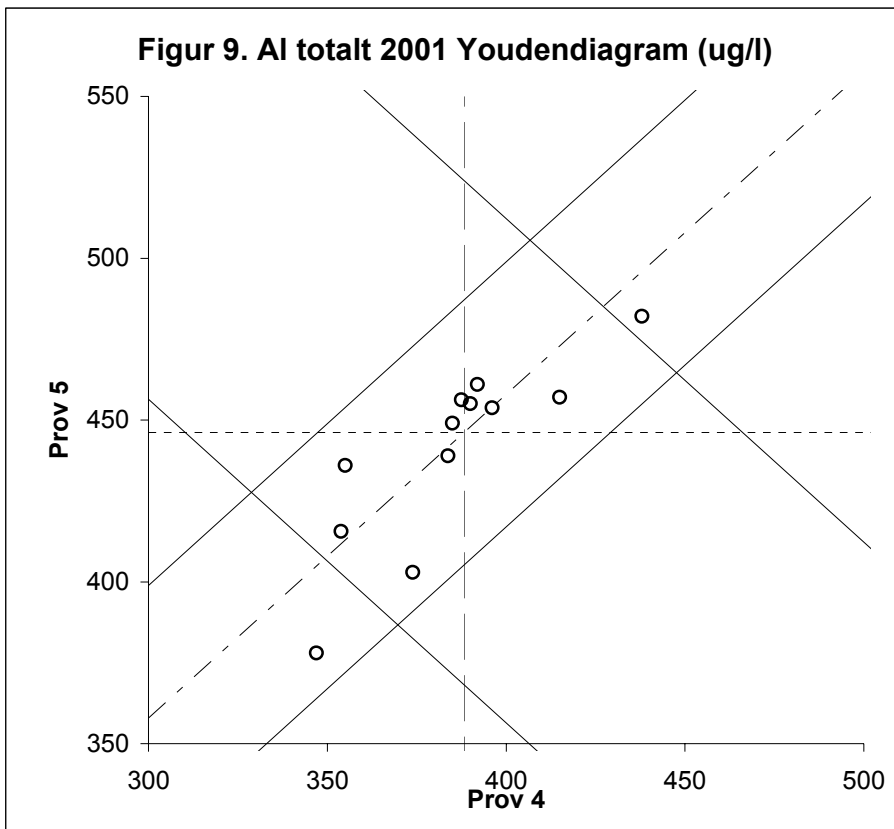
<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	<i>Metod</i>	
Lab nr	1	238	365	403	355	436	301	413	312	366	409	375	305	SS 028210-1, 95 C, autoa.Scalar
	2	315	383	417	385	449	343	462	302	385	452	387	331	ICP, SS EN ISO 11885-1
	3													-
	4	293	369	416	390	455	338	476	293	379	466	378	332	ICP-AES
	5	314	368	452	438	482	367	523	304	414	474	316	294	AAG, SS 028184
	6	293	335	466	415	457	323	491	283	395	504	350	337	AAG, SS 028184
	7	277	339	357	354	416	293	405	256	335	409	335	295	SS 028210-1
	8													-
	9	310	381	412	392	461	352	467	304	387	455	393	338	ICP-MS
	10													-
	11													-
	12	272	343	363	347	378	312	415	263	322	404	327	325	ICP-MS
	13	272	334	415	374	403	319	451	280	363	440	333	295	ICP-AES
	14	320	380	432	396	454	345	471	282	385	465	363	341	ICP-AES
	15	296	370	408	388	456	325	465	288	386	459	372	326	HR-ICP-MS
	16	272	358	411	384	439	340	453	290	365	462	375	293	pH <1, 24 h, Barnes

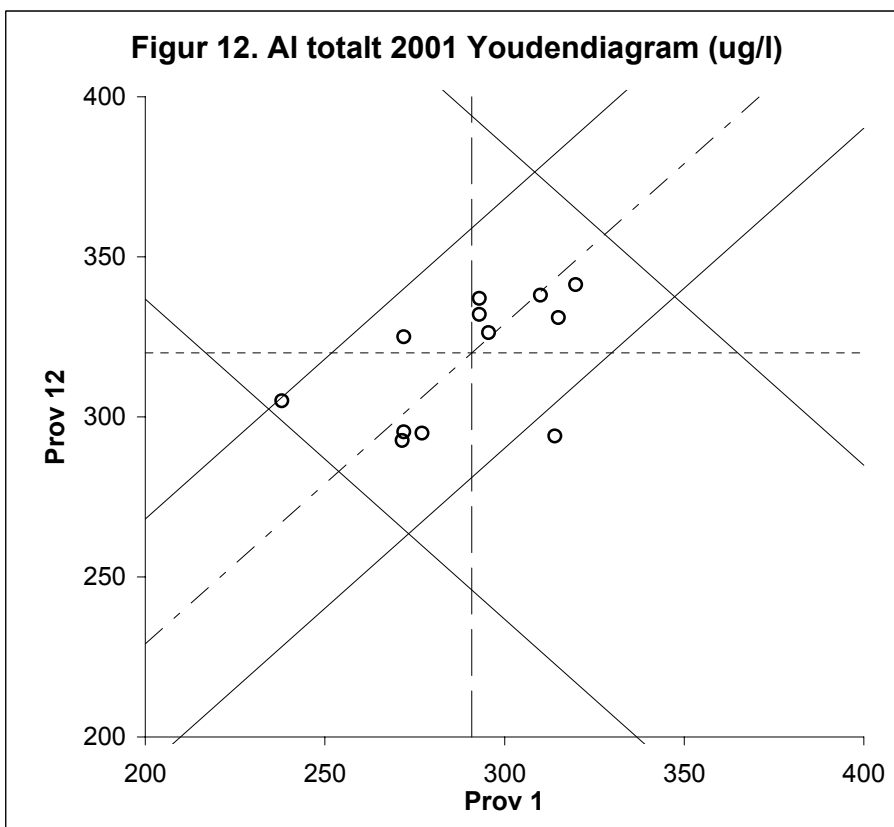
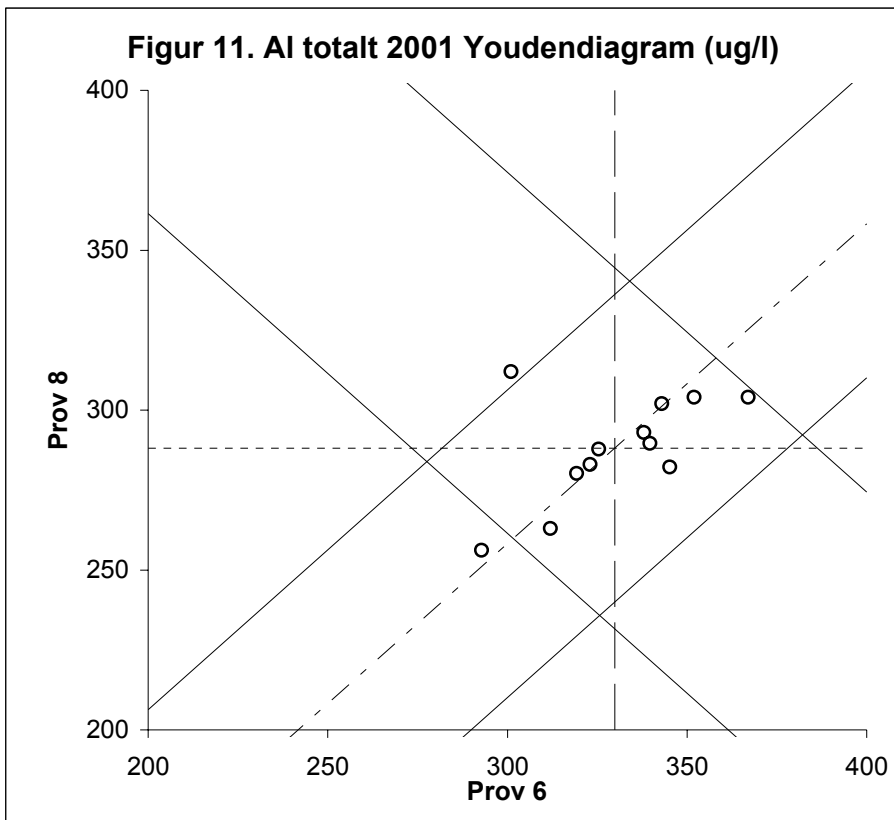
Inga uteslutningar gjorda.

