

FORSLAG TIL ANALYSEKVALITETSKRAV EFTER NY MODEL FOR PARAMETRE DER PT. ER INDEHOLDT I BKG. NR. 866

1 Bekendtgørelsens bilag 1.9, Svømmebassinkontrol

Endeligt forslag til bilag 1.9 i bekendtgørelsen ses i bilag A til nærværende notat. Bilag A og de nedenfor viste tabeller er fremkommet ved beregninger, der ses i regneark /2/. I forhold til bilag i den kommende bekendtgørelse om analysekvalitet mangler forslaget henvisninger til metodedatablade med specifikation af de krævede analysemetoder. Udvikling af forslagene og sammenligning af forslagene med værdier beregnet på basis af miljøkvalitetskrav mv. er beskrevet nedenfor.

Beregninger, afrundinger mv. er sket efter de principper, der er beskrevet i notat 10.1.

1.1 Sammenligning af beregnede krav til analysekvalitet (andet forslag) med værdier baseret på EQS mv.

De beregnede krav til analysekvalitet er sammenlignet med det ønskelige i forbindelse med kontrol af svømmebadsanlæg. Krav til minimumsværdier for frit klor og maksimumværdi for bundet klor findes i bkg. nr. 458 af 28. april 2010 /1/. Der findes ikke kravværdier for total klor, da denne parameter alene anvendes til beregning af bundet klor som en differens mellem total og frit klor. Der er derfor alene sammenlignet med kravværdier for frit klor. Her er anvendt de laveste værdier, dvs. krav til nye og ændrede svømmebadsanlæg.

Kravværdierne i bassinvand er sammenlignet med kvantifikationsgrænse og ekspanderet måleusikkerhed som beskrevet i notat 6, idet kvantifikationsgrænsen er beregnet som $3 \cdot LD$.

1.1.1 Detektionsgrænse

Tabel 1 viser resultaterne for detektionsgrænse. Tabellen stammer fra regnearket /2/, siden "LQ smlg TV og overv DL". I tabellen er anvendt følgende forkortelser:

$S_{T \max}$:	Krav til maksimal total standardafvigelse i bkg. 866.
Krav:	Kravværdi i bassinvand iht. bkg. 458 /1/
1 LD:	Beregnet detektionsgrænse (første forslag). Den anvendte formel er $LD = S_{T \max}$
2 LD:	Afrundet detektionsgrænse (andet forslag)
3 LD:	Endeligt forslag til detektionsgrænse

Hvor den beregnede og afrundede detektionsgrænse er større end de værdier, der er ønskelige i forhold til krav til bassinvand er lagt sværtning over den værdi, som de umiddelbare beregninger (kolonne "2 LD") ikke kan opfylde. I teksten under tabellen er værdierne gennemgået, og det er konkluderet, i hvilket omfang den ønskelige detektionsgrænse kan tilgodeses. Konklusionen er udmøntet i kolonnen "3 LD".

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.8

dato den 21/7-2011

Tabel 1 Svømmebassinkontrol

Sammenligning mellem beregnede detektionsgrænser (LD) og LQ baseret på kvalitetskrav til bassinvand											
Parameter	Enhed	$S_{T \max}$		Krav		1 LD	2 LD	3 LD		$0,3 \cdot$ Krav	LQ = $3 \cdot$ LD
Frit klor (Cl_2)	mg/L	0,15		0,4		0,15	0,2	0,03		0,1	0,6
Total klor (Cl_2)	mg/L	0,15				0,15	0,2	0,03			0,6

Frit klor: Andet forslag til detektionsgrænse er for høj i forhold til det ønskelige til kontrol af minimumsværdi i bassinvand. Referencelaboratoriet sammenstillede i 2005 information fra præstationsprøvnings om analysekvalitet for frit og total klor /4/ og undersøgte i 2006 metoder til bestemmelse af klor /3/. I begge rapporter ses standardafvigelser for repeterbarhed for frit klor omkring 0,02 mg/L Cl_2 , hvilket tyder på, at en detektionsgrænse på 0,1 mg/L Cl_2 er mulig. I drikkevand er kravet til detektionsgrænse, baseret på gældende krav til $S_{T \max}$ i drikkevand, 0,03 mg/L Cl_2 . Det endelige forslag til detektionsgrænse er derfor skærpet, således at det svarer til eksisterende krav til analysekvalitet for frit klor i drikkevand og til den ønskelige detektionsgrænse for bestemmelse af frit klor i bassinvand.

Total klor. Analysekvaliteten for total klor er i samme størrelsesorden som for frit klor jf. /3/ og /4/. Endeligt forslag til detektionsgrænse er derfor sat til samme værdi for frit og total klor.

