



Vattenkemiska laboratoriet
Institutionen för vatten och miljö
SLU Uppsala

Byte av metod för mätning av grumligheten i sjöar och vattendrag

AbsDiff ersatt med turbiditet 2010

Karin Wallman



SAMMANFATTNING AV METODBYTET

Turbiditeten är ett mått på provets förmåga att sprida ljus. Turbiditeten visar på mängden partiklar i vattnet (provets grumlighet). Sedan 2010 analyseras turbiditet i samtliga vatten inom den nationella miljöövervakningen och i många regionala övervakningsprogram. Innan 2010 uppskattades grumligheten genom att beräkna differensen (AbsDiff) mellan absorbansen på ett ofiltrerat prov (AbsOF 420/5) och ett filtrerat prov (AbsF 420/5).

Turbiditet

Turbiditet mäts vid vattenkemiska laboratoriet, SLU, med en nefelometrisk metod och i enlighet med standarden ISO 7027. Fördelarna med turbiditet gentemot tidigare AbsDiff är att det är en direktmätande metod som tillåter omrörning av provet under analysen.

I den nefelometriska metoden sätts ljuskällan och fotodetektorn i 90 graders vinkel från varandra. Detektorn mäter intensiteten på det ljus som reflekterats från partiklarna i vattnet då provet belysts med ljus från en lysdiod ($\lambda=860$ nm). En 90 graders vinkel mellan ljuskällan och detektorn anses vara mest känslig för ljusets spridning oberoende av partiklarnas storlek (Fondriest). Metoden är vanligtvis anpassad för låg turbiditet (0-4 FNU) men olika instrument kan anpassas till högre turbiditet. Vattenkemiska laboratoriet analyserar prover inom mätområdet 0,2-250 FNU med turbidimeter Hach 2100N IS.

AbsDiff

AbsDiff är en beräknad siffra utifrån två analyser med var sin mätosäkerhet. AbsDiff tillåter inte heller omrörning under analysens gång med risk för att partiklarna hinner sedimentera vilket leder till att absorbans på ofiltrerat prov eventuellt underskattas. Före 2010 mättes absorbans på ofiltrerat och filtrerat prov manuellt genom att ett prov i taget hölls upp i kyvetterna som direkt lästes av i spektrofotometern. Vid det tillfället minimerades risken att partiklarna hann sedimentera i de ofiltrerade proverna. Men sedan 2010 har absorbans-instrumentet kopplats till en automatisk provväxlare dels för att effektivisera arbetet och dels för att kunna mäta vid olika kyvettlängder och våglängder. Vid beställning av absorbans på ofiltrerat prov efter 2010 har proverna analyserats manuellt genom att hålla upp provet direkt i kyvetten. Men de gånger då laboranten gjort bedömningen att provet kan köras med hjälp av den automatiska provväxlaren har några prover i taget hållits upp i rör.

Utvärdering vid metodbytet 2010

Innan turbiditetsmetoden togs i drift 2010 gjordes en validering av metoden och bl.a. analyserades prover på turbiditet parallellt med AbsDiff samt med turbiditet vid ett annat laboratorium (bilaga 1). Samtliga prover analyserades därefter parallellt på turbiditet och AbsDiff under ett halvår.

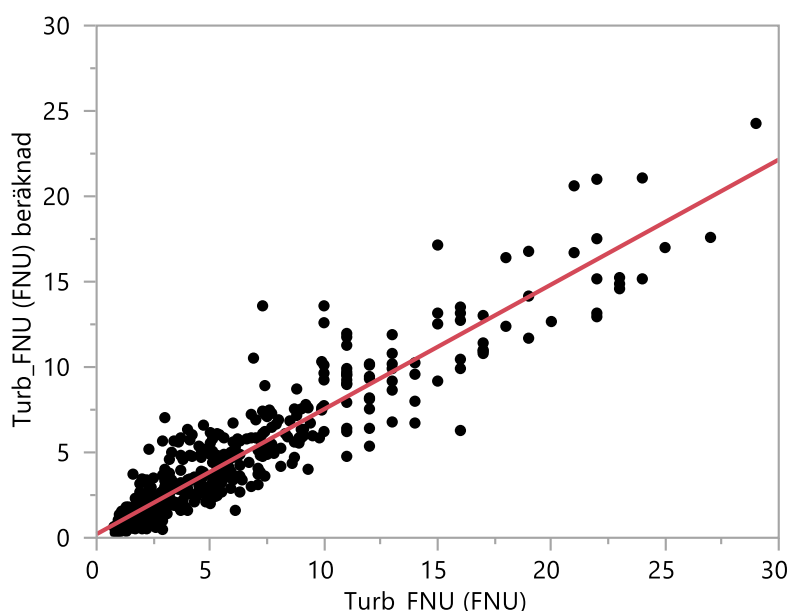
Senare utvärderingar

2015 gjordes en utvärdering där ett av syftena var att undersöka sambandet mellan turbiditet och AbsDiff för olika typer av vattendrag och sjöar inom miljöövervakningen i Sverige. Detta för att bättre kunna använda resultaten från de historiska AbsDiff resultaten.

