



Tungmetallanalys – Jämförelse av ICP-MS-resultat från ofiltrerade, konserverade prov och filtrerade prov

Sammanfattning

Bestämning av tungmetaller med ICP-MS vid Institutionen för vatten och miljö (IVM) följer inte i detalj standardmetoden. Tungmetaller bestäms på ett konserverat, ofiltrerat prov där partiklarna fått sedimentera. Enligt standardmetoden bör provet först filtreras och därefter konserveras. Enligt standardmetoden behöver dock provet inte filtreras om man kan visa att partiklarna i ett ofiltrerat prov inte påverkar resultaten. Syftet med denna undersökning var att se om standardmetoden och metoden som används vid Geokemiska analyslaboratoriet vid IVM ger samstämmiga resultat. Tungmetallerna som testats är Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V och Zn.

De test som har utförts visar att ett filtrerat och ofiltrerat prov där filtreringen skett precis innan bestämningen ger samstämmiga resultat. Slutsatsen som kan dras av detta är att själva dekanteringen av ett ofiltrerat prov fungerar och att en försumbar mängd störande partiklar följer med i analysen av det ofiltrerade provet. Likaså visar dessa resultat att filtreringen inte ökar kontaminationsrisken vilket även resultaten från de blanktest som utförts styrker.

Ett filtrerat prov som analyserats i enlighet med standardmetoden och därmed filtrerats vid ankomst för att sen konserveras ger på flera av metallerna lägre resultat än ett ofiltrerat, konserverat prov. Anledningen till detta är att tungmetallerna i det ofiltrerade provet lakas ur det partikulära materialet under förvaringen. För flertalet av metallerna (Al, As, Cd, Cu, Cr, Ni, V och Zn) överskuggas skillnaden mellan ofiltrerat och filtrerat prov av bestämningsmätosäkerhet samt de naturliga variationerna vid provtagningsstationerna. För kobolt, bly, järn och mangan är skillnaden dock stor och skillnaden syns tydligt i tidsserierna på flera av stationerna.

Halten av tungmetaller ökar i vissa ofiltrerade prov under förvaringstiden. Denna ökning överskuggas dock i stort sett alltid av den naturliga variationen i tidsserierna vid stationerna.

Uppsala den 11 maj 2009

Karin Wallman
Forskningsingenjör

Johanna Andersson
Kemist

Inledning

Sommaren 2007 tog forskare på Institutionen för vatten och miljö (IVM) upp frågan om de ICP-MS-analyser som utförs på institutionens geokemilaboratorium, och som inte i detalj följer ICP-MS-standarden, leder fram till samma resultat som resultat från standardenliga ICP-MS-analyser. Ett test genomfördes då där resultat från prover som först konserverats vid ankomst och sedan filtrerats innan tungmetallsbestämningen, jämfördes med resultat framtagna med den metod som används på IVM (konservering vid ankomst och sedimentation fram till själva tungmetallsbestämningen). (För resultat, se Intern rapport: ”Tungmetallanalys på ICP-MS”). Detta test utmynnade så småningom i ytterligare två tester, som utfördes under vintern 2008/2009, och som redovisas i denna rapport.

Metodik, material och utvärdering

Metod enligt EN ISO 17294-2:2004

Enligt standarden EN ISO 17294-2:2004 ska proven förvaras i syradiskade polyetenflaskor och konserveras direkt efter ankomsten till laboratoriet med 0,5 ml konc suprapur salpetersyra per 100 ml prov.

I § 8 i standarden står det att proven innan konserveringen kan filtreras genom ett 0,45 µm membranfilter. (”For the determination of the dissolved fraction of the elements, filter the sample through a membrane filter, nominal pore size 0,45 µm.”). Kravet inskränks dock i § 9.1: ”If experience has shown that no significant amounts of particles occur, the filtration may be omitted.”.

IVM:s metod

IVM förvarar sina prov i syradiskade polyetenflaskor och proven konserveras direkt efter ankomst. IVM följer även standarden vad gäller själva bestämningen, beräkningen och kvalitetskontrollen. Skillnaden mellan standardmetoden och IVM:s metod uppkommer vid förbehandlingen av proven.

Innan tungmetallsbestämningen utförs vid IVM förvaras provflaskorna under lång tid (flera veckor, ibland månader) i förvaringslådor. Under denna tid anses allt partikulärt material hinna sedimentera i flaskorna. När proverna sedan satsas för tungmetallsbestämningen hanteras flaskorna mycket försiktigt och vattnet hålls av från övre flaskdelen till provrör. Genom detta förfarande anses risken vara minimal att partikulärt material följer med delprovet. Dessutom undviks kontaminationsrisken som filtreringen av proven kan innebära.

Analyserade prov

Test 1

Test 1 utfördes dels för att jämföra om ICP-MS-resultaten skiljer sig mellan standardmetoden och IVM:s metod och dels för att se om det blir någon skillnad i resultat beroende på om proven filtreras före eller efter konserveringen.

Tjugo slumpvis utvalda prov togs från projekten ”Trendsjöar”, ”Flodmynningar”, och ”Trendvattendrag”, vilka anses vara representativa för laboratoriets olika matriser och tungmetallhalter. Från dessa prov togs delprov som först filtrerades och sedan konserverades med konc suprapur salpetersyra (50 µl konc HNO₃/10 ml prov). Delproven skakades sedan och fick stå i ca en vecka innan tungmetallsbestämningen utfördes. Resterande ursprungsprov konserverades direkt i provflaskan (200 µl konc HNO₃ tillsattes 40 ml kvarvarande prov),

skakades och fick sedan stå i ca en vecka. Därefter togs ett nytt delprov från flaskan och filtrerades, varpå bestämningen av tungmetaller utfördes.

Utöver de filtrerade prov som konserverades före resp efter filtreringen, gjordes även tungmetallsbestämningar på ofiltrerade prov som konserverats och sedan sedimenterat, samt på fem stycken ofiltrerade resp filtrerade blankar och fem stycken ofiltrerade resp filtrerade prov av det certifierade referensmaterialet SLRS-4.

Till filtreringen användes membranfilter 0,45 µm, och ett nytt filter togs till varje prov. Filtren tvättades först med 3 x 10 ml 0,05 % HNO₃. Därpå gjordes ytterligare en tvätt med 6 ml prov/blank/certifierat referensmaterial, varefter 10 ml prov/blank/certifierat referensmaterial filtrerades igenom och användes till själva tungmetallsbestämningen.

Testet utfördes under oktober och november 2008 av Lise Gustafsson.

Test 2

Test 2 utfördes som en fortsättning på test 1 för att se om det lakas ur högre metallhalter från det partikulära materialet ju längre tiden går i de prover som konserveras och sedan får stå och sedimentera istället för att filtreras. Resultaten jämfördes med de metallhalter som uppmättes i prov som filtrerats före konserveringen.

Sjutton slumpvis utvalda prov togs från projekten "Flodmynningar", och "Trendvattendrag". Från dessa prov togs delprov som först filtrerades och sedan konserverades med konc suprapur salpetersyra (50 µl konc HNO₃/10 ml prov). Delproven skakades och fick stå i ca en vecka, fyra veckor resp två månader innan tungmetallsbestämningarna utfördes.

Resterande ursprungsprov konserverades direkt i provflaskan (200 µl konc HNO₃ tillsattes 40 ml kvarvarande prov), skakades och fick sedan stå i ca en vecka, fyra veckor resp två månader innan bestämningarna av tungmetaller utfördes.

Utöver dessa prov gjordes även tungmetallsbestämningar på fem st ofiltrerade resp filtrerade blankar. Dessa analyserades efter ca en veckas tid.

Till filtreringen användes membranfilter 0,45 µm, och ett nytt filter togs till varje prov. Filtren tvättades först med 3 x 10 ml 0,05 % HNO₃. Därpå gjordes ytterligare en tvätt med 6 ml prov/blank, varefter 10 ml prov/blank filtrerades igenom och användes till själva tungmetallsbestämningen.

Testet utfördes under november och december 2008, samt januari 2009 av Lise Gustafsson.

Utvärdering

Blanktest

För utvärderingen av blankarna gjordes stapeldiagram över resultaten för de filtrerade resp ofiltrerade blankarna för varje element. Resultaten från både test 1 och test 2 visas i samma diagram. Medelvärdena för de ofiltrerade och filtrerade blankarna testades även statistiskt med Tukey-Kramer HSD.

I de fall där elementen har högre resultat på de filtrerade än de ofiltrerade blankarna tyder det på att filtreringsmomentet har bidragit till kontaminering av blanken.

Test 1

För utvärderingen av proven och det certifierade referensmaterialet togs kvoten mellan resultatet för det filtrerade provet (filtrerat före resp efter konservering) och resultatet för det ofiltrerade, sedimenterade provet. Resultaten plottades sedan i en graf för varje element, där resp elements mätosäkerhet (egen beräknad med täckningsfaktor 2) anges med två röda linjer.

De resultatkvoter som ligger mellan de röda linjerna anger, med hänsyn till bestämmingens mätosäkerhet, att resultaten för de filtrerade och ofiltrerade proven inte är signifikant skilda. I de fall där resultatkvoterna hamnar över den översta röda linjen har filtreringen gett ett högre resultat än sedimentationen. Bortsett från slumpmässiga fel är anledningen förmodligen att delprovet har kontaminerats vid filtreringen. Då resultatkvoterna hamnar under den understa röda linjen har ofiltrerade, sedimenterade prover gett ett högre resultat än filtrerade. Bortsett från slumpmässiga fel är anledningen förmodligen att det har funnits kvar partiklar i delprovet trots sedimentationen, vilka sedan har injicerats i förstoftaren i ICP-MS-instrumentet, alternativt att det har lakats ur metaller från det partikulära materialet under provets lagringstid.

Test 2

För utvärderingen av proven togs kvoten mellan resultatet för det ofiltrerade, sedimenterade provet och resultatet för det filtrerade provet (filtrerat före konservering). Kvoterna åskådliggjordes sedan i stapeldiagram, ett för varje element, där de tre kvoterna (resultat efter ca en vecka, fyra veckor resp två månader) för varje prov plottades bredvid varandra med olika färger.

Då stapelhöjden hamnar under ett i diagrammet har filtreringen gett ett högre resultat än sedimentationen. Bortsett från slumpmässiga fel är anledningen förmodligen att delprovet har kontaminerats vid filtreringen. Då stapelhöjden hamnar över ett i diagrammet har ofiltrerade, sedimenterade prov gett ett högre resultat än filtrerade. Bortsett från slumpmässiga fel är anledningen förmodligen att det har funnits kvar partiklar i delprovet trots sedimentationen, vilka sedan har injicerats i förstoftaren i ICP-MS-instrumentet, alternativt att det har lakats ur metaller från det partikulära materialet under provets lagringstid. De prov vars staplars höjd ökar för varje bestämningstillfälle indikerar också att det ofiltrerade provets metallhalt ökar med tiden pga urlakning.

Resultat och diskussion

Samtliga resultat redovisas i bilaga 1 och 2. Vissa stationers resultat redovisas även i tidsserier där testresultaten jämförs mot andra resultat från samma station från tidigare provtagningar (se bilaga 3).

I Västersel (Test 2 – nr 2) var skillnaden mellan filtrerat prov enligt standardmetoden och ofiltrerat prov enligt IVM's metod stor på flertalet av metallerna. Det ofiltrerade provet av Västersel i test 2 har troligtvis kontaminerats i och med att skillnaden inte var lika stor i test 1 (se bilaga 2) samt att värdena på de ofiltrerade proven avvek från tidigare värden i tidserien medan värdena på de filtrerade proven var i nivå med tidigare värden i tidserien (se bilaga 3).

Även i Helgeån (Test 2 – nr 12) var skillnaden mellan filtrerat och ofiltrerat prov stor på flertalet av metallerna. Värdena på de ofiltrerade proven avvek från tidigare värden i tidserien medan värdena på de filtrerade proven var i nivå med tidigare värden i tidserien. En trolig förklaring till den stora skillnaden kan därför vara att det ofiltrerade provet är kontaminerat (se bilaga 3).

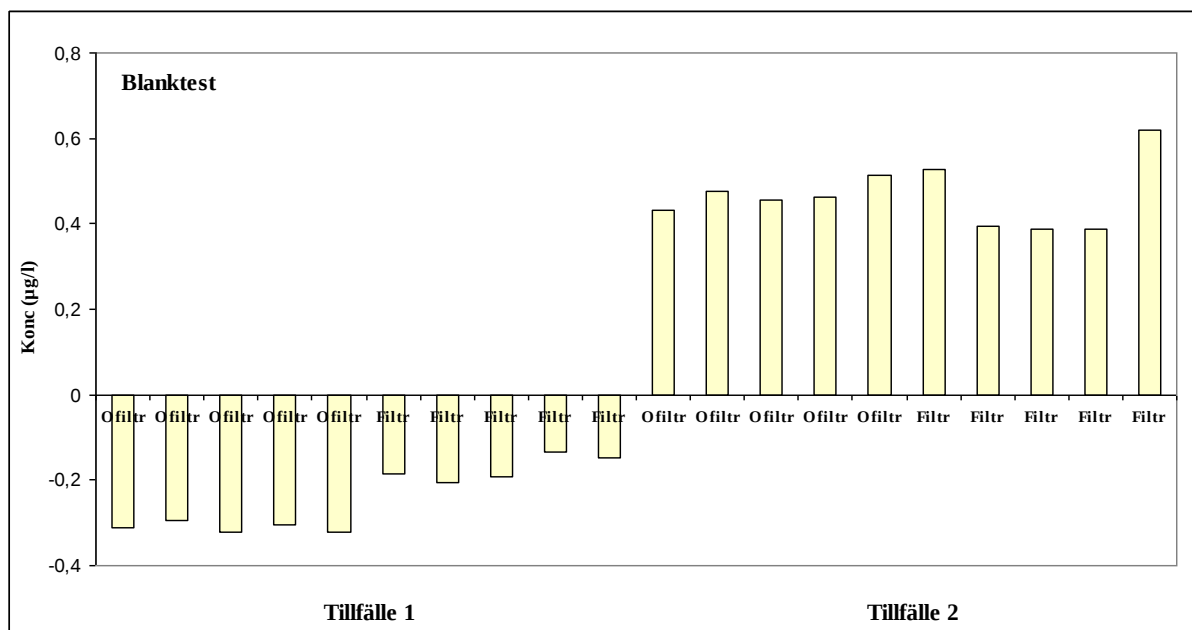
I Örekilsälven (Test 2 – nr 14) var skillnaden mellan filtrerat prov enligt standardmetoden och ofiltrerat prov enligt IVM's metod också stor på flertalet av metallerna. På flera parametrar gav de filtrerade proven ett lägre värde än vad som vanligtvis förekommer vid denna station (se bilaga 3).

Även i Sangisälven (Test 1 – nr 20) var skillnaden mellan filtrerat prov enligt standardmetoden och ofiltrerat prov enligt IVM's metod stor på flertalet av metallerna. I test 2 var skillnaden inte lika stor (se bilaga 2). Sangisälven har endast provtagits sedan maj 2008 vilket gör det svårt att dra några slutsatser om huruvida det filtrerade eller ofiltrerade provet stämmer överens med tidigare värden. Kontaminering av det ofiltrerade provet kan inte uteslutas.

Aluminium

Blanktest

De filtrerade blankarna var signifikant högre (ca 0.14 µg/l) än de ofiltrerade blankarna vid första tillfället men vid andra tillfället syntes ingen skillnad (figur 1). Kontamineringen av de filtrerade blankarna vid första tillfället är försumbar vid bestämning av aluminium i sjöar och vattendrag.



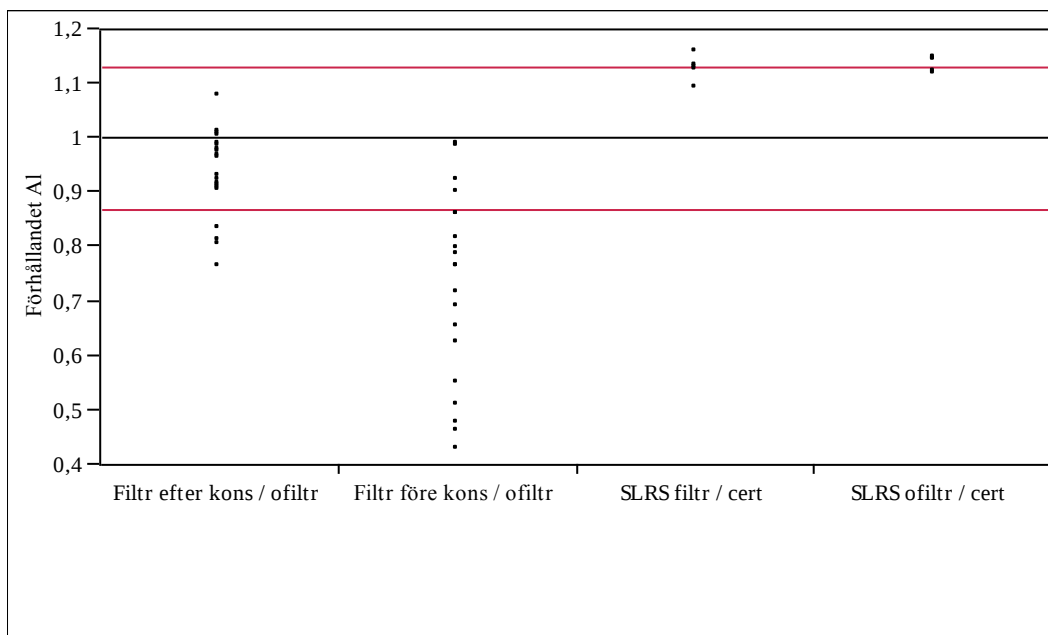
Figur 1: Test - ofiltrerade Al-blankar jämfört med filtrerade Al-blankar vid två olika tillfällen.

Test 1

Ofiltrerat och filtrerat referensmaterial gav liknande resultat (figur 2). Resultaten var dock något högre än det certifierade värdet för aluminium.

Prov som filtrerats direkt innan tungmetallsbestämningen gav samstämmiga resultat med de ofiltrerade provens resultat (figur 2). De prov som hamnade utanför mätosäkerhetens gränser var prover med låga halter. Under våren 2009 pågår en omräkning av Geokemiska analyslaboratoreiets mätosäkerheter där aluminiums mätosäkerhet istället har beräknats till 19 % för låga halter (Al < 200 µg/l).

Vid filtrering före konservering enligt standardmetoden var resultaten lägre än resultaten för de ofiltrerade proven.



Figur 2: Filtrerade prov efter konservering jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. Filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. SLRS filtrerat och ofiltrerat jämfört med det certifierade värdet. De röda linjerna anger metodens mätosäkerhet.

Test 2

Vid några stationer var skillnaden mellan filtrerat och ofiltrerat prov stor och skillnaden ökade med tiden som proven fick stå innan bestämningen (figur 3). För de flesta av dessa stationer är problemet dock mindre än vad det visuellt verkar vara i figur 3.

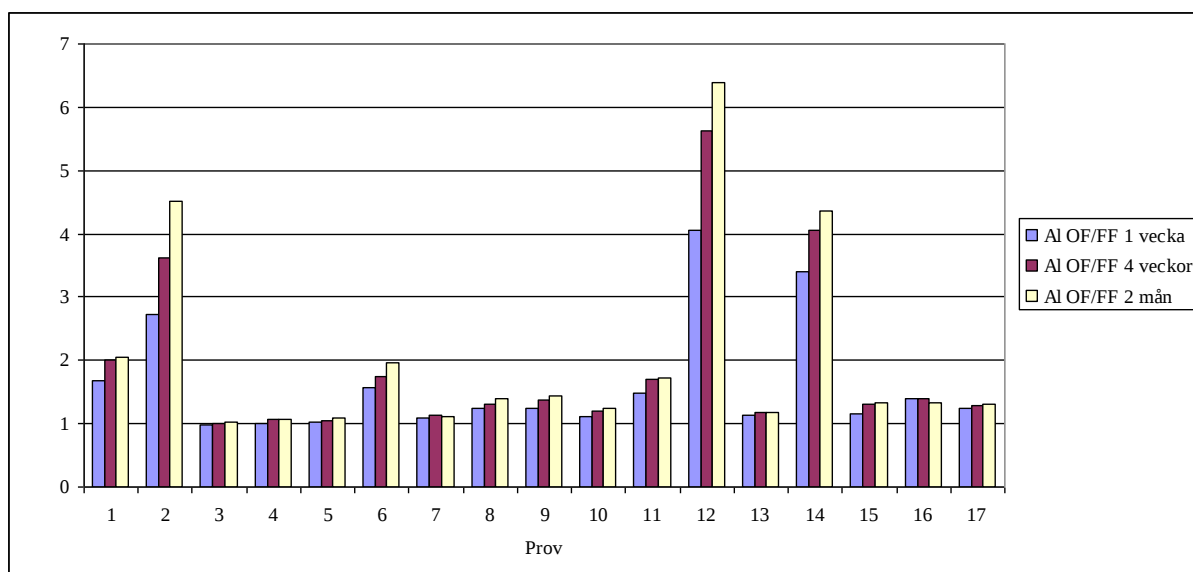
Killingi (nr 1) - Den naturliga variationen på stationen är större än skillnaden mellan ofiltrerat och filtrerat prov (bilaga 3).

Västersel (nr 2) - Det ofiltrerade provet är troligtvis kontaminerat (bilaga 2 och 3)

Ume älv (nr 6) - Den naturliga variationen på stationen är större än skillnaden mellan ofiltrerat och filtrerat prov (bilaga 3).

Helgeån (nr 12) - Det ofiltrerade provet är troligtvis kontaminerat (bilaga 3)

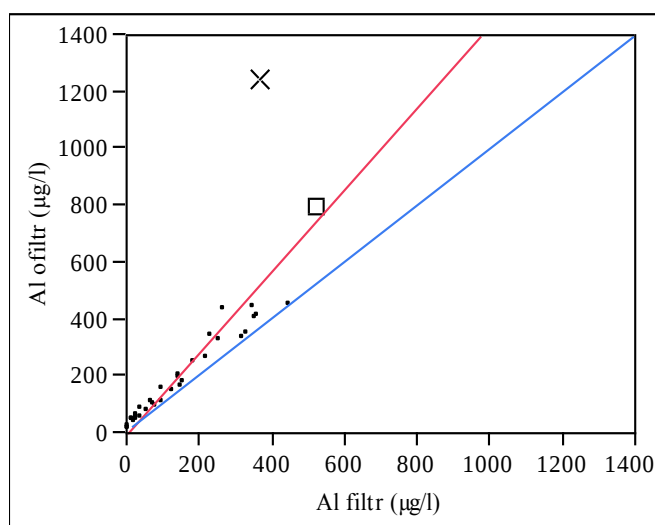
Örekilsälven (nr 14) – Skillnaden mellan metoderna är tydlig men ökningen med tiden döljs av den naturliga variationen (bilaga 3).



Figur 3: Ofiltrerade prov enligt IVM's metod jämfört med filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden. De ofiltrerade proven har stått i ca 1 vecka, 4 veckor respektive 2 månader innan bestämningen av Al.

Test 1 och 2

Ofiltrerade, konserverade prov som fått stå och sedimentera i ca 1 vecka innan tungmetallsbestämningen gav högre värden än filtrerade, konserverade prov (figur 4).



