

Analys av nickel med ICP-MS

Kalciuminterferensens betydelse 1985-2007

Karin Wallman, Stefan Löfgren, Lars Sonesten och Christian Demandt

Institutionen för vatten och miljö, SLU
Box 7050
750 07 Uppsala
Tel. 018 - 67 31 10
<http://www.slu.se/vatten-miljo>

Innehållsförteckning

Sammanfattning	2
Bakgrund	3
Resultat	3
Slutsats	6

Bilagor

Bilaga 1. Exempel på tidsserier med omräknad nickel

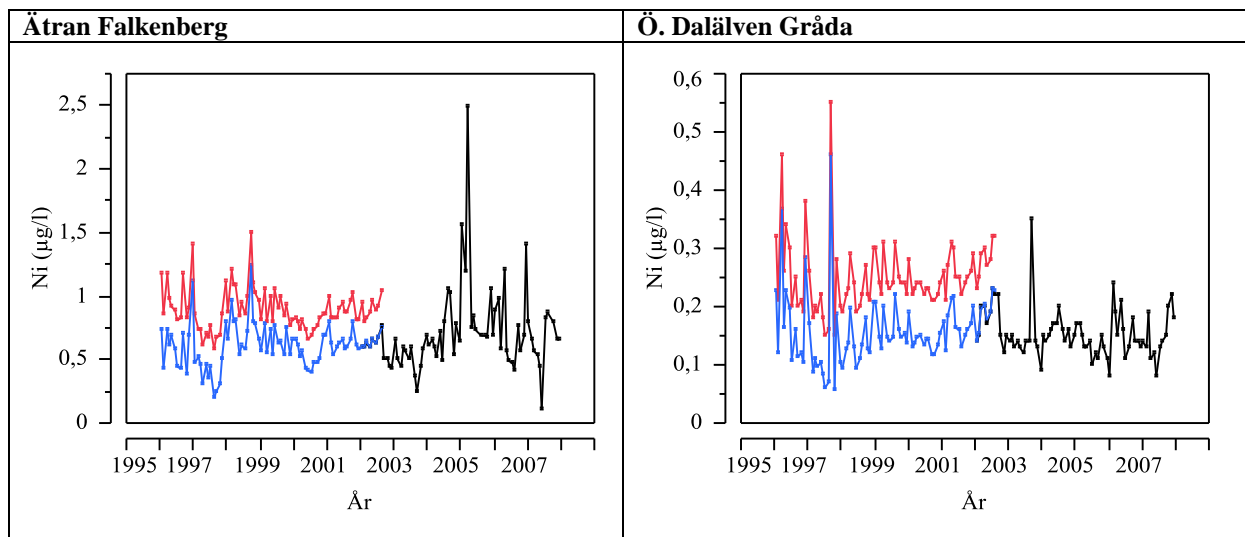
Bilaga 2. Tidsserier nickel i Kolbäcksån Trångfors och Virsbo

Sammanfattning

Vid en granskning av nickelhalter för perioden 1985-2007 upptäcktes ett nivåskifte i tidsserierna på flera stationer mellan 2001 och 2002. Skiftet visade sig bero på att prover innan 2002 inte korrigerades för kalciuminterferens, medan prover under åren 2002-2007 korrigerades. Syftet med denna rapport är att utreda om resultaten före 2002 i efterhand kan korrigeras för kalciuminterferensen.

Från 2002 finns ett antal prover (N=347) med resultat som både är kalciumkorrigerade och som inte är det. Skillnaden mellan dessa resultat korrelerar bra mot kalciumhalten i provet. Om den erhållna omräkningsformeln $Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = Ni_{ej\ Ca-korr} (\mu g/l) - 0,495 * Ca (mekv/l)$ används för att räkna om värdena innan 2002 så försvinner det tydliga nivåskiftet i tidsserierna (se exempel figur A). Det certifierade referensmaterialet som analyserades styrker dessutom att omräkningen är korrekt genom att de omräknade värdena av SLRS-4 stämmer överens med det certifierade värdet.

- Y
- — Ni ej Ca-korrigerade
 - — Ni Ca-korrigerade
 - — Ni omräknad från Ca



Figur A: Exempel på tidsserier med omräknade nickelhalter ($\mu g/l$).

På några stationer saknas kalciumresultat vilket gör att det inte är möjligt att räkna om nickelhalterna enligt ovanstående ekvation. För Kolbäcksån Västanfors, St Aspen, Åmanningen och Östersjön saknas omräkningsmöjligheter medan halterna för Kolbäcksån Trångfors och Kolbäcksån Virsbo istället kan räknas om med ekvationerna:

Omräkningsekvation Kolbäcksån Trångfors:

$$Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = -0,13 + 1,00 * Ni_{ej\ Ca-korr} (\mu g/l)$$

Omräkningsekvation Kolbäcksån Virsbo:

$$Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = -0,11 + 1,00 * Ni_{ej\ Ca-korr} (\mu g/l)$$

Bakgrund

Inför arbetet med att ta fram bakgrundshalter av metaller i svenska inlandsvatten granskades alla tidsserier av metaller som analyserats sedan 1985 på det vattenkemiska laboratoriet vid institutionen för vatten och miljö SLU Uppsala. Vid granskning av nickel upptäcktes då ett nivåskifte i tidsserierna på flera stationer mellan 2001 och 2002.

Anledningen till nivåskiftet i tidsserierna har visat sig vara att prover innan 2002 inte korrigerades för kalciuminterferens medan prover därefter korrigerades för interferensen. Korrigeringen utförs direkt vid uträkning i ICP-MS instrumentet.

Syftet med denna rapport är att utreda om resultaten före 2002 i efterhand kan korrigeras för kalciuminterferensen.

