



Detta är en rapport från Sveriges lantbruksuniversitet.

Titel: Totalkväveanalyser vid Institutionen för vatten och miljö

Författare: Karin Wallman, Thomas Andersson, Christian Demandt

Utgivningsår: 2011

Utgivare: institutionen för vatten och miljö, SLU

Totalkväveanalyser vid Institutionen för vatten och miljö

Av

Karin Wallman, Thomas Andersson, 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	4
Inledning	6
Kvalitetssäkringsrutiner	6
Analysmetoderna	7
Resultat och diskussion	9
Internkontroller	9
Skillnader i provhantering och analysförfarande mellan metoderna	11
Jämförelse Tot-N_sum och Tot-N_TNb	13
Parallellanalyser	13
Tidserier	15
Slutsatser	17
Referenser	17

Bilagor

- 1. Test Tot-N_TNb 2010**
- 2. Parallellanalyser Tot-N_sum och Tot-N_TNb**
- 3. Stationer som ingår i jämförelsen**

Sammanfattning

Vattenkemiska laboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö, SLU Uppsala, har mellan 1987 och våren 2010 för ett stort antal prover bestämt halten totalkväve parallellt på två olika sätt. Dels har totalkvävehalten beräknats genom att addera Kjeldahlkvävet och summan nitrit+nitrat (Tot-N_sum) och dels har totalkvävehalten analyserats med två olika metoder. Till och med 2006 analyserades totalkväve spektrofotometriskt efter persulfatuppslutning (Tot-N_ps) och från och med 2007 bestäms totalhalten kväve efter katalytisk oxidation till kväveoxider med en kemiluminiscensdetektor (Tot-N_TNb). Den undersökning som gjordes vid metodbytet mellan Tot-N_ps och Tot-N_TNb visade att resultaten haltmässigt stämde bra överens i koncentrationsintervallet 500-1000 µg N/l (Wallman m.fl. 2009). Vid lägre halter var Tot-N_ps ofta högre än Tot-N_TNb på grund av att Tot-N_ps hade svårigheter att mäta halter under 200 µg N/l, medan Tot-N_TNb bestämmer halter ända ned till 50 µg N/l. Vid höga koncentrationer (Tot-N_TNb > 1000 µg N/l) gav Tot-N_TNb ca 10 % högre resultat än Tot-N_ps. Detta berodde sannolikt på att Tot-N_ps underskattade totalkvävehalterna eftersom skillnaden mellan metoderna ökade med ökad mängd organiskt material i provet.

Våren 2010 avslutades analyserna med Kjeldahlkväve på grund av dess påverkan både på arbetsmiljön och på vår omgivning på grund av de kemikalier som används vid analysen. Syftet med denna rapport är att jämföra resultaten mellan Tot-N_sum och Tot-N_TNb samt utreda eventuella skillnader.

Det var en signifikant skillnad mellan Tot-N_sum och Tot-N_TNb vid koncentrationer under 3000 µg N/l under perioden 2007 – april 2010. Tot-N_sum var ca 25% högre än Tot-N_TNb 2007 men skillnaden minskade med åren och var 2009 ca 12% i haltintervallet 500-3000 µg N/l.

En minskning i skillnaden mellan metoderna från och med september 2009 var förväntad i och med att provflaskorna började skakas innan uttag till samtliga metoder för att undvika anrikning av partiklar i flaskan. Minskningen i skillnaden skedde dock redan innan september 2009. I tidserierna ser det ut som om att spridningen på Tot-N_sum minskade någon gång under 2008 och att Tot-N_sum rättade in sig mot Tot-N_TNb (figur A och B). Eventuellt kan detta bero på kortare förvaringstid av proverna innan analys av nitrit+nitratkväve från och med 2008.

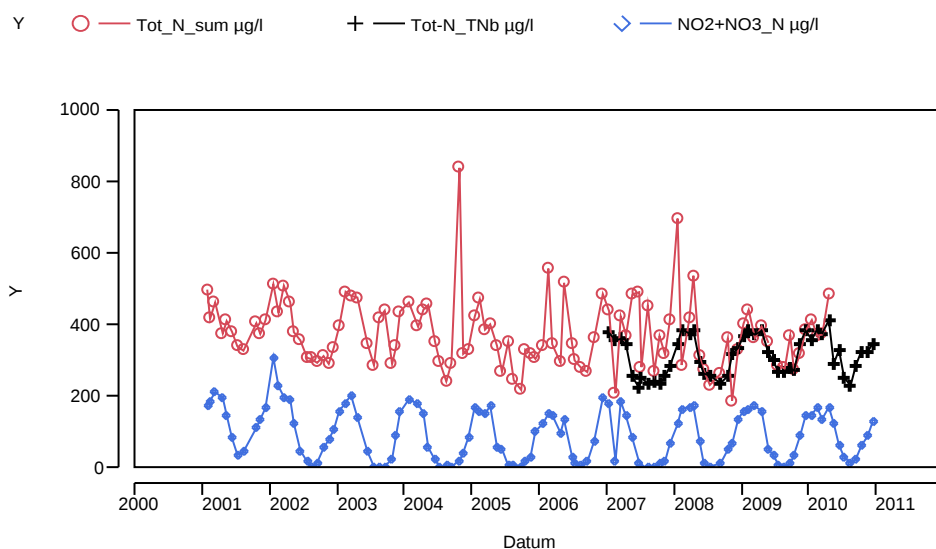
En annan förklaring kan vara att Kjeldahlkväve före 2008 analyserades ungefär en gång per månad projektvis i mindre provvolym vilket kan ha bidragit till ökad spridning då det ofta var problem vid uppstarten av Kjeldahlkvävetmetoden. På grund av sjukskrivningar stod Kjeldahlkvävetmetoden periodvis stilla under 2008-2009. När personal fanns tillgänglig för metoden efter sjukskrivningen analyserades därför större volymer av prov vid ett och samma tillfälle och spridningen i metoden minskade eventuellt.

I mars 2010 installerades en magnetomrörare på Tot-N_TNb instrumentet som gjorde att Tot-N_TNb resultaten numera är ca 6% högre än tidigare resultat. Tot-N_sum och Tot-N_TNb kördes endast två månader parallellt efter denna ändring på Tot-N_TNb men under dessa två månader var skillnaden mellan metoderna 7%.

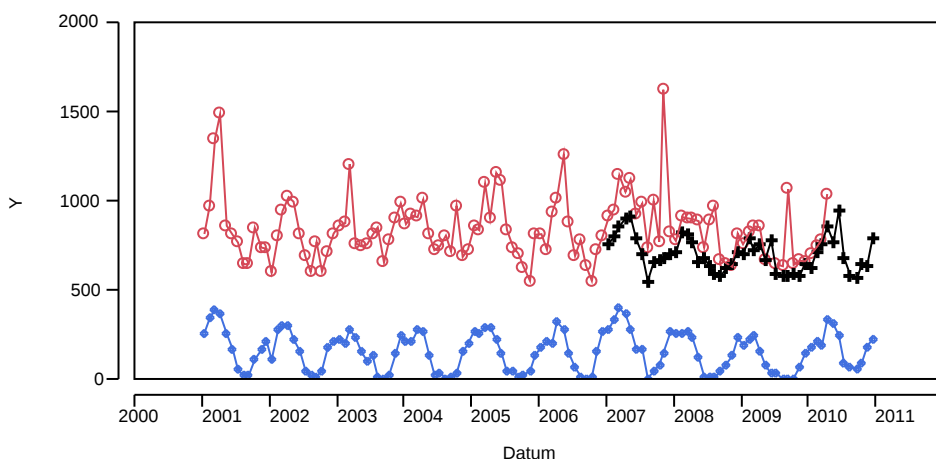
I och med att tester har visat att Kjeldahlkväveresultaten blir högre då provflaskan skakas medan Tot-N_TNb inte påverkas av huruvida provflaskan skakas eller inte trots omrörning så kan den kvarvarande skillnaden mellan de två analysmetoderna på ca 7% eventuellt bero på

att större partiklar inte kan sugas in i Tot-N_TNb-instrumentet utan begränsas av kanylens diameter eller på att det finns kväveföreningar som Tot-N_TNb metoden har svårt att oxidera.

Skillnaden i analysresultat mellan de två metoderna påverkar de beräkningar av kvävetransporten som görs för bland annat de s.k. flodmynningsstationerna. Detta påverkar i sin tur de beräkningar av belastningen på havet som görs med dessa data som bas. Belastningsberäkningarna för kväve har fram till och med 2009 till största delen baserats på Tot-N_sum men därefter baseras beräkningarna enbart på Tot-N_TNb.



Figur A: Tidserie Delångersån 2001-2010 totalkväve och nitrit+nitratkväve.



Figur B: Tidserie Botorpström Brunnsö 2001-2010 totalkväve och nitrit+nitratkväve.

Inledning

Vattenkemiska laboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö, SLU Uppsala, har mellan 1987 och våren 2010 för ett stort antal prover bestämt halten totalkväve parallellt på två olika sätt. Dels har totalkvävehalten beräknats genom att addera Kjeldahlkvävet och summan nitrit+nitrat (Tot-N_sum) och dels har totalkvävehalten analyserats med två olika metoder. Till och med 2006 analyserades totalkväve spektrofotometriskt efter persulfatuppslutning (Tot-N_ps) och från och med 2007 bestäms totalhalten kväve efter katalytisk oxidation till kväveoxider med en kemiluminiscensdetektor (Tot-N_TNb).

Den undersökning som gjordes vid metodbytet mellan Tot-N_ps och Tot-N_TNb visade att resultaten haltmässigt stämde bra överens i koncentrationsintervallet 500-1000 µg N/l (Demandt 2007, Demandt 2008, Wallman m.fl. 2009). Vid lägre halter var Tot-N_ps ofta högre än Tot-N_TNb på grund av att Tot-N_ps hade svårigheter att mäta halter under 200 µg N/l, medan Tot-N_TNb bestämmer halter ända ned till 50 µg N/l. Vid höga koncentrationer (Tot-N_TNb > 1000 µg N/l) gav Tot-N_TNb ca 10 % högre resultat än Tot-N_ps. Detta beror sannolikt på att Tot-N_ps underskattade totalkvävehalterna eftersom skillnaden mellan metoderna ökar med ökad mängd organiskt material i provet då reaktionstiden i instrumentet och mängden persulfat i metoden var anpassat till haltintervallet upp till 1000 µg/l. Tot-N_TNb ger dessutom mer tillförlitliga resultat vid höga koncentrationer, då metoden kontrolleras mot internkontroller och certifierat referensmaterial med höga koncentrationer, 4000 respektive 2250 µg N/l. För Tot-N_ps var kontrollen i det övre spannet av kalibreringskurvan inte lika god eftersom högsta internkontrollen endast låg på 800 µg N/l. I de flesta tidsserierna syns ingen tydlig nivåskillnad mellan Tot-N_ps och Tot-N_TNb men däremot minskade bruset med Tot-N_TNb. På stationer med mycket låga halter av totalkväve syns en tydlig skillnad i nivå i och med att Tot-N_ps hade svårt att mäta halter under 200 µg N/l i slutet av analysperioden.

