

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Brugere af bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer mv.

Dato: 15. marts 2011 (erstatte første udgave af 19. november 2009)

Emne: **Tydeliggørelse af emner i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.**
Bekendtgørelsens bilag 1.1.5 Kontrol med laboratoriets analysekvalitet.
Intern kvalitetskontrol, kontrol af detektionsgrænse

Dette notat uddyber forståelsen af bestemmelse om detektionsgrænse i bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger (herefter benævnt "bekendtgørelsen"). Notatet anviser, hvorledes detektionsgrænsen kan dokumenteres, og giver information om den forventelige usikkerhed på målinger tæt på detektionsgrænsen. Detektionsgrænsen anvendes til beregning af kvantifikationsgrænsen, LQ.

Definition

Detektionsgrænsen defineres i bekendtgørelsen, bilag 1.0, som *Den laveste værdi af output-signal eller koncentration, ved hvilket det på et nærmere angivet konfidensniveau kan erklæres, at en prøve adskiller sig fra en blindprøve, der ikke indeholder den pågældende parameter. Detektionsgrænsen er den laveste koncentration, der kan bestemmes.*

Detektionsgrænsen er i denne bekendtgørelse defineret som 3 gange standardafvigelsen inden for en serie og beregnes som angivet nedenfor, jf. 1.1.1..

Beregning

Detektionsgrænsen (LD) beregnes som angivet i bekendtgørelsen, bilag 1.1.1:

$$LD = 3 \cdot s_w$$

hvor s_w er estimatet for spredningen inden for serien. s_w beregnes som angivet i bekendtgørelsen, bilag 1.1.1:

$$s_w^2 = (d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2) / 2n$$

hvor $d_1, d_2, \dots, d_{10}, \dots, d_n$ er differensen mellem de enkelte prøvepars resultater af i alt n kontrolprøvepar (i alt $2n$ enkeltmålinger).

Blindværdier kan anvendes som alternativ i visse tilfælde (se nærmere nedenfor). I så fald bestemmes detektionsgrænsen ud fra spredningen inden for serien for blindværdierne, $s_{w \text{ blind}}$ på følgende måde:

$$LD = 5 \cdot s_{w \text{ blind}}$$

Kontrolprøver

Detektionsgrænsen bestemmes som udgangspunkt ud fra s_w for kontrolprøver med lav koncentration. Lav koncentration betyder jf. bekendtgørelsen mellem 1 og 5 gange LQ. Som udgangspunkt er op til 5 gange den forventede detektionsgrænse, dvs. op til 2-3 gange den forventede kvantifikationsgrænse, ofte velegnet. Naturlige prøver foretrækkes, men i de til-

fælde hvor dette ikke kan lade sig gøre, benyttes i stedet en syntetisk prøve i tilsvarende matrix, f.eks. en naturlig prøve uden indhold hvor det aktuelle stof er tilsat til ovennævnte koncentrationsniveau. Det er ikke nødvendigt, at der anvendes samme kontrolprøve i alle analyserier.

Blindprøver kan anvendes i stedet for kontrolprøver, når det er fagligt forsvarligt, jf. bekendtgørelsen. Det kan anses for fagligt forsvarligt at anvende blindprøver, når der 1) ikke er mulighed for at anvende en relevant naturlig prøver og 2) når der f.eks. ved metodevalidering kan vises samme detektionsgrænse med blindprøver som med prøver, der indeholder (1-5) • LQ . Blindprøver kan være relevante, når f.eks. kontaminering er den afgørende faktor.

Frekvens for analyse og vurdering

Kontrolprøver til overvågning af detektionsgrænse og kvantifikationsgrænse bør analyseres i enhver prøveserie og i øvrigt behandles som angivet i bekendtgørelsen, bilag 1.1.5.

Det indebærer, at kontrolværdierne løbende bør indtastes i et kvalitetskontrolprogram (R-kort) og vurderes periodisk med frekvens som angivet i notat fra Referencelaboratoriet /1/.

Bestemmelserne i bilag 1.1.5 for multielementanalyser finder ligeledes anvendelse ved bestemmelse af detektionsgrænse og kvantifikationsgrænse.

Usikkerhed for data med koncentration tæt på detektionsgrænsen

For at kunne bedømme usikkerheden af data omkring den beregnede detektionsgrænse er det nødvendigt at kende størrelsen af den totale standardafvigelse, s_T , på dette niveau. Ved usikkerhed forstås her den relative ekspanderede analyseusikkerhed for en enkeltbestemmelse med en dækningsfaktor på 2. Det svarer til et 95% konfidensinterval omkring analyseresultatet. Hvis s_T og s_w er af næsten samme størrelse er analyseusikkerheden for koncentrationer tæt på detektionsgrænsen omkring 100 %. Stigende usikkerheder vil forekomme jo større forskel der er på s_T og s_w . I praksis varierer forholdet mellem s_T og s_w fra godt 1 til ca. 10. Det mest almindelige er, at s_T er mellem 2 og 3 gange større end s_w . Det betyder, at usikkerheden på detektionsgrænseniveau som oftest vil være mellem ca. 100 % og ca. 200 %. Tilsvarende vil usikkerheden på kvantifikationsgrænseniveau som oftest være mellem ca. 40% og ca. 100%.

Opmærksomheden henledes på, at analyseusikkerheden, som den beregnes her, gælder for prøver med tilsvarende homogenitet som kontrolprøverne. Det antages tillige, at målingerne som gennemsnit giver korrekte resultater, og at usikkerheden på bestemmelse af størrelsen af systematisk afvigelse er forsvindende. For heterogene prøver eller bestemmelser, der ligger skævt i forhold til det korrekte resultat, vil analyseusikkerheden være større end anført ovenfor.

Reference

- /1/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium. Tydeliggørelse af emner i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v. - Bekendtgørelsens bilag 1.1.5 Kontrol med laboratoriets analysekvalitet, Intern kvalitetskontrol, frekvens for periodisk vurdering. 2011.