



Geokemiska analyslaboratoriet
Institutionen för vatten och miljö
SLU Uppsala

Verifiering av analys av ammoniumkväve och fosfatfosfor på diskret analysator Gallery Plus enligt ISO 15923-1:2013 (E)

Johanna Andersson

Inledning

Det Geokemiska analyslaboratoriet på Institutionen för vatten och miljö (IVM), SLU i Uppsala ska under våren 2014 ansöka om ackreditering för analys av ammoniumkväve och fosfatfosfor i naturvatten analyserat på diskret analysator Gallery Plus. Denna rapport utgör en sammanställning av en verifiering av metoderna.

Test av flera kontrollösningar med olika halter har utförts under några månaders tid. Utgående ifrån dessa kontrollresultat samt resultat ifrån analys av mQ-vatten har olika statistiska parametrar beräknats och utvärderats i rapporten.

Parallellkörningar av prov har utförts mellan AutoAnalyzer III (AA III) och den diskreta analysatorn. Skillnaden mellan resultat med blankkorrigering från den diskreta analysatorn Gallery Plus och resultat utan blankkorrigering från AA III har kontrollerats och utvärderats. Även skillnaden mellan icke blankkorrigrade resultat från de båda instrumenten har kommenterats i denna rapport.

Metod

Kalibrerings- och kontrolllösningar

För att kalibrera Gallery Plus används olika spädningar av två stamlösningar vilka har koncentrationer på 1000 mg NH₄-N/l resp 100 mg PO₄-P/l.

Som kontrolllösningar används spädningar av två egentillverkade stamlösningar vilka har koncentrationer på 1000 mg NH₄-N/l resp 1000 mg PO₄-P/l, samt de certifierade referensmaterialen VKI QC RW1 och BigMoose-02 (endast för NH₄-N). Dessa kontrolllösningar har analyserats på Gallery Plus under flera månaders tid och kontrollresultaten har skrivits in i kontrolldiagram i labdataprogrammet LabReda.

Statistisk utvärdering

Rapporteringsgränser

Genom att analysera NH₄-N- och PO₄-P-koncentrationerna för tio st blankprover vid tre olika tillfällen och sedan beräkna medelvärdet (m) och standardavvikelsen (s) för respektive analyt på dessa prover har metodernas detektionsgränser ($LOD = m + 3 \cdot s$) och kvantifieringsgränser ($LOQ = 3 \cdot LOD$) i sin tur kunnat beräknas. Det sämsta resultatet av de tre blir gällande LOD. Utifrån sämsta LOQ har sedan den slutliga rapporteringsgränsen för båda analyterna bestämts. (Se bilaga 1).

Verifiering av rapporteringsgränsen

För att verifiera rapporteringsgränsen har tio st replikat av en kontrolllösning med halt nära rapporteringsgränsen analyserats direkt efter varandra i samma körning. (Se bilaga 2).

Repeterbarhet

Repeterbarheten vid olika haltområden för metoderna har kontrollerats genom att samma laborant har analyserat tio replikat av ett blandprov, direkt efter varandra under samma körning. (Se bilaga 3).

(Inom-lab) Reproducerbarhet

(Inom-lab) Reproducerbarheten vid olika halter för metoderna har beräknats mha resultat från de olika kontrolllösningarna som har analyserats av en laborant på ett instrument under flera månaders tid. Lösningarna har placerats på olika platser i körningarna. (Se bilaga 4).

Mätosäkerhet

Mätosäkerheten för metoderna har beräknats för låga, mellanhöga och höga haltområden. (Se bilaga 5).

Linjäritet

För att utvärdera kalibreringskurvornas linjäritet har residualplottar gjorts. Om en kurva är linjär skall residualvärdena fördela sig slumpmässigt över och under y-axelns nollinje i plotten. (Se bilaga 6).

Jämförelse mellan AA III och Gallery

Ca 800 prov har parallellkörts på AA III och den diskreta analysatorn. På Gallery Plus används vanligen blankkorrigering för både NH₄-N och PO₄-P medan det på AA III inte finns någon sådan funktion. Resultaten har plottats för att se överensstämmelsen mellan blankkorrigrade resultat och ej blankkorrigrade resultat, samt hur icke blankkorrigrade resultat från Gallery Plus stämmer med icke blankkorrigrade resultat från AA III. (Se bilaga 7).

