

Jämförelse mellan kisel analyserat med optisk ICP och kisel analyserat med AutoAnalyser III

Urvalet för jämförelsen är alla prover som registrerats fr.o.m. 2012-09-01 t.o.m. 2013-09-15.

De prover som varit frysta innan analys har uteslutits ur jämförelsen eftersom de inte kan anses representativa vid analys på autoanalyser. Dessutom har några extrema outliers uteslutits då det varit uppenbart att skillnaden berott på ett fel i den ena eller andra analysen men proven varit för gamla för att analyseras om.

Under sensommaren 2013 upptäcktes att provvolymen ibland inte räckte till för analys av kisel på ICP och detta rättades till. För denna jämförelse har därför ett antal prover fr.o.m. juli 2013 körts om i de fall där kisel ICP legat nära noll medan kisel AA varit betydligt högre. De nya resultaten har stämt betydligt bättre överens. I några fall saknades det prov för omkörning och dessa prov har då strukits ur jämförelsen.

Efter de ovan beskrivna rensningarna kvarstod 10125 st. prov som ingår i jämförelsen.

När resultaten från de båda analysmetoderna avsätts mot varandra i ett XY-diagram ligger de flesta analysvärdena väl samlade kring regressionslinjen (fig.1-3). Ett fåtal prover avviker mycket från denna och i de allra flesta fall rör det sig om grundvattenprover från SGU. Samtidigt bör påpekas att en övervägande del av grundvattenproverna visar god överensstämmelse mellan metoderna. En förklaring till att dessa prover är överrepresenterade bland de prov som visat stora skillnader analys med mellan ICP och autoanalyser kan vara att dessa är ofta rika på partiklar, framförallt kan de innehålla borrhåll. Eftersom prov till autoanalyser skakas om innan de hålls upp så att partiklarna följer med medan prov till ICP hålls upp utan föregående omskakning kan det vara så enkelt att det är partiklarna som stör vid analys på autoanalyser. Även bland de övriga proverna hittar man det största avvikelserna vid prover med hög turbiditet vilket ytterligare talar för att det är partiklarna som är orsaken. Vid omkörning kvarstår oftast de stora skillnaderna eller blir rent av ännu större. Om man antar att det är partiklarna som stör bör resultaten från ICP i dessa fall vara de mest korrekta.

Slutsatsen av denna utvärdering är att analys med optisk ICP ger resultat likvärdiga med analys på autoanalyser. Av lutningen på regressionslinjen att döma ger autoanalyser ett något högre resultat än ICP men skillnaden är mycket liten. Om man tittar på kvoten mellan de båda analysmetoderna i procent så ligger medelvärdet på 99,8% och medianvärdet på 99,4%. För att få en uppfattning om hur stor andelen avvikande resultat är avsattes den procentuella kvoten mellan Si_AA och Si_ICP i ett distributionsdiagram (fig. 4). Detta visar att 80% av resultaten ligger mellan 94 och 105 % och att 95% av resultaten ligger mellan 89 och 109%. Det är alltså bara 5% av resultaten som avviker mer än 10% från medianvärdet.

