



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

**Verifiering av analys av
nitrit-nitratkväve 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 nitrit-nitratkväve i naturvatten analyserat på diskret analysator Gallery Plus. Denna rapport utgör en sammanställning av en verifiering av metoden.

Test av flera kontrolllösningar med olika halter har utförts under några månaders tid. Utgående ifrån dessa kontrollresultat samt resultat ifrån analys av mQ-vatten och prover 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.

Metod

Kalibrerings- och kontrollösningar

För att kalibrera Gallery Plus används olika spädningar av en egentillverkad stamlösning vilken har en koncentration på 100 mg/l NO₂₃-N/l.

Som kontrollösning används spädningar av en egentillverkad stamlösning vilken har en koncentration på 1000 mg NO₂₃-N/l samt de certifierade referensmaterialen VKI QC RW1 och BigMoose-02. Dessa kontrollösningar har analyserats på Gallery Plus under flera månaders tid och kontrollresultaten har skrivits in i kontrollidiagram i labdataprogrammet LabReda.

Statistisk utvärdering

Rapporteringsgränser

Genom att analysera NO₂₃-N-koncentrationen för tio st blankprover vid tre olika tillfällen och sedan beräkna medelvärdet (m) och standardavvikelsen (s) för analyten på dessa prover har metodens detektionsgräns ($LOD = m + 3 \cdot s$) och kvantifieringsgräns ($LOQ = 3 \cdot LOD$) i sin tur kunnat beräknas. Det sämsta resultatet av de tre blir gällande LOD. Utifrån sämsta LOQ har sedan den slutliga rapporteringsgränsen för analyten bestämts. (Se bilaga 1).

Verifiering av rapporteringsgränsen

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

Repeterbarhet

Repeterbarheten vid olika haltområden för metoden har kontrollerats genom att samma laborant har analyserat tio replikat av tre olika prover, med olika halter, 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 kontrollösningarna som har analyserats av olika laboranter 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 4 och 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 900 prov har parallellkörts på AA III och den diskreta analysatorn. På Gallery Plus används vanligen blankkorrigering för $\text{NO}_{23}\text{-N}$ medan det på AA III inte finns någon sådan funktion. Resultaten har plottats för att se överensstämmelsen mellan blankkorrigerade resultat från Gallery Plus och ej blankkorrigerade resultat från AA III. (Se bilaga 7).

Resultat och diskussion

Statistisk utvärdering

Rapporteringsgränser

Utgående från de tre st blankkörningarna sätts rapporteringsgränsen för $\text{NO}_{23}\text{-N}$ på Gallery-instrumentet till 3 $\mu\text{g/l}$.

Verifiering av rapporteringsgränsen

En kontrollösning med halten 5 $\mu\text{g/l}$ har använts för att verifiera rapporteringsgränsen på 3 $\mu\text{g/l}$. RSD_r -värdet då tio kontrollprover analyserats efter varandra blir 1,2 %. Detta kan jämföras med provningsjämförelsen i metodstandarden ISO 15923-1 där RSD_r -värdet blev 1,8 % då ett ytvattenprov med halten 10,7 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ analyserades.

Repeterbarhet

Vid analys av prov 2014-02440 på ca 47 $\mu\text{g/l}$ visar $\text{NO}_{23}\text{-N}$ en låg repeterbarhet. RSD_r -värdet blir endast 0,87 %. Då prov 2014-02436 med en halt på ca 172 $\mu\text{g/l}$ $\text{NO}_{23}\text{-N}$ analyserades blev RSD_r -värdet 1,2 %. Dvs båda RSD_r -värdena för prov med låga halter är lägre än RSD_r -värdet för ett prov med hög halt $\text{NO}_{23}\text{-N}$ i ovan nämnda provningsjämförelse i standard ISO 15923-1.

(Inom-lab) Reproducerbarhet

(Inom-lab) reproducerbarheten för $\text{NO}_{23}\text{-N}$ för den certifierade 10 $\mu\text{g/l}$ -kontrollen blir 11,2 %. CRM-kontrollen BigMoose-02 med en halt på ca 179 μg $\text{NO}_{23}\text{-N/l}$ har RSD_R -värdet 4,8 %. När kontrollhalten har stigit till 900 μg $\text{NO}_{23}\text{-N/l}$ har RSD_R -värdet sjunkit till 3,6 %. Den högsta kontrollen, med en halt på 1800 $\mu\text{g/l}$, har ett RSD_R -värde på endast 2,7 %. I provningsjämförelsen i standard ISO 15923-1 blir RSD_R -värdet 3,4 % då ett ytvattenprov med halten 10,7 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ analyserades. Detta är i paritet med Geokemilabbets kontroll på 900 μg $\text{NO}_{23}\text{-N/l}$.

Mätosäkerhet

Det låga haltområdet för $\text{NO}_{23}\text{-N}$, 3-50 $\mu\text{g/l}$, har en mätosäkerhet på 2 $\mu\text{g/l}$. Det mellanliga haltområdet, 50-1000 $\mu\text{g/l}$, har en mätosäkerhet på 9 %. För det höga mätområdet, 1000-2000 $\mu\text{g/l}$, blir mätosäkerheten 8 %.

Linjäritet

Residualplottarna uppvisar linjära samband.

Laboratoriet använder sig av andragsgradskurvor för analys av både låga och höga $\text{NO}_{23}\text{-N}$ -halter. Detta på rekommendationer från instrumenttillverkaren ThermoFisher.

