

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 tidligere udgaver af 19. november 2009 og 23. november 2007)

Emne: **Tydeliggørelse af emner i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.**
 Bekendtgørelsens bilag 1.1.2 Den totale standardafvigelse og bilag 1.1.4 Kontrolprøver
Bestemmelse af standardafvigelse s_T og CV_T

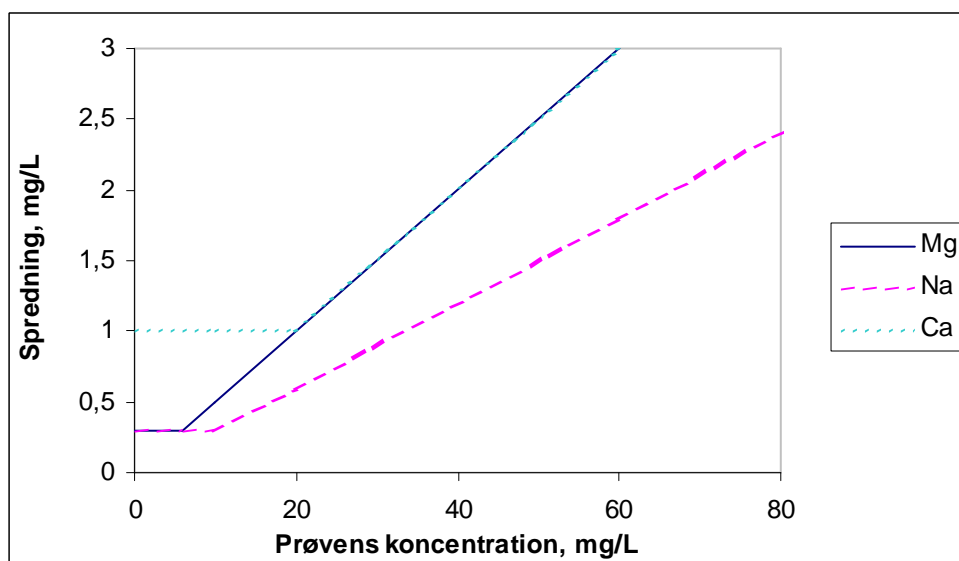
Dette notat uddyber forståelsen af kravet til bestemmelse af standardafvigelse og relation til kravene til maksimal standardafvigelse i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger (herefter benævnt "bekendtgørelsen").

Følgende to forhold behandles:

- Laboratoriet skal normalt være i stand til at overvåge begge de to aktionsværdier, $s_{T \max}$ og $CV_{T \max}$. Intern kvalitetskontrol bør derfor normalt omfatte mindst to kontrolprøver.
- I den enkelte kontrolprøve overvåges størrelsen af enten $s_{T \max}$ eller $CV_{T \max}$.

Model for standardafvigelse

Bekendtgørelse opererer med standardafvigelse på to niveauer: absolut standardafvigelse, $s_{T \max}$, og relativ standardafvigelse, $CV_{T \max}$. Disse modsvarer krav til ekspanderet måleusikkerhed som absolut værdi (U_{abs}) og relativ værdi (U_{rel}). Begge niveauer er nødvendige, fordi spredningen på analyser normalt er proportional med koncentrationen, så snart prøvens koncentration er i rimelig afstand fra metodens detektionsgrænse. Ved stadigt lavere koncentrationer nås et punkt, hvor spredningen ikke kan blive mindre, fordi den er bestemt af de fysiske forhold i laboratoriet, f.eks. støj på måleudstyret eller usikkerhed på volumetrisk udstyr. Det er illustreret i Figur 1.



Figur 1 Model for spredningens afhængighed af prøvens koncentration

Figur 1 viser den model, der ligger til grund for aktionsværdier for spredning i bekendtgørelsen, illustreret ved magnesium, natrium og calcium i drikkevand.

Natrium og magnesium har samme aktionsværdi for $s_{T \max}$ (0,3 mg/L), mens aktionsværdien for $CV_{T \max}$ er 3% for natrium og 5% for magnesium. Begge parametre har derfor en mindste spredning på 0,3 mg/L, og med højere koncentration bliver spredningen proportional med koncentrationen. Stigningen er stejlere for magnesium, fordi aktionsværdien for relativ spredning er en større værdi end for natrium.

Aktionsværdien for $s_{T \max}$ for calcium er godt 3 gange større end for natrium og magnesium, og grænsen for, hvor spredningen ikke kan blive mindre, nås derfor ved højere koncentration. Aktionsværdien for relativ spredning er det samme for magnesium og calcium, hvorfor de to kurver følger hinanden ved de højeste koncentrationer i figuren.

Figur 1 viser, at prøver med visse koncentrationer vil være egnede til at overvåge aktionsværdier for $s_{T \max}$, mens andre vil være egnede til at overvåge aktionsværdier for $CV_{T \max}$. Hvilke koncentrationer, der er egnede til hvad, afhænger af de aktuelle værdier for s_T og CV_T .

Hvilke koncentrationer skal overvåges?

Bekendtgørelsen har følgende krav til koncentration af kontrolprøver (bilag 1.1.4):

Kontrolprøverne skal vælges på rimelige koncentrationsniveauer i forhold til de miljøprøver, der analyseres, og omfatte lave koncentrationer (området fra ca. 1 til ca. 5 • LQ) samt koncentrationer omkring de niveauer, laboratoriet ofte måler i miljøprøver. Et laboratorium skal dog alene dokumentere opfyldelse af krav til ekspanderet måleusikkerhed og den totale standardafvigelse inden for det koncentrationsniveau, hvor laboratoriet leverer målinger.