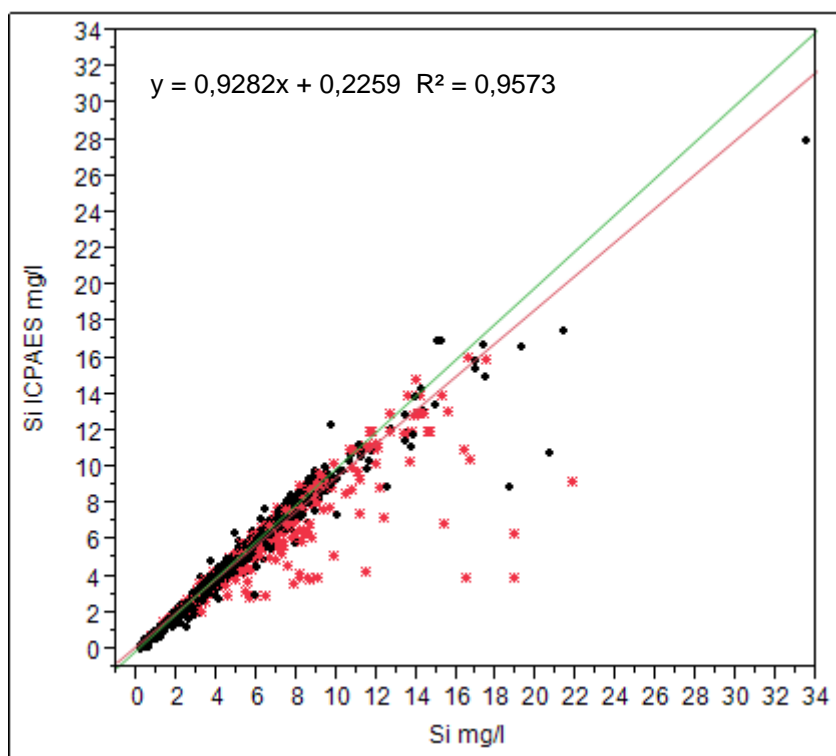


Fig 1. XY-diagram med alla prov, spädda och ospädda, i jämförelsen. Röda asterisker representerar SGU-prover. De båda linjerna är dels en regressionslinje (röd) och dels en 1:1-linje (grön). Formel och regressionskoefficient ses infällt i diagrammet

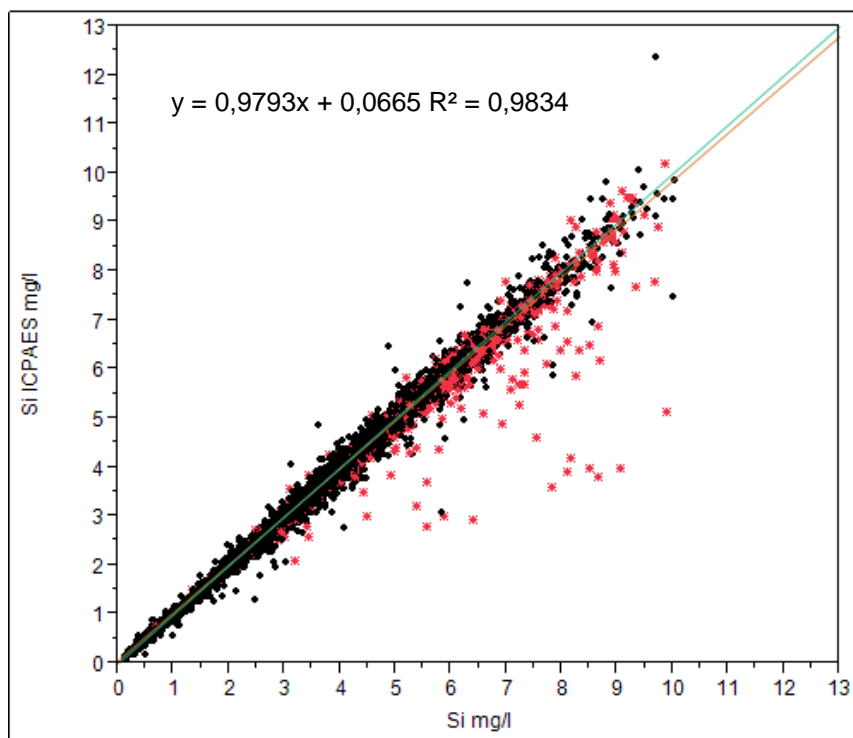


Fig 2. XY-diagram, endast prov inom mätområdet för autoanalyser (0,1-10 g/l). I övrigt samma som fig.1.