<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Medel, ALLA, 12 st	289	360	413	385	440	330	458	288	373	450	359	318
SD	23	18	30	25	28	21	32	16	24	29	24	19
RSD %	8	5	7	6	6	6	7	6	7	6	7	6
Min	238	334	357	347	378	293	405	256	322	404	316	293
Median	293	367	413	386	451	332	463	289	382	457	368	326
Max	320	383	466	438	482	367	523	312	414	504	393	341



95%-konfidensintervall	—————
medelvärdet prov "1"	- - - - -
medelvärdet prov "2"	- - - - -
45°- linje	- · - · -





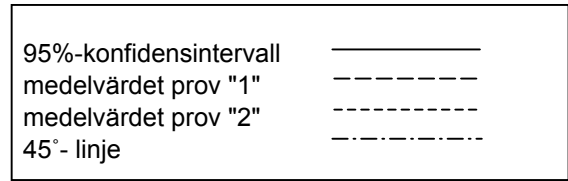
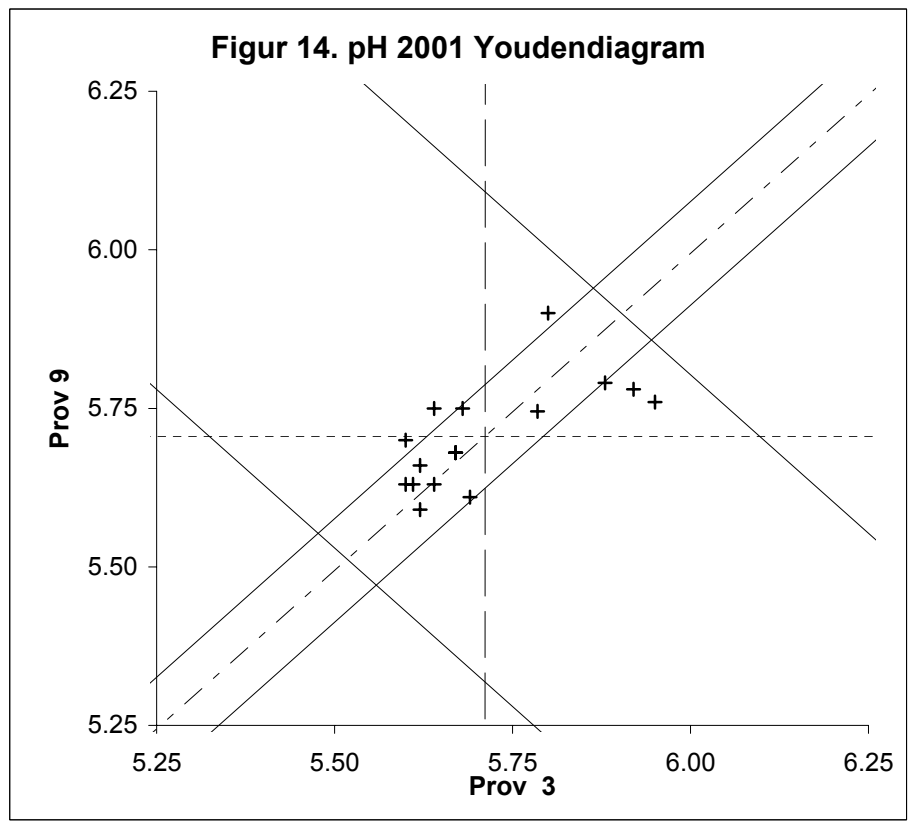
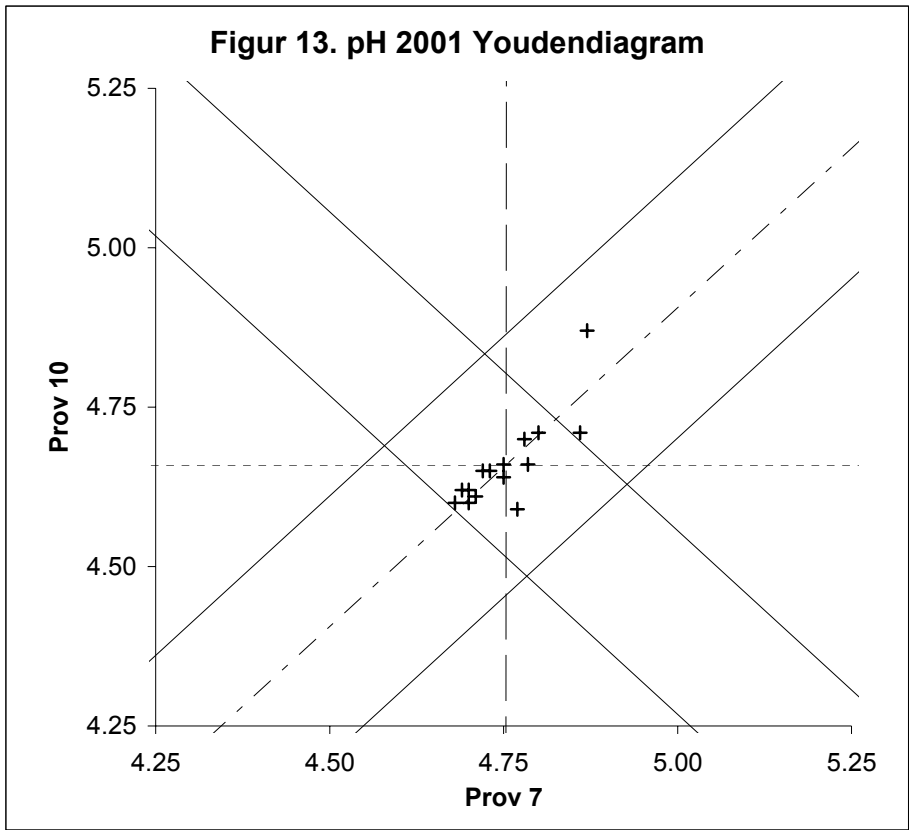
95%-konfidensintervall	—————
medelvärdet prov "1"	- - - - -
medelvärdet prov "2"	- - - - -
45° - linje	- · - · - ·