Ethvert laboratorium skal som udgangspunkt kende sin analysekvalitet for alle analyseparametre i hele det måleområde, laboratoriet angiver for den pågældende målemetode, jf. bekendtgørelsens bilag 1.1. Det opnås typisk i forbindelse med laboratoriets validering af analysemetoden.

Derefter fører laboratoriet kontrol med, at den oprindeligt opnåede analysekvalitet fortsat er gældende. Hertil benyttes bl.a. intern kvalitetskontrol.

Planlægning af intern kvalitetskontrol bør tage udgangspunkt i dels den opnåede information fra metodevalidering og dels information om koncentrationsområdet for de prøver, der modtages til analyse.

Lave koncentrationer

I bekendtgørelsen opfattes lave koncentrationer som koncentrationer fra kvantifikationsgrænsen til fem gange højere end kvantifikationsgrænsen (området fra ca. 1 til ca. 5 • LQ).

Kontrolresultater i dette koncentrationsområde kan anvendes til kontrol af kvantifikationsgrænsen og opfølgning i forhold til den totale standardafvigelse som absolut værdi (s_T). En ændring i s_T kan betyde ændring i ekspanderet måleusikkerhed som absolut værdi, U_{abs} .

Hvis laboratoriet modtager prøver til analyse i dette koncentrationsområde, bør laboratoriet medtage kontrolprøve i dette koncentrationsområde. Kontrollen kan eventuelt tillige omfatte blindprøve, hvor en sådan indgår i analysen.

Koncentration større end ca. 5 gange kvantifikationsgrænsen

Koncentrationer større end 5 gange kvantifikationsgrænsen omfatter alle koncentrationer fra ca. fem gange kvantifikationsgrænsen til den øvre ende af laboratoriets måleområde. I det efterfølgende omtales disse koncentrationer som "høj koncentration".

Kontrolresultater ved høj koncentration kan anvendes til opfølgning i forhold til den totale standardafvigelse som relativ værdi (CV_T). En ændring i CV_T kan betyde ændring i ekspanderet måleusikkerhed som relativ værdi, U_{rel} .

For de fleste analyser vil det være relevant at medtage en kontrolprøve ved høj koncentration. Dog kan kontrolprøve ved høj koncentration undlades, hvis den øvre ende af laboratoriets måleområde er omkring 5 gange kvantifikationsgrænsen. Ligeledes kan en kontrolprøve ved høj koncentration i hver analyseserie undlades, hvis laboratoriet stort set aldrig modtager prøver til analyse i dette koncentrationsområde.

Koncentrationsområdet fra fem gange kvantifikationsgrænsen til øvre ende af måleområdet kan være meget bredt. Ved valg af koncentration(er) for kontrolprøve(r) bør laboratoriet tage hensyn til:

- almindeligt forekommende koncentrationer i de prøver, laboratoriet modtager til analyse
- grad af ensartethed i analysekvalitet i koncentrationsområdet vurderet ud fra f.eks. data fra metodevalidering
- kritiske værdier i forhold til modtagere af analyseresultaters anvendelse af resultater

Kontrolprøve(r) ved høj koncentration bør som udgangspunkt ligge på et koncentrationsniveau, der er sammenligneligt med almindeligt forekommende koncentrationer i prøver modtaget til analyse. Samtidig er det vigtigt, at kontrolprøver er planlagt med henblik på langtidsstabilitet i kontrollen, dvs. anvendelse af de samme kontrolprøver i så lang tid, som forholdene tillader. Det er derfor sjældent hensigtsmæssigt at planlægge kvalitetskontrollen ud fra et specifikt opgavegrundlag.

Hvis prøver modtaget til analyse spænder over et stort koncentrationsområde og/eller metodevalidering tyder på variation i analysekvalitet med koncentrationen, bør laboratoriet overveje at anvende kontrolprøver på to koncentrationsniveauer.

Kritiske værdier er som begreb forklaret i notat fra Referencelaboratoriet /1/. Det kan f.eks. være et krav til drikkevandskvalitet, et jordkvalitetskriterium eller et miljøkvalitetskrav. Ved planlægning af kvalitetskontrollen bør laboratoriet tage eventuelle kritiske værdier for pågældende analyseparameter i betragtning, idet en sikkerhed for analysekvalitet er særlig vigtig tæt på kritiske værdier. Det er dog ikke altid, at det er hensigtsmæssigt at anvende kontrolprøver med koncentration tæt på kritiske værdier, f.eks. hvis en kritisk værdi er så høj, at den sjældent forekommer i miljøprøver.

Hvordan overvåges aktionsværdier for spredning?

Bekendtgørelsen har to aktionsværdier for spredning (bilag 1.1.2, Den totale standardafvigelse): $s_{T \max}$, total standardafvigelse, og $CV_{T \max}$, relativ total standardafvigelse.

$CV_{T \max}$ anføres i bekendtgørelsen som en procentdel, nedenfor kaldt a %, af prøvens koncentration.

Det betyder, at i den enkelte kontrolprøve overvåges den estimerede s_T mod den højeste af de to værdier, $s_{T \max}$ eller a % af kontrolprøvens koncentration. Som det ses i Figur 1 vil $s_{T \max}$ være den højeste værdi ved lave koncentrationer, og a % vil give den højeste værdi ved højere koncentrationer.

Som det fremgår af det foregående afsnit, skal laboratoriet som hovedregel medtage både kontrolprøver, der er egnede til at overvåge aktionsværdi for $s_{T \max}$, og kontrolprøver, der er egnede til at overvåge aktionsværdi for $CV_{T \max}$.

Referencer

- /1/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium. Tydeliggørelse af emner i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v. - Bekendtgørelsens bilag 1.1 Laboratoriets analysekvalitet, kritiske værdier for miljømålinger. 2011.