Våren 2010 avslutades analyserna med Kjeldahlkväve på grund av dess påverkan både på arbetsmiljön och på vår omgivning på grund av de kemikalier som används vid analysen. Syftet med denna rapport är att jämföra resultaten mellan Tot-N_sum och Tot-N_TNb samt utreda eventuella skillnader.

Kvalitetssäkringsrutiner

För att säkerställa god kvalitet på analysresultaten görs följande rutinmässiga analyskontroller:

- Minst en internkontroll analyseras vid varje analystillfälle.
- Tot-N_TNb kontrolleras vid varje analystillfälle mot ett certifierat referensmaterial med en känd halt.
- Laboratoriet medverkar årligen i provningsjämförelser anordnade av ITM och NIVA.
- Resultaten kvalitetsgranskas genom att rimligheten i enskilda resultat bedöms utifrån övriga resultat som erhållits för samma prov, samt tidigare resultat från samma station (tidsserier).

Laboratoriet har varit ackrediterat av SWEDAC sedan 1992. Ackrediteringen innebär att SWEDAC fortlöpande prövar att laboratoriet är kompetent att utföra de analyser som laboratoriet är ackrediterade för.

Analysmetoderna

Tot-N_TNb

Totalkvävehalten bestäms efter katalytisk oxidation till kväveoxider enligt SS-EN 12260:2004. Provet injiceras i ett förbränningsrör med en temperatur på 720°C där kvävet förbränns till kväveoxider. Kväveoxiderna mäts därefter i en kemiluminiscensdetektor. Metoden togs i bruk 2007 och ett antal förändringar i förfarandet har genomförts sedan dess (tabell 1).

Tabell 1. Förändringar i analysförfarandet vid bestämning av Tot-N_TNb.

Tidpunkt	Händelse	Kommentar
2007	Metoden tas i bruk. Prov analyseras med Shimadzu TOC-VCPH med TNM-1 modul enligt svensk standard SS-EN 12260:2004. Proven behandlas med HCl.	
Maj 2007	Internkontroll 2000 µg N/l byts ut mot 4000 µg N/l.	Nikotinsyra används som internkontroll
Juli 2008	Högsta standarden ändras från 20000 µg N/l till 5000 µg N/l.	
September 2009	Provflaskorna skakas innan uttag.	Parallellkörningar utfördes.
Mars 2010	Magnetomrörare installeras.	Parallellkörningar utfördes.

Tot-N_sum (Kjeldahlkväve + NO_{2,3}-N)

Kjeldahlkvävet är summan av det organiskt bundna kvävet och ammoniumkvävet i ett vattenprov. För att överföra det organiskt bundna kvävet till ammoniumkväve används Kjeldahluppslutning vid 387°C. Vid uppslutningen bildas ammoniak som avdestilleras i en mikro-destillationsapparat och ammoniumhalten bestäms sedan kolorimetriskt enligt indofenolmetoden (SIS 02 81 34).

Kjeldahlkväveanalyser har utförts på institutionen och dess föregångare sedan 1966 och ett antal förändringar i förfarandet har genomförts sedan dess (tabell 2).

Nitrit+nitratkväve (NO_{2,3}-N) analyseras enligt SS-EN ISO 13 395 modifierad för Bran*Luebbe metod nr G-287-02. Halten NO_{2,3}-N bestäms kolorimetriskt i ett segmenterat flödessystem. Analys av summan nitrit+nitrat har utförts på institutionen och dess föregångare sedan 1965. Sedan dess har ett antal förändringar i förfarandet genomförts (tabell 3).

Tabell 2. Förändringar i analysförfarandet vid bestämning av Kjeldahlkväve.

Tidpunkt	Händelse	Kommentar
1966	Metoden tas i bruk. Prov konserveras med HgCl ₂ .	
1991	Internkontroller börjar användas rutinmässigt.	200 µg N/l och 1000 µg N/l EDTA
1994	Internkontroll 1000 µg N/l byts ut mot 800 µg N/l.	
December 1996	Godkänt intervall för internkontrollerna ändras från mätvärdenas medelvärde ± 2 stdav till det förväntade värdet ± 2 stdav	
Årsskiftet 1996/1997	Kvicksilverkonservering av prov ersätts med syrakonservering (H ₂ SO ₄).	Parallellkörning utfördes.
September 2009	Kortare förvaringstid mellan ankomst och analys för samtliga prov.	Rapportering sex ggr per år.
September 2009	Provflaskan skakas innan uttag till samtliga analyser som tas ur samma flaska som Kjeldahlkväve.	

Tabell 3. Förändringar i analysförfarandet vid bestämning av NO_{2,3}-N.

Tidpunkt	Händelse	Kommentar
1965	Metoden tas i bruk. Prov konserveras med HgCl ₂ och analyseras med Technicon Autoanalyser I.	
Januari 1989	Byte av instrument till Technicon Traacs 800. Analysmetoden anpassas till Svensk standard SIS 02 81 33 mod. Brun*Luebbe Industrial Method 55010279A.	
1992	Internkontroller börjar användas rutinmässigt.	50 µg N/l och 400 µg N/l kaliumnitrat
December 1996	Godkänt intervall för internkontrollerna ändras från mätvärdenas medelvärde ± 2 stdav till det förväntade värdet ± 2 stdav	
Årsskiftet 1996/1997	Kvicksilverkonservering av prov ersätts med syrakonservering (H ₂ SO ₄).	Parallellkörning utfördes.
Juli 1998	Analysmetoden anpassas till SIS 02 81 33-2 mod. för Traacs Bran*Luebbe Method No. J-002-88 B. Förändringar i kopplingsreagens och buffertlösning.	
Januari 2007	Byte av instrument till Autoanalyser III. Analysmetoden anpassas till SS-EN ISO 13 395 mod för Bran*Luebbe Method no. G-287-02.	Parallellkörningar utfördes.
2008	Kortare förvaringstid mellan ankomst och analys inom de nationella projekten.	Rapportering fyra ggr per år jämfört med en gång per år.
September 2009	Kortare förvaringstid mellan ankomst och analys för samtliga prov.	Rapportering sex ggr per år.
September 2009	Provflaskan skakas innan uttag till samtliga analyser som tas ur samma flaska som NO _{2,3} -N.	

Resultat och diskussion

Internkontroller

Som internkontroll för Tot-N_TNb används nikotinsyra samt ett certifierat referensmaterial med känd halt. Internkontrollernas resultat var 2007-2010 i nivå med de förväntade värdena, 200, 4000, 2250 respektive 750 µg N/l (tabell 8). Spridningen (CV) var ca 8 % för den låga internkontrollen och ca 3-4 % för de tre högre internkontrollerna.

Tabell 8. Analysresultat för internkontroller vid bestämning av Tot-N_TNb 2007-2010.

År	Nikotinsyra 4000 µg N/l			Nikotinsyra 200 µg N/l		
	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
2007	3959	2,9	136	205	7,1	127
2008	4014	3,4	345	207	8,4	368
2009	3941	3,5	485	211	7,5	492
2010	4013	4,0	487	214	8,0	490
Alla år	3982	3,5		209	7,8	

År	CRM 2250 µg N/l			CRM 750 µg N/l		
	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
2007	2211	3,0	101	740	4,1	213
2008	2261	3,7	371	753	4,3	501
2009	2271	3,3	483	764	4,1	641
2010	2318	3,5	484	778	4,5	704
Alla år	2265	3,4		759	4,3	

Som internkontroll för Kjeldahlkväve användes EDTA. Internkontrollernas resultat var 1991-2010 i nivå med de förväntade värdena, 200 respektive 800 µg N/l (tabell 5). Spridningen (CV) var ca 11 % för den låga kontrollen och ca 5 % för den höga kontrollen.

Som internkontroll för NO_{2,3}-N används en kaliumnitratlösning. Internkontrollernas resultat var 1992-2010 i nivå med de förväntade värdena, 50 respektive 400 µg N/l (tabell 6). Spridningen (CV) var ca 9 % för den låga kontrollen och ca 3 % för den höga kontrollen.

Tabell 5. Analysresultat för internkontroller vid bestämning av Kjeldahlkväve 2007-2010.

År	EDTA 200 µg N/l			EDTA 800 µg N/l			EDTA 1000 µg N/l		
	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
1991	204	15	50				962	8	50
1992	183	11	50				967	5	50
1993	186	12	50				959	5	50
1994	192	14	50	816	4	36	1036	4	35
1995	212	11	50	815	4	50			
1996	202	10	50	801	4	50			
1997	192	12	50	802	5	50			
1998	202	8	44	788	6	50			
1999	202	9	63	809	3	62			
2000	203	9	63	811	5	58			
2001	197	10	65	803	4	63			
2002	189	13	69	803	5	38			
2003	197	13	42	787	5	40			
2004	196	8	58	792	4	54			
2005	210	10	50	802	4	50			
2006	206	13	50	802	5	50			
2007	198	10	46	797	5	45			
2008	193	12	40	799	6	39			
2009	190	13	51	793	5	52			
2010	189	14	74	778	6	74			
Alla år	197	11		800	5		981	5	

Tabell 6. Analysresultat för internkontroller vid bestämning av NO_{2,3}-N 2007-2010.

År	Kaliumnitrat 50 µg N/l			Kaliumnitrat 400 µg N/l		
	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
1992	55	8,0	11	393	4,1	11
1993	53	6,4	50	399	2,6	27
1994	55	8,3	48	404	2,1	50
1995	52	10,5	50	410	3,7	50
1996	54	11,2	50	404	3,5	50
1997	53	10,7	50	410	2,7	50
1998	53	8,4	50	406	2,4	50
1999	52	7,7	47	402	2,0	50
2000	50	9,1	50	402	2,0	50
2001	52	8,1	50	400	2,8	50
2002	53	10,6	50	399	2,7	50
2003	50	8,9	50	403	2,0	50
2004	50	7,8	32	403	1,7	50
2005	50	7,5	120	399	1,5	123
2006	50	8,7	173	399	1,6	173
2007	50	11,4	123	397	2,1	113
2008	52	7,6	617	413	3,1	615
2009	52	7,5	613	405	2,9	632
2010	50	6,4	735	404	3,0	724
Alla år	52	9,0		403	3,0	

Skillnader i provhantering och analysförfarande mellan metoderna

Vid ankomst till laboratoriet konserveras prov för analys av Kjeldahlkväve och NO_{2,3}-N med 1 ml 4M H₂SO₄/100 ml. Prov till Tot-N_TNb hålls upp på rör, surgörs med 200 µl 2M HCl/20 ml och förvaras övertäckt i kylskåp upp till 7 dagar.