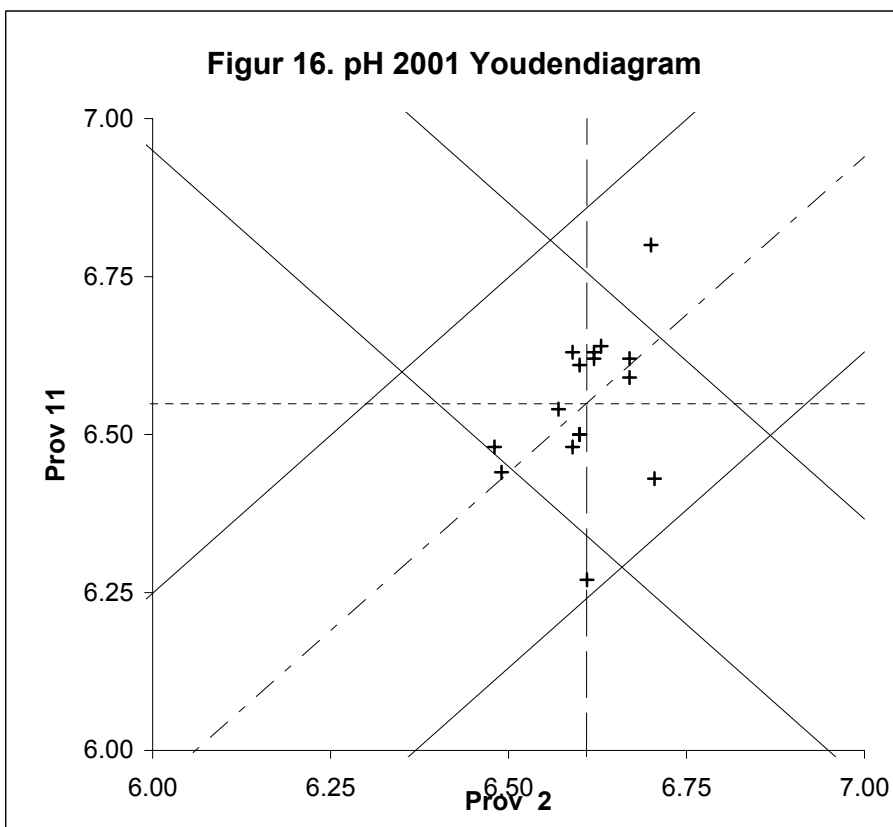
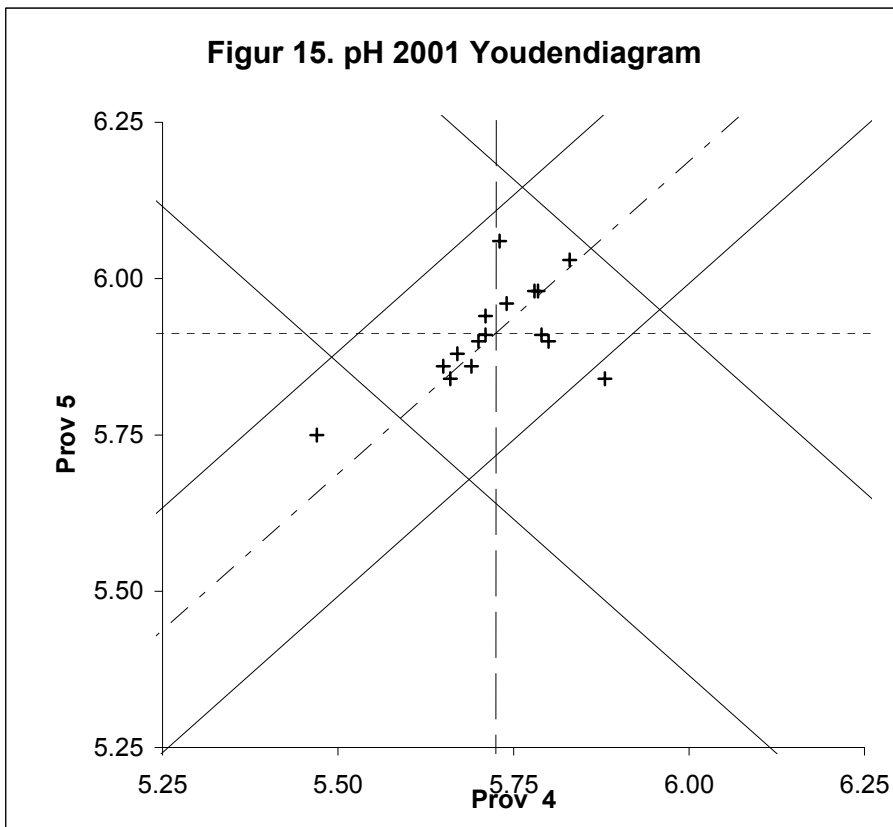
Tabell 3. pH 2001

<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	<i>Temp</i>	<i>Metod</i>
Lab nr 1	6.48	6.62	5.6	5.65	5.86	6.68	4.68	7.07	5.63	4.6	6.62	6.41	20 °C	manuellt, ej omrörn.
2	6.4	6.6	5.6	5.7	5.9	6.8	4.7	6.9	5.7	4.6	6.5	6.4	18 °C	SS 028122-2
3	6.5	6.6	5.8	5.8	5.9	4.9	6.7	7.1	5.9	4.8	6.5	6.5	-	
4	6.28	6.48	5.64	5.66	5.84	6.58	4.75	6.98	5.63	4.66	6.48	6.36	25 °C	SS 028122-2
5	6.46	6.6	5.67	5.73	6.06	6.74	4.77	7.12	5.68	4.59	6.61	6.45	20 °C	SS 028122-2
6	6.2	6.7	5.95	5.88	5.84	6.58	4.86	6.94	5.76	4.71	6.8	6.58	20 °C	SS 028122-2
7	6.48	6.62	5.62	5.47	5.75	6.71	4.7	6.99	5.59	4.62	6.63	6.41	21.8 °C	SS 028122-2
8	6.57	6.71	5.79	5.79	5.98	6.75	4.79	7.09	5.75	4.66	6.43	6.44	13 °C	omrörn. 2 elektr.
9	6.41	6.59	5.62	5.71	5.91	6.72	4.73	7.09	5.66	4.65	6.63	6.41	20 °C	kombinationselektod
10	6.39	6.61	5.92	5.83	6.03	6.62	4.87	6.79	5.78	4.87	6.27	6.35	6 °C	Beckman elektrod jonsvaga
11	6.31	6.49	5.68	5.69	5.86	6.56	4.8	6.88	5.75	4.71	6.44	6.33	25 °C	SFS 3021:1979
12	6.5	6.63	5.67	5.74	5.96	6.75	4.72	7.06	5.68	4.65	6.64	6.42	20 °C	Elektrometrisk
13	6.41	6.57	5.69	5.71	5.94	6.72	4.75	7.03	5.61	4.64	6.54	6.4	-	pHM 80 elektr. pH C2005
14	5.99	6.67	5.64	5.78	5.98	6.80	4.69	7.05	5.75	4.62	6.59	6.41	25 °C	NS4720
15	6.48	6.67	5.61	5.67	5.88	6.73	4.71	7.1	5.63	4.61	6.62	6.37	22 °C	NS 4720, 1979
16	6.6	6.6	5.9	5.8	5.9	6.6	4.8	6.9	5.8	4.7	6.5	6.4	14 °C	pH-meter-29 GK 2401 C

