



Sveriges lantbruksuniversitet
Swedish University of Agricultural Sciences

Institutionen för vatten och miljö

Förvaring av vattenprover inför metallanalys med ICP-MS

Avvikelse från svensk standard

Karin Wallman, Thomas Andersson

SLU, Vatten och miljö: Rapport 2022:7

Referera gärna till rapporten på följande sätt:

Wallman, K. Andersson, T. (2022) Förvaring av vattenprover inför metallanalys med ICP-MS. Avvikelse från svensk standard. Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö; Rapport 2022:7

Tryck: endast digital utgåva

Tryckår: 2022

Kontakt

Karin.Wallman@slu.se

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

Innehåll

1	Inledning	1
2	Resultat och diskussion.....	2
2.1	Utvärdering av studie 1	2
2.1.1	Utvärdering av studie 2	3
3	Sammanfattning	7
	Referenser	9

1 Inledning

Svensk standard SS-EN ISO 5667-3:2018 anger att konserverade, filtrerade prover är hållbara i en månad för 14 av 22 ämnen som vattenkemiska laboratoriet analyserar på ICP-MS och högst 6 månader för resterande ämnen. Aluminium, barium, kalcium, kobolt, järn, magnesium, mangan, kalium, molybden, natrium, selen, kisel, uran och vanadin ska analyseras inom en månad. Strontium ska analyseras inom två månader. Arsenik, kadmium, krom, koppar, bly, nickel och zink ska analyseras inom sex månader. Vattenkemiska laboratoriet analyserar periodvis prover som har förvarats mer än 1 månad. Under exempelvis 2021 analyserades endast hälften av proverna på ICP-MS inom en månad.

En tidigare studie¹ som gjordes 2009 pekade på att halterna av aluminium, järn, krom och vanadin samt i viss mån även kobolt och mangan ökade vid förvaring (förvaring 1 vecka, 4 veckor resp. 2 månader) men slutsatsen var att ökningen överskuggades av de naturliga variationerna vid stationerna. I detta test hade prover som analyserats om efter 4 veckor respektive 2 månader körts från samma flaska som originalvärdet vilket innebär att resultaten kunde ha påverkats av att flaskan redan var öppnad och att flaskan inte längre var full.

För att åter igen testa hållbarheten av prover så har det i den här nya utvärderingen gjorts två olika studier. I första studien har resultaten från prover som redan analyserats om under perioden 2018-2021 studerats. I andra studien har ett test utformats i likhet med studien 2009¹ men skillnaden var att det var nyöppnade flaskor som analyserades efter 4 veckor respektive 4 månader.

Studie 1

Kriterierna för de prover som ingick i beräkningarna var att:

- originalprovet analyserades inom en månad från ankomst
- omkörningens värde bekräftade originalvärdet (dvs prover som analyserats om pga. t.ex. problem i analysen eller förväxlingar mellan prover har inte tagits med).

Studie 2

I den här studien ingick stationer där omkörningens resultat blivit avsevärt högre än originalvärdet i studie 1 och/eller i studien 2009. Ofiltrerat vatten från tolv olika prover, provtagna hösten 2021, hälldes upp i tre syradiskade flaskor vardera (bilaga 1). Den första flaskan analyserades 4 dagar efter konserveringen, den andra flaskan efter fyra veckor och den sista flaskan efter 4 månader.

2 Resultat och diskussion

2.1 Utvärdering av studie 1

För flera av de prover som analyserats om under perioden 2018-2021 var det flera parametrar där skillnaden mellan originalvärdet och det omanalyserade värdet blev större än analysmetodens mätosäkerhet (Tabell 1). Särskilt tydligt var det för aluminium, arsenik, kobolt, krom, järn, mangan, bly och vanadin där det var vanligt förekommande av provernas halter ökade mer än analysmetodens mätosäkerhet.

I bilaga 2 finns figurer som redovisar samtliga parametrars resultat. I dessa figurer finns inget som antyder att ökningen av halterna berodde på hur många dagar som gått mellan de båda analyserna.

Tabell 1: Utvärdering av de prover som analyserats om under perioden 2018-2021 på ICP-MS där omanalysen (omk) bekräftat originalvärdet (org). Mätosäkerhet för respektive parameter, antal prover som ingick i studien samt andel av proverna där skillnaden mellan resultaten avviker mer än mätosäkerheten. Proverna analyserades på ofiltrerat vatten.

Analys	Mätosäkerhet (%)	Antal	Andel omk>org*	Andel omk<org*
Aluminium	8 %	142	24 %	1,4 %
Arsenik	10 %	52	12 %	1,9 %
Kalcium	9 %	298	2,0 %	0 %
Kadmium	30 %	90	4,4 %	0 %
Kobolt	10 %	83	17%	1,2 %
Krom	20 %	63	32 %	1,6 %
Koppar	10 %	75	9,3 %	4,0 %
Järn	10 %	78	23 %	1,3 %
Kalium	10 %	262	3,8 %	1,1 %
Magnesium	10 %	314	1,6 %	0,3 %
Mangan	10 %	214	10 %	0,5 %
Natrium	6 %	302	5,3 %	3,3 %
Nickel	10 %	77	6,5 %	3,9 %
Bly	10 %	92	17 %	2,2 %
Kisel	16 %	104	5,8 %	0 %
Uran	20 %	44	4,5 %	16 %
Vanadin	10 %	58	22 %	1,7 %
Zink	10 %	79	8,9 %	7,6 %

*Andel där skillnaden mellan omkörning och originalvärde var större än mätosäkerheten.

2.1.1 Utvärdering av studie 2

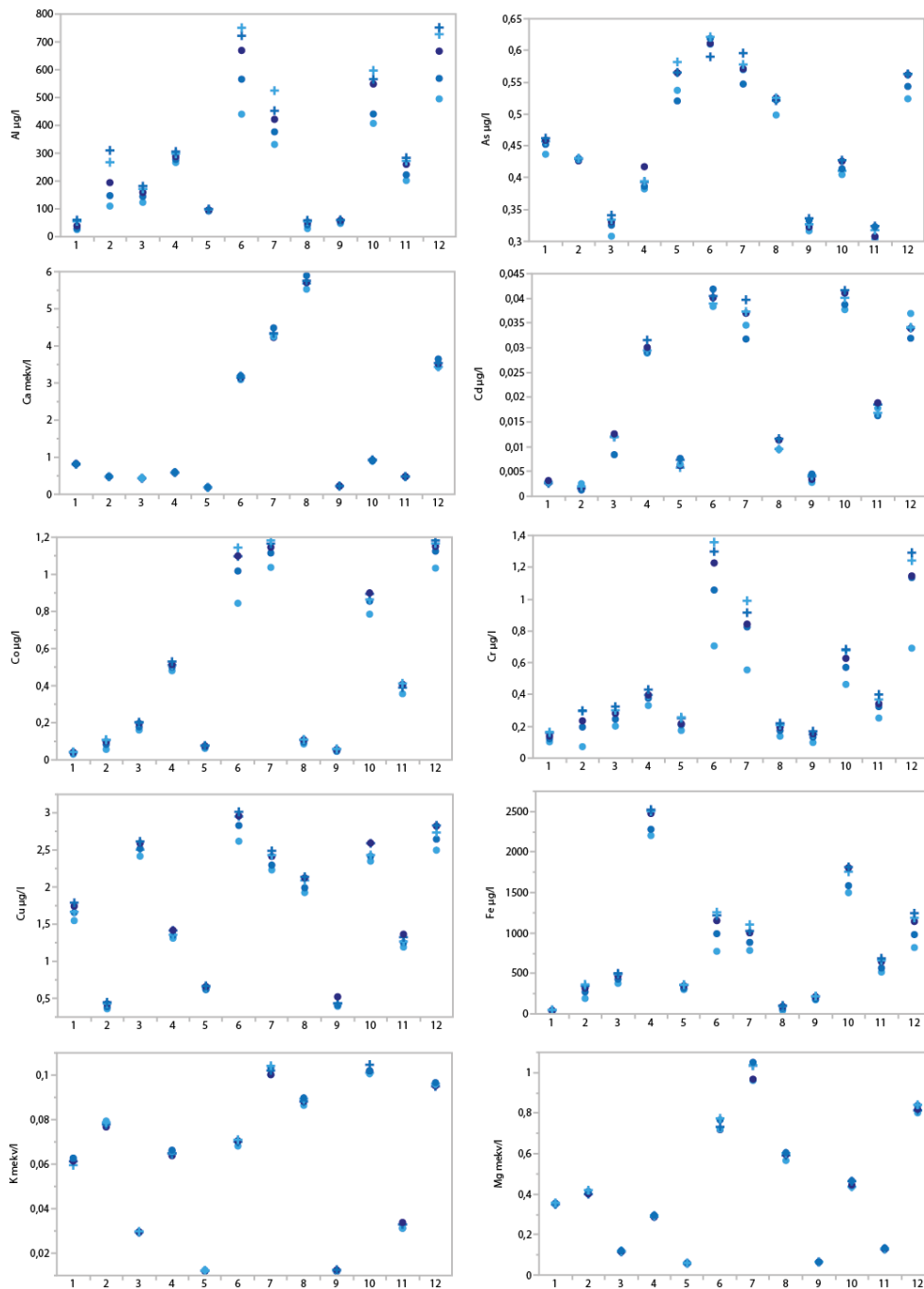
I detta förvaringstest med ofiltrerat, dekanterat provvatten valdes stationer ut där skillnaden mellan originalvärde och omkörningen i studien 2009 eller studie 1 varit stor för vissa av parametrarna. I bilaga 1 redovisas vilka stationer som ingick i testet.