Vid analys av Tot-N_TNb så skakades inte flaskan före det att provet togs fram till och med augusti 2009 i och med att risken fanns att partiklar skulle sätta igen nålen. Från och med september 2009 skakas provet innan uttag. Mars 2010 installerades en magnetomrörare för att säkerställa att partiklarna kommer med vid analysen.

Vid analys av Kjeldahlkväve skakades provflaskan innan prov togs. En viss risk fanns att Kjeldahlkväve överskattades innan september 2009 i och med att partiklarna koncentrerades i flaskan då uttag till fosfat-, ammonium- och Tot-N_TNb-analys gjordes utan att provflaskan skakades.

Under 2010 genomfördes ett stort test av Tot-N_TNb analysen för att studera påverkan på resultaten i och med de ändrade rutinerna med att skaka flaskan och använda sig av magnetomrörare. Två flaskor samlades in från 82 stycken sjöar och vattendrag under hela 2010. Sammanlagt blev det 550 prover som testades. Proverna analyserades på fyra olika sätt:

Ordinarie flaska:

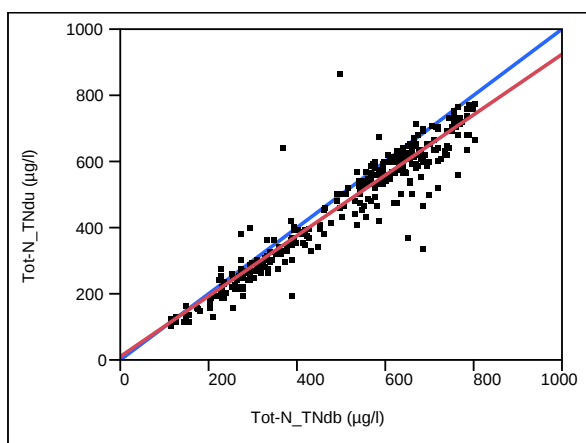
Tot-N_TNdb	prov som skakades och analyserades med magnetomrörare (analys enligt rutin Tot-N_TNb fr.o.m. sept 2009 som rapporteras i databasen)
------------	---

Provflaska som fick stå orörd och partiklarna sedimenterade. Uttag till analys togs i följande ordning:

Tot-N_TNdm	prov som dekanterades och analyserades <u>med</u> magnetomrörare
Tot-N_TNdu	prov som dekanterades och analyserades <u>utan</u> magnetomrörare (analys enligt rutin Tot-N_TNb 2007 - aug 2009)
Tot-N_TNam	prov som skakades (eventuella partiklar i flaskan hade <u>an</u> rikats) och analyserades <u>med</u> magnetomrörare

Testet visade att prov där provet dekanterades och ingen magnetomrörare användes (Tot-N_TNdu) gav lägre värden vid koncentrationer under 2000 µg/l än då provet skakades och magnetomrörare användes (Tot-N_TNdb) (figur 1-2). Skillnaden var ca 6-7%. Skillnaden mellan resultaten korrelerade till viss del med mängden partiklar (figur 3-4).

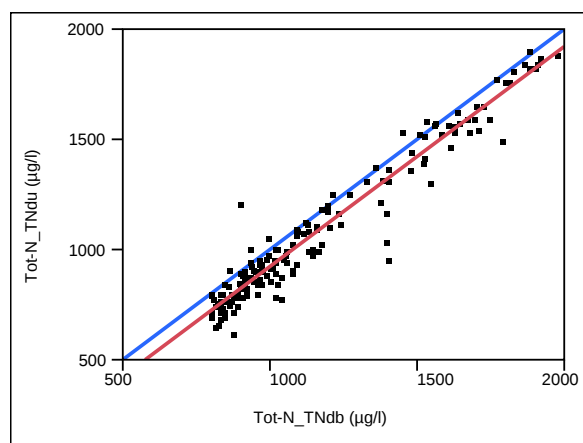
I övrigt visade testet inte på några skillnader mellan de olika analyssätten (bilaga 1). I och med att det inte syntes någon skillnad mellan proven som dekanterats och analyserats med magnetomrörare (Tot-N_TNdm) jämfört med prov som skakats och analyserats med magnetomrörare (Tot-N_TNb) så beror skillnaden i resultaten mellan Tot-N_TNdu och Tot-N_TNb på omrörningen och inte skakningen.



Figur 1: Jämförelse mellan skakade prov med magnetomrörare och dekanterade prov utan magnetomrörare då Tot-N_TNdb <800 µg/l. Blå linje symboliserar 1:1 linjen. Röd linje symboliserar trendlinjen.

$$\text{Tot-N_TNdu} = 10 + 0,91 \cdot \text{Tot-N_TNdb}$$

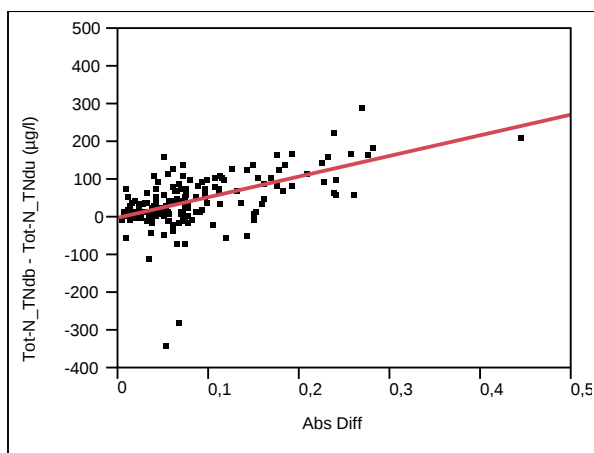
$$R^2 = 0,90$$



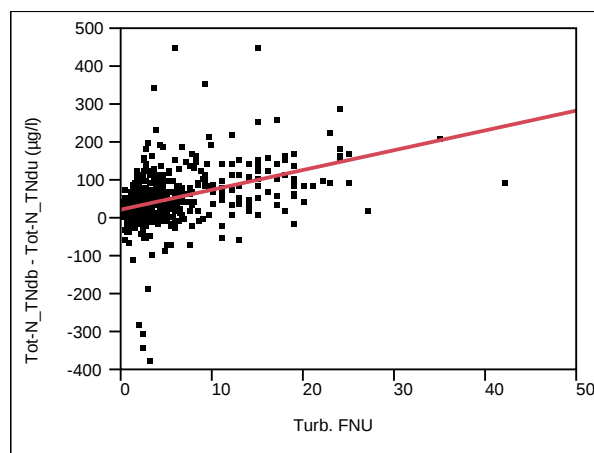
Figur 2: Jämförelse mellan skakade prov med magnetomrörare och dekanterade prov utan magnetomrörare då Tot-N_TNdb 800-2000 µg/l. Blå linje symboliserar 1:1 linjen. Röd linje symboliserar trendlinjen.

$$\text{Tot-N_TNdu} = -75 + 0,998 \cdot \text{Tot-N_TNdb}$$

$$R^2 = 0,94$$

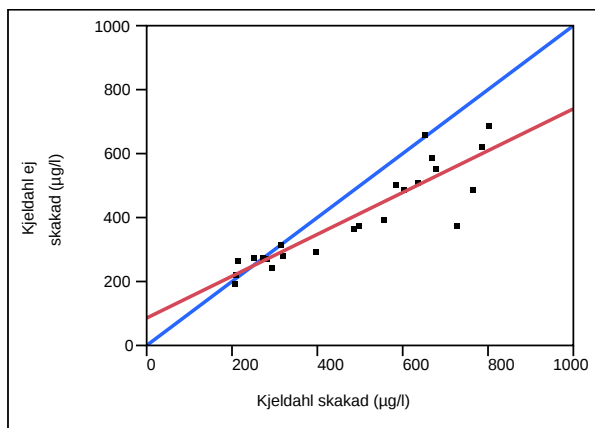


Figur 3: Skillnaden mellan skakade prov med magnetomrörare och dekanterade prov utan magnetomrörare plottade mot mängden partiklar mätt som skillnaden absorbans ofiltrerat och filtrerat. Alla prover.
 Röd linje symboliserar trendlinjen. $R^2 = 0,31$

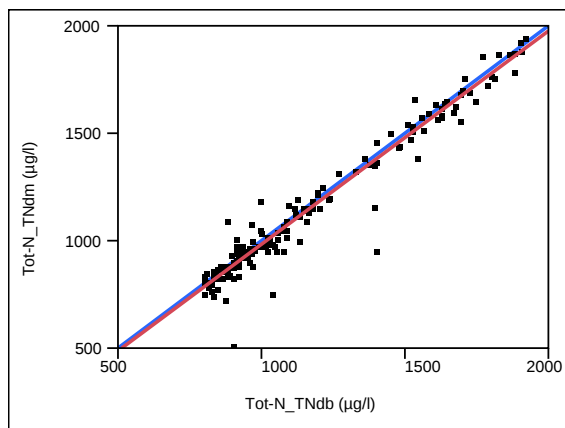


Figur 4: Skillnaden mellan skakade prov med magnetomrörare och dekanterade prov utan magnetomrörare plottade mot mängden partiklar mätt som turbiditet. Alla prover.
 Röd linje symboliserar trendlinjen. $R^2 = 0,17$

I tidigare tester där Kjeldahlkväve analyserats från skakade och oskakade provflaskor gav skakade provflaskor högre resultat (figur 5). I och med att skakningen inte påverkar Tot-N_TNb resultaten (figur 6) så indikerar detta att det finns vissa partiklar som Tot-N_TNb metoden inte klarar av att analysera. Eventuellt kan orsaken till detta vara att större partiklar inte kan sugas in i Tot-N_TNb-instrumentet utan begränsas av kanylens diameter eller på att det finns kväveföreningar som Tot-N_TNb metoden har svårt att oxidera.



