



Detta är en publikation från Sveriges lantbruksuniversitet

Titel: Aluminium – Jämförelse mellan olika metoder

Författare: Karin Wallman

Publicationsår: 2011

Utgivare: Institutionen för vatten och miljö, SLU

Aluminium analyserat vid Institutionen för vatten och miljö – Jämförelse mellan olika metoder

Av

Karin Wallman

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

Inledning

Vattenkemiska laboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö, SLU har sedan 1985 analyserat aluminium i flertalet sjöar och vattendrag. Till en början analyserades syralösligt aluminium (Al_s) men fr.o.m. augusti 1995 analyserades aluminium även med masspektrometri (Al_{ICP}). På vissa stationer analyserades enbart Al_s, på andra stationer analyserades enbart Al_{ICP} och på några analyserades både Al_s och Al_{ICP}.

Al_s avslutades december 2003 och metoden byttes då ut mot optisk ICP (Al_{ICPAES}). Fram till och med december 2008 analyserades vissa stationer med ICP-AES och vissa med ICP-MS. Från och med 2009 analyseras aluminium enbart med ICP-AES.

Syftet med detta arbete är att jämföra resultaten mellan de olika metoderna och utreda eventuella skillnader.

Följande jämförelser görs:

- Resultat från samtliga parallellanalyser som gjorts
- Resultat från provningsjämförelser
- Jämförelse mellan våra resultat och ITM's resultat från riksinventeringen 2000 och målsjöuppföljningen 2007 samt 2008

Anledningen till eventuella skillnader i resultaten mellan metoderna utreds genom att:

- Undersöka skillnader i provhanteringen
- Undersöka skillnader i analysförfarandet
- Undersöka förändringar i metoderna
- Undersöka resultaten från internkontroller

Analysmetoderna

Aluminium, syralösligt (Al_s)

Aluminium bildar vid tillsats av pyrokatekolviolettt ett blåfärgat komplex vid pH-värde 5.9-6.4. Genom att tillsätta syra minst tre dygn innan analys så överförs det syralösliga aluminiumet till reaktivt aluminium som reagerar med pyrokatekolviolettt.

Komplexet analyserades spektrofotometriskt på Technicon autoanalyser I.

Förändringar i analysmetoden är sammanställda i tabell 1 och ändringar i mätområde samt mätosäkerhet är sammanställda i tabell 2.

Tabell 1. Förändringar i analysförfarandet vid bestämning av syralösligt aluminium.

Tidpunkt	Händelse	Kommentar
1985	Metoden tas i bruk. Svensk standard SS 02 81 41 mod	
1993	Svensk standard SS 02 82 10 mod	

Tabell 2. Ändringar i mätområde samt mätosäkerhet vid bestämning av syralösligt aluminium.

Gäller fr o m	Mätosäkerhet	Mätområde
1994-01-12	5 %	1-400 µg/l
1996-01-16	4 %	1-400 µg/l
2002-05-07	8 %	1-400 µg/l

Aluminium (Al_{ICP})

Analys av aluminium med ICP-MS påbörjades i och med inköp av ett nytt instrument 1995. Provet förångas och joniseras i induktivt kopplad plasma. Därefter detekteras och kvantifieras jonerna i masspektrometern.

Förändringar i analysmetoden är sammanställda i tabell 3 och ändringar i mätområde samt mätosäkerhet är sammanställda i tabell 4.

Tabell 3. Förändringar i analysförfarandet vid bestämning av aluminium med ICP-MS.

Tidpunkt	Händelse	Kommentar
1995	Metoden tas i bruk.	
Sept 2007	Nytt instrument SS-EN 17294-2:2005 Elan DRC-e manual	Parallellkörning mot ICP_AES (Optima)
Dec 2008	Slutar analysera aluminium med ICP-MS	

Tabell 4. Ändringar i mätområde samt mätosäkerhet vid bestämning av aluminium med ICP-MS.

Gäller fr o m	Mätosäkerhet	Mätområde
1997-02-10	5 %	0,2-2000 µg/l
1999-02-24	5 %	0,4-2000 µg/l
2002-05-07	12 %	0,4-2000 µg/l
2008-08-06	13 %	0,4-2000 µg/l

Aluminium (Al_ICPAES)

Analys av aluminium med ICP-AES påbörjades januari 2004. I ett högfrekvent magnetfält upphettas en ström av argongas och bildar ett plasma (induktivt kopplad plasma). Temperaturen i plasman varierar mellan 5000-10000°K. Provet sprayas in i plasman där varje element (i atomärt tillstånd) exciteras genom att absorbera energi. När dessa exciterade atomer återgår till sitt grundtillstånd frigörs den absorberade energin i form av elektromagnetisk strålning (ljusemission). Denna energi är sammansatt av våglängder karaktäristiska för det i provet närvarande elementen. Särskiljandet av våglängderna sker med hjälp av ett optiskt system (monokromator). Ljusintensiteten är proportionell mot koncentrationen av varje element.