Resultat och diskussion

Statistisk utvärdering

Rapporteringsgränser

Utgående från de tre st blankörningarna sätts rapporteringsgränsen för NH₄-N på Gallery-instrumentet till 4 µg/l. PO₄-P får en rapporteringsgräns på 3 µg/l.

Verifiering av rapporteringsgränsen

NH₄-N

En kontrollösning med halten 5 µg/l har använts för att verifiera rapporteringsgränsen på 4 µg/l. RSD_r-värdet då tio kontrollprover analyserats efter varandra blir 1,9 %. Detta kan jämföras med provningsjämförelsen i metodstandarden ISO 15923-1 där RSD_r-värdet blev 1,8 % då ett ytvattenprov med halten 720 µg NH₄-N/l analyserades.

PO₄-P

Även för PO₄-P har kontrollösningen med halten 5 µg/l använts för att verifiera rapporteringsgränsen på 3 µg/l. Tio replikat analyserade direkt efter varandra ger ett RSD_r-värdet på 1,8 %. I ovan nämnda provningsjämförelse blev RSD_r-värdet 4,0 % för ett ytvattenprov med halten 180 µg/l.

Repeterbarhet

NH₄-N

Vid analys av ett medelhögt prov på ca 47 µg/l visar NH₄-N en låg repeterbarhet. RSD_r-värdet blir endast 1,0 %, dvs repeterbarheten på labbets instrument är lägre på ett halvmässigt lägre prov än repeterbarheten på det halvmässigt högre provet i standardmetodens provningsjämförelse.

PO₄-P

PO₄-P får en låg repeterbarhet vid en provhalt på ca 27 µg PO₄-P /l. RSD_R-värdet blir 2,4 %. Även detta är lägre än standardmetodens siffra på 4,0 %.

(Inom-lab) Reproducerbarhet

NH₄-N

(Inom-lab) reproducerbarheten för NH₄-N blir hög för den certifierade 10 µg/l-kontrollen. RSD_R-värdet blir 14,8 %. Vid en mellanhög halt på 50 µg NH₄-N /l har RSD_R-värdet sjunkit till 4,8 %. Den högsta kontrollen, med en halt på 180 µg/l, har ett RSD_R-värde på endast 2,7 %. Detta kan jämföras med standardmetodens RSD_R-värde som ligger på 4,7 % för ett prov med halten 720 µg NH₄-N/l.

PO₄-P

För PO₄-P visar (inom-lab) reproducerbarheten samma mönster som för NH₄-N. Med en kontrollhalt på 5 µg/l blir RSD_R-värdet 16,4 %. För mellanhöga halten 50 µg PO₄-P /l blir RSD:n 3,4 %, och när kontrollhalten har stigit till 180 µg/l har RSD_R-värdet sjunkit till 2,3 %. För ytterligare provet med halten 180 µg/l i standardmetodens provningsjämförelse blir RSD_R-värdet 4,0 % vilket är något högre än laboratoriets RSD_R-värde vid 50 µg PO₄-P /l.

Mätosäkerhet

NH₄-N

Det låga haltområdet för NH₄-N, 4-20 µg/l, har en mätosäkerhet på 3 µg/l. Det mellanhöga haltområdet, 20-100 µg/l, har en mätosäkerhet på 14 %. För det höga mätområdet, 100-200 µg/l, blir mätosäkerheten 8 %.

PO₄-P

PO₄-P har en mätosäkerhet på 2 µg/l för det låga mätområdet 3-20 µg/l. För det mellanhöga mätområdet, 20-100 µg/l, blir mätosäkerheten 12 %. Det höga haltområdet, 100-200 µg/l, har en mätosäkerhet på 5 %.

Linjäritet

Residualplottarna uppvisar linjära samband.

Laboratoriet använder sig av linjär standardkurva till analys av höga NH₄-N. Till låga kurvan för NH₄-N samt låga och höga kurvan för PO₄-P används andragradskurvor. Detta på rekommendationer från instrumenttillverkaren Thermo Fisher.

Jämförelse mellan AA III och Gallery Plus

NH₄-N

En jämförelse av 752 blankkorrigrade NH₄-N-resultat med en halt upp till ca 1200 µg/l analyserade på Gallery Plus med icke blankkorrigrade NH₄-N-resultat på AA III visar att de blankkorrigrade NH₄-N-resultaten är något lägre än de icke blankkorrigrade. Även en jämförelse med icke blankkorrigrade resultat från de båda instrumenten visar att AA III-resultaten är något högre.