Figur 5: Jämförelse mellan skakade prov och dekanterade prov innan uttag till analys av Kjeldahlkväve.
Blå linje symboliserar 1:1 linjen. Röd linje symboliserar trendlinjen.
 $Kjeldahl\ ej\ skakad = 85,7 + 0,65 * Kjeldahl\ skakad$
 $R^2 = 0,82$



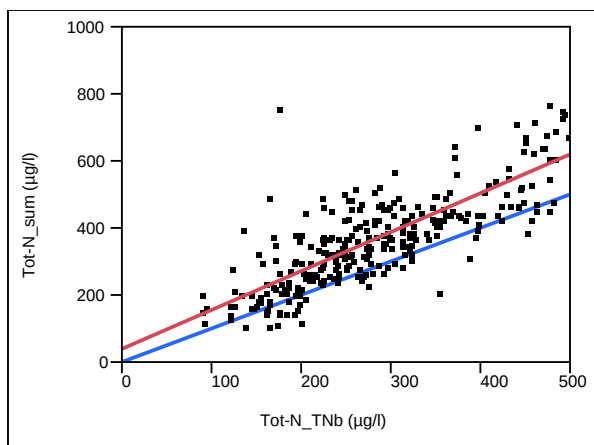
Figur 6: Jämförelse mellan dekanterade prov med magnetorrörare och skakade prov med magnetorrörare då Tot-N_TNdb 800-2000 µg/l.
Blå linje symboliserar 1:1 linjen. Röd linje symboliserar trendlinjen.
 $Tot-N_TNdm = -9 + 0,992 * Tot-N_TNdb$
 $R^2 = 0,95$

Jämförelse Tot-N_sum och Tot-N_TNb

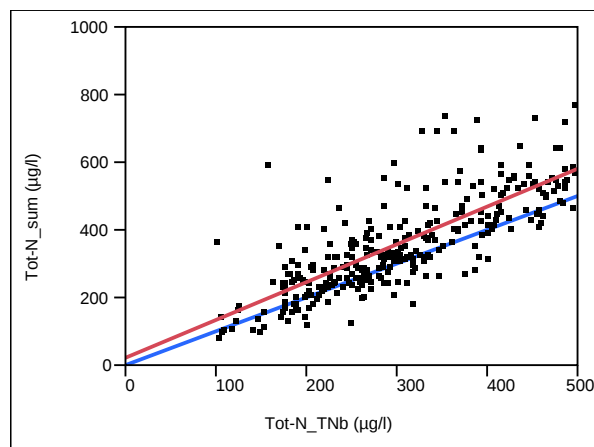
Parallellanalys

Resultaten från parallellanalyserna visade på en signifikant skillnad mellan metoderna där Tot-N_TNb gav lägre resultat än Tot-N_sum (bilaga 2). Vid högre koncentrationer (>3000 µg/l) var det dock ingen skillnad. Skillnaden mellan metoderna minskade över åren (figur 7-12). I haltintervallet 500-3000 µg N/l var skillnaden 25% 2007, 19% 2008 och 12% 2009 och vid halter lägre än 500 µg N/l var skillnaden 30% 2007, 19% 2008 och 17% 2009 (bilaga 2).

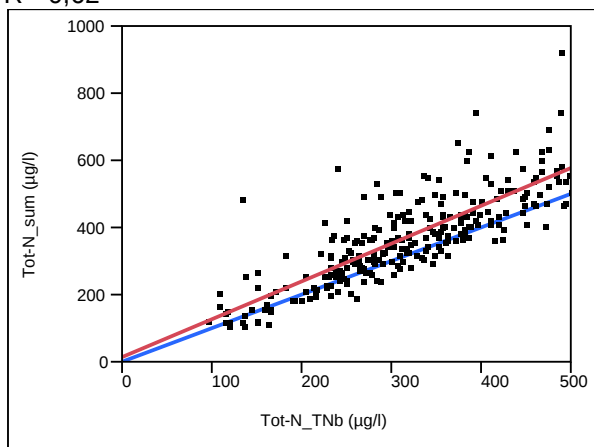
Spridningen mellan metoderna var som störst vid låga halter (Tot-N_TNb mindre än 500 µg N/l), vilket beror på en större mätosäkerhet vid låga halter.



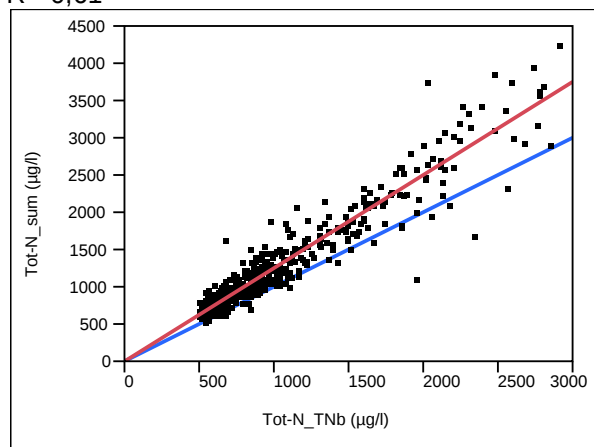
Figur 7: 2007 Tot-N_TNb <500 µg/l
Blå linje symboliserar 1:1 linjen. Röd linje symboliserar trendlinjen.
 $\text{Tot-N_sum } (\mu\text{g/l}) = 39 + 1,16 \cdot \text{Tot-N_TNb } (\mu\text{g/l})$
 $R^2 = 0,62$



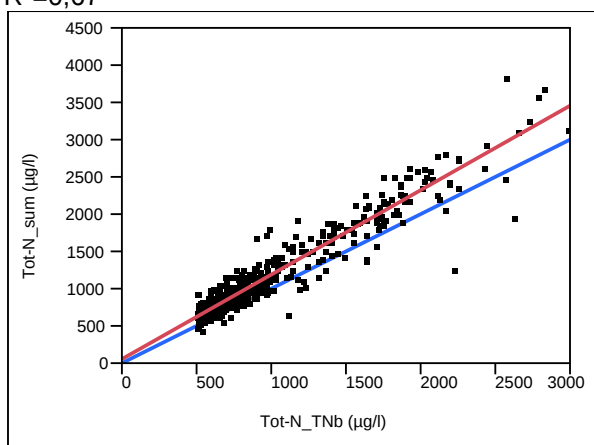
Figur 8: 2008 Tot-N_TNb <500 µg/l
Blå linje symboliserar 1:1 linjen. Röd linje symboliserar trendlinjen.
 $\text{Tot-N_sum } (\mu\text{g/l}) = 22 + 1,12 \cdot \text{Tot-N_TNb } (\mu\text{g/l})$
 $R^2 = 0,61$



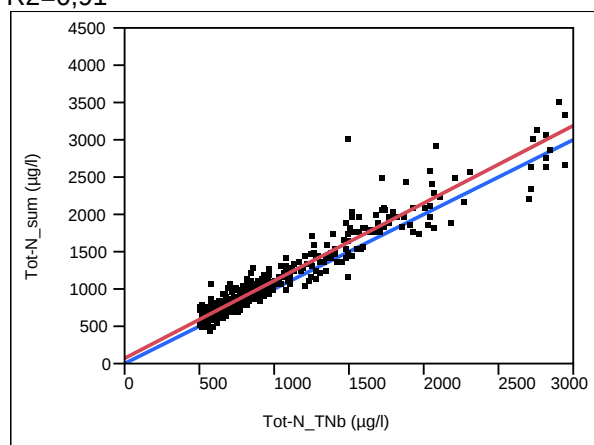
Figur 9: 2009 Tot-N_TNb <500 µg/l
Blå linje symboliserar 1:1 linjen. Röd linje symboliserar trendlinjen.
 $\text{Tot-N_sum } (\mu\text{g/l}) = 14 + 1,13 \cdot \text{Tot-N_TNb } (\mu\text{g/l})$
 $R^2 = 0,67$



Figur 10: 2007 Tot-N_TNb 500-3000 µg/l
Blå linje symboliserar 1:1 linjen. Röd linje symboliserar trendlinjen.
 $\text{Tot-N_sum } (\mu\text{g/l}) = 1,41 + 1,25 \cdot \text{Tot-N_TNb } (\mu\text{g/l})$
 $R^2 = 0,91$



Figur 11: 2008 Tot-N_TNb 500-3000 µg/l
Blå linje symboliserar 1:1 linjen. Röd linje symboliserar trendlinjen.
 $\text{Tot-N_sum } (\mu\text{g/l}) = 54 + 1,13 \cdot \text{Tot-N_TNb } (\mu\text{g/l})$
 $R^2 = 0,91$



Figur 12: 2009 Tot-N_TNb 500-3000 µg/l
Blå linje symboliserar 1:1 linjen. Röd linje symboliserar trendlinjen.
 $\text{Tot-N_sum } (\mu\text{g/l}) = 70 + 1,04 \cdot \text{Tot-N_TNb } (\mu\text{g/l})$
 $R^2 = 0,93$

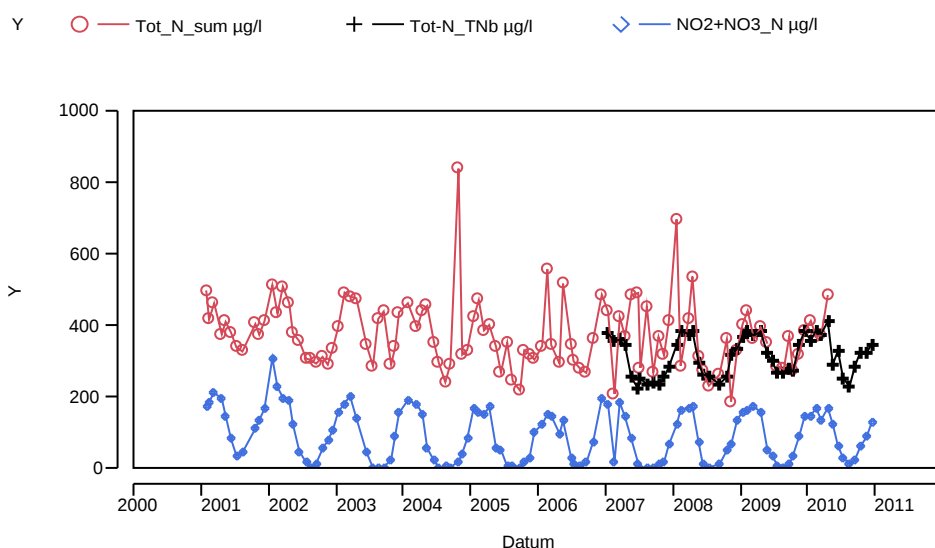
Tidserier

På de flesta stationerna kan man tydligt se att spridningen över året i tidsserierna är mindre med Tot-N_TNb-metoden än med Tot-N_sum (figur 13-16). Spridningen i Tot-N_sum ser dock ut att ha minskat i slutet av analysperioden och rättat in sig mot Tot-N_TNb.

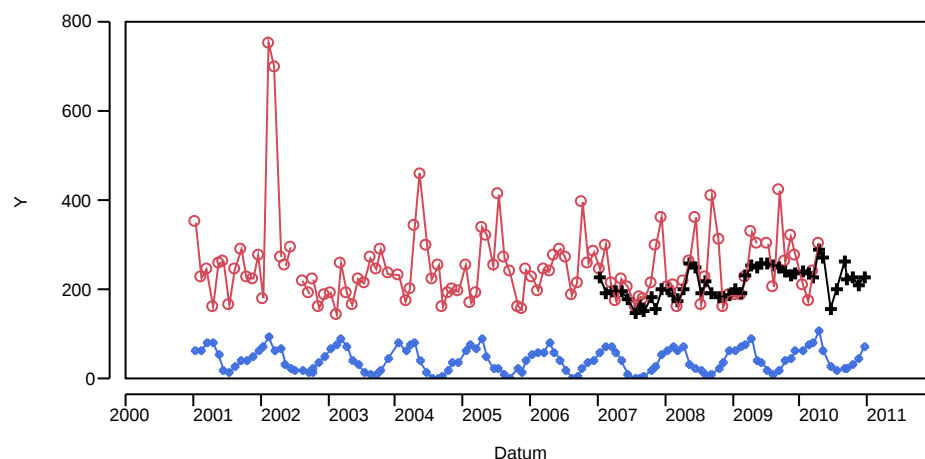
I tidserierna syns på flera stationer en säsongsvariation med Tot-N_TNb som var svår att skönja med Tot-N_sum (se t ex Delångersån i figur 13 och Botorpström i figur 15). Årsvariationen på Tot-N_TNb samvarierar i dessa fall med NO_{2,3}-N.

