

P-05-198

Platsundersökningar i Forsmark och Oskarshamn

Översikt över provhanterings- och analyrutiner för vattenprov

Ann-Chatrin Nilsson, Geosigma

Augusti 2005

Svensk Kärnbränslehantering AB

Swedish Nuclear Fuel
and Waste Management Co
Box 5864

SE-102 40 Stockholm Sweden

Tel 08-459 84 00
+46 8 459 84 00

Fax 08-661 57 19
+46 8 661 57 19



Platsundersökningar i Forsmark och Oskarshamn

Översikt över provhanterings- och analysrutiner för vattenprov

Ann-Chatrin Nilsson, Geosigma

Augusti 2005

Keywords: Kemiska analyser, Ytvatten, Grundvatten, Provhanteringsrutiner, Analysmetoder, Mätosäkerheter, Rapporteringsgränser, Felkällor, Verifiering av resultat, Kvalitetskontroll, Datahanteringsrutiner.

This report concerns a study which was conducted for SKB. The conclusions and viewpoints presented in the report are those of the author and do not necessarily coincide with those of the client.

A pdf version of this document can be downloaded from www.skb.se

Innehåll

1	Inledning	5
2	Provhanteringsrutiner och analysmetoder	7
3	Rapporteringsgränser och mätosäkerheter	11
4	Felkällor i samband med provtagning och analys	15
4.1	Felkällor vid provtagning och provhantering	15
4.2	Felkällor vid analys	16
5	Rutiner för verifiering av analysresultat	19
6	Datahantering och kontroll i databasen SICADA	21
	Bilaga 1	23

1 Inledning

Efter beslut av regeringen ska SKB genomföra platsundersökningar i Forsmarks- och Simpevarpsområdet. Ett generellt genomförandeprogram har upprättats /SKB R-01-10/ som beskriver ämnesspecifika undersökningsprogram. I de hydrokemiska undersökningar som ska utföras inom platsundersökningarna, ingår provtagning och analys av nederbörd, ytvatten, yt nära grundvatten och djupa grundvatten. I denna rapport ges en generell beskrivning av provhanterings- och analysrutiner samt mätosäkerheter. Vidare diskuteras felkällor i samband med provtagning och analys.

2 Provhanteringsrutiner och analysmetoder

I varje vattenprov analyseras som regel många komponenter och ett flertal laboratorier är inblandade. Därför består ett vattenprov av ett rätt stort antal provportioner/flaskor. Ett vattenprov definieras som det antal provportioner som tas ut i en och samma provpunkt vid samma tillfälle (i vissa fall under samma dag). Vid märkningen av proven används fryståliga etiketter med förmärkta provnummer (SKB nummer). Unika provnummerserier (totalt 30 etiketter av varje nummer) delas ut till respektive platsundersökning av SKB:s kemilaboratorium på Åspö. Samtliga provportioner av provet får samma provnummer. Gröna etiketter används för icke surgjorda prov och röda etiketter används för surgjorda prov. Det finns utrymme att ange vilken syra som använts eller eventuell annan konservering eller kommentar på etiketten. Uttagna prov, objekt, datum, tid, provnummer med mera antecknas i den aktivitetsdagbok som ligger till grund för inmatning av provtagningsaktiviteter i SKB:s databas SICADA.

I de allra flesta fall tas provportionerna ut i plastflaskor. Plastmaterialet är genomgående polyeten. Syradiskade flaskor och även vissa reagens och filter beställs via respektive analyslaboratorium.

I tabell 2-1 ges en översikt över de komponenter som kan ingå i analysprogrammen för vattenprov samt provhanteringsrutiner och analysmetoder för respektive komponent eller komponentgrupp.

Tabellen är generell och det kan förekomma undantag från rutinerna/metoderna t ex beroende på begränsad mängd av provvatten eller andra förhållanden som gör att förfarandet måste anpassas. Det bör också påpekas att samtliga komponenter som listas i tabellerna inte bestäms i varje prov. Provtagnings- och analysomfattningen för de olika vattenproven som tas ut inom kemiprogrammet specificeras i metodbeskrivningar (SKB:s interna styrdokument) och definieras med hjälp av fem olika kemiklasser. Definitionen av SKB:s kemiklasser 1 till 5 ges i bilaga 1.

Tabell 2-1. Provhangeringsrutiner och analysmetoder.