Halterna i proverna ökade under förvaringen för flera av parametrarna i de undersökta proverna (Figur 1 och Figur 2). En trolig förklaring kan vara att metallerna utlakas från partiklarna under förvaringen. Tydligast var det för aluminium, kobolt, krom, koppar, järn, nickel, bly, vanadin och zink. I figuren syns detta genom att den ljusblåa pricken (förvaring 4 dagar innan analys) i flera av proverna är lägst, den mellanblåa pricken högre (förvaring 4 veckor) och den mörkblåa pricken högst (förvaring 4 månader). Skillnaden i halter mellan flaskorna var signifikant både mellan 4 dagar och 4 veckor, 4 veckor och 4 månader respektive 4 dagar och 4 månader för dessa parametrar (se bilaga 3). För selen minskade halterna istället under förvaringen (Figur 2) och skillnaden mellan flaskorna var signifikant (bilaga 3).

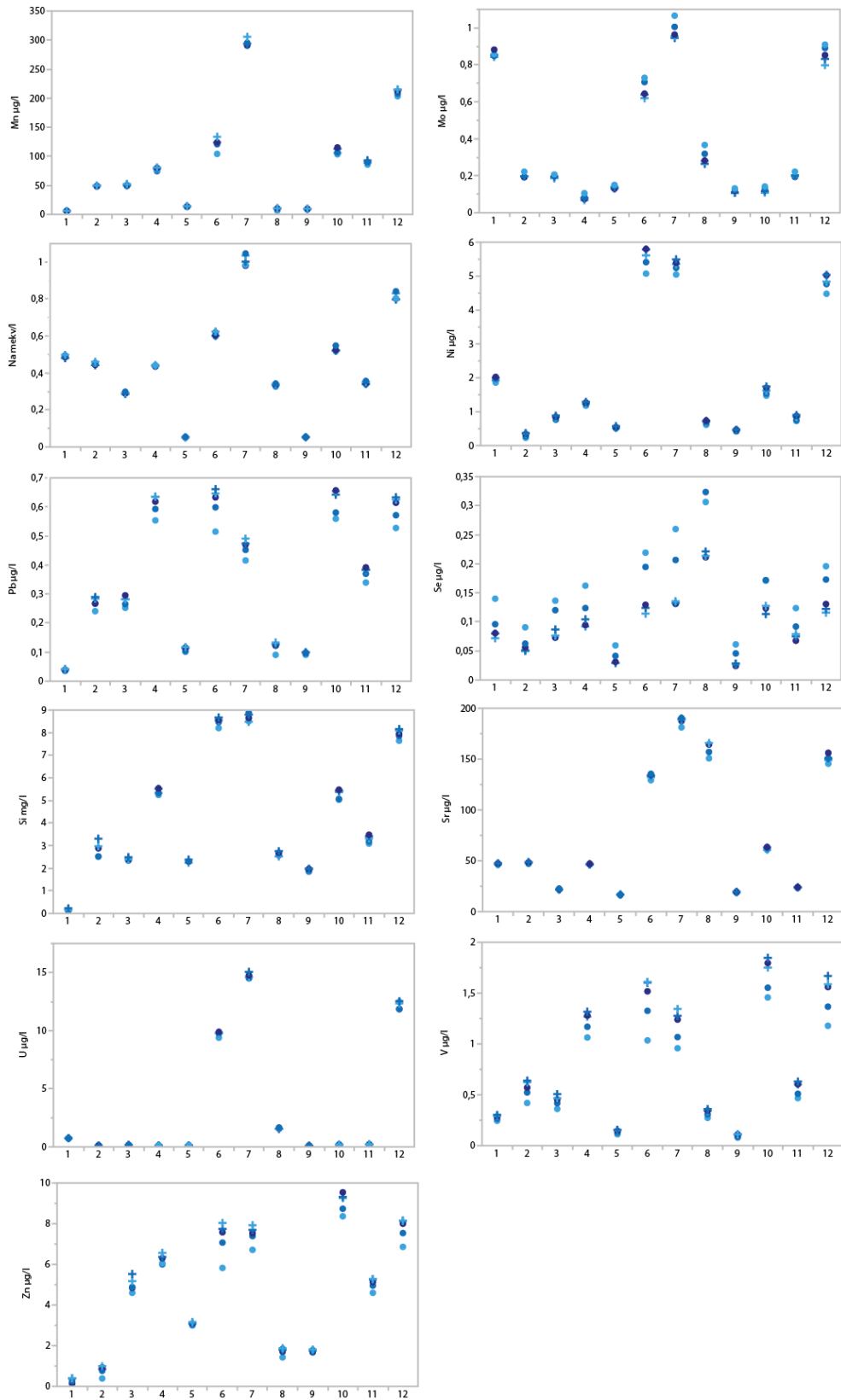
Redan under förvaringens första 4 veckor var ändringen i halterna större än mätosäkerheten i flera av proverna för aluminium, kobolt, krom, järn, bly, selen, vanadin och zink (Tabell 2).

Av de nio spårämnesmetallerna som laboratoriet vanligtvis analyserar är zink, bly, vanadin, krom och kobolt kända för att bindas till partiklar (Köhler, 2014) vilket kan förklara varför halterna av dessa metaller ökade vid förvaringen. Koppar, arsenik, nickel och kadmium förekommer vanligtvis i den lösta fasen men trots detta ökade halterna i viss mån vid förvaring av koppar och nickel. Arsenik, vanadin, bly och kobolt binder starkt till järn (Huser m.fl, 2011). Om det sker en utlakning av järn vid förvaringen skulle man kunna anta att även arsenik, vanadin, bly och kobolt utlakas. I denna studie är det dock för få prover för att tydligt kunna se ett samband om halterna arsenik, vanadin, bly och kobolt ökade vid förvaringen i samma prover som halterna av järn ökade.

Laboratoriet analyserar vanligtvis fulla flaskor. Analys från redan öppnade flaskor görs endast om proverna har så pass höga halter att de behöver spädas eller om det varit problem med en analys. Denna studie visade att halterna för flera av parametrarna blev högre när 4-dagarsflaskan och 4-veckorsflaskan analyserades om fyra månader efter konserveringen jämfört med den fulla flaskan som analyserades för första gången efter fyra månader. I figuren syns detta genom att kryssen är högre än den mörkblåa pricken. Tydligast var det för aluminium och krom men till viss del även för järn, nickel och vanadin var halterna högre i de redan öppnade flaskorna jämfört med de fulla flaskorna (Figur 1 och Figur 2). Skillnaden var signifikant (bilaga 3 tabell B). Detta kan eventuellt förklaras med att metallerna som frisläpps från partiklarna under förvaringen har en mindre volym vatten som de löses i (40 ml provvatten) jämfört med i den fulla flaskan (50 ml provvatten) vilket leder till en koncentrerad av koncentrationen.