Förändringarna i Tot-N_TNb analysen från och med mars 2010 då magnetomrörare installerades syns inte i de tidserier som studerats.

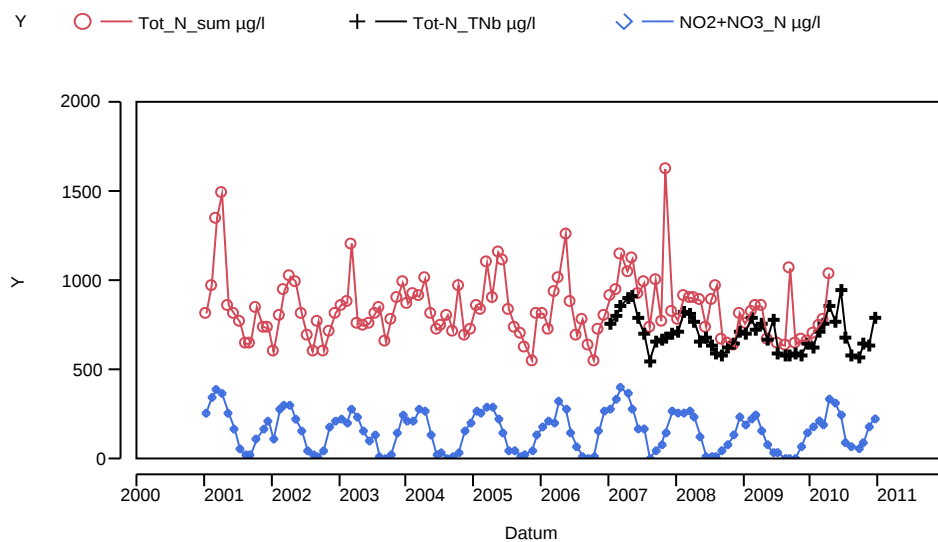
Ytterligare stationer där parallellanalyser skett under tidsperioden 2007-2010 redovisas i bilaga 3. Resultaten från dessa analyser kan hämtas på institutionens hemsida www.slu.se/vatten-miljo.



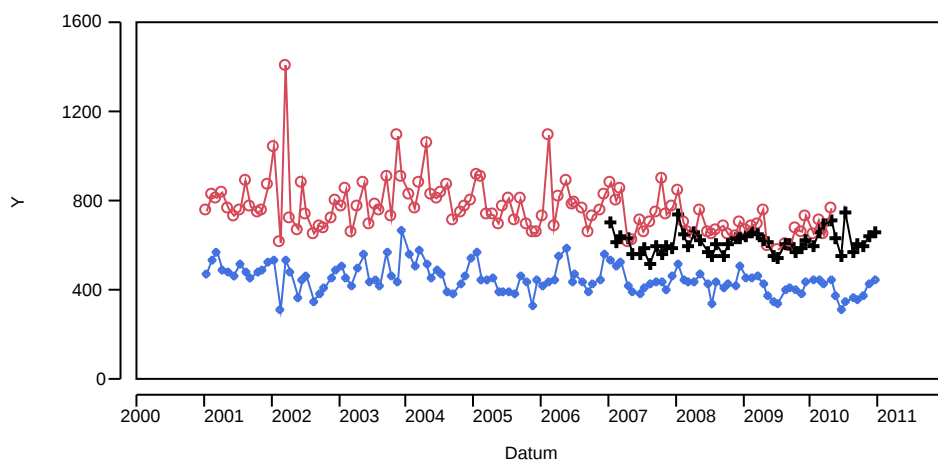
Figur 13: Tidserie Delångersån 2001-2010 totalkväve och nitrit+nitratkväve.



Figur 14: Tidserie Ångermanälven Sollefteå 2001-2010 totalkväve och nitrit+nitratkväve.



Figur 15: Tidserie Botorpström Brunnsvä 2001-2010 totalkväve och nitrit+nitratkväve.



Figur 16: Tidserie Göta älv Trollhättan 2001-2010 totalkväve och nitrit+nitratkväve.

Slutsatser

Det var en signifikant skillnad mellan Tot-N_{sum} och Tot-N_{TNb} vid koncentrationer lägre än 3000 µg N/l under perioden 2007 – april 2010. Tot-N_{sum} var ca 25% högre än Tot-N_{TNb} 2007 men skillnaden minskade med åren och var 2009 ca 12% i haltintervallet 500-3000 µg N/l.

En minskning i skillnaden mellan metoderna från och med september 2009 var förväntad i och med att provflaskorna började skakas innan uttag till samtliga metoder för att undvika anrikning av partiklar i flaskan. Minskningen i skillnaden skedde dock redan innan september 2009. I tidserierna ser det ut som om att spridningen på Tot-N_{sum} minskade någon gång under 2008 och att Tot-N_{sum} rättade in sig mot Tot-N_{TNb}. En trolig förklaring till detta kan vara kortare förvaringstid av proverna innan analys av nitrit+nitratkväve, som ingår i Tot-N_{sum}, från och med 2008 inom de nationella projekten.

En annan förklaring kan vara att Kjeldahlkväve före 2008 analyserades ungefär en gång per månad projektvis i mindre provvolymen vilket kan ha bidragit till ökad spridning då det ofta var problem vid uppstarten av Kjeldahlkvävetmetoden. På grund av sjukskrivningar stod Kjeldahlkvävetmetoden periodvis stilla under 2008-2009. När personal fanns tillgänglig för metoden efter sjukskrivningen analyserades därför större volymer av prov vid ett och samma tillfälle och spridningen i metoden minskade eventuellt.

I mars 2010 installerades en magnetomrörare på Tot-N_{TNb} instrumentet som gjorde att Tot-N_{TNb} resultaten numera är ca 6% högre än tidigare resultat. Tot-N_{sum} och Tot-N_{TNb} kördes endast två månader parallellt efter denna ändring på Tot-N_{TNb} men under dessa två månader var skillnaden mellan metoderna 7%.

I och med att tester har visat att Kjeldahlkväveresultaten blir högre då provflaskan skakas medan Tot-N_{TNb} inte påverkas av huruvida provflaskan skakas eller inte trots omrörning så kan den kvarvarande skillnaden mellan de två analysmetoderna på ca 7% eventuellt bero på att större partiklar inte kan sugas in i Tot-N_{TNb}-instrumentet utan begränsas av kanylens diameter eller på att det finns kväveföreningar som Tot-N_{TNb} metoden har svårt att oxidera.

Referenser

Demandt, C. Undersökning inför byte av TN-metoden. Vattenkemiska laboratoriet, SLU Uppsala. 2007-03-27

Demandt, C. Uppföljning efter instrument- och metodbyte vid TN analys. Vattenkemiska laboratoriet, SLU Uppsala. 2008-02-18.

Wallman, K. Löfgren, S. Sonesten, L. Demandt, C. From A-L. Totalkväveanalyser vid Institutionen för vatten och miljö - En genomgång av olika analysmetoder och deras betydelse för tidsserierna. SLU Uppsala: Rapport 2009:8

Bilaga 1 – Test Tot-N_TNb 2010

Ordinarie flaska:

Tot-N_TNdb prov som skakades och analyserades med magnetomrörare
(analys enligt rutin Tot-N_TNb fr.o.m. sept 2009 som rapporteras i databasen)

Provflaska som fick stå orörd och partiklarna sedimenterade. Uttag till analys togs i följande ordning:

Tot-N_TNdm prov som dekanterades och analyserades med magnetomrörare

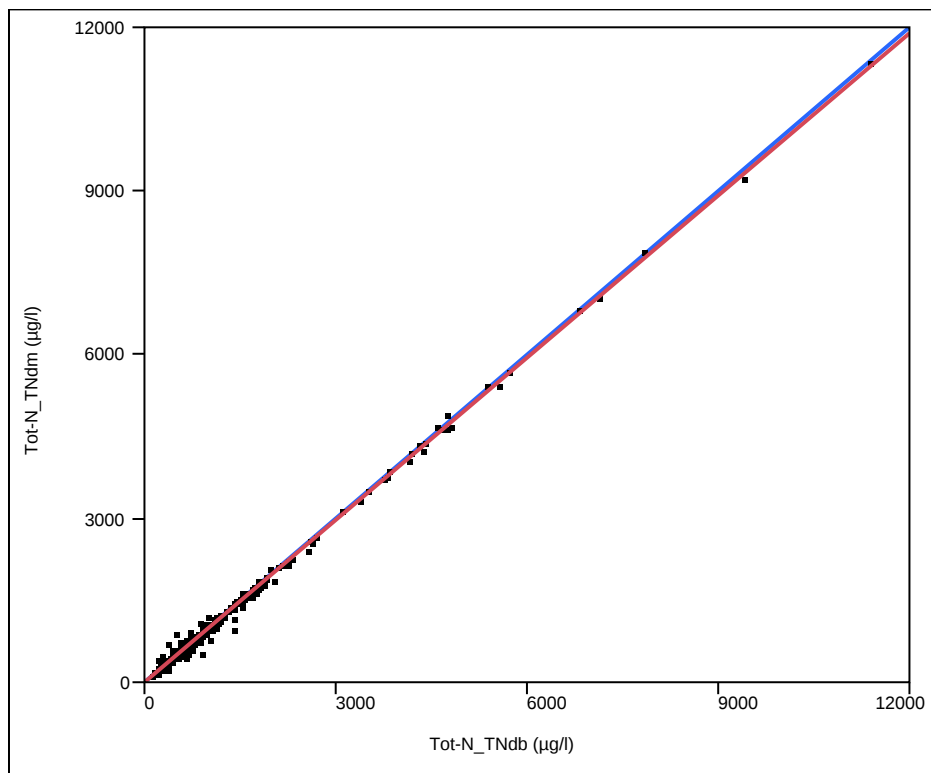
Tot-N_TNdu prov som dekanterades och analyserades utan magnetomrörare

(analys enligt rutin Tot-N_TNb 2007 - aug 2009)