Komponentgrupp	Komponent/element	Material i provkärl	Volym (mL)	Filtering	Preparering/ Konservering ¹	Analysmetod	Tid innan analys/ leveranstid till lab
Anjoner 1 m m	HCO ₃ pH(lab) kond (lab)	Plast	250	Ja (ev i efterhand)	Nej	Titring (SS 02 81 39) Pot mätn (SS 028122) kond mätn (SS-EN 27 888)	Snarast samma dag – maximalt ett dygn
Anjoner 2	Cl, SO ₄ , Br ⁻ , F ⁻ , I ⁻	Plast	100	Ja (ev i efterhand)	Nej	Titring (Cl ⁻) (SS 028120) IC (Cl ⁻ , SO ₄ , Br ⁻ , F ⁻) (SS EN/ISO 10 304-1)	Ej kritiskt (månad)
	Br, I	Plast	100	Ja (ev i efterhand)	Nej	ICP-AES ICP-MS	Ej kritiskt (månad)
Kationer m m. Klass 3	Na, K, Ca, Mg, S(tot), Si(tot), Li, Sr	Plast (syradiskad vid förväntat låga halter)	100	Ja (ev i efterhand)	Ja ev i efterhand (1 mL HNO ₃)	ICP-AES ICP-MS	Ej kritiskt (månad)
Kationer m m. Klass 4 och 5	Na, K, Ca, Mg, S(tot), Si(tot), Fe, Mn, Li, Sr	Plast (syradiskad)	100	Ja	Ja (1 mL HNO ₃)	ICP-AES ICP-MS	Ej kritiskt (månad)
Fe(II), Fe(tot)	Fe(II), Fe(tot)	Plast (syradiskad)	500	Ja	Ja (5 mL HCl)	Spekrofotometri Ferrozimetoden	Snarast samma dag
Vätesulfid	HS ⁻	Glas (Winkler)	Ca 120×2	Nej	Ev 1 mL 1 M NaOH+ 1 mL 1M ZnAc	Spekrofotometri (S/S 02 81 15)	Genast eller vid konservering, några dagar
Närsalter	NH ₄	Uttag direkt i mätkolv	25×2	Nej	Nej	Spekrofotometri (S/S 02 81 34)	Max ett dygn
Miljömetaller	Al, As, Ba, B, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, P, Pb, V, Zn	Plast	100	Ja (i fält)	Ja (1 mL HNO ₃)	ICP-AES ICP-MS	Ej kritiskt (månad)
Lantanoider, U, Th m fl	Sc, Rb, Y, Zr, I, Sb, Cs, La, Hf, Ti, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U, Th	Plast	100	Ja (i fält)	Ja (1 mL HNO ₃)	ICP-AES ICP-MS	Ej kritiskt (månad)
Löst organiskt kol, Löst oorg kol	DOC, DIC	Plast	250 25	Ja	Fryses, transport i kyväska	UV oxidation, IR Kolanalysator Shimadzu TOC-5000	Snabb transport

Komponentgrupp	Komponent/element	Material i provkärl	Volym (mL)	Filterering	Preparering/ Konservering ¹	Analysmetod	Tid innan analys/ leveranstid till lab
Totalt org kol	TOC	Plast	250 25	Nej	Fryses, transport i kylväska	UV oxidation, IR, Kolanalysator Shimadzu TOC-5000	Snabb transport
Deuterium och syre-18	$\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$	Plast	100	Nej	-	MS	Ej kritiskt (månad)
Tritium, klor-37	^3H (uppkonc.) $\delta^{37}\text{Cl}$	Plast (torkad flaska) Plast	500 100	Nej Nej	- -	LSC ICP MS	Ej kritiskt (månad)
Kolisotoper	$\delta^{13}\text{C}$, pmC (^{14}C)	Glas (brun)	100×2	Nej	-	(A)MS	Några dagar
Svavel isotoper	$\delta^{34}\text{S}$	Plast	500-1 000	Ja	-	Förbränning, MS	Obegränsad
Strontium-isotoper	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Plast	100	Ja	-	MS	Dagar-veckor
Uran och Thorium isotoper	^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th , ^{230}Th ,	Plast	50	Nej	-	Kemisk separation Alfa/gamma spektrometri	Obegränsad
Borisotoper	$^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$	Plast	100	Ja	Ja (1 mL HNO_3)	ICP-MS	Obegränsad
Radon och Radiumisotoper	^{222}Rn , ^{226}Ra	Plast	500	Nej	Nej	EDA, RD-200	Skickas omgående
Lösta gaser (mängd och sammansättning)	Ar, N ₂ , CO ₂ , O ₂ , CH ₄ , H ₂ , CO, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	Stålcylinder	200	Nej	Nej	GC	Skickas omgående
Kolloider	Filterserie och fraktionering (se nedan)	Polykarbonat-filter	0.45, 0.2 och 0,05 µm	-	Ar atmosfär	ICP-AES ICP-MS	Skickas omgående
Humus/Fulvosyror	Fraktionering	Fraktioner samlas i plastflaskor	250	-	N ₂ atmosfär	UV oxidation, IR (DOC)	Skickas omgående
Arkivprov med syra	-	Plast (syradiskad)	100×2 ²	Ja	Ja (1 mL HNO_3)	-	Arkiveras i fryskontainer
Arkivprov, ej surgjort	-	Plast	250×2 ²	Ja	Nej	-	Arkiveras i fryskontainer
Kolisotoper I Humus- och fulvosyror	$\delta^{13}\text{C}$, pmC (^{14}C)	DEAE cellulosa (anjonbytar-massa)	-	-	-	(A)MS	Några dagar