Figur 1: Halterna av metaller i 12 olika prover. Ljusblå prick ● flaska 1 analyserad 4 dagar efter konservering. Mellanblå prick ● flaska 2 analyserad efter 4 veckor. Mörkblå prick ● flaska 3 analyserad efter 4 månader. Ljusblått kryss + flaska 1 samt mellanblått kryss + flaska 2 oanalyserad samtidigt som flaska 3 (dvs efter 4 månader).



Figur 2: Se figurtext figur 1.

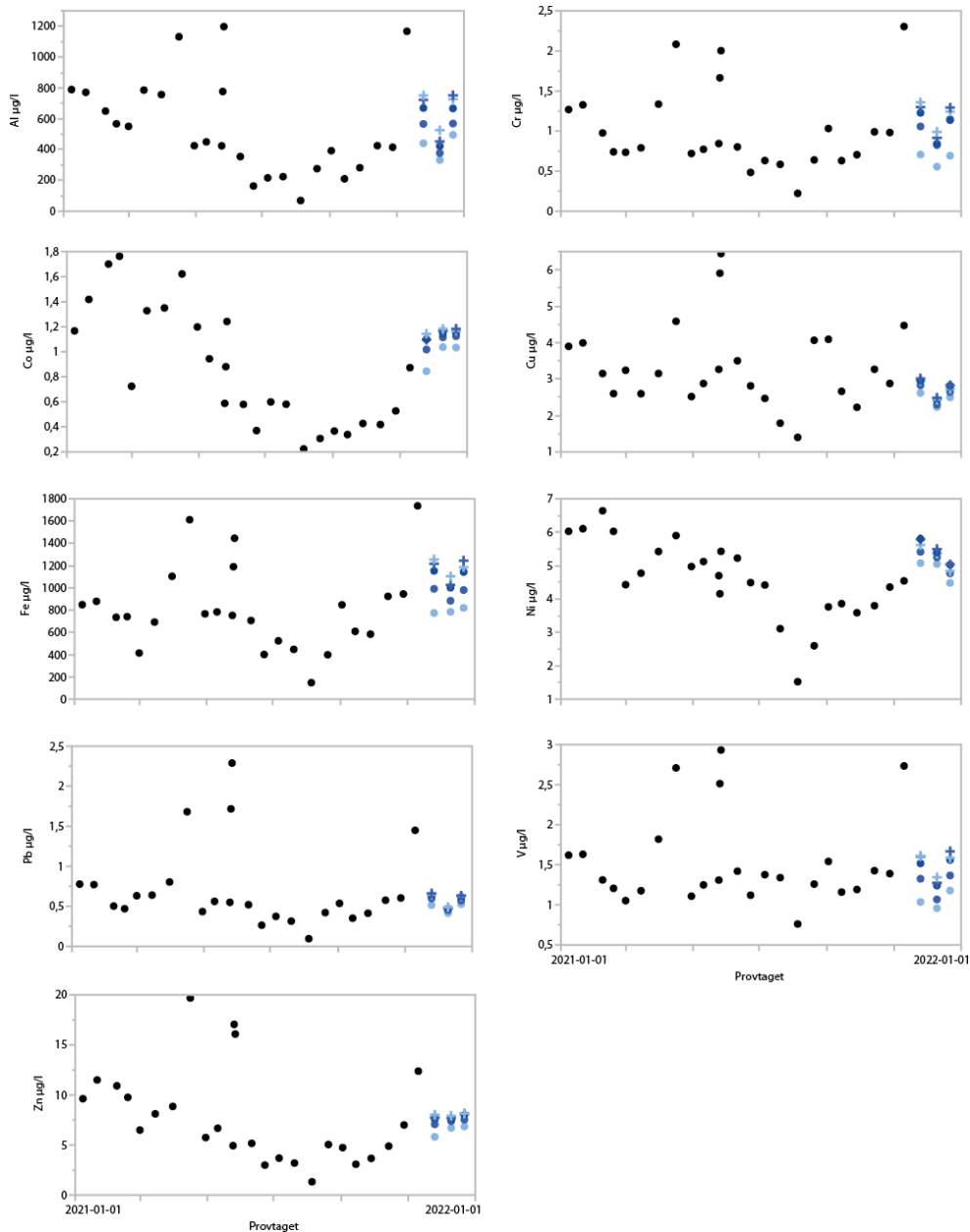
Tabell 2: Antal prover där skillnaden ökat eller minskat mer än mätosäkerheten under förvaringen.

Analys	Mätosäkerhet	Antal prov	Antal 4 v > 4 dagar*	Antal 4 mån > 4 v*	Antal 4 v < 4 dagar*	Antal 4 mån < 4 v*
Al	8 %	12	10	10	0	0
As	10 %	12	0	0	0	0
Ca	9 %	12	0	0	0	0
Cd	30 %	12	1	2	2	0
Co	10 %	12	7	4	0	0
Cr	20 %	12	10	0	0	0
Cu	10 %	12	0	1	0	0
Fe	10 %	12	7	9	0	0
K	10 %	12	0	0	0	0
Mg	10 %	12	0	0	0	0
Mn	10 %	12	2	1	0	0
Mo	20 %	12	0	0	0	0
Na	6 %	12	1	0	0	0
Ni	10 %	12	1	3	0	0
Pb	10 %	12	3	2	0	0
Se	15 %	12	0	0	7	11
Si	16 %	12	0	0	0	0
Sr	7 %	12	0	0	0	0
U	20 %	12	0	0	0	0
V	10 %	12	8	8	0	0
Zn	10 %	12	4	1	0	1

*Antal prover där skillnaden mellan omkörning och originalvärde är större än mätosäkerheten.

Tre av proverna i denna studie innehöll vatten från Hågaån (Test 6, 7 och 12). På flera parametrar var det halterna i dessa flaskor som ökade mest under förvaringen. Även test 10 (provvatten Smedjeån) ökade på flera parametrar under förvaringen samt test 2 (provvatten Ymsen) och test 4 (provvatten Viskan) på en del parametrar.

I tidserien Hågaån var de naturliga variationerna under 2021 betydligt större än skillnaden i metallhalter mellan de olika flaskorna i den här studien (Figur 3).



Figur 3: Tidserie 2021 Hågaån där även resultaten från studie 1 är inkluderade. Ljusblå prick ● flaska 1 analyserad 4 dagar efter konservering. Mellanblå prick ● flaska 2 analyserad efter 4 veckor. Mörkblå prick ● flaska 3 analyserad efter 4 månader. Ljusblått kryss + flaska 1 samt mellanblått kryss + flaska 2 oanalyserad samtidigt som flaska 3 (dvs efter 4 månader). Svart prick är resultaten från den ordinarie provtagningen.

3 Sammanfattning

Svensk standard SS-EN ISO 5667-3:2018 anger att konserverade, filtrerade prover är hållbara i en månad för 14 av 22 ämnen som vattenkemiska laboratoriet analyserar på ICP-MS (och högst 6 månad för resterande ämnen). Aluminium, barium,

kalций, kobolt, järn, magnesium, mangan, kalium, molybden, natrium, selen, kisel, uran och vanadin ska analyseras inom en månad. Strontium ska analyseras inom två månader. Arsenik, kadmium, krom, koppar, bly, nickel och zink ska analyseras inom sex månader. Vattenkemiska laboratoriet analyserar periodvis prover som har förvarats mer än 1 månad. Under exempelvis 2021 analyserades endast hälften av proverna på ICP-MS inom en månad.