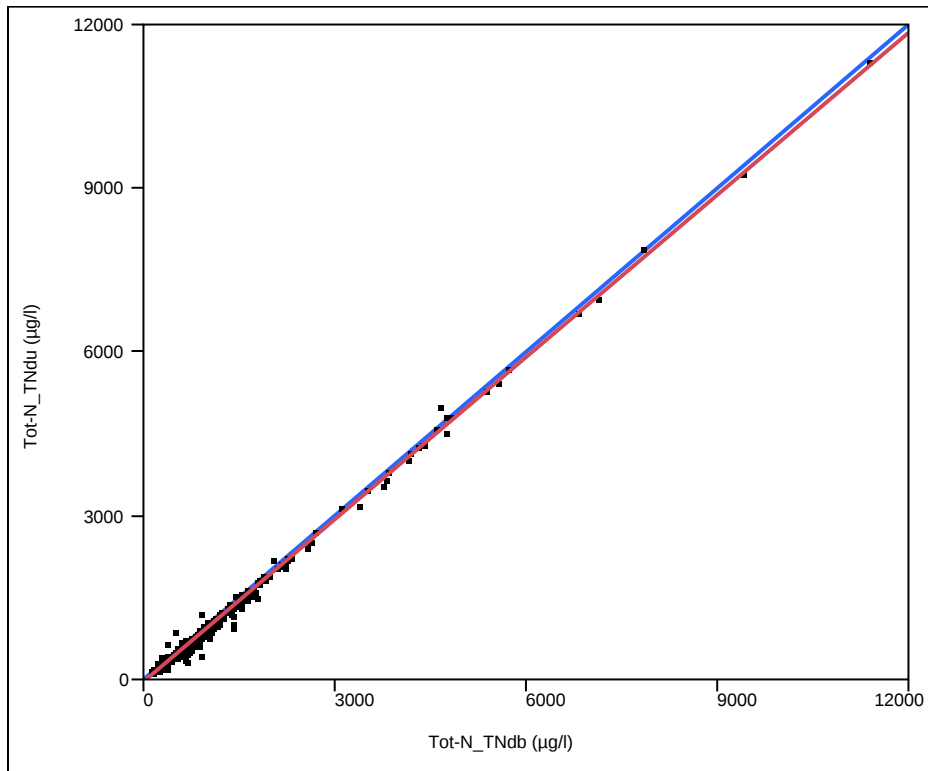
Tot-N_TNam prov som skakades (eventuella partiklar i flaskan hade anrikats) och analyserades med magnetomrörare

Tot-N_TNb = 0-12000 µg/l

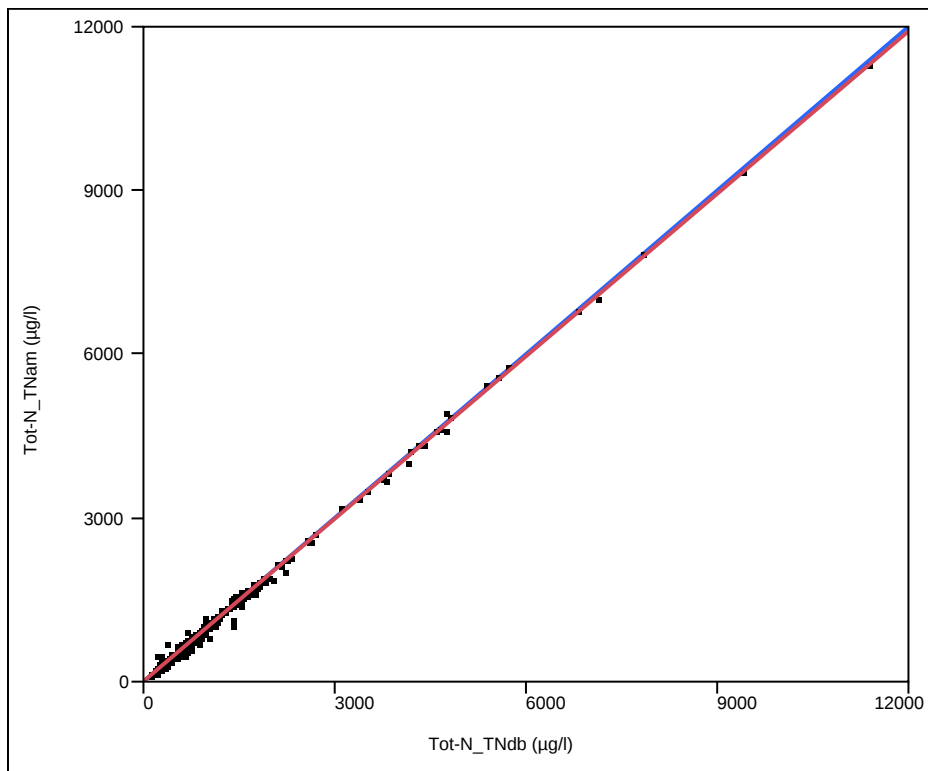
Blå linje symboliserar 1:1 linjen. Röd linje symboliserar trendlinjen.



$$\text{Tot-N_TNdm } (\mu\text{g/l}) = 0,2334515 + 0,9908418 \cdot \text{Tot-N_TNdb } (\mu\text{g/l}) \quad R^2 = 0,9970$$

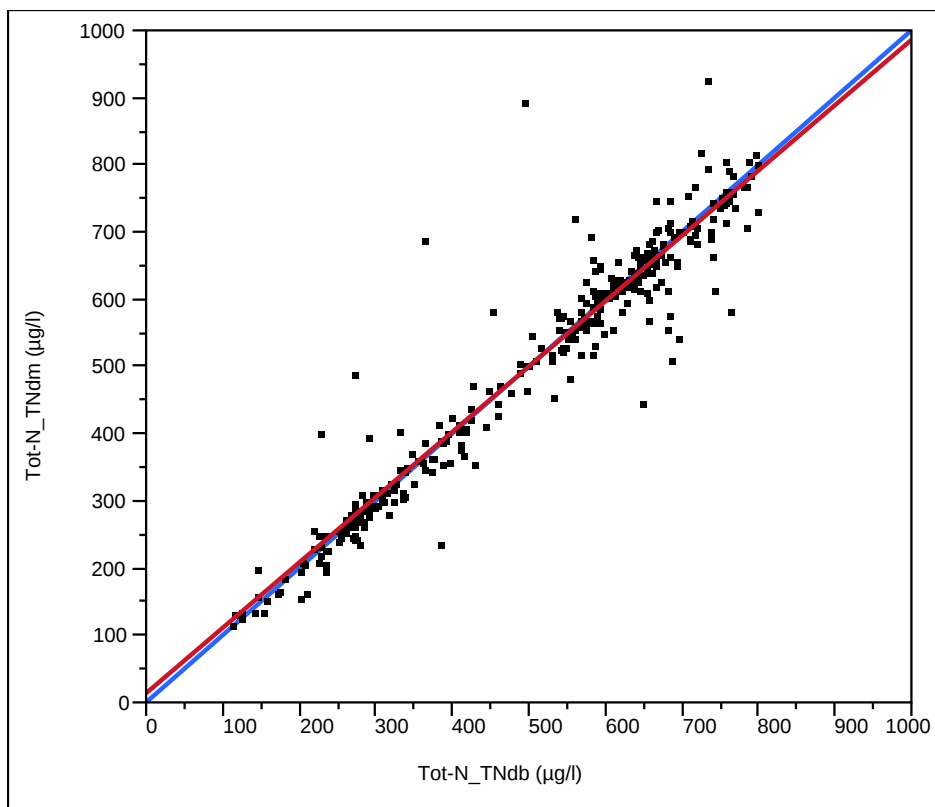


$$\text{Tot-N_TNdu } (\mu\text{g/l}) = -40,20338 + 0,9908101 \cdot \text{Tot-N_TNdb } (\mu\text{g/l}) \quad R^2 = 0,9956$$

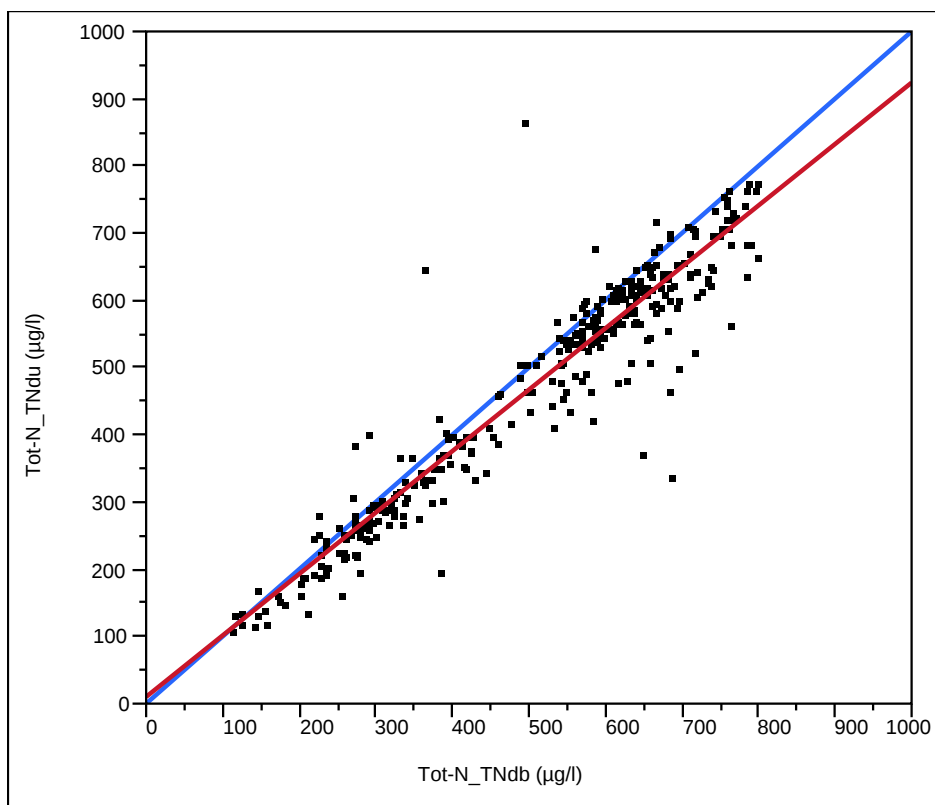


$$\text{Tot-N_TNam } (\mu\text{g/l}) = 6,822528 + 0,9925411 \cdot \text{Tot-N_TNdb } (\mu\text{g/l}) \quad R^2 = 0,9977$$