Komponentgrupp (ytvatten tillägg)	Specier/element	Material i behållare	Volym (mL)	Filtering	Preparering/ Konservering ¹	Analysmetod	Tid innan analys/ leverans-tid till lab
Närtsalter + silikat	NO ₂ , NO ₃ , NO ₂ +NO ₃ , NH ₄ , PO ₄ , SiO ₄ -Si	Provrör, plast	25×2	Ja (i fält)	Omedelbar nedfrysning/ värmebehandling ³	Spektrofotometri	Snabb transport
Totalhalter av kväve och fosfor	N-tot, P-tot	Plast	100	Nej	Nej, fryses omedelbart	Spektrofotometri	Snabb transport
Partikulärt kol, kväve och fosfor	POC, PON, POP	Plast	1 000	Ja (inom 4 h) preparerade filter. Blank- filter.	Filtering, filtren fryses omedelbart. 2 filter/ prov. 2 blankfilter.	Elementar-analysator (N, C) Systemekologen egen metod 990121 (P)	Snabb transport
Klorofyll	Klorofyll a ^{SW} , c och pheopigment	Plast	1 000–2 000	Ja (inom 4 h)	Filtering, filtren fryses omedelbart.	Spektrofotometri Fluorometri	Snabb transport
Syre	O _{2(aq)}	Winkler, glas	2×ca 120	Nej	Mn (II) reagens Jodidreagens	Spektrofotometri S/S SS-EN 25813	Inom 3 dygn
Arkivprov för ytterligare radionuklider		Plast	5 000	Nej	50 mL HNO ₃	–	Arkiveras i fryscontainer

¹ Vid konservering genom syratillsats används syra av Suprapur kvalitet.

² Detta är ett minimum. Antalet arkivprov som tas ut varierar beroende på bland annat hur många likartade prov som tas ut vid varje provtagningsstillfälle.

³ Från mars 2002 konserverades provet genom nedfrysning vilket kan innebära att silikathalten förändras på grund av polymerisation. I juli 2003 ersattes nedfrysningen med värmebehandling i ugn (60 °C under 60 min).

Förkortningar:

IC	Jonkromatograf
JSE	Jonselektiv elektrod
ICP-AES resp ICP-MS	"Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry resp Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry"
MS	INAA "Instrumental Neutron Activation Analysis"
LSC	Mass Spektrometri
(A)MS	"Liquid Scintillation Counting"
GC	(Accelerator) Mass Spectrometri
	Gaskromatografi

3 Rapporteringsgränser och mätosäkerheter

Rapporteringsgränser och mätosäkerheter skiljer sig beroende på vilka analyslaboratorier som anlitas och vilka metoder som används. I tabell 3-1 ges de värden som uppgivits av de laboratorier som anlitas vid denna rapport's framtagande.

Tabell 3-1. Rapporteringsgränser och mätosäkerheter.

Komponent	Metod	Detektionsgräns	Rapporteringsgräns eller område	Enhet	Mät-osäkerhet ²	"Total" osäkerhet ³
HCO ₃	Alkalinitetstitrering	0,2	1	mg/L	4 %	Tidsfördröjning påverkar
Cl ⁻	Mohrtitrering	5	70	mg/L	5 %	< 10 %
	IC	0,2	0,5		6 %	10 %
SO ₄	IC	0,2	0,5	mg/L	6 %	15 %
Br ⁻	IC	0,2	0,7	mg/L	9 %	20 %
Br ⁻	ICP	–	0,001–0,010 ¹		15 %	
F ⁻	IC	0,2	0,6	mg/L	10 %	20 %
F ⁻	Potentiometri	–	–		–	–
I ⁻	ICP	–	0,001–0,010 ¹	mg/L	15 %	20 %
Na	ICP	–	0,1	mg/L	4 %	10 %
K	ICP	–	0,4	mg/L	6 %	15 %
Ca	ICP	–	0,1	mg/L	4 %	10 %
Mg	ICP	–	0,09	mg/L	4 %	10 %
S(tot)	ICP	–	0,160	mg/L	10 %	15 %
Si(tot)	ICP	–	0,03	mg/L	4 %	15 %
Sr	ICP	–	0,002	mg/L	4 %	15 %
Li	ICP	–	0,2–2 ¹	µg/L	10 %	20 %
Fe	ICP	–	0,4–4 ¹	µg/L	6 %	10 %
Mn	ICP	–	0,03–0,1 ¹	µg/L	8 %	10 %
Fe(II), Fe(tot)	Spekrofotometri	5	20	µg/L	15 % (> 30 µg/L)	20 %
HS ⁻	Spekrofotometri	2	30–200 200–500	µg/L	30 µg/L 18 %	20 %
NO ₂ -N	Spekrofotometri	–	0,1–20 > 20	µg/L	0,1 µg/L 2 %	15 %
NO ₂ -N+NO ₃ -N	Spekrofotometri	–	0,2–20 > 20	µg/L	0,2 µg/L 2,5 %	15 %
NH ₄ -N	Spekrofotometri	–	0,5–20 > 20	µg/L	0,5 µg/L 2,4 %	15 %
			3 (SKB)		11–50 (SKB) > 50	
PO ₄ -P	Spekrofotometri	–	0,5–20 > 20	µg/L	0,4 µg/L 2,2 %	15 %
SiO ₄ -Si	Spektofotometri	–	1 > 100	µg/L	– 2,5 %	15 %
O _{2(aq)} ⁵	Jodometrisk titrering	–	0,2–20	Mg/L	0,2 mg/L	20 %
Klorofyll a, c pheopigment ⁵	Se tabell 2	–	0,5–15	µg/L	20 %	Erfarenhet saknas

