



Sveriges lantbruksuniversitet  
Swedish University of Agricultural Sciences

Institutionen för vatten och miljö

# **Sammanfattning av problemen med kiselanalysen vid vattenkemiska laboratoriet under perioden 2005-2010**

Karin Wallman, Christian Demandt

**SLU, Vatten och miljö: Rapport 2021:17**

Referera gärna till rapporten på följande sätt:

Wallman, K. Demandt, C (2021) Sammanfattning av problemen med kiselanalysen vid vattenkemiska laboratoriet under perioden 2005-2010. Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö; Rapport 2021:17

Tryck: endast digital utgåva

Tryckår: 2021

Kontakt

Karin.Wallman@slu.se

<http://www.slu.se/vatten-miljo>

# Innehåll

|     |  |   |
|-----|--|---|
| 1   | Inledning .....  | 1 |
| 2   | Resultat och diskussion.....                                       | 2 |
| 2.1 | Validering av AAIII inför instrumentbytet 2006/2007 .....          | 2 |
| 2.2 | Tidserier .....  | 2 |
| 2.3 | Problem med kiselanalysen av höga halter nov-08 tom april-10 ..... | 4 |
| 3   | Sammanfattning .....   | 5 |
|     | Referenser .....   | 6 |

# 1 Inledning

SLUs vattenkemiska laboratorium vid Institutionen för vatten och miljö har sedan 1965 analyserat kisel i sjöar och vattendrag. Sedan dess har instrument bytts vid ett antal tillfällen, se tabell 1.

Vid byte av instrument för analys av kisel 2006/2007 upptäcktes ett nivåskifte i tidserien vilket resulterade i en mer djupgående undersökning av instrumentbytet från TrAAcs till AA3 (Wallman 2010). Det kunde då konstateras att instrumentbytet hade genomförts något år för sent så att kvalitén blivit lidande.

Laboratoriet mäter kontinuerligt kvalitén i sina analyser och tillämpar verktyg (Right first time beräkning, RFT) för att upptäcka smygande försämringar på sina instrument. RFT visar procentuellt hur många resultat där originalvärdet är det värde som rapporterats. Detta värde har då granskats och ansetts rimligt, ibland har omanalys av provet gjorts som bekräftat originalvärdet. Laboratoriet har satt upp kriterier för vilka RFT-värden som visar att instrumentet levererar med god kvalitet (RFT>97,5%) samt gränser för när vi behöver hålla ett vakande öga på kvalitén (RFT 95-97,5%) och då vi behöver göra åtgärder (RFT<95%). För kiselanalysen visade RFT 2005 att instrumentet började analysera sämre och sämre, dock fortfarande med resultat inom ramen för ackrediteringen. RFT var 95,3% 2005 jämfört med 99,0% 2004. Detta påbörjade processen att byta ut instrumentet. I efterhand kan det konstateras att beslutet för instrumentbytet togs några år för sent då RFT 2006 endast låg på 92%.

Syftet med denna rapport är att sammanställa resultaten från den djupgående undersökningen och göra en bedömning i hur pålitliga analysvärdena innan, under och efter instrumentbytet kan anses vara.

Tabell 1. Förändringar i analysförfarandet vid bestämning av kisel.

