

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

1 Bekendtgørelsens bilag 1.10, Kontrol af jord

Endeligt forslag til bilag 1.10 i bekendtgørelsen ses i bilag A til nærværende notat. Bilag A og de nedenfor viste tabeller er fremkommet ved beregninger, der ses i regneark /3/. 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 Kravværdier i bkg. nr. 866

I den gældende bekendtgørelse om analysekvalitet (bkg. 866) findes to krav til $s_{T \max}$ for chrom, kobber, kviksølv, nikkel og zink. Hvilken værdi, der er gældende for den aktuelle prøve, afhænger af anvendelse af resultaterne. Med den laboratoriestruktur, der findes i dag, er analyselaboratorierne normalt ikke vidende om dataanvendelse. Samtidig er det laboratorieudstyr, der er i gængs anvendelse i dag (ICP-OES), i stand til at honorere det mest vidtgående krav. Det er derfor valgt alene at anvende den laveste værdi for $s_{T \max}$ i det videre arbejde.

For kobber og nikkel ligger den lave værdi for $s_{T \max}$ på grænsen for, hvad der kan honoreres med ICP-OES, men resultater fra præstationsprøvninger for metaller i jord fra 2001 og 2005, hvor flertallet af deltagerne anvendte dette måleprincip, tyder på at det er muligt at opnå den ønskede analysekvalitet med anvendelse af ICP-OES.

1.2 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 jord i henhold til bkg. nr. 1650 /1/. Hvor bkg. 1650 ikke anfører krav til jordkvalitet (Li, Mo, Tl, Sn, Zn), er i stedet anvendt jordkvalitetskriterier fra Miljøstyrelsen /2/. Jordkvalitetskriteriet for Cr(VI) er lavere end grænseværdien for Cr iht. bkg. nr. 1650. Derfor er jordkvalitetskriteriet for Cr(VI) anvendt som mål for tilstrækkelig analysekvalitet for Cr.

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

1.2.1 Detektionsgrænse

For tørstof giver begrebet detektionsgrænse ingen mening og anvendes derfor ikke.

Tabel 1 viser resultaterne for detektionsgrænse. Tabellen stammer fra regnearket /3/, siden "LQ smlg TV og overv DL". I tabellen er anvendt følgende forkortelser:

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.9

dato den 21/7-2011

- $S_{T \max}$: Krav til maksimal total standardafvigelse i bkg. 866.
 Krav: Grænseværdier for jord i bkg. 1650 /1/ eller jordkvalitetskriterium iht. /2/
 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

Tabel 1 Kontrol af jord

Sammenligning mellem beregnede detektionsgrænser (LD) og LQ baseret på grænseværdier for jord og jordkvalitetskriterier											
Parameter	Enhed	$S_{T \max}$	Krav			1 LD	2 LD	3 LD		$0,3 \cdot$ Krav	$LQ =$ $3 \cdot LD$
Arsen	mg/kg TS	0,5	20			0,50	0,5	0,5		6	1,5
Bly	mg/kg TS	1	40			1,0	1	1		12	3
Cadmium	mg/kg TS	0,02	0,5			0,020	0,02	0,02		0,2	0,06
Chrom	mg/kg TS	1	20			1,0	1	1		6	3
Kobber	mg/kg TS	1	40			1,0	1	1		12	3
Kviksølv	mg/kg TS	0,02	0,5			0,020	0,02	0,02		0,2	0,06
Litium	mg/kg TS	15	500			15,0	15	15		150	45
Molybdæn	mg/kg TS	0,2	5			0,15	0,2	0,2		1,5	0,6
Nikkel	mg/kg TS	0,5	15			0,50	0,5	0,5		5	1,5
Sølv	mg/kg TS	2	50			2,0	2	2		15	6
Tallium	mg/kg TS	0,1	1			0,10	0,1	0,1		0,3	0,3
Tin	mg/kg TS	15	500			15,0	15	15		150	45
Zink	mg/kg TS	3	100			3,0	3	3		30	9
Total nitrogen	g/kg TS	0,05				0,05	0,05	0,1			0,15
Total phosphor	g/kg TS	0,05				0,05	0,05	0,05			0,15

Andet forslag til detektionsgrænse (kolonne "2 LD") opfylder for alle parametre, hvor der findes grænseværdier eller jordkvalitetskriterier, behovet i forhold til kontrol af jord. De er derfor, med nedenstående undtagelse, også de endelige forslag.

