

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

1 Bekendtgørelsens bilag 1.14, Overvågning af jordvand, drænvand m.m.

Endeligt forslag til bilag 1.14 i bekendtgørelsen ses i bilag A til nærværende notat. Bilag A og de nedenfor viste tabeller er fremkommet ved beregninger, der ses i regneark /1/. 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.

Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe $s_{T \max}$ eller $CV_{T \max}$ i forhold til krav til standardafvigelse i bkg. 866:

- Natrium. Gældende $CV_{T \max}$ på 3% ønskedes lempet til 5%, da natrium metodemæssigt vil give sammenlignelig standardafvigelse med f.eks. kalium, hvor kravet er 5%. Der er ikke behov for det skærpede krav for natrium, hvorfor aktionsværdien for $CV_{T \max}$ i den reviderede bekendtgørelse er ændret til 5%.
- Kalium. Gældende $s_{T \max}$ i bkg. 866 er 0,06 mg/L, hvilket i kraft af afrunding ville blive 0,05 mg/L i den reviderede bekendtgørelse. Der var ønske om at ændre til 0,1 mg/L. Da dette er tilstrækkeligt til formålet, er ændringen foretaget.

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

Der findes ikke miljøkvalitetskrav eller generelle krav i bekendtgørelse eller direktiver for kvaliteten af jordvand og drænvand. Der er derfor ikke foretaget en sammenligning af den foreslåede analysekvalitet med behovet for analysekvalitet baseret på anvendelse af måleresultaterne.

Der findes krav til detektionsgrænse for én parameter (nitrit+nitrat-nitrogen) i det nationale overvågningsprogram. Detektionsgrænsen er sammenlignet med dette krav til detektionsgrænse multipliceret.

1.1.1 Detektionsgrænse

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

$s_{T \max}$: Krav til maksimal total standardafvigelse i bkg. 866.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.13

dato den 21/7-2011

Overv.LD: Krav til detektionsgrænse i NOVANA 2011 – 2015

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 Overvågning af jordvand, drænvand m.m.

Sammenligning mellem beregnede detektionsgrænser (LD) og krav til detektionsgrænse i det nationale overvågningsprogram											
Parameter	Enhed	$S_{T \max}$			Overv. LD	1 LD	2 LD	3 LD			
Ledningsevne	mS/m	1,5				1,50	1,5	1,5			
Iltforbrug med kaliumdichromat, CODCr (O ₂)	mg/L	1,5				1,50	1,5	1,5			
Ikke-flygtigt organisk kulstof, NVOC (C)	mg/L	0,15				0,15	0,2	0,2			
Alkalinitet	mmol	0,03				0,030	0,03	0,03			
Aciditet	mmol	0,03				0,030	0,03	0,03			
Klorid (Cl)	mg/L	1,5				1,50	1,5	1			
Sulfat (SO ₄)	mg/L	1,5				1,50	1,5	0,5			
Calcium Ca)	mg/L	1				1,0	1	1			
Magnesium (Mg)	mg/L	0,3				0,30	0,3	0,3			
Natrium (Na)	mg/L	0,3				0,30	0,3	0,3			
Kalium (K)	mg/L	0,06				0,06	0,05	0,05			
Ammonium nitrogen (N)	mg/L	0,003				0,0030	0,003	0,005			
Nitrat+nitrit nitrogen (N)	mg/L	0,003			0,01	0,0030	0,003	0,005			
Total nitrogen (N)	mg/L	0,01				0,010	0,01	0,05			
Ortho phosphat phosphor (P)	mg/L	0,003				0,0030	0,003	0,005			
Total phosphor (P)	mg/L	0,003				0,0030	0,003	0,01			

Andet forslag til detektionsgrænse (kolonne "2 LD") opfylder for nitrit+nitrat, som er den eneste parameter med detektionsgrænsekrav, behovet for detektionsgrænse i det nationale overvågningsprogram. Den er derfor også det endelige forslag.

For flertallet af parametre er ovenstående forslag til detektionsgrænse identisk med forslag for grundvand. Aciditet findes ikke som parameter i andre vandtyper, og der er derfor ikke mulighed for sammenligning. COD er ikke omfattet af grundvandsparametre, men findes for fersk overfladevand. Ovenstående forslag er identisk med forslaget for fersk overfladevand.