Utvärdering av prover som analyserades om under perioden 2018-2021 (studie 1) visade i likhet med studien 2009¹ att halterna av aluminium, arsenik, kobolt, krom, järn, mangan, bly och vanadin många gånger ökade vid förvaring i ofiltrerade prover. Omanalyserna på dessa prover gjordes dock från redan öppnade flaskor och för att undersöka närmare hur halterna förändras i oöppnade flaskor utfördes ett nytt hållbarhetstest.

Hållbarhetstestet (studie 2) gjordes på ofiltrerat vatten från prover som i tidigare studier visat på ökade halter vid förvaring. Halterna i de undersökta proverna ökade under förvaringen för flera av parametrarna även i denna studie. Tydligast var det för aluminium, kobolt, krom, koppar, järn, nickel, bly, vanadin och zink. Skillnaden i halter mellan flaskorna var signifikant. För selen minskade halterna istället under förvaringen och skillnaden mellan flaskorna var signifikant. Redan under förvaringens första 4 veckor var ändringen i halterna större än mätosäkerheten i flera av proverna för aluminium, kobolt, krom, järn, bly, selen, vanadin och zink.

I studien 2009¹ drogs slutsatsen att ökningen av halterna i proverna under förvaringen överskuggades av de naturliga variationerna vid stationerna. Även i denna studie kan liknande slutsats dras. I tidserier från Hågaån var de naturliga variationerna under 2021 betydligt större än skillnaden i metallhalterna mellan de olika flaskorna i den här studien.

Vattenkemiska laboratoriet kommer att ändra sina rutiner så att metallerna analyseras inom en månad från provtagningen i enlighet med svensk standard. Om det uppstår problem vid analysen och prioriteringsordning behövs så är det viktigare att analysera Fe, Mn, Al och spårämnesmetallerna inom en månad än katjonerna och Si.

I och med att aluminium, krom, kobolt, järn, bly, selen, vanadin och zink i de undersökta proverna ökade mer än mätosäkerheten redan under första månaden behöver mätosäkerheten ses över för dessa metaller så att mätosäkerheten även inkluderar förvaringen.

Laboratoriet analyserar vanligtvis fulla flaskor. Omanalys från redan öppnade flaskor görs vanligtvis endast om proverna har så pass höga halter att de behöver spädas eller om det varit problem med en analys. Dessa omanalyser görs kort efter det att första analysen utförts varmed problemet med att halterna av aluminium, krom, järn, nickel och vanadin ökar mer i en redan öppnad flaska under förvaringen minimeras.

Referenser

Huser, B. Köhler, S. Wilander, A. Johansson, K. and Fölster, J (2011). Temporal and spatial trends for trace metals in streams and rivers across Sweden (1996–2009) *Biogeosciences*, 8, 1813–1823, 2011 <https://bg.copernicus.org/articles/8/1813/2011/bg-8-1813-2011.pdf>

Köhler, S (2014). Faktorer som styr skillnader mellan totalhalter och lösta halter metaller i ett antal svenska ytvatten. Uppsala, Sweden: (NL, NJ) > Institutionen för vatten och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet. Rapport / Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö ; 2012:21 <https://pub.epsilon.slu.se/11407/>

¹<https://www.slu.se/globalassets/ew/org/inst/vom/laboratorier/kemlabbrapporterm/tungmetallanalys---jamforelse-av-icp-ms-resultat-fran-ofiltrerade-och-filtrerade-prov.pdf>

Bilaga 1 – Stationer som ingick i förvaringstestet

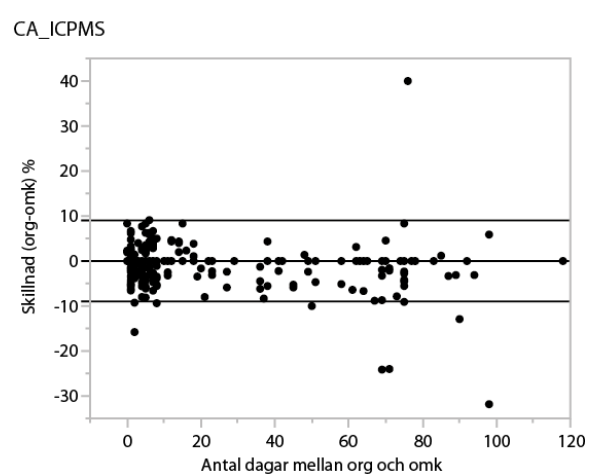
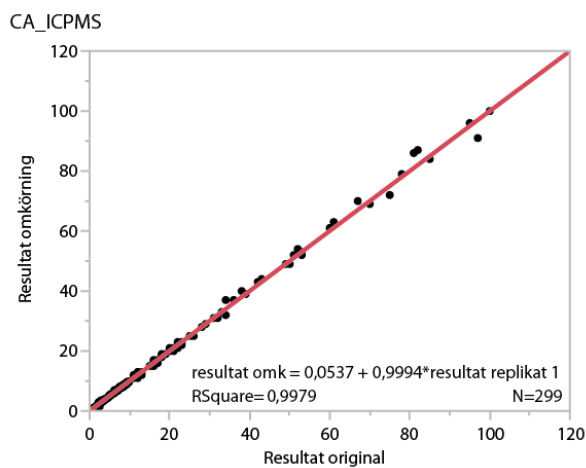
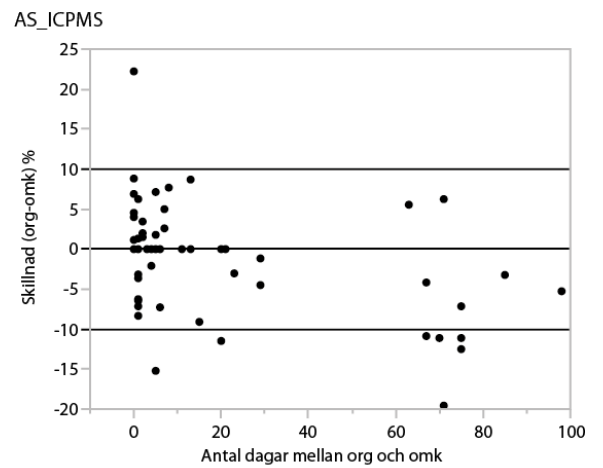
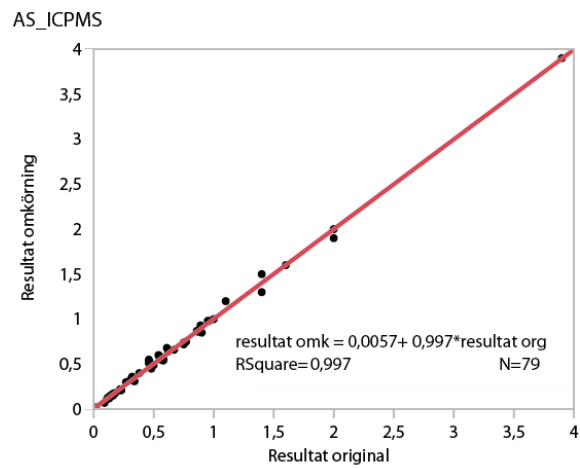
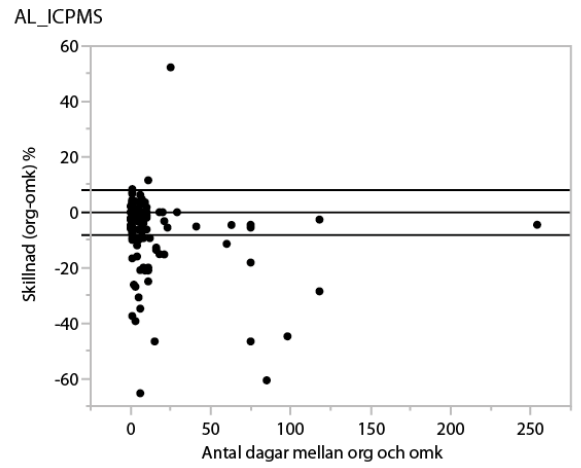
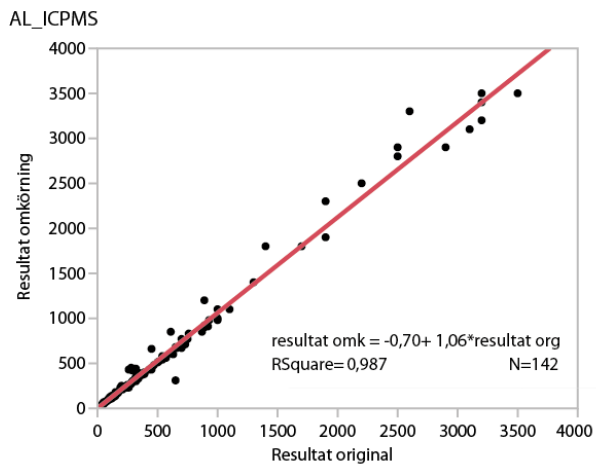
Ofiltrerat provvatten från respektive station och provtagningstillfälle hälldes upp i tre syradiskade plastflaskor 2021-12-30. Samtliga flaskor konserverades.

