

# Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger

## NOTAT

Til: Brugere af Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger

Dato: 21. maj 2013

Emne: **Tydeliggørelse af emner i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger**  
Bekendtgørelsens bilag 1.1.4 Den ekspanderede måleusikkerhed  
***Signifikante bidrag til måleusikkerhed fra standardstoffer (fx ikke-analyserene standardstoffer eller manglende egnede standardstoffer) til kalibrering***

---

Dette notat uddyber forståelsen af kravet i bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger til, at alle signifikante bidrag til usikkerhed skal være dækket af laboratoriets ekspanderede måleusikkerhed. Notatet omhandler specielt de få tilfælde, hvor det ikke er muligt at skaffe standardstoffer af analysens kvalitet til kalibrering, eller hvor standardstoffer slet ikke kan fremskaffes.

Det skal understreges, at i begge tilfælde er målingen ikke sporbar, og den pågældende parameter kan derfor ikke akkrediteres. Den manglende sporbarhed medfører, at sammenlignelighed mellem målinger foretaget på forskellige laboratorier eller på ét laboratorium til forskellige tidspunkter kan være dårlig. Analyse af parametre, hvor der ikke findes egnede standardstoffer eller hvor standardstoffer er af ikke-analysens kvalitet, frarådes.

### **Ikke-analyserene standardstoffer**

Anvendes et ikke-analyserent standardstof til kalibrering medfører det en skævhed (bias) i målingerne, hvilket normalt vil sige, at måleresultatet bliver højere end den korrekte koncentration.

Leverandørens specifikation af renhed kan normalt ikke anvendes til korrektion af en kalibreringskurve, fordi specifikationen lyder, at stoffet er mindst xx% rent, f.eks. mindst 90% rent. Stoffet kan dermed være renere end specifikationen.

Bestemmelse af renheden for den specifikke batch, der anvendes til kalibrering på laboratoriet, ved en teknik, der er uafhængig af den analysemetode, hvortil standardstoffet skal anvendes, er en mulighed. Kalibreringsopløsningens indhold kan derved korrigeres for stoffets renhed, og usikkerhedsbudgettet kan tillægges usikkerhedsbidrag fra bestemmelse af standardstoffets renhed. Det er imidlertid sjældent muligt pga. mangel på konstanter, f.eks. UV-absorptionskoefficient, eller absolutte måleteknikker for stofferne.

Når det ikke er muligt at korrigerer kalibreringskurven for standardstoffets manglende renhed, er det nødvendigt at inddrage usikkerhedsbidraget fra den manglende renhed af standardstoffet i den samlede måleusikkerhed for metoden.

Manglende renhed af standardstoffet giver som nævnt anledning til bias. Information om bias fås oftest fra analyse af (certificerede) referencematerialer eller deltagelse i præstationsprøvninger. De parametre, som giver vanskelighed med fremskaffelse af analyserene standardstoffer, vil oftest også være parametre, for hvilke der ikke findes referencematerialer eller præstationsprøvninger. Der er desuden behov for måling på adskillige referencematerialer og deltagelse i adskillige præstationsprøvninger før bestemmelse af bias er pålidelig, hvilket er særlig vigtigt i et tilfælde som det her omtalte, hvor bias potentielt er stor.

Laboratoriet kan tage højde for bias fra kalibreringsstandard af manglende renhed ved at inddrage leverandørens specifikation af stoffets renhed på lige linje med andre biasbidrag til måleusikkerheden (i nedenstående eksempler beregnes kun for biasbidrag forårsaget af usikkerhed på standardstoffets renhed, øvrige biasbidrag antages inddraget i måleusikkerheden forud for beregningerne i eksemplerne).

#### Eksempel 1:

Laboratoriets måleusikkerhed (ikke ekspanderet) i procent for parameteren er  $u_{ikke-korr}$ . Det forudsættes, at  $u_{ikke-korr}$  omfatter alle andre bidrag end standardstoffets renhed. I dette regneeksempel sættes  $u_{ikke-korr}$  til 15 %.

Leverandøren specificerer det standardstof, der anvendes til kalibrering, til min. 90% rent.

Det betyder, at stoffet kan afvige op til 10 % fra den tilstræbte renhed på 100 %.

