

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Brugere af Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger

Dato: 17. marts 2015 (erstatte tidligere udgave af 28. november 2013)

Emne: **Tydeliggørelse af emner i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger**
Bekendtgørelsens bilag 1.1.6 Kontrol med laboratoriets analysekvalitet
Ekspanderet måleusikkerhed for ustabile parametre

Dette notat uddyber forståelsen af kravet til dokumentation af ekspanderet måleusikkerhed i bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger for ustabile parametre.

For visse ustabile parametre er det ikke praktisk muligt at føre kontrol med den del af analysekvaliteten, der dokumenterer spredningen mellem analyseserier.

Laboratoriets måleusikkerhed skal indeholde alle signifikante kilder til usikkerhed, og spredningen mellem analyseserier er i langt de fleste tilfælde en af de dominerende kilder til måleusikkerhed. Bestemmelse og dokumentation af laboratoriets måleusikkerhed kan derfor indebære andre udfordringer end for mere stabile parametre.

Muligheder for bestemmelse af laboratoriets totale standardafvigelse er:

1. kvalitetskontrol ved anvendelse af stabil stamopløsning, som fortyndes til relevant koncentration i forbindelse med hver analyseserie
2. kvalitetskontrol, der giver information af laboratoriets standardafvigelse inden for serien, suppleret med skøn over bidraget fra spredning mellem serier.

1. Kvalitetskontrol med stabil stamopløsning

For parametre, hvor der er muligt at fremstille en stamopløsning, der er stabil over længere tid, kan stamopløsningen anvendes ved fortynding til relevant koncentration i forbindelse med hver analyseserie.

Kontrolprøven vil i de fleste tilfælde være syntetisk, hvorfor det som altid må overvejes, om den standardafvigelse, der bestemmes ved kvalitetskontrollen, også er repræsentativ for naturlige prøver. Kvalitetskontrollen svarer i dette tilfælde til fremgangsmåden for stabile parametre.

Eksempler på, hvor denne fremgangsmåde kan anvendes, er bestemmelse af BOD efter metodedatablad M017 (bestemmelse med tilsætning af pødevand) eller bestemmelse af chlorerede opløsningsmidler.

2. Kvalitetskontrol, der giver information om spredning inden for serien

Hvor det ikke er muligt at fremstille en kontrolprøve, der er tilstrækkeligt stabil til at kunne anvendes i flere analyseserier, kan spredning mellem serier ikke beregnes ud fra målinger.

I dette tilfælde kan spredning inden for serien bestemmes, typisk ved dobbeltbestemmelse på en naturlig prøve, dvs. en af de prøver, der er indleveret til laboratoriet til analyse. Afhængig af måleområdet for den aktuelle parameter kan det være relevant at føre kontrol ved både lav og høj koncentration.

Ved lav koncentration forstås her et koncentrationsområde, hvor spredningen må forventes at være tilnærmelsesvis uafhængig af den målte koncentration. Ved høj koncentration, forstås et koncentrationsområde, hvor spredningen forventes at være proportional med den målte koncentration, dvs. den relative spredning forventes at være konstant.

Kontrollen følges i et R-kort (variationsbredde) ved lav koncentration og et r-kort (relativ variationsbredde) ved høj koncentration. Når der er et tilstrækkeligt datamateriale kan s_w hhv. CV_w beregnes ud fra disse kontrolkort, som beskrevet i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger.

Spredningen inden for serien kan således dokumenteres. Denne dokumentation må suppleres med et skøn over bidraget fra spredning mellem serier. Dette skøn skal, så vidt det er muligt, underbygges. Under alle omstændigheder må det dokumenteres, hvorledes skønnet over spredning mellem serier er fremkommet.

Kilder til eksempler, der kan underbygge et skøn over bidraget fra spredning mellem serier

- Typisk: information om generel analysekvalitet fra præstationsprøvnings eller fra den dokumentation for metodens kvalitet, der normalt er en del af standardiserede metoder.
- I nogle tilfælde er det muligt at dokumentere spredning mellem serier ved høj koncentration, men ikke ved lav. Her kan information fra høj koncentration hjælpe til at underbygge et skøn over bidraget fra spredning mellem serier ved lav koncentration.

Der er Referencelaboratoriets erfaring på basis af data fra mange præstationsprøvnings, at forholdet mellem s_T og s_w aldrig er større end 10 og i langt de fleste tilfælde mellem 2 og 5.

Eksempel:

I DS 2205, Vandundersøgelse, Opløst oxygen, Titrimetrisk metode (1990, udgået) står i afsnit 10, Præcision, at der ved en interkalibrering (44 deltagende laboratorier, 3 prøver) er opnået variationskoefficienter inden for et laboratorium mellem 1,1% og 2,4% og variationskoefficienter mellem laboratorierne mellem 3,8% og 7,8%. Det antages, at 1,1% og 3,8% er sammenhørende værdier, og at 2,4% og 7,8% ligeledes er sammenhørende.

Variationskoefficienten inden for et laboratorium svarer til den gennemsnitlige relative spredning inden for serien, CV_w , på de deltagende laboratorier, og variationskoefficienten mellem laboratorier kan med rimelighed antages at være mindst lige så stor som den relative spredning mellem serier, CV_b , på et laboratorium.

Forholdet mellem CV_b og CV_w ud fra disse data er derfor mellem 3,3 og 3,5. Man vil oftest vælge at være på den sikre side, hvorfor forholdet f.eks. kan afrundes til 4.

Den totale relative standardafvigelse, CV_T , kan beregnes som beskrevet i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger:

$$CV_T = \sqrt{CV_w^2 + (4 \cdot CV_w)^2} = 4,1 \cdot CV_w \sim 4 \cdot CV_w$$

Det vil være rimeligt at antage, at det samme forhold gør sig gældende for spredningerne, s_w og s_b .

Denne sammenhæng og kendskab til s_w og/eller CV_w kan anvendes som basis for estimering af måleusikkerhed og ekspanderet måleusikkerhed, U_{abs} og/eller U_{rel} , på samme måde som for alle øvrige parametre.

Revisionshistorie

Dato	Version	Revideret af	Årsag til ændring
2015.03.17	2	SJN	Aktionsværdier udgår af bkg., og notatet er tilrettet herefter.

2013.11.28	1	UOL / MBF	-
------------	---	-----------	---