

Athugun á samkvæmni efnagreininga

Gestur Gíslason

Greinargerð GG-81/01

Athugun á samkvæmni efnagreininga

Í þessari greinargerð er skýrt frá athugun sem gerð var á samkvæmni þeirra efnagreiningaaðferða sem helst eru notaðar á efnarannsóknarstofu Orkustofnunar.

Efnagreiningum er þannig háttað, að uppleystar gastegundir (CO_2 og H_2S) í vatnsfasa og þétttri gufu (þéttivatni) eru efnagreindar fljótlega eftir að sýninu er safnað, helst samdægurs. Önnur efni eru greind á rannsóknarstofunni, og sá háttur hafður á, að um 20 sýni eru tekin fyrir í einu, og efnin mæld hvert af öðru uns allar rútínugreiningar hafa verið gerðar. Er þá tekinn fyrir næsti sýnahópur. Við greiningu hvers efnis eru öll sýnin mæld í tvítaki, nema þegar flúor (F) og heildarmagn uppleystra efna er ákvarðað. Þá eru í öllum sýnahópunum tvö viðmiðunarsýni, til þess að unnt sé að bera saman niðurstöður úr mismunandi sýnahópum. Viðmiðunarsýnin eru hitaveituvatn á Keldnaholti (VMS I) og vatn úr holu 4 á Seltjarnarnesi (VMS II).

Samkvæmni efnagreininga var reiknuð á tvo vegu. Í fyrsta lagi var frávik fyrir hvert tvítak reiknað og staðalfrávik fyrir öll tvítök in ákvörðuð samkvæmt líkingu (1)

$$\%S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{2t_i}{t_{i1} + t_{i2}} \right)^2 - \frac{N}{N} \left(\frac{\sum_{i=1}^N \frac{2t_i}{t_{i1} + t_{i2}}}{N} \right)^2}{N - 1}} \times 100 \quad (1)$$

%S er staðalfrávik í prósentum talið, t_i er hver einstök ákvörðun, t_{i1} og t_{i2} eru tvítök sama sýnis og N er fjöldi ákvarðana.

Þau sýni sem valin voru eru öll sýni úr sýnahópum 3, 5, og 7 frá árinu 1980. Mæling á öðrum efnum en uppleystum gastegundum í KJ-12 í Kröflu var þó sleppt þar sem þau sýni eru eingöngu þétt gufa, og styrkur órokgjarnra efna því svo lágur að hann er utan við mælisvið þeirra efnagreiningaraðferða sem notaðar eru. Af sömu ástæðu var sleppt sýnum af þétttri gufu frá Svartsengi. Niðurstöður eru sýndar í dálk 3 í töflu 1.

Á sama hátt voru reiknuð staðalfrávik fyrir tvítök af viðmiðunarsýnum sem mæld voru með sýnahópum 7806 - 8002. Niðurstöður eru sýndar í dálkum 4 og 5 í töflu 1.

Ef dálkar 3,4 og 5 eru bornir saman sést, að samkvæmni er svipuð milli úrtakshópana og einnig sést, að um 3/4 reiknaðra staðalfrávik er innan við 3%. Þau efni sem hafa hæst staðalfrávik eru Mg og H₂S mælt með dithizone-títrun. Þetta stafar af því, að í flestum tilvikum er styrkur þessara efna of lágur til þess að niðurstöður verði nákvæmar með þeim aðferðum sem notaðar eru. Styrkur Mg í viðmiðunarsýni af Keldnaholti (VMS I) er 0,01 ppm eða minna og reiknast þá staðalfrávik um 32% en í viðmiðunarsýni frá Seltjarnarnesi er styrkur Mg ívið hærri eða um 0,05 ppm og er þá komið vel inn á næmnisvið aðferðarinnar, enda reiknast staðalfrávik þá 1,48%.

Í öðru lagi var reiknað samkvæmni milli viðmiðunarsýna, en ekki tekin tvítökin heldur var staðalfrávik reiknað samkvæmt líkingu (2)

$$%S = \sqrt{\frac{\frac{\sum_{i=1}^N t_i^2 - (\sum_{i=1}^N t_i)^2}{N}}{N - 1}} \times 100$$

Þar sem t_i er meðaltal t_{i1} og t_{i2} úr líkingu (1) og N er fjöldi ákvarðana. Þessi reikniaðferð gefur samkvæmni milli sýnahópa en fyrri aðferðin sýnir frekar samkvæmni milli ákvarðana sem gerðar eru samtímis.

Niðurstöður eru sýndar í dálkum 6 og 7 í töflu 1. Enn sem fyrr er Mg með lélegasta samkvæmni þar sem styrkur þess er lágur. Hátt gildi á VMS II fyrir SiO₂ er ekki marktækt þar sem styrkur kísils var yfir opalmettunarmörk í sýninu og breyttist styrkur því með tíma, sem veldur háu staðalfrávik. Samkvæmni er nú lakari heldur en með fyrri aðferðinni og eru eingöngu 1/4 reiknaðra staðalfrávikanna innan við 3% og helmingur innan við 5%. Á þetta sérstaklega við um greiningar á Na og K og einnig Ca og Mg en allar þessar greiningar eru gerðar með atómísogi. Munurinn stafar líklegast af mismunandi

1981-02-17

GG-81/01

stillingum á loga og á reki í tækinu. Ef til vill má bæta samkvæmni með því að mæla staðla tíðar á milli sýna, en með því má minnka áhrif reks.

Helstu niðurstöður þessarar athugunar eru þær, að samkvæmni milli samtíma mælinga eru mjög viðunandi, ef styrkur efnis í sýninu er innan mælisviðs aðferðarinnar, en samkvæmni milli sýnahópa mætti bæta.

Gestur Gíslason