Ekvation:

$$\text{Al ofiltr} = -10 + 1,44 * \text{Al filtr}$$

$$R^2 = 0,69$$

Utan Sangisälven och Örekilsälven:

$$\text{Al ofiltr} = 16 + 1,10 * \text{Al filtr}$$

$$R^2 = 0,95$$

Figur 4: Aluminiumhalten i ofiltrerade, sedimenterade prov enligt IVM's metod plottad mot aluminiumhalten i filtrerade prov enligt standardmetoden. De filtrerade proven filtrerades före konservering. Proven lagrades i ca 1 vecka innan bestämningen. Den blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Helgeån och Västersel från test 2 är ej med i figuren. x=Örekilsälven test 2 □=Sangisälven test 1

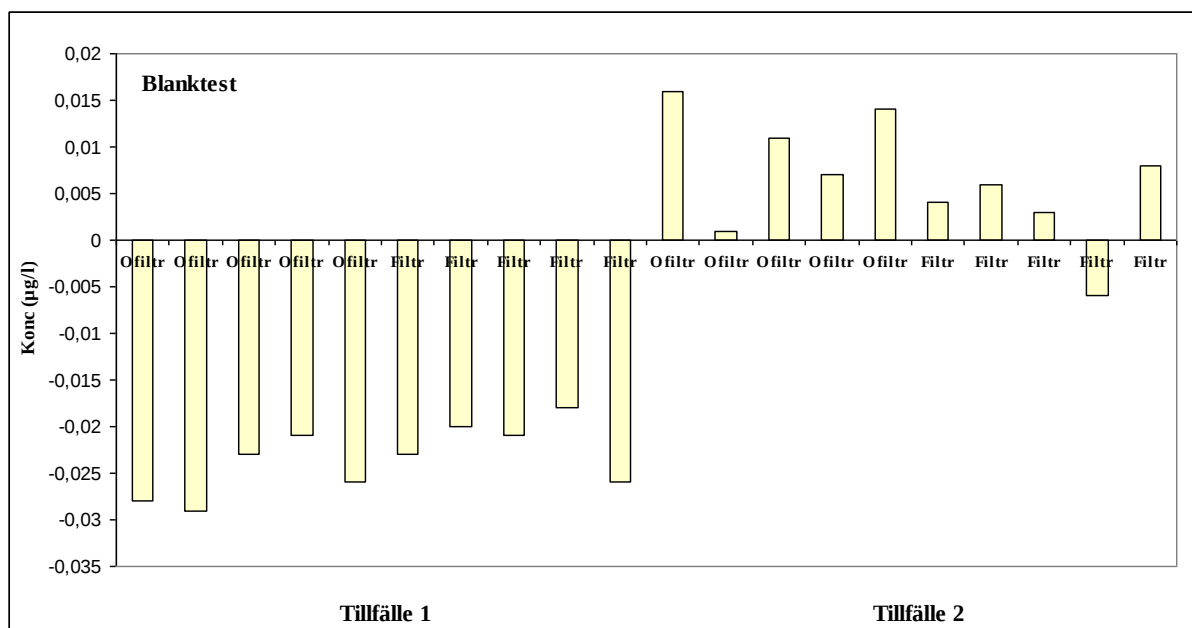
Slutsats

Bestämning av aluminium med IVM:s metod ger högre värden än standardmetoden pga. urlakning från det partikulära materialet. För de stationer där skillnaden ökade med tiden som de ofiltrerade proven fick stå innan bestämningen så döljs denna ökning av den naturliga variationen.

Arsenik

Blanktest

Skillnaden mellan filtrerade och ofiltrerade blankar var ej signifikant (figur 5).

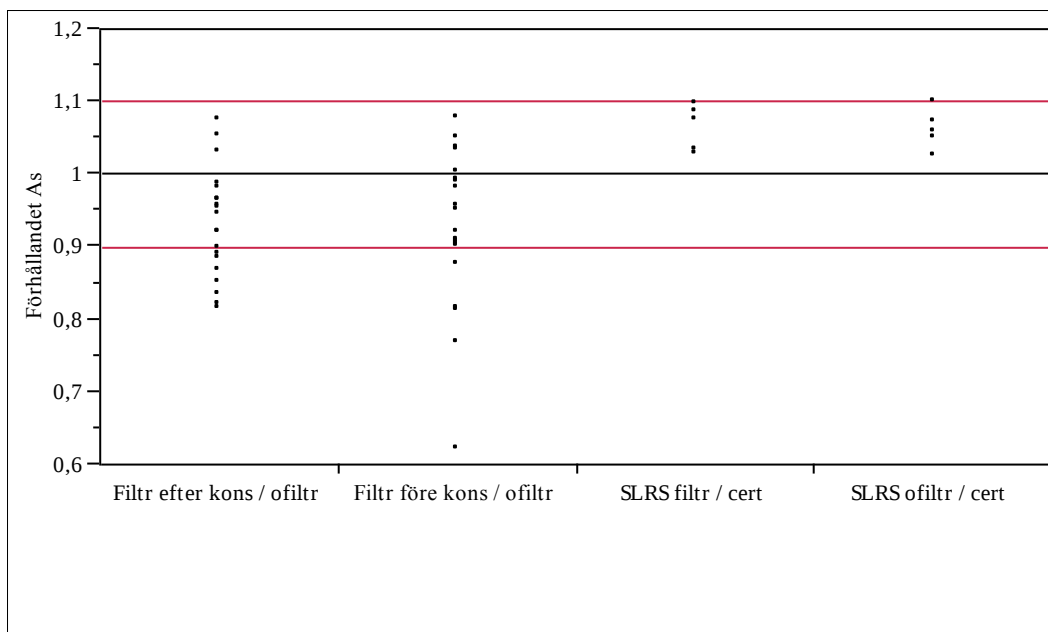


Figur 5: Test - ofiltrerade As-blankar jämfört med filtrerade As-blankar vid två olika tillfällen.

Test 1

Ofiltrerade prov gav många gånger högre arsenikresultat än filtrerade prov för såväl prov som filtrerats före som efter konservering (figur 6). De prov som hamnade utanför mätosäkerhetens gränser var dock prover med låga halter. Under våren 2009 pågår en omräkning av Geokemiska analyslaboratoriets mätosäkerheter där arseniks mätosäkerhet istället har beräknats till 16 % vid låga halter ($\text{As} < 1 \mu\text{g/l}$) varmed de flesta resultaten hamnar innanför mätosäkerhetens gränser.

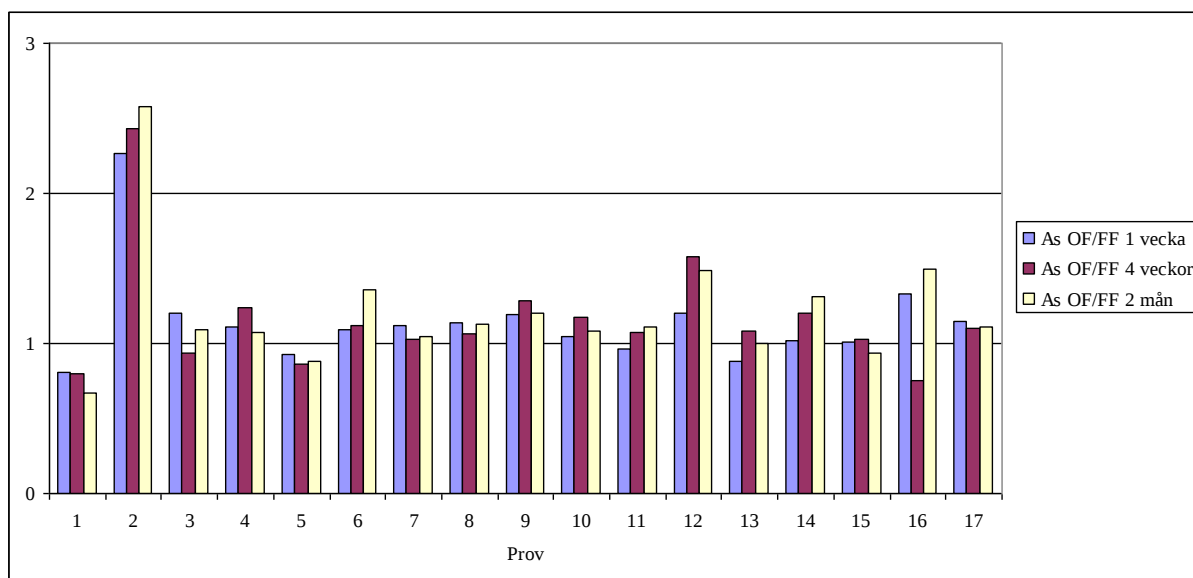
SLRS påverkades inte av filtreringen. Resultaten var något högre än det certifierade värdet men låg inom mätosäkerhetens gränser (figur 6).



Figur 6: Filtrerade prov efter konservering jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. Filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. SLRS filtrerat och ofiltrerat jämfört med det certifierade värdet. De röda linjerna anger metodens mätosäkerhet.

Test 2

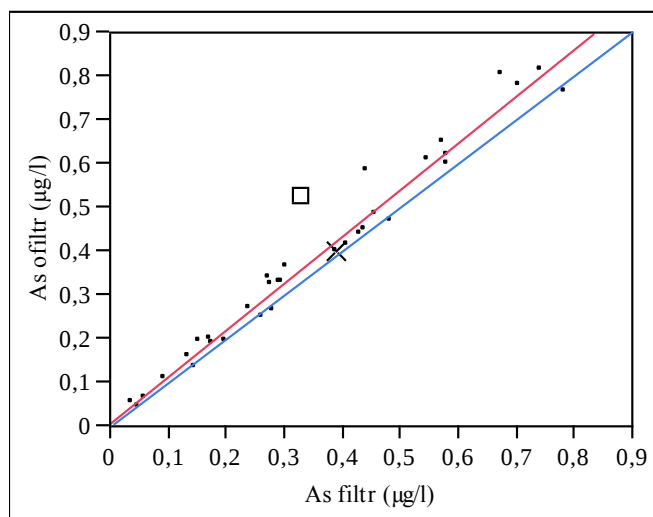
Skillnaden mellan ofiltrerat prov och filtrerat prov enligt standardmetoden var försumbar och förvaringstidens längd påverkade inte arsenikresultaten (figur 7). I Västersel (nr 2) var skillnaden stor men det beror troligtvis på att det ofiltrerade provet var kontaminerat (se bilaga 2 och 3).



Figur 7: Ofiltrerade prov enligt IVM's metod jämfört med filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden. De ofiltrerade proven har stått i ca 1 vecka, 4 veckor respektive 2 månader innan bestämningen av As.

Test 1 och 2

Ofiltrerade och filtrerade prov gav relativt samstämmiga resultat (figur 8).



Ekvation:
 $As\ ofiltr = 0,00 + 1,07 * As\ filtr$
 $R^2 = 0,78$

Figur 8: Arsenikhalten i ofiltrerade, sedimenterade prov enligt IVM's metod plottad mot arsenikhalten i filtrerade prov enligt standardmetoden. De filtrerade proven filtrerades före konservering. Proven lagrades i ca 1 vecka innan bestämningen. Den blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Helgeån och Västersel från test 2 är ej med i figuren. x=Örekilsälven test 2 □=Sangisälven test 1

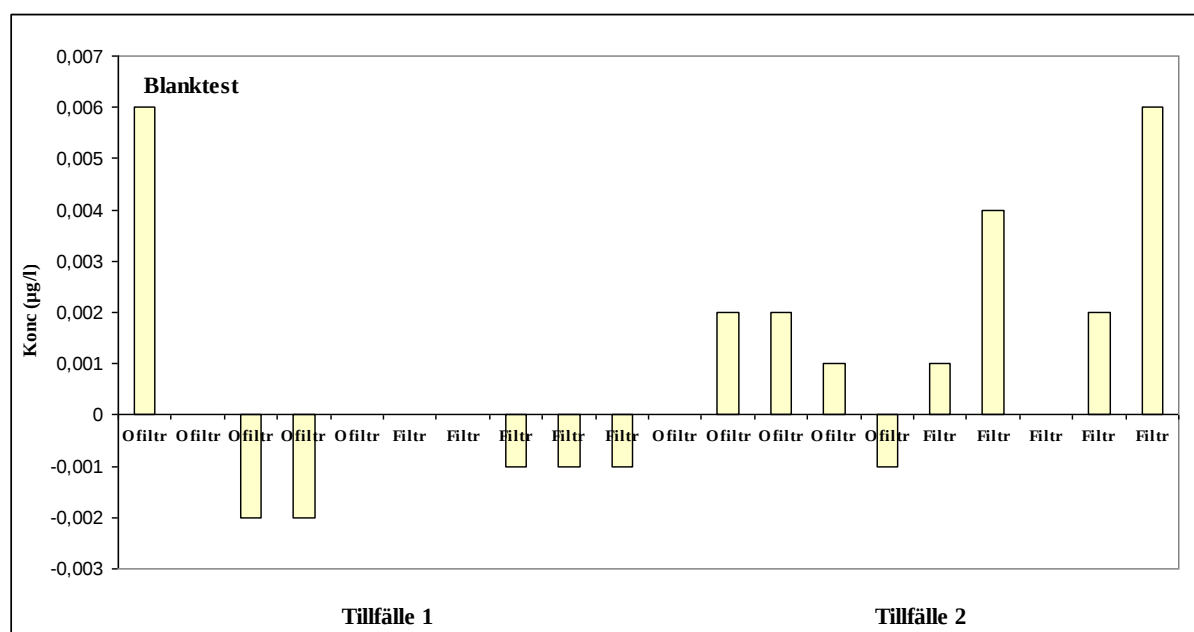
Slutsats

Standardmetoden och IVM:s metod ger relativt samstämmiga arsenikresultat. Resultaten påverkas inte av längden på förvaringstiden innan tungmetallsbestämningen.

Bly

Blanktest

Skillnaden mellan filtrerade och ofiltrerade blankar var ej signifikant (figur 9).

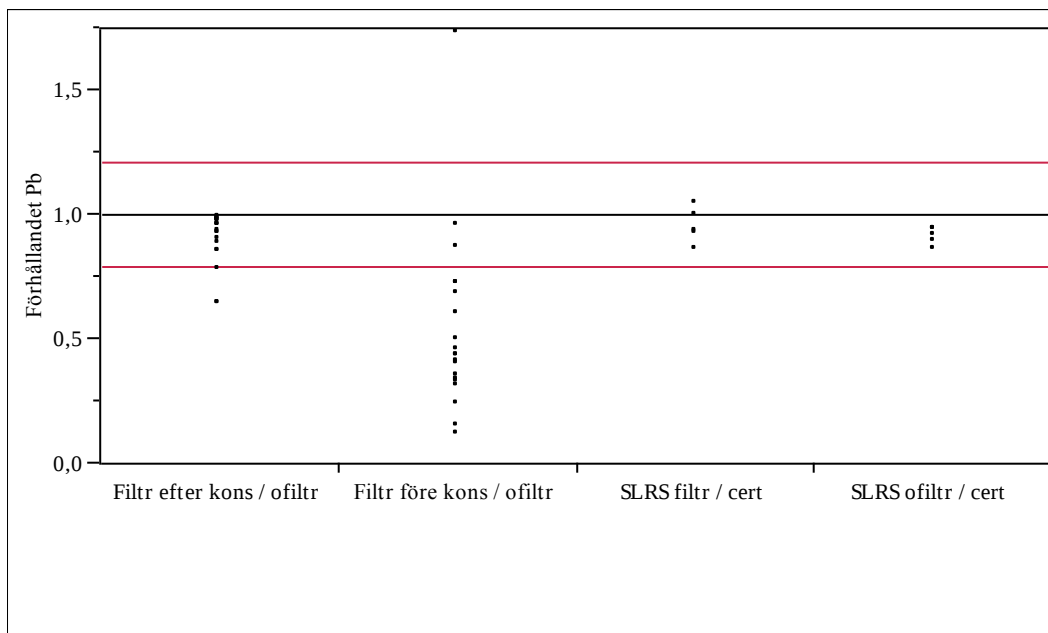


Figur 9: Test - ofiltrerade Pb-blankar jämfört med filtrerade Pb-blankar vid två olika tillfällen.

Test 1

SLRS påverkades inte av filtreringen och resultaten stämde väl överens med det certifierade värdet för bly.

Prov som filtrerats direkt innan tungmetallsbestämningen gav samstämmiga resultat med de ofiltrerade resultaten (figur 10). Vid filtrering före konservering var resultaten lägre än resultaten för de ofiltrerade proven. Ett av de filtrerade proven var troligtvis kontaminerat.



Figur 10: Filtrerade prov efter konservering jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. Filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. SLRS filtrerat och ofiltrerat jämfört med det certifierade värdet. De röda linjerna anger metodens mätosäkerhet.

Test 2

I vissa av proven ökade blyhalten i de ofiltrerade proven under förvaringen men i andra var det tvärtom (figur 11). Vid några stationer var skillnaden mellan filtrerat och ofiltrerat prov stor (figur 11). För de flesta av dessa stationer är problemet dock mindre än vad det visuellt verkar vara i figur 11.

Killingi (nr 1) - Den naturliga variationen på stationen är större än skillnaden mellan ofiltrerat och filtrerat prov (bilaga 3). Koncentrationen ligger under rapporteringsgränsen.

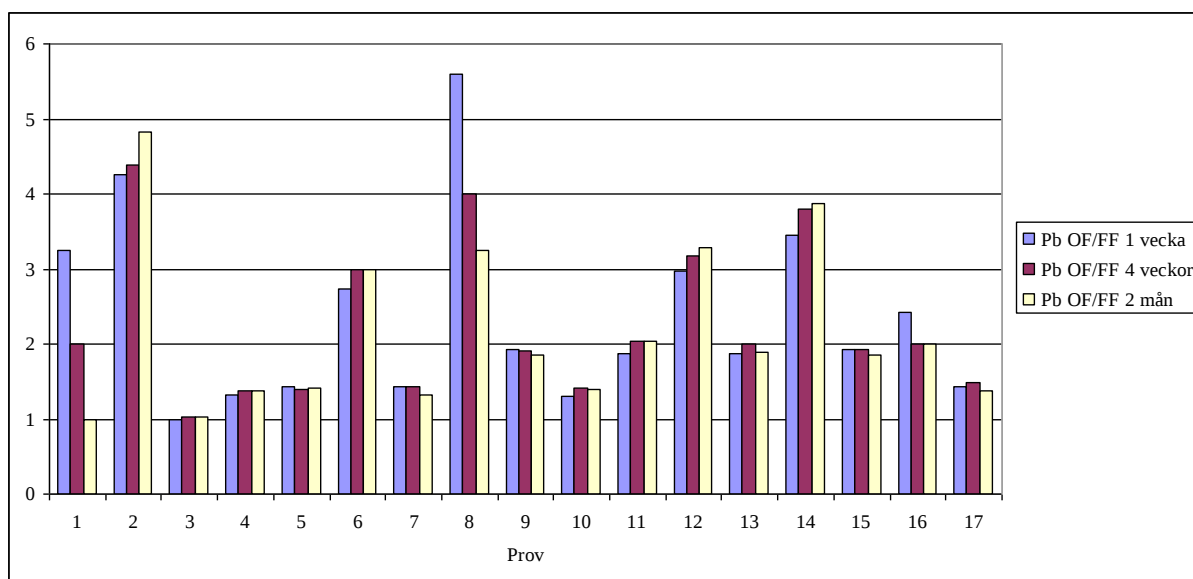
Västersel (nr 2) - Det ofiltrerade provet är troligtvis kontaminerat (bilaga 2 och 3)

Ume älv (nr 6) - Den naturliga variationen på stationen är större än skillnaden mellan ofiltrerat och filtrerat prov (bilaga 3). Mycket låg halt.

Ljungan (nr 8) - Den naturliga variationen på stationen är större än skillnaden mellan ofiltrerat och filtrerat prov (bilaga 3). Mycket låg halt

Helgeån (nr 12) - Det ofiltrerade provet är troligtvis kontaminerat (bilaga 3)

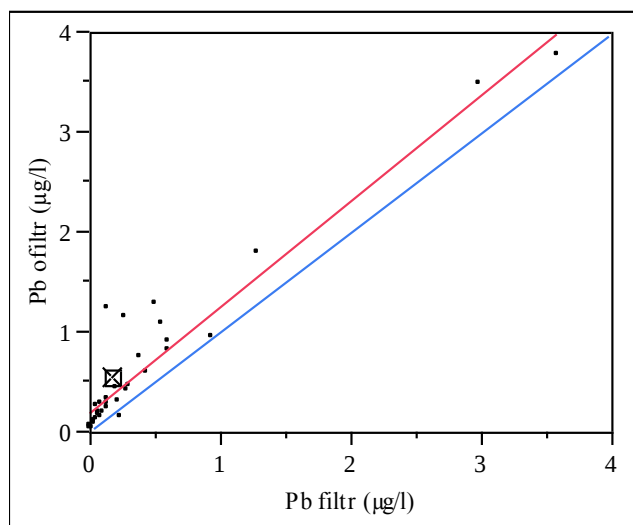
Örekilsälven (nr 14) – Skillnaden mellan metoderna är tydlig. Ökningen med tiden döljs av den naturliga variationen (bilaga 3).



Figur 11: Ofiltrerade prov enligt IVM's metod jämfört med filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden. De ofiltrerade proven har stått i ca 1 vecka, 4 veckor respektive 2 månader innan bestämningen av Pb.

Test 1 och 2

Ofiltrerade, konserverade prov som fått stå och sedimentera i ca 1 vecka innan tungmetallsbestämningen gav högre värden än filtrerade, konserverade prov (figur 12).



Ekvation:
 $Pb_{ofiltr} = 0,20 + 1,06 * Pb_{filtr}$

$R^2 = 0,88$

Figur 12: Blyhalten i ofiltrerade, sedimenterade prov enligt IVM's metod plottad mot blyhalten i filtrerade prov enligt standardmetoden. De filtrerade proven filtrerades före konservering. Proven lagrades i ca 1 vecka innan bestämningen. Den blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Helgeån och Västersel från test 2 är ej med i figuren.

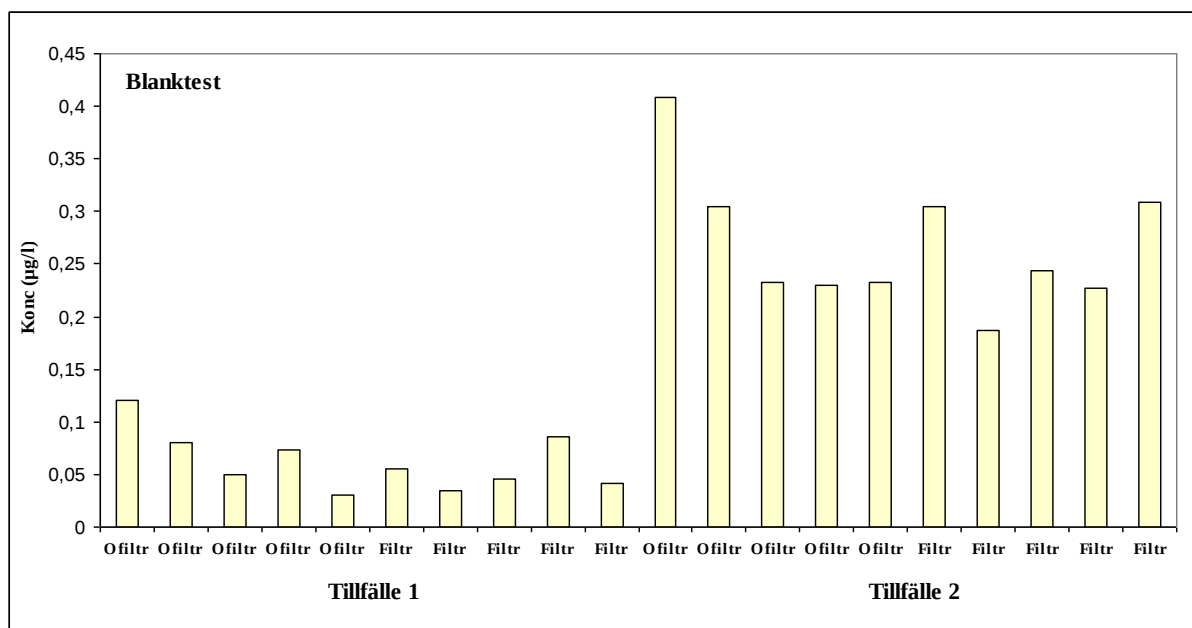
Slutsats

Bestämning av bly med IVM:s metod ger högre värden än standardmetoden pga. urlakning från det partikulära materialet. På de stationer där skillnaden ökade med tiden som de ofiltrerade proven fick stå innan bestämningen så döljs denna ökning av den naturliga variationen.

Järn

Blanktest

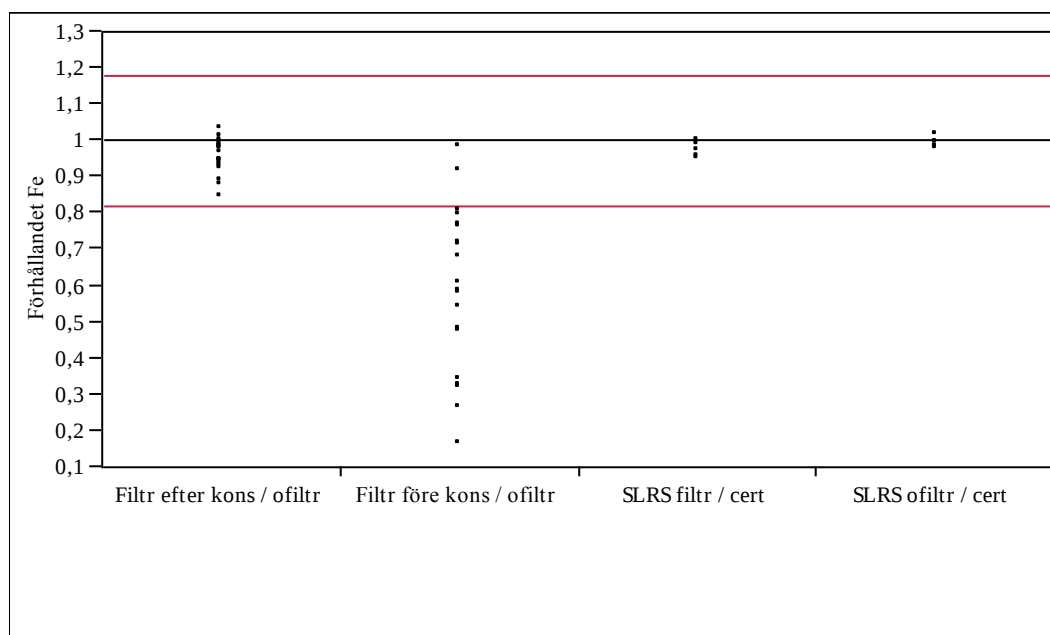
Skillnaden mellan filtrerade och ofiltrerade blankar var ej signifikant (figur 13).