Då 643 blankkorrigerade NH₄-N-resultat med en halt upp till 100 µg/l analyserade på Gallery Plus jämförs med icke blankkorrigerade NH₄-N-resultat analyserade på AA III visas en något sämre kurvanpassning med ett R²-värde på ca 0,9100. Detta beror på att spridningen är högre i resultaten inom detta mätområde. Detta syns även i plotten över icke blankkorrigerade resultat, där R²-värdet blir ännu lägre; 0,8588. Här finns några tydliga outliers där antingen något i själva proven stör analysen eller så har fel prov analyserats på något av instrumenten. Dessa outliers påverkar också lutningen på linjen så att Gallery Plus-resultaten ser ut att vara högre än AA III-resultaten. Då dessa outliers utesluts ur beräkningarna visar det sig att AA III-resultaten är något högre än Gallery Plus-resultaten.

PO₄-P

En plot över 807 blankkorrigerade PO₄-P-resultat med en halt upp till ca 250 µg/l analyserade på Gallery Plus jämförda med icke blankkorrigerade NH₄-N-resultat på AA III visar ett R²-värde på ca 0,9157. Som väntat är de blankkorrigerade resultaten från Gallery Plus lägre än de icke blankkorrigerade från AA III. Då jämförelsen görs mellan icke blankkorrigerade resultat fås en bättre överensstämelse mellan PO₄-P-resultaten med ett värde på linjens lutning som är ca 1,005.

Slutsats

Metoderna för analys av ammoniumkväve och fosfatfosfor i naturvatten på diskret analysator Gallery Plus vid Geokemiska analyslaboratoriet på Institutionen för vatten och miljö, SLU i Uppsala visar troliga repeterbarheter och (inom-lab) reproducerbarheter för respektive haltonområde.

Mätsäkerheterna för analyterna är skäliga.

En jämförelse mellan blankkorrigerade resultat från Gallery Plus och icke blankkorrigerade resultat från AA III visar att de blankkorrigerade resultaten är lägre för både NH₄-N och PO₄-P. Icke blankkorrigerade resultat från båda instrumenten som jämförs med varandra visar att PO₄-P-resultaten stämmer väl överens med varandra, medan NH₄-N-resultaten visar sig vara lite högre på AA III.

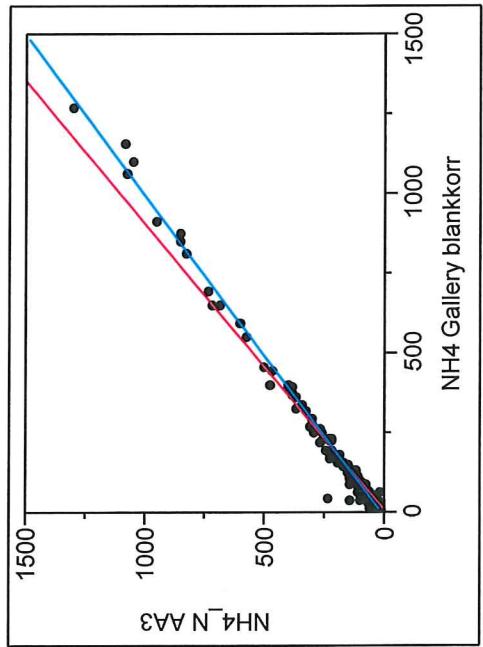
Den sammanlagda slutsatsen blir att ackreditering av metoderna bör beviljas.



**Geokemiska analyslaboratoriet
Institutionen för vatten och miljö
SLU Uppsala**

Bilaga 7

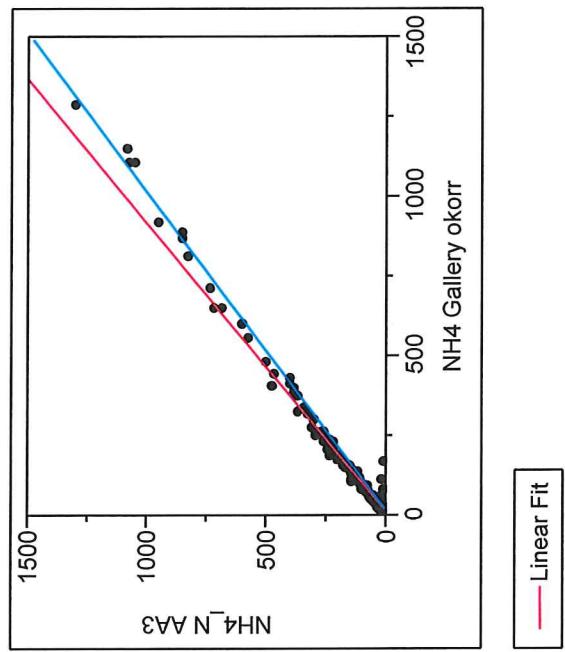
Galleryresultaten är blankkorrigrade



Summary of Fit

RSquare	0,991022
RSquare Adj	0,99101
Root Mean Square Error	24,29971
Mean of Response	76,54255
Observations (or Sum Wgts)	752