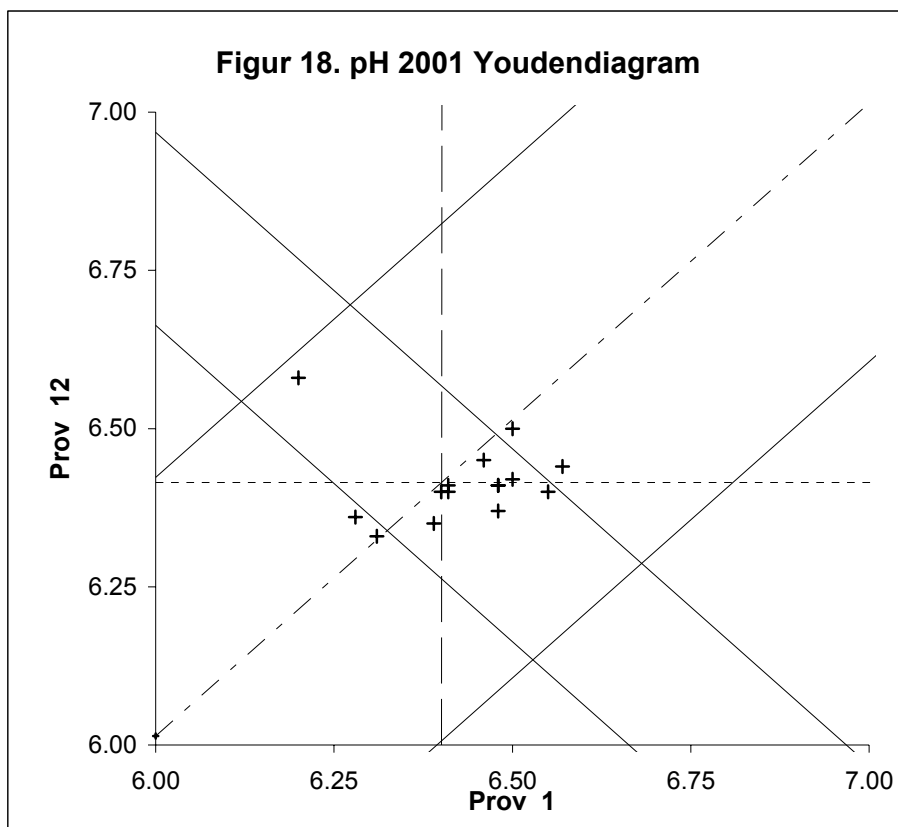
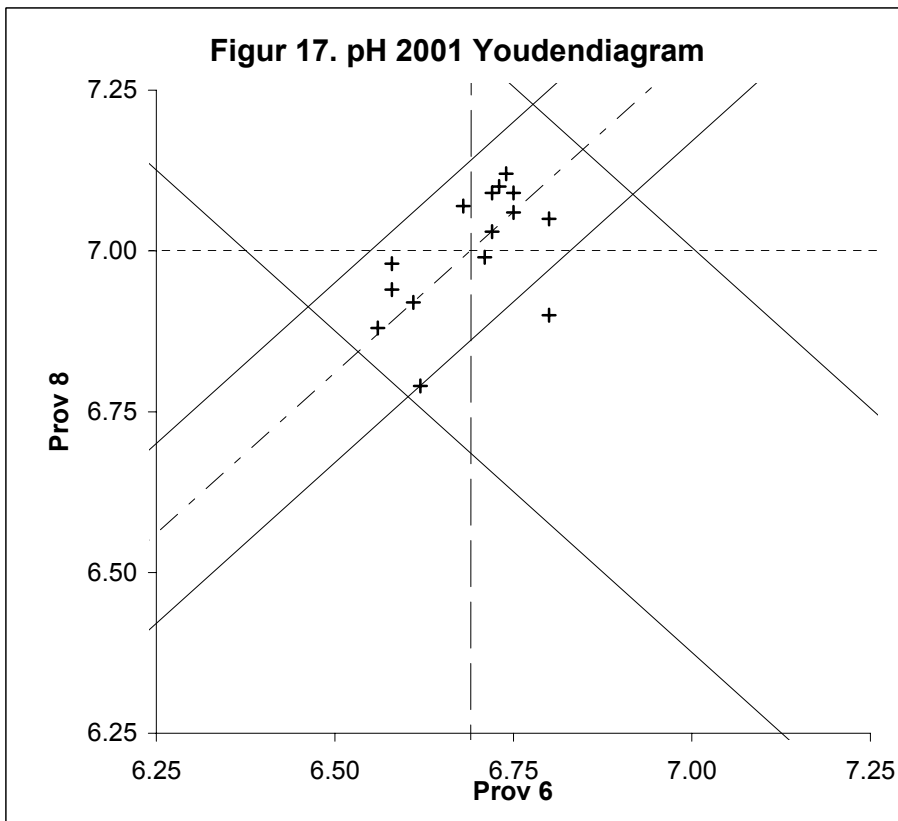
Resultat i fetstil är uteslutna i statistiken.

<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Medel exkl uteslutna	6.40	6.61	5.71	5.72	5.91	6.69	4.75	7.01	5.71	4.67	6.55	6.42
Antal i statistiken	16	16	16	16	16	15	15	16	16	16	16	16
SD	0.14	0.06	0.11	0.09	0.08	0.08	0.06	0.09	0.08	0.07	0.12	0.06
RSD %	0.9	0.4	0.7	0.6	0.5	0.5	0.4	0.6	0.5	0.5	0.7	0.4
Min	5.99	6.48	5.60	5.47	5.75	4.90	4.68	6.79	5.59	4.59	6.27	6.33
Median	6.44	6.61	5.67	5.72	5.91	6.72	4.75	7.04	5.69	4.65	6.57	6.41
Max	6.57	6.71	5.95	5.88	6.06	6.80	6.70	7.12	5.90	4.87	6.80	6.58





95%-konfidensintervall	—————
medelvärdet prov "1"	- - - - -
medelvärdet prov "2"	- - - - -
45°-linje	- · - · - ·



95%-konfidensintervall	—————
medelvärdet prov "1"	- - - - -
medelvärdet prov "2"	- · - · -
45° - linje	- · - · -

Tabell 4. Organiskt/icke-labilt AI (ug/l) 2001

<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	<i>Metod</i>	
Lab nr	1	226	322	321	325	373	262	335	236	324	373	324	303	Jb-tot
	2	280	360	368	332	390	280	381	270	334	362	355	289	Jb-tot
	4	289	369	401	371	435	338	425	288	359	411	373	321	Jb-tot
	5	342	374	440	398	482	354	475	286	391	445	341	312	Jb-tot
	6	289	352	456	405	466	324	459	255	395	454	321	339	Jb-tot
	7	89	137	137	120	139	133	203	99	132	163	131	125	Jb-mono
	8	126	146	217	184	211	150	245	119	190	223	148	155	Jb-mono
	11	74	87	143	119	124	102	210	91	128	197	94	87	Jb-mono
	12	131	148	186	181	197	134	205	114	179	200	139	138	Jb-mono
	13	140	154	190	174	194	127	215	101	174	217	144	141	Jb-Barnes
	14	233	302	329	293	341	281	357	244	288	334	299	271	Jb-tot
	15	65	78	124	126	130	80	193	73	122	191	85	77	Jb-mono
	16	181	196	281	258	272	192	311	136	237	281	206	201	Jb-Barnes

Inga uteslutningar gjorda.

<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Medel, ALLA, 13 st	190	233	276	253	289	212	309	178	250	296	228	212
SD	89	110	113	103	127	94	100	81	99	101	105	92
RSD %	47	47	41	41	44	44	32	46	39	34	46	44
Min	65	78	124	119	124	80	193	73	122	163	85	77
Median	181	196	281	258	272	192	311	136	237	281	206	201
Max	342	374	456	405	482	354	475	288	395	454	373	339
Medel, Jb-tot	277	347	386	354	414	307	405	263	348	396	336	306
Antal i statistiken	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
SD	39	26	51	41	51	34	52	20	38	44	24	22
RSD %	14	7	13	11	12	11	13	8	11	11	7	7
Medel, Jb-mono	97	119	161	146	160	120	211	99	150	195	119	116
Antal i statistiken	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SD	27	30	35	30	36	25	18	16	28	19	25	30
RSD %	28	25	22	20	23	21	8	17	19	10	21	26
Medel, Jb-Barnes 2 st	161	175	235	216	233	160	263	118	206	249	175	171

Tabell 5. Totalt reaktivt/monomert Al (ug/l) 2001

Prov nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Metod	
Lab nr	1													
	2													
	3													
	4													
	5													
	6													
	7	149	160	261	234	246	149	322	115	242	308	144	169	Jb-mono
	8	150	161	263	239	254	152	338	110	252	365	162	184	Jb-mono
	9													
	10													
	11	84	96	168	148	153	109	267	98	159	254	100	100	Jb-mono
	12	137	155	189	186	199	144	216	129	183	209	145	143	Jb-mono
	13	133	142	222	212	221	127	264	96	196	271	139	135	Jb-Barnes
	14													
	15	68	79	148	142	141	81	233	73	139	223	85	80	Jb-mono
	16	187	235	297	277	336	197	343	146	299	338	239	265	Jb-Barnes

Inga uteslutningar gjorda.

