

# Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger

## NOTAT

Til: Brugere af bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger

Dato: 22. september 2013 (erstatte tidligere udgave af 9. august 2012)

Emne: **Tydeliggørelse af emner i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger**  
Bekendtgørelsens bilag 1.1.6 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  $d_1, d_2, \dots, d_n$  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. bekendtgørelsens pkt. 1.1.5 op til 5 gange detektionsgrænsen. 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 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 prøve og 2) når der f.eks. ved metodevalidering kan vises samme detektionsgrænse med blindprøver som med prøver, der indeholder op til 5 gange LD. 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 1.1.6.

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 1.1.6 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 - Bekendtgørelsens bilag 1.1.6 Kontrol med laboratoriets analysekvalitet, Intern kvalitetskontrol, frekvens for periodisk vurdering. 2011.

### **Revisionshistorie**

Dato	Version	Revideret af	Årsag til ændring
2013.09.22	2c	UOL	Definition af "lave koncentrationer" opdateret, jf. bekendtgørelsens pkt. 1.1.5
2012.08.09	2b	UOL	Henvisninger til bilag i bkg. opdateret
2011.03.15	2	UOL	Opdatering ved revision af bkg.
2009.11.19	1	UOL	-