Komponent	Metod	Detektionsgräns	Rapporteringsgräns eller område	Enhet	Mätosäkerhet ²	"Total" osäkerhet ³
PON ⁵	Se tabell 2	–	0,5 (Analyserad mängd)	µg/L	5 %	Erfarenhet saknas
POP ⁵	Se tabell 2	–	0,1 (Analyserad mängd)	µg/L	5 %	Erfarenhet saknas
POC ⁵	Se tabell 2	–	1 (Analyserad mängd)	µg/L	4 %	Erfarenhet saknas
Tot-N ⁵	Se tabell 2	–	10	µg/L	4 %	Erfarenhet saknas
Tot-P ⁵	Se tabell 2	–	1	µg/L	6 %	Erfarenhet saknas
Al, Zn	ICP	–	0,2–0,7 ¹	µg/L	12 %	20 % ⁴
Ba, Cr, Mo, Pb	ICP	–	0,01–0,3 ¹	µg/L	7–10 %	20 % ⁴
Cd, Hg	ICP	–	0,002–0,5 ¹	µg/L	9 resp 5 %	20 % ⁴
Co, V	ICP	–	0,005–0,05 ¹	µg/L	8 resp 5 %	20 % ⁴
Cu	ICP	–	0,1–0,5 ¹	µg/L	8 %	20 % ⁴
Ni	ICP	–	0,05–0,5 ¹	µg/L	8 %	20 % ⁴
P	ICP	–	1–40 ¹	µg/L	6 %	15 %
As	1CP	–	0,01–0,5 ¹	µg/L	20 %	Inom samma tiopotens (låga halter)
La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb	ICP	–	0,005–0,05 ¹	µg/L	10 %	Inom samma tiopotens (låga halter)
Sc, In, Th	ICP	–	0,05–0,5 ¹	µg/L	10 %	Inom samma tiopotens (låga halter)
Rb, Zr, Sb, Cs, Tl	ICP	–	0,025–0,25 ¹	µg/L	10 %	Inom samma tiopotens (låga halter)
Y, Hf	ICP	–	0,005–0,05 ¹	µg/L	10 %	Inom samma tiopotens (låga halter)
U	ICP	–	0,001–0,01 ¹	µg/L	12 %	Inom samma tiopotens (låga halter)
Th	ICP	–	0,05–0,5 ¹	µg/L	12 %	Inom samma tiopotens (låga halter)
DOC	Se tabell 1	–	0,5	Mg/L	8 %	30 %
TOC	Se tabell 1	–	0,5	Mg/L	10 %	30 %
δ ² H	MS	–	2	‰ SMOW ⁶	1,0 ‰	–
δ ¹⁸ O	MS	–	0,1	‰ SMOW ⁶	0,2 ‰	–
³ H	LSC	–	0,8 eller 0,1	TU ⁷	0,8 eller 0,1 TU	–
δ ³⁷ Cl	ICP MS	–	0,2 ‰ (20 mg/L)	‰ SMOC ⁸	–	–
δ ¹³ C	A (MS)	–	> 20 mg kol	‰ PDB ⁹	–	–
pmC (¹⁴ C)	A (MS)	–	> 20 mg kol	pmC ¹⁰	–	–
δ ³⁴ S	ICP MS	–	0,2 ‰	‰ CDT ¹¹	0,2 ‰	–
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	MS	–	–	Sortlös (kvot) ¹²	0,000020	–
¹⁰ B/ ¹¹ B	ICP MS	–	–	Sortlös (kvot) ¹²	0,0020	–
²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁸ U, ²³² Th, ²³⁰ Th, ²²² Rn, ²²⁶ Ra	Alfa spectr. LSC	–	0,05 (0,0005 ¹⁵) 0,1 (0,0005 ¹⁵)	Bq/L ¹³ Bq/L	0,05 Bq/L 0,05 Bq/L	Inom samma tiopotens (låga halter)

1. Rapporteringsgränser vid salthalt $\leq 0,4 \%$ (520 mS/m) respektive $\leq 3,5 \%$ (3 810 mS/m).
2. Av analyslaboratoriet rapporterad mätosäkerhet, i regel 95 % konfidensintervall.
3. Erfarenhetsmässigt uppskattad total osäkerhet (inkluderar påverkan av provuttag och provhantering) vid SKB-undersökningar.
4. Gäller för ytvattenprov tagna med metallfri provtagningshämtnare samt filtrerade och surgjorda i fält. Kontamineringsrisken varierar beroende på provtagningsmetod.
5. Analyser som endast utförs på ytvattenprov.
6. Promille avvikelse¹⁴ från SMOW (Standard Mean Oceanic Water).
7. TU=Tritium Units, där en TU motsvarar en tritium/väte kvot på 10^{-18} (1 Bq/L Tritium = 8,45 TU).
8. Promille avvikelse¹⁴ från SMOC (Standard Mean Oceanic Chloride).
9. Promille avvikelse¹⁴ från "PDB" (standarden PeeDee Belemnite).
10. Följande samband gäller mellan pmC (percent modern carbon) och kol-14 ålder:

$$\text{pmC} = 100 \times e^{((1950-y-1,03t)/8274)}$$
där y = året för C-14 mätningen och t = C-14 åldern
11. Promille avvikelse¹⁴ från CDT (standarden Canyon Diablo Troilite).
12. Isotopkvot utan enhet.
13. Följande uttryck gäller för omräkning av Uran-238 samt Thorium-232 i Bq/L till koncentrationer:
1 ppm U = 12,4 Bq/kg ²³⁸U
1 ppm Th = 3,93 Bq/kg ²³²Th
14. Isotoper anges ofta som promille avvikelse från en standard. Avvikelsen beräknas enligt:

$$\delta\text{‰} = 1\,000 \times (K_{\text{prov}} - K_{\text{standard}}) / K_{\text{standard}}$$
där K = isotopkvoten och ‰ = ²H, ¹⁸O, ³⁷Cl, ¹³C eller ³⁴S etc.
15. Nyanlitat laboratorium.

4 Felkällor i samband med provtagning och analys

4.1 Felkällor vid provtagning och provhantering

Exempel på felkällor i samband med provtagning och provhantering är:

- Icke representativa vattenprov.
- Kemiska reaktioner i proven som förändrar halterna.
- Bakteriell tillväxt.
- Kontaminering.

Utförandet av provtagningen kan resultera i vattenprov som inte är representativa för det vatten som ska undersökas. Exempelvis kan smältande is förändra vattensammansättning när ytvattenprov tas ut vintertid. Vid uttag av grundvattenprov i borrhål är provtagningsmetoden, men även provtagningsstillfallet av betydelse. Otillräcklig omsättningspumpning av borrhål/borrhålssektion och slangsystem före provuttaget ger inblandning av kvarvarande vatten som stått i borrhålet. För mycket pumpning och/eller för stor avsänkning kan orsaka inblandning av vatten från en annan akvifer (med en annan sammansättning). Kvarvarande borrhåls och/eller spolvatten från borrhållingen är andra störningar som påverkar provens representativitet.

Kemiska reaktioner sker exempelvis på grund av temperaturförändringar, tryckförändringar eller introduktion av syre. Eftersom grundvattenprov kommer från en reducerande miljö där det råder högt tryck är dessa särskilt benägna att reagera. Följande reaktioner/förändringar bör beaktas:

- Fel i uppmätta pH-värden kan förväntas vid ”batch”-mätningar (pH_{lab}) i prov från borrhålssektioner och går inte att undvika. Detta beroende på de tryckförändringar som sker och deras påverkan på karbonatsystemet. När pH-mätningen utförs ”on-line” i flödesceller under tryck erhålls mer representativa resultat.
- Förändringar i karbonatkoncentrationen kan ske om tiden mellan provtagning och analys är för lång. Generellt ska alltid alkalinitetstitrering ske samma dag som provuttaget.
- Oxidation av Fe(II) sker om tiden mellan provtagning och analys är för lång. Analysen ska helst utföras omedelbart men senast samma dag som provuttaget. Oxidation och fällning av allt närvarande järn sker omedelbart om vattnet samlas i en flaska som inte innehåller saltsyra.
- Uranin (färgämne för märkning av spolvatten vid kärnborrhåll) bryts ner av ljus. Proven måste förvaras mörkt och svalt innan de analyseras spektrofluorometriskt.
- Om vattenproven fryses (konserveringsmetod) kan silikathalten förändras på grund av polymerisation.
- Vätesulfid kan förloras vid provtagningen genom avgasning eller oxidation. Det är viktigt att samla vatten på ett sådant sätt att ingen luft innesluts i flaskan eller löser sig i provet.
- Om vattenflödes hastigheten är låg, kan en del radongas försvinna under den tid provet samlas upp. Provkärlet måste fyllas helt.

Bakteriell tillväxt i vattenproven orsakar fel i TOC (totalt organiskt kol) respektive DOC (löst organiskt kol), partikulärt kol, kväve och fosfor samt total kväve och total fosfor. Lång förvaringstid i rumstemperatur eller långa transporttider kan därför förorsaka felaktiga resultat.

Risken för kontaminering är stor vid analys av komponenter i låga koncentrationer. Följande komponenter bedöms särskilt kritiska:

- Ammonium, nitrit samt nitrit+nitrat:
Risken för kontamination från fingrar eller av provkärl, filter och annan utrustning är stor. Här sker alltid uttag av dubbelprov. Handskar ska användas vid provuttagen. Det är viktigt att tänka på risken för kontaminering av salpetersyra när surgjorda prov för ICP-analyser tas ut vid samma tillfälle.
- Vanliga spårmetaller (Al, Cu, Cr, Co, Ni, Pb, Zn, Mo och Sb):
Det är svårt att undvika kontamination av vanliga spårmetaller som Al, Cu, Cr, Co, Ni, Pb, Zn, Mo och Sb. Handskar ska användas vid provuttagen. Trasiga filter, beroende på för högt flöde och tryck, kan förorsaka felaktiga resultat om det inte upptäcks. Spårmetallerna analyseras i ytvatten men även i prov från jordrör. I jordrören är syftet med analyserna av miljökontrollkaraktär. Borrning innebär i sig en avsevärd kontaminering av borrhålet främst i form av material från förslitning av utrustning. Därför ingår inte spårmetallerna i fråga, i ordinarie analysprogram för grundvatten från borrhål. Provtagning för analys av dessa spårmetaller kräver speciell borrhålsinstrumentering och utrustning som normalt sett inte är tillgänglig.
- Järn(II) och totalt järn:
Järnhalten i de vatten som provtas är i de flesta fall tillräckligt hög för att bidra på grund av kontaminering från utrustningsdetaljer i stål bör vara försumbara. Däremot kan trasiga filter förorsaka felaktiga resultat om det inte upptäcks.
- Syre:
Löst syre analyseras endast i ytvattenprov. Det finns risk för tillskott från luftens syre. Här sker alltid uttag av dubbelprov. Resultatets rimlighet kan bedömmas utifrån jämförelser med syrehalter uppmätta i fält med syremätare.
- Tritium:
Det finns risk för kontamination via fuktighet i luften. Vattnet samlas i absolut torra plastflaskor. Dessa är dock inte helt gastäta och lagringstiden innan transport till analyslaboratoriet ska helst vara begränsad.