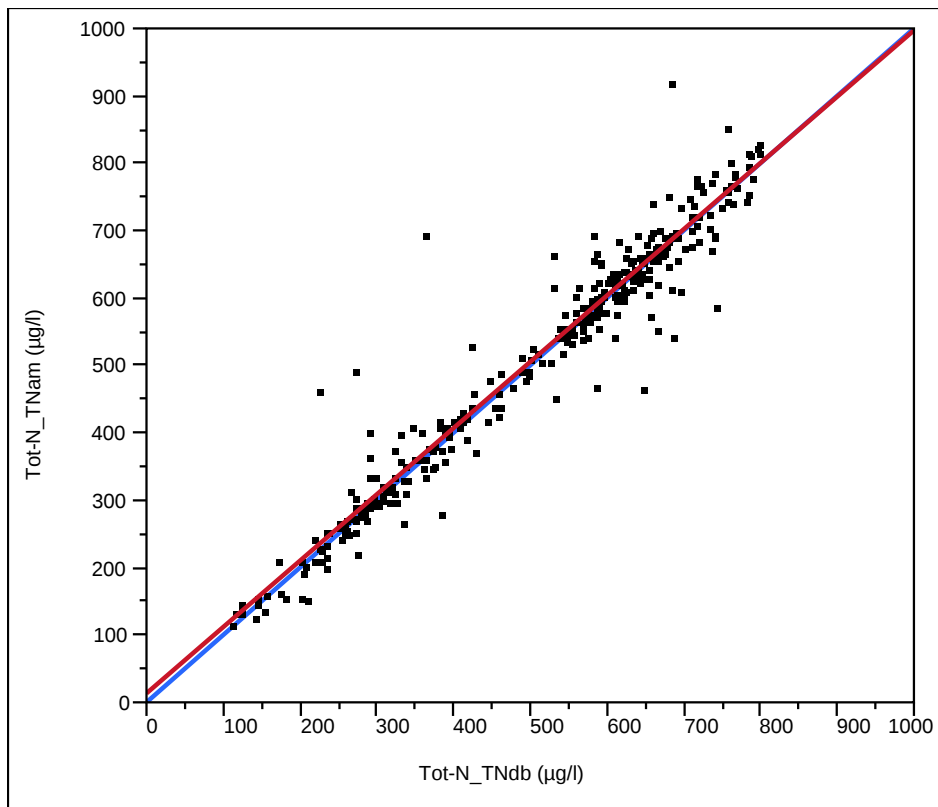
Tot-N_TNb <800 µg/l



$$\text{Tot-N_TNdm } (\mu\text{g/l}) = 13,611288 + 0,9722317 \cdot \text{Tot-N_TNdb } (\mu\text{g/l}) \quad R^2 = 0,9244$$

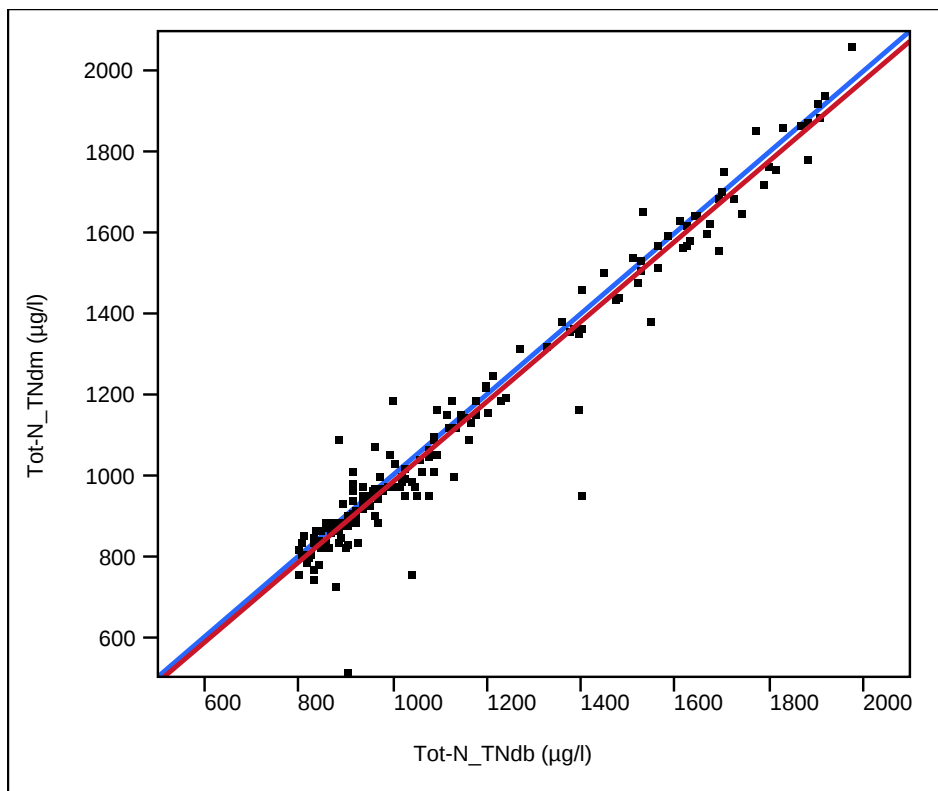


$$\text{Tot-N_TNdu } (\mu\text{g/l}) = 10,114298 + 0,9137782 \cdot \text{Tot-N_TNdb } (\mu\text{g/l}) \quad R^2 = 0,9045$$

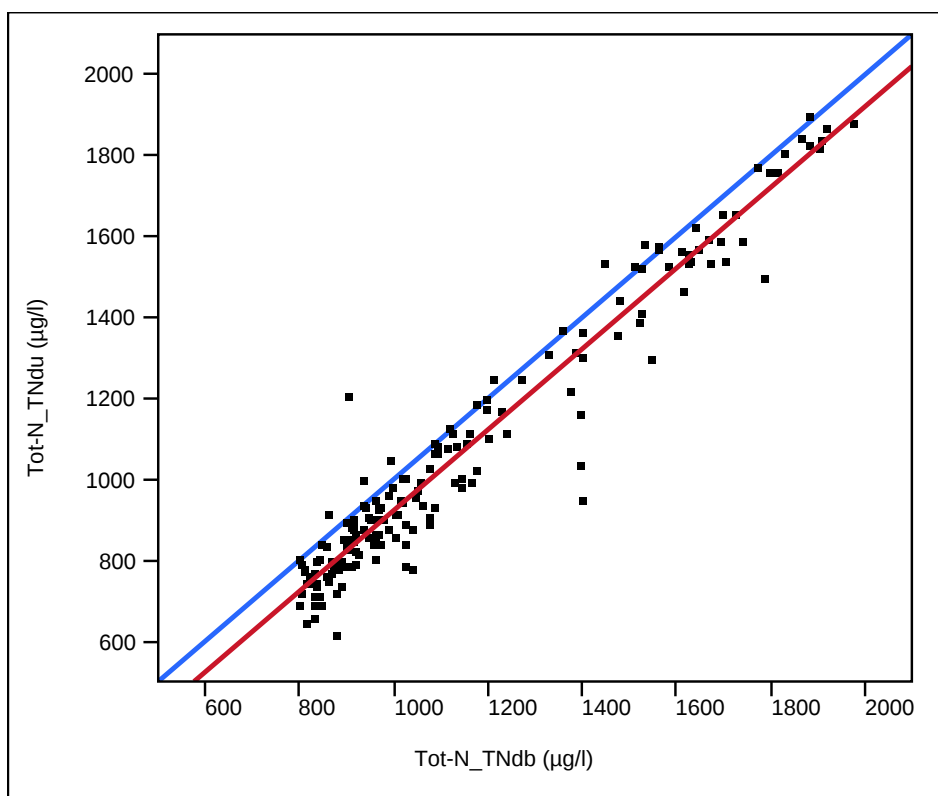


Tot-N_TNam (µg/l) = 13,34181 + 0,9837774*Tot-N_TNdb (µg/l) R²= 0,9419

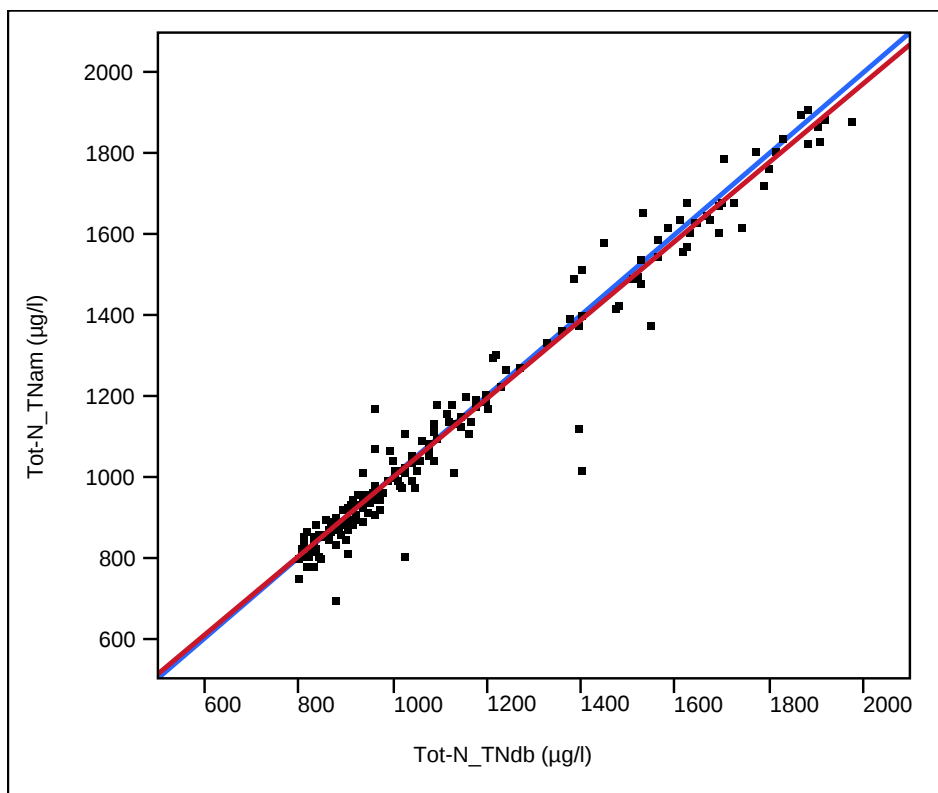
Tot-N_TNb 800-2000 µg/l



Tot-N_TNdm (µg/l) = -9,203268 + 0,9924958*Tot-N_TNdb (µg/l) R²= 0,9526

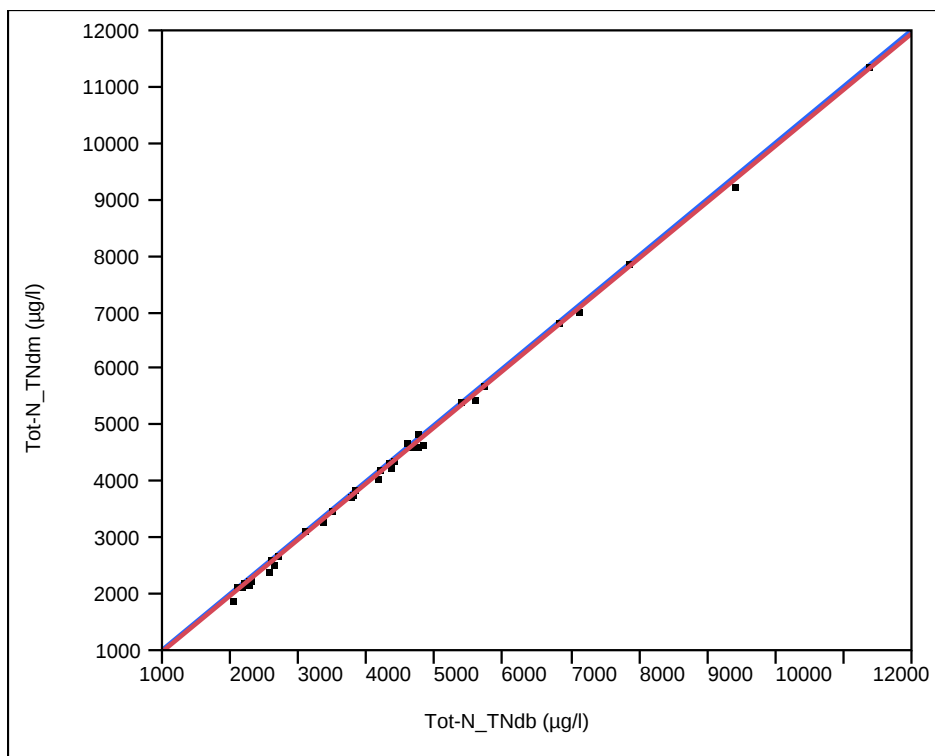


$$\text{Tot-N_TNdu } (\mu\text{g/l}) = -74,97214 + 0,9979997 \cdot \text{Tot-N_TNdb } (\mu\text{g/l}) \quad R^2 = 0,9363$$