Förändringar i analysmetoden är sammanställda i tabell 5 och ändringar i mätområde samt mätosäkerhet är sammanställda i tabell 6.

Tabell 5. Förändringar i analysförfarandet vid bestämning av aluminium med ICP-AES.

Tidpunkt	Händelse	Kommentar
2004	Metoden tas i bruk. Instrument: Varian Vista AX SS-EN ISO 11885:2009	
Dec 2007	Ett nytt instrument köps in (PE Optima). Instrumentet användes till en början enbart för analys av katjoner i målsjöar och dess referenser. Fr o m hösten 2009 används instrumentet även i den ordinarie verksamheten.	Parallellkörning mot ICP-MS hösten 2008

Tabell 6. Ändringar i mätområde samt mätosäkerhet vid bestämning av aluminium med ICP-AES.

Gäller fr o m	Mätosäkerhet	Mätområde
2004-10-25	8 %	5-2000 µg/l
2008-08-06	10 %	5-2000 µg/l
2009-07-27	8 µg/l	5-40 µg/l
	21 %	40-2000 µg/l

Resultat och diskussion

Skillnader i provhantering och analysförfarande mellan metoderna

Proverna till aluminiumbestämning konserveras vid ankomst till laboratoriet. Al_ICPAES och Al_ICP konserveras med 0,5 ml koncentrerad salpetersyra per 100 ml prov medan Al_s konserverades med 1 ml 4M svavelsyra per 100 ml prov.

På grund av problem med gamla ICP-MS så stod instrumentet tidvis stilla vilket ledde till att prover ofta kunde förvaras upp till ett halvår innan analys. Efter det att nya instrumentet hade kommit på plats i slutet av 2007 så har förvaringstiden minskats. I slutet av 2009 infördes ett nytt provhanteringssystem så att proven numera analyseras i den turordning som de kommer in till laboratoriet. Tidigare kunde vissa prover stå flera månader innan de analyserades på grund av att de analyserades projektvis. Tidigare tester har visat att aluminium lakas ut från det partikulära materialet vid förvaring och att koncentrationen således ökar med förvaringstiden (Wallman, K. och Andersson, J. 2009).

Internkontroller

Aluminium, syralösligt (Al_s)

Som internkontroll för syralösligt aluminium (Al_s) användes en multistandard med koncentrationerna 80 µg/l och 240 µg/l. Vid genomgång av kvalitetskontrollkortet 1993-1998 hittades inga större avvikelser från de förväntade värdena av internkontrollen (tabell 7).

Tabell 7. Internkontroller vid bestämning av syralösligt aluminium (Al_s) 1993-1998.

	80 µg/l multistandard			240 µg/l multistandard		
År	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
1993	84	2,3	23	244	3,0	22
1994	80	0	12	247	2,4	12
1995	80	1,9	35	247	1,6	33
1996	80	1,9	34	245	1,5	34
1997	80	0	17	245	1,6	18
1998	80	0	34	244	1,3	34
1993-1998	81	2,3	155	245	1,9	153

Aluminium (Al_{ICP})

Som internkontroll vid bestämning av aluminium med ICP-MS (Al_{ICP}) användes certifierat referensmaterial, SLRS och ICUS 851. Vid genomgång av internkontrollkortet ser det ut som om att gamla instrumentet gav högre värden på kontrollerna under 2007 (tabell 8). Generellt sett ligger kontrollerna något högre än det certifierade värdet.

Spridningen i kontrollerna var större 2005-2007 än åren innan. När ett nytt instrument införskaffades så minskade spridningen återigen på kontrollerna.

Tabell 8. Internkontroller vid bestämning av aluminium med ICP-MS 2003-2009.