Total nitrogen: Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til 0,1 g/kg TS. Da der ikke findes jordkvalitetskriterier eller generelle krav i bekendtgørelse eller direktiver, der kan vise behov for en bestemt analysekvalitet, er det endelige forslag til detektionsgrænse lempet til 0,1 g/kg TS.

1.2.2 Måleusikkerhed – kontrolprøver og naturlige prøver

For jord vurderes det, at heterogenitet af jordprøver modtaget til analyse giver et væsentligt bidrag til måleusikkerheden for naturlige prøver, som ikke er dækket ved de usikkerhedsbidrag, der ses ved kvalitetskontrol. Ekspanderet måleusikkerhed beregnet i første forslag er derfor rundet to trin op. For tørstof er dog alene anvendt oprunding til nærmeste værdi.

Eksempel:

Beregnet ekspanderet måleusikkerhed, første forslag: 0,22

Oprunding ét trin: 0,3

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.9

dato den 21/7-2011

Oprunding to trin: 0,5.

Andet forslag til ekspanderet måleusikkerhed vil derfor være 0,5.

1.2.3 Ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi)

Tabel 2 viser resultaterne for ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi). Tabellen stammer fra regnearket /3/. De værdier, der er anvendt til beregning af den ekspanderede måleusikkerhed, er vist i bilag B. I tabellen er anvendt følgende forkortelser:

- Krav: Grænseværdier for jord i bkg. 1650 /1/ eller jordkvalitetskriterium iht. /2/
 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

Hvor den beregnede og afrundede ekspanderede usikkerhed (absolut værdi) er større end de værdier, der er ønskelige i forhold til grænseværdier for jord eller jordkvalitetskriterier, er lagt sværtning over den værdi (baseret på grænseværdi eller jordkvalitetskriterium), som de umiddelbare beregninger (kolonne "2 U_{abs} ") ikke kan opfylde. I teksten under tabellen er disse parametre gennemgået og det er konkluderet, i hvilket omfang den ønskelige detektionsgrænse kan tilgodeses. Konklusionen er udmøntet i kolonnen "3 U_{abs} ".

Tabel 2 Kontrol af jord

Sammenligning mellem beregnede ekspanderede usikkerheder (U_{abs}) og U_{abs} baseret på grænseværdier for jord og jordkvalitetskriterier								
Parameter	Enhed	Krav	1 U_{abs}	2 U_{abs}	3 U_{abs}			0,5 · Krav
Tørstof	g/kg		6,4	10	10			
Arsen	mg/kg TS	20	1,5	2	2			10
Bly	mg/kg TS	40	3,0	5	5			20
Cadmium	mg/kg TS	0,5	0,060	0,1	0,1			0,3
Chrom	mg/kg TS	20	3,0	5	5			10
Kobber	mg/kg TS	40	3,0	5	5			20
Kviksølv	mg/kg TS	0,5	0,060	0,1	0,1			0,3
Litium	mg/kg TS	500	45	50	50			250
Molybdæn	mg/kg TS	5	0,45	0,5	0,5			3
Nikkel	mg/kg TS	15	1,5	3	3			8
Sølv	mg/kg TS	50	6,0	10	10			25
Tallium	mg/kg TS	1	0,30	0,5	0,5			0,5
Tin	mg/kg TS	500	45	50	50			250
Zink	mg/kg TS	100	9,0	10	10			50
Total nitrogen	g/kg TS		0,11	0,2	0,2			
Total phosphor	g/kg TS		0,12	0,2	0,2			

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.9

dato den 21/7-2011

Andet forslag til ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) (kolonne "2 LQ") opfylder for alle parametre, hvor der findes grænseværdier eller jordkvalitetskriterier, behovet i forhold til kontrol af jord. De er derfor også de endelige forslag.