Resultat

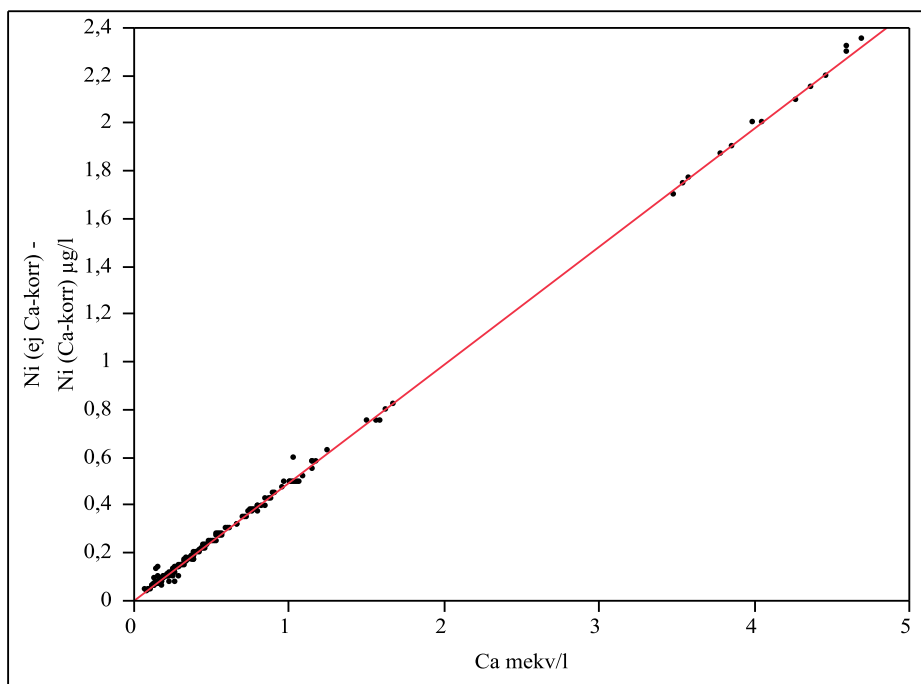
Laboratoriet upptäckte under hösten 2002 att nickelresultaten behöver korrigeras för kalciuminterferens. De prover som redan analyserats under 2002 räknades om med hjälp av analysinstrumentets mjukvara och för dessa prover finns därmed nickelvärden som både är Ca-korrigerade och inte Ca-korrigerade. Skillnaden i nickelhalterna för dessa prover korrelerar bra mot kalciumhalten i provet (figur 1).

Regressionslinjen är:

$$Ni_{ej\ Ca-korr} (\mu g/l) - Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = 0 + 0,495 * Ca (mekv/l)$$

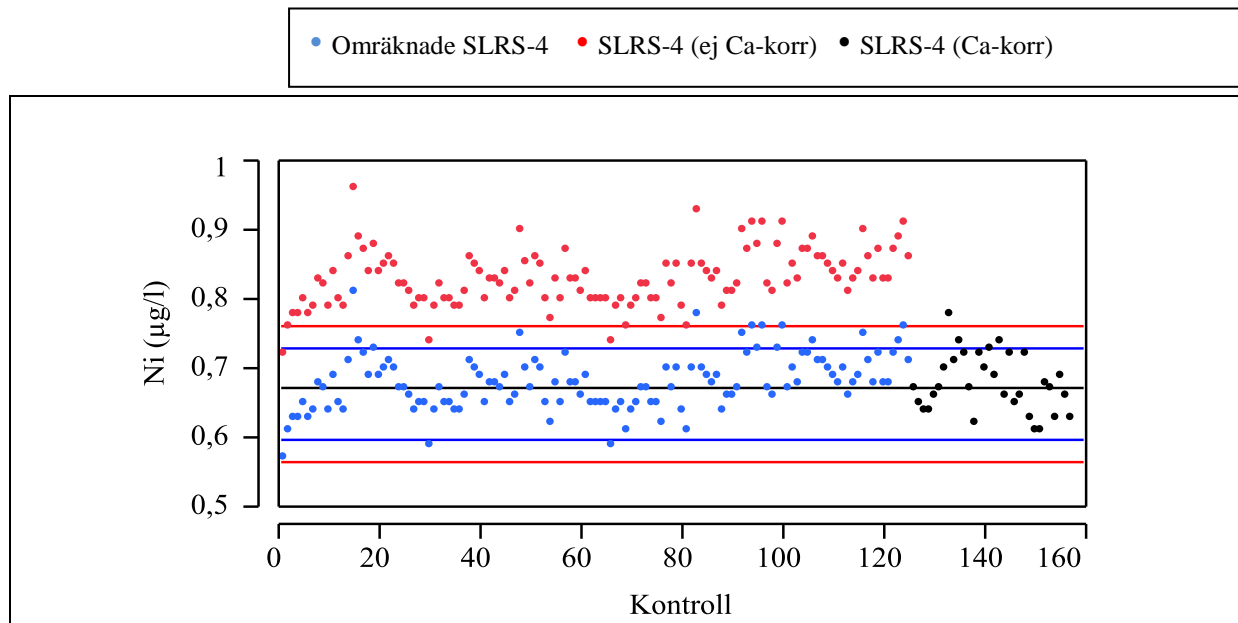
Omräkningsekvationen blir således:

$$Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = Ni_{ej\ Ca-korr} (\mu g/l) - 0,495 * Ca (mekv/l)$$



Figur 1: Skillnaden mellan icke Ca-korrigerad och Ca-korrigerad nickelhalt ($\mu g/l$) plottad mot kalciumkoncentrationen (mekv/l). $R^2=99.9\%$ $N=347$ (8 stycken outliers har strukits)

Det certifierade referensmaterialet SLRS-4 som analyserades före hösten 2002 gav ett högre nickelresultat (medianvärde 0,83 µg/l) än det certifierade värdet (0,67 µg/l). Om värdena före 2002 räknas om med ovanstående omräkningsekvation stämmer värdena bra överens med det certifierade värdet (medianvärde 0,67 µg/l) (figur 2).



Figur 2: SLRS-4 nickelhalter (µg/l) fr.o.m. 2001-01-08 t.o.m. 2003-03-10, erhållna resultat samt omräknade resultat utifrån ekvationen $Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = Ni_{ej\ Ca-korr} (\mu g/l) - 0.495 * Ca (mekv/l)$. X-axeln visar den tidsföljd som kontrollerna har analyserats. Blåa linjer symboliserar kontrollprovets varningsgräns, de röda linjerna kontrollprovets aktionsgräns och svarta linjen det certifierade värdet.

Om värdena före 2002 räknas om med den erhållna omräkningsekvationen så försvinner det tydliga nivåskiftet som syntes på flera stationer i tidsserierna (bilaga 1). Ett fåtal provresultat blir dock ologiska då nickelkoncentration blir negativ efter omräkningen (tabell 2). I de flesta fallen är skillnaden från noll marginell. För de prover där nickelhalten är tydligt negativ så kan det oftast förklaras med att nickelresultaten troligtvis var för låga alternativt att kalciumresultaten var för höga.