4.2 Felkällor vid analys

Vattenprov skickas till många analyslaboratorier och ett stort antal komponenter analyseras. I flera fall krävs specielllaboratorier med mycket avancerad utrustning och det är svårt att ge en heltäckande bild över vilka felkällor som kan finnas. De felkällor och exempel som behandlas här, gäller främst SKB:s egna analyser samt de vanligaste analysmetoderna. Exempel på felkällor i samband med analys är:

- Höga bakgrundskoncentrationer.
- Kolloidala fraktioner eller partiklar, utfällning.
- Kontaminering vid analystillfället.
- Låg känslighet hos analysmetoden.

En relativt stor andel av de prov som analyseras är grundvattenprov med varierande men ofta höga salthalter. Höga salthalter stör främst analyserna av DOC (Dissolved Organic Carbon) och TOC (Total Organic Carbon) samt bromid och ammonium men även ICP-analyser av huvudkomponenter och spårmetaller om inte kalibreringar och korrigeringar genomförs på rätt sätt. När det gäller kolanalyserna är det nödvändigt att vända sig till laboratorier med utrustning för – och erfarenhet av analyser av havsvatten.

Järn analyseras dels spektrofotometriskt som järn(II) och totalt järn, dels som totalt järn med ICP-teknik. Resultaten kan skilja beroende på att den spektrofotometriska metoden inte tar kolloidalt järn som passerar filtret på 0,40 µm medan ICP-metoden inkluderar allt järn. Utfällningsreaktioner vid reagenstillsats kan ske vid analys av ammonium eller vätesulfid. Fällningen medför fel i form av förhöjd koncentration om den inte noteras och åtgärdas.

Vid analys av spårmetaller med ICP-MS teknik är det viktigt att även analyslaboratoriet har goda rutiner med avseende på kontamineringsrisker. Eftersom det sker regelbunden kontroll av ICP-analyserna på två laboratorier är det lätt att notera om det ena laboratoriet konsekvent rapporterar högre halter. Detta är inte ovanligt. Surgjorda grundvattenprov som innehåller höga vätesulfidhalter kan ge orimligt höga halter av totalt svavel vid ICP-analys om proven inte åtgärdas. Detta eftersom sulfid drivs av som vätesulfidgas och transporteras upp i plasman.

Bestämningen av löst gas (mängd och sammansättning) i grundvatten är mycket känslig för kontaminering av luft när provet introduceras i GC-utrustningen. I praktiken visar nästan alla analysresultat som rapporteras ett visst syretillskott från luft.

ICP-metoden har låg känslighet vad gäller analys av kalium och resultaten från upprepade analyser kan variera en hel del.

5 Rutiner för verifiering av analysresultat

De åtgärder som vidtas för att kontrollera och säkerställa riktigheten hos analysresultaten från egna och externa analyslaboratorier är:

- Kontrollanalys av ytterligare ett laboratorium. Mest regelbundet och frekvent kontrolleras ICP-analyserna, bromidanalyserna samt TOC- och DOC-analyserna (Total Organic Carbon respektive Dissolved Organic Carbon). Mellan ett av fem till ett av tio prov analyseras av ett ytterligare laboratorium.
- Analys av en och samma komponent med mer än en metod. Komponenter som analyseras med mer än en metod framgår av tabell 5-1.
- Kontrollprov och blankprov (nollprov). Kontrollproven utgörs av två 5 000 mL prov, dels ett jonsvagt ytvatten, dels ett djupt grundvatten som har filtrerats och surgjorts. Kontrollprov bifogas med ordinarie provuppsättning ca fyra gånger per år. Av provmärkningen framgår inte vilka prov som är kontrollprov. Blankprov används när det finns risk för kontaminering via exempelvis filter.
- Dubbelprov tas alltid ut vid provtagningstillfället för analys av vätesulfid, närsalter, silikat och syre. Här är själva provuttaget och eventuella reagenstillsatser vid provuttaget kritiska för resultatet.

Tabell 5-1. Komponenter som analyseras med mer än en metod.