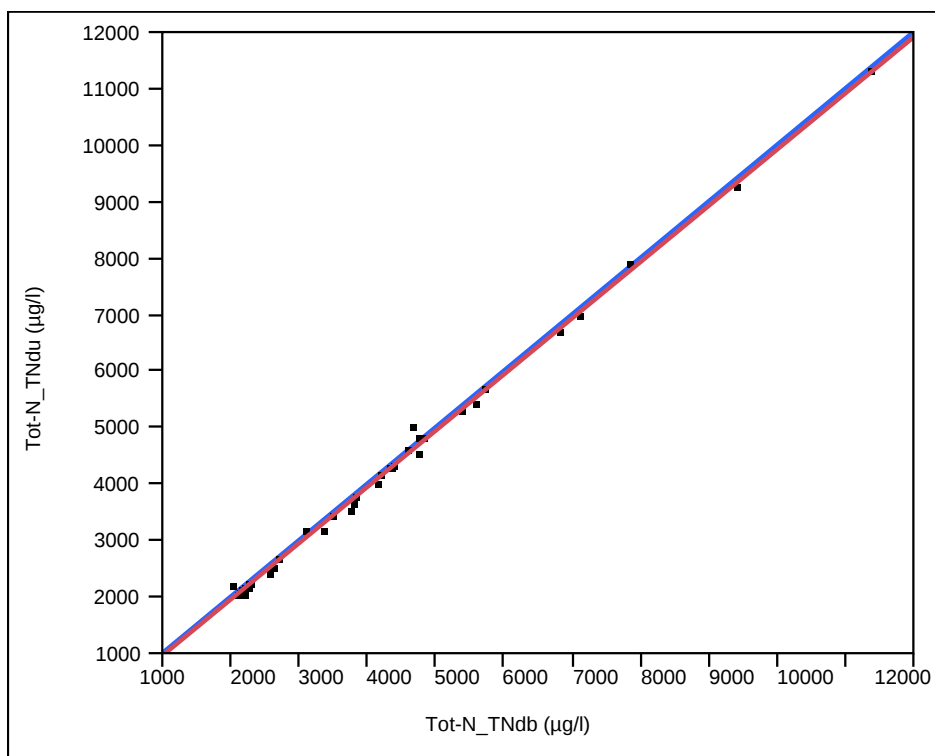


$$\text{Tot-N_TNam } (\mu\text{g/l}) = 23,416806 + 0,974662 \cdot \text{Tot-N_TNdb } (\mu\text{g/l}) \quad R^2 = 0,9634$$

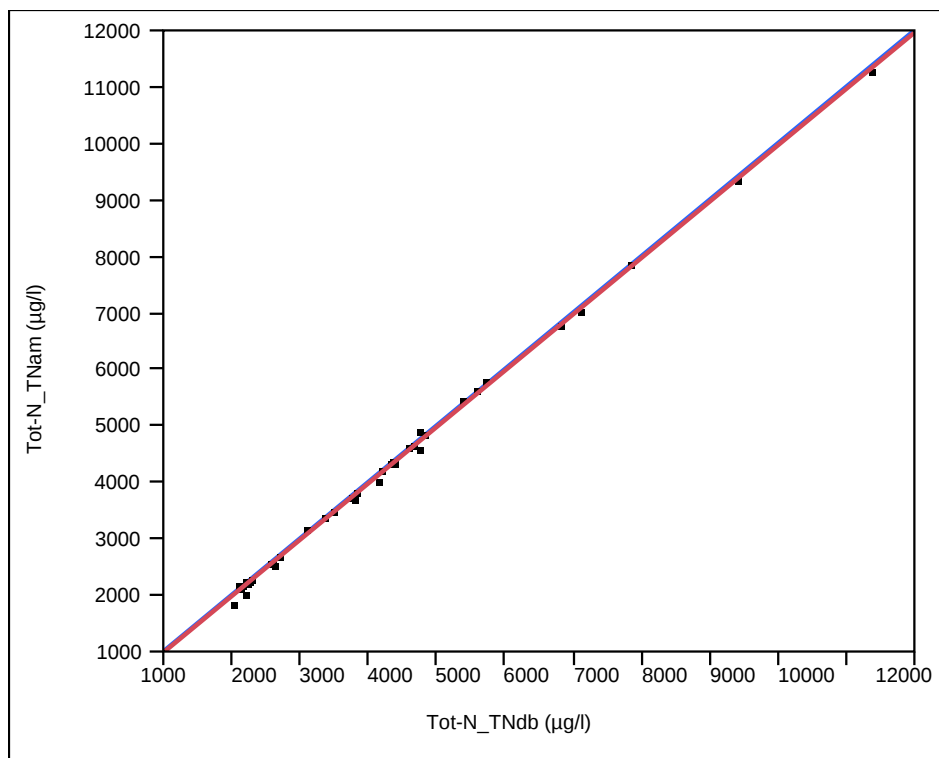
Tot-N_TNb >2000 µg/l



$$\text{Tot-N_TNdm } (\mu\text{g/l}) = -27,33276 + 0,9973321 \cdot \text{Tot-N_TNdb } (\mu\text{g/l}) \quad R^2 = 0,9990$$



$$\text{Tot-N_TNdu } (\mu\text{g/l}) = -40,10788 + 0,9956888 \cdot \text{Tot-N_TNdb } (\mu\text{g/l}) \quad R^2 = 0,9976$$



$$\text{Tot-N_TNdb } (\mu\text{g/l}) = -16,74712 + 0,9980967 \cdot \text{Tot-N_TNdb } (\mu\text{g/l}) \quad R^2 = 0,9989$$

Bilaga 2 - Parallellanalyser Tot-N_sum och Tot-N_TNb

Endast stationer som analyserats samtliga år har tagits med i jämförelsen.

Parvis t-test vid olika haltintervall

$p > 0.05$ innebär att det inte är någon signifikant skillnad mellan metoderna

$p < 0.05$ innebär att det är en signifikant skillnad mellan metoderna

2007 - februari 2010

	Medel Tot-N_TNb µg/l	Medel Tot-N_sum µg/l	Medeldiff	Probability	N
Alla prover	958	1086	129	<0,0001	2808
Tot-N_TNb <500 µg/l	297	360	63	<0,0001	895
Tot-N_TNb 500-3000 µg/l	935	1109	173	<0,0001	1756
Tot-N_TNb >3000 µg/l	4975	4976	1	0,9887	157

Mars-April 2010

	Medel Tot-N_TNb µg/l	Medel Tot-N_sum µg/l	Medeldiff	Probability	N
Alla prover	1109	1164	55	<0,0001	187
Tot-N_TNb <500 µg/l	315	349	33	0,0004	40
Tot-N_TNb 500-3000 µg/l	1017	1090	73	<0,0001	134
Tot-N_TNb >3000 µg/l	4505	4437	68	0,4599	13

Tot-N_TNb 500-3000 µg N/l

	Medel Tot-N_TNb µg/l	Medel Tot-N_sum µg/l	Medeldiff	Probability	N
2007	955	1193	238	<0,0001	574
2008	930	1108	179	<0,0001	570
2009	912	1019	107	<0,0001	559

Tot-N_TNb <500 µg N/l

	Medel Tot-N_TNb µg/l	Medel Tot-N_sum µg/l	Medeldiff	Probability	N
2007	279	363	84	<0,0001	291
2008	300	357	57	<0,0001	295
2009	311	364	53	<0,0001	265

Bilaga 3 - Stationer som ingår i jämförelsen

Stationer där Kjeldahlkväve analyserats 2007-201004

Stationsnamn	Antal prov
Alelyckan	39
Alsterån Getebro	39
Alterälven Norrfjärden	37
Blacken	60
Botorpström Brunnsö	39
Bäveån Uddevalla	39
Dagskärsgrund N	48
Dalälven Näs bruk	39
Dalälven Älvkarleby	39
Delångersån Iggesund	38
Ekoln Vreta Udd	60
Emån Emsfors	39
Enningdalsälv N.Bullaren	39
Forsmarksån Johannisfors	39
Galten	40
Gavleån Gävle	39
Gide älv Gideåbacka	29
Gothemsån Hörsne	39
Granfj. Djurgårds Udde	60
Görvaln S	60
Göta Älv Trollhättan	39
Helgeån Hammarsjön	39
Indalsälven Bergeforsen	38
Kalix älv Karlsborg	38
Klarälven Edsforsen	38
Klingavälsån Vomb	73
Kvistforsen	39
Kävlingeån Högsmölla	39
Lagan Laholm	39
Ljungan Skallböleforsen	31
Ljungbyån Ljungbyholm	39
Ljusne Strömmar	37
Lule älv Luleå	35
Lyckebyån Lyckeby	39
Lögde älv Lögdeå	33
Mariestadsviken M1	48

Stationsnamn	Antal prov
Mariestadsviken M2	47
Megrundet N	64
Motala Ström Norrköping	38
Mörrumsån Mörrum	35
Nissan Halmstad	38
Nordre älv, Ormo	39
Nyköpingsån Spånga	38
Pite älv Bölebyn	37
Prästfjärden	60
Rickleån Robertsfors	39
Rickleån Utl	39
Råne älv Niemisel	39
Råån Helsingborg	38
Rönneån Klippan	36
S. Björkfjärden SO	60
Skarven	60
Skivarpsån Skivarp	60
Smedjeån V. Mellby	39
Stockholm,jvb	39
Svinnegarnsviken	40
Tolångaån Tolånga	38
Torne älv Mattila	39
Tärnan SSO	64
Töre älv Infl.Bölträsket	38
Ulvhällsfjärden	40
Ume älv Stornorrfor	36
V. Dalälven Mockfjärd	39
Viskan Åsbro	39
Västeråsfjärden N	40
Ångermanälven Sollefteå	39
Ätran Falkenberg	38
Ätran Skåpanäs	39
Ö. Dalälven Gråda	39
Öre älv Torrböle	39
Örekilsälven Munkedal	38