Usikkerheden på bestemmelsen af leverandørens specificerede renhed kendes ikke, men det kan rimeligvis antages, at den er inkluderet i specifikationen. Der tages derfor ikke hensyn til denne ved beregning af den samlede måleusikkerhed under hensyntagen til manglende renhed hos standardstoffet.

Den simpleste beregning, som beskrevet i Nordtest rapport nr. 537 /1/, inddrages biasbidraget selv samt usikkerheden på bestemmelse af biasbidraget i måleusikkerheden. Som nævnt antager vi, at leverandørens specifikation inkluderer både specifikation af renheden (bias) og usikkerheden på specifikationen.

Måleusikkerheden i procent,  $u$ , under hensyntagen til bidrag fra manglende renhed af standardstoffet, bliver derfor

$$u = \sqrt{u_{ikke-korr}^2 + u_{bias}^2} = \sqrt{15^2 + 10^2} = 18 \%$$

Den ekspanderede måleusikkerhed bliver derved  $2 \cdot 18 = 36 \%$

#### Eksempel 2

Forudsætninger som i eksempel 1, men det besluttes i stedet for den simpleste model at tage hensyn til, at bias ikke er en standardafvigelse. Hvordan dette gøres er beskrevet i Eurachems rapport QUAM /2/ og opsummeret i Referencelaboratoriets notat om måleusikkerhed.

Bias baseret på specifikation er et interval, og vi kan ikke vide om der er værdier i intervallet, der er mere sandsynlige end andre. Intervallet tilnærmes derfor med en rektangulær fordeling og usikkerhedsbidraget fra bias bliver:

$$u_{bias} = \frac{10}{\sqrt{3}} = 5,8 \%$$

Måleusikkerheden i procent,  $u$ , under hensyntagen til bidrag fra manglende renhed af standardstoffet, bliver derfor

$$u = \sqrt{15^2 + 5,8^2} = 16 \%$$

Den ekspanderede måleusikkerhed bliver derved  $2 \cdot 16 = 32 \%$

I de to eksempler ovenfor er måleusikkerheden uden hensyntagen til bidrag fra manglende renhed af standardstof forholdsvis stor, hvilket antages at være realistisk for de parametre, hvor problemet med ikke-analyserene standardstoffer kan opstå. Bidraget fra manglende renhed af den størrelsesorden, som anvendt i eksemplet, er derfor forholdsvis begrænset, men dog målelig.

## Manglende standardstoffer

I sjældne tilfælde kan det forekomme, at der er kundeønske om analyse for stoffer, hvor det ikke er muligt at fremskaffe standardstoffer, ej heller af teknisk kvalitet. Problemet vil typisk forekomme for organiske miljøfremmede stoffer og derfor være relevant i forhold til kromatografiske analyser.

Analysen vil i så tilfælde foregå ved kalibrering i forhold til et lignende stof, men der vil være usikkerhed forbundet med om responsfaktor (respons pr. vægtenhed af stoffet) for det ønskede stof, er den samme som for det lignende stof, der anvendes ved kalibrering. Desuden vil identiteten være forbundet med usikkerhed, fordi det ikke er muligt at anvende de sædvanlige teknikker (retentionstid, karakteristiske ioner samt forholdet mellem disse ioner) til at sikre at den top, der måles på, stammer fra det ønskede stof og kun dette.

Måleusikkerheden for en sådan parameter må tage højde for disse usikkerhedsbidrag. Usikkerhedsbidragene lader sig ikke kvantificere, og laboratoriet må i stedet foretage et skøn over størrelsesordenen.

Ved sådanne analyser skal det fremgå af analyserapporten, hvilket stof den pågældende parameter er beregnet som, f.eks. "2-methylpyren (beregnet som 1-methylpyren)".

## Samarbejde med kunder

Hvis kunder efterspørger analyser, hvor analyserene standardstoffer til kalibrering ikke kan fremskaffes, eller hvor standardstoffer ikke kan købes, må laboratoriet informere kunden om den øgede usikkerhed, og om at målingerne mangler sporbarhed. Informationen må gives på en måde, så kunden har mulighed for at overveje relevansen af målingerne.

### Revisionshistorie

Dato	Version	Revideret af	Årsag til ændring
2013.05.21	1	UOL	-