Komponent	Metoder	Frekvens/haltområde
Cl	Jonkromatografi Mohr titrering	Låga halter < 70 mg/L Höga halter > 10 mg/L I mellanområdet (10–70 mg/L) används båda metoderna
Fe _{tot} Fe(II), Fe _{tot}	ICP Spektrofotometri (Ferrozinemetoden)	Alltid
SO ₄ S _{tot}	Jonkromatografi ICP	Alltid
Br	Jonkromatografi ICP	Kontrollprov
Si _{tot} SiO ₄ -Si	ICP Spektrofotometri	Alltid i ytvatten
O _{2(aq)}	Jodometrisk titrering Syremätare i fält	Kontroll i ytvatten Syremätning används i normalfallet
²³⁸ U U (µg/L)	Alfa/gamma spektroskopi ICP	Alltid vid klass 5+ prov
²³² Th Th (µg/L)	Alfa/gamma spektroskopi ICP	Alltid vid klass 5+ prov

6 Datahantering och kontroll i databasen SICADA

De rutiner för kvalitetskontroll och datahantering som beskrivs nedan gäller generellt för hydrokemiska analysdata, oberoende av provtagningsmetod eller provtagningsobjekt.

Många kemiska komponenter bestäms med mer än en analysmetod och/eller av mer än ett laboratorium. Kontrollanalyser av vart femte till tionde vattenprov på ett andra laboratorium hör till rutinerna. Samtliga analysresultat lagras i databasen SICADA. Den tillämpliga hierarkin/sökvägen "Hydrochemistry/Hydrochemical investigation/ /Analysis/" i databasen innehåller två tabelltyper, rådatatabeller och primärdatatatabeller (resultattabeller).

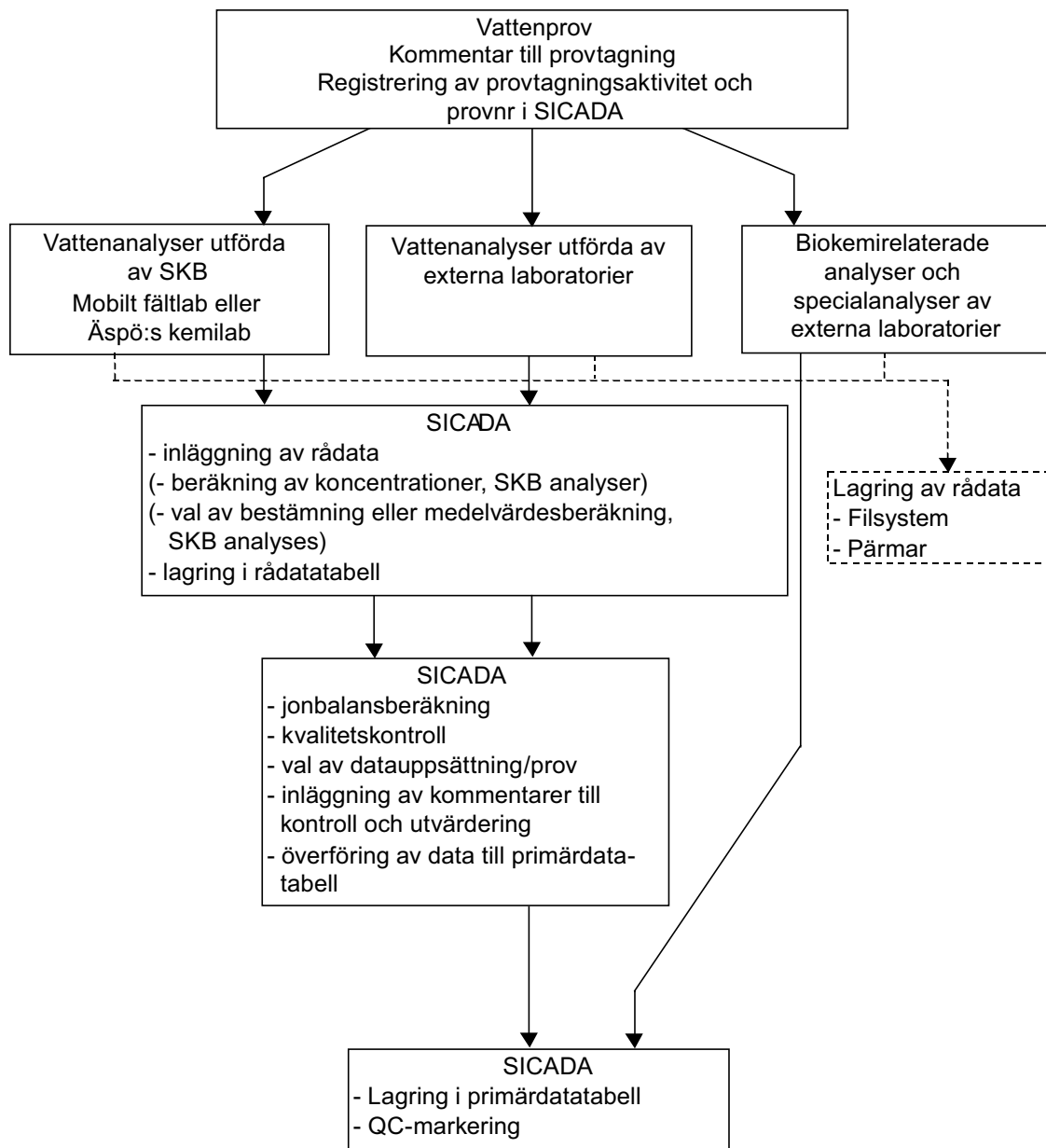
Alla vattenanalysdata registreras i rådatatabeller för vidare utvärdering. Utvärderingen resulterar i en slutlig, reducerad datauppsättning/datarad för varje prov. Dessa datarader sammanställs i primärdatatatabellen "water_composition". Utvärderingen baseras på:

- Jämförelse av resultat från olika laboratorier och/eller metoder. Analyserna upprepas om stora skillnader kan iakttas (generellt mer än 10 %).
- Beräkning av jonbalansfel. Relativa fel som ligger inom $\pm 5\%$ anses acceptabla (i ytvatten med låga koncentrationer får felet uppgå till $\pm 10\%$). Relativa felet i jonbalansen beräknas enligt:

$$\text{Rel fel (\%)} = 100 \times \frac{\sum \text{katjoner(ekvivalenter)} - \sum \text{anjoner(ekvivalenter)}}{\sum \text{katjoner(ekvivalenter)} + \sum \text{anjoner(ekvivalenter)}}$$

- Generell bedömning av trovärdighet baserat på tidigare resultat och erfarenheter.

Alla analysresultat för biokemirelaterade komponenter liksom specialanalyser av spårmetaller och isotoper läggs in direkt i primärdatatatabeller. I de fall där analyserna upprepas eller utförs av mer än ett laboratorium markeras en "best choice" rad som indikerar vilka resultat som anses mest tillförlitliga. En översikt över datahanteringen ges i figur 6-1.



Figur 6-1. Schematisk presentation av datahantering i SICADA.

Definition av SKB:s kemiklasser 1 till 5

Klass 1: Enkel provtagning för kontroll av tidsstabilitet.

- Elektrisk konduktivitet, pH, uranin*, temperatur

Klass 2: Enkel provtagning för typklassning.

- Elektrisk konduktivitet, pH, Cl, HCO₃, uranin*, temperatur

Tillval: a, b

- a = Arkivering av frysprov
- b = δ²H, ³H, δ¹⁸O

Klass 3: Enkel provtagning för bestämning av huvudkomponenter (ej redox) samt för uppföljning av ytnära vattensammansättning.

- Elektrisk konduktivitet, pH, Cl, HCO₃, SO₄, Br, F, uranin*, temperatur, katjoner (utom Fe, Mn)** och SO₄ analyserat som svavel med ICP-AES.

Tillval: a, b, c, d, e

- a = Arkivering av frysprov
- b = δ²H, ³H, δ¹⁸O
- c = δ³⁴S (i SO₄), δ³⁷Cl, δ⁸⁷Sr, δ¹⁰B
- d = ¹⁴C pmC (procent modernt kol), δ¹³C promille PDB (avvikelse från standard, Peedee Belemnite)

Klass 4: Omfattande provtagning för fullständig kemisk karakterisering.

- Elektrisk konduktivitet, pH, Cl, HCO₃, SO₄, Br, F, uranin*, temperatur, DOC, katjoner** och SO₄ analyserat som svavel med ICP-AES, δ²H, ³H, δ¹⁸O
- HS⁻, NH₄
- Arkivering av surgjorda samt okonserverade frysprov

Tillval: e, f

- e = NO₃ o. NO₂ och/eller NO₃+NO₂, PO₄, F⁻, I⁻

Klass 5: Omfattande provtagning för fullständig kemisk karakterisering inklusive specialanalyser.

- Elektrisk konduktivitet, pH, Cl, HCO₃, SO₄, Br, F, uranin*, temperatur, DOC, katjoner** och SO₄ analyserat som svavel med ICP-AES.
- ²H, ³H, ¹⁸O
- I⁻
- HS⁻, NH₄, NO₃ o. NO₂ och/eller NO₃+NO₂, PO₄
- Arkivering av surgjorda samt okonserverade frysprov

Tillval: c, d, e, i, j, k, l, m, n, o, p

- c = Isotoperna δ³⁴S (i SO₄), δ³⁷Cl, δ⁸⁷Sr, δ¹⁰B
 - d = ¹⁴C pmC (procent modernt kol), δ¹³C promille PDB (avvikelse från standard, Peedee Belemnite)
 - f = Isotoperna ²²⁶Ra, ²²⁸Ra och ²²²Rn
 - g = U-, Th-isotoper
 - h = spårelement I (Lantanoider, U och Th enligt eget val med ICP-MS)
 - i = Löst gas, bakterier
 - j = Kolloider
 - k = Humus- och fulvosyror
 - l = pH- och Eh-mätningar on-line
-

*) Bestäms endast då Uranin använts som markör för spolvatten under borring.

**) Katjoner: Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Li, Sr samt även Si.

Dessutom kan tillval för ytvatten tillkomma i varje klass (NH₄-N, NO₃-N och NO₂-N och/eller NO₃-N+NO₂-N, PO₄-P, Ntot, Ptot, POC, PON, POP, klorofyll a och c, pheopigment, DIC, SiO₄-Si) samt spårelement II (Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn etc).