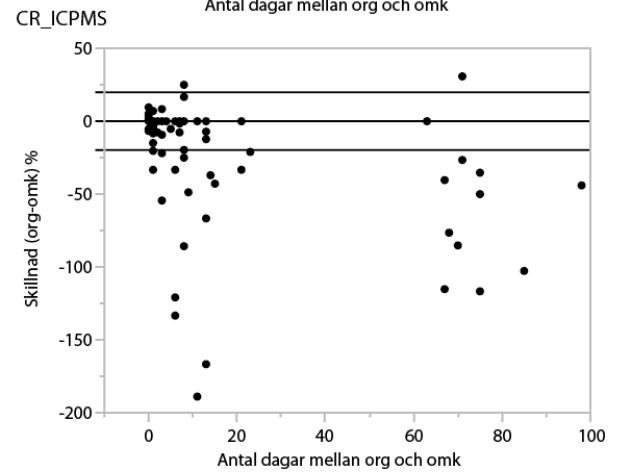
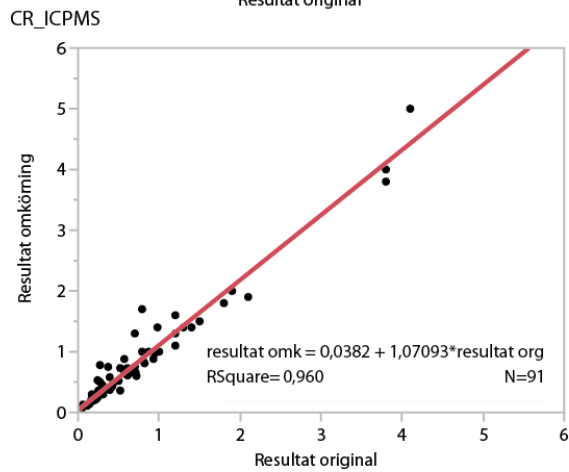
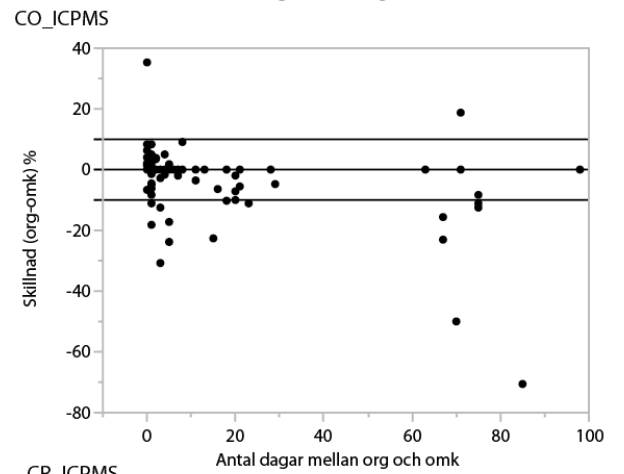
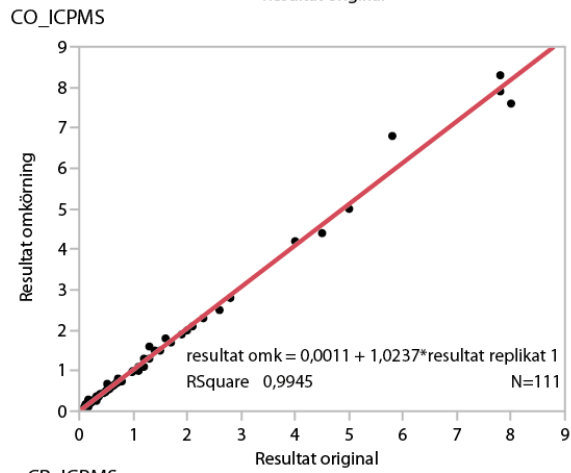
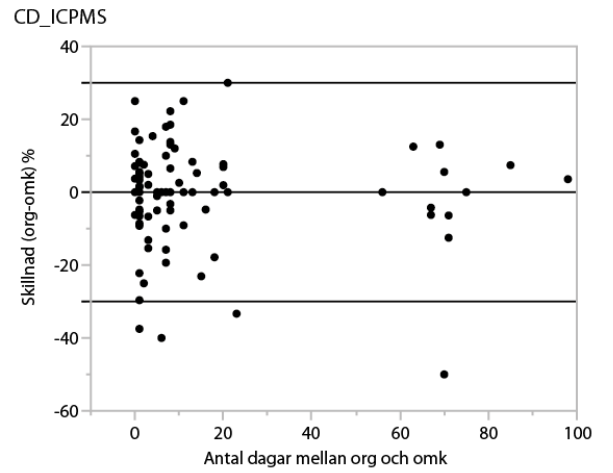
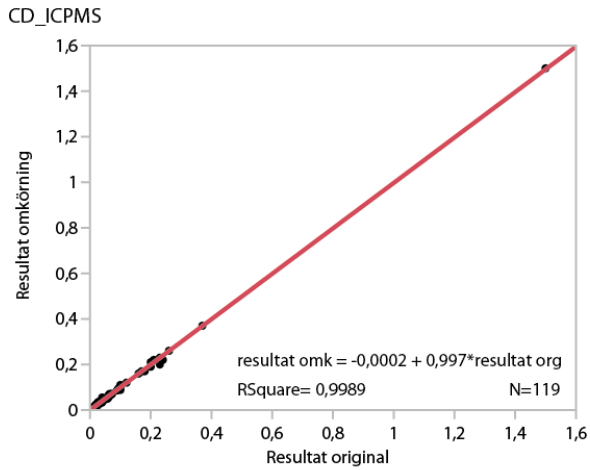
Den första flaskan analyserades efter 4 dagar, den andra flaskan efter 4 veckor och den sista flaskan efter 4 månader.