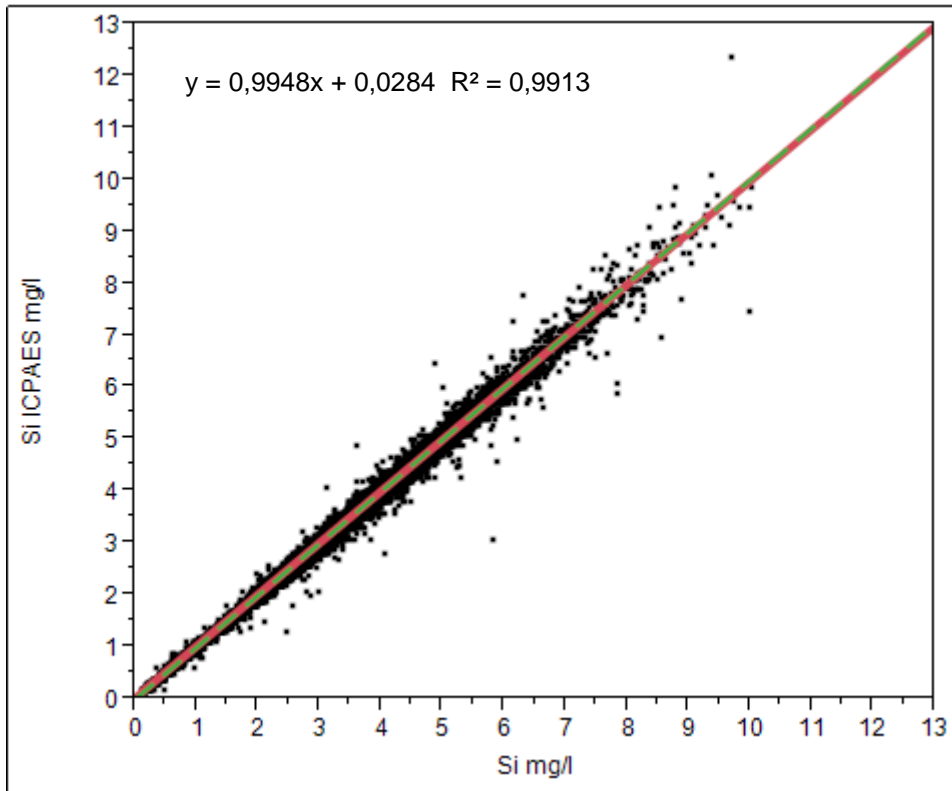


Fig 3. XY-diagram, SGU-prover uteslutna. Den gröna 1:1-linjen är streckad eftersom de båda linjerna ligger så nära varandra. I övrigt samma som fig.2

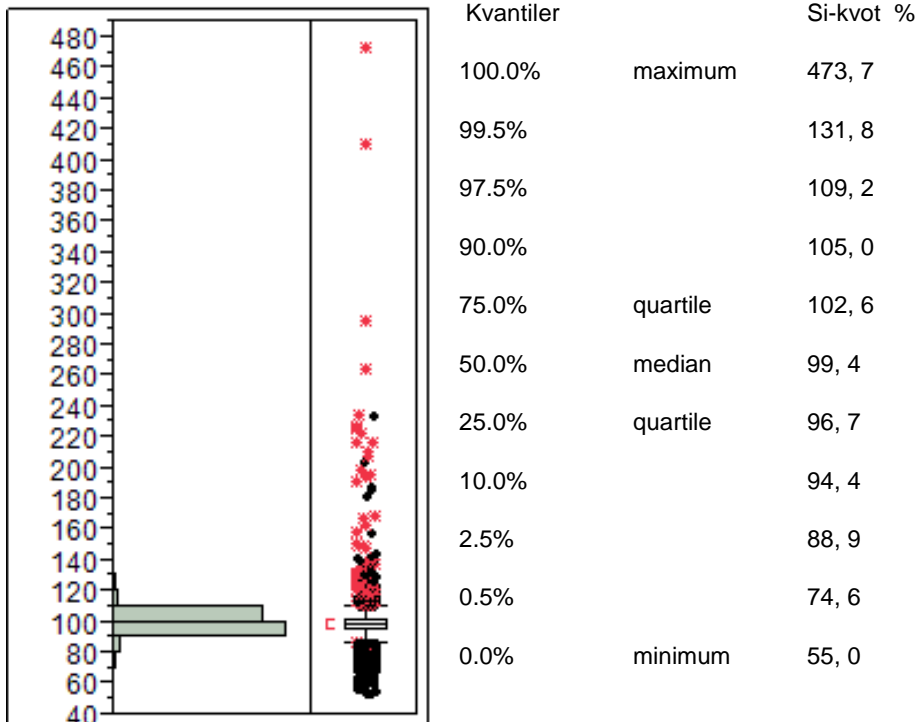
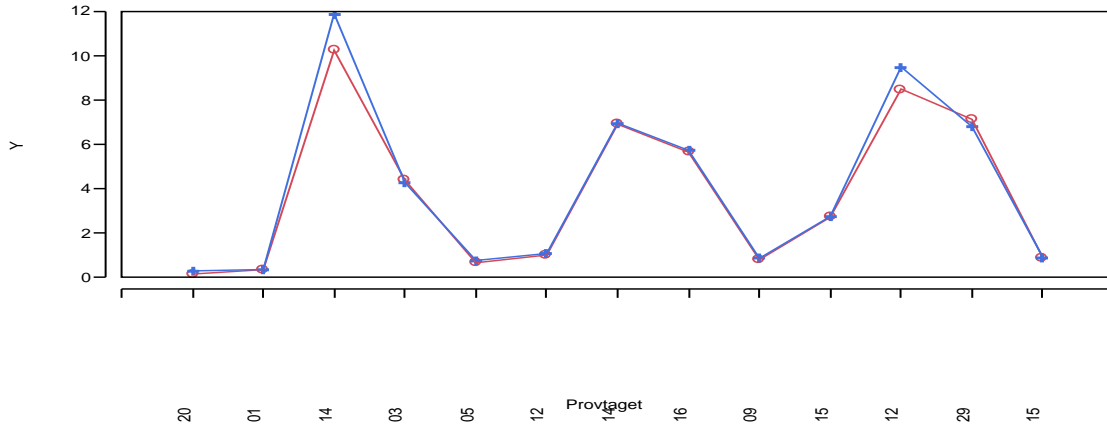