For følgende parametre er der forskel mellem andet forslag til detektionsgrænse ("2 LD") for grundvand og andet forslag for jordvand m.m.: NVOC, klorid og sulfat og total nitrogen. For de tre førstnævnte er forskellene små og forslag til detektionsgrænse i grundvand er lavere end ovennævnte forslag. Årsagen er i alle tre tilfælde, at forslag til detektionsgrænse i grundvand er skærpet for at opnå overensstemmelse med den ønskede detektionsgrænse i det nationale overvågningsprogram. For NVOC er metodekravet i grundvand dog indrettet efter, at grundvand forventes uden betydeligt indhold af kulstofholdige partikler. Det kan ikke forventes at være tilfældet i jordvand, drænvand mv. Referencelaboratoriet anbefaler, at endeligt forslag til detek-

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.13

dato den 21/7-2011

tionsgrænse skærpes for klorid og sulfat, således at der er overensstemmelse med grundvand, men at det bibeholdes for NVOC.

Ammonium, nitrit+nitrat, total nitrogen, orthophosphat og total phosphor: Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe detektionsgrænserne for de fem parametre i både fersk overfladevand og jordvand, drænvand mv. Detektionsgrænserne lempes i fersk overfladevand, og det endelige forslag til detektionsgrænser i jordvand, drænvand mv. foreslås også lempet, således at krav til analysekvalitet er ens for de to prøvetyper.

Ændringen medfører konsekvensrettelse af $s_{T \max}$ for total nitrogen og som følge heraf også for U_{abs} . Tilsvarende ændring foretages for fersk overfladevand.

Efter de ovenstående justeringer vurderes forslag til detektionsgrænser som praktisk opnåeligt og sandsynligvis også rimelige i forhold til anvendelse af resultaterne.

1.1.2 Måleusikkerhed – kontrolprøver og naturlige prøver

For jordvand, drænvand m.m. vurderes det, at der i et vist omfang findes bidrag til måleusikkerheden for naturlige prøver, som ikke er dækket ved de usikkerhedsbidrag, der ses ved kvalitetskontrol. Årsagen er de naturlige prøvers indhold af suspenderet materiale. Imidlertid vurderes det, at betydningen heraf ikke er så stor, at det giver anledning til at ændre på de faste procedurer for afrunding. Ekspanderet måleusikkerhed beregnet i første forslag er derfor rundet op uden yderligere øgning. Såfremt den afrundede værdi er meget tæt på den oprindeligt beregnede værdi (mindre end 15% større end den beregnede værdi), er dog rundet et trin længere op.

1.1.3 Ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi)

Tabel 2 viser resultaterne for ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi). Tabellen stammer fra regnearket /1/. De værdier, der er anvendt til beregning af den ekspanderede måleusikkerhed, er vist i bilag B. I tabellen er anvendt følgende forkortelser:

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

Der findes ikke kravværdier, som giver mulighed for at vurdere, om de udarbejdede krav til ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) er tilstrækkelige i forhold til behovet for datakvalitet. Tabellen giver derfor alene en oversigt over den beregnede ekspanderede måleusikkerhed og den afrundede værdi. Da der ikke findes et sammenligningsgrundlag, er den afrundede værdi (kolonne "2 U_{abs} ") automatisk identisk med den endelige værdi.

Tabel 2 Overvågning af jordvand, drænvand m.m.

Beregnete og afrundede ekspanderede usikkerheder (U_{abs})								
Parameter	Enhed			1 U_{abs}	2 U_{abs}	3 U_{abs}		
Ledningsevne	mS/m			3,2	5	5		

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.13

dato den 21/7-2011

Beregnete og afrundede ekspanderede usikkerheder (U_{abs})								
Parameter	Enhed			1 U_{abs}	2 U_{abs}	3 U_{abs}		
Iltforbrug med kaliumdichromat, CODCr (O ₂)	mg/L			3,2	5	5		
Ikke-flygtigt organisk kulstof, NVOC (C)	mg/L			0,32	1	1		
Alkalinitet	mmol			0,06	0,1	0,1		
Aciditet	mmol			0,06	0,1	0,1		
Klorid (Cl)	mg/L			3,2	5	5		
Sulfat (SO ₄)	mg/L			3,2	5	5		
Calcium Ca)	mg/L			2,1	3	3		
Magnesium (Mg)	mg/L			0,64	1	1		
Natrium (Na)	mg/L			0,64	1	1		
Kalium (K)	mg/L			0,13	0,2	0,2		
Ammonium nitrogen (N)	mg/L			0,0064	0,01	0,01		
Nitrat+nitrit nitrogen (N)	mg/L			0,0064	0,01	0,01		
Total nitrogen (N)	mg/L			0,021	0,03	0,1		
Ortho phosphat phosphor (P)	mg/L			0,0064	0,01	0,01		
Total phosphor (P)	mg/L			0,0064	0,01	0,01		

Andet forslag til ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) er for de fleste parametre identisk med forslag for grundvand. For COD er forslaget identisk med forslag for fersk overfladevand.

