

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 5

dato den 12/4-2010

Model for beregning af krav til analysekvalitet for parametre som pt. ikke er indeholdt i bkg. nr. 1353

1. Formål

Formålet er at beskrive den model, der skal anvendes til beregning af krav til analysekvalitet for parametre, som pt. ikke er indeholdt i bkg. nr. 1353. Da tilgængeligheden/typer af kvalitetsdata vil variere for de enkelte analysemetoder, er der angivet flere mulige metoder eller indfaldsvinkler til fastsættelse/estimering af krav i den reviderede bekendtgørelse.

2. Betegnelser

LD	Detektionsgrænse
LQ	Kvantifikationsgrænse
U_{LC}	Den ekspanderede måleusikkerhed (absolut krav) på lavt koncentrationsniveau
U_{HC}	Den ekspanderede måleusikkerhed (relativt krav) på højt koncentrationsniveau
S_w	Spredningen indenfor serien af kontrolprøvepar
s_T	Den totale absolutte standard afvigelse
$\%CV_T$	Den totale relative standard afvigelse
$\%B_{HC}$	Bias baseret på genfinding på højt niveau
$\%u_{ref}$	Usikkerheden på bestemmelse af kontrolmateriales værdi (relativ værdi)
u_{ref}	Usikkerheden på bestemmelse af kontrolmateriales værdi (absolut værdi)
B_{LC}	Bias på lavt niveau (absolut værdi)
C_{LC}	Koncentration på lavt niveau, som anvendes ved beregning efter model
m_{ref}	Den nominelle værdi på referencematerialet

3. Den totale standardafvigelse

Den totale standardafvigelse (s_T og $\%CV_T$) fastlægges på basis af tilgængelige kvalitetsdata. Kravene til s_T vil blive sammenholdt med detektionsgrænsekravene i det kommende overvågningsprogram, idet det antages, at

$$DL \sim s_T$$

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 5

dato den 12/4-2010

4. Kvantifikationsgrænse

Kravet til kvantifikationsgrænse (LQ) fastsættes efter nedenstående princip og vil derved give uændret krav til kvalitet i forhold til den nuværende bekendtgørelse.

Kvantifikationsgrænsen: Defineres som 3 gange detektionsgrænsen, hvilket er en almindelig anerkendt fremgangsmåde.

$$LQ = 3 \times LD$$

Det nationale program for overvågning af vandmiljøet indeholder krav til detektionsgrænse, og denne detektionsgrænse anvendes som udgangspunkt for fastlæggelse af krav til kvantifikationsgrænsen iht. ovenstående formel. Hvor der ikke findes krav til detektionsgrænse, søges data for standardafvigelse inden for en serie, og detektionsgrænsen beregnes efter nedenstående formel.

LD estimeres ud fra spredningen inden for serien, s_w .

$$LD = 3 \times s_w$$

Såfremt estimerer for s_w kan skaffes fra flere kilder, pooles disse til et samlet estimat inden beregning af LD. Dette gøres så vidt muligt efter de almene principper, dvs. vægtet i forhold til antallet af frihedsgrader for det enkelte estimat. Hvis dette ikke er muligt, beskrives de antagelser, der ligger til grund for det samlede estimat i hvert enkelt tilfælde.

s_w kan fremkomme direkte fra data fra intern kvalitetskontrol, f.eks. kvalitetsdata fra det nationale program for overvågning af vandmiljøet, eller som standardafvigelse for repeterbarhed (ofte benævnt s_r), f.eks. fra internationale standarder eller præstationsprøvninger.

Er s_w ikke kendt for en given parameter, kan den totale standardafvigelse (s_T) anvendes til at fastlægge LD (se ovenfor).