Figur 13: Test - ofiltrerade Fe-blankar jämfört med filtrerade Fe-blankar vid två olika tillfällen.

Test 1

SLRS påverkades inte av filtreringen och resultaten stämde väl överens med det certifierade värdet för järn (figur 14). Prov som filtrerats direkt innan tungmetallsbestämningen gav relativt samstämmiga resultat med de ofiltrerade provens resultat (figur 14). Vid filtrering före konservering enligt standardmetoden var resultaten lägre än resultaten för de ofiltrerade proven.



Figur 14: Filtrerade prov efter konservering jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. Filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. SLRS filtrerat och ofiltrerat jämfört med det certifierade värdet. De röda linjerna anger metodens mätosäkerhet.

Test 2

Vid några stationer var skillnaden mellan filtrerat och ofiltrerat prov stor och skillnaden ökade med tiden som de ofiltrerade proven fick stå innan bestämningen (figur 15). För de flesta av dessa stationer är problemet dock mindre än vad det visuellt verkar vara i figur 15.

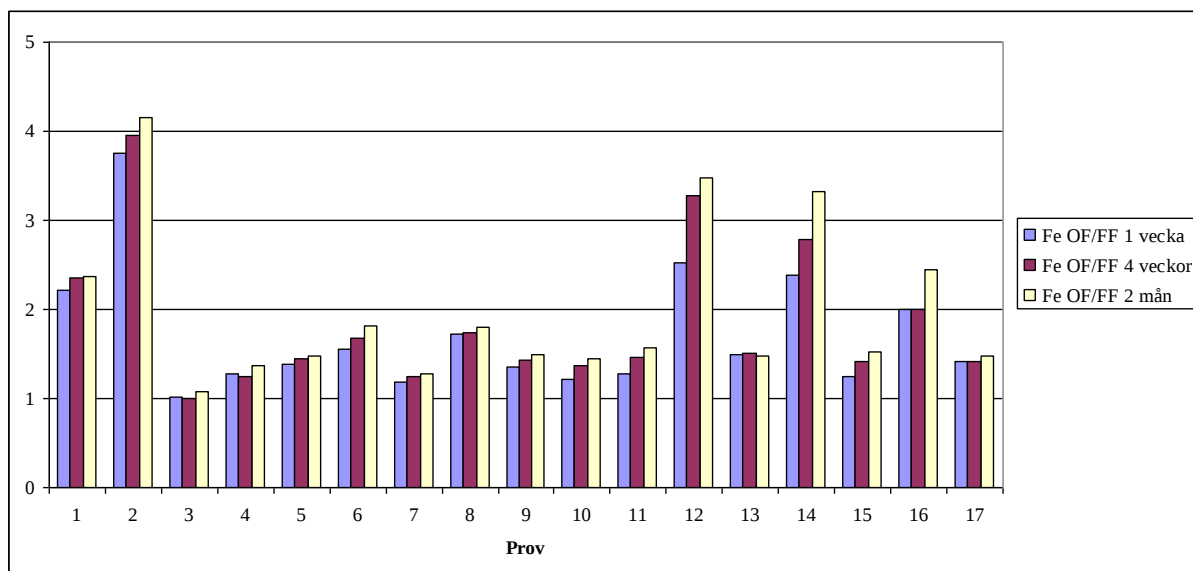
Killingi (nr 1) - Den naturliga variationen på stationen är större än skillnaden mellan ofiltrerat och filtrerat prov (bilaga 3).

Västersel (nr 2) - Det ofiltrerade provet är kontaminerat (bilaga 2 och 3)

Helgeån (nr 12) - Det ofiltrerade provet är troligtvis kontaminerat (bilaga 3)

Örekilsälven (nr 14) – Skillnaden mellan metoderna är tydlig men ökningen med tiden döljs av den naturliga variationen (bilaga 3).

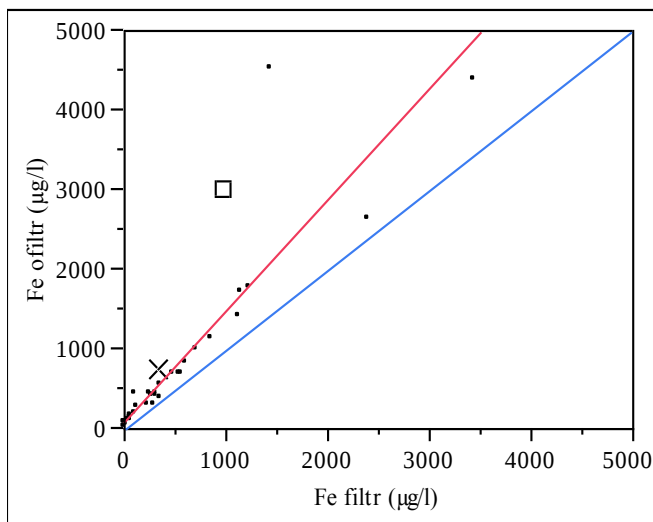
Abiskojojk (nr 16) - Den naturliga variationen på stationen är större än skillnaden mellan ofiltrerat och filtrerat prov (bilaga 3).



Figur 15: Ofiltrerade prov enligt IVM's metod jämfört med filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden. De ofiltrerade proven har stått i ca 1 vecka, 4 veckor respektive 2 månader innan bestämningen av Fe.

Test 1 och 2

Ofiltrerade, konserverade prov som fått stå och sedimentera i ca 1 vecka innan bestämningen gav högre värden än filtrerade, konserverade prov (figur 16).



Ekvation:
 $\text{Fe ofiltr} = 94 + 1,39 \cdot \text{Fe filtr}$

$R^2 = 0,78$

Figur 16: Järnhalten i ofiltrerade, sedimenterade prov enligt IVM:s metod plottad mot järnhalten i filtrerade prov enligt standardmetoden. De filtrerade proven filtrerades före konservering. Proven lagrades i ca 1 vecka innan bestämningen. Den blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Helgeån och Västersel från test 2 är ej med i figuren. x=Örekilsälven test 2 □=Sangisälven test 1

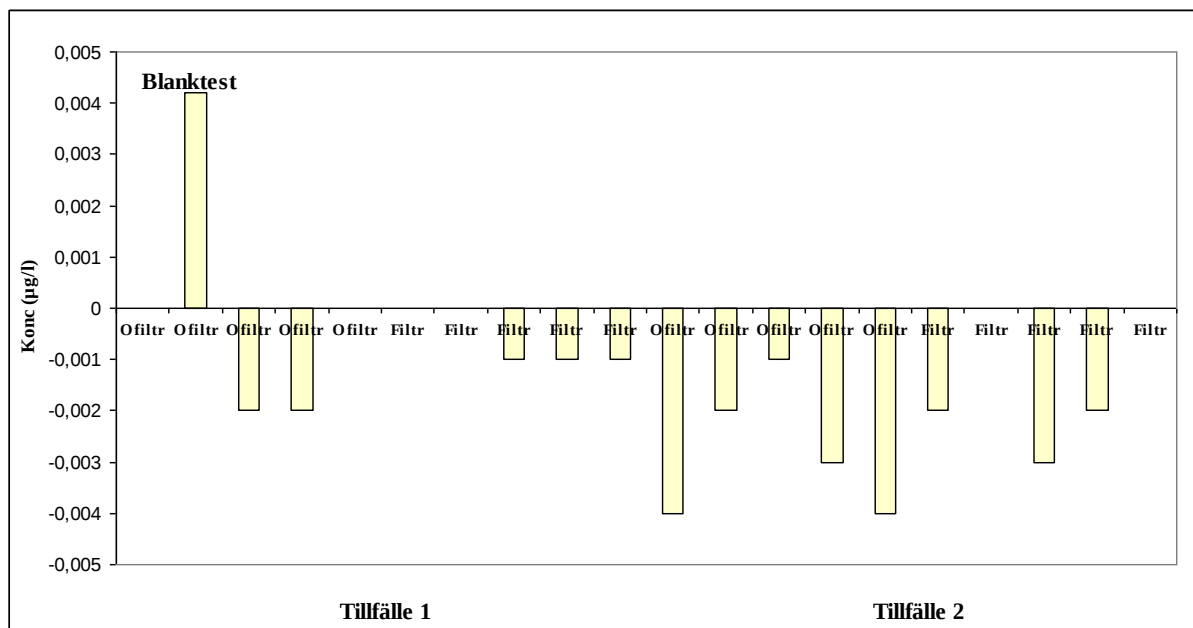
Slutsats

Bestämning av järn med IVM:s metod ger högre värden än standardmetoden. På de stationer där skillnaden ökade med tiden som de ofiltrerade proven fick stå innan bestämningen så döljs denna ökning av den naturliga variationen.

Kadmium

Blanktest

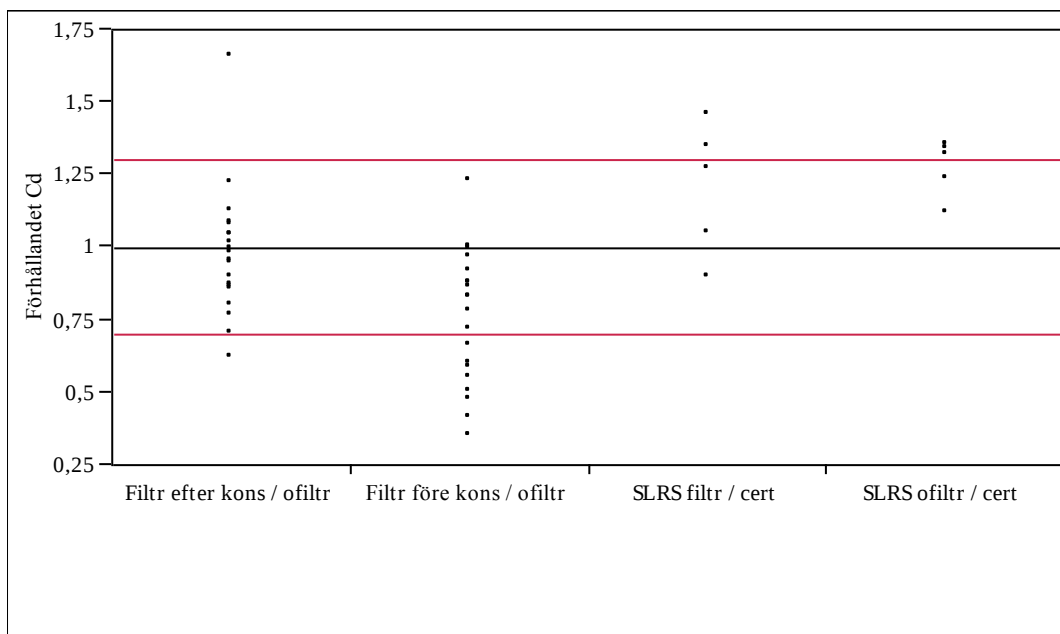
Skillnaden mellan filtrerade och ofiltrerade blankar var ej signifikant (figur 17).



Figur 17: Test - ofiltrerade Cd-blankar jämfört med filtrerade Cd-blankar vid två olika tillfällen.

Test 1

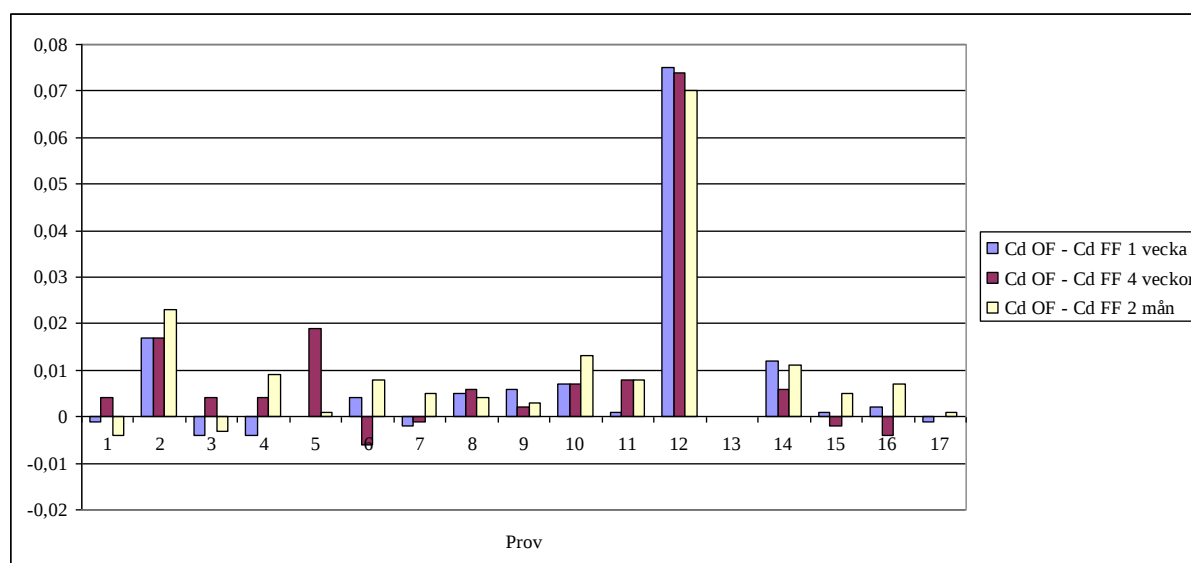
SLRS påverkades inte entydigt av filtreringen. Resultaten var något högre än det certifierade värdet för kadmium (figur 18). Prover som filtrerats direkt innan tungmetallsbestämningen gav samstämmiga resultat med de ofiltrerade provens resultat (figur 18). Ett av de filtrerade proven var troligtvis kontaminerat. Vid filtrering före konservering enligt standardmetoden var resultaten lägre än resultaten för de ofiltrerade proven.



Figur 18: Filtrerade prov efter konservering jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. Filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. SLRS filtrerat och ofiltrerat jämfört med det certifierade värdet. De röda linjerna anger metodens mätosäkerhet.

Test 2

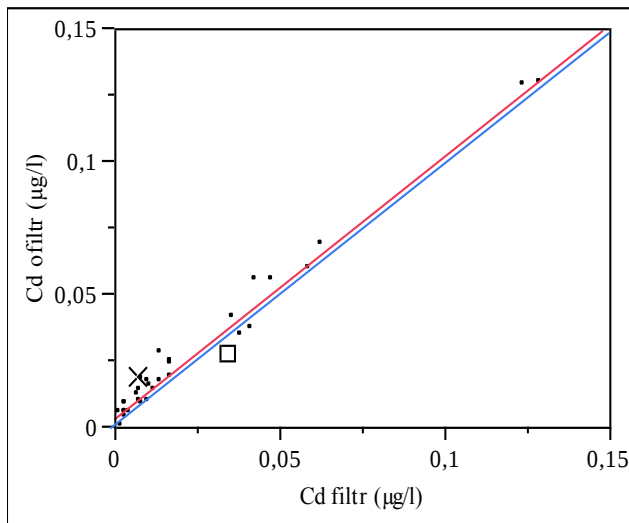
Förvaringstidens längd påverkade inte resultaten för de ofiltrerade proven (figur 19). Skillnaden mellan filtrerat och ofiltrerat var försumbar förutom i Helgeå (nr 12) där det ofiltrerade provet troligtvis är kontaminerat (bilaga 3).



Figur 19: Differensen mellan ofiltrerade prov enligt IVM's metod och filtrerade prov enligt standardmetoden och. De ofiltrerade proven har stått i ca 1 vecka, 4 veckor respektive 2 månader innan bestämningen av Cd.

Test 1 och 2

Ofiltrerade, konserverade prov som fått stå och sedimentera i ca 1 vecka innan analys gav samstämmiga resultat med filtrerade prov enligt standardmetoden (figur 20).



Ekvation:

$$\text{Cd ofiltr} = 0,00 + 0,99 \cdot \text{Cd filtr}$$

$$R^2 = 0,98$$

Figur 20: Kadmiumhalten i ofiltrerade, sedimenterade prov enligt IVM's metod plottad mot kadmiumhalten i filtrerade prov enligt standardmetoden. De filtrerade proven filtrerades före konservering. Proven lagrades i ca 1 vecka innan bestämningen. Den blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Helgeån och Västersel från test 2 är ej med i figuren. x=Örekilsälven test 2 □=Sangisälven test 1

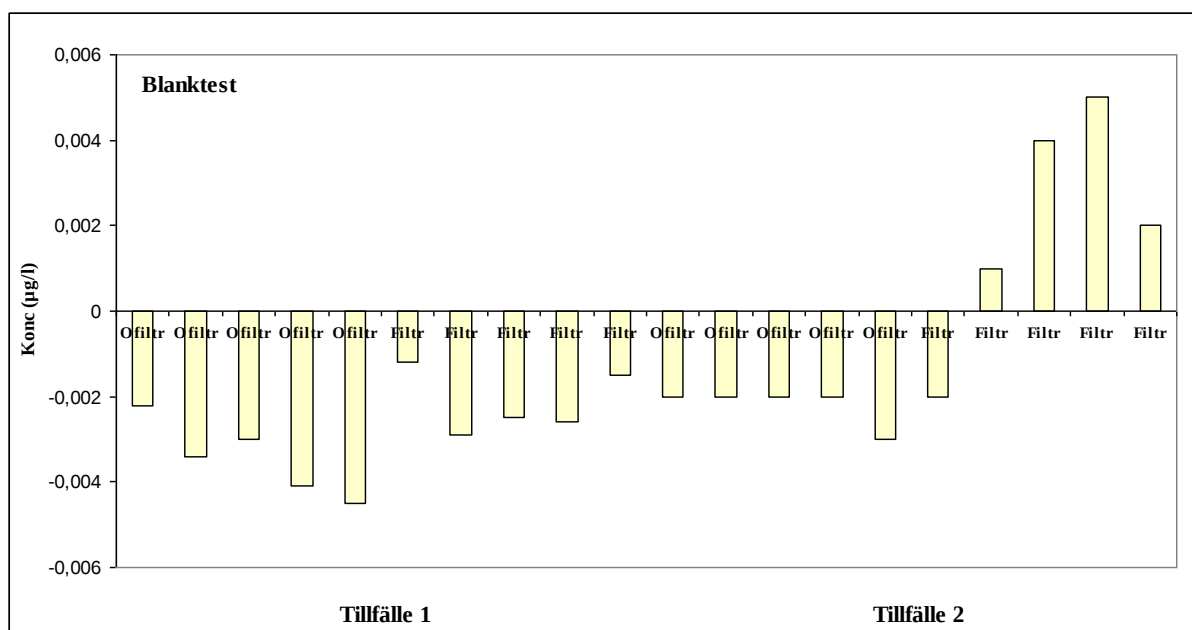
Slutsats

Standardmetoden och IVM:s metod ger samstämmiga kadmiumresultat. Skillnaden ökar inte med lagringstiden av proven innan bestämningen.

Kobolt

Blanktest

I båda testen blev de filtrerade blankarna signifikant högre än de ofiltrerade blankarna (figur 21). Kontamineringen, 0.003 µg/l, är dock försumbar vid bestämningen av kobolt i sjöar och vattendrag.

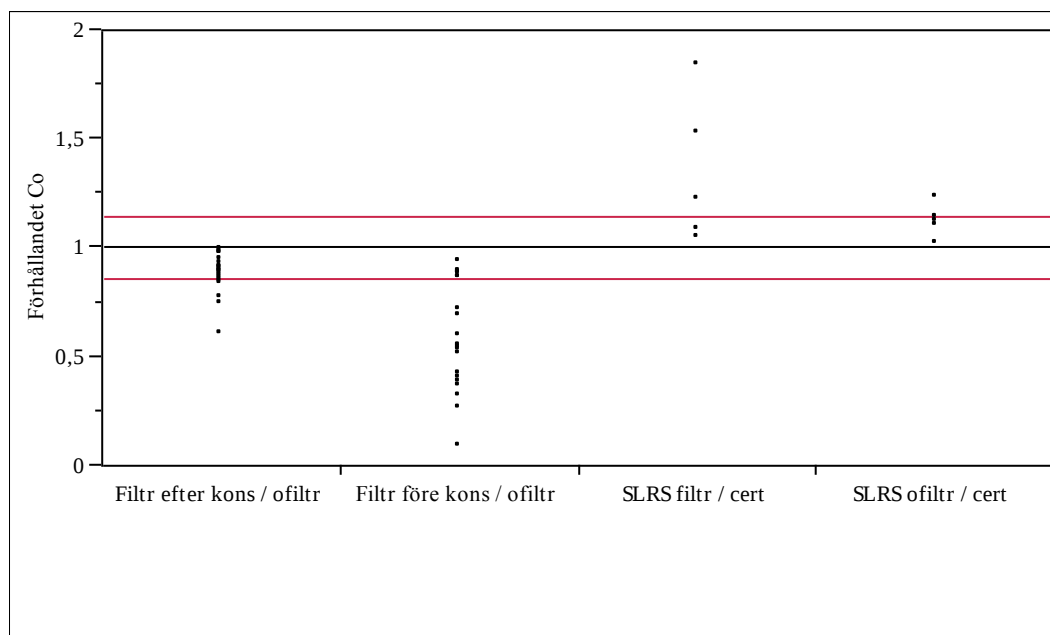


Figur 21: Test - ofiltrerade Co-blankar jämfört med filtrerade Co-blankar vid två olika tillfällen.

Test 1

Prov som filtrerats direkt innan tungmetallsbestämningen gav samstämmiga resultat med de ofiltrerade provens resultat (figur 22). De prover som hamnade utanför mätosäkerhetens gränser var prover med låga halter. Under våren 2009 pågår en omräkning av Geokemiska analyslaboratoriets mätosäkerheter där kobolts mätosäkerhet istället har beräknats till 45 % vid låga halter ($\text{Co} < 0,1 \mu\text{g/l}$) varmed dessa prover hamnar innanför mätosäkerhetens gränser. Vid filtrering före konservering enligt standardmetoden var resultaten lägre än resultaten för de ofiltrerade proven.

SLRS-resultaten var högre i de filtrerade proven än i de ofiltrerade proven. Resultaten var högre än det certifierade värdet för kobolt.



Figur 22: Filtrerade prov efter konservering jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. Filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. SLRS filtrerat och ofiltrerat jämfört med det certifierade värdet. De röda linjerna anger metodens mätosäkerhet.

Test 2

Vid några stationer var skillnaden mellan filtrerat och ofiltrerat prov stor och skillnaden ökade i vissa fall med tiden som de ofiltrerade proven fick stå innan bestämningen (figur 23). För de flesta av dessa stationer är problemet dock mindre än vad det visuellt verkar vara i figur 23.

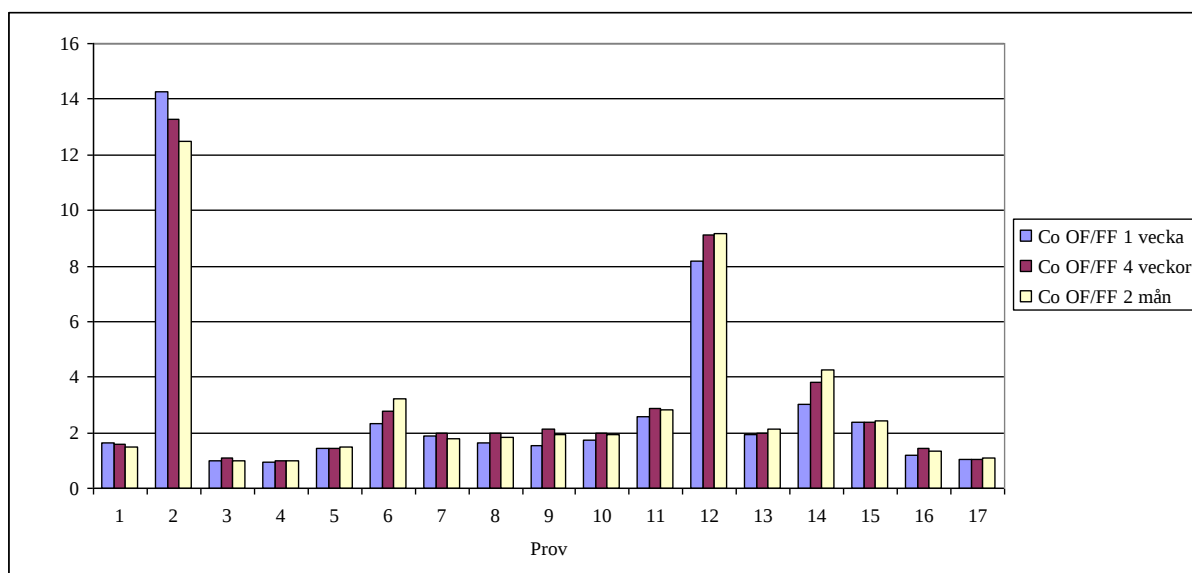
Västersel (nr 2) - Det ofiltrerade provet är troligtvis kontaminerat (bilaga 2 och 3).