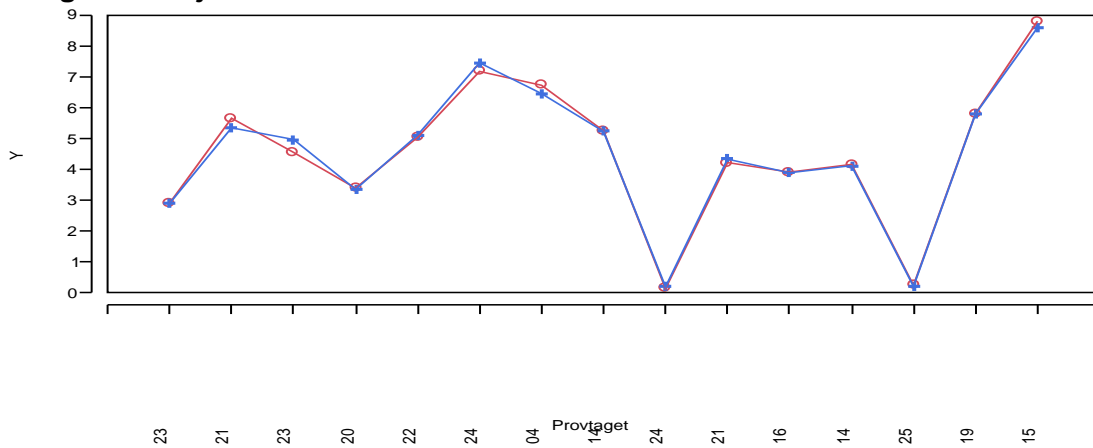
Fig.4. Distributionsdiagram, procentuell kvot mellan Si_AA och Si_ICP.

Innan beslut om metodbyte togs studerades även att antal tidsserier från hela den period då metoderna körts parallellt. Sjöarna valdes utifrån totalfosforhalt för att representera näringsrika respektive näringsfattiga sjöar samt låga och höga kiselhalter (fig.5 och 6). Vänern togs med eftersom denna sjö periodvis innehåller höga halter av kiselager (fig.7).