	SLRS-4 54 µg/l			Anmärkning		
År	Medel	CV (%)	Antal			
2001	53	2,3	63			
2002	53	4,1	64			
2003	56	4,7	60			
2004	55	4,4	61			
2005	53	14,2	110			
2006	57	11,4	182			
2007	63	12,5	153			
2008	57	6,6	173	Nytt instrument		
2009	58	4,6	69			
2003-2009	57					
	ICUS 851 1000 µg/l			ICUS 851 500 µg/l		
År	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
2008	1016	6,3	35	522	5,4	35
2009	1032	6,1	11	529	3,9	10
2008-2009	1024			526		

Aluminium (Al_ICPAES)

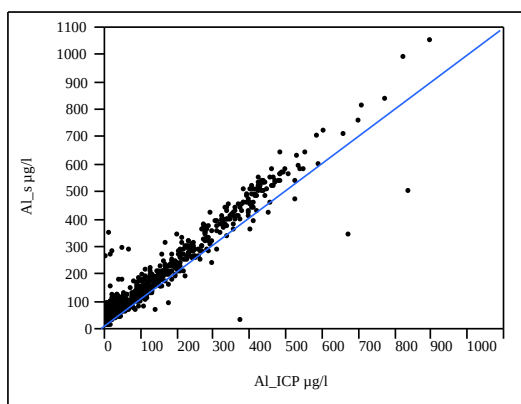
Som internkontroll vid bestämning av Al_ICPAES används ett certifierat material, ICUS 851. Vid genomgång av kvalitetskontrollkortet för Al_ICPAES 2004-2009 hittades inga större avvikelser från de förväntade värdena av kontrollerna (tabell 9). Resultaten visar dock på att referensmaterialet blir högre med Optima än med Varian. Denna skillnad mellan instrumenten syns dock inte med det certifierade referensmaterialet SLRS-4 som analyserades 2009 på båda instrumenten.

Tabell 9. Internkontroller vid bestämning av aluminium med ICP-AES 2004-2009.

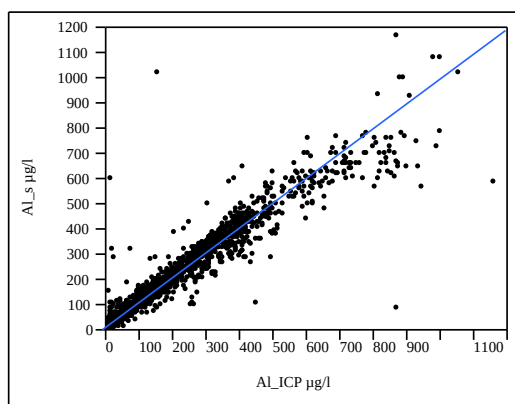
	ICUS 851 100 µg/l (Varian Vista AX)			ICUS 851 100 µg/l (PE Optima)		
År	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
2004	99	2,1	20			
2005	99	2,3	297			
2006	98	2,5	278			
2007	99	2,2	40	106	3,0	106
2008	99	4,5	214			
2009	99	4,0	856	104	5,6	145
2010	99	4,2	361			
2004-2009	99			105		
	SLRS-4 54 µg/l (Varian)			SLRS-4 54 µg/l (Optima)		
År	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
2008	59	5,0	192			
2009	58	5,5	23	60	2,4	25

Al_s jämfört med Al_ICP

Teoretiskt sett bör Al_s vara lägre än Al_ICP i och med att man med ICP-MS mäter den totala mängden löst aluminium medan Al_s enbart mäter den syralösliga delen. Under 1996-1997 var Al_s i median 33 µg/l högre än Al_ICP medan skillnaden övriga år var i median 8 µg/l (figur 1-2).



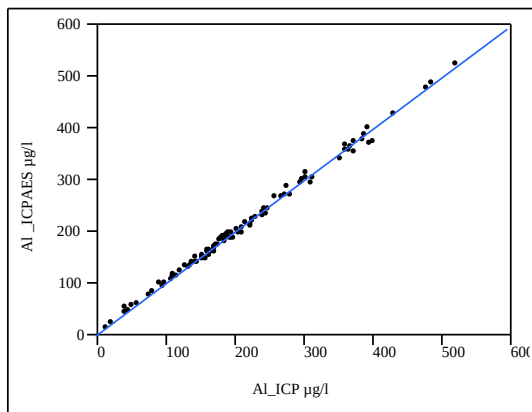
Figur 1: Parallellkörningar syralösligt aluminium (Al_s) och aluminium analyserat med ICP-MS 1996-1997. N=991 (blå linje 1:1)



Figur 2: Parallellkörningar syralösligt aluminium (Al_s) och aluminium analyserat med ICP-MS 1998-2003. N=3163 (blå linje 1:1)

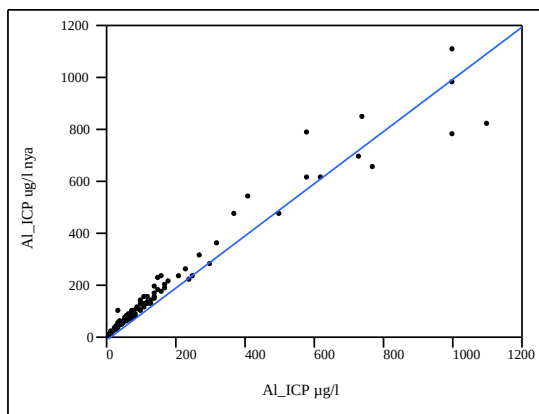
Al_ICP jämfört med Al_ICPAES

Parallellkörningar 2008 mellan det nya ICP-MS instrumentet och ICP-AES visade inte på någon skillnad mellan metoderna (figur 3).