Prov nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Medel, ALLA, 16 st	130	147	221	205	221	137	283	110	210	281	145	154
SD	38	47	51	46	61	34	47	22	52	54	46	56
RSD %	29	32	23	22	28	25	17	20	25	19	32	37
Min	68	79	148	142	141	81	216	73	139	209	85	80
Median	137	155	222	212	221	144	267	110	196	271	144	143
Max	187	235	297	277	336	197	343	146	299	365	239	265
Medel, Jb-mono, 5 st	118	130	206	190	199	127	275	105	195	272	127	135
SD	35	35	48	41	46	28	48	19	45	58	29	40
RSD %	29	27	23	22	23	22	17	18	23	21	23	29
Medel, Barnes, 2 st	160	189	259	244	278	162	303	121	247	304	189	200

Tabell 6. Oorganiskt/labilt Al (ug/l) 2002

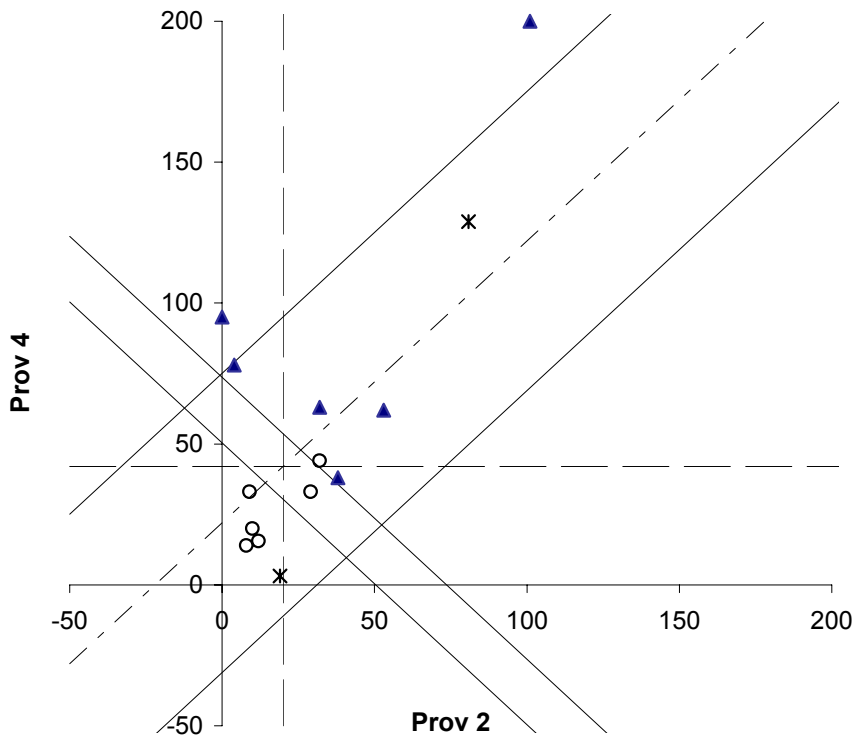
	<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6	<i>Metod</i>	<i>Korrelation mot pH</i>
<i>Lab nr</i>	1	98	32	133	44	142	94	Jb-mono	0.832
	1b	107	53	135	62	212	117	Jb-tot	0.579
	2	319	101	312	200	289	251	Jb-tot	0.577
	3	97	<10	140	20	117	62	Jb-mono	0.997
	4	143	32	195	63	150	118	Jb-tot	0.833
	5	107	38	135	38	130	85	Jb-tot	0.930
	6	82	12	105	16	77	35	Jb-mono	0.909
	7	106	29	193	33	140	74	Jb-mono	0.925
	8	193	0	234	95	205	150	Jb-tot	0.675
	9	260	4	234	78	229	169	Jb-tot	0.670
	10	144	19	185	3	164	98	Jb-Barnes	0.947
	11	89	8	117	14	103	54	Jb-mono	0.927
	12	85	9	121	33	104	61	Jb-mono	0.853
	13	217	81	255	129	218	172	Jb-Barnes	0.789

Resultat i fetstil är uteslutna, både i statistiken för alla metoder och för de enskilda metoderna.

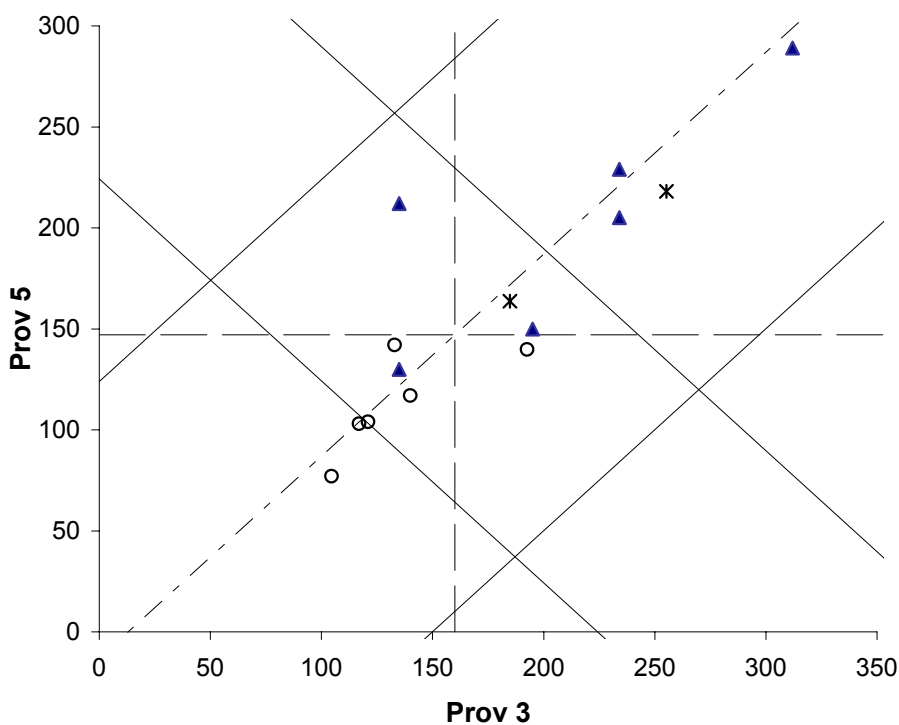
$R^2 > 0.57$ vid $p = 0.05$

	<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6
<i>Medel, exkl uteslutna</i>		114	20	160	42	147	85
<i>Antal i statistiken</i>		11	9	12	7	12	9
<i>SD</i>		32	12	43	15	44	22
<i>RSD %</i>		28	59	27	35	30	26
<i>Min</i>		82	0	105	3	77	35
<i>Median</i>		107	29	162	41	146	96
<i>Max</i>		319	101	312	200	289	251
<i>Medel, Jb-tot</i>		138	25	187	54	174	107
<i>SD</i>		35	15	44	12	35	15
<i>RSD %</i>		26	60	24	21	20	14
<i>Medel, Jb-mono</i>		93	18	135	33	114	69
<i>SD</i>		8	10	28	9	23	14
<i>RSD %</i>		9	57	21	26	20	20
<i>Medel, Jb-Barnes</i>		144	19	185	-	191	98

Figur 19. Ali 2002 Youdendiagram (ug/l)

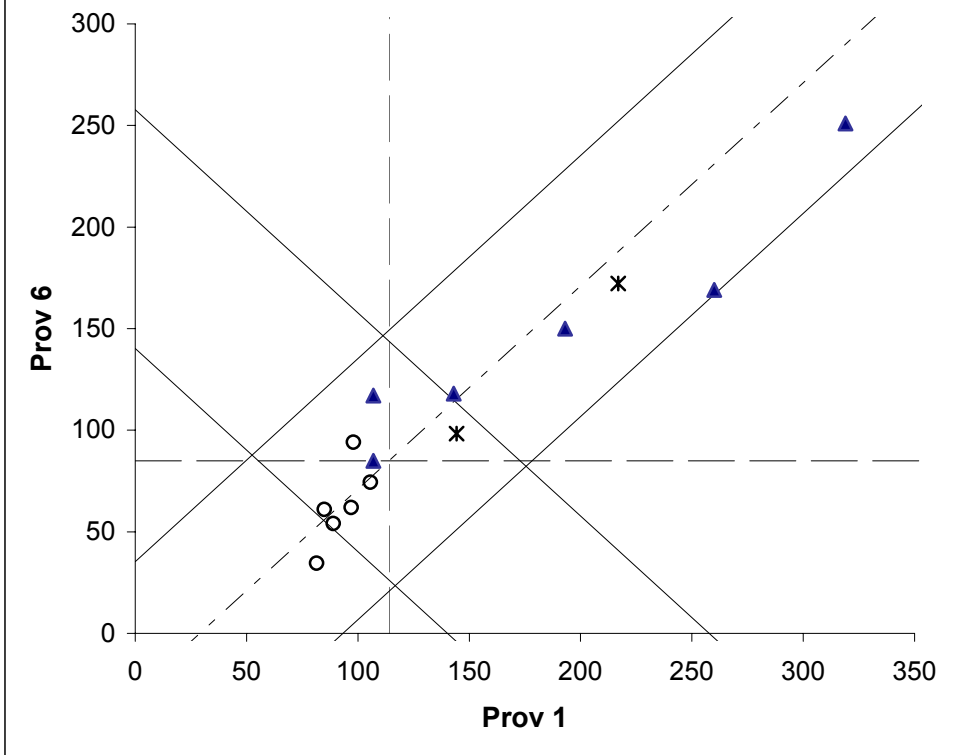


Figur 20. Ali 2002 Youdendiagram (ug/l)