1.2.4 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:

$U_{\text{rel}} = 2 \cdot \sqrt{(CV_{T_{\text{max}}})^2 + (\text{Bias})^2 + (u_{\text{ref}})^2}$, hvor alle bidrag ($CV_{T_{\text{max}}}$, 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.

Alle forslag til ekspanderede måleusikkerheder som relativ værdi er 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 måleusikkerhed som relativ værdi giver derfor anledning til at basere kravet på bedste tilgængelige teknik (BAT).

1.2.5 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/IEC 17025 eller andre tilsvarende internationalt accepterede standarder (vist med et K).

Alle parametre findes i den gældende bekendtgørelse om analysekvalitet (bkg. 866), hvori kravet er akkrediteret teknisk prøvning. Der er derfor anført A for alle parametre.

2 Referencer

- /1/ Bekendtgørelse nr. 1650 af 13. december 2006 om anvendelse af affald til jordbrugsformål (Slambekendtgørelsen).
- /2/ Miljøstyrelsen: Liste over kvalitetskriterier i relation til forurennet jord og kvalitetskriterier for drikkevand, Juni og juli 2010.
- /3/ Bkg_analysequal_bilag_1.10_jord.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)
 - Smlg PP- og IKK-data

uol/lmu

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.9

dato den 21/7-2011

Bilag A – Endeligt forslag til analysekvalitetskrav

1.10 Kontrol af jord

		Beregnete krav i rev bkg efter afrunding						
Parameter	Enhed	LD	S _{Tmax}		CV _{Tmax}	U _{abs}	U _{rel}	A / K
Tørstof	g/kg		3		5%	10	15%	A
Arsen	mg/kg TS	0,5	0,5		7%	2	30%	A
Bly	mg/kg TS	1	1		7%	5	30%	A
Cadmium	mg/kg TS	0,02	0,02		7%	0,1	30%	A
Chrom	mg/kg TS	1	1		7%	5	30%	A
Kobber	mg/kg TS	1	2		7%	5	30%	A
Kviksølv	mg/kg TS	0,02	0,02		7%	0,1	30%	A
Litium	mg/kg TS	15	15		7%	50	30%	A
Molybdæn	mg/kg TS	0,2	0,2		7%	0,5	30%	A
Nikkel	mg/kg TS	0,5	1		7%	3	30%	A
Sølv	mg/kg TS	2	2		7%	10	30%	A
Tallium	mg/kg TS	0,1	0,1		7%	0,5	30%	A
Tin	mg/kg TS	15	15		7%	50	30%	A
Zink	mg/kg TS	3	3		7%	10	30%	A
Total nitrogen	g/kg TS	0,1	0,05		5%	0,2	20%	A
Total phosphor	g/kg TS	0,05	0,05		7%	0,2	30%	A

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 10.9

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	$S_{T_{\text{max}}}$	Analyse kvalitets-klasse	Bias-krav %	U_{ref} %
Tørstof	g/kg	3	2	2%	3%
Arsen	mg/kg TS	0,5	3	5%	10%
Bly	mg/kg TS	1	3	5%	10%
Cadmium	mg/kg TS	0,02	3	5%	10%
Chrom	mg/kg TS	1	3	5%	10%
Kobber	mg/kg TS	1	3	5%	10%
Kviksølv	mg/kg TS	0,02	3	5%	10%
Litium	mg/kg TS	15	3	5%	10%
Molybdæn	mg/kg TS	0,15	3	5%	10%
Nikkel	mg/kg TS	0,5	3	5%	10%
Sølv	mg/kg TS	2	3	5%	10%
Tallium	mg/kg TS	0,1	3	5%	10%
Tin	mg/kg TS	15	3	5%	10%
Zink	mg/kg TS	3	3	5%	10%
Total nitrogen	g/kg TS	0,05	2	2%	3%
Total phosphor	g/kg TS	0,05	3	5%	3%