Ume älv (nr 6) - Den naturliga variationen på stationen är något större än skillnaden mellan ofiltrerat och filtrerat prov (bilaga 3).

Mörrumsån (nr 11) – Skillnaden mellan metoderna är tydlig (bilaga 3).

Helgeån (nr 12) - Det ofiltrerade provet är troligtvis kontaminerat (bilaga 3).

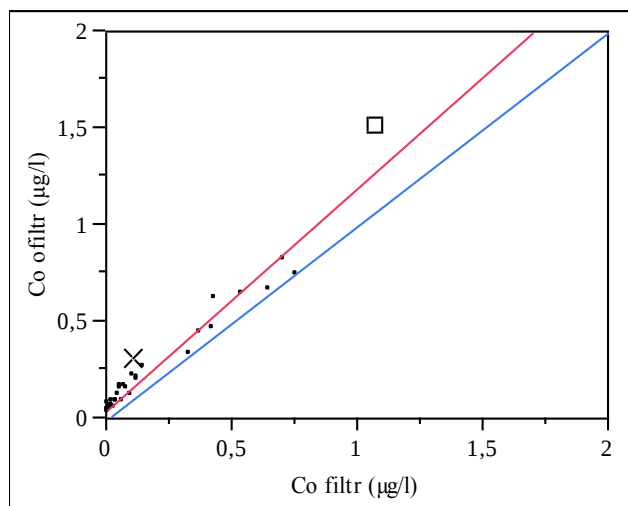
Örekilsälven (nr 14) – Skillnaden mellan metoderna är tydlig men ökningen med tiden döljs av den naturliga variationen (bilaga 3).



Figur 23: Ofiltrerade prov enligt IVM's metod jämfört med filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden. De ofiltrerade proven har stått i ca 1 vecka, 4 veckor respektive 2 månader innan bestämningen av Co.

Test 1 och 2

Ofiltrerade, konserverade prov som fått stå och sedimentera i ca 1 vecka innan bestämningen gav något högre resultat än filtrerade, konserverade prov (figur 24).



Ekvation:
 $\text{Co ofiltr} = 0,03 + 1,15 * \text{Co filtr}$
 $R^2 = 0,95$
 Utan Sangisälven:
 $\text{Co ofiltr} = 0,05 + 1,01 * \text{Co filtr}$
 $R^2 = 0,95$

Figur 24: Kobolthalten i ofiltrerade, sedimenterade prov enligt IVM's metod plottad mot kobolthalten i filtrerade prov enligt standardmetoden. De filtrerade proven filtrerades före konservering. Proven lagrades i ca 1 vecka innan bestämningen. Den blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Helgeån och Västersel från test 2 är ej med i figuren. x=Örekilsälven test 2 □=Sangisälven test 1

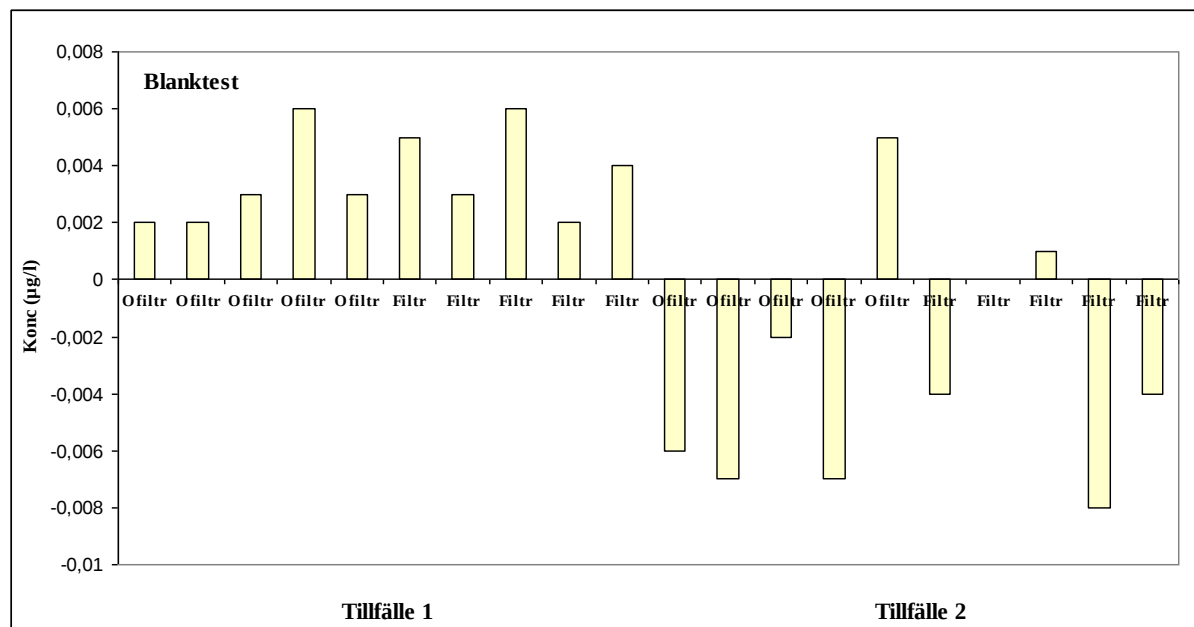
Slutsats

Bestämning av kobolt med IVM:s metod ger något högre värden än standardmetoden. Skillnaden ökar inte med lagringstiden av proven innan bestämningen.

Koppar

Blanktest

Skillnaden mellan filtrerade och ofiltrerade blankar var ej signifikant (figur 25).

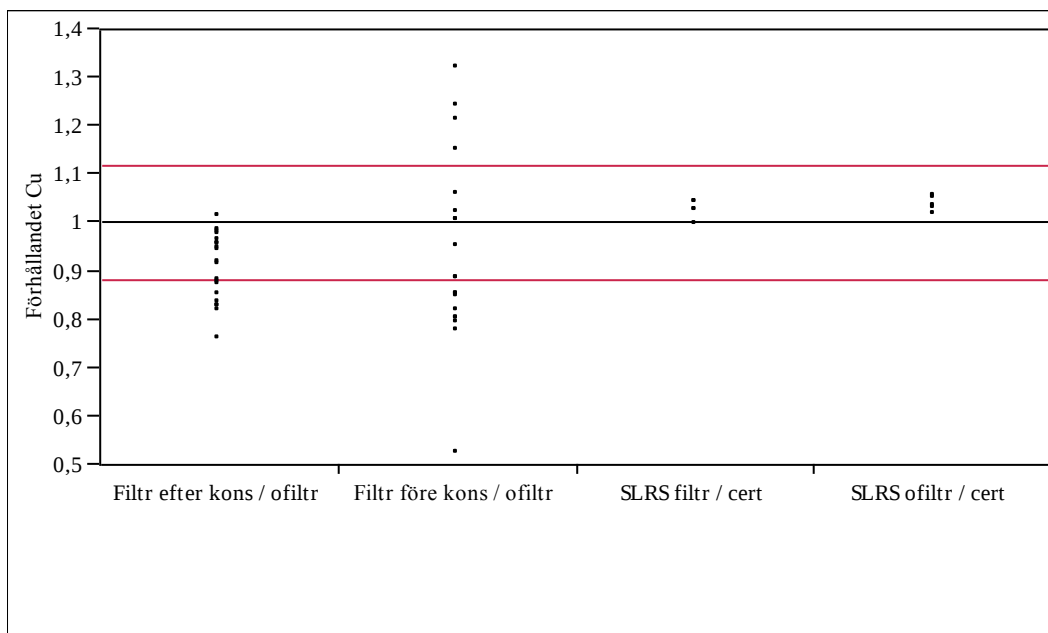


Figur 25: Test - ofiltrerade Cu-blankar jämfört med filtrerade Cu-blankar vid två olika tillfällen.

Test 1

SLRS påverkades inte av filtreringen och resultaten stämde väl överens med det certifierade värdet (figur 26). Skillnaden mellan ofiltrerade och filtrerade prov var stor, särskilt då

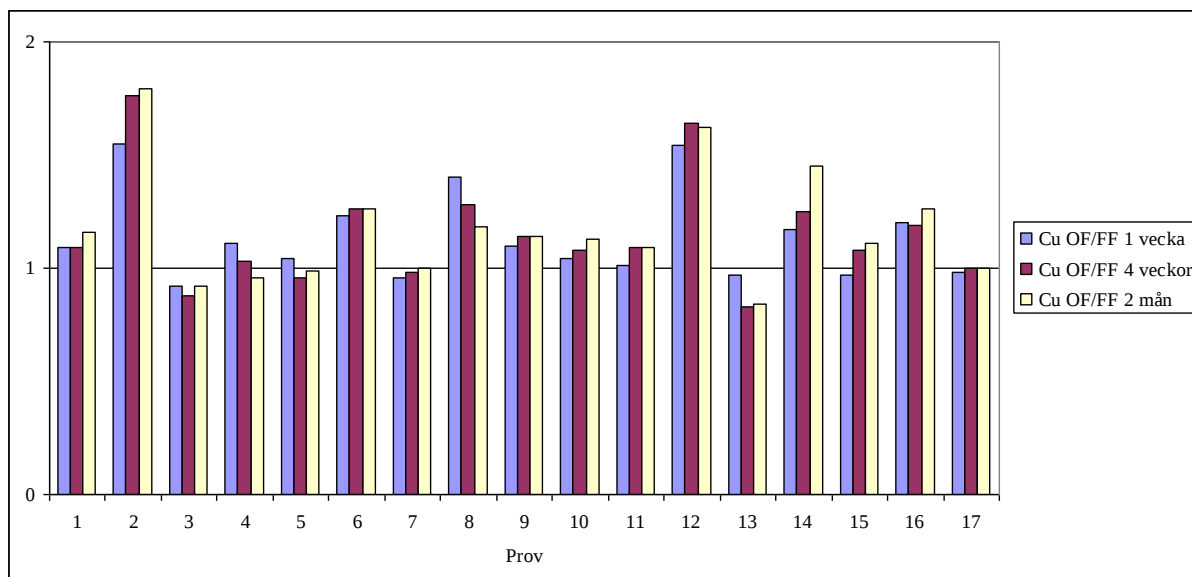
filtreringen skedde före konserveringen. I vissa fall var de prov som filtrerats före konservering högre än de ofiltrerade och ibland var det tvärtom (figur 26).



Figur 26: Filtrerade prov efter konservering jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. Filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. SLRS filtrerat och ofiltrerat jämfört med det certifierade värdet. De röda linjerna anger metodens mätosäkerhet.

Test 2

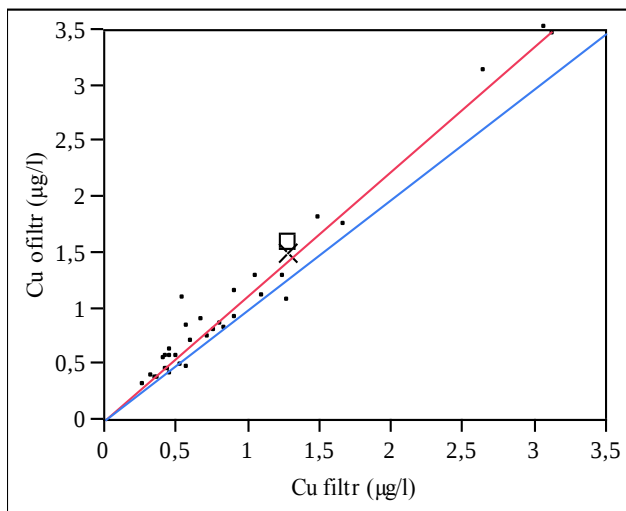
I vissa av proven ökade kopparhalten i de ofiltrerade proven under förvaringen men i andra var det tvärtom (figur 27). Skillnaden mellan filtrerat och ofiltrerat var försumbar förutom i Västersel (nr 2) och Helgeån (nr 12) där de ofiltrerade proven troligtvis var kontaminerade (bilaga 3).



Figur 27: Ofiltrerade prov enligt IVM's metod jämfört med filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden. De ofiltrerade proven har stått i ca 1 vecka, 4 veckor respektive 2 månader innan bestämningen av Cu.

Test 1 och 2

Vid lägre halter gav ofiltrerade och filtrerade prov samstämmiga resultat, men vid högre halter var de ofiltrerade provens kopparresultat högre (figur 28).



Ekvation:

$$\text{Cu ofiltr} = -0,02 + 1,13 * \text{Cu filtr}$$

$$R^2 = 0,97$$

Figur 28: Kopparhalten i ofiltrerade, sedimenterade prov enligt IVM's metod plottad mot kopparhalten i filtrerade prov enligt standardmetoden. De filtrerade proven filtrerades före konservering. Proven lagrades i ca 1 vecka innan bestämningen. Den blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Helgeån och Västersel från test 2 är ej med i figuren. x=Örekilsälven test 2 □=Sangisälven test 1

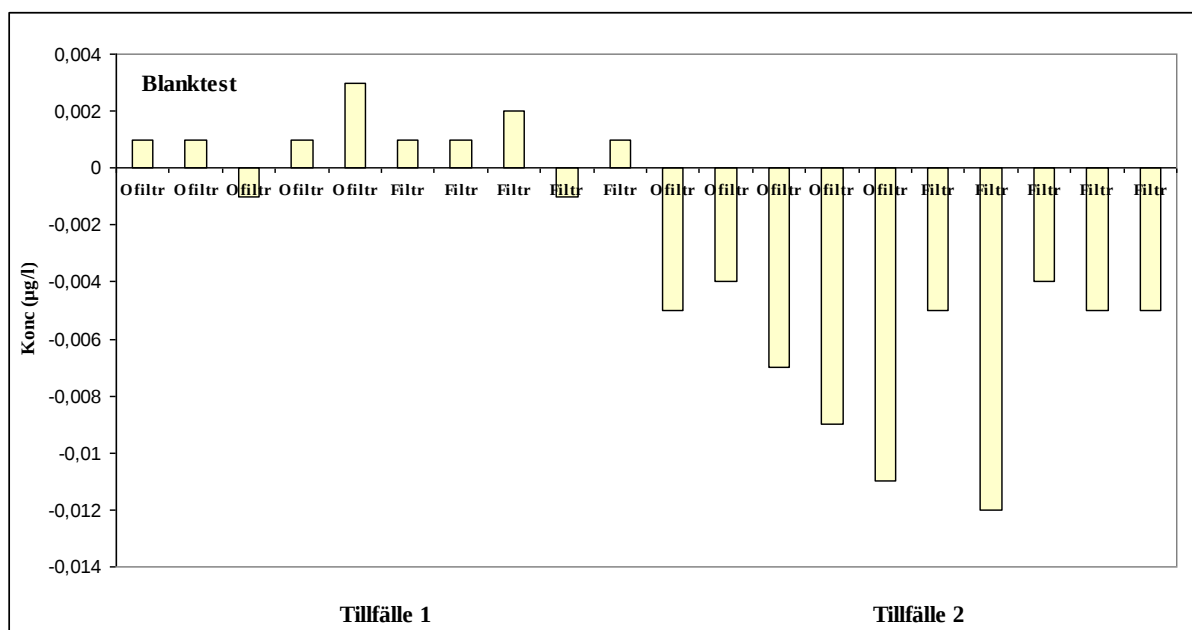
Slutsats

IVM:s metod och standardmetoden ger relativt samstämmiga resultat. Förvaringstidens längd påverkar inte resultaten.

Krom

Blanktest

Skillnaden mellan filtrerade och ofiltrerade blankar var ej signifikant (figur 29).

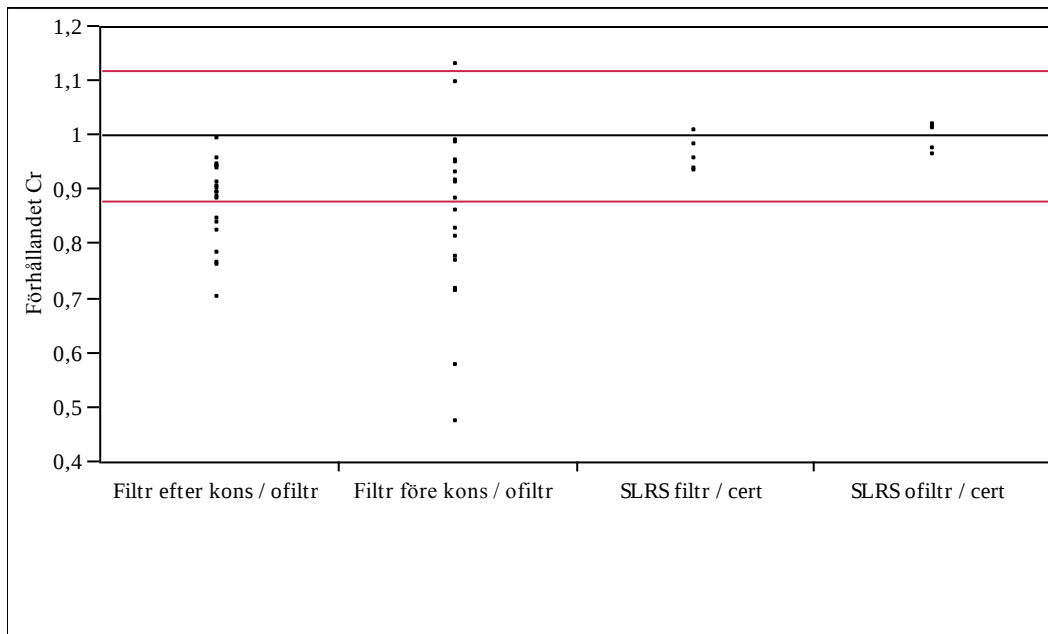


Figur 29: Test - ofiltrerade Cr-blankar jämfört med filtrerade Cr-blankar vid två olika tillfällen.

Test 1

SLRS påverkades inte av filtreringen och resultaten stämde väl överens med det certifierade värdet (figur 30).

Provens resultat blev högre på ofiltrerade prover jämfört med filtrerade prover. Skillnaden var som störst då provet filtrerats före konserveringen (figur 30). Under våren 2009 pågår en omräkning av Geokemiska analyslaboratoriets mätosäkerheter där kroms mätosäkerhet istället har beräknats till 21 % varmed de flesta proven hamnar innanför mätosäkerhetens gränser.



Figur 30: Filtrerade prov efter konservering jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. Filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. SLRS filtrerat och ofiltrerat jämfört med det certifierade värdet. De röda linjerna anger metodens mätosäkerhet.

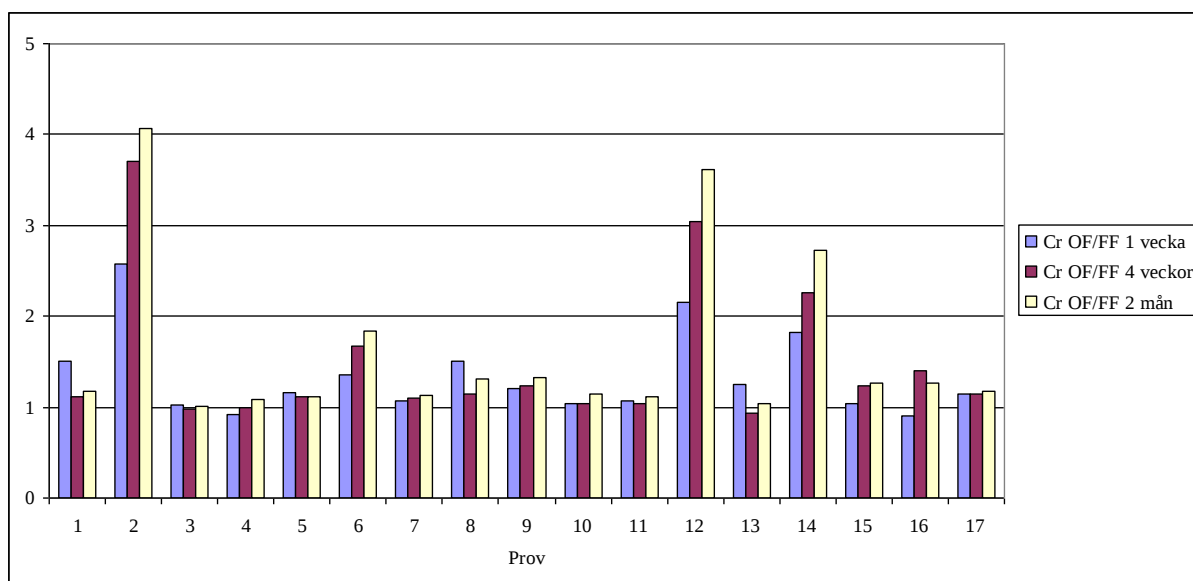
Test 2

Vid några stationer var skillnaden mellan filtrerat och ofiltrerat prov stor och skillnaden ökade med tiden som de ofiltrerade proven fick stå innan bestämningen (figur 31). För de flesta av dessa stationer är problemet dock mindre än vad det visuellt verkar vara i figur 31.

Västersel (nr 2) - Det ofiltrerade provet är troligtvis kontaminerat (bilaga 2 och 3).

Helgeån (nr 12) - Det ofiltrerade provet är troligtvis kontaminerat (bilaga 3)

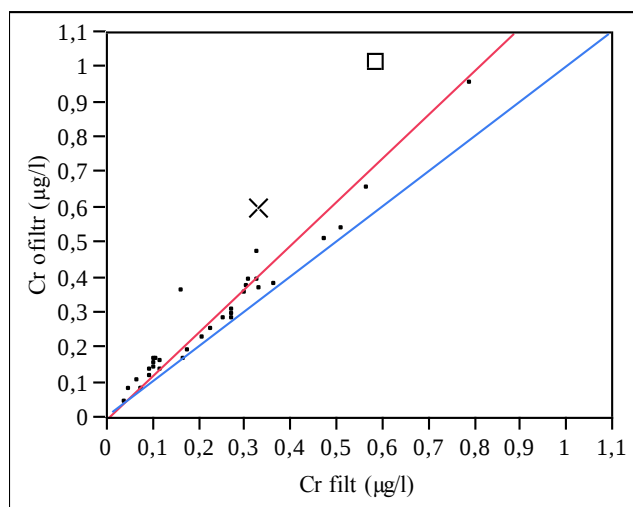
Örekilsälven (nr 14) - Den naturliga variationen är större än skillnaden mellan metoderna (bilaga 3).



Figur 31: Ofiltrerade prov enligt IVM's metod jämfört med filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden. De ofiltrerade proven har stått i ca 1 vecka, 4 veckor respektive 2 månader innan bestämningen av Cr.

Test 1 och 2

Ofiltrerade prov gav något högre kromresultat än filtrerade prover enligt standardmetoden (figur 32).