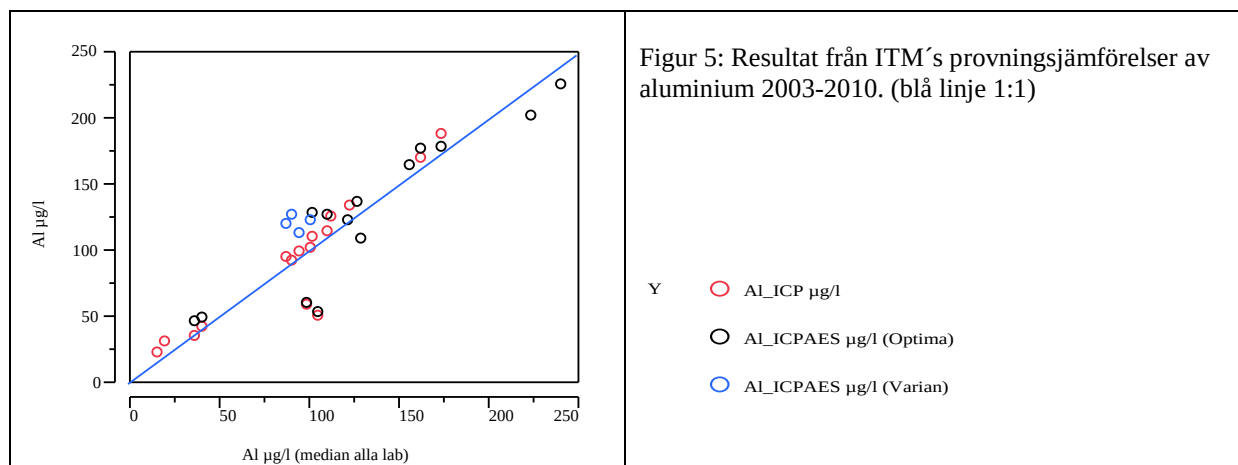
Figur 3: Målsjöar 2008. Provjämförelse Al_ICPAES (Optima) och Al_ICP (nya instrumentet). N=100 (blå linje 1:1)

Vid byte av ICP-MS hösten 2007 gjordes en jämförelse av resultat mellan de båda instrumenten. Nya instrumentet gav i median 15% högre värden än det gamla instrumentet i koncentrationsintervallet 10-200 µg/l (figur 4). Vid högre och lägre koncentrationer syntes ingen tydlig skillnad. Förklaringen till att det nya instrumentet gav högre resultat kan vara att proven hade förvarats längre innan analys än vad de hade gjort med gamla instrumentet.



Figur 4: Parallellkörningar aluminium analyserat med ICP-MS nya instrument respektive gamla instrument 2007. N=132 (blå linje 1:1)

Kemilaboratoriet har sedan 2003 medverkat i 6 stycken provningsjämförelser anordnade av ITM (se bilaga 1). Resultaten har varit godkända vid samtliga tillfällen men vid ett tillfälle var spridningen mellan laboratorierna mycket stora på två av proverna och våra värden var hälften av vad samtliga laboratoriers medianvärde var (figur 5). Proverna omanalyserades och gav liknande resultat. Vi kan anta att det var något fel på flaskorna vid den provningsjämförelsen i och med att fler laboratorier än oss hade problem med att analysera dessa prover.