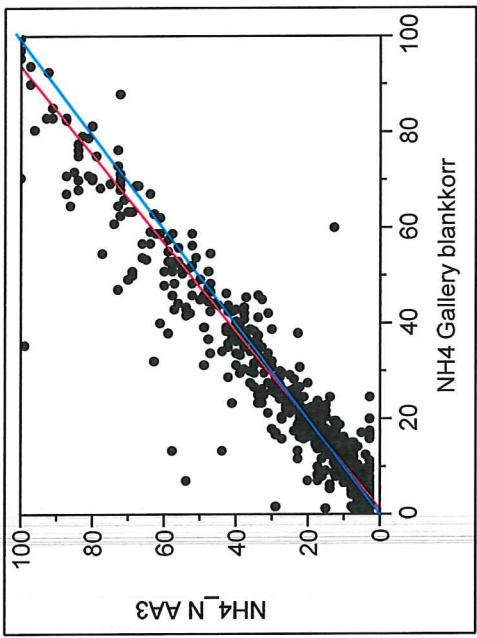
Blankkorrigeringen på Gallery är borttagen



Summary of Fit

RSquare	0,991276
RSquare Adj	0,991265
Root Mean Square Error	23,95364
Mean of Response	76,54255
Observations (or Sum Wgts)	752

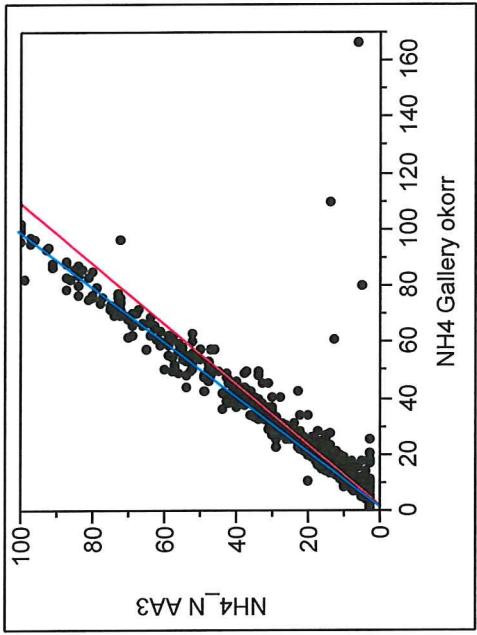
Galleryresultaten blankkorrigerade



Summary of Fit

RSquare	0,910027
RSquare Adj	0,909886
Root Mean Square Error	7,065419
Mean of Response	24,98756
Observations (or Sum Wgts)	643

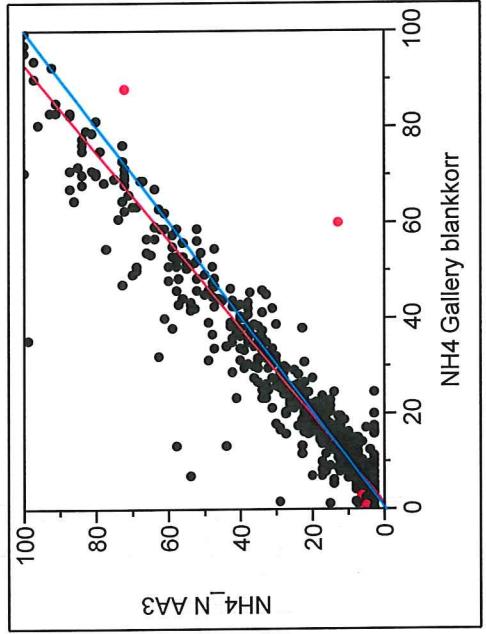
Blankkorrigeringen på Gallery är borttagen



Summary of Fit

RSquare	0,8588
RSquare Adj	0,858579
Root Mean Square Error	8,85114
Mean of Response	24,98756
Observations (or Sum Wgts)	643