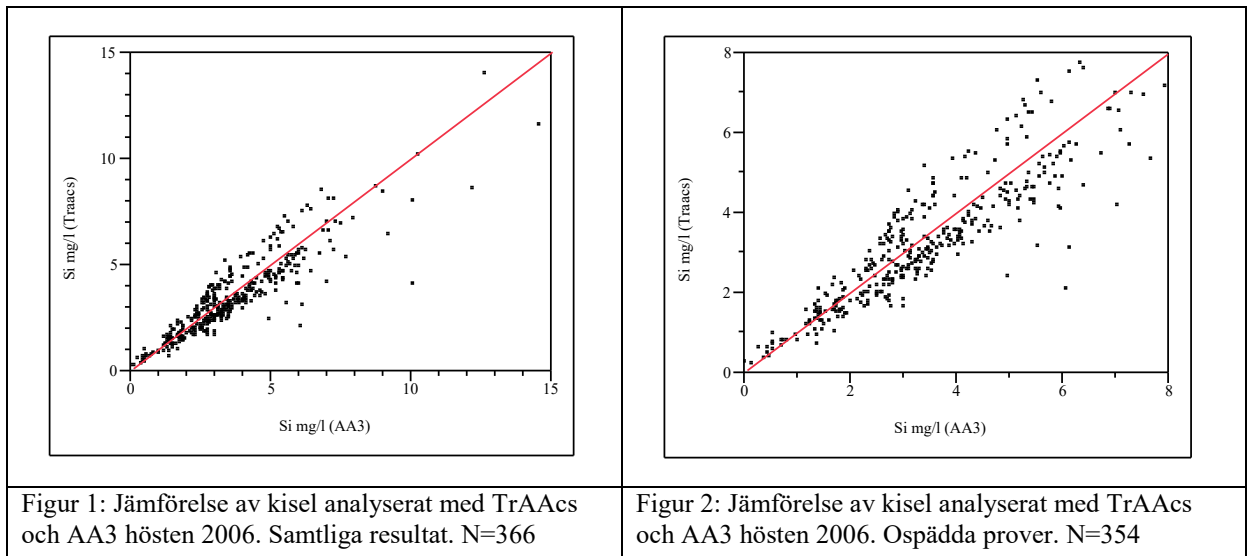
| Tidpunkt | Händelse   |
|----------|--|
| 1965     | Metoden togs i bruk                                      |
| 1971     | Nytt instrument: Technicon Autoanalyser I                |
| 1987     | Nytt instrument: Technicon Autoanalyser II               |
| 1995     | Nytt instrument: Traacs 800                              |
| 1997     | Konservering med svavelsyra istället för med kvicksilver |
| 2007     | Nytt instrument: Technicon Autoanalyser III              |

## 2 Resultat och diskussion

### 2.1 Validering av AAIII inför instrumentbytet 2006/2007

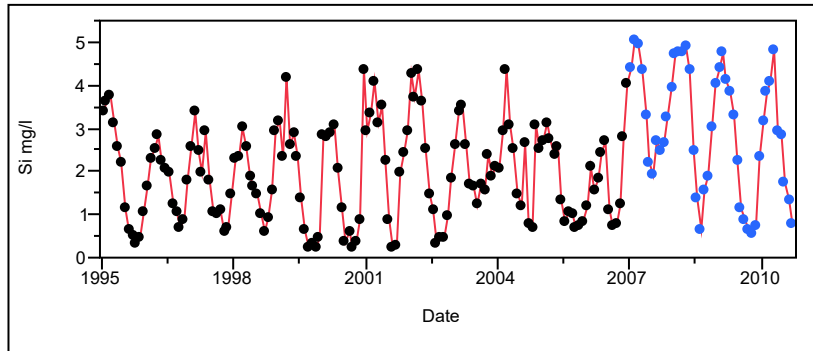
Inför instrumentbytet 2007 analyserades ett stort antal prov parallellt på det nya (AA3) och det gamla instrumentet (TrAAcs) (figur 1 och 2). Proven kom från ett stort antal olika projekt för att kunna garantera att alla möjliga olika matriser som analyseras på laboratoriet var representerade. Spridningen i resultaten var stor men testet visade inte på någon systematisk skillnad mellan instrumenten. TrAAcs instrumentet hade dock använts i över 12 år och flera delar var utslitna vilket var den troliga orsaken till den stora spridningen i jämförelsen.

Se valideringsrapporten (Demandt, Christian) för ytterligare information.