Ekvation:

$$\text{Cr ofiltr} = -0,006 + 1,25 * \text{Cr filtr}$$

$$R^2 = 0,89$$

Utan Sangisälven och Örekilsälven:

$$\text{Cr ofiltr} = 0,01 + 1,12 * \text{Cr filtr}$$

$$R^2 = 0,96$$

Figur 32: Kromhalten i ofiltrerade, sedimenterade prov enligt IVM's metod plottad mot kromhalten i filtrerade prov enligt standardmetoden. De filtrerade proven filtrerades före konservering. Proven lagrades i ca 1 vecka innan bestämningen. Den blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Helgeån och Västersel från test 2 är ej med i figuren. □=Sangisälven test 1 x=Örekilsälven test 2

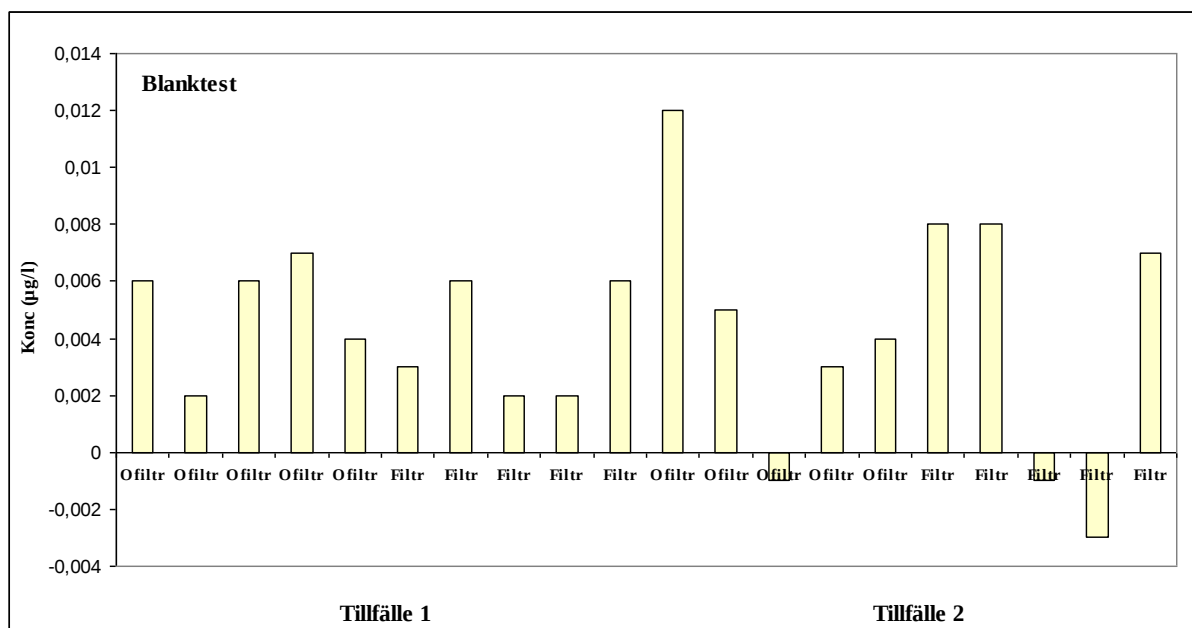
Slutsats

Bestämning av krom med IVM:s metod ger något högre värden än standardmetoden pga. urlakning från det partikulära materialet. På de stationer där skillnaden ökade med tiden som de ofiltrerade proven fick stå innan bestämningen så döljs ökningen av den naturliga variationen.

Mangan

Blanktest

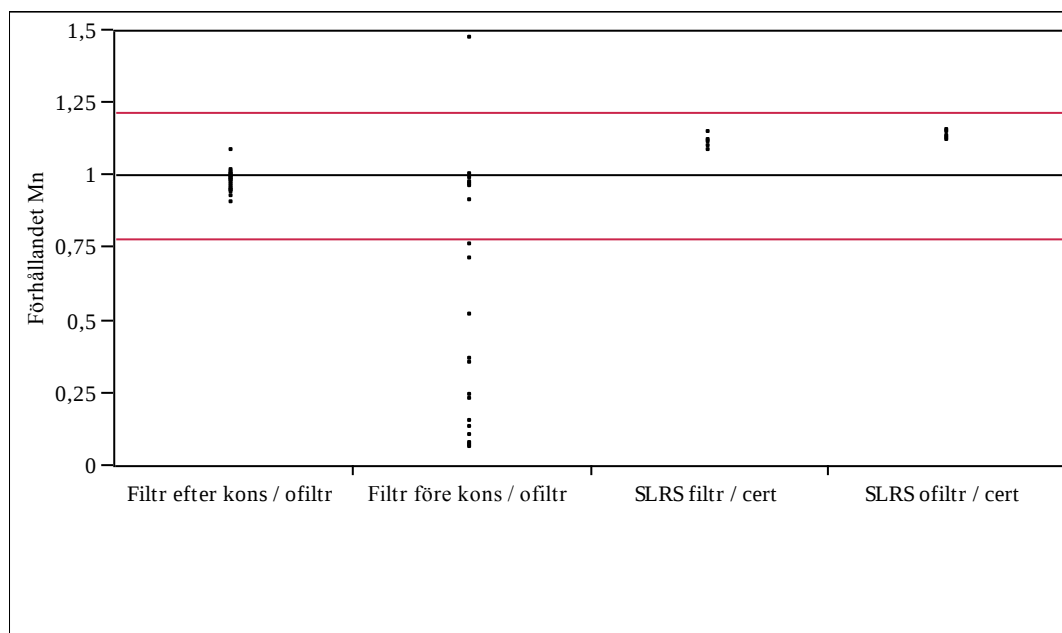
Skillnaden mellan filtrerade och ofiltrerade blankar var ej signifikant (figur 33).



Figur 33: Test - ofiltrerade Mn-blankar jämfört med filtrerade Mn-blankar vid två olika tillfällen.

Test 1

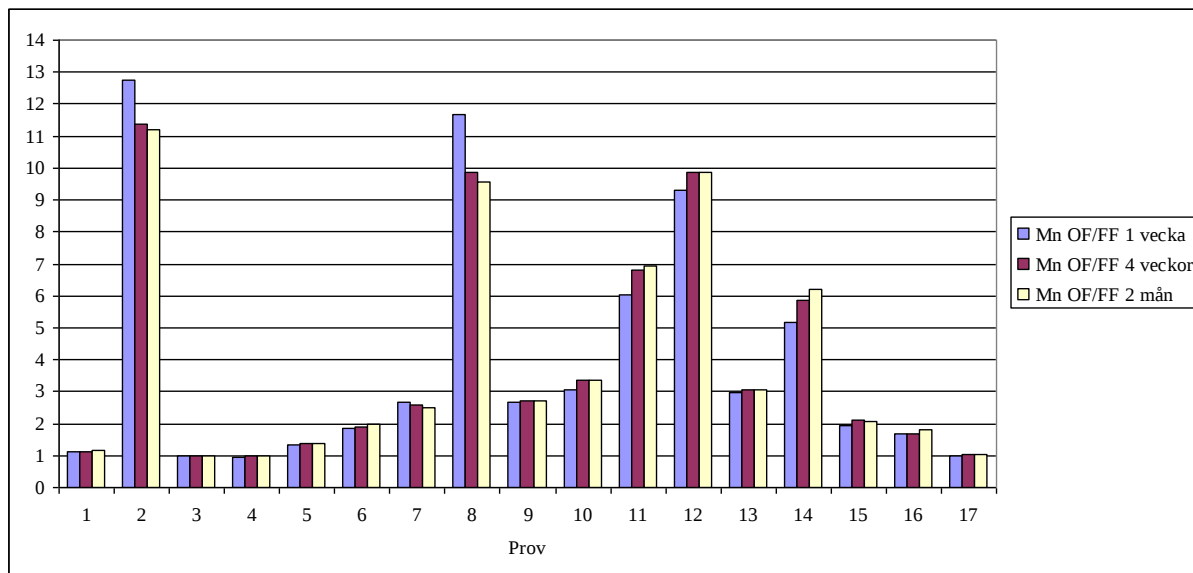
SLRS påverkades inte av filtreringen. Resultaten var något högre än det certifierade värdet men resultaten ligger inom mätosäkerhetens gränser (figur 34). Prov som filtrerats direkt innan tungmetallsbestämningen gav samstämmiga resultat med de ofiltrerade provens resultat (figur 34). Vid filtrering före konservering enligt standardmetoden var resultaten lägre än resultaten för de ofiltrerade proven. Ett av de filtrerade proven var troligtvis kontaminerat.



Figur 34: Filtrerade prov efter konservering jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. Filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. SLRS filtrerat och ofiltrerat jämfört med det certifierade värdet. De röda linjerna anger metodens mätosäkerhet.

Test 2

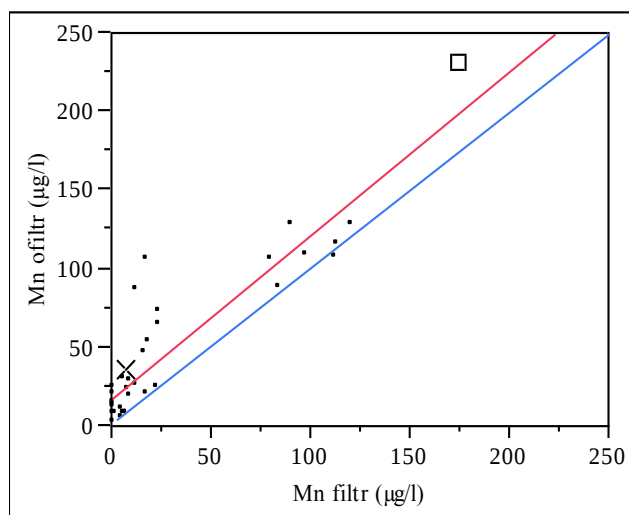
I flertalet av proven var skillnaden mellan filtrerat och ofiltrerat prov stor (figur 35). I vissa av proven ökade manganhalten i de ofiltrerade proven under förvaringen men i andra var det tvärtom. Den stora skillnaden i Västersel (nr 2) och Helgeån (nr 12) kan förklaras med att det ofiltrerade provet troligtvis kontaminerats (bilaga 3) men på övriga stationer är skillnaden mellan metoderna tydlig.



Figur 35: Ofiltrerade prov enligt IVM's metod jämfört med filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden. De ofiltrerade proven har stått i ca 1 vecka, 4 veckor respektive 2 månader innan bestämningen av Mn.

Test 1 och 2

Ofiltrerade, konserverade prov som fått stå och sedimentera i ca 1 vecka innan bestämningen gav högre värden än filtrerade, konserverade prov (figur 36).



Ekvation:

$$\text{Mn ofiltr} = 17 + 1,04 * \text{Mn filtr}$$

$$R^2 = 0,83$$

Figur 36: Manganhalten i ofiltrerade, sedimenterade prov enligt IVM's metod plottad mot manganhalten i filtrerade prov enligt standardmetoden. De filtrerade proven filtrerades före konservering. Proven lagrades i ca 1 vecka innan bestämningen. Den blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Helgeån och Västersel från test 2 är ej med i figuren. x=Örekilsälven test 2 □=Sangisälven test 1

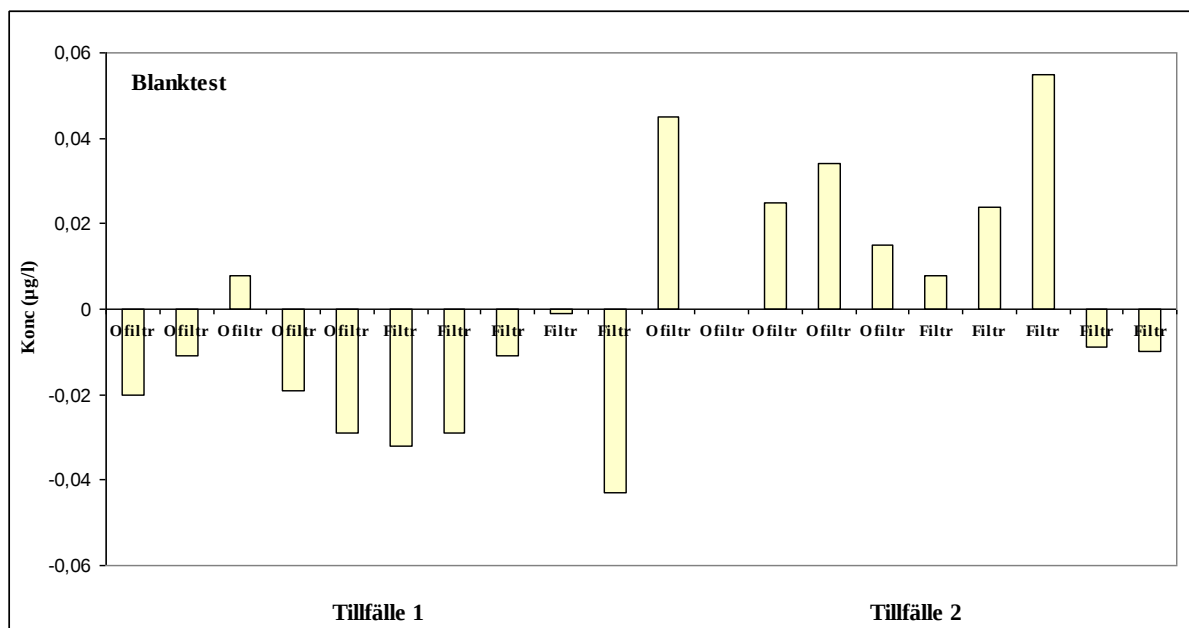
Slutsats

Bestämning av mangan med IVM:s metod ger högre värden än standardmetoden. Förvaringstidens längd har ingen entydig påverkan på resultaten.

Nickel

Blanktest

Skillnaden mellan filtrerade och ofiltrerade blankar var ej signifikant (figur 37).

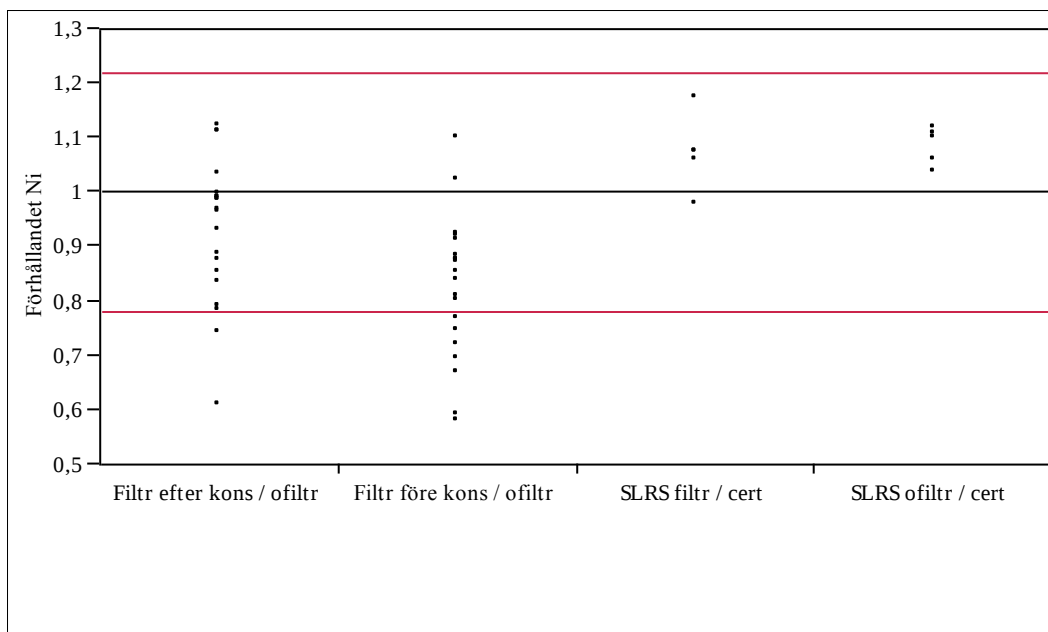


Figur 37: Test - ofiltrerade Ni-blankar jämfört med filtrerade Ni-blankar vid två olika tillfällen.

Test 1

SLRS påverkades inte av filtreringen och resultaten stämde väl överens med det certifierade värdet (figur 38).

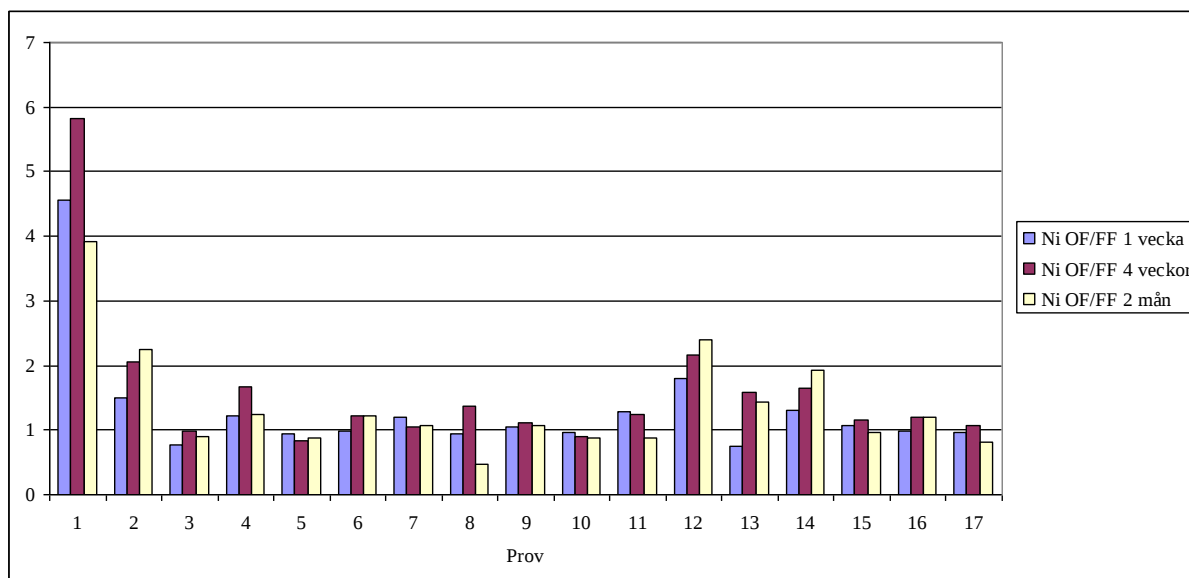
Provresultaten blev många gånger högre för ofiltrerade prov jämfört med prov som filtrerats, särskilt då filtreringen skett innan konservering (figur 38).



Figur 38: Filtrerade prov efter konservering jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. Filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. SLRS filtrerat och ofiltrerat jämfört med det certifierade värdet. De röda linjerna anger metodens mätosäkerhet.

Test 2

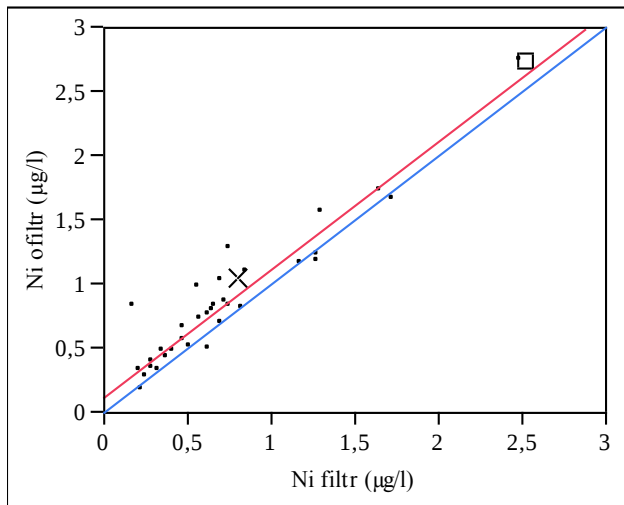
I vissa av proven ökade nickelhalten i de ofiltrerade proven under förvaringen men för andra var det tvärtom (figur 39). Vid några stationer var skillnaden mellan filtrerat och ofiltrerat prov stor. Skillnaden kan troligtvis förklaras med att de ofiltrerade proven av någon anledning kontaminerats. De ofiltrerade proven är högre än tidigare resultat i tidsserierna för Killingi (nr 1), Västersel (nr 2) respektive Helgeån (nr 12) medan de filtrerade proven är i nivå med tidigare resultat (se bilaga 3).



Figur 39: Ofiltrerade prov enligt IVM's metod jämfört med filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden. De ofiltrerade proven har stått i ca 1 vecka, 4 veckor respektive 2 månader innan bestämningen av Ni.

Test 1 och 2

Ofiltrerade, konserverade prov som fått stå och sedimentera i ca 1 vecka innan bestämningen gav något högre nickelvärden än filtrerade, konserverade prov (figur 40).



Ekvation:

$$\text{Ni ofiltr} = 0,12 + 1,00 * \text{Ni filtr}$$

$$R^2 = 0,88$$

Figur 40: Nickelhalten i ofiltrerade, sedimenterade prov enligt IVM's metod plottad mot nickelhalten i filtrerade prov enligt standardmetoden. De filtrerade proven filtrerades före konservering. Proven lagrades i ca 1 vecka innan bestämningen. Den blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Helgeån och Västersel från test 2 är ej med i figuren. x=Örekilsälven test 2 □=Sangisälven test 1

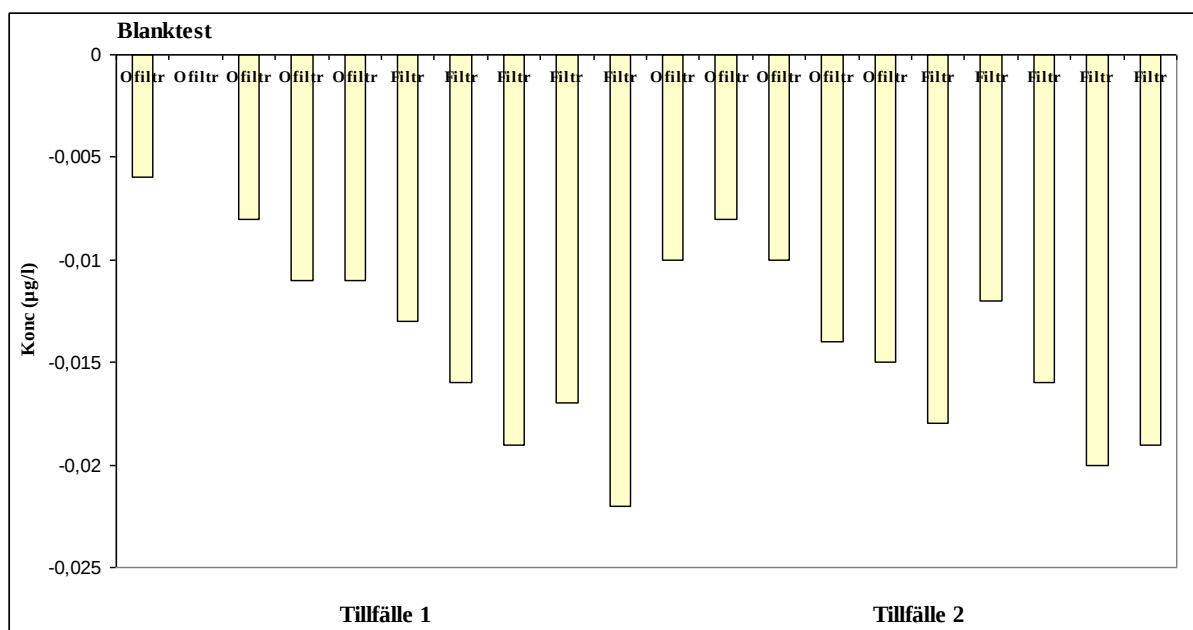
Slutsats

Bestämning av nickel med IVM:s metod ger något högre värden än standardmetoden pga. urlakning från det partikulära materialet. Förvaringstiden av proven innan bestämningen har ingen entydig påverkan på resultaten.

Vanadin

Blanktest

Skillnaden mellan de filtrerade och ofiltrerade blankarna var signifikant. Filtrerade blankar gav lägre vanadinresultat än de ofiltrerade (figur 41).

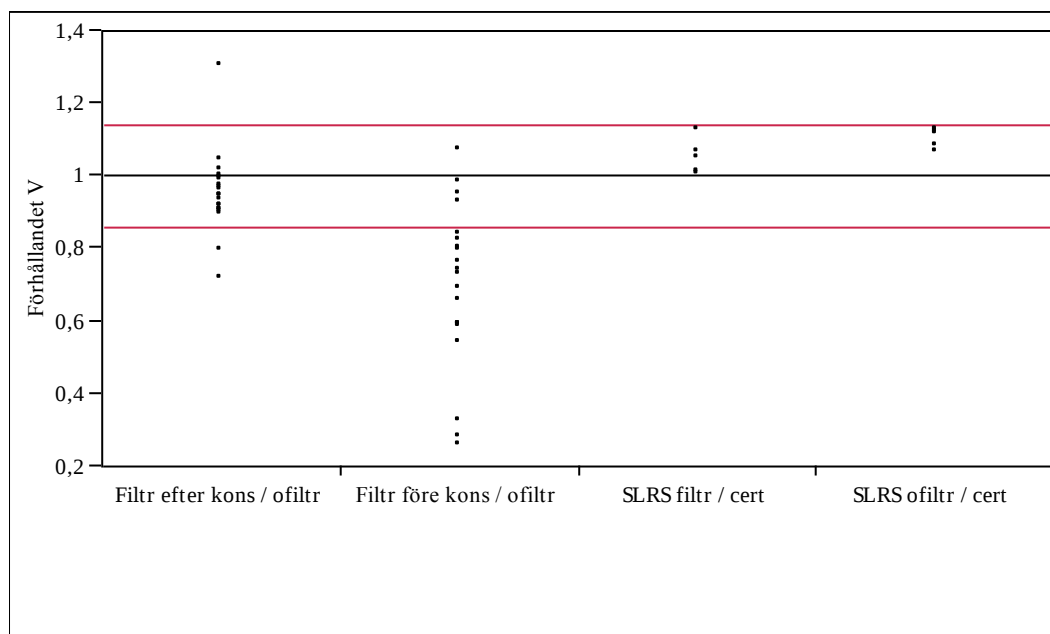


Figur 41: Test - ofiltrerade V-blankar jämfört med filtrerade V-blankar vid två olika tillfällen.