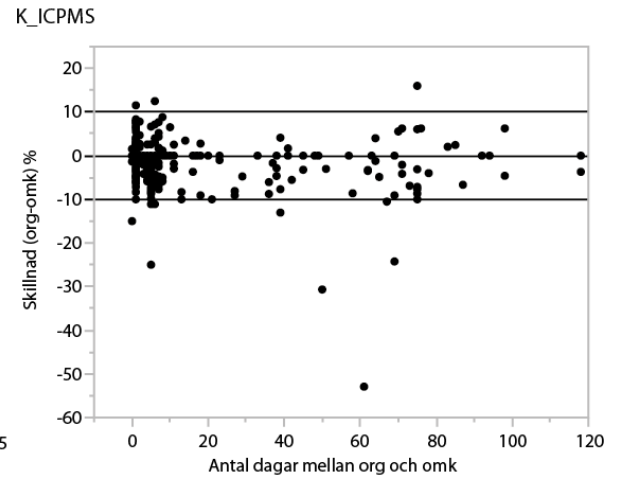
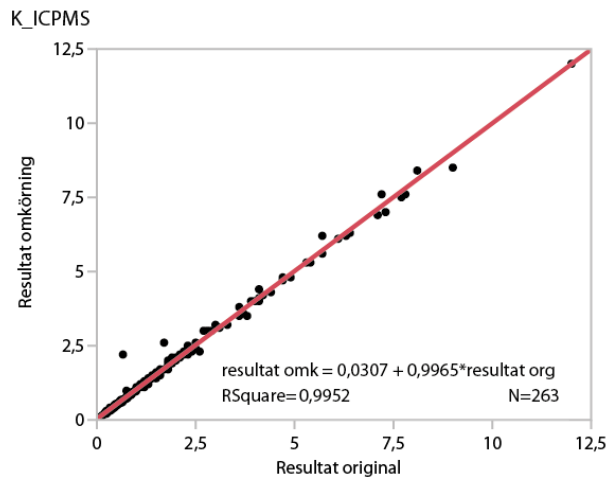
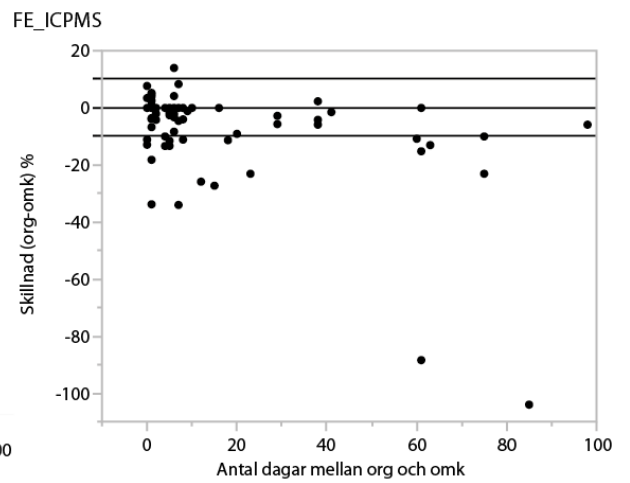
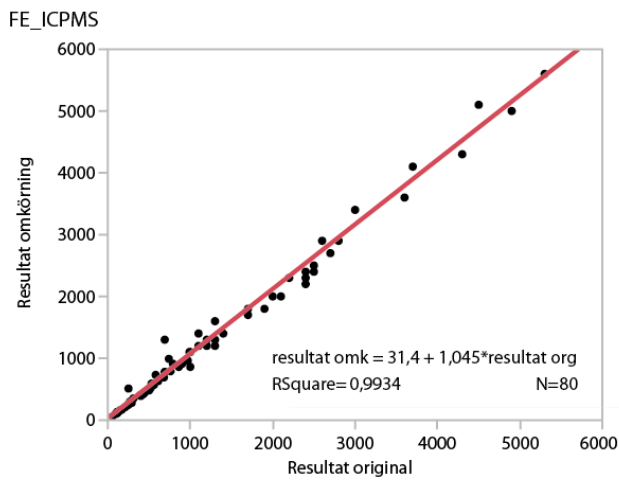
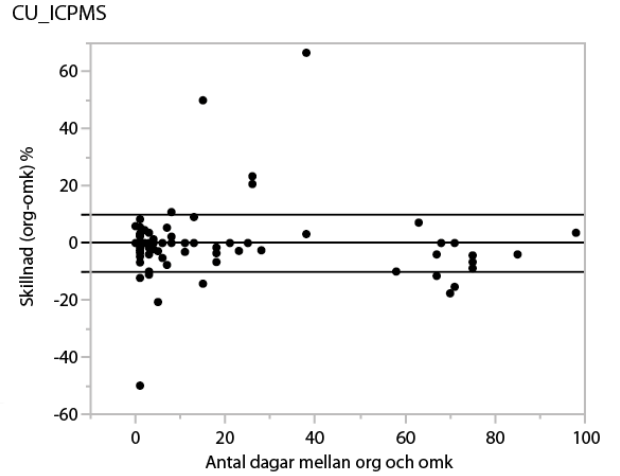
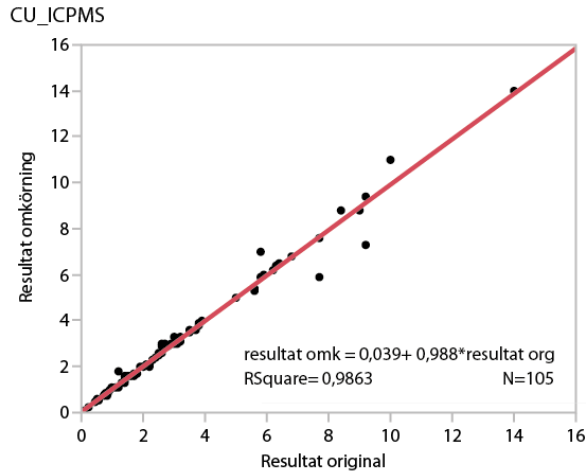
Test	Station	Provtaget
1	Södra Björkfjärden	2021-09-06
2	Ymsen	2021-10-18
3	Viskan Åsbro	2021-10-19
4	Smedjeån V. Mellby	2021-11-16
5	Ume älv Stornorrfors	2021-11-17
6	Hågaån, Lurbo 200m uppströms bron	2021-11-25
7	Hågaån, Lurbo 200m uppströms bron	2021-12-10
8	Liffedarve	2021-12-14
9	Ume älv Stornorrfors	2021-12-14
10	Smedjeån V. Mellby	2021-12-15
11	Viskan Åsbro	2021-12-21
12	Hågaån, Lurbo 200m uppströms bron	2021-12-22

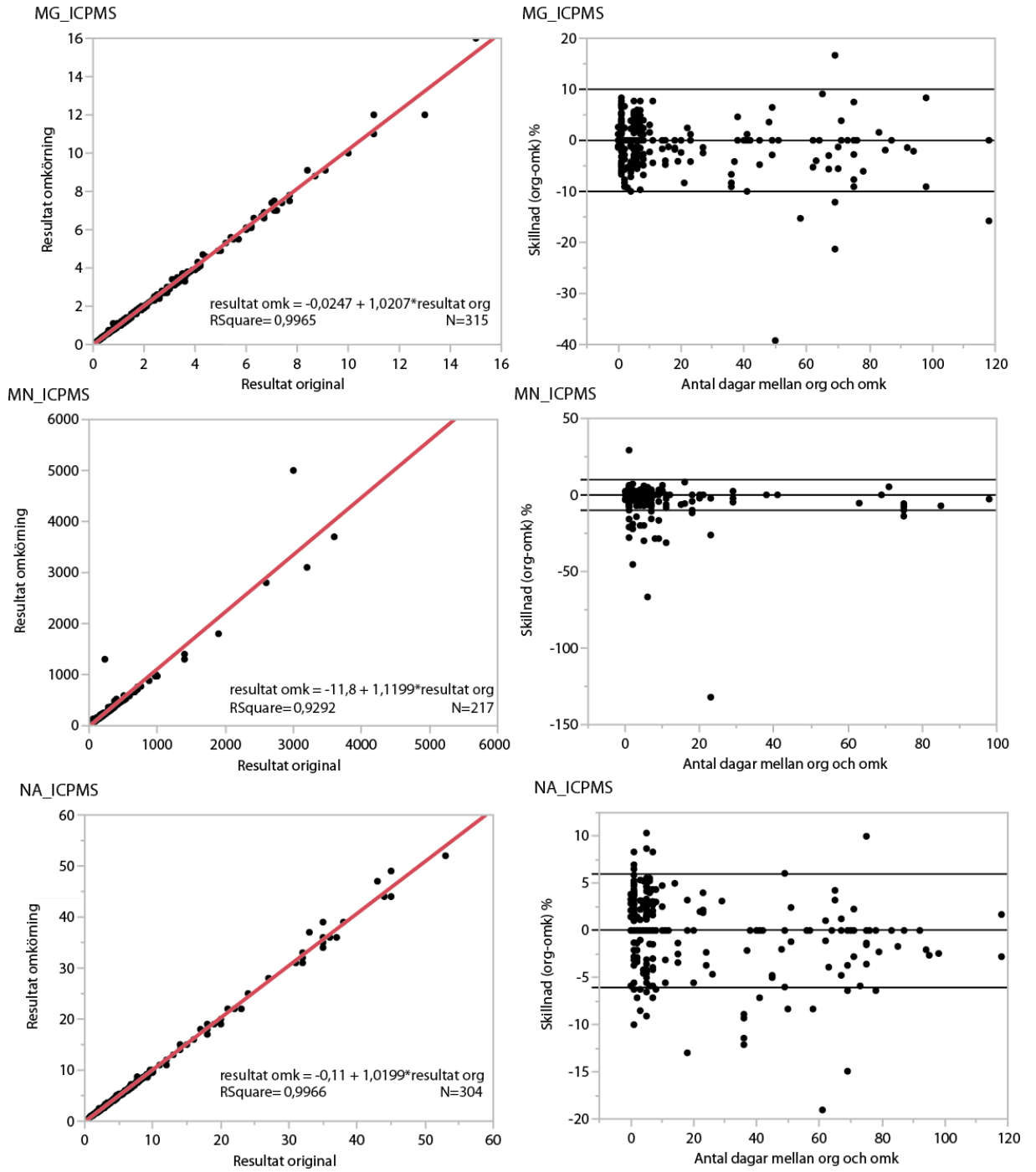
**Bilaga 2 – Jämförelser mellan originalvärde och omanalyserat värde ICP-MS
2018-2021**