- ▲ = Jonbytt total AI detektion
- = Jonbytt monomer AI detektion
- * = Jonbytt, Barnes detektion
- 95%-konfidensintervall
- medelvärde prov "1"
- medelvärde prov "2"
- 45-graders linje

Figur 21. Ali 2002 Youdendiagram (ug/l)



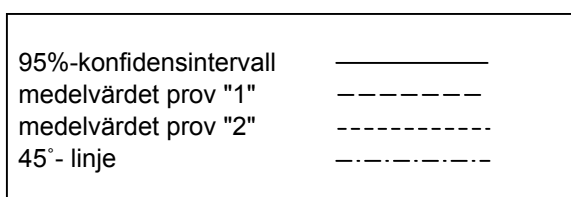
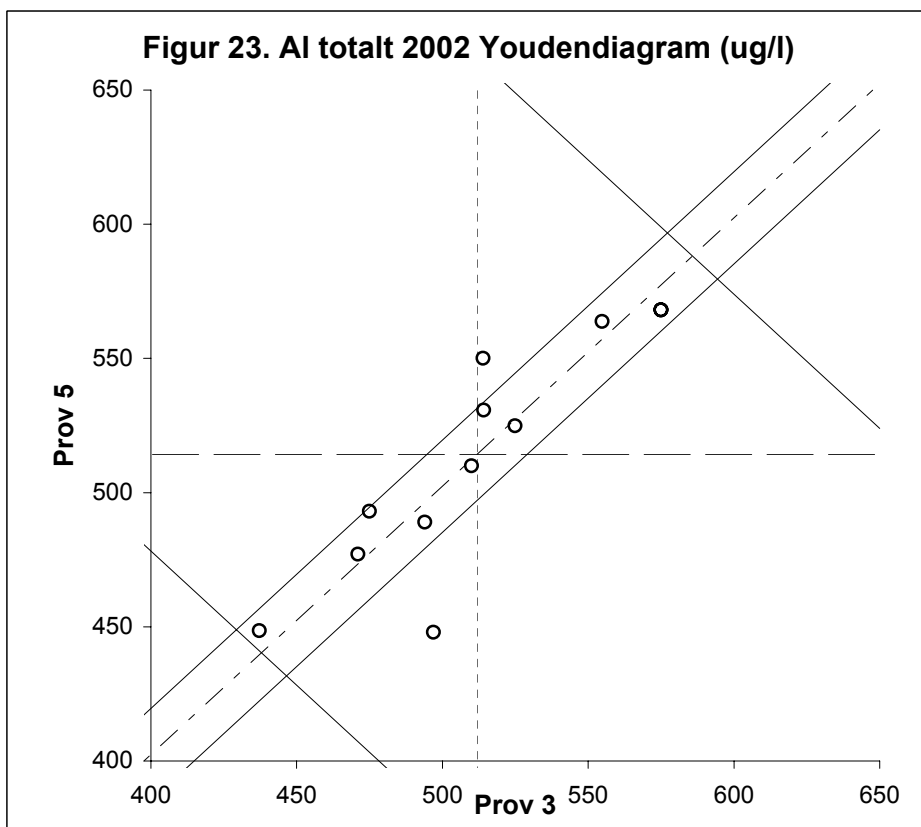
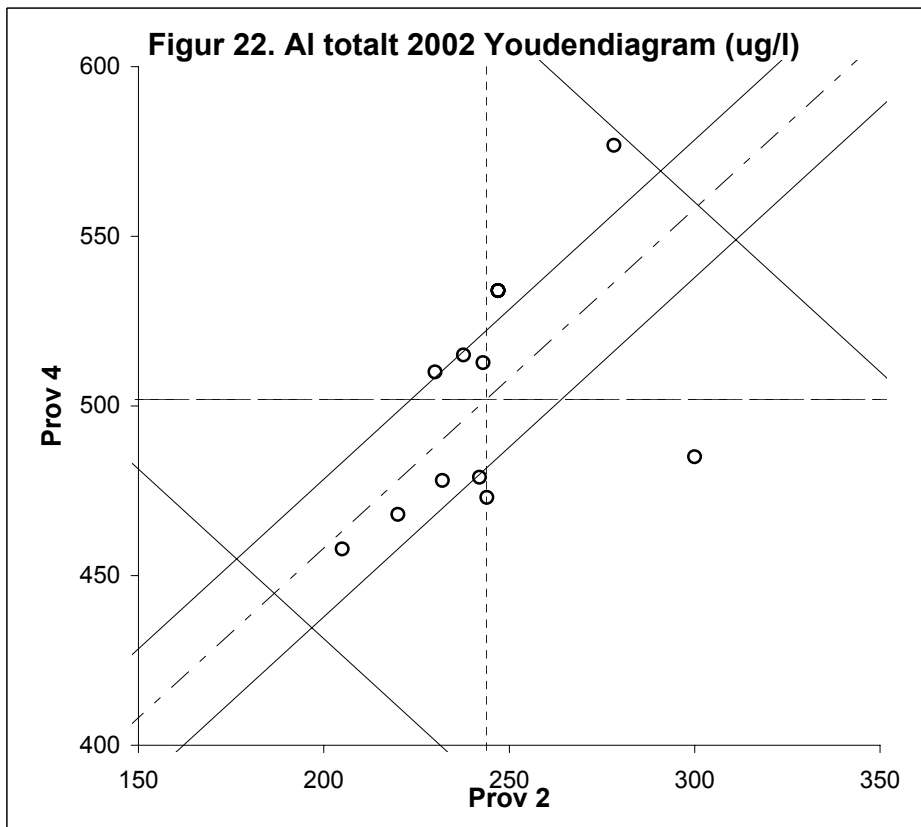
▲ = Jonbytt total Al detektion	————— 95%-konfidensintervall
○ = Jonbytt monomer Al detektion	- - - - - medelvärde prov "1"
✖ = Jonbytt, Barnes detektion	- - - - - medelvärde prov "2"
	- · - · - 45-graders linje

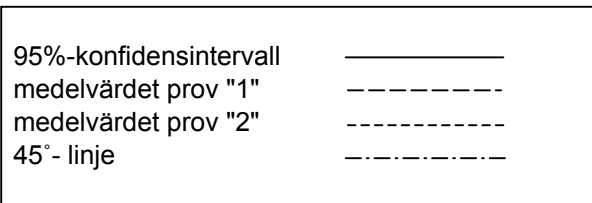
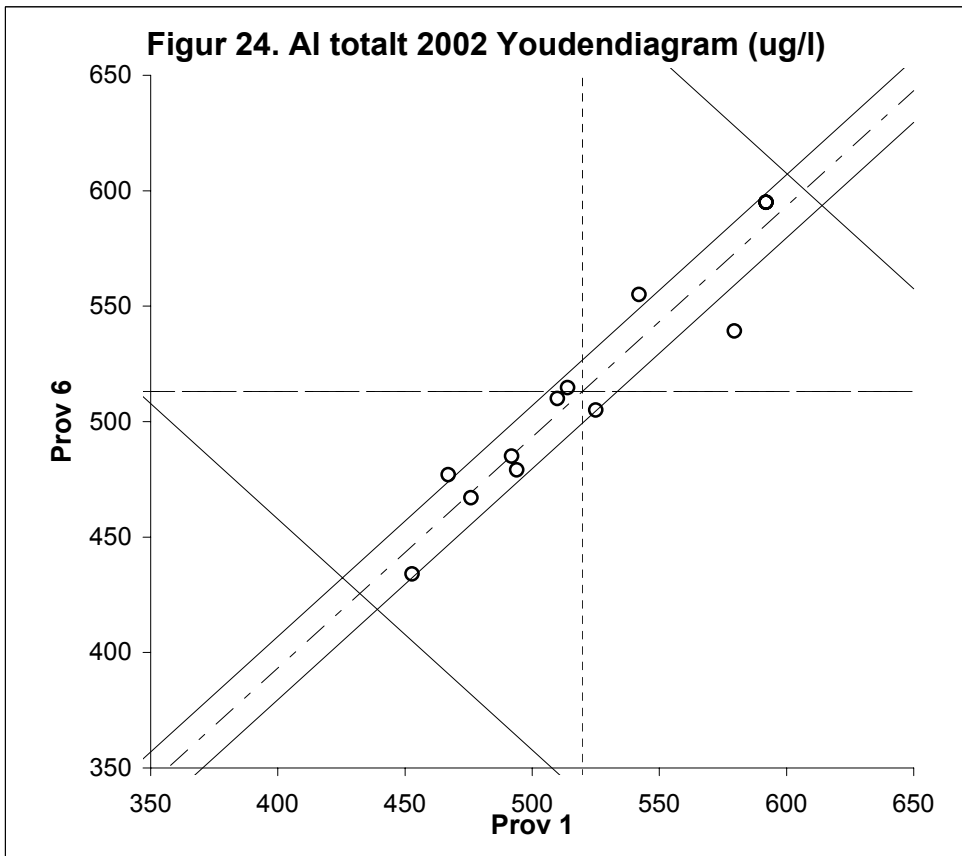
Tabell 7. Totalt Al (ug/l) 2002