Test 1

SLRS påverkades inte av filtreringen. Värdena var något högre än det certifierade värdet men resultaten ligger inom mätosäkerhetens gränser (figur 42).

Prov som filtrerats direkt innan tungmetallsbestämningen gav samstämmiga resultat med de ofiltrerade provens resultat (figur 42). Vid filtrering före konservering enligt standardmetoden var resultaten lägre än resultaten från de ofiltrerade proven.



Figur 42: Filtrerade prov efter konservering jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. Filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. SLRS filtrerat och ofiltrerat jämfört med det certifierade värdet. De röda linjerna anger metodens mätosäkerhet.

Test 2

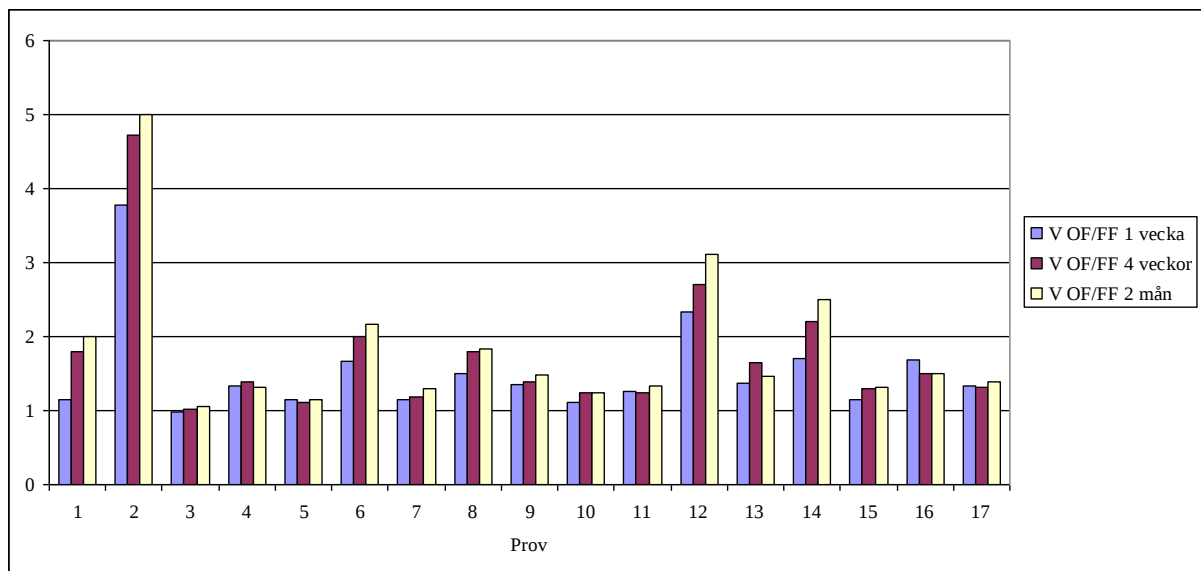
Vid några stationer var skillnaden mellan filtrerat och ofiltrerat prov stor och skillnaden ökade med tiden som de ofiltrerade proven fick stå innan bestämningen (figur 43). För de flesta av dessa stationer är problemet dock mindre än vad det visuellt verkar vara i figur 43.

Västersel (nr 2) - Det ofiltrerade provet är troligtvis kontaminerat (bilaga 2 och 3).

Ume älv (nr 6) - Den naturliga variationen på stationen är större än skillnaden mellan ofiltrerat och filtrerat prov (bilaga 3).

Helgeån (nr 12) - Det ofiltrerade provet är troligtvis kontaminerat (bilaga 3).

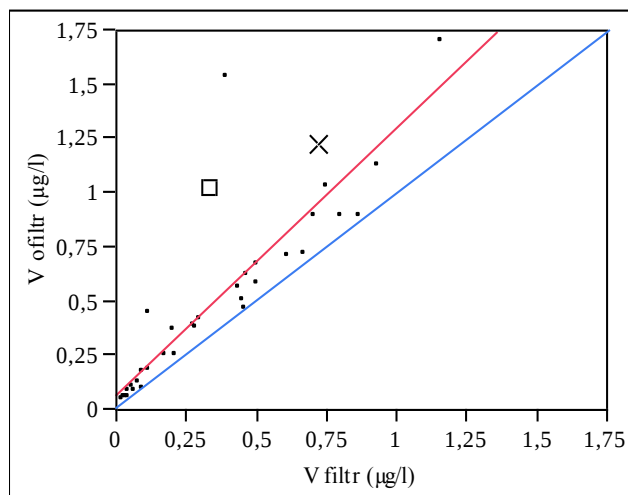
Örekilsälven (nr 14) – Skillnaden mellan metoderna är tydlig. Anledningen till att skillnaden ökar med tiden är att de filtrerade provens resultat minskade mellan 1 vecka, 4 veckor och 2 månader (bilaga 2 och 3).



Figur 43: Ofiltrerade prov enligt IVM's metod jämfört med filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden. De ofiltrerade proven har stått i ca 1 vecka, 4 veckor respektive 2 månader innan bestämningen av V.

Test 1 och 2

Ofiltrerade, konserverade prov som fått stå och sedimentera i ca 1 vecka innan bestämningen gav högre värden än filtrerade, konserverade prov (figur 44).



Ekvation:
 $V_{\text{ofiltr}} = 0,07 + 1,23 \cdot V_{\text{filtr}}$

$R^2 = 0,74$

Figur 44: Vanadinhalten i ofiltrerade, sedimenterade prov enligt IVM's metod plottad mot vanadinhalten i filtrerade prov enligt standardmetoden. De filtrerade proven filtrerades före konservering. Proven lagrades i ca 1 vecka innan bestämningen. Den blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Helgeån och Västersel från test 2 är ej med i figuren. x=Örekilsälven test 2 □=Sangisälven test 1

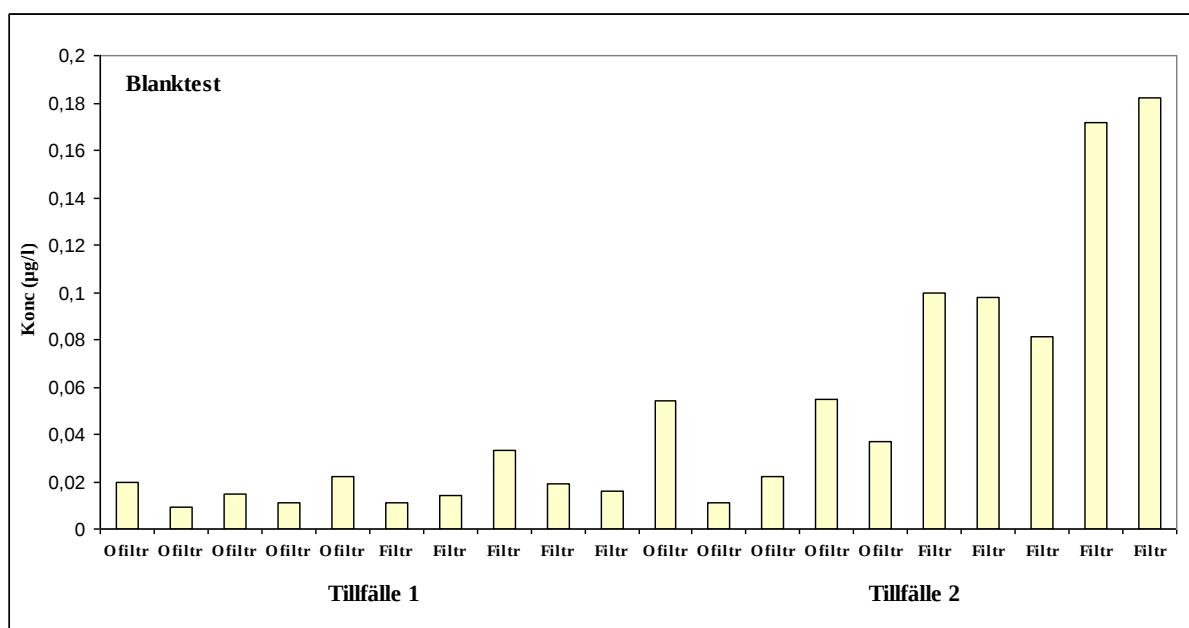
Slutsats

Bestämningen av vanadin med IVM:s metod ger högre resultat än standardmetoden. På de stationer där skillnaden ökade med tiden som de ofiltrerade proven fick stå innan bestämningen så beror detta på kontaminering av flaskan alternativt så döljs ökningen av den naturliga variationen.

Zink

Blanktest

Skillnaden mellan de filtrerade och ofiltrerade blankarna var signifikant vid andra tillfället (0.09 µg/l) men vid första tillfället syntes ingen skillnad (figur 45).

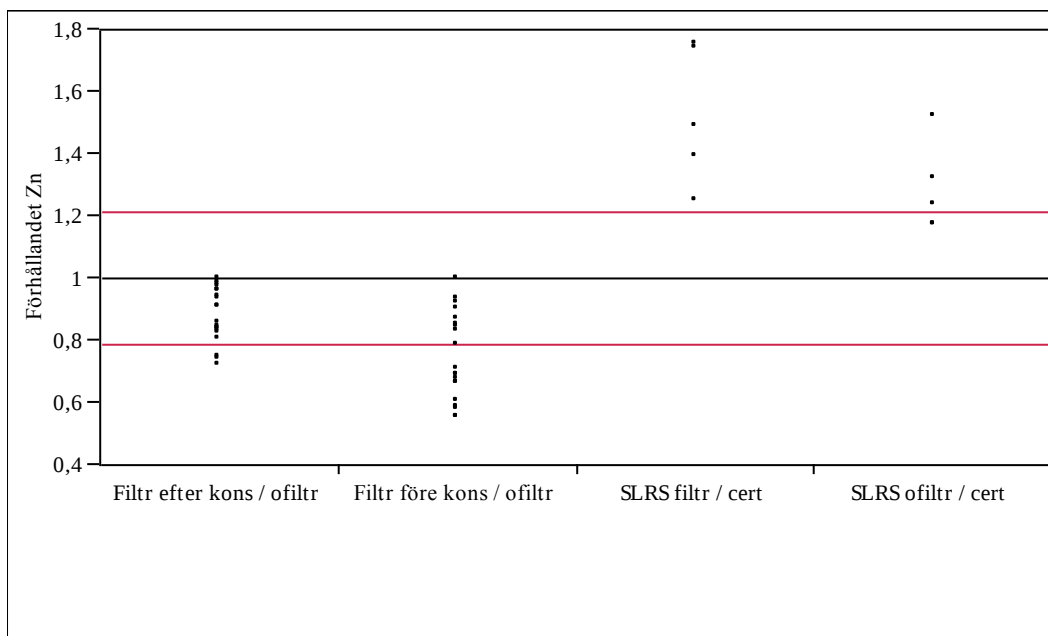


Figur 45: Test - ofiltrerade Zn-blankar jämfört med filtrerade Zn-blankar vid två olika tillfällen.

Test 1

SLRS filtrerat blev högre än ofiltrerat. Värdena var högre än det certifierade värdet (figur 46).

Prov som filtrerats direkt innan tungmetallsbestämningen gav relativt samstämmiga resultat med de ofiltrerade provens resultat (figur 46). Vid filtrering före konservering enligt standardmetoden var resultaten lägre än resultaten för de ofiltrerade proven.



Figur 46: Filtrerade prov efter konservering jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. Filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden jämfört med ofiltrerade prov enligt IVM's metod. SLRS filtrerat och ofiltrerat jämfört med det certifierade värdet. De röda linjerna anger metodens mätosäkerhet.

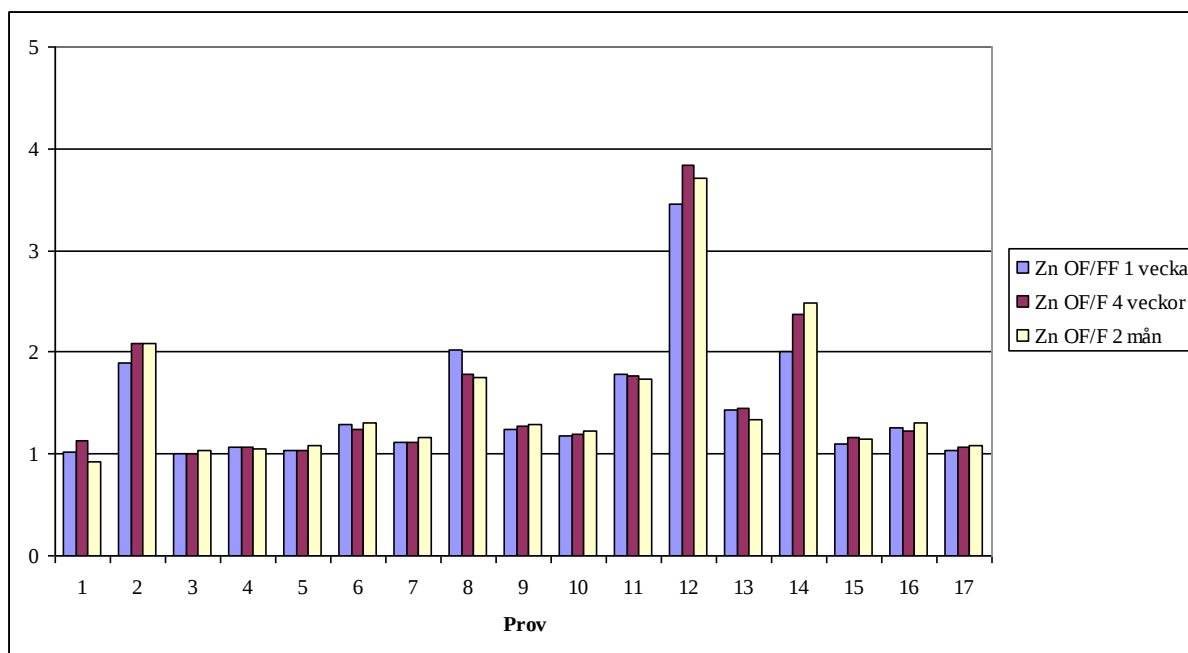
Test 2

Förvaringstidens längd påverkade inte resultaten för de ofiltrerade proven (figur 47). Vid några stationer var skillnaden mellan filtrerat och ofiltrerat prov stor. För de flesta av dessa stationer är problemet dock mindre än vad det visuellt verkar vara i figur 47.

Västersel (nr 2) - Det ofiltrerade provet är troligtvis kontaminerat (bilaga 2 och 3).

Helgeån (nr 12) - Det ofiltrerade provet är troligtvis kontaminerat (bilaga 3).

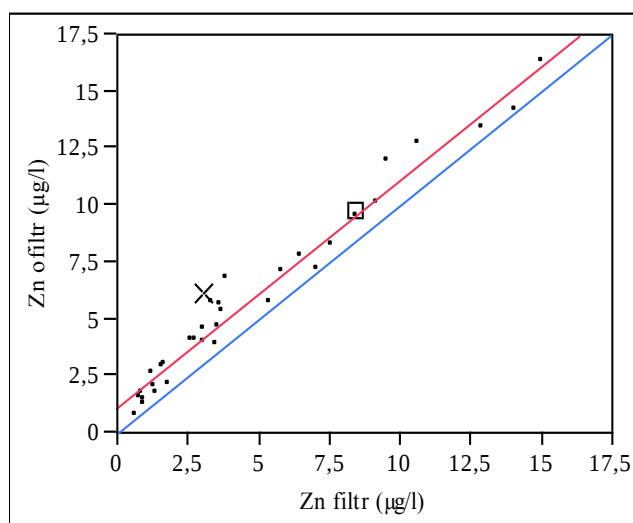
Örekilsälven (nr 14) – Skillnaden mellan metoderna är relativt tydlig i tidserien men ökningen med förvaringstiden döljs av den naturliga variationen (bilaga 3).



Figur 47: Ofiltrerade prov enligt IVM's metod jämfört med filtrerade prov före konservering enligt standardmetoden. De ofiltrerade proven har stått i ca 1 vecka, 4 veckor respektive 2 månader innan bestämningen av Zn.

Test 1 och 2

Ofiltrerade, konserverade prov som fått stå och sedimentera i ca 1 vecka innan bestämningen gav högre värden än filtrerade, konserverade prov (figur 48).



Ekvation:
 $Zn\ ofiltr = 1,03 + 1,01 * Zn\ filtr$

$R^2 = 0,96$

Figur 48: Zinkhalten i ofiltrerade, sedimenterade prov enligt IVM's metod plottad mot zinkhalten i filtrerade prov enligt standardmetoden. De filtrerade proven filtrerades före konservering. Proven lagrades i ca 1 vecka innan bestämningen. Den blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Helgeån och Västersel från test 2 är ej med i figuren. x=Örekilsälven test 2 □=Sangisälven test 1

Slutsats

Bestämning av zink med IVM:s metod ger högre värden än standardmetoden. Skillnaden påverkas inte av en längre lagringstid av de ofiltrerade proven innan bestämningen.

Bilaga 1

Filtrering av blankar och referensmaterial ICP-MS

Blankar	Cr	Fe	Al	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Ofiltr - Test 1	0,001	0,121	-0,310	-0,006	0,006	-0,002	-0,020	0,002	0,020	-0,028	0,004	0,000
Ofiltr - Test 1	0,001	0,080	-0,296	0,000	0,002	-0,003	-0,011	0,002	0,009	-0,029	-0,002	-0,002
Ofiltr - Test 1	-0,001	0,050	-0,322	-0,008	0,006	-0,003	0,008	0,003	0,015	-0,023	-0,002	-0,002
Ofiltr - Test 1	0,001	0,073	-0,305	-0,011	0,007	-0,004	-0,019	0,006	0,011	-0,021	0,000	0,000
Ofiltr - Test 1	0,003	0,031	-0,322	-0,011	0,004	-0,005	-0,029	0,003	0,022	-0,026	0,000	0,000
Filtr -Test 1	0,001	0,055	-0,186	-0,013	0,003	-0,001	-0,032	0,005	0,011	-0,023	0,000	0,000
Filtr -Test 1	0,001	0,034	-0,207	-0,016	0,006	-0,003	-0,029	0,003	0,014	-0,020	-0,001	-0,001
Filtr -Test 1	0,002	0,046	-0,192	-0,019	0,002	-0,003	-0,011	0,006	0,033	-0,021	-0,001	-0,001
Filtr -Test 1	-0,001	0,086	-0,134	-0,017	0,002	-0,003	-0,001	0,002	0,019	-0,018	-0,001	-0,001
Filtr -Test 1	0,001	0,042	-0,149	-0,022	0,006	-0,002	-0,043	0,004	0,016	-0,026	0,002	0,002
Ofiltr - Test 2	-0,005	0,408	0,433	-0,010	0,012	-0,002	0,045	-0,006	0,054	0,016	-0,004	0,000
Ofiltr - Test 2	-0,004	0,304	0,476	-0,008	0,005	-0,002	0,000	-0,007	0,011	0,001	-0,002	0,002
Ofiltr - Test 2	-0,007	0,232	0,457	-0,010	-0,001	-0,002	0,025	-0,002	0,022	0,011	-0,001	0,002
Ofiltr - Test 2	-0,009	0,230	0,464	-0,014	0,003	-0,002	0,034	-0,007	0,055	0,007	-0,003	0,001
Ofiltr - Test 2	-0,011	0,233	0,512	-0,015	0,004	-0,003	0,015	0,005	0,037	0,014	-0,004	-0,001
Filtr - Test 2	-0,005	0,304	0,527	-0,018	0,008	-0,002	0,008	-0,004	0,100	0,004	-0,002	0,001
Filtr - Test 2	-0,012	0,187	0,393	-0,012	0,008	0,001	0,024	0,000	0,098	0,006	0,000	0,004
Filtr - Test 2	-0,004	0,244	0,386	-0,016	-0,001	0,004	0,055	0,001	0,081	0,003	-0,003	0,000
Filtr - Test 2	-0,005	0,227	0,388	-0,020	-0,003	0,005	-0,009	-0,008	0,172	-0,006	-0,002	0,002
Filtr - Test 2	-0,005	0,309	0,621	-0,019	0,007	0,002	-0,010	-0,004	0,182	0,008	0,000	0,006

CRM	Cr	Fe	Al	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Ofiltr, SLRS-4	0,32	102	60	0,36	3,77	0,038	0,74	1,85	1,08	0,73	0,013	0,078
Ofiltr, SLRS-4	0,34	102	62	0,36	3,87	0,041	0,74	1,90	1,09	0,75	0,016	0,076
Ofiltr, SLRS-4	0,33	104	62	0,36	3,85	0,034	0,69	1,86	1,14	0,72	0,016	0,081
Ofiltr, SLRS-4	0,32	101	62	0,34	3,79	0,037	0,71	1,89	1,41	0,71	0,015	0,080
Ofiltr, SLRS-4	0,33	100	60	0,35	3,75	0,036	0,75	1,83	1,22	0,70	0,016	0,073
Filtr, SLRS-4	0,31	98	59	0,32	3,64	0,034	0,72	1,80	1,38	0,70	0,017	0,089
Filtr, SLRS-4	0,31	97	61	0,34	3,69	0,040	0,65	1,85	1,63	0,73	0,013	0,080
Filtr, SLRS-4	0,33	102	61	0,34	3,73	0,036	0,71	1,85	1,16	0,75	0,011	0,074
Filtr, SLRS-4	0,32	101	62	0,36	3,84	0,050	0,79	1,88	1,29	0,74	0,016	0,079
Filtr, SLRS-4	0,31	100	61	0,32	3,75	0,060	0,72	1,88	1,61	0,70	0,015	0,085
Certifierat värde	0,33	103	54	0,32	3,37	0,033	0,67	1,81	0,93	0,68	0,012	0,086

Prov	Stations namn	Projekt	Abs Diff	1 vecka Cd filtr (µg/l)	1 vecka Cd filtr efter kons. (µg/l)	1 vecka Cd ofiltr (µg/l)	4 veckor Cd filtr (µg/l)	4 veckor Cd ofiltr (µg/l)	2 månader Cd filtr (µg/l)	2 månader Cd ofiltr (µg/l)
Test 1 - 1	Ammerån	Flodmynning	0,023	0,008	0,014	0,013				
Test 1 - 2	Delångersån	Flodmynning	0,023	0,003	0,006	0,008				
Test 1 - 3	Forsmarksån	Flodmynning	0,042	0,008	0,015	0,017				
Test 1 - 4	Klarälven	Flodmynning	0,032	0,003	0,007	0,008				
Test 1 - 5	Stockholm jvb	Flodmynning	0,02	0,010	0,013	0,017				
Test 1 - 6	Västersel	Trendvattendrag	0,045	0,014	0,017	0,027				
Test 1 - 7	Tostarp	Trendvattendrag	0,017	0,124	0,129	0,128				
Test 1 - 8	Gryten	Trendsjöar	0,046	0,008	0,010	0,009				
Test 1 - 9	Skärgölen	Trendsjöar	0,022	0,004	0,008	0,005				
Test 1 - 10	Stora Tresticklan	Trendsjöar	0,067	0,043	0,052	0,055				
Test 1 - 11	Västra solsjön	Trendsjöar	0,006	0,007	0,015	0,012				
Test 1 - 12	Dunnervattnet	Trendsjöar	0,001	0,008	0,009	0,009				
Test 1 - 13	Lögde älv	Flodmynning	0,058	0,014	0,017	0,016				
Test 1 - 14	Ljungbyån	Flodmynning	0,053	0,011	0,015	0,015				
Test 1 - 15	Rammsjön	Trendsjöar	0,071	0,059	0,063	0,059				
Test 1 - 16	Farstusjön	Trendsjöar	0,527	0,048	0,060	0,055				
Test 1 - 17	Stavsjön	Trendsjöar	0,094	0,062	0,064	0,068				
Test 1 - 18	Gölasjön	Trendsjöar	0,361	0,036	0,032	0,041				
Test 1 - 19	Lule älv	Flodmynning	0,024	0,003	0,004	0,005				
Test 1 - 20	Sangisälven	Flodmynning	0,272	0,034	0,024	0,027				
Test 2 - 1	Killingi	Trendvattendrag	0,015	0,000		-0,001	-0,004	0,000	0,004	0,000
Test 2 - 2	Västersel	Trendvattendrag	0,076	0,003		0,020	0,005	0,022	0,000	0,023
Test 2 - 3	Ringsmobäcken	Trendvattendrag	0,022	0,038		0,034	0,030	0,034	0,037	0,034
Test 2 - 4	Pipbäcken	Trendvattendrag	0,054	0,041		0,037	0,032	0,036	0,038	0,047
Test 2 - 5	Tostarp	Trendvattendrag	0,026	0,129		0,129	0,112	0,131	0,113	0,114
Test 2 - 6	Ume älv	Flodmynning	0,023	0,001		0,005	0,008	0,002	0,003	0,011
Test 2 - 7	Gide älv	Flodmynning	0,041	0,002		0,000	0,006	0,005	0,001	0,006
Test 2 - 8	Ljungan	Flodmynning	0,013	-0,003		0,002	-0,001	0,005	-0,001	0,003
Test 2 - 9	Gavleån	Flodmynning	0,087	0,017		0,023	0,019	0,021	0,019	0,022
Test 2 - 10	Ljungbyån	Flodmynning	0,061	0,017		0,024	0,011	0,018	0,014	0,027
Test 2 - 11	Mörrumsån	Flodmynning	0,064	0,012		0,013	0,005	0,013	0,004	0,012
Test 2 - 12	Helgeån	Flodmynning	0,395	0,024		0,099	0,025	0,099	0,022	0,092
Test 2 - 13	Klarälven	Trendvattendrag	0,039	0,003		0,003	0,004	0,004	0,003	0,003
Test 2 - 14	Örekilsälven	Flodmynning	0,278	0,006		0,018	0,011	0,017	0,011	0,022
Test 2 - 15	Enningdalsälven	Flodmynning	0,032	0,017		0,018	0,019	0,017	0,015	0,020
Test 2 - 16	Abiskojokk	Trendvattendrag	0,002	0,003		0,005	0,002	-0,002	-0,001	0,006
Test 2 - 17	Sangisälven	Flodmynning	0,093	0,010		0,009	0,012	0,012	0,010	0,011