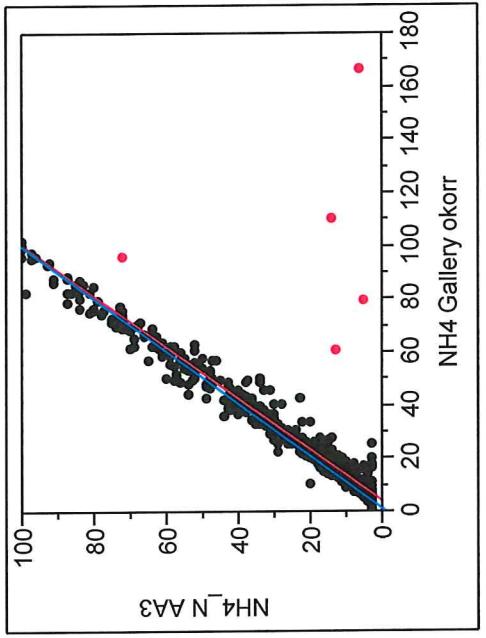
Galleryresultatenärblankkorrigrade Rödmarkeradeäruteslutnaurberäkningen



— Linear Fit

Summary of Fit
RSquare
RSquare Adj
Root Mean Square Error
Mean of Response
Observations (or Sum Wgts)
0,918212
0,918084
6,731953
25,01097
638

Blankkorrigeringen på Gallery är borttagen Rödmarkeradeäruteslutnaurberäkningen

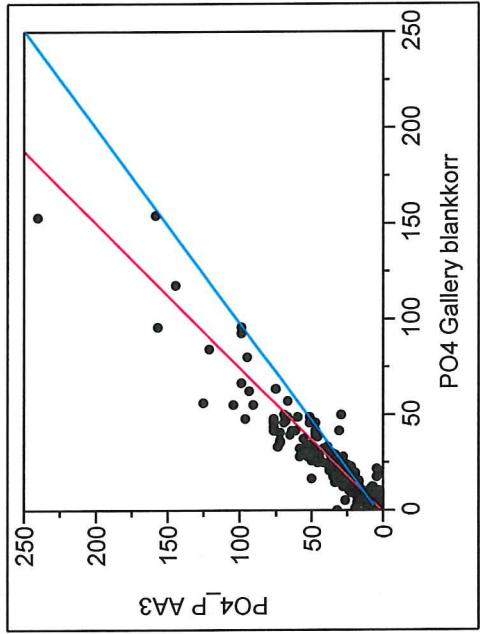


— Linear Fit

Summary of Fit

RSquare
RSquare Adj
Root Mean Square Error
Mean of Response
Observations (or Sum Wgts)
0,971236
0,971191
3,992304
25,01097
638

Galleryresultatenärblankkorrigrade



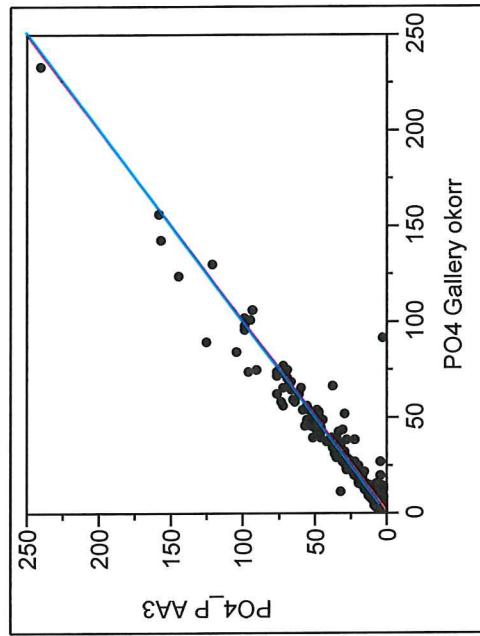
Linear Fit

$$PO4_P AA3 = 2,2335537 + 1,3245875 * PO4 Gallery blankkorr$$

Summary of Fit

RSquare	0,915667
RSquare Adj	0,915562
Root Mean Square Error	6,282856
Mean of Response	12,74226
Observations (or Sum Wgts)	807