	Prov nr	1	2	3	4	5	6	Metod
Lab nr	1							
	1b	542	300	514	485	550	555	SS 028210-1, 95 oC, autoanalyzer Scalar
	2	476	220	475	468	493	467	ICP-optisk
	3	510	230	510	510	510	510	analyzed by ICP-MS after acidification with HNO3
	4	494	232	497	478	448	479	SS EN ISO 11885-1
	5	467	244	471	473	477	477	ICP-AES
	6							
	7	453	205	437	458	449	434	SS 028210-1, mod autoanalyzerAA
	8	592	247	575	534	568	595	AAG, SS 028184
	9	592	247	575	534	568	595	AAG, SS 028184
	10	525	238	525	515	525	505	ICP-AES
	11	514	243	514	513	531	515	HR-ICP-MS
	12	492	242	494	479	489	485	ICP-MS
	13	580	278	555	577	564	539	Barnes/Driscoll

Inga uteslutningar gjorda.

	Prov nr	1	2	3	4	5	6
Medel, ALLA, 12 st		520	244	512	502	514	513
SD		46	24	40	33	42	48
RSD %		9	10	8	7	8	9
Min		453	205	437	458	448	434
Median		512	242	512	498	517	508
Max		592	300	575	577	568	595



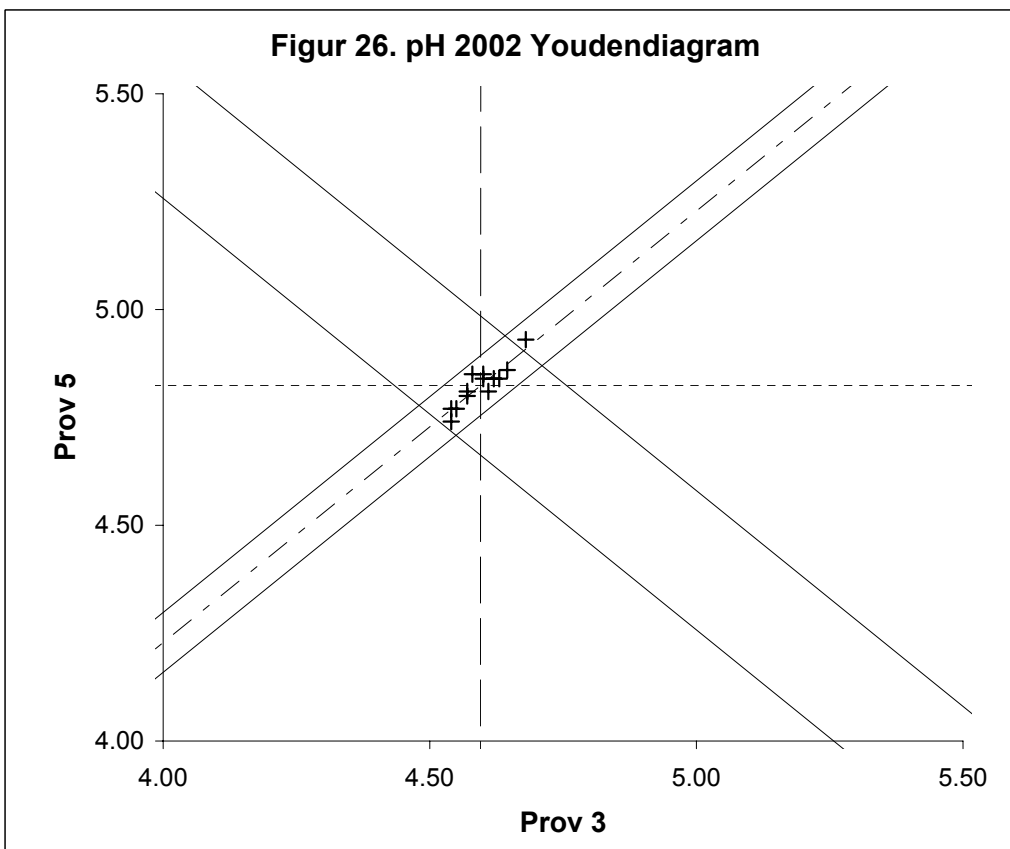
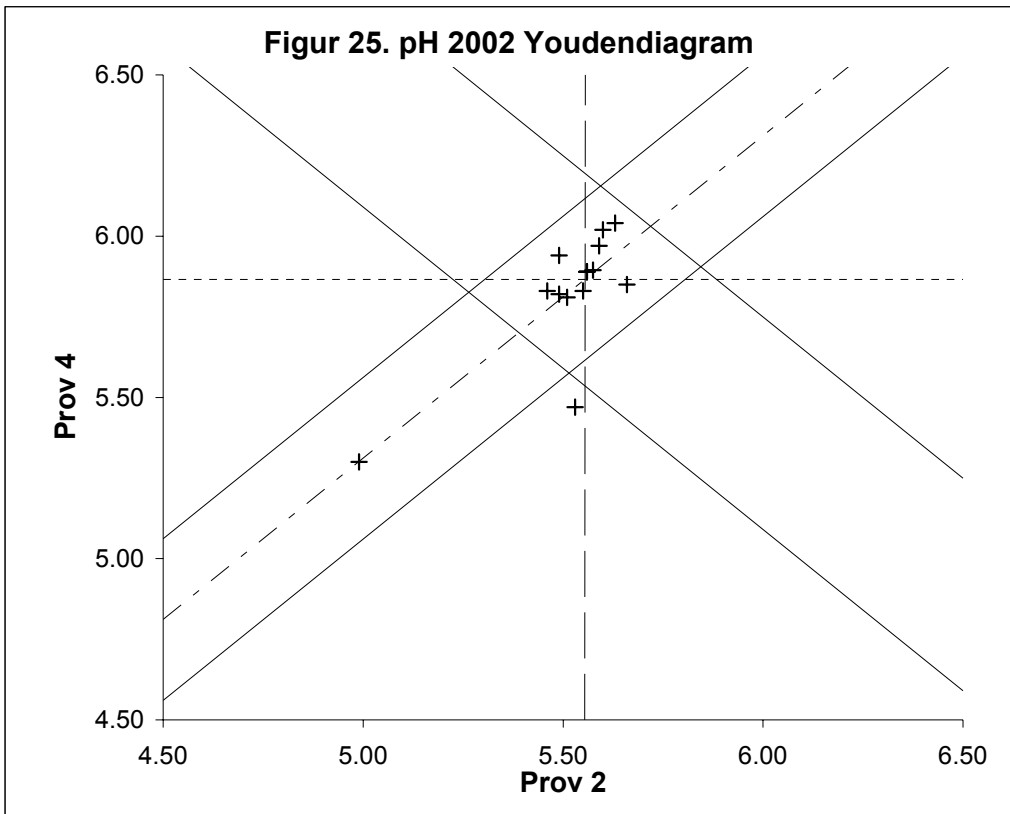


