

# By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljøanalyser

## NOTAT

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

Dato: 19. november 2009 (erstatte første udgave af 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

**Bestemmelse af standardafvigelse  $s_T$  og  $CV_T$**

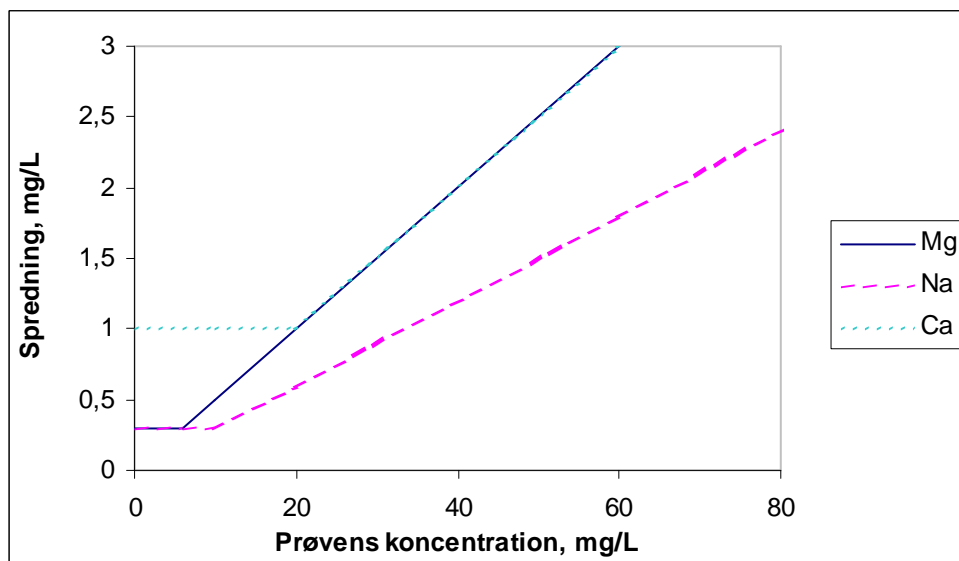
Dette notat uddyber forståelsen af kravet til bestemmelse af standardafvigelse og relation til kravene til maksimal standardafvigelse i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger.

Følgende to forhold behandles:

- Laboratoriet skal normalt være i stand til at dokumentere overholdelse af både krav til  $s_{T \max}$  og til  $CV_{T \max}$ . Intern kvalitetskontrol skal derfor normalt omfatte mindst to kontrolprøver.
- I den enkelte kontrolprøve kontrolleres overholdelse af krav i bekendtgørelse nr. 1353 mod enten  $s_{T \max}$  eller  $CV_{T \max}$ .

### Model for standardafvigelse

Bekendtgørelse nr. 1353 har to krav til standardafvigelse: absolut standardafvigelse,  $s_{T \max}$ , og relativ standardafvigelse,  $CV_{T \max}$ . Begge krav er nødvendige, fordi spredningen på analyser normalt er proportional 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 kravene til spredning i bekendtgørelse nr. 1353, illustreret ved magnesium, natrium og calcium i drikkevand.

Natrium og magnesium har samme krav til  $s_{T \max}$  (0,3 mg/L), mens kravet til  $CV_{T \max}$  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 kravet til relativ spredning er en større værdi end for natrium.

Kravet til  $s_{T \max}$  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. Kravet til 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 eftervise overholdelse af krav til  $s_{T \max}$ , mens andre vil være egnede til eftervisning af krav til  $CV_{T \max}$ . Hvilke koncentrationer, der er egnede til hvad, afhænger af de aktuelle værdier for  $s_T$  og  $CV_T$ .