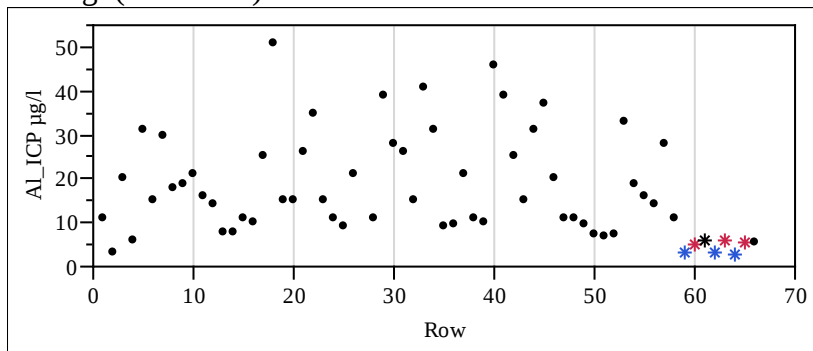
Prov	Stations namn	Projekt	Abs Diff	1 vecka Co filtr (µg/l)	1 vecka Co filtr efter kons. (µg/l)	1 vecka Co ofiltr (µg/l)	4 veckor Co filtr (µg/l)	4 veckor Co ofiltr (µg/l)	2 månader Co filtr (µg/l)	2 månader Co ofiltr (µg/l)
Test 1 - 1	Ammerån	Flodmynning	0,023	0,02	0,03	0,04	-	-	-	-
Test 1 - 2	Delångersån	Flodmynning	0,023	0,02	0,04	0,04	-	-	-	-
Test 1 - 3	Forsmarksån	Flodmynning	0,042	0,13	0,17	0,19	-	-	-	-
Test 1 - 4	Klarälven	Flodmynning	0,032	0,03	0,07	0,08	-	-	-	-
Test 1 - 5	Stockholm jvb	Flodmynning	0,02	0,04	0,07	0,08	-	-	-	-
Test 1 - 6	Västersel	Trendvattendrag	0,045	0,06	0,13	0,15	-	-	-	-
Test 1 - 7	Tostarp	Trendvattendrag	0,017	0,54	0,61	0,63	-	-	-	-
Test 1 - 8	Gryten	Trendsjöar	0,046	0,08	0,14	0,14	-	-	-	-
Test 1 - 9	Skärgölen	Trendsjöar	0,022	0,01	0,02	0,03	-	-	-	-
Test 1 - 10	Stora Tresticklan	Trendsjöar	0,067	0,38	0,40	0,43	-	-	-	-
Test 1 - 11	Västra solsjön	Trendsjöar	0,006	0,01	0,02	0,03	-	-	-	-
Test 1 - 12	Dunnervattnet	Trendsjöar	0,001	0,02	0,03	0,04	-	-	-	-
Test 1 - 13	Lögde älv	Flodmynning	0,058	0,08	0,14	0,15	-	-	-	-
Test 1 - 14	Ljungbyån	Flodmynning	0,053	0,11	0,18	0,21	-	-	-	-
Test 1 - 15	Rammsjön	Trendsjöar	0,071	0,10	0,10	0,12	-	-	-	-
Test 1 - 16	Farstusjön	Trendsjöar	0,527	0,71	0,79	0,82	-	-	-	-
Test 1 - 17	Stavsjön	Trendsjöar	0,094	0,07	0,07	0,08	-	-	-	-
Test 1 - 18	Gölasjön	Trendsjöar	0,361	0,42	0,41	0,45	-	-	-	-
Test 1 - 19	Lule älv	Flodmynning	0,024	0,01	0,05	0,06	-	-	-	-
Test 1 - 20	Sangisälven	Flodmynning	0,272	1,07	1,47	1,51	-	-	-	-
Test 2 - 1	Killingi	Trendvattendrag	0,015	0,03		0,04	0,03	0,04	0,02	0,03
Test 2 - 2	Västersel	Trendvattendrag	0,076	0,06		0,79	0,07	0,86	0,07	0,86
Test 2 - 3	Ringsmobäcken	Trendvattendrag	0,022	0,34		0,33	0,34	0,37	0,32	0,32
Test 2 - 4	Pipbäcken	Trendvattendrag	0,054	0,76		0,73	0,71	0,72	0,68	0,68
Test 2 - 5	Tostarp	Trendvattendrag	0,026	0,43		0,62	0,44	0,63	0,39	0,58
Test 2 - 6	Ume älv	Flodmynning	0,023	0,03		0,06	0,02	0,06	0,02	0,06
Test 2 - 7	Gide älv	Flodmynning	0,041	0,04		0,07	0,04	0,09	0,04	0,08
Test 2 - 8	Ljungan	Flodmynning	0,013	0,03		0,04	0,02	0,04	0,02	0,04
Test 2 - 9	Gavleån	Flodmynning	0,087	0,13		0,20	0,10	0,22	0,11	0,21
Test 2 - 10	Ljungbyån	Flodmynning	0,061	0,15		0,26	0,13	0,26	0,13	0,25
Test 2 - 11	Mörrumsån	Flodmynning	0,064	0,06		0,16	0,06	0,17	0,05	0,15
Test 2 - 12	Helgeån	Flodmynning	0,395	0,22		1,83	0,21	1,92	0,20	1,85
Test 2 - 13	Klarälven	Trendvattendrag	0,039	0,04		0,08	0,04	0,09	0,04	0,09
Test 2 - 14	Örekilsälven	Flodmynning	0,278	0,10		0,31	0,10	0,38	0,09	0,38
Test 2 - 15	Enningdalsälven	Flodmynning	0,032	0,05		0,11	0,05	0,11	0,05	0,11
Test 2 - 16	Abiskojokk	Trendvattendrag	0,002	0,03		0,04	0,03	0,04	0,03	0,04
Test 2 - 17	Sangisälven	Flodmynning	0,093	0,65		0,66	0,66	0,68	0,59	0,64

Bilaga 3 - Tidserier 2004-2009 med resultat från test 2

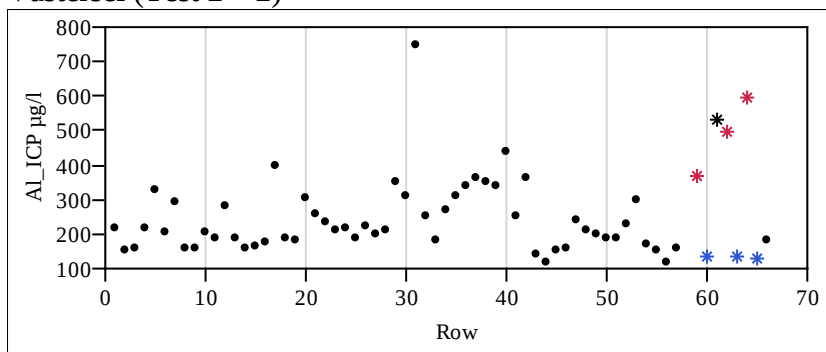
Blåa stjärnor – filtrerat prov 1 vecka, 4 veckor resp 2 mån
Röda stjärnor – ofiltrerat prov 1 vecka, 4 veckor resp 2 mån
Svarta stjärnor – ordinarie prov

Aluminium

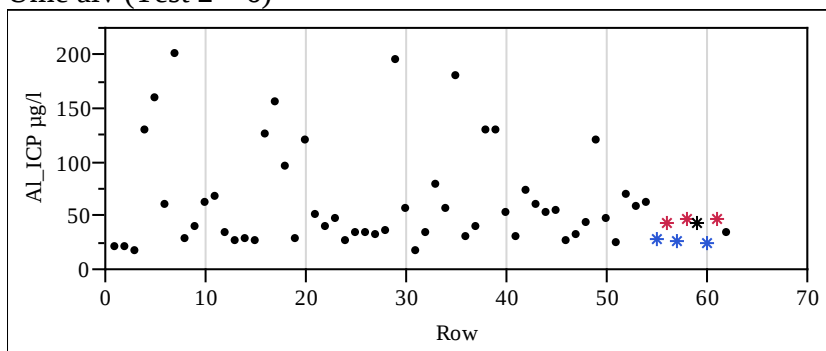
Killingi (Test 2 – 1)



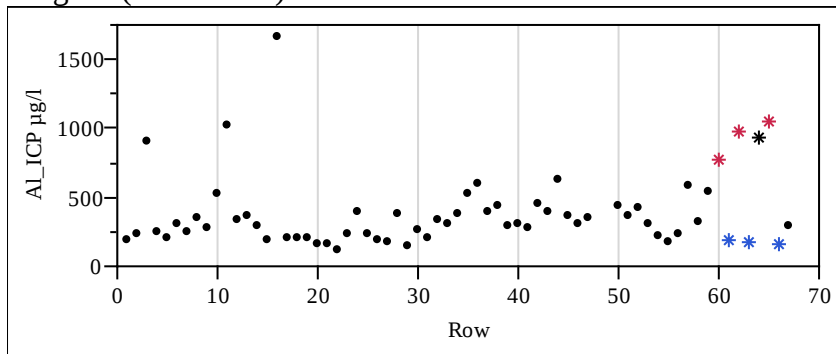
Västersel (Test 2 – 2)



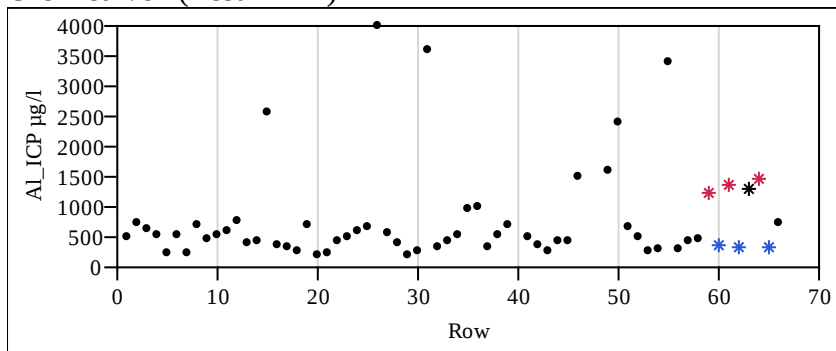
Ume älv (Test 2 – 6)



Helgeån (Test 2 – 12)

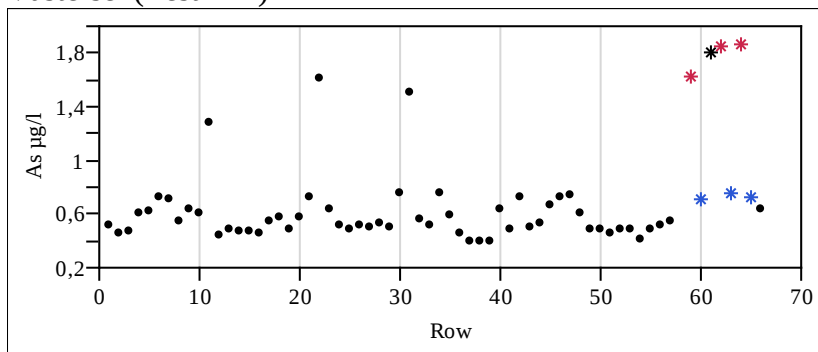


Örekilsälven (Test 2 - 14)

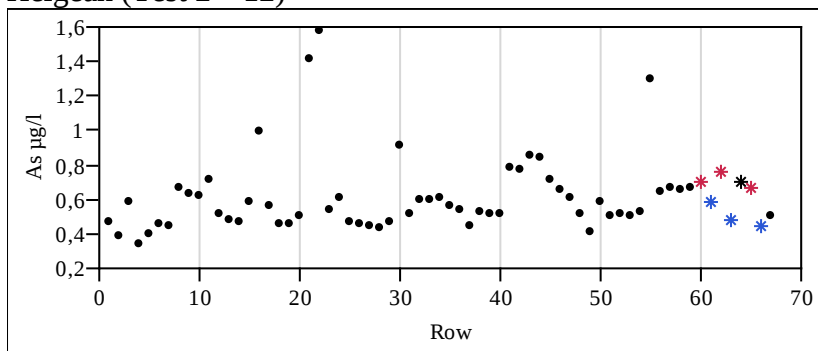


Arsenik

Västersel (Test 2- 2)

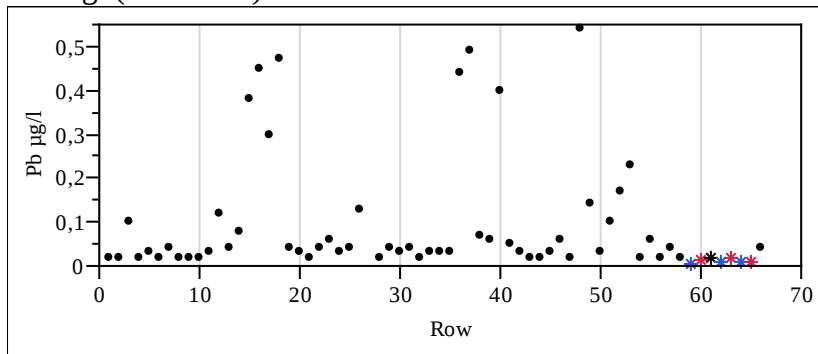


Helgeån (Test 2 – 12)

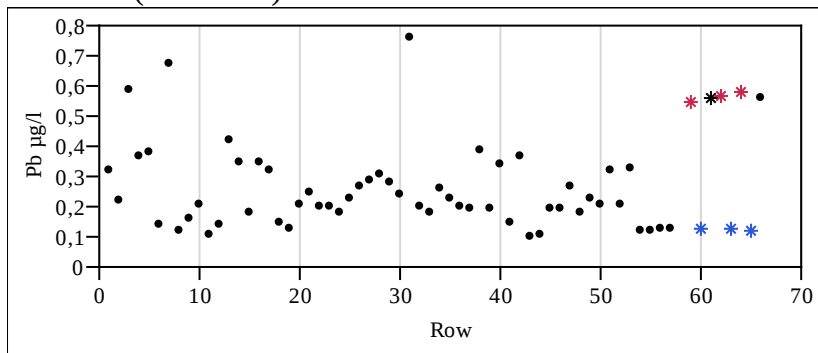


Bly

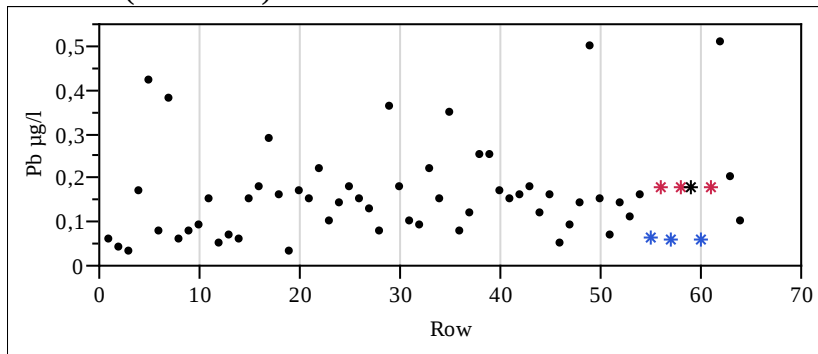
Killingi (Test 2 – 1)



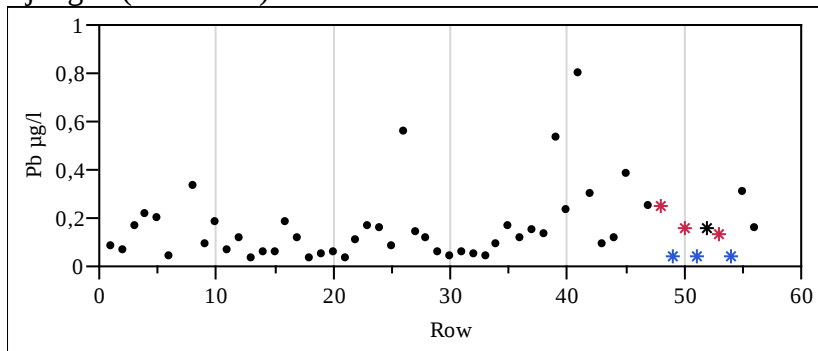
Västersed (Test 2 – 2)



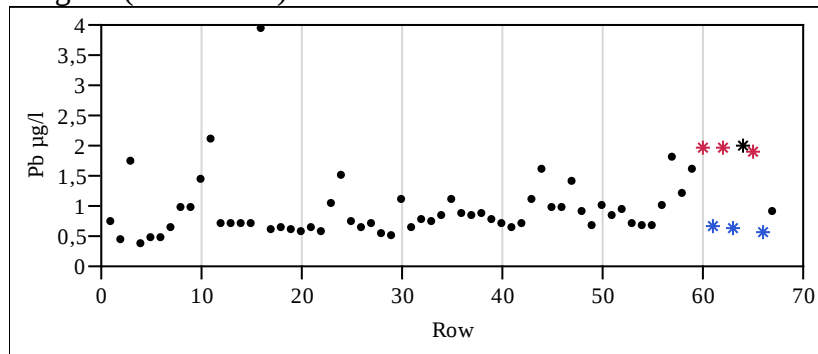
Ume älv (Test 2 – 6)



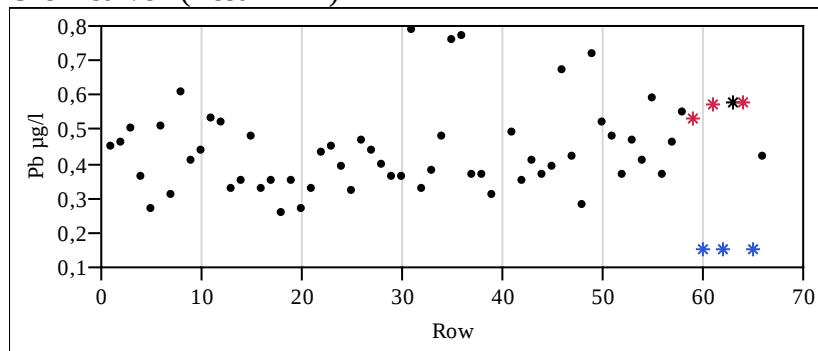
Ljungan (Test 2 – 8)



Helgeån (Test 2 – 12)

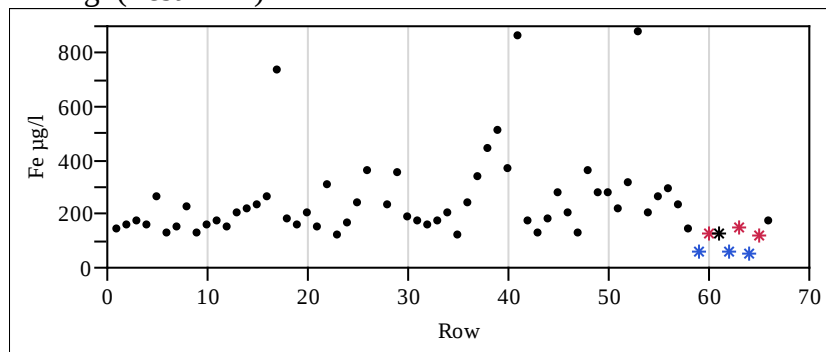


Örekilsälven (Test 2 - 14)

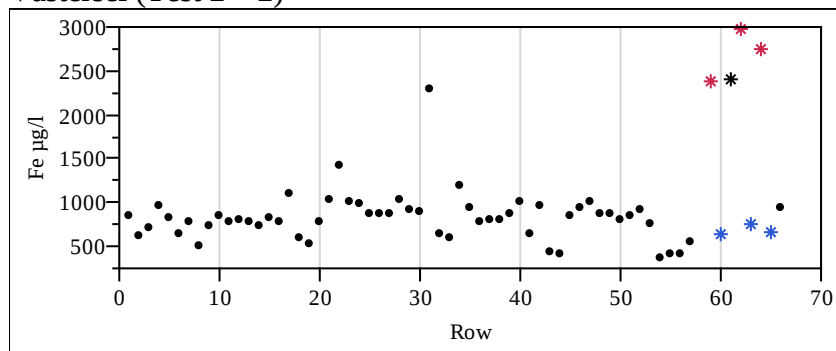


Järn

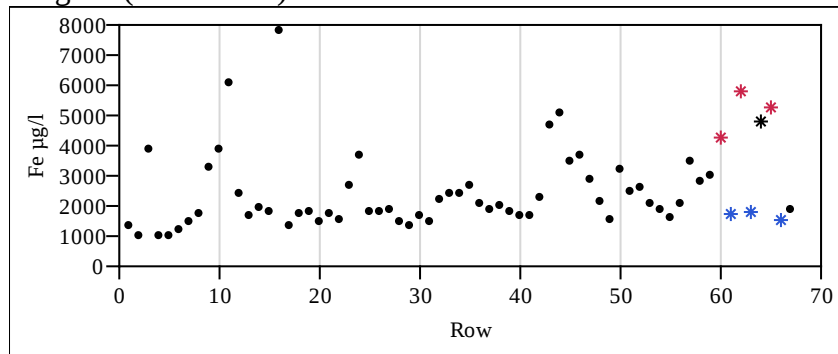
Killingi (Test 2 – 1)



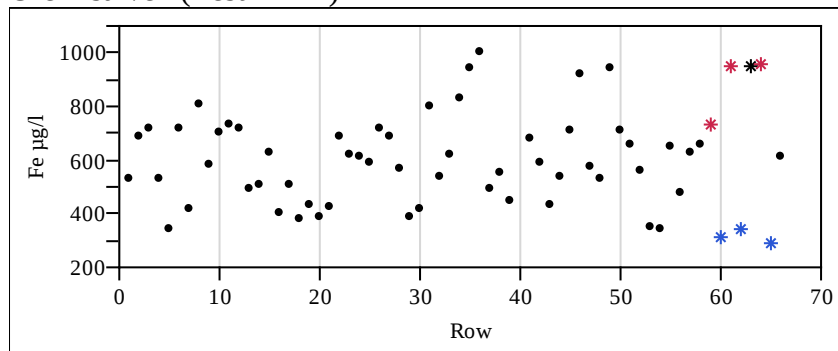
Västersel (Test 2 – 2)



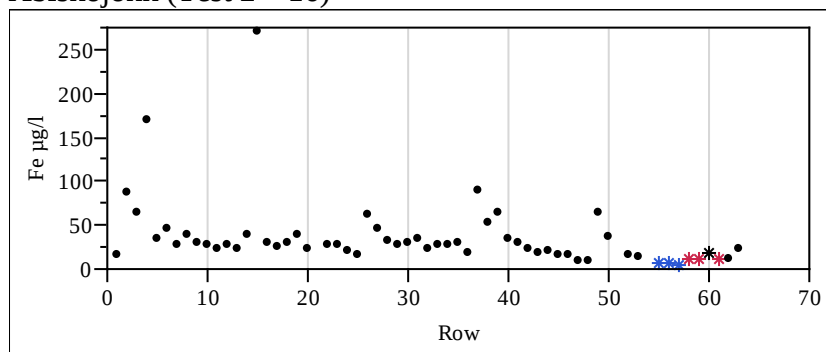
Helgeån (Test 2 – 12)



Örekilsälven (Test 2 - 14)