Total nitrogen: Endeligt forslag til ekspanderet usikkerhed (absolut værdi) er lempet i forhold til andet forslag som konsekvens af lempet detektionsgrænse og følgende lempet $s_{T \max}$.

Forslag til ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) i tabel 2 vurderes derfor som praktisk opnåelige og sandsynligvis også rimelige i forhold til anvendelse af resultaterne.

1.1.4 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:

$U_{rel} = 2 \cdot \sqrt{(CV_{T \max})^2 + (Bias)^2 + (u_{ref})^2}$, hvor alle bidrag ($CV_{T \max}$, 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 EQS ved koncentrationer tæt på EQS. Ingen af forslagene til ekspanderet måleusikkerhed som relativ værdi giver derfor anledning til at basere kravet på bedste tilgængelige teknik (BAT).

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.13

dato den 21/7-2011

1.1.5 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/IEC17025 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 som udgangspunkt anført A for alle parametre.

Feltnmålinger i forbindelse med prøvetagning vil blive omfattet af den kommende revision af bekendtgørelse om analysekvalitet. Det anses som beskrevet i notat 2.1 ikke for realistisk at kræve akkreditering for alle institutioner, der udfører feltnmålingerne. Derfor er kravet til feltnmålingen ledningsevne ændret til krav om kvalitetsstyring (markering med K).

2 Referencer

/1/ Bkg_analysequal_bilag_1.13_jordv.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)

uol/lmu

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.13

dato den 21/7-2011

Bilag A – Endeligt forslag til analysekvalitetskrav

1.14 Overvågning af jordvand, drænvand m.m.

		Beregnete krav i rev bkg efter afrunding						
Parameter	Enhed	LD	S _{Tmax}		CV _{Tmax}	U _{abs}	U _{rel}	A / K
Ledningsevne	mS/m	1,5	1,5		3%	5	15%	K
Iltforbrug med kaliumdichromat, CODCr (O ₂)	mg/L	1,5	1,5		5%	5	15%	A
Ikke-flygtigt organisk kulstof, NVOC (C)	mg/L	0,2	0,2		5%	0,5	15%	A
Alkalinitet	mmol	0,03	0,03		5%	0,1	15%	A
Aciditet	mmol	0,03	0,03		5%	0,1	15%	A
Klorid (Cl)	mg/L	1	1,5		3%	5	15%	A
Sulfat (SO ₄)	mg/L	0,5	1,5		3%	5	15%	A
Calcium Ca)	mg/L	1	1		5%	3	15%	A
Magnesium (Mg)	mg/L	0,3	0,3		5%	1	15%	A
Natrium (Na)	mg/L	0,3	0,3		5%	1	15%	A
Kalium (K)	mg/L	0,05	0,1		5%	0,2	15%	A
Ammonium nitrogen (N)	mg/L	0,005	0,003		5%	0,01	15%	A
Nitrat+nitrit nitrogen (N)	mg/L	0,005	0,003		3%	0,01	15%	A
Total nitrogen (N)	mg/L	0,05	0,03		5%	0,1	15%	A
Ortho phosphat phosphor (P)	mg/L	0,005	0,003		5%	0,01	15%	A
Total phosphor (P)	mg/L	0,01	0,003		5%	0,01	15%	A

^{a)} S_{Tmax} for NVOC og kalium er afrundet i forhold til værdien i bkg. 866

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 10.13

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} %
Ledningsevne	mS/m	1,5	1	2%	3%
Iltforbrug med kaliumdichromat, COD_{Cr}	mg/L O_2	1,5	2	2%	3%
Ikke-flygtigt organisk kulstof, NVOC	mg/L C	0,15	2	2%	3%
Alkalinitet	mmol/L	0,03	2	2%	3%
Aciditet	mmol/L	0,03	2	2%	3%
Klorid	mg/L Cl	1,5	1	2%	3%
Sulfat	mg/L SO_4	1,5	1	2%	3%
Calcium	mg/L Ca	1	2	2%	3%
Magnesium	mg/L Mg	0,3	2	2%	3%
Natrium	mg/L Na	0,3	1	2%	3%
Kalium	mg/L K	0,06	2	2%	3%
Ammonium nitrogen	mg/L N	0,003	2	2%	3%
Nitrat+nitrit nitrogen	mg/L N	0,003	1	2%	3%
Total nitrogen	mg/L N	0,01	2	2%	3%
Ortho phosphat phosphor	mg/L P	0,003	2	2%	3%
Total phosphor	mg/L P	0,003	2	2%	3%