### 2.2 Tidserier

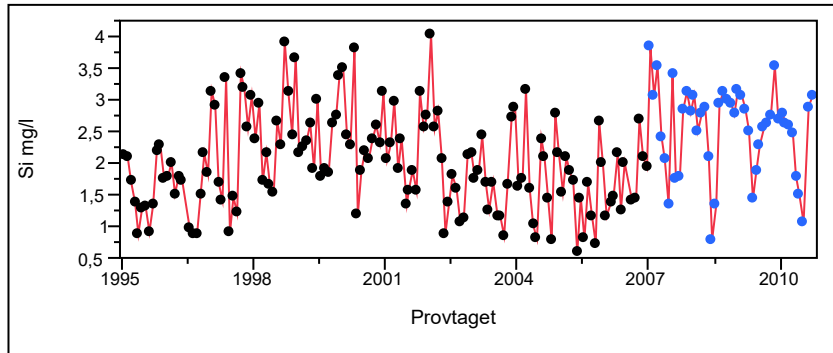
Efter att AA3 använts ett tag uppmärksammades i tidserierna att det skett ett nivåskifte i kiselhalterna vid byte av instrument (se exempel figur 3). Vid kontroll av tidserierna ser man i flera tidserier att säsongsvariationerna syns tydligare med AA3 än med TrAAcs, särskilt i jämförelse med de sista åren som TrAAcs kördes (se figur 3). Internkontrollerna som analyserades såväl med TrAAcs och AA3 visade inte att det var problem med analysen. Det var däremot alla omkörningar som utfördes på analyserna som visade att TrAAcs instrumentet var förbrukat och borde ha bytts ut redan några år tidigare.



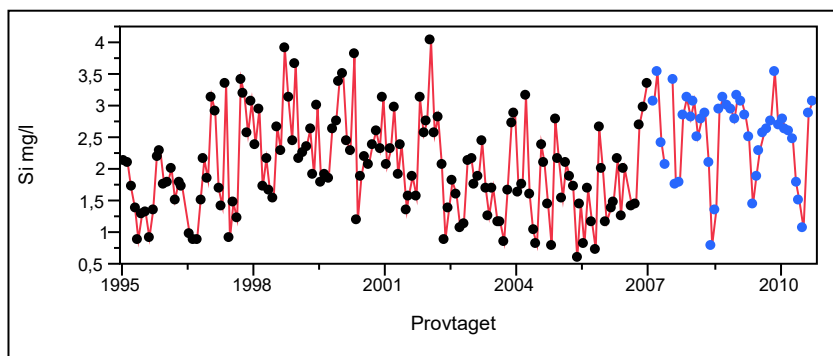
Figur 3: Tidserie Alsterån Getebro 1995-2010. Svarta punkter är analyserade med TrAacs 1995-2006. Blåa punkter är analyserade med AA3 2007-2010.

Under 2006 och 2007 upptäcktes vid laboratoriets granskning av data att många analysvärden var höga jämfört med tidigare resultat från samma station, därför oanalyserades ett stort antal prover. Under 2006 då TrAACs användes var spridningen mellan resultatet från omkörningen och originalkörningen på de undersökta proven stor. Av 200 misstänkt felaktiga resultat där provet oanalyserades byttes i tre av fyra fall originalvärdet ut till omkörningens värde, vilket i de flesta fallen var lägre. Right first time värdet 2006 var så lågt som 92%. Under 2007 då AA3 användes var spridningen mellan omkörning och original på de undersökta proven betydligt mindre än 2006. Av 300 misstänkt felaktiga resultat där provet oanalyserades byttes i ett av tre fall originalvärdet ut till omkörningens värde. I övrigt var överensstämmelsen mellan originalvärde och omkört värde bra 2007 på ospädda prover dvs. upp till 7 mg/l. Spridningen mellan omkört och originalvärde ökade markant på spädda prover. Right first time värdet för 2007 var inte heller godkänt, 94,7%.

Vid granskning av tidserier på de stationer där originalvärdet byttes ut till omkörningens värde så ser det ut som om att hoppet med höga värden kom redan innan bytet av instrument (jämför figur 4 och 5 de sista tre svarta punkterna).



Figur 4: Bäveån med omanalyserade värden. Svarta punkter är analyserade med TrAAcs 1995-2006. Blåa punkter är analyserade med AA3 2007-2010.



Figur 5: Bäveån med originalvärden. Svarta punkter är analyserade med TrAAcs 1995-2006. Blåa punkter är analyserade med AA3 2007-2010.