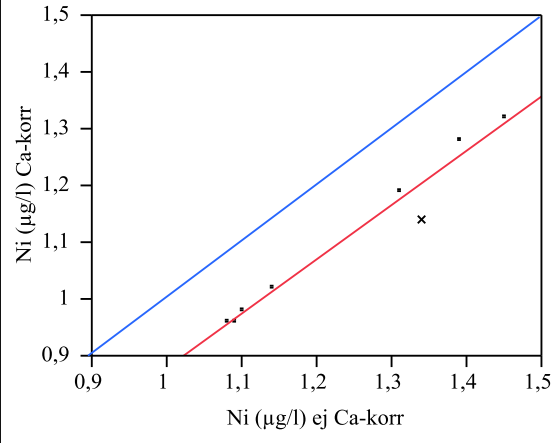
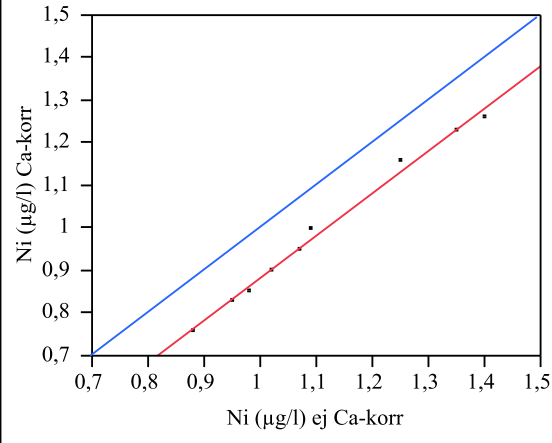
Tabell 2: Nickelvärden som blir negativa vid omräkning.

Station	Datum	Ni ($\mu\text{g/l}$) omräknad	Kommentar
Havgårdssjön	2000-10-17	-0,03	Ni lägre än vanligt
Vikasjön	1997-10-29	-0,03	
Ammerån Skyttmon	1997-01-21	-0,03	
Ammerån Skyttmon	1997-02-17	-0,49	Ca betydligt högre än vanligt
Ammerån Skyttmon	1997-04-15	-0,05	
Ammerån Skyttmon	1997-05-15	0,00	
Ammerån Skyttmon	1997-08-15	-0,01	
Ammerån Skyttmon	1999-01-15	0,00	
Kävlingeån Högsmölla	1997-04-16	-0,19	
Kävlingeån Högsmölla	1997-05-12	-0,18	
Laxtjärnsbäcken	1997-01-15	-0,01	
Laxtjärnsbäcken	1997-04-14	-0,02	
Laxtjärnsbäcken	1997-11-02	0,00	
Laxtjärnsbäcken	1998-02-12	-0,03	
Laxtjärnsbäcken	2000-02-14	-0,02	
Ljusnan Funäsdalen	1997-03-17	-0,13	
Ljusnan Funäsdalen	1999-03-16	0,00	
Muddusälven	1996-06-02	0,00	
Muddusälven	1996-06-16	-0,01	
Muddusälven	1997-01-13	-0,03	
Muddusälven	2000-02-14	-0,01	
Råån Helsingborg	1996-11-21	-0,03	
Råån Helsingborg	1997-01-15	-0,36	Ni lägre än vanligt
Råån Helsingborg	1997-05-15	-0,28	Ni lägre än vanligt
Råån Helsingborg	1997-06-12	-0,06	
Svedån Sved	1997-09-15	-0,01	Ni lägre än vanligt
Vindelälven Maltbrännan	2001-10-15	-0,04	Ni lägre än vanligt
Övre Lansjärv	1997-03-15	-0,04	Ni lägre än vanligt

På några av stationerna där bestämningar av nickel görs saknas kalciumresultat (tabell 3). Dessa stationer kan därmed inte räknas om på ovanstående sätt. För Kolbäcksån Trångfors och Kolbäcksån Virsbo finns dock nickelresultat från 2002 som både är kalciumkorrigerade och inte (figur 3 och 4). Resultaten uppvisar ett bra samband och den omräkningsfaktor som fås kan användas för att uppskatta nickelresultaten före 2002 på de båda stationerna. Tidsserierna för Kolbäcksån Trångfors och Virsbo redovisas i bilaga 2.

Tabell 3: Stationer där nickel inte kan räknas om utifrån kalciumresultaten p.g.a. att kalcium inte mäts.

Station	X_RAK	Y_RAK	Projekt
St Aspen	665078	150205	Kolbäcksjöar
Åmänningen	664485	150918	Kolbäcksjöar
Östersjön	662002	152205	Kolbäcksjöar
Kolbäcksån Trångfors	661219	152253	Kolbäcksån vattendrag
Kolbäcksån Virsbo	663866	151347	Kolbäcksån vattendrag
Kolbäcksån Västanfors	665193	150004	Kolbäcksån vattendrag

Kolbäcksån Trångfors	Kolbäcksån Virsbo
	
<p>Figur 3: Kalciumkorrigerade nickelhalter (µg/l) plottade mot icke kalciumkorrigerade. Blå linje symboliserar 1:1 förhållandet och röd linje trendlinjen: $Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = -0,07 + 0,95 * Ni_{ej Ca-korr} (\mu g/l)$ $R^2=0,964$ Utan avvikande resultat (x) är trendlinjen: $Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = -0,13 + 1,00 * Ni_{ej Ca-korr} (\mu g/l)$ $R^2=0,998$</p>	<p>Figur 4: Kalciumkorrigerade nickelhalter (µg/l) plottade mot icke kalciumkorrigerade. Blå linje symboliserar 1:1 förhållandet och röd linje trendlinjen: $Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = -0,11 + 1,00 * Ni_{ej Ca-korr} (\mu g/l)$ $R^2=0,992$</p>

Slutsats

Nickelvärden före 2002 kan räknas om med formeln:

$$Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = Ni_{ej Ca-korr} (\mu g/l) - 0,495 * Ca (mekv/l)$$

Efter en omräkning av värdena så försvinner det tydliga nivåskiftet i tidsserierna som orsakades av att värdena innan 2002 inte hade kalciuminterferenskorrigerats. Det certifierade referensmaterialet som analyserades styrker dessutom att omräkningen är korrekt genom att de omräknade värdena av SLRS-4 stämmer överens med det certifierade värdet.