Röd linje visar trendlinjen. Svarta linjerna i de högra diagrammen visar analysens mätosäkerhet.

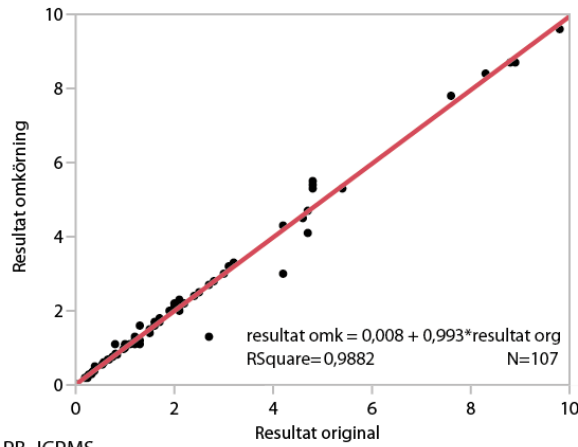




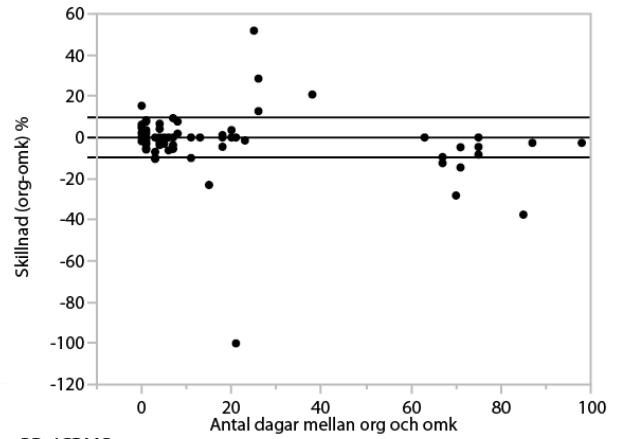




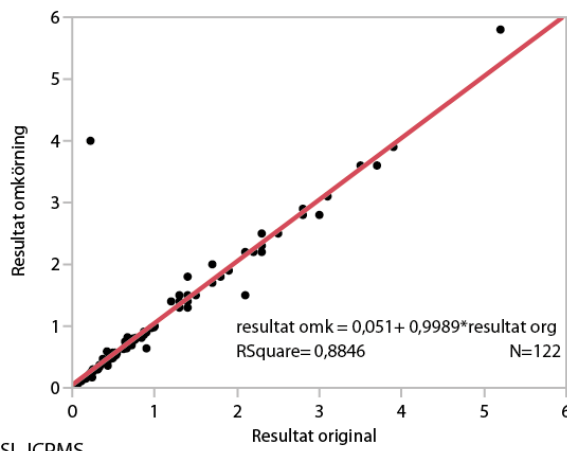
NI_ICPMS



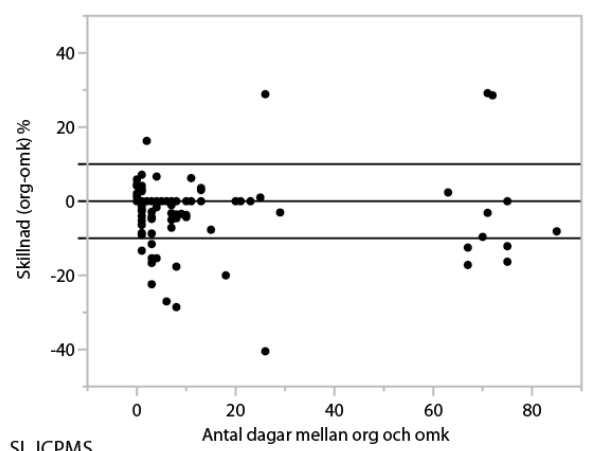
NI_ICPMS



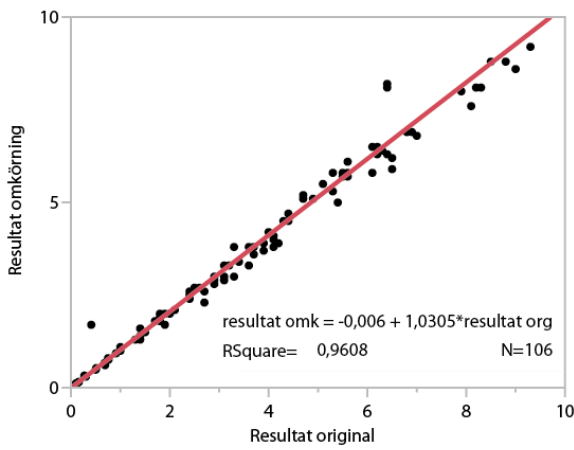
PB_ICPMS



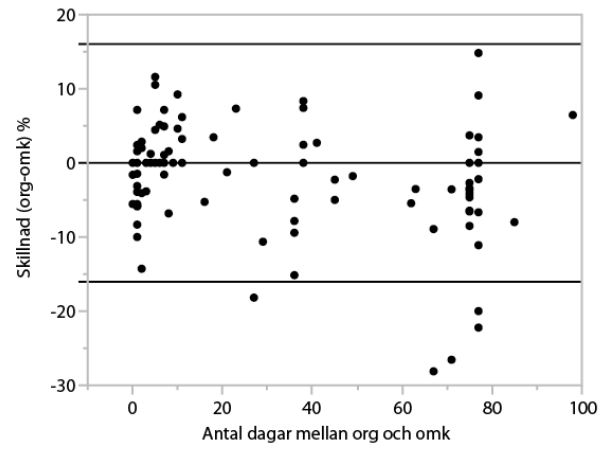
PB_ICPMS



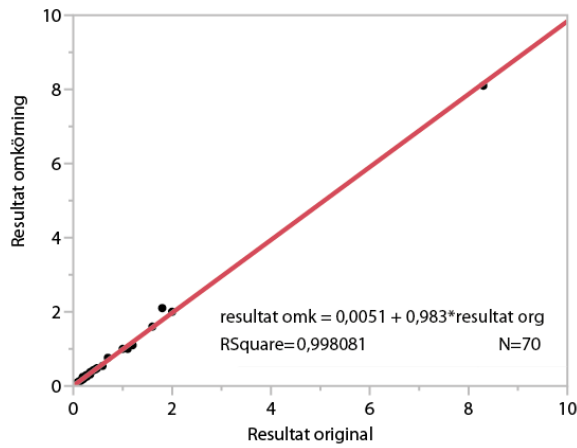
SI_ICPMS



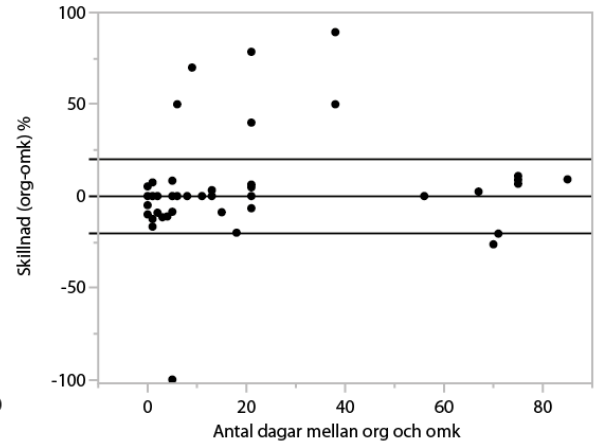
SI_ICPMS



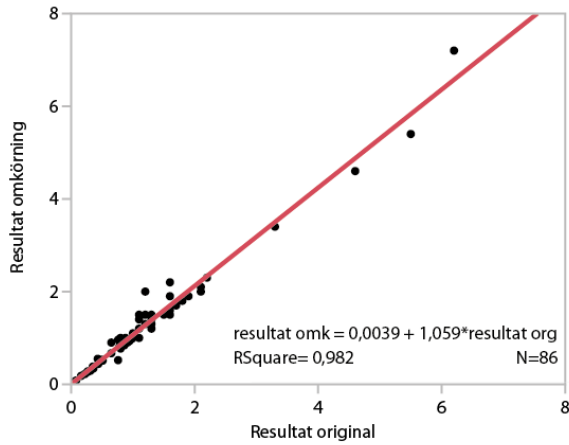
U_ICPMS



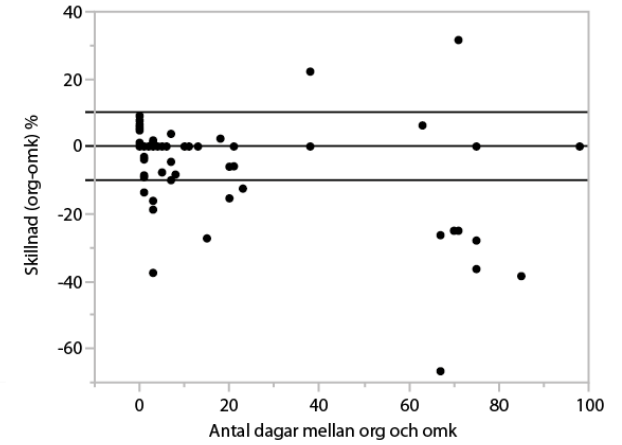
U_ICPMS de prover som avviker har mycket låga halter



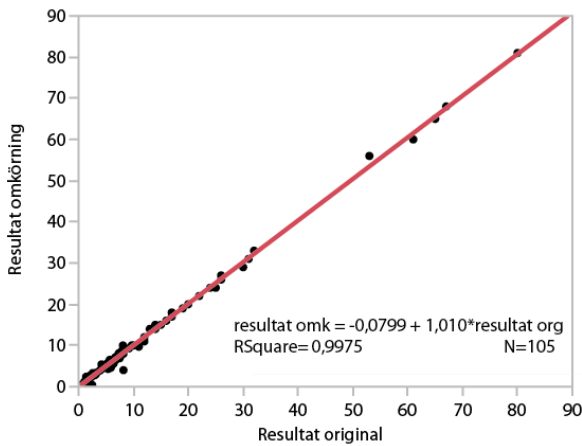
V_ICPMS



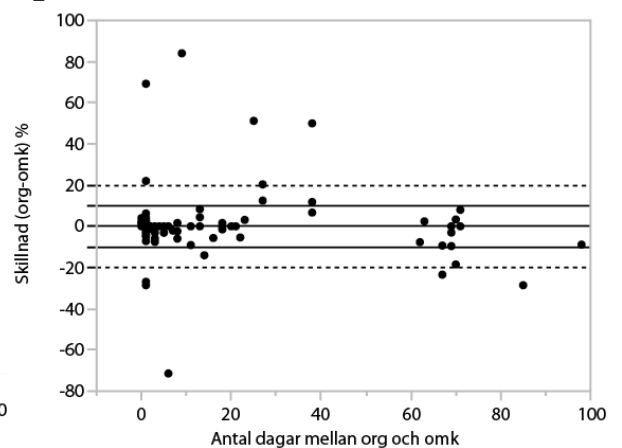
V_ICPMS



ZN_ICPMS



ZN_ICPMS



Zink har olika mätosäkerhet för olika mätområden. Halter över 2 µg/l har mätosäkerheten 10% medans under 2 µg/l har mätosäkerheten 20%. Prover inom båda mätområdena finns med i ovanstående figur.

Bilaga 3 – T-test studie 2

Tabell A: Parvis t-test (tvåsidigt, 95% konfidensintervall) mellan de olika flaskorna. Antal prover per flasktyp=12. Flaska 1 analyserad efter 4 dagar. Flaska 2 analyserad efter 4 veckor. Flaska 3 analyserad efter 4 månader. Omkörd flaska 1 och 2 analyserad samtidigt som flaska 3.

Analys	Flaska 1 jmf med flaska 2 (4 v förvaring)	Flaska 2 jmf med flaska 3 (3 mån förvaring)	Flaska 1 jmf med flaska 3 (4 mån förvaring)
Al	Sign. skillnad	Sign. skillnad	Sign. skillnad
As	Ej sign.	Ej sign.	Sign. skillnad
Ca	Sign. skillnad	Ej sign.	Ej sign.
Cd	Ej sign.	Ej sign.	Ej sign.