Blankkorrigeringen på Gallery är borttagen



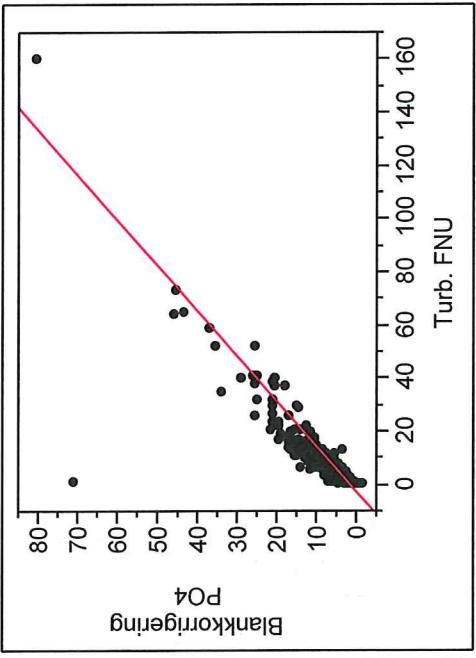
Linear Fit

$$PO4_P AA3 = -0,244187 + 1,0047077 * PO4 Gallery okorr$$

Summary of Fit

RSquare	0,951328
RSquare Adj	0,951267
Root Mean Square Error	4,803573
Mean of Response	12,87028
Observations (or Sum Wgts)	794

Blankkorrigering Gallery plottat mot Turb. FNU



Linear Fit

Blankkorrigering PO4 = 1,9581434 + 0,5879774*Turb. FNU

Summary of Fit

RSquare	0,776462
RSquare Adj	0,776026
Root Mean Square Error	3,705175
Mean of Response	5,466028
Observations (or Sum Wgts)	515

Fosfat

Internkontroller

Spridningen i internkontroller för fosfat är något högre på Gallery än på autoanalyzern (se tabell).

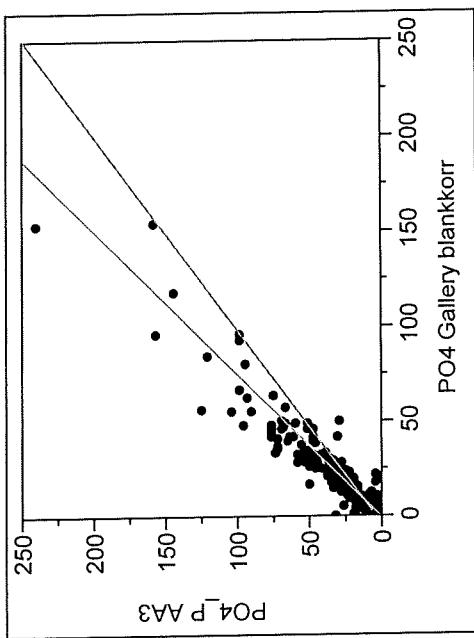
	PO4 Gallery	PO4 Gallery	PO4 Gallery	PO4 Gallery	PO4 Gallery
Medel	4,4	9,0	51,6	100,9	185,4
Stdav	0,7	0,7	1,8	3,2	4,3
CV (%)	15,9	7,5	3,4	3,2	2,3
Antal	100	92	159	58	65
	PO4 AA3	PO4 AA3	PO4 AA3	PO4 AA3	PO4 AA3
Medel	1,7	4,8	9,6	24,4	35,1
Stdav	0,5	0,3	0,4	0,5	0,5
CV (%)	31,4	5,5	4,6	2,0	1,6
Antal	941	6754	4135	2598	2829

Parallelanalyser Gallery och AA3

Parallelköningar visar på god överenstämmelse mellan AA3 och Gallery vad gäller fosfat som inte har blankkorrigerats. Vid analys med Gallery görs vanligen en blankkorrigering. Dessa resultat blir som förväntat lägre än resultaten från AA3.

Blankkorrigering stämmer väldigt bra överens med provets turbiditet.

Galleryresultaten är blankkorrigerade

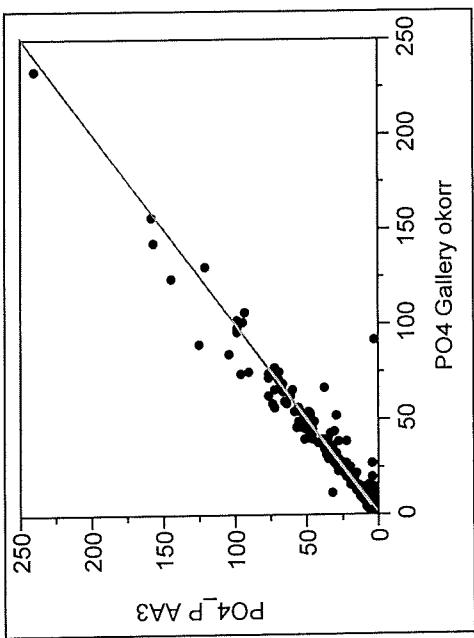


Linear Fit
 $\text{PO4_P AA3} = 2,2335537 + 1,3245873 * \text{PO4 Gallery blankcorr}$