På några stationer saknas kalciumresultat, vilket gör att det inte är möjligt att räkna om nickelhalterna enligt ovanstående ekvation. För Kolbäcksån Västanfors, St Aspen, Åmänningen och Östersjön saknas omräkningsekvationer, medan nickelhalten för Kolbäcksån Trångfors och Kolbäcksån Virsbo istället kan räknas om med ekvationerna:

Omräkningsformel Kolbäcksån Trångfors:

$$Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = -0,13 + 1,00 * Ni_{ej Ca-korr} (\mu g/l)$$

Omräkningsformel Kolbäcksån Virsbo:

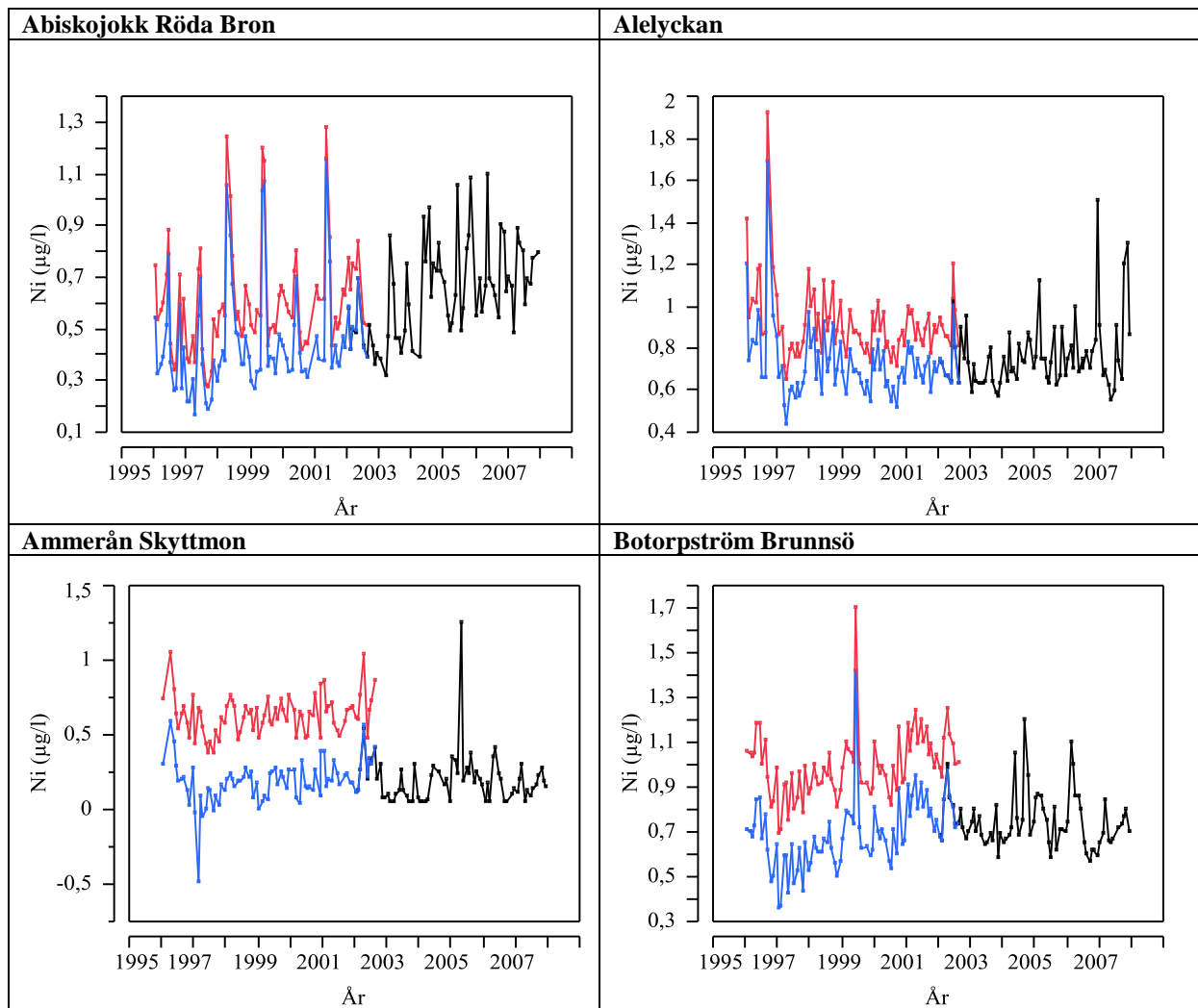
$$Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = -0,11 + 1,00 * Ni_{ej Ca-korr} (\mu g/l)$$

Bilaga 1 – Exempel på tidsserier med omräknad nickel

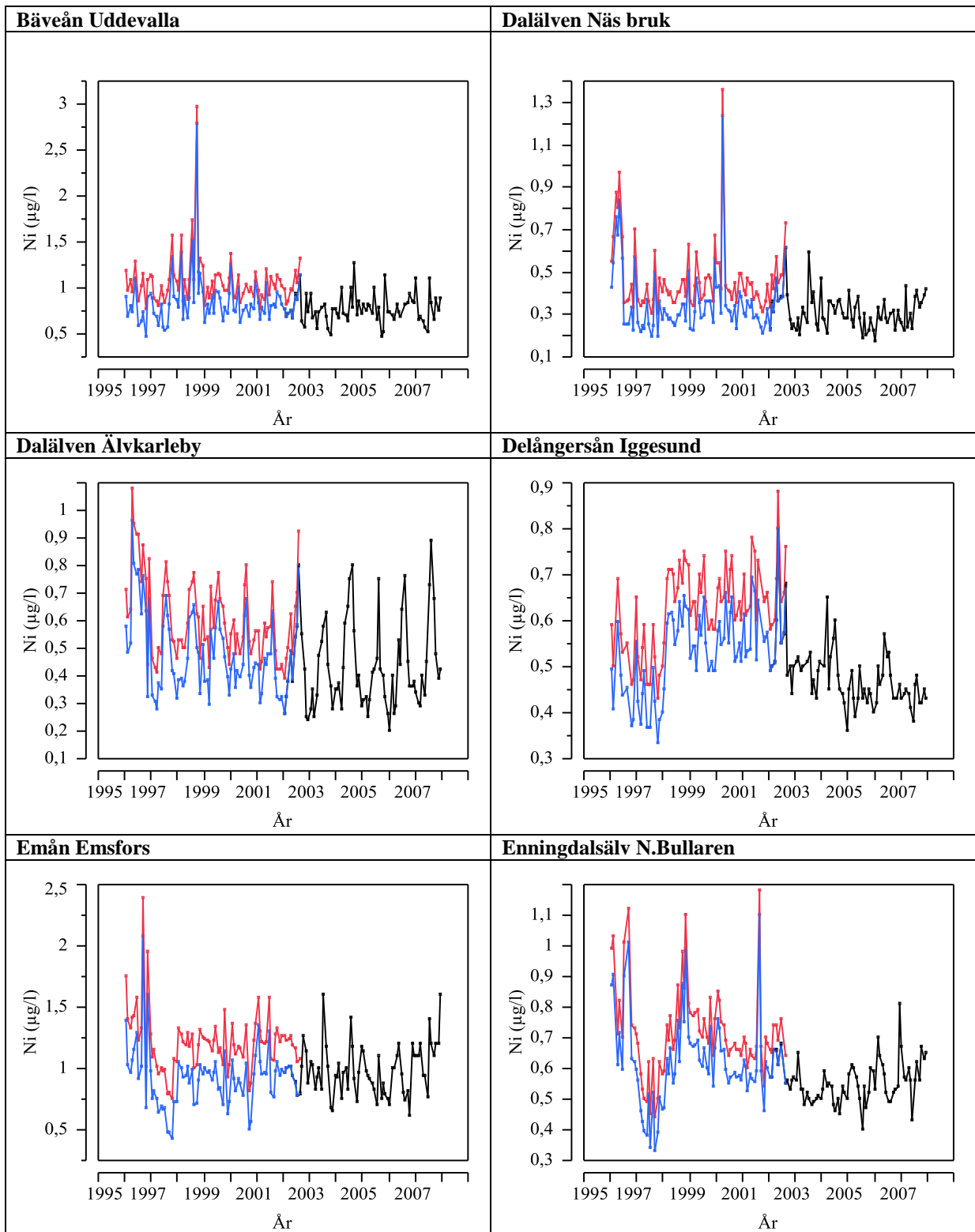
Omräkningsekvation:

$$Ni_{Ca-korr} (\mu\text{g/l}) = Ni_{ej\ Ca-korr} (\mu\text{g/l}) - 0,495 * Ca (\text{mekv/l})$$

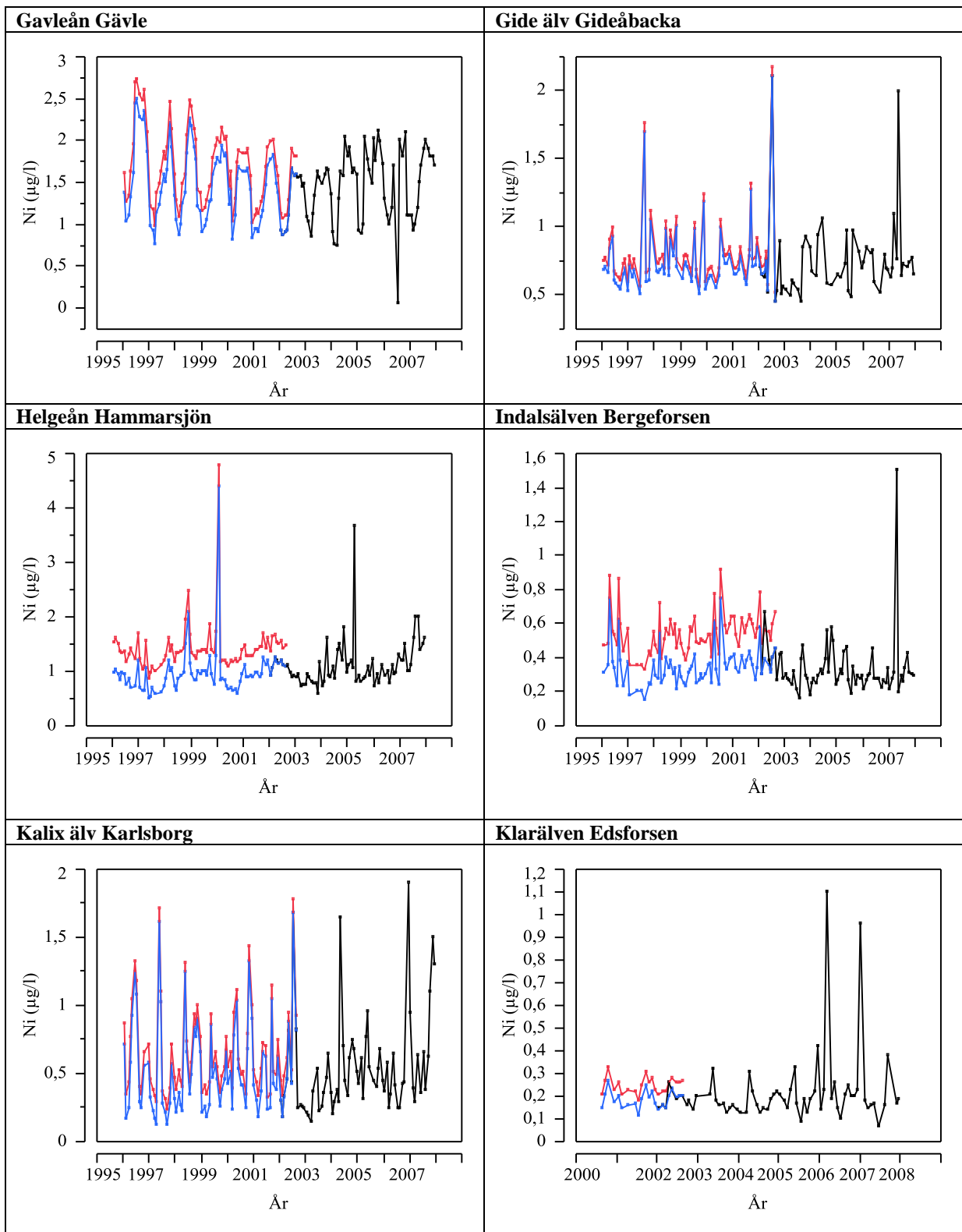
- Y
- — Ni ej Ca-korrigerade
 - — Ni Ca-korrigerade
 - — Ni omräknad från Ca