Tabell 8. pH 2002

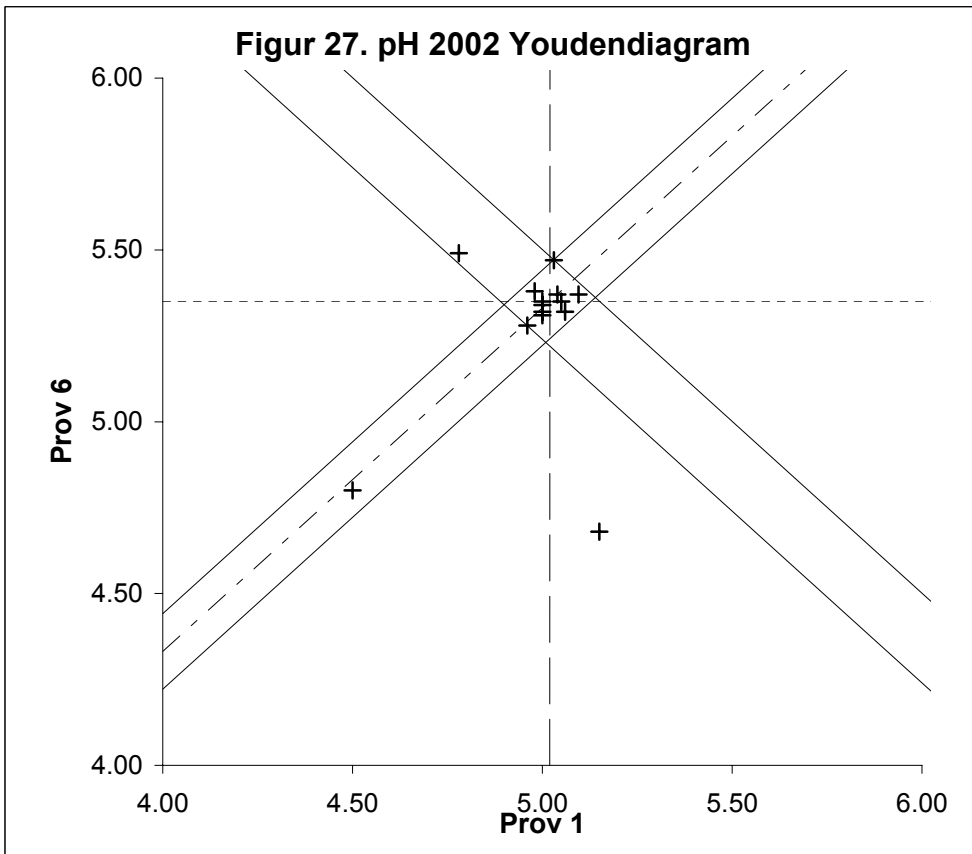
	<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6	<i>Temp</i>	<i>Metod</i>
<i>Lab nr</i>	1	5.00	5.56	4.62	5.89	4.84	5.32	21 oC	Manuellt med omrörning
	1b	4.98	5.63	4.57	6.04	4.81	5.38	21 oC	Manuellt med omrörning
	2	5.15	5.53	4.54	5.47	4.74	4.68		
	3	5.04	5.55	4.60	5.83	4.85	5.37	25 °C	Standard method SFS 3021:1979
	4	5.03	5.60	4.60	6.02	4.84	5.47	20 °C	SS 028122-2
	5	4.96	5.49	4.55	5.82	4.77	5.28	25 °C	Ackrediterad metod baserad på SS 02 81 22-2
	6	5.10	5.58	4.65	5.90	4.86	5.37	-	omrörn. 2 elektr.
	7	5.06	5.51	4.54	5.81	4.77	5.32	20.9	SS 028122-2
	8	5.00	5.59	4.61	5.97	4.81	5.35	22 °C	SS 028122-2
	9	4.78	5.49	4.68	5.94	4.93	5.49	21 °C	SS 028122-2
	10	5.00	5.46	4.58	5.83	4.85	5.31	16,8-17,5	Orion pH meter
	11	5.00	5.56	4.57	5.89	4.80	5.34		
	12	5.05	5.66	4.63	5.85	4.84	5.35	20 °C	Elektrometrisk, NS4720, robotmetode
	13	4.50	4.99	3.92	5.30	4.24	4.80	7.1	Radiometer PHM 80

Resultat i fetstil är uteslutna i statistiken.

<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6
Medel, exkl outliers	5.02	5.55	4.60	5.87	4.82	5.35
Antal i statistiken	11	13	13	13	13	11
SD	0.04	0.06	0.04	0.14	0.05	0.05
RSD %	0.7	1.0	0.9	2.3	1.0	0.9
Min	4.50	4.99	3.92	5.30	4.24	4.68
Median	5.00	5.56	4.59	5.87	4.83	5.35
Max	5.15	5.66	4.68	6.04	4.93	5.49



95%-konfidensintervall	—————
medelvärde prov "1"	- - - - -
medelvärde prov "2"	- · - · - ·
45°- linje	- · - · - ·



95%-konfidensintervall	—————
medelvärdet prov "1"	- - - - -
medelvärdet prov "2"	- - - - -
45° - linje	- · - · - ·

Tabell 9. Organiskt/icke-labilt AI (ug/l) 2002

	<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6	<i>Metod</i>
<i>Lab nr</i>	1	185	100	167	154	147	156	Jb-mono
	1b	435	247	379	423	338	438	Jb-tot
	2	157	119	163	268	204	216	Jb-tot
	3	163	104	167	122	167	154	Jb-mono
	4	351	200	302	415	298	361	Jb-tot
	5	360	206	336	435	347	392	Jb-tot
	6	172	101	167	154	168	173	Jb-mono
	7	151	94	159	155	157	167	Jb-mono
	8	399	250	341	439	363	445	Jb-tot
	9	332	243	341	456	339	426	Jb-tot
	10	120	100	105	190	112	170	Jb-Barnes
	11	179	117	191	144	185	172	Jb-mono
	12	204	102	193	225	202	217	Jb-mono
	13	274	154	230	313	253	301	Jb-Barnes

Inga uteslutningar gjorda.

<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6
Medel, ALLA, 14 st	249	153	231	278	234	271
SD	102	60	86	126	83	113
RSD %	41	39	37	45	36	42
Min	120	94	105	122	112	154
Median	195	118	192	247	203	217
Max	435	250	379	456	363	445
Medel, Jb-tot, 6 st	339	211	310	406	315	380
SD	88	46	70	63	53	79
RSD %	26	22	22	16	17	21
Medel, Jb-mono, 6 st	176	103	174	159	171	173
SD	17	7	13	32	18	21
RSD %	10	7	8	20	11	12
Medel, Jb-Barnes, 2 st	197	127	168	252	183	235

Tabell 10. Totalt reaktivt/monomert Al (ug/l) 2002

	<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6	<i>Metod</i>
<i>Lab nr</i>	1	283	132	300	198	289	250	Jb-mono
	1b							
	2							
	3	259	113	307	141	283	216	Jb-mono
	4							
	5							
	6	254	113	271	170	245	208	Jb-mono
	7	257	124	352	188	296	242	Jb-mono
	8							
	9							
	10	264	119	290	194	276	268	Jb-Barnes_0.45um
	11	268	125	308	158	288	226	Jb-mono
	12	289	111	314	258	306	278	Jb-mono
	13	491	235	486	442	471	473	Jb-Barnes

Inga uteslutningar gjorda.

	<i>Prov nr</i>	1	2	3	4	5	6
Medel, ALLA, 8 st		295	134	328	218	307	270
SD		75	39	63	90	64	80
RSD %		25	29	19	41	21	30
Min		254	111	271	141	245	208
Median		266	121	308	191	289	246
Max		491	235	486	442	471	473
Medel, Jb-mono, 6 st		268	120	309	185	285	237
SD		13	8	24	37	19	23
RSD %		5	7	8	20	7	10
Medel, Jb-Barnes, 2 st		377	177	388	318	373	371