Co	Sign. skillnad	Sign. skillnad	Sign. skillnad
Cr	Sign. skillnad	Sign. skillnad	Sign. skillnad
Cu	Sign. skillnad	Sign. skillnad	Sign. skillnad
Fe	Sign. skillnad	Sign. skillnad	Sign. skillnad
K	Ej sign.	Ej sign.	Ej sign.
Mg	Sign. skillnad	Sign. skillnad	Ej sign.
Mn	Ej sign.	Ej sign.	Sign. skillnad
Mo	Sign. skillnad	Ej sign.	Sign. skillnad
Na	Sign. skillnad	Sign. skillnad	Ej sign.
Ni	Sign. skillnad	Sign. skillnad	Sign. skillnad
Pb	Sign. skillnad	Sign. skillnad	Sign. skillnad
Se	Sign. skillnad	Sign. skillnad	Sign. skillnad
Si	Sign. skillnad	Sign. skillnad	Sign. skillnad
Sr	Sign. skillnad	Ej sign.	Sign. skillnad
U	Ej sign.	Ej sign.	Ej sign.
V	Sign. skillnad	Sign. skillnad	Sign. skillnad
Zn	Sign. skillnad	Sign. skillnad	Sign. skillnad

Tabell B: Parvis t-test (tvåsidigt, 95% konfidensintervall) mellan de olika flaskorna. Antal prover per flasktyp=12. Flaska 1 analyserad efter 4 dagar. Flaska 2 analyserad efter 4 veckor. Flaska 3 analyserad efter 4 månader. Omkörd flaska 1 och 2 analyserad samtidigt som flaska 3.

Analys	Omkörd flaska 1 jmf flaska 3	Omkörd flaska 2 jmf flaska 3
Al	Sign. skillnad	Sign. skillnad
As	Ej sign.	Ej sign.
Ca	Ej sign.	Ej sign.
Cd	Ej sign.	Ej sign.
Co	Ej sign.	Ej sign.
Cr	Sign. skillnad	Sign. skillnad
Cu	Ej sign.	Ej sign.
Fe	Sign. skillnad	Sign. skillnad
K	Ej sign.	Ej sign.
Mg	Ej sign.	Ej sign.
Mn	Ej sign.	Ej sign.
Mo	Ej sign.	Ej sign.
Na	Ej sign.	Ej sign.
Ni	Sign. skillnad	Sign. skillnad
Pb	Ej sign.	Ej sign.
Se	Ej sign.	Ej sign.
Si	Ej sign.	Sign. skillnad
Sr	Ej sign.	Ej sign.
U	Ej sign.	Ej sign.
V	Sign. skillnad	Sign. skillnad
Zn	Ej sign.	Ej sign.