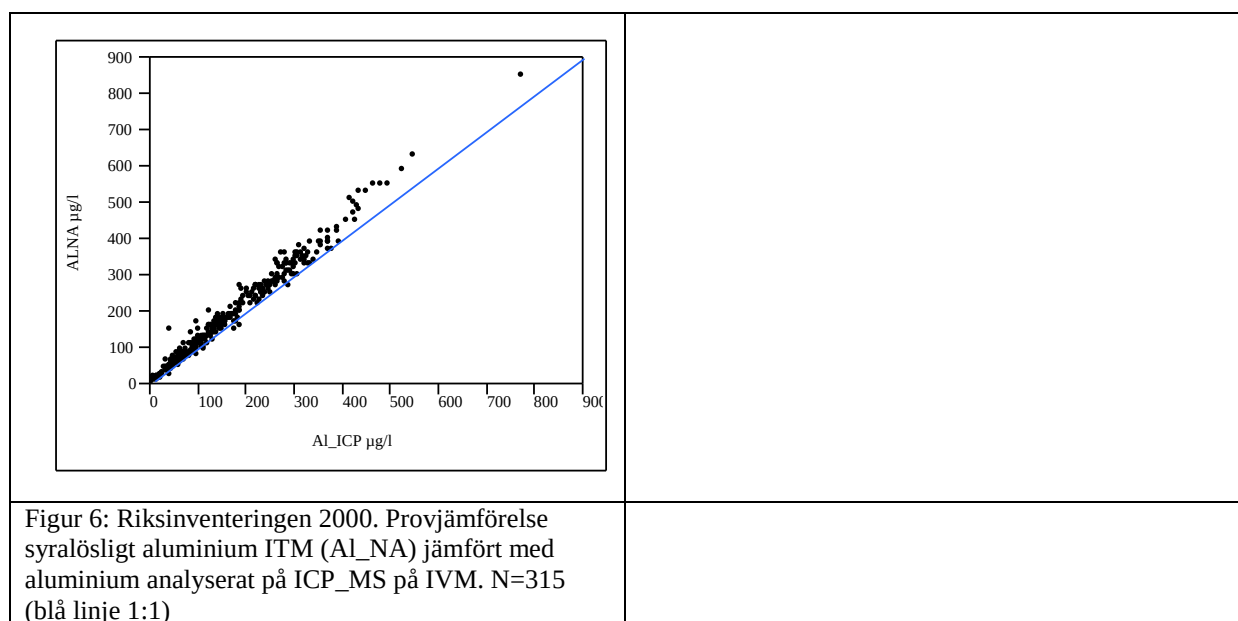


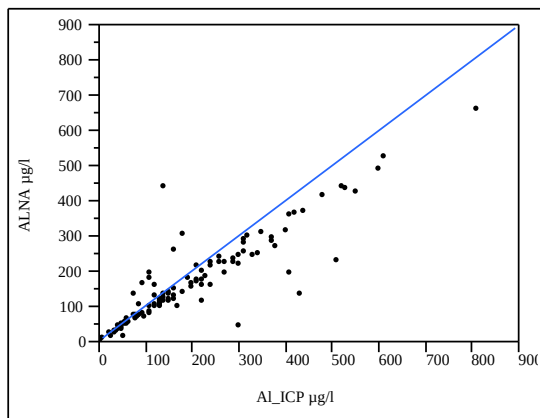
Jämförelser med ITM

I riksinventeringen 2000, målsjö- och omdrevinventeringen 2007 samt målsjöinventeringen 2008 analyserades flera prover parallellt dels hos oss och dels hos ITM.

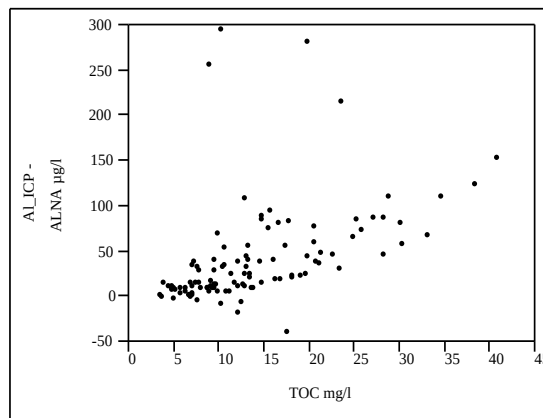
ITM analyserar syralösligt aluminium (Al_NA). Teoretiskt sett bör dessa resultat vara lägre än resultat från ICP-MS och ICP-AES i och med att dessa metoder analyserar totala mängden löst aluminium. Åren 2007 och 2008 var resultaten från parallellkörningarna logiska och IVM:s resultat blev i median 17% respektive 9% högre (figur 7 och 9). Båda åren ökade differensen mellan totalaluminium och syralösligt aluminium med ökad mängd organiskt kol (figur 8 och 10).

År 2000 var resultaten från jämförelsen ologiska då ITM's aluminiumresultat i median var 11% högre än resultaten från ICP-MS (figur 6).