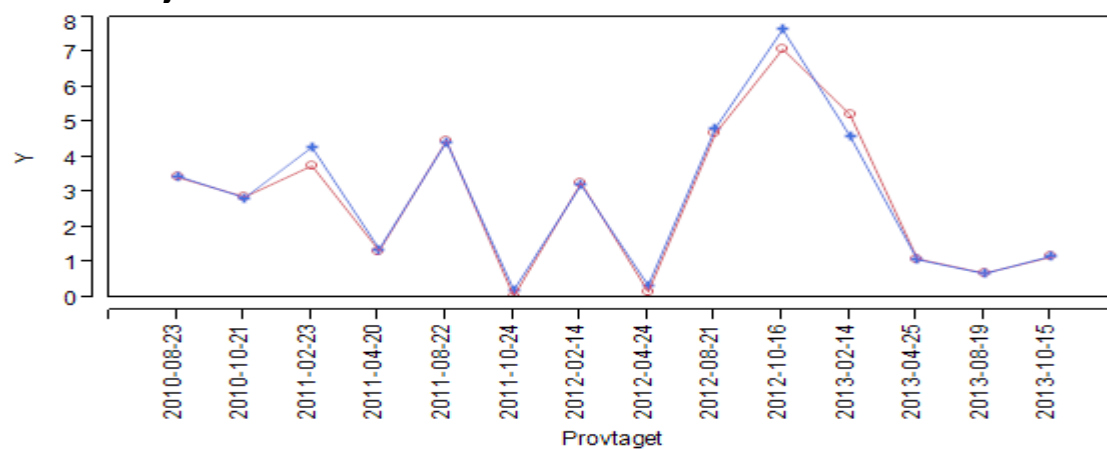
Fysingen



Krageholmssjön



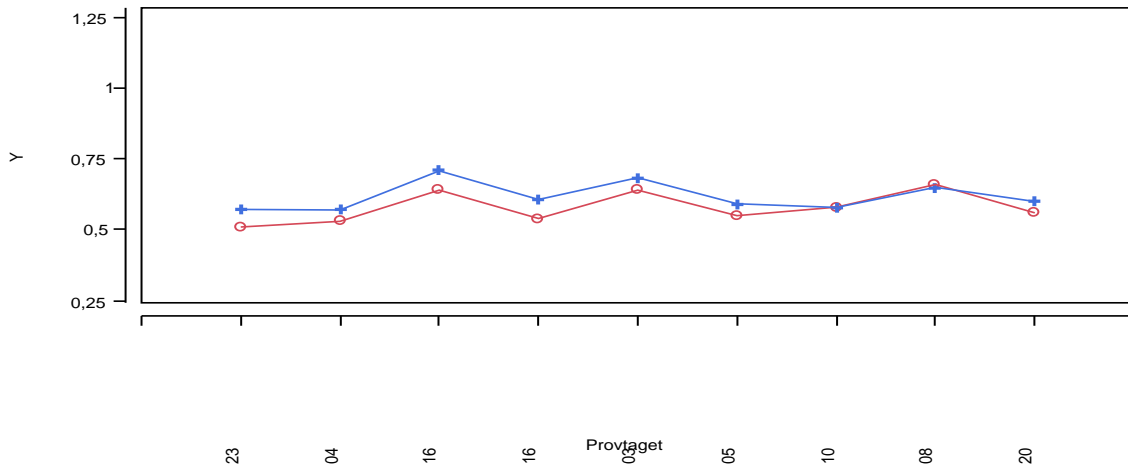
Ellestadssjön



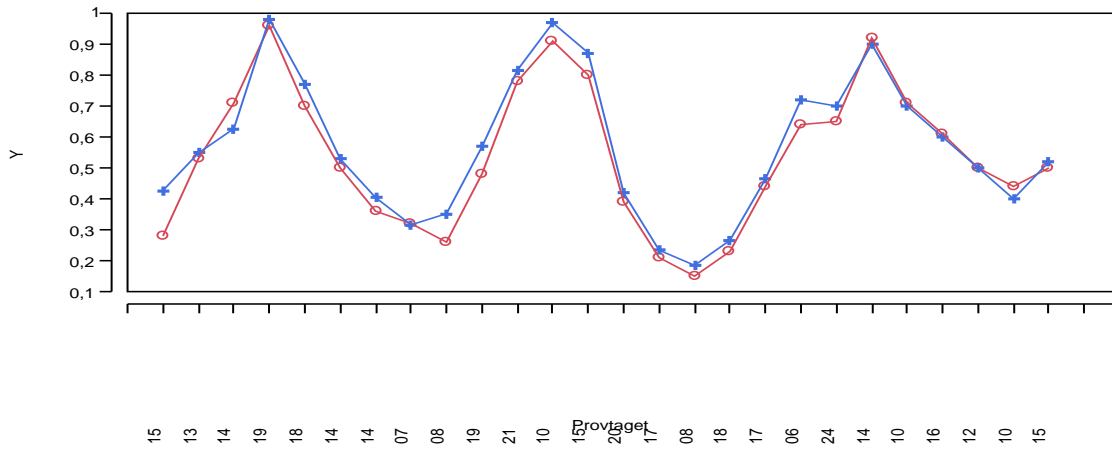