Parallellanalyserna mellan turbiditet och AbsDiff visade på ett tydligt samband mellan logaritmerade värden av turbiditet och AbsDiff, men det var inte helt linjärt (Fölster 2015).

Spridningen var stor för låga värden, vilket beror på den stora mätosäkerheten vid låga värden. När låga värden uteslöts blev sambandet starkare ($r^2 = 0,82$). Det framtagna regressionssambandet antogs kunna användas för att räkna om AbsDiff till turbiditet (Fölster et.al. 2015).

Mälarens vattenvårdsförbund har sedan 2017 analyserat absorbans ofiltrerat av historiska skäl samtidigt som man även analyserat turbiditet. Den framtagna omräkningsekvationen från Fölster et.al. testades på Mälarens analysdata 2017-2020. Sambandet mellan beräknad turbiditet utifrån AbsDiff och uppmätt turbiditet var tydligt men de beräknade värdena blev lägre jämfört med de uppmätta turbiditetsresultaten då halterna var över 7 FNU (Figur 1). Detta indikerar att det är svårt att ta fram generella samband som gäller för alla sjöar och vattendrag då andra variabler såsom tex järnhalten, färg och partiklarnas egenskaper kan påverka resultaten.



Figur 1: Beräknad turbiditet utifrån AbsDiff i Mälaren 2017-2020 plottat mot uppmätt turbiditet. Röd linje=trendlinje $R^2=0,87$

Slutord

Laboratoriets ackreditering säger att "Laboratoriet ska informera uppdragsgivaren när den metod som uppdragsgivaren har efterfrågat betraktas som olämplig eller förlegad." Metoden ofiltrerad absorbans betraktar vi numera som en förlegad metod, parametern försvann från nationell och regional MÖ för c:a 10 år sedan efter övergången till turbiditet. Absorbansens mätosäkerhet är större än turbiditets i och med att den beräknas utifrån två olika analyser med varsin mätosäkerhet. Mätosäkerheten för AbsF 420/5 är 10% och mätosäkerheten för AbsOF 420/5 är minst lika stor. Turbiditets mätosäkerhet är endast 5% för halter >5FNU men här utför laboratoriet för närvarande tester då denna mätosäkerhet troligen är något underskattad.



Referenser

Fondriest Environmental, Inc. "Measuring Turbidity, TSS, and Water Clarity." Fundamentals of Environmental Measurements. 5 Sep. 2014. Web. <
<https://www.fondriest.com/environmental-measurements/measurements/measuring-water-quality/turbidity-sensors-meters-and-methods/>>.

Fölster J. och Rönnback, P., 2015. Turbiditet som mått på suspenderat material och totalfosfor. Institutionen för vatten och miljö, SLU Rapport 2015:2.



Nefelometrisk mätning av turbiditet

Länge har laboratoriet gjort absorptionsmätningar på både filtrerade och ofiltrerade prover för att uppskatta turbiditeten (vattnets innehåll av suspenderat material). Av flera skäl har detta befunnits icke önskvärt. Provväxlaren till den nya spektrofotometern kan inte röra om proverna, så sedimentationen skulle ha påverkat resultatet. Mätning på ofiltrerat prov var således en manuell, dyr analys. Grovt material kan också lätt täppa till flödeskyvetten.

Som ersättning valdes nefelometrisk mätning. Instrumentet är en Hach 2100N IS med en flödeskyvett. Ljuskällan är en 870 nm ljusdiod och mätning sker i 90° vinkel mot strålriktningen (i enlighet med ISO 7027). Provväxlaren är en Metrohm 815 med plats för 59 prover och en kolvypump för vätsketransporten. Även styrsystemet är från Metrohm. Dessutom finns två slangklämventiler som reglerar vätskeflödet genom kyvetten, vattnet färdas inte riktigt som önskat utan dessa.

Signalutvärdering

Önskemål om att mäta initialvärdet, innan partiklarna har hunnit börja sedimentera, har ingivits. Det har också påtalats att mätningen då kan drabbas av fel om enstaka större partikel passerar ljusstrålen just när mätningen sker. Därför görs 5 mätningar med 1 sekunds mellanrum och medelvärdet av dessa är det som sedan rapporteras.