Summary of Fit

RSquare	0,915667
RSquare Adj	0,915562
Root Mean Square Error	6,282856
Mean of Response	12,74226
Observations (or Sum Wgts)	807

Blankkorrigeringen på Gallery är borttagen

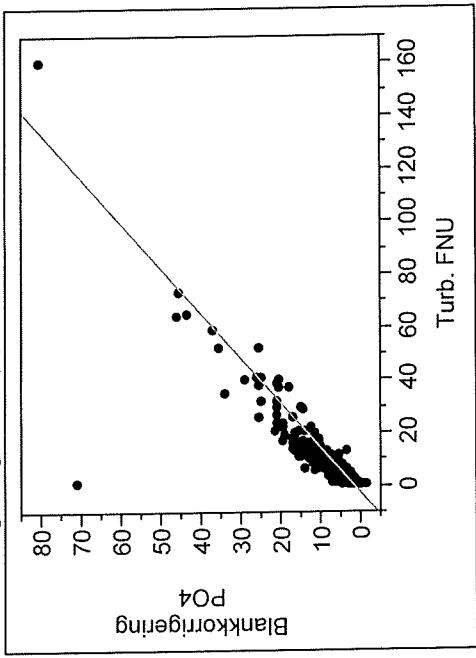


Linear Fit
 $\text{PO4_P AA3} = -0,244187 + 1,0047077 * \text{PO4 Gallery okorr}$

Summary of Fit

RSquare	0,951328
RSquare Adj	0,951267
Root Mean Square Error	4,803573
Mean of Response	12,87028
Observations (or Sum Wgts)	794

Blankkorrigering Gallery plottat mot Turb. FNU



— Linear Fit

Linear Fit
Blankkorrigering PO4 = 1,9581434 + 0,5879774*Turb. FNU

Summary of Fit

RSquare	0,776462
RSquare Adj	0,776026
Root Mean Square Error	3,705175
Mean of Response	5,466028
Observations (or Sum Wts)	515

Ammonium

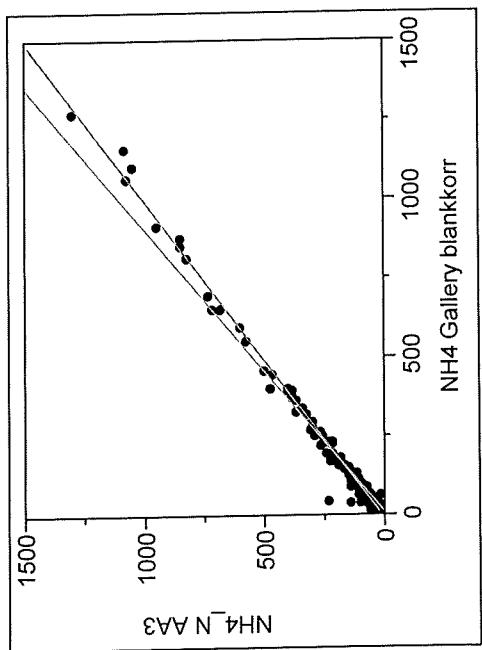
Internkontroller

Spridningen i internkontroller för ammonium analyserat på autoanalyzrar respektive diskreta analytorn Gallery skiljer sig ej nämnvärt åt (se tabell).

	NH4 Gallery	NH4 Gallery	NH4 Gallery	NH4 Gallery	NH4 Gallery
Medel	6,0	10,9	51,0	97,3	180,4
Stdav	1,2	1,6	2,5	3,3	5,0
CV (%)	19,6	15,1	4,8	3,4	2,8
Antal	122	95	184	81	80
	NH4 AA3	NH4 AA3	NH4 AA3	NH4 AA3	NH4 AA3
Medel	4,6	10,4	25,1	48,0	74,7
Stdav	1,0	1,5	1,7	2,3	2,8
CV (%)	22,2	14,1	6,9	4,8	3,7
Antal	2677	2962	2610	2801	7024