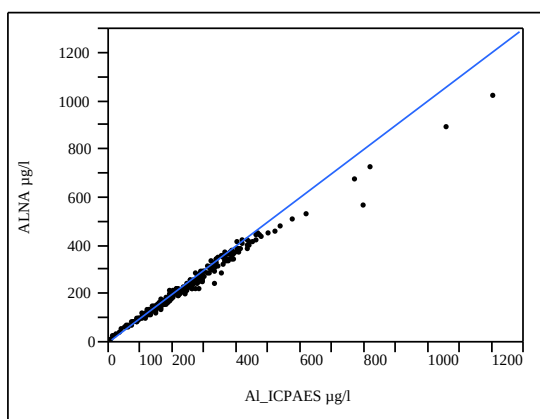




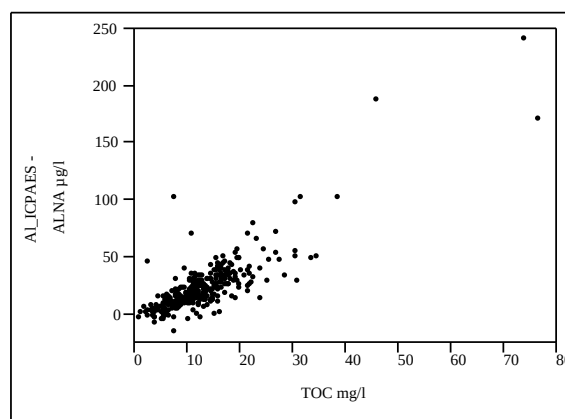
Figur 7: Målsjöar och omdrev 2007. Provjämförelse syralösligt aluminium analyserat på ITM (Al_NA) jämfört med aluminium analyserat på ICP_MS på IVM (gamla instrumentet). N=115 (blå linje 1:1)



Figur 8: Målsjöar och omdrev 2007.



Figur 9: Målsjöar 2008. Provjämförelse syralösligt aluminium analyserat på ITM (Al_NA) jämfört med aluminium analyserat på ICPAES (nya instrumentet) på IVM. N=320 (blå linje 1:1)