Skillnader jämfört med (ofiltrerad – filtrerad) absorbans

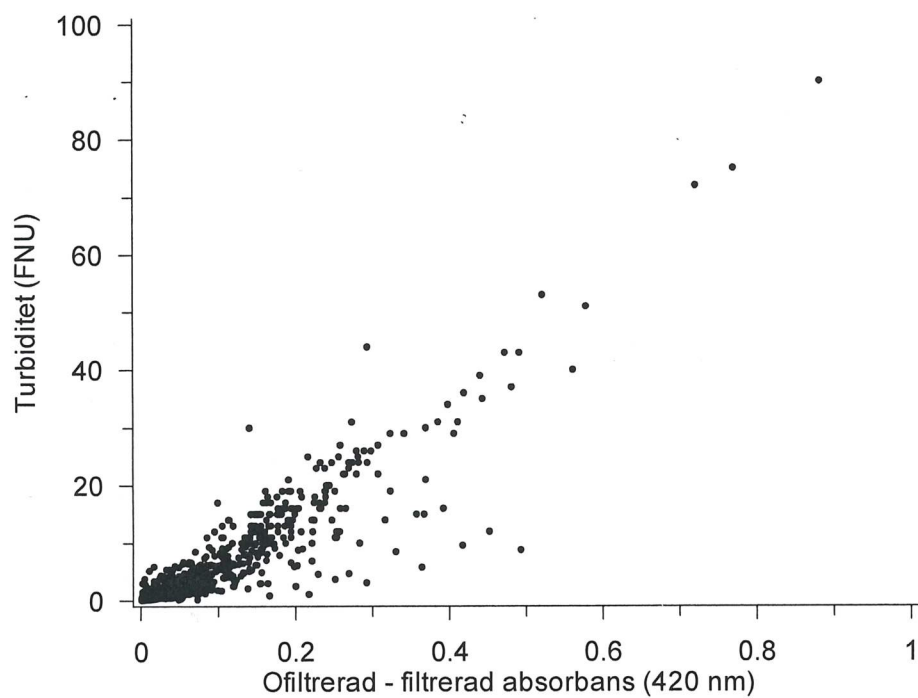
Varken (ofiltrerad–filtrerad) absorbans eller nefelometri är någon invändningsfri metod för turbiditetsmätningar. "Absorbansen" utgörs av den ljusmängd som antingen har absorberats eller reflekterats bort ur strålgången och beror alltså av partiklarnas opacitet (som är materialberoende) och diameter. Ljusspridningens intensitet är beroende av mätvinkeln samt partikelns diameter, form och brytningsindex.

Prover har mätts parallellt med ofiltrerad/filtrerad absorbans och nefelometri för att utröna hur sambandet ser ut (figur 1). Som kan anas i figuren så är turbiditeten någorlunda linjärt beroende av absorbansdifferensen. Korrelationen är för svag för att kunna användas direkt till att beräkna absorbansdifferensen, men om hänsyn tas till typen av vattendrag och vissa andra, kemiska variabler så fås betydligt starkare samband. Utvärderingen av detta är inte helt färdig i skrivande stund.