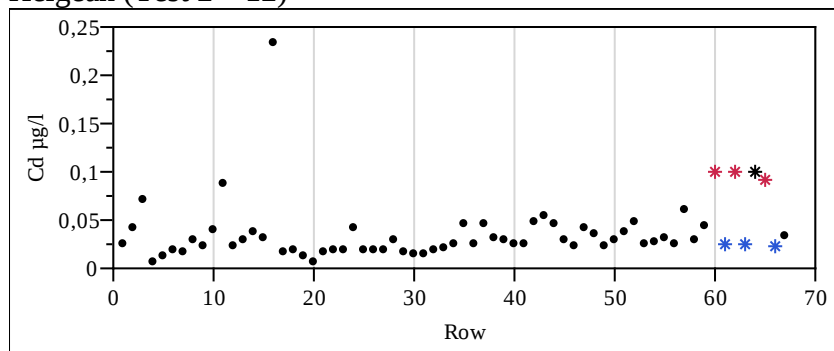


Abiskojokk (Test 2 – 16)



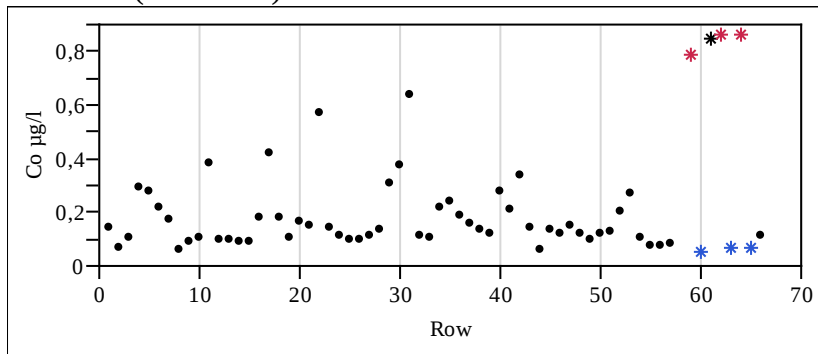
Kadmium

Helgeån (Test 2 – 12)

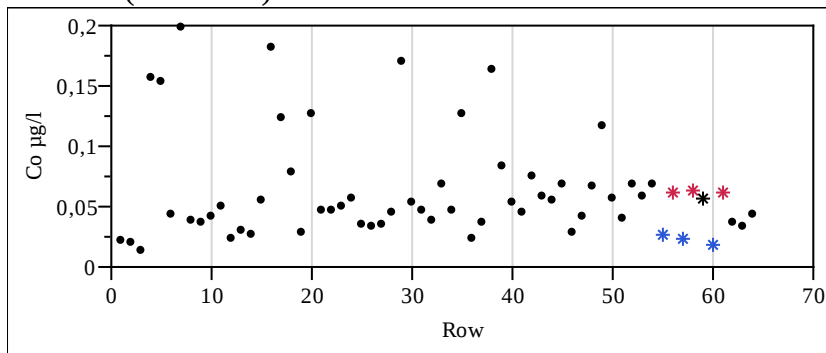


Kobolt

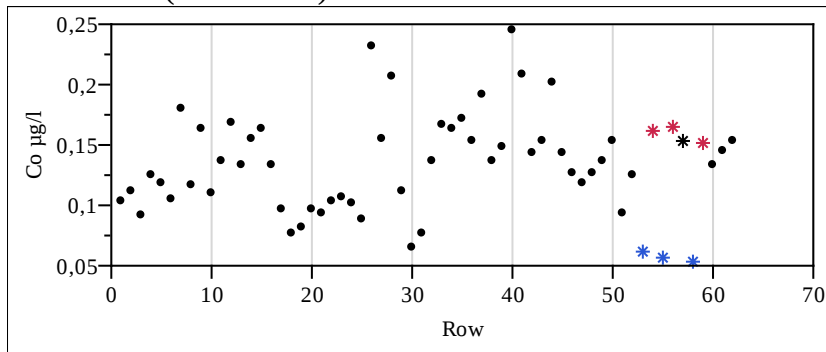
Västtersel (Test 2 – 2)



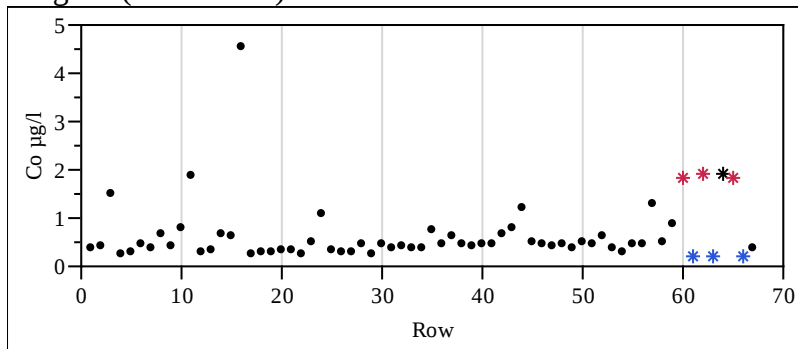
Ume älv (Test 2 – 6)



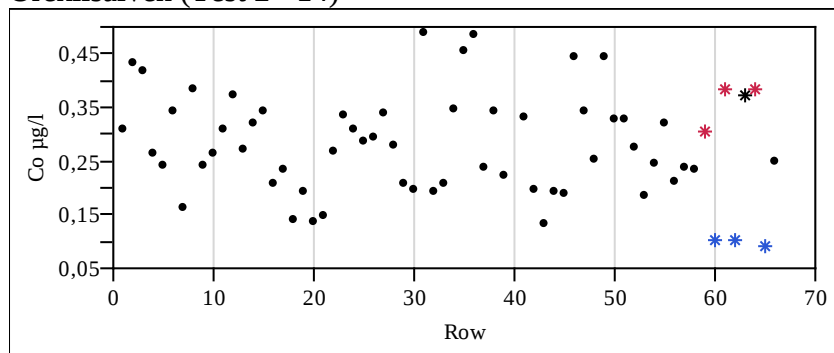
Mörrumsån (Test 2 – 11)



Helgeån (Test 2 – 12)

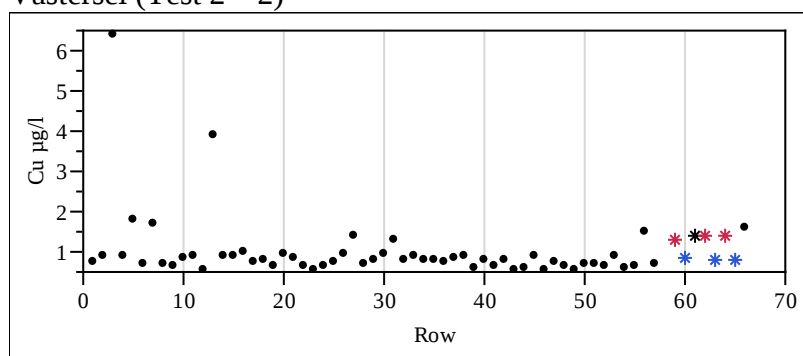


Örekilsälven (Test 2 - 14)

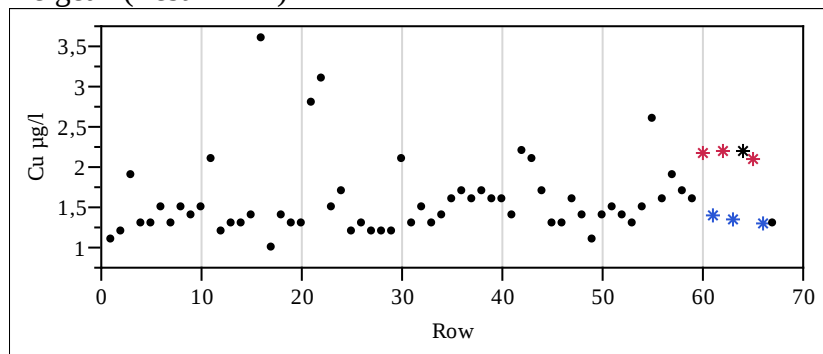


Koppar

Västersel (Test 2 – 2)

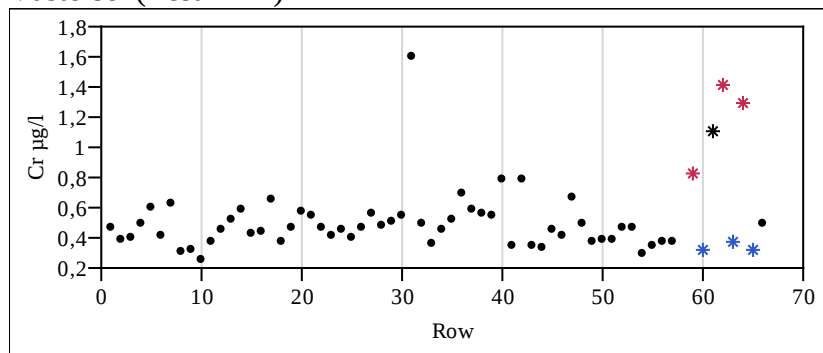


Helgeån (Test 2 – 12)

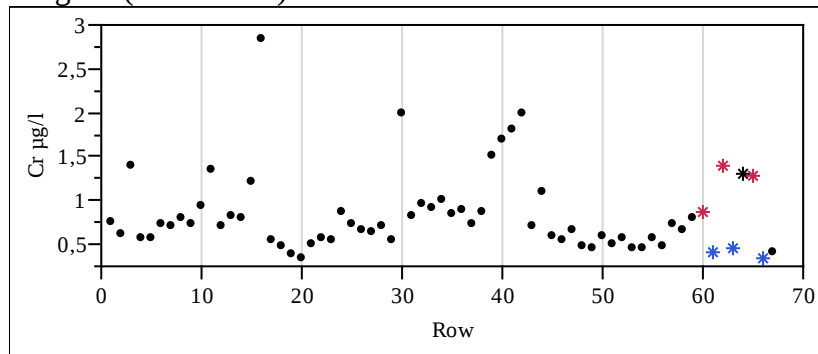


Krom

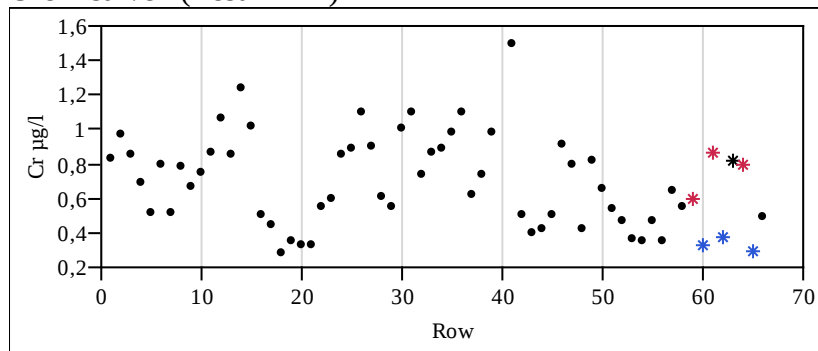
Västersel (Test 2 – 2)



Helgeån (Test 2 – 12)

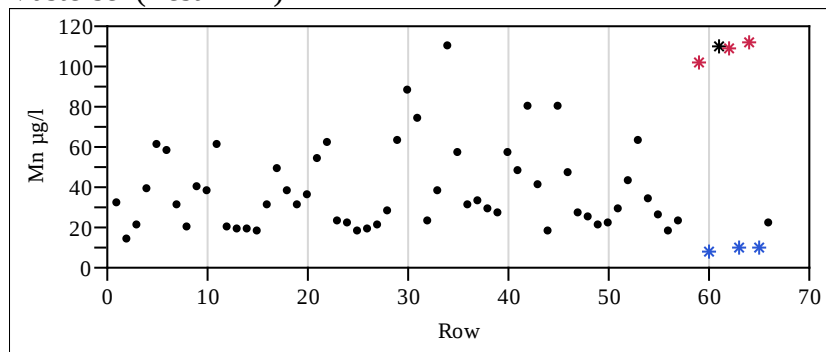


Örekilsälven (Test 2 - 14)

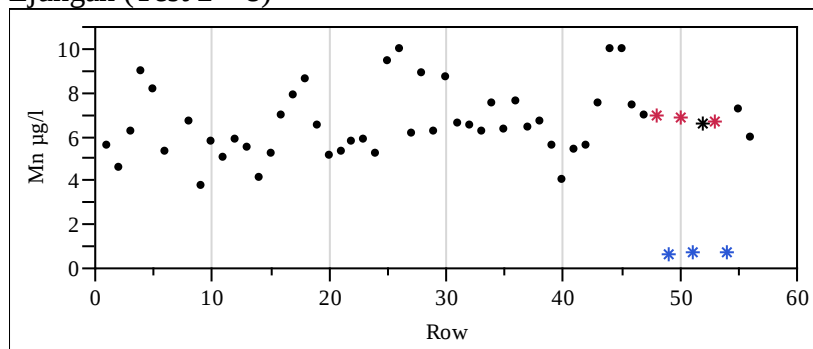


Mangan

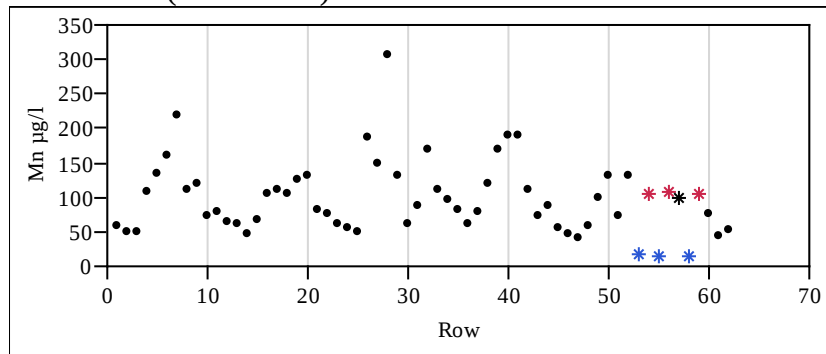
Västersed (Test 2 – 2)



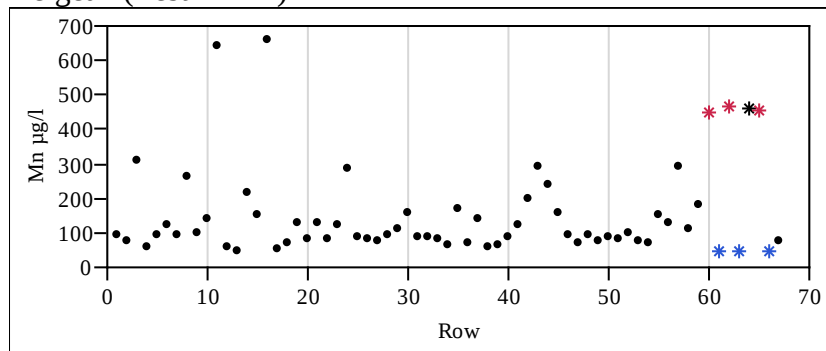
Ljungan (Test 2 – 8)



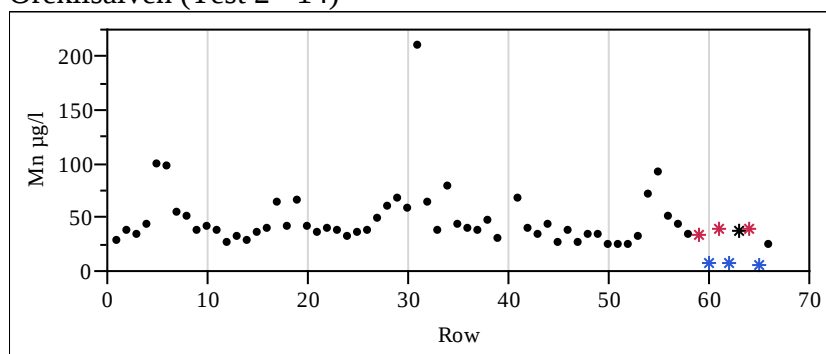
Mörrumsån (Test 2 – 11)



Helgeån (Test 2 – 12)

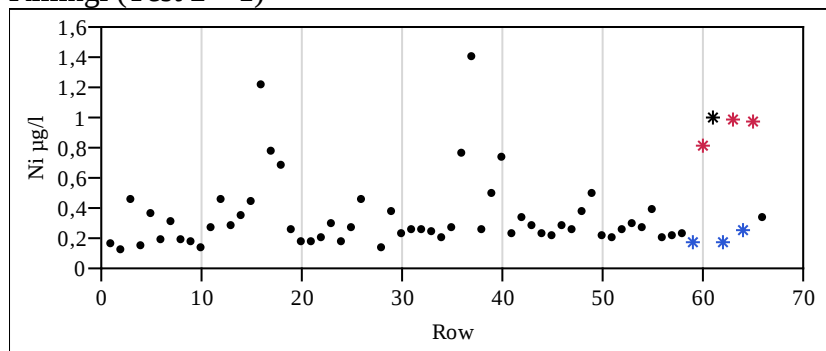


Örekilsälven (Test 2 - 14)

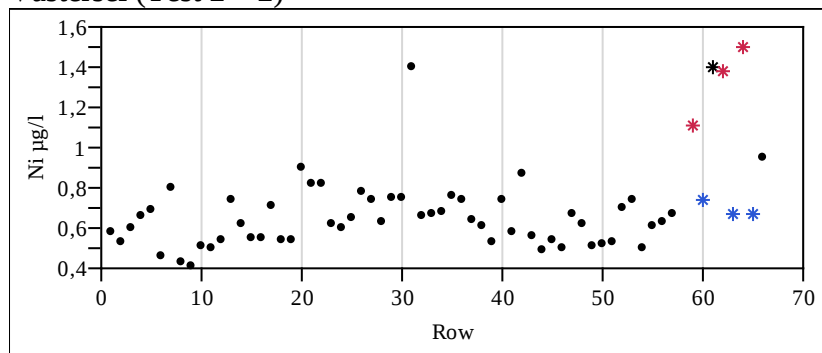


Nickel

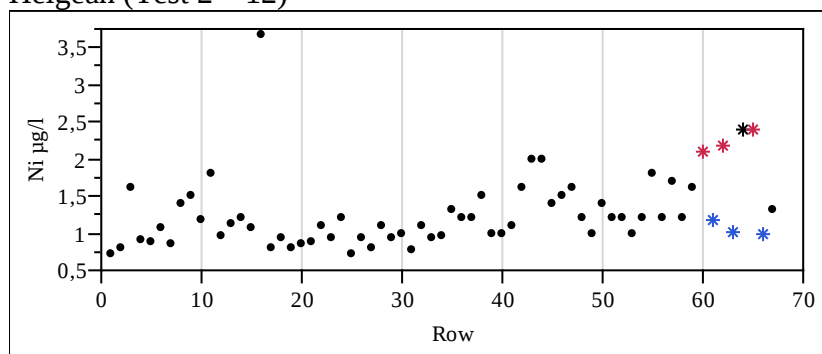
Killingi (Test 2 – 1)



Västertäl (Test 2 – 2)

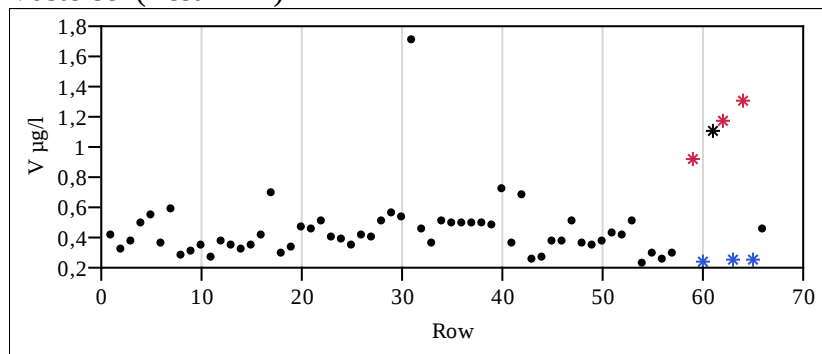


Helgeån (Test 2 – 12)

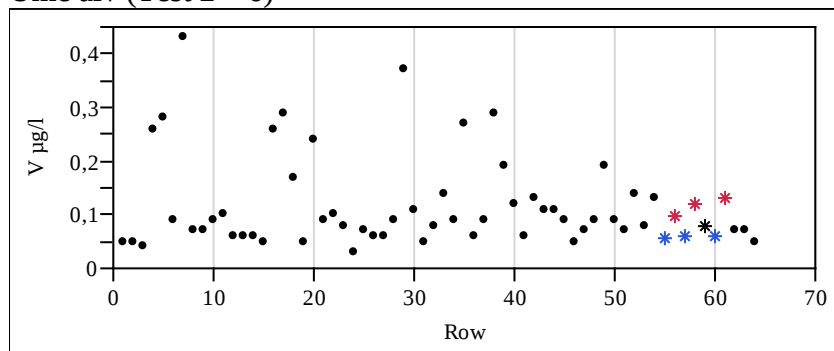


Vanadin

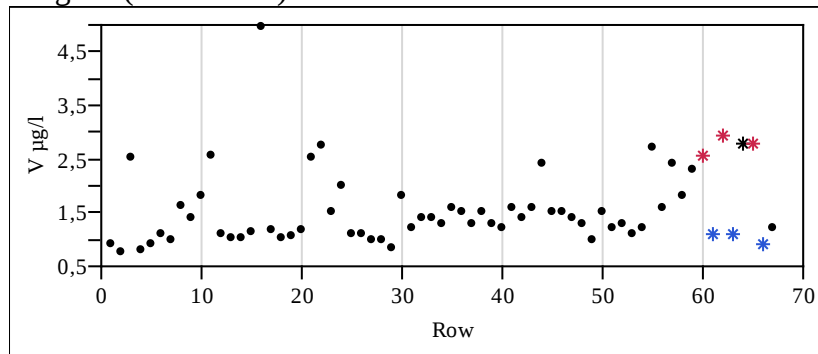
Västertäl (Test 2 – 2)



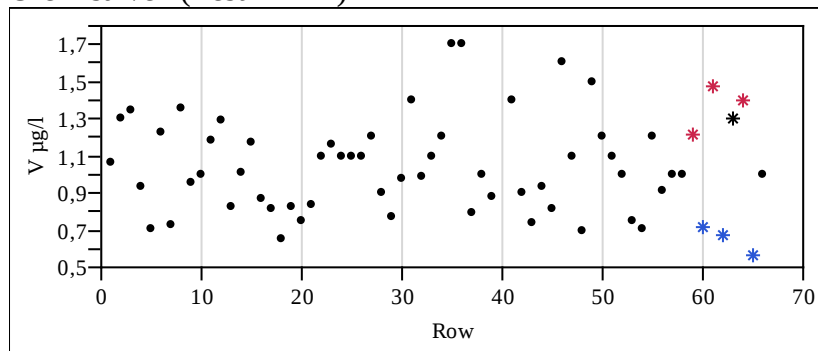
Ume älv (Test 2 – 6)



Helgeån (Test 2 – 12)

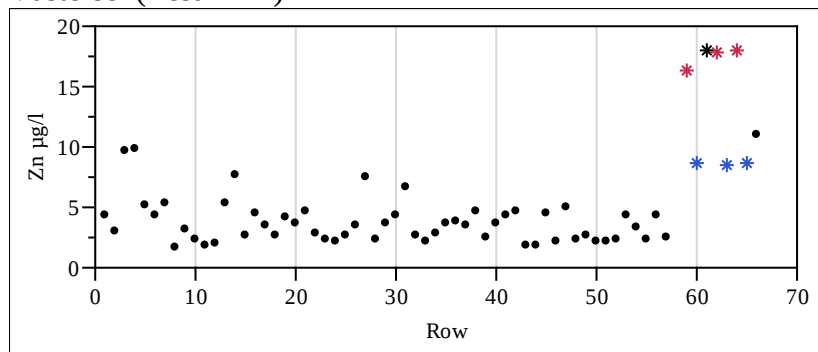


Örekilsälven (Test 2 - 14)

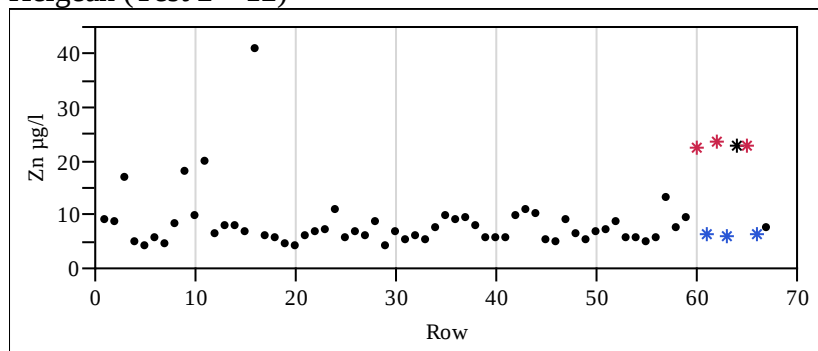


Zink

Västersed (Test 2 – 2)



Helgeån (Test 2 – 12)



Örekilsälven (Test 2 - 14)