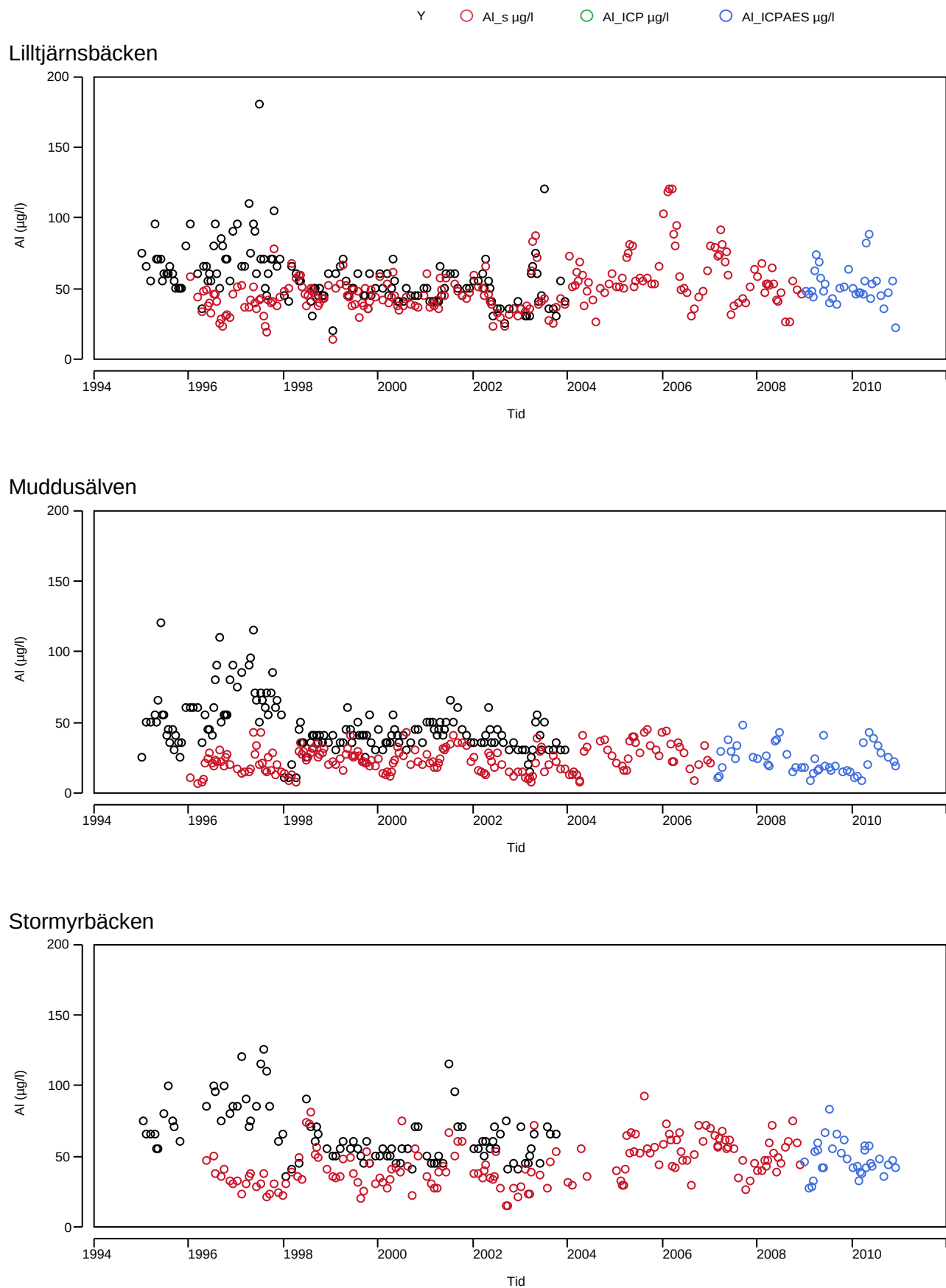


Figur 10: Målsjöar 2008.