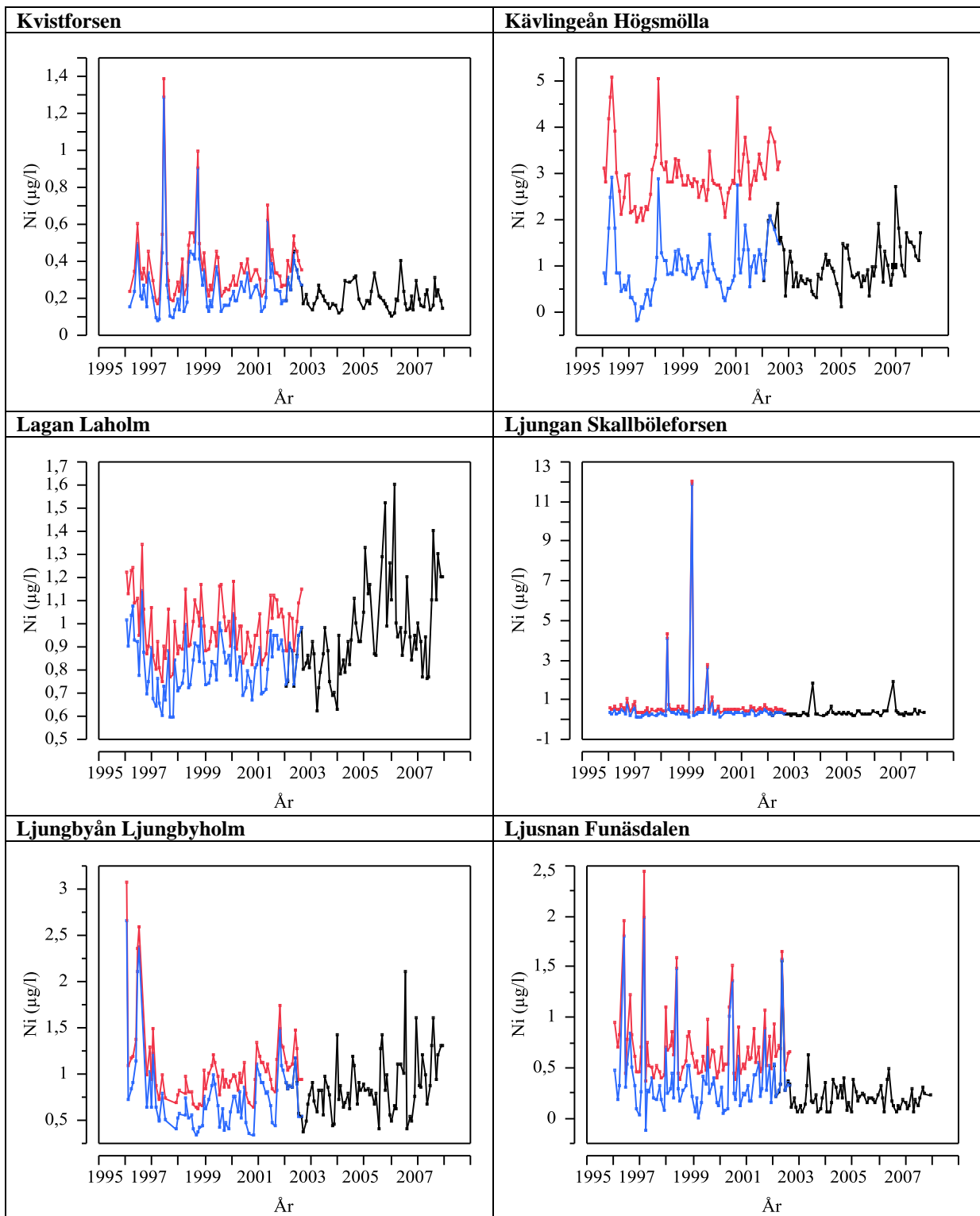
- Y
- — Ni ej Ca-korrigerade
 - — Ni Ca-korrigerade
 - — Ni omräknad från Ca



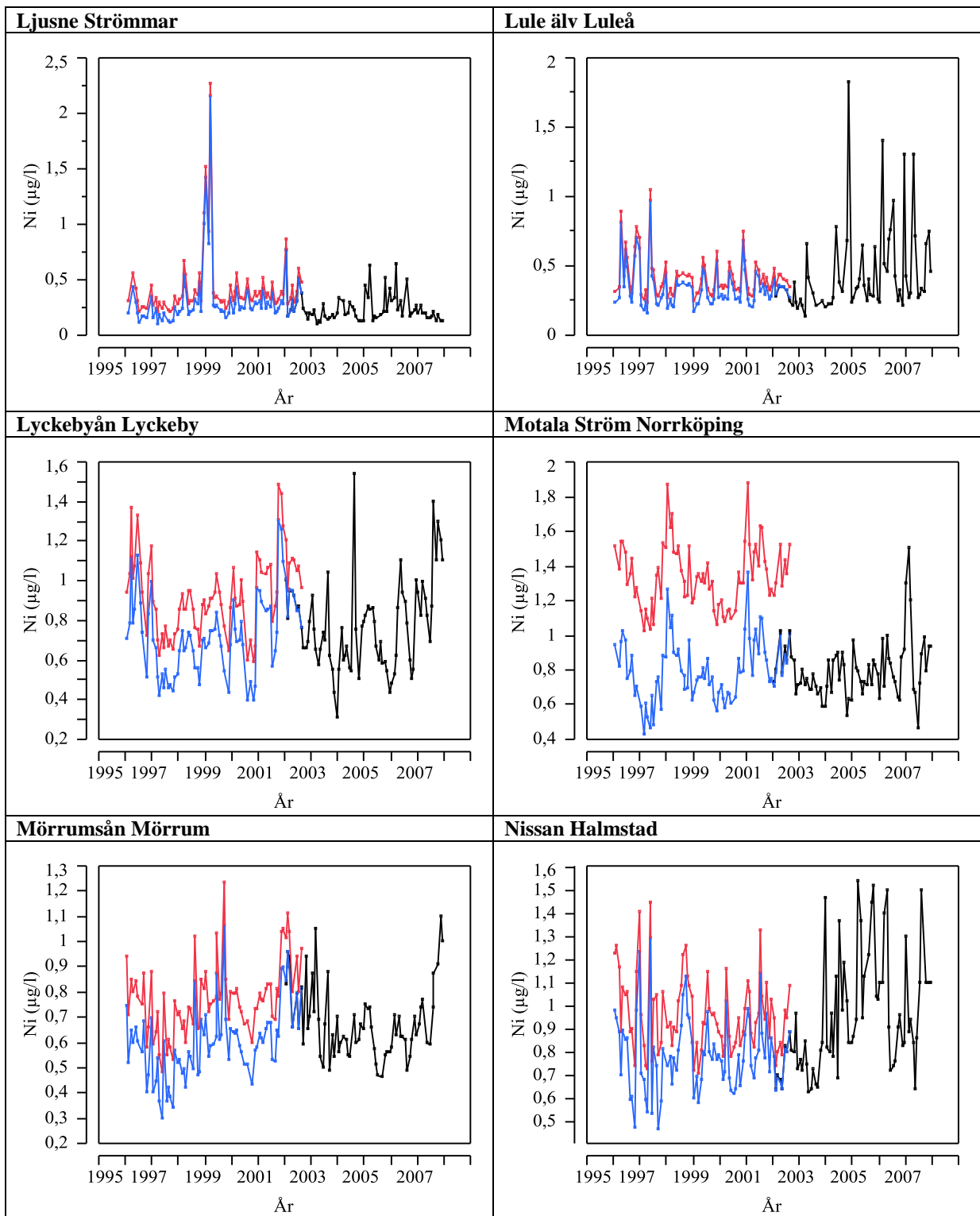
- Y ● — Ni ej Ca-korrigerade
- — Ni Ca-korrigerade
- — Ni omräknad från Ca