1.1.2 Standardafvigelse

I gældende bekendtgørelse om analysekvalitet (bkg. nr. 866) stilles krav til total standardafvigelse ($S_{T \max}$ og $CV_{T \max}$) for frit og total klor. Imidlertid er det efterfølgende vist, at det ikke er muligt at fremstille stabile kontrolprøver, hvorfor Referencelaboratoriet foreslår, at der fremover stilles krav til $S_{w \max}$ og $CV_{w \max}$, dvs. standardafvigelsen indenfor en serie. Klor vil med denne ændring blive behandlet på linje med andre opløste gasser som f.eks. opløst ilt og svovlbrinte.

Forslag til $S_{w \max}$ er 0,02 mg/L Cl_2 for både frit og total klor, baseret på information i /3/ og /4/, som beskrevet ovenfor i afsnit 1.1.1.

Ved beregning af endeligt forslag til måleusikkerhed anvendes samme model for sammenhæng mellem s_w og s_T , som er anvendt generelt, dvs. s_T regnes lig med $3 \cdot s_w$.

1.1.3 Måleusikkerhed – kontrolprøver og naturlige prøver

Måling af frit og total klor i bassinvand foretages som feltmåling og det vurderes derfor, at der ikke er behov for at tage hensyn til de to parametres store ustabilitet ved beregning af krav til måleusikkerhed. Ekspanderet måleusikkerhed beregnet i første forslag er derfor rundet op uden yderligere øgning.

1.1.4 Ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi)

Tabel 2 viser resultaterne for ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi). Tabellen stammer fra regnearket /2/. De værdier, der er anvendt til beregning af den ekspanderede måleusikkerhed, er vist i bilag B. I tabellen er anvendt følgende forkortelser:

Krav: Kravværdier i bassinvand iht. bkg. 458 /1/

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.8

dato den 21/7-2011

- 1 U_{abs} : Beregnet ekspanderet måleusikkerhed, absolut værdi (første forslag)
Den anvendte model er: $U_{abs} = 2 \cdot \sqrt{(s_{Tmax})^2 + (Bias)^2 + (u_{ref})^2}$, hvor Bias og u_{ref} er angivet i %, og det antages, at U_{abs} skal gælde op til en koncentration svarende til 10 gange s_{Tmax} .
- 2 U_{abs} : Afrundet ekspanderet måleusikkerhed, absolut værdi (andet forslag)
- 3 U_{abs} : Endeligt forslag til ekspanderet måleusikkerhed, absolut værdi

I tabellen er anvendt sværtning på samme måde som i tabel 1, hvor en værdi ikke kan opfyldes med den beregnede og afrundede ekspanderede måleusikkerhed. I teksten under tabellen er værdierne gennemgået, og det er konkluderet, i hvilket omfang den ønskelige ekspanderede måleusikkerhed kan tilgodeses. Konklusionen er udmøntet i kolonnen "3 U_{abs} ".

Tabel 2 Svømmebassinkontrol

Sammenligning mellem beregnede ekspanderede usikkerheder (U_{abs}) og U_{abs} baseret på kvalitetskrav til bassinvand								
Parameter	Enhed		Krav	1 U_{abs}	2 U_{abs}	3 U_{abs}		0,5 · Krav
Frit klor (Cl_2)	mg/L		0,4	0,34	0,5	0,2		0,2
Total klor (Cl_2)	mg/L			0,34	0,5	0,2		

Frit klor: Andet forslag til ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) er for høj i forhold til det ønskelige til kontrol af minimumsværdi i bassinvand. Som anført i afsnit 1.1.1 tyder referencelaboratoriets undersøgelser fra 2006 på, at analysekvaliteten i praksis er bedre, end kravet til s_{Tmax} i nuværende bekendtgørelse om analysekvalitet (bkg. nr. 866) er udtryk for. Ekspanderet usikkerhed (absolut værdi) er derfor genberegnet med udgangspunkt i en værdi for s_T på 0,1 mg/L Cl_2 . Denne beregning er anført i kolonnen 3 U_{abs} , og værdien er det endelige forslag til ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi). Forslaget svarer til det ønskelige ved kontrol af minimumsindholdet af frit klor i bassinvand.

Total klor. Analysekvaliteten for total klor er i samme størrelsesorden som for frit klor jf. /3/ og /4/. Endeligt forslag til ekspanderet usikkerhed (absolut værdi) er derfor sat til samme værdi for frit og total klor.