Y ○ — Si mg/l + — Si ICPAES

Fig.5. Tidsserier näringsrika sjöar, ytvatten. Obs olika skalor på y-axeln.

Latnjajaure



Stora Envättern



Övre Skärsjön

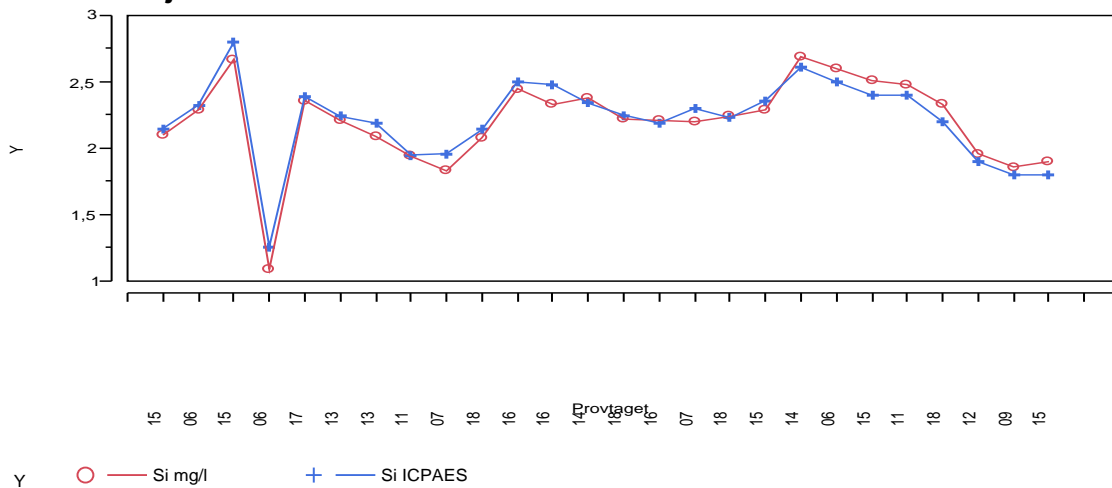
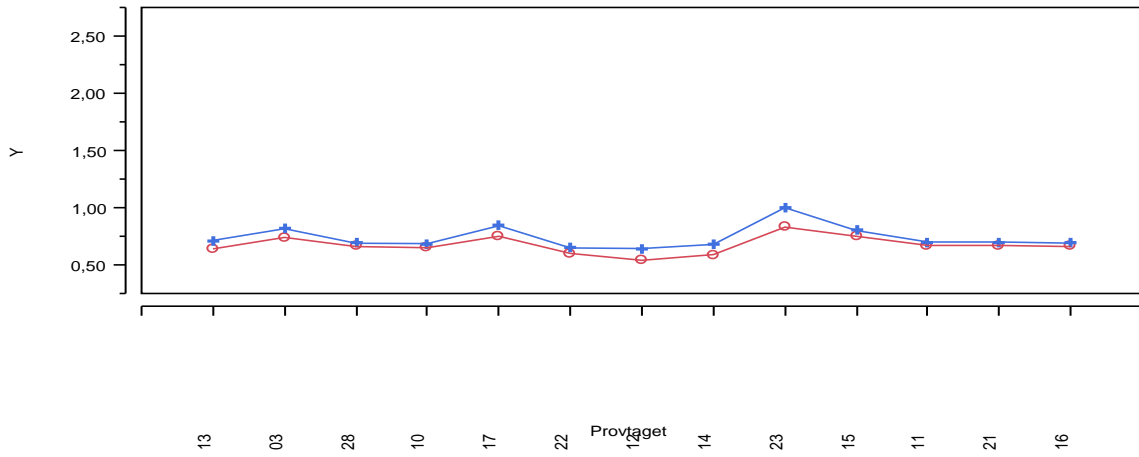
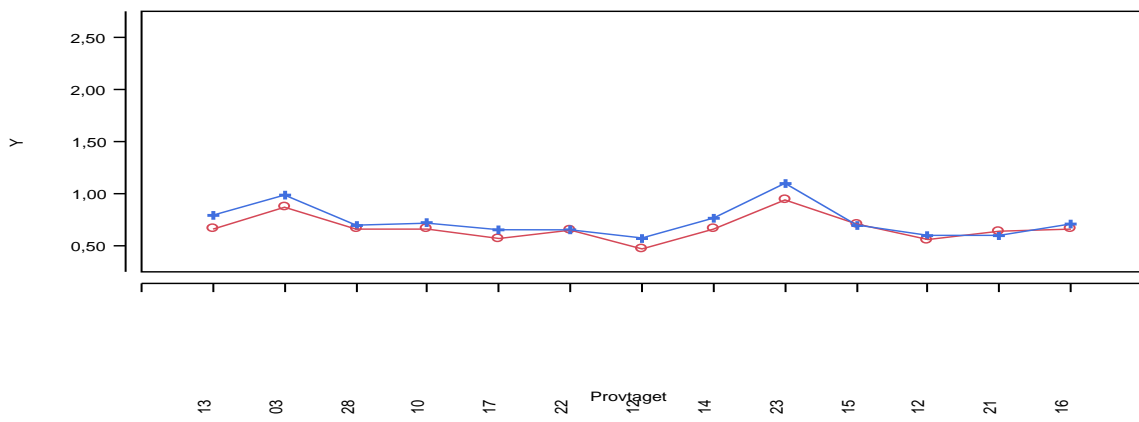