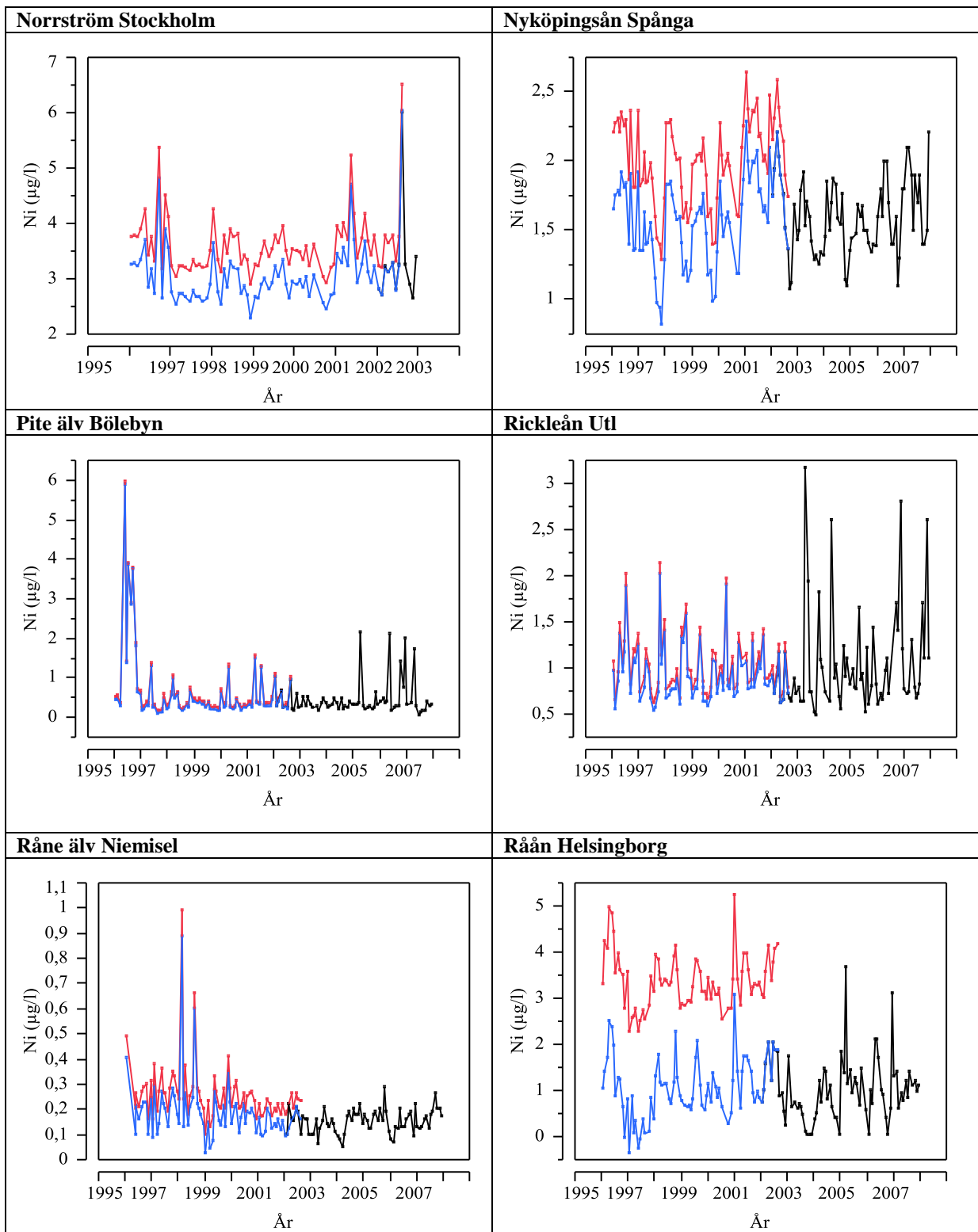
- Y
- — Ni ej Ca-korrigerade
 - — Ni Ca-korrigerade
 - — Ni omräknad från Ca



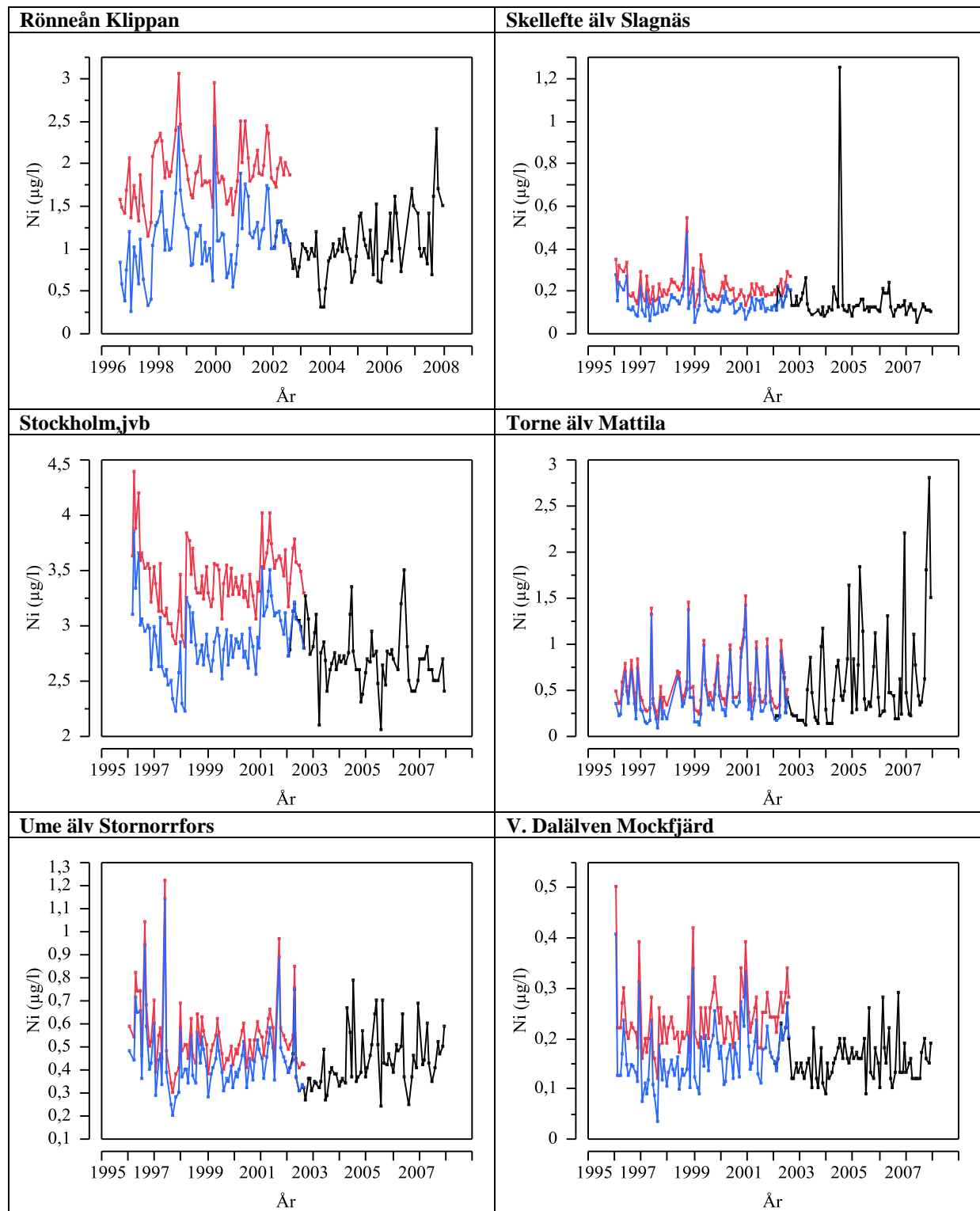
- Y
- — Ni ej Ca-korrigerade
 - — Ni Ca-korrigerade
 - — Ni omräknad från Ca