### **Hvilke koncentrationer skal kontrolleres?**

Bekendtgørelse nr. 1353 har følgende krav til koncentration af kontrolprøver (bilag 1.1.2):

*Kontrolprøverne skal vælges på rimelige koncentrationsniveauer i forhold til de miljøprøver, der analyseres, og omfatte lave koncentrationer (området fra ca. 3 til ca.  $15 \cdot s_{T \max}$ ) samt koncentrationer omkring de niveauer, laboratoriet ofte måler i miljøprøver.  $s_T$  kræves kun dokumenteret løbende, såfremt laboratoriet i miljøprøver analyserer lave koncentrationer.*

Det betyder, at laboratoriet normalt skal medtage en prøve, der kan dokumentere overholdelse af krav til  $s_{T \max}$ , og mindst en prøve, der er egnet til at dokumentere overholdelse af krav til  $CV_{T \max}$ . Det er laboratoriets ansvar på baggrund måleområdet for metoden at beslutte, om mere end én kontrolprøve er nødvendig til dokumentation af overholdelse af krav til  $CV_{T \max}$  i hele måleområdet. Den interne kvalitetskontrol skal således normalt omfatte mindst to kontrolprøver.

Lav koncentration er i bekendtgørelsen defineret som området fra ca. 3 til ca. 15 gange  $s_{T \max}$ . Resultaterne fra en stabil kontrolprøve i dette koncentrationsområde kan anvendes til estimering af  $s_T$ . Såfremt kontrolprøvens koncentration er kendt, kan korrektheden tillige estimeres.

Koncentration omkring de niveauer, laboratoriet ofte måler i miljøprøver, er ikke nærmere defineret i bekendtgørelsen. Kontrolprøvens koncentration bør dog ikke være væsentligt højere end flertallet af miljøprøver. 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 måleområdet er meget bredt kan det være nødvendigt at medtage mere end én kontrolprøve med koncentration over ca.  $15 \cdot s_{T \max}$ . Det er laboratoriets opgave at planlægge kontrollen og at kunne argumentere for relevansen af de foretagne valg. Resultaterne fra stabile kontrolprøver i dette koncentrationsområde kan anvendes til estimering af  $CV_T$ . Såfremt kontrolprøvens koncentration er kendt, kan korrektheden tillige estimeres.

Såfremt laboratoriet ikke analyserer prøver med lav koncentration kræves ikke løbende dokumentation for overholdelse af krav til  $s_{T \max}$ . I så fald er det derfor ikke nødvendigt at inkludere en stabil kontrolprøve med lav koncentration i kvalitetskontrollen. Laboratoriet skal dog kende sin spredning i hele måleområdet, f.eks. fra validering.

Visse parametre, f.eks. nitrit eller organiske mikroforureninger i drikkevand, måles i de fleste prøver til under detektionsgrænsen. For disse parametre er dokumentation af overholdelse af krav til  $s_{T \max}$  særdeles vigtig. Normalt skal laboratoriet tillige kontrollere overholdelse af krav til  $CV_{T \max}$  med mindre laboratoriets måleområde er så snævert, at det ikke omfatter koncentrationer, hvor spredningen er proportional med koncentrationen, jvf. Figur 1.

### **Hvordan kontrolleres overholdelse af krav til spredning?**

Bekendtgørelse nr. 1353 kræver om spredning (bilag 1.1.3, Kvalitetsklasser):

#### *Intern kvalitetskontrol*

*Den totale standardafvigelse udgør maksimalt a % ( $CV_{T_{max}}$ ) af kontrolværdien eller den angivne værdi for  $s_{T_{max}}$  i bilag 1. Laboratoriets estimerede spredning,  $s_T$ , kontrolleres mod den største af de to kravværdier.*

"a" har værdien 3% i kvalitetsklasse 1, 5% i kvalitetsklasse 2 og 7% i kvalitetsklasse 3.

Det betyder, at i den enkelte kontrolprøve kontrolleres 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 kontrollere overholdelse af krav til  $s_{T_{max}}$  og kontrolprøver, der er egnede til at kontrollere overholdelse af krav til  $CV_{T_{max}}$ .