Fig.5. Tidsserier näringsfattiga sjöar, ytvatten. Obs olika skalor på y-axeln.

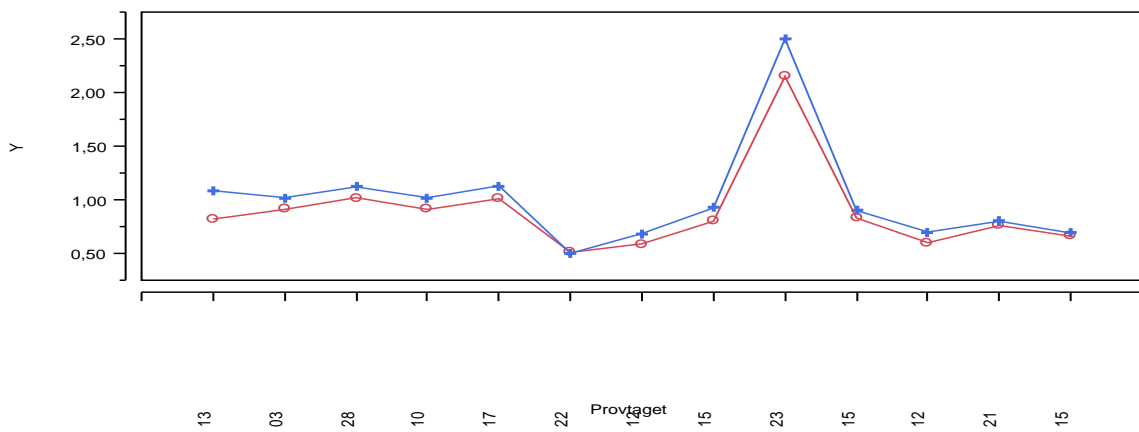
Dagskärsgrund N



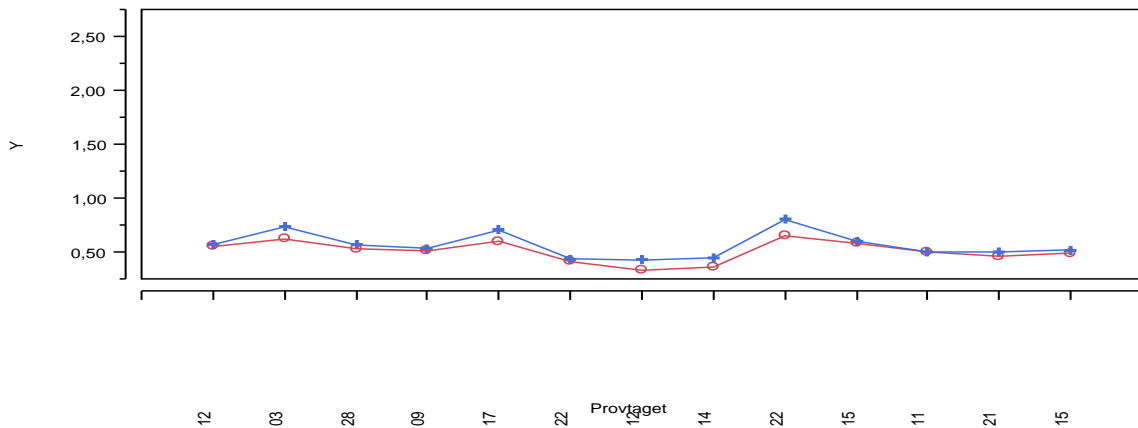
Mariestadsviken M1



Mariestadsviken M2



Megrundet N



Tärnan SSO

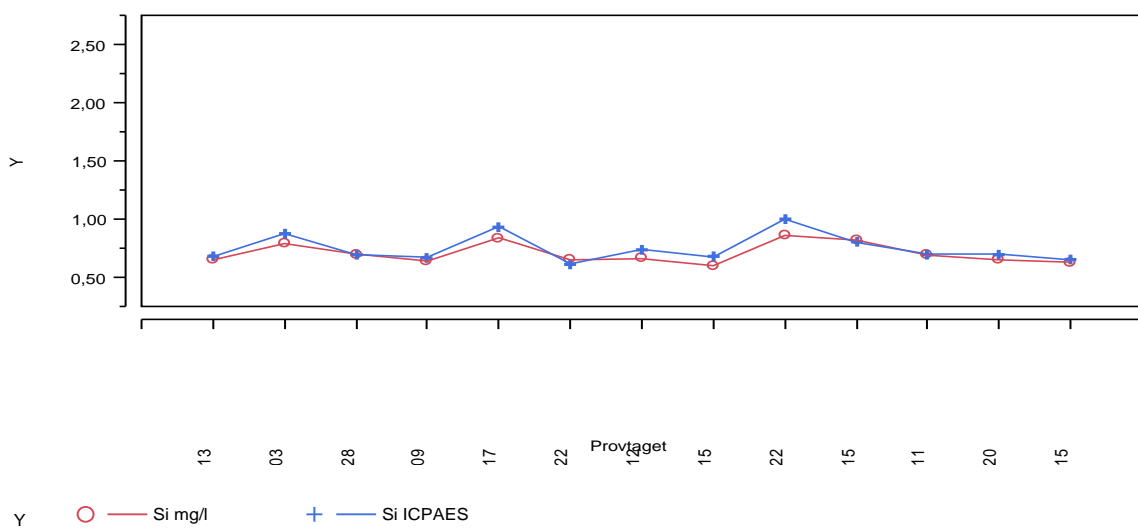


Fig.6. Tidsserier Vänern, ytvatten.

Metoderna följer varandra mycket väl. Tidigare har två olika optiska ICP -instrument använts, dels VarianVista AX och dels PerkinElmer Optima, men från våren 2013 analyseras kisel endast på PerkinElmer-instrumentet. Ingen tydlig brytpunkt kan ses i diagrammen, möjligen tycks det som att överensstämmelsen mot autoanalyser blivit ännu något bättre efter detta.

Uppsala 2014-02-10

Ingrid Nygren