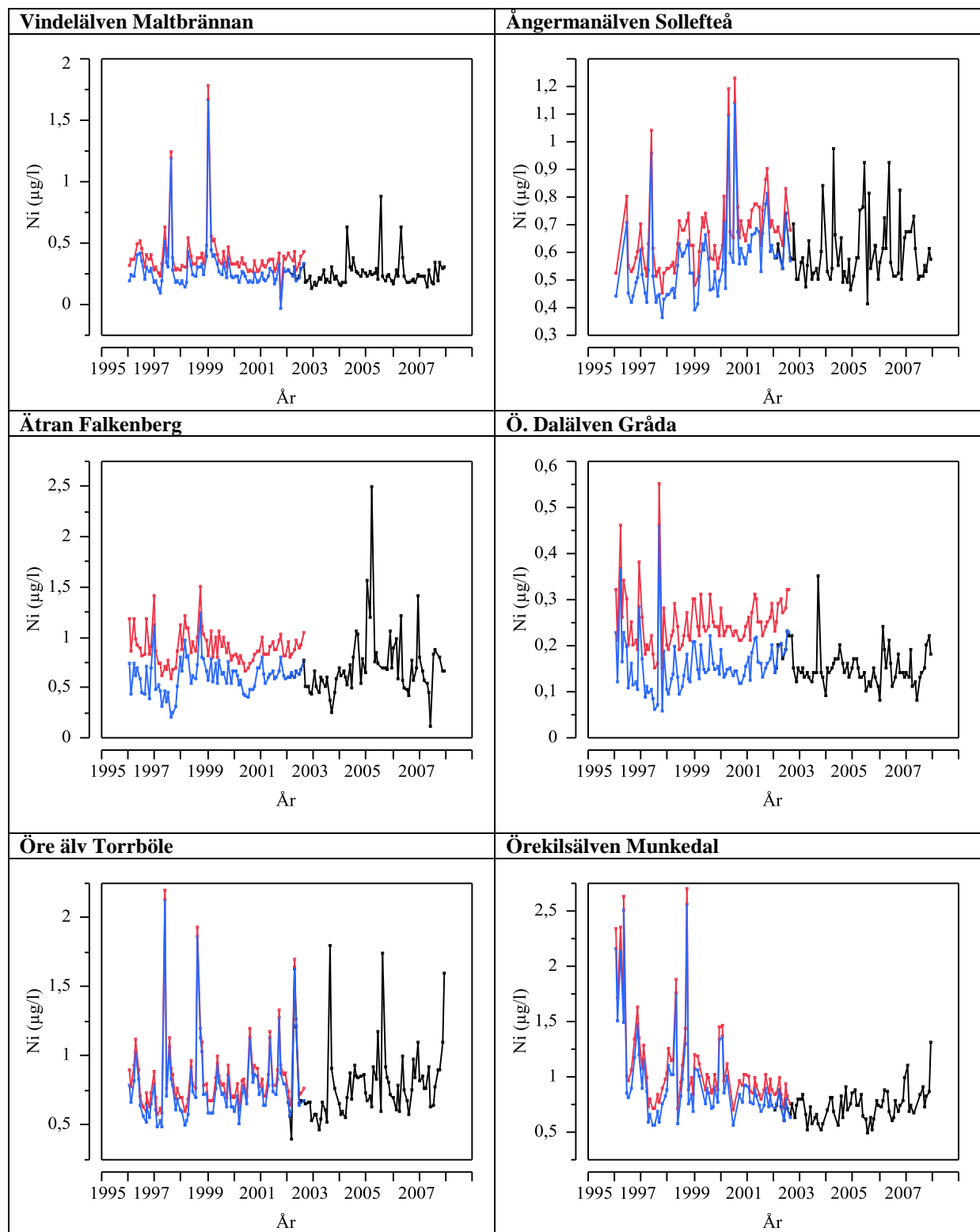
- Y
- — Ni ej Ca-korrigerade
 - — Ni Ca-korrigerade
 - — Ni omräknad från Ca



- Y • — Ni ej Ca-korrigerade
- — Ni Ca-korrigerade
- — Ni omräknad från Ca



- Y • — Ni ej Ca-korrigerade
- — Ni Ca-korrigerade
- — Ni omräknad från Ca



Bilaga 2 – Tidsserier nickel i Kolbäcksån Trångfors och Kolbäcksån Virsbo

Omräkningsekvation Kolbäcksån Trångfors:

$$Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = -0,13 + 1,00 * Ni_{ej Ca-korr} (\mu g/l)$$

Omräkningsekvation Kolbäcksån Virsbo:

$$Ni_{Ca-korr} (\mu g/l) = -0,11 + 1,00 * Ni_{ej Ca-korr} (\mu g/l)$$

- Y
- — Ni ej Ca-korrigerade
 - — Ni Ca-korrigerade
 - — Ni omräknad från Ca