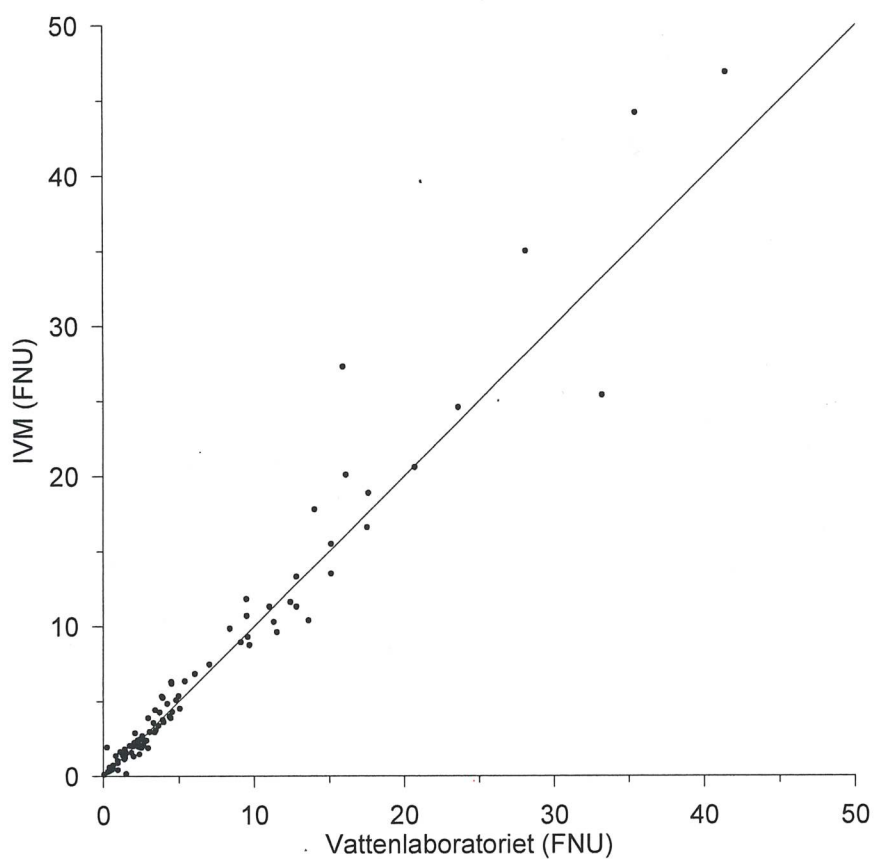
Parallellmätningar

96 st. ytvattenprover mättes först med den automatiserade utrustningen, därefter sändes de till Uppsala kommuns vattenlaboratorium, där de mättes på nytt. Detta laboratorium har samma instrumentmodell men ingen flödeskyvett, och signalen avläses när den anses vara stabil. Proverna hade stått i sina flaskor i flera månader, ytterligare signifikanta förändringar i turbiditeten under de få dagar ansågs osannolika.

Med tanke på de mättekniska skillnaderna och att proverna ibland är svåra att få homogena så stämde resultaten förvånansvärt väl överens (figur 2). En viss tendens till högre värden från vårt instrument kan ses, vilket torde härröra från att större partiklar inte hinner sedimentera innan mätning, till skillnad från hos det andra laboratoriet.

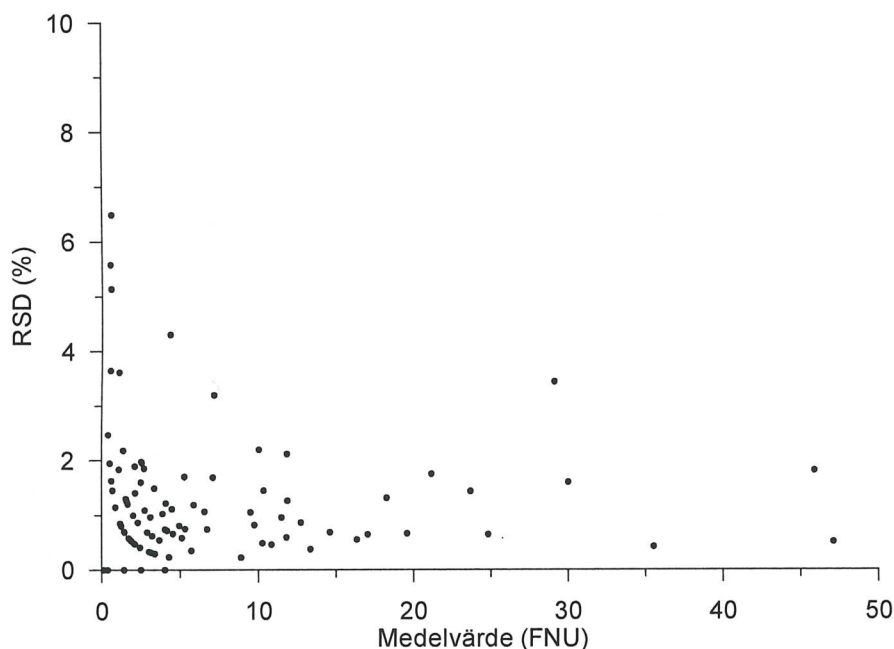


Figur 1. Turbiditetens beroende av absorbansdifferensen mellan ofiltrerat och filtrerat prov.



Figur 2. Data från parallellkörningar mellan IVM och Uppsala kommuns vattenlaboratorium. Den inlagda linjen motsvarar $y = x$.

Eftersom misstanken att större, kringvirvlande partikelaggregat kunde orsaka snabba förändringar i signalen hade framkastats så studerades variationen inom de 5 inledande mätningarna (figur 3). Variationen befanns dock vara obetydlig.



Figur 3. Variationen i relativ standardavvikelse med medelvärdet för de 5 första mätningarna (1 s intervall) efter att flödet genom kyvetten stoppats.

Kvalitetskontroll

Inget certifierat referensmaterial som liknar våra prover har hittats, vilket inte är så konstigt eftersom partiklar i ytvatten är instabila. I stället används syntetiska referenslösningar bestående av metalloxidpartiklar stabiliserade i en gel, turbiditeten hos dessa mäts i början av varje provsekvens.

Mätgränser och repeterbarhet

(Pågående arbete)

Inst. för vatten & miljö 2010-07-16

[Signature]