For enkelte parametre, eksempelvis pH, vil der ikke blive angivet et krav til kvantifikationsgrænse, da dette ikke giver mening

5. Den ekspanderede måleusikkerhed

I forbindelse med fastsættelse af krav i bekendtgørelsen vil den ekspanderede usikkerhed for nye parametre blive estimeret på følgende måde:

- den totale standardafvigelse fastlagt som beskrevet i afsnit 3 ovenfor. Der anvendes s_T på lavt koncentrationsniveau og $\%CV_T$ på højt koncentrationsniveau

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 5

dato den 12/4-2010

- afvigelse på korrekt værdi (bias) på kontrolprøver, dvs. den systematiske fejl. Absolut afvigelse fra nominel værdi på lavt koncentrationsniveau B_{LC} og ud fra % genfinding på højt koncentrationsniveau ($\%B_{HC}$).
- usikkerhed på bestemmelse af referencematerialets værdi, som almindeligvis vil kunne opnås for referencematerialer på markedet ($\%u_{ref}$ eller u_{ref}).

For estimering af koncentrationsniveauer og beregning af ekspanderet usikkerhed i forbindelse med fastsættelse af krav henvises der til notat 4.

6. Beregningsmetoder og vurdering af data til fastlæggelse af krav

Nedenstående mulige beregningsmetoder kan indgå i fastlæggelsen af krav. Hvilke der anvendes vil afhænge af, hvilke kvalitetsdata der er tilgængelig for de forskellige analysemetoder.

For de fleste analysemetoder, som skal bidrage med kvalitetsdata til den reviderede bekendtgørelse, forventes det dog, at man vil få oplyst den totale standard afvigelse og bias, således at disse beregninger ikke skal foretages. Det antages i den sammenhæng, at de referencematerialer, som kvalitetskravene vil blive baseret sig på, er repræsentative for parameter/matrice.

Alle kvalitetsdata, som anvendes til fastsættelse af krav, vil generelt blive vurderet kritisk. Der vil blive udfærdiget notater som dokumenterer, hvilke data og eventuelle faglige skøn der er blevet anvendt ved fastsættelse af de specifikke krav.

Den totale standardafvigelse

s_T og $\%CV_T$ er estimat for spredningen mellem alle resultater af kontrolprøver og bestemmes ved standard deviation (Se også notat 3).

Såfremt estimater for s_T og $\%CV_T$ kan skaffes fra flere kilder, pooles disse til et samlet estimat inden beregning af den ekspanderede usikkerhed tilsvarende som angivet under kvantifikationsgrænse.

s_T og $\%CV_T$ kan fremkomme direkte fra data fra intern kvalitetskontrol, f.eks. kvalitetsdata fra det nationale program for overvågning af vandmiljøet. Fremkommer data fra internationale standarder eller præstationsprøvnings vil det typisk være spredningen mellem laboratorierne (s_R), som er større end s_T . Derimod vil rapporter oftest afspejle reelle s_T værdier.

Bias

Bias er estimatet på afvigelsen mellem middelværdi (m_v) af resultaterne af kontrolprøver og nominel værdi (m_{ref})

Bias angives ofte ud fra % genfinding ($\%GF$).

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 5

dato den 12/4-2010

Som absolut værdi på *lavt koncentrationsniveau*

$$B_{LC} = m_v - m_{ref} = \frac{(100 - \%GF) * m_{ref}}{100}$$

Og som relativ værdi på *højt koncentrationsniveau*

$$\%B_{HC} = 100 - \%GF = \frac{m_v - m_{ref}}{m_{ref}} * 100$$

Såfremt estimerer for bias, typisk i form af genfinding kan skaffes fra flere kilder, pooles disse til et samlet estimat inden beregning af den ekspanderede usikkerhed tilsvarende som angivet under kvantifikationsgrænse.

Genfinding kan fremkomme direkte fra data fra intern kvalitetskontrol, f.eks. kvalitetsdata fra det nationale program for overvågning af vandmiljøet eller f.eks. fra internationale standarder, rapporter eller præstationsprøvninger.

Usikkerhed fra referencematerialet

På baggrund af et tilvejebragt overblik over usikkerheder på certificerede værdier på referencematerialer på markedet (jf. notat 2.2) fastlægges usikkerheden på referencematerialet på et niveau, som er repræsentativt for den pågældende parameter og matrice.

For beregning af usikkerhed på referencemateriale henvises der til notat 4.

pla/uol/lmu