Parallelanalyser Gallery och AA3

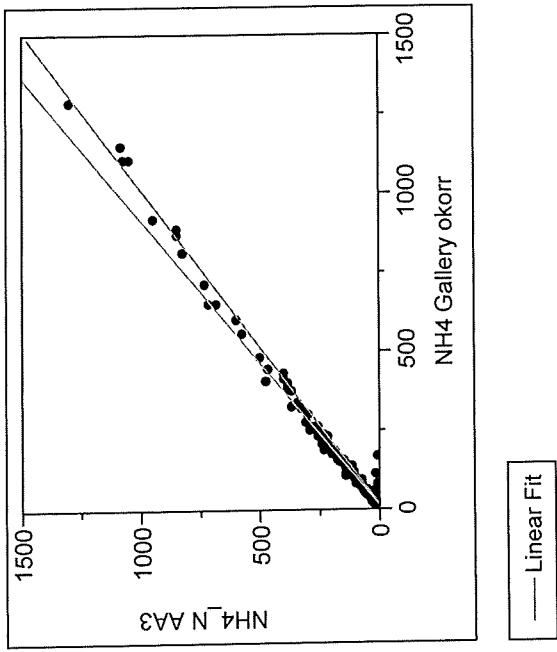
Galleryresultaten är blankkorrigrade



Summary of Fit

RSquare	0,991022
RSquare Adj	0,991011
Root Mean Square Error	24,29971
Mean of Response	76,54255
Observations (or Sum Wgts)	752

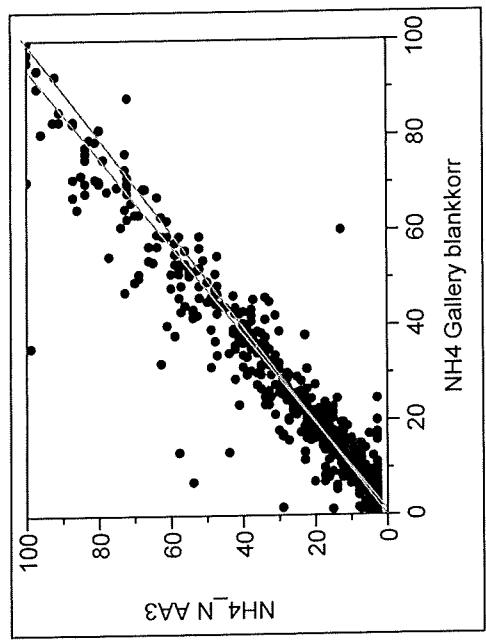
Blankkorrigeringen på Gallery är borttagen



Summary of Fit

RSquare	0,991276
RSquare Adj	0,991265
Root Mean Square Error	23,95364
Mean of Response	76,54255
Observations (or Sum Wgts)	752

Galleryresultaten är blankkorrigerade

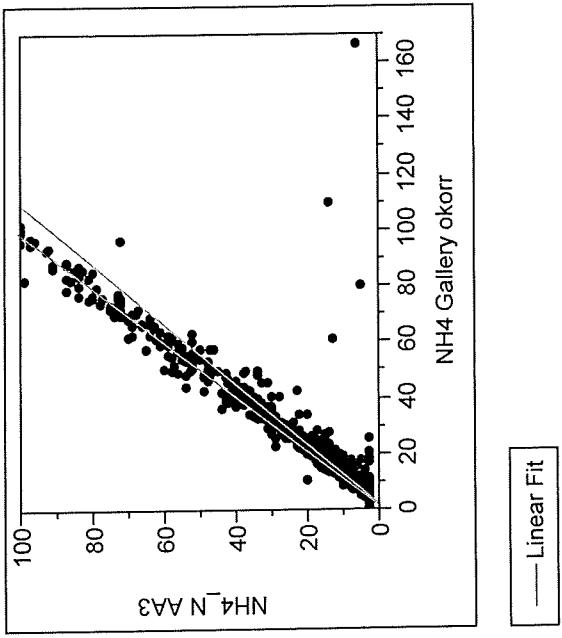


Linear Fit
 $\text{NH}_4\text{-N AA3} = -0,830939 + 1,0796272 * \text{NH}_4\text{ Gallery blankkorr}$

Summary of Fit

RSquare	0,910027
RSquare Adj	0,909886
Root Mean Square Error	7,065419
Mean of Response	24,98756
Observations (or Sum Wgts)	643

Blankkorrigeringen på Gallery är borttagen



Linear Fit
 $\text{NH}_4\text{-N AA3} = -1,279328 + 0,9322198 * \text{NH}_4\text{ Gallery okorr}$

Summary of Fit

RSquare	0,8588
RSquare Adj	0,858579
Root Mean Square Error	8,85114
Mean of Response	24,98756
Observations (or Sum Wgts)	643