## 2.3 Problem med kiselanalysen av höga halter nov-08 tom april-10

Vid arbetet med att utreda nivåskiftet i kiselanalysen anordnades en provningsjämförelse tillsammans med två andra ackrediterade laboratorier. Provningsjämförelsen visade på god överensstämmelse mellan laboratorierna upp till 4,3 mg/l. Vid halter över 4,3 mg/l var IVM's halter dock systematiskt för låga. En undersökning kring detta inleddes och det visade sig att det under en längre tid varit problem med analys av halter mellan de två sista kalibreringspunkterna. Det uppdagade problemet ledde till en mängd olika åtgärder i arbetssättet hos laboratoriet för att se till att något liknande aldrig skulle kunna ända igen.

När de felaktiga resultaten upptäcktes fanns det kvar prov fr.om maj-10 tom dec-10 och dessa prover omanalyserades. För perioden nov-08 tom april-10 ströks alla kiselvärden där halterna vid analys hamnat strax ovanför den näst

sista kalibreringspunkten och den sista kalibreringspunkten (4,3-7 mg/l). I efterhand har vi valt att ändra detta så att halterna rapporteras som >4,3 mg/l istället för att ha luckor i tidserierna.

### 3 Sammanfattning

Resultaten från det sista året som kisel analyserades med TrAAcs (2006) är osäkra och behöver flaggas i databasen som misstänkt felaktiga. Instrumentet hade försämrats och en stor del av proven analyserades om. Av 200 misstänkt felaktiga resultat där provet omanalyserades byttes i tre av fyra fall originalvärdet ut till omkörningens värde, vilket i de flesta fallen var lägre. RFT för 2006 var endast 92%. Det nivåskifte som syns i tidserierna vid instrumentbytet skulle troligen inte varit lika tydlig om provens lägre omanalyserade resultat inte varit de resultat som rapporterats.

Säsongsvariationerna i tidserierna var inte lika tydliga de sista åren som TrAAcs användes jämfört med åren innan och definitivt inte lika tydliga som åren efter med AA3. Detta pekar också på att de sista åren som kisel analyserades med TrAAcs är osäkra. Redan 2005 omanalyserades många prover och RFT var nere på 95,3%.

Det första året då AA3 användes (2007) visade RFT att kvalitén fortfarande inte var acceptabel men den var dock bättre än 2006. RFT var nere på 94,7%. Av 300 misstänkt felaktiga resultat där provet omanalyserades byttes i ett av tre fall originalvärdet ut till omkörningens värde, vilket i de flesta fallen var lägre. I de flesta fallen var överensstämmelsen god på halter <7 mg/l. Det var höga halter där proverna hade späts där originalvärdet och omkörningens värde inte stämde överens.

Prover där det analyserade provet låg mellan 4,3 och 7 mg/l under perioden nov-08 tom april-10 var felaktiga och har strukits i databasen. I efterhand har vi valt att ändra detta så att halterna rapporteras som >4,3 mg/l istället för att ha luckor i tidserierna.

#### ***Laboratoriets rekommendation vid trendanalyser av kisel***

Kiselresultat från **2005-2006** bör användas med försiktighet i och med att många prover behövde analyseras om och säsongsvariationerna som tidigare och senare syns på en station uteblev.



Under perioden *nov-08 tom april-10* rapporteras höga halter där halterna vid analys hamnat strax ovanför den näst sista kalibreringspunkten och den sista kalibreringspunkten (4,3-7 mg/l) endast som >4,3 mg/l.

Höga halter under perioden *2007 tom okt-08* bör också användas med försiktighet. Även under denna period visade RFT att kvalitén inte var den önskvärda och framförallt höga halter (>7 mg/l) som omanalyserades avvek från originalvärdena.

## Referenser

- |                    |   |
|--------------------|---|
| Demandt, Christian | Undersökning inför byte av TrAAcsinstrumentet (rapporten finns tillgänglig på laboratoriet för geokemi)                               |
| Wallman, Karin     | Undersökning av nivåskiftet i kiselhalterna efter instrumentbytet 2006/2007 (rapporten finns tillgänglig på laboratoriet för geokemi) |