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

Emne: **Tydeliggørelse af emner i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.**
Bekendtgørelsens bilag 1.1.3 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. Notatet er vejledende i tilfælde, hvor detektionsgrænsen ønskes dokumenteret.

Definition

Detektionsgrænsen defineres i bekendtgørelsen, bilag 1.0, som
Den laveste koncentration, der kan bestemmes. Detektionsgrænsen er her defineret som standardafvigelsen inden for serien, s_w, ganget med 3.

Beregning

Detektionsgrænsen (DL) beregnes som angivet i bekendtgørelsen, bilag 1.0:

$DL = 3 \cdot s_w$

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

$$s_w^2 = (d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + ..d_{10}^2 .... + d_n^2) / 2n$$

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

Kontrolprøver

Detektionsgrænsen bestemmes ud fra s_w for kontrolprøver med lav koncentration. Lav koncentration betyder jf. bekendtgørelsen mellem 3 og 15 gange $s_{T\ max}$. Som udgangspunkt er op til 5 gange den forventede detektionsgrænse ofte egnet. Naturlige prøver foretrækkes, men i de tilfælde hvor dette ikke kan lade sig gøre, benyttes i stedet en syntetisk prøve i tilsvarende matrice, 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 analyseserier.

Blindprøver kan anvendes i stedet for kontrolprøver, når der opnås samme standardafvigelse med blindprøver som med prøver, der indeholder (3-15) x s_{Tmax} jf. bekendtgørelsen. Blindprøver kan anvendes, når f.eks. kontaminering er den afgørende faktor.

Frekvens for analyse og vurdering

Kontrolprøver til overvågning af detektionsgrænse bør analyseres i enhver prøveserie og i øvrigt behandles som angivet i bekendtgørelsen, bilag 1.1.3.

Det indebærer, at kontrolværdierne løbende bør indtastes i et kvalitetskontrolprogram (R-kort) og vurderes periodisk med frekvens som angivet i bilag 1.1.3.

Bestemmelserne i bilag 1.1.3 for multielementanalyser finder ligeledes anvendelse ved bestemmelse af detektionsgrænse.

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 5 gange større end s_w. Det betyder, at usikkerheden på detektionsgrænseniveau som oftest vil være mellem ca. 100 % og ca. 400 %.

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. For heterogene prøver eller bestemmelser, der ligger skævt i forhold til det korrekte resultat, vil analyseusikkerheden være større end anført ovenfor.