1.1.5 Ekspanderet måleusikkerhed (relativ værdi)

Ekspanderet måleusikkerhed som relativ værdi er fremkommet ud fra de principper, der er beskrevet i Notat 4. Den anvendte model er:

$U_{rel} = 2 \cdot \sqrt{(CV_{Tmax})^2 + (Bias)^2 + (u_{ref})^2}$, hvor alle bidrag (CV_{Tmax} , Bias og u_{ref}) er angivet i %. De værdier, der er anvendt til beregning af den ekspanderede måleusikkerhed, er vist i bilag B.

Forslag til ekspanderede måleusikkerheder som relativ værdi fremgår af bilag A, hvor de endelige forslag til analysekvalitet er anført.

Forslag til ekspanderede måleusikkerhed som relativ værdi er for begge parametre mindre end 50%, og vil derfor også være mindre end 0,5 gange en kritisk værdi ved koncentrationer tæt på den kritiske værdi. Ingen af forslagene til ekspanderet måle-

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.8

dato den 21/7-2011

usikkerhed som relativ værdi giver derfor anledning til at basere kravet på bedste tilgængelige teknik (BAT).

1.1.6 Akkreditering eller kvalitetsstyring i henhold til EN ISO/IEC 17025

I forslag til kvalitetskrav som vist i bilag A er anført, om der kræves akkrediteret teknisk prøvning (vist med et A), eller om det er tilstrækkeligt, at laboratoriet har et kvalitetsstyringssystem i overensstemmelse med standarden EN ISO/IEC17025 eller andre tilsvarende internationalt accepterede standarder (vist med et K).

Både frit og total klor findes i den gældende bekendtgørelse om analysekvalitet (bkg. 866), hvori kravet er akkrediteret teknisk prøvning. Der er derfor anført A for begge parametre.

2 Referencer

- /1/ Bekendtgørelse nr. 458 af 28. april 2010 om svømmebadsanlæg mv. og disses vandkvalitet.
- /2/ Bkg_analysequal_bilag_1.9_bassin.xls. Filen består af følgende ark:
 - Beregning
 - Basis f beregn af U (findes i kopi i bilag B)
 - Efter afrunding
 - Endeligt forslag (findes i kopi i bilag A)
 - LQ smlg TV og overv DL (findes i kopi i tabel 1)
 - U smlg TV (findes i kopi i tabel 2)
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Sammenligning af metoder til bestemmelse af klor, Rapport 2006.
- /4/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder – Frit og total chlor, Rapport 2005.

uol/lmu

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.8

dato den 21/7-2011

Bilag A – Endeligt forslag til analysekvalitetskrav

1.9 Svømmebassinkontrol

		Beregnete krav i rev bkg efter afrunding						
Parameter	Enhed	LD	S _{T max}		CV _{T max}	U _{abs}	U _{rel}	A / K
Frit klor (Cl ₂) ^{c)}	mg/L	0,03	0,02	*)	5%	0,2	20%	A
Total klor (Cl ₂) ^{c)}	mg/L	0,03	0,02	*)	5%	0,2	20%	A

*) Som følge af de praktiske vanskeligheder med dokumentation af $s_{T \max}$ dokumenteres i stedet s_w . s_w skal være mindre end den anførte værdi i kolonnen for $s_{T \max}$.

^{c)}: i bkg. 866 anføres værdi for $s_{T \max}$ på 0,15. Dette er ændret til krav til $s_{w \max}$, og kravet er samtidig skærpet, som udtryk for hvad der er muligt og for at undgå misforhold mellem krav til detektionsgrænse og ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi).

A: målinger skal udføres som akkrediteret teknisk prøvning

K: målinger skal udføres under et kvalitetsstyringssystem i overensstemmelse med standarden EN ISO/IEC17025 eller andre tilsvarende internationalt accepterede standarder, men ikke nødvendigvis som akkrediteret teknisk prøvning

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.8

dato den 21/7-2011

Bilag B – Udgangspunkt for omregning af gældende krav til ekspanderet usikkerhed (U_{abs} og U_{rel})

		Gældende krav i bkg. 866			Hjælpeinfo	
Parameter	Enhed	$S_{T\text{max}}$		Analysekvalitets- klasse	Bias-krav %	U_{ref} %
Frit klor	mg/L Cl_2	0,15		2	2%	5%
Total klor	mg/L Cl_2	0,15		2	2%	5%

U_{ref} er sat skønsmæssigt til 5%, idet der ikke findes data for usikkerhed på referencematerialer. Det forventes desuden at være vanskeligt at fremstille referencematerialer på grund af parametrene ustabile karakter. Måleusikkerheden forventes baseret på interne referencer på de enkelte laboratorier.