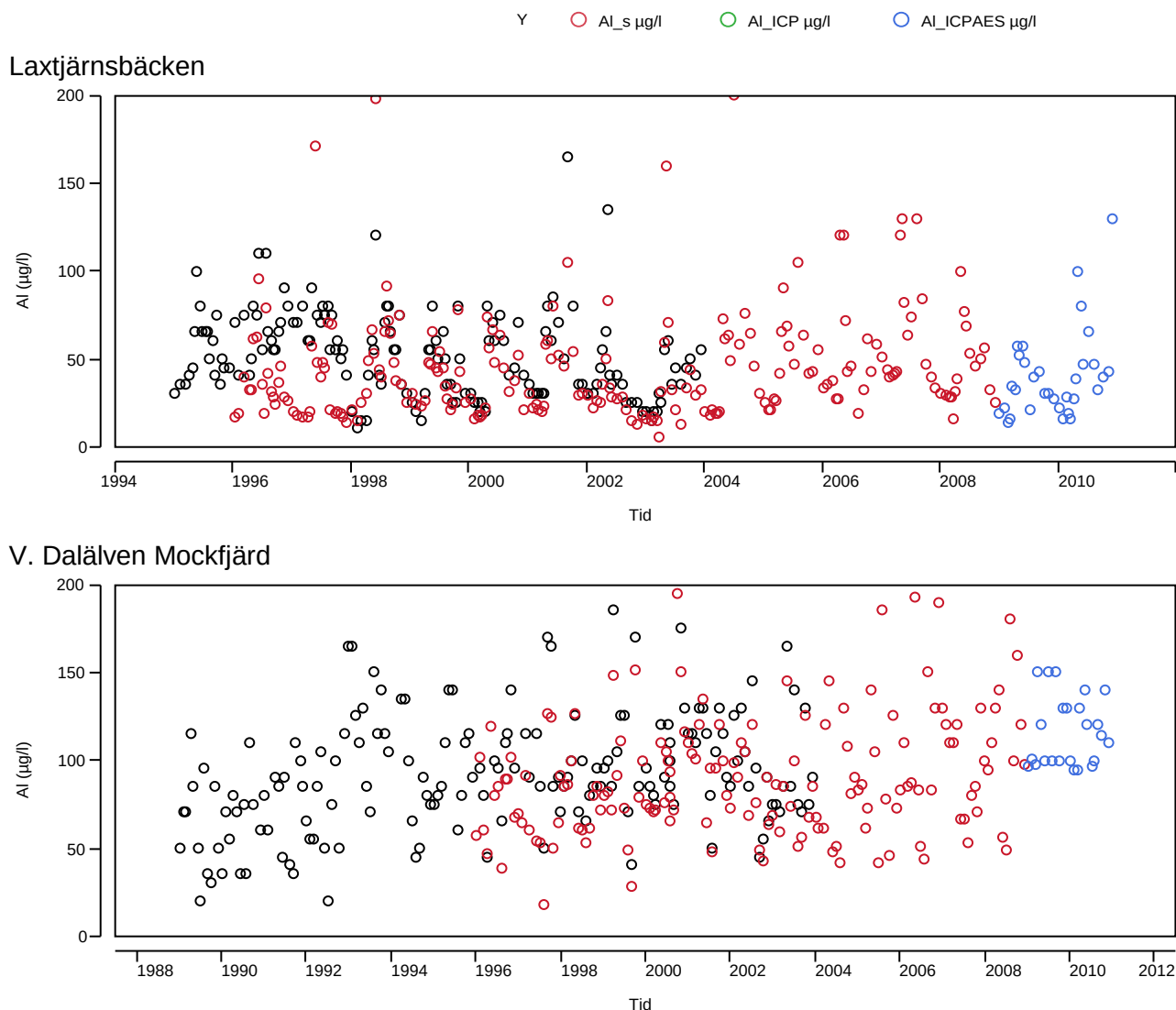
Tidserier

Nedan finns ett antal exempel på tidserier av aluminium. Sammanlagt finns det 33 stationer där parallellanalyser av Al_ICP och Al_s har körts (bilaga 2). Resultaten för dessa stationer går att hitta på institutionens hemsida www.slu.se/vatten-miljo.

Skillnaden mellan Al_s och Al_ICP 1995-1996 (median 33 µg/l) syns tydligt i tidserierna på vissa stationer med låga koncentrationer (<100 µg/l) exempelvis Lillstjärnsbäcken, Muddusälven och Stormyrbäcken (figur 11). I tidserierna kan man se att det är Al_s som är högre dessa år medan Al_ICP ligger på en stabil nivå jämfört med övriga år. Detta är dock inte lika tydligt på alla stationer exempelvis Västra Dalälven Mockfjärd och Laxtjärnbäcken (figur 12).



Figur 11: Tidserier aluminium 1995-2010 Lilltjärnsbäcken, Muddusälven och Stormyrbäcken.



Figur 12: Tidserier aluminium 1995-2010 Laxtjärsbäcken och 1989-2010 V. Dalälven Mockfjärd.

Slutsatser

Av någon anledning, som inte gått att finna, så är Al_s ca 33 µg/l högre än Al_{ICP} under 1996-1997. Internkontrollerna visade inte på några avvikelser varmed felet inte upptäcktes. I vissa tidserier ser det ut som om att det är Al_s som är för högt men i andra tidserier syns ingen skillnad mellan Al_s och Al_{ICP}.

Referenser

Wallman, K. och Andersson J. 2009. Intern rapport ”Tungmetallanalys – Jämförelse av ICP-MS-resultat från ofiltrerade, konserverade prov och filtrerade prov”.

Bilaga 1 – Provningsjämförelser aluminium

Provning	Al_ICP µg/l	Al_ICPAES µg/l (Optima)	Al_ICPAES µg/l (Varian)	Al µg/l (median alla lab)
ITM 2003-2	170	177		162
ITM 2003-2	188	178		174
ITM 2003-2	42	49		41
ITM 2003-2	35	46		36
ITM 2004-2	50	53		105
ITM 2004-2	59	60		99
ITM 2004-2	110	128		102
ITM 2004-2	114	127		110
ITM 2006-4	22			16
ITM 2006-4	30			20
ITM 2006-4	125			113
ITM 2006-4	134			123
ITM 2008-1	94		119	87
ITM 2008-1	92		127	91
ITM 2008-1	98		113	95
ITM 2008-1	102		122	101
ITM 2009-1		136		127
ITM 2009-1		122		122
ITM 2010-1A		108		129
ITM 2010-1A		164		156
ITM 2010-1B		225		241
ITM 2010-1B		202		224

Bilaga 2

Stationer med parallellkörningar aluminium

N = antal resultat där parallella analyser gjorts

Se hemsidan www.slu.se/vatten-miljo för resultat

Namn	N (Al _s)	N (Al _{ICP})
Akkarjåkkå	159	159
Alep Uttjajåkkå	48	48
Aneboda IM	89	89
Bergmyrbäcken	426	426
Bjurbäcken	52	52
Bråtängsbäcken	114	152
Dalälven Näs bruk	94	94
Dammån	45	45
Gammtratten IM	72	72
Huskvarnaån Vättern	87	87
Höjdabäcken	122	122
Kindlahöjden IM	96	96
Kävlingeån, Rinnebäck	20	20
Laxtjärnsbäcken	138	156
Lill-Fämtan	138	156
Lilltjärnsbäcken	129	147
Lommabäcken Nedre	127	144
Motalaström Motala	48	48
Muddusälven	132	132
Norrhultsbäcken	46	64
Pipbäcken Nedre	135	151
Raurejukke	65	65
Ringsmobäcken	107	115
Rokån	185	185
Stormyrbäcken	86	104
Svartberget	106	123
Svedån Sved	89	89
Tjulån Tjulträsk	64	64
Tostarp	19	20
V. Dalälven Mockfjärd	93	93
Viepsajåkkå	374	374
Yl. Kihlankijoki	177	177
Ö. Dalälven Gråda	95	95