Jämförelse mellan AA III och Gallery Plus

En jämförelse av 858 blankkorrigerade $\text{NO}_{23}\text{-N}$ -resultat med en halt upp till ca 1000 $\mu\text{g/l}$ analyserade på Gallery Plus med icke blankkorrigerade $\text{NH}_4\text{-N}$ -resultat på AA III visar att de blankkorrigerade $\text{NO}_{23}\text{-N}$ -resultaten är något högre än de icke blankkorrigerade. R^2 -värdet blir ca 0,9744.

Då 968 blankkorrigerade NO_{23} -resultat med en halt upp till ca 10000 $\mu\text{g/l}$ analyserade på Gallery Plus jämförs med icke blankkorrigerade $\text{NO}_{23}\text{-N}$ -resultat analyserade på AA III visas en något bättre kurvanpassning med ett R^2 -värde på ca 0,9852. Värdet på linjens lutning är ca 1,036 vilket betyder att de blankkorrigerade Gallery-resultaten är något lägre än AA III-resultaten.

Slutsats

Metoden för analys av nitrit-nitratkväve i naturvatten på diskret analysator Gallery Plus vid Geokemiska analyslaboratoriet på Institutionen för vatten och miljö, SLU i Uppsala uppvisar troliga repeterbarheter och (inom-lab) reproducerbarheter för respektive haltområde. Vid jämförelse av laboratoriets erhållna RSD-värden med RSD-värden från en provningsjämförelse i metodstandard ISO 15923-1, visar resultaten lägre värden vid låga halter än standardmetodens värde vid en hög halt.

Mätosäkerheterna för analyterna är rimliga.

En jämförelse mellan blankkorrigerade resultat från Gallery Plus och icke blankkorrigerade resultat från AA III visar att de blankkorrigerade $\text{NO}_{23}\text{-N}$ resultaten är något högre vid resultat under 1000 $\mu\text{g/l}$. Då halten sträcker sig upp till 10000 $\mu\text{g/l}$ är resultaten från Gallery Plus något lägre än AA III-resultaten.

Den sammanlagda slutsatsen blir att ackreditering av metoden bör beviljas.

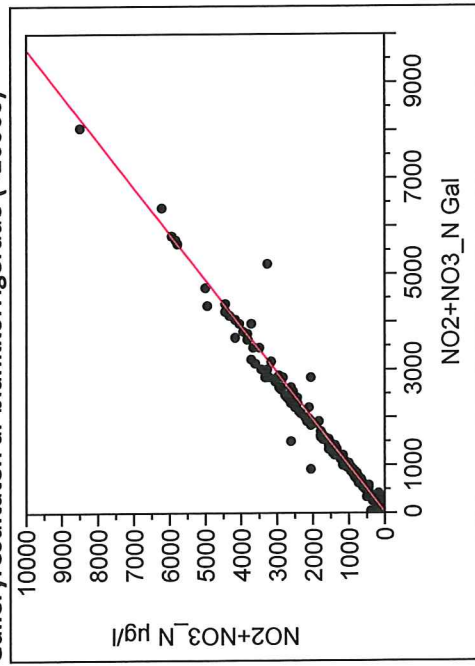


Geokemiska analyslaboratoriet
Institutionen för vatten och miljö
SLU Uppsala

Bilaga 7

Nitrit+Nitrat

Gallerresultaten är blankkorrigerade (<10000)



Linear Fit
 $\text{NO}_2+\text{NO}_3_N \text{ µg/l} = 8,0809604 + 1,0360465 * \text{NO}_2+\text{NO}_3_N \text{ Gal}$

Summary of Fit

RSquare 0,985181
 RSquare Adj 0,985166
 Root Mean Square Error 105,4673
 Mean of Response 443,0966
 Observations (or Sum Wgts) 968

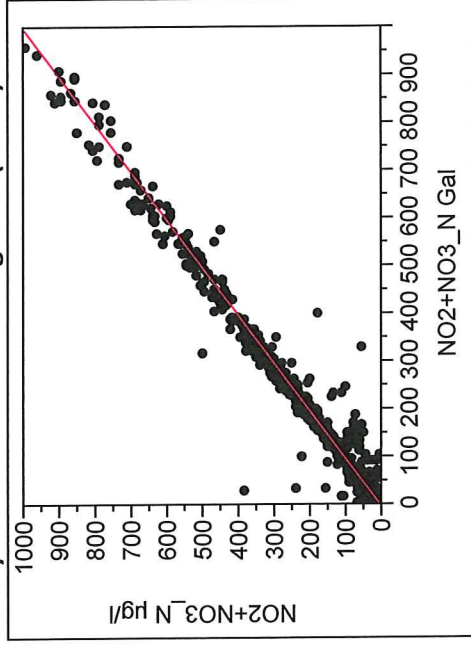
Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Model	1	714343222	714343222	64220,10	<,0001*
Error	966	10745164	11123,358		
C. Total	967	725088386			

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob > t
Intercept	8,0809604	3,799709	2,13	0,0337*
NO2+NO3_N Gal	1,0360465	0,004088	253,42	<,0001*

Gallerresultaten är blankkorrigerade (<1000)



Linear Fit
 $\text{NO}_2+\text{NO}_3_N \text{ µg/l} = 8,7891052 + 0,9992529 * \text{NO}_2+\text{NO}_3_N \text{ Gal}$

Summary of Fit

RSquare 0,974414
 RSquare Adj 0,974384
 Root Mean Square Error 31,361
 Mean of Response 187,6899
 Observations (or Sum Wgts) 858

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Model	1	32062434	32062434	32599,93	<,0001*
Error	856	841887	983,51245		
C. Total	857	32904320			

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob > t
Intercept	8,7891052	1,458784	6,02	<,0001*
NO2+NO3_N Gal	0,9992529	0,005534	180,55	<,0001*