

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

1 Bekendtgørelsens bilag 1.15, Kontroll/overvågning af fersk overfladevand

Endeligt forslag til bilag 1.15 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.

Bkg. 866 indeholder ikke krav til $s_{T \max}$ for to parametre i fersk overfladevand, ilt og biokemisk iltforbrug. I stedet er givet krav til s_w , standardafvigelsen indenfor en analyseserie. For disse to parametre er forslag til detektionsgrænse derfor beregnet som $3 \cdot s_w$. Ved beregning af måleusikkerhed anvendes for disse parametre modellen, at s_T svarer til $3 \cdot s_w$.

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

Der findes ikke miljøkvalitetskrav i bkg. 1022 /1/ for de parametre i fersk overfladevand, der i øjeblikket er omfattet af bkg. 866. Der er derfor ikke mulighed for at belyse kvalitetskravenes relevans i forhold til miljøkvalitetskrav.

Detektionsgrænserne er sammenlignet med krav til detektionsgrænse i det nationale overvågningsprogram, NOVANA 2011 – 2015, for at sikre sammenhæng mellem de to sæt krav til analysekvalitet.

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.
- 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

I nogle tilfælde er den beregnede og afrundede detektionsgrænse større end de værdier, der er ønskelige i forhold til detektionsgrænse i det nationale overvågningsprogram. I disse tilfælde er lagt sværtning over den værdi, som de umiddelbare beregninger (kolonne "2 LD") ikke kan opfylde. I teksten under tabellen er disse para-

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.14

dato den 22/7-2011

metre gennemgået og det er konkluderet, i hvilket omfang den ønskelige detektionsgrænse kan tilgodeses. Konklusionen er udmøntet i kolonnen "3 LD".

Tabel 1 Kontrol/overvågning af fersk overfladevand

Sammenligning mellem beregnede detektionsgrænser (LD) og detektionsgrænse i det nationale overvågningsprogram											
Parameter	Enhed	S_{T max}			Overv. LD		1 LD	2 LD	3 LD		
Ledningsevne	mS/m	1,5					1,5	1,5	1,5		
Farvetalet (Pt)	mg/L	1,5			1		1,5	1,5	1		
Suspenderede stoffers tørstof	mg/L	3			2		3,0	3	2		
Suspenderede stoffers glødetab	mg/L	3			2		3,0	3	2		
Ilt (O ₂)	mg/L	0,06					0,18	0,2	0,2		
Iltforbrug med. kaliumdichromat, CODCr (O ₂)	mg/L	2			5		2,0	2	2		
Biokemisk iltforbrug, BI ₅ (O ₂)	mg/L	0,15			2		0,45	0,5	0,5		
Ikke flygtigt organisk kulstof, NVOC (C)	mg/L	0,15					0,15	0,2	0,2		
Alkalinitet 0,1-6 mmol/L	mmol/L	0,015			0,05		0,015	0,02	0,02		
Alkalinitet <0,1 mmol/L	mmol/L	0,002			0,005		0,0015	0,002	0,002		
Total jern	mg/L	0,015			0,5		0,015	0,02	0,02		
Ammonium nitrogen (N)	mg/L	0,003			0,01		0,0030	0,003	0,005		
Nitrat+nitrit nitrogen (N)	mg/L	0,003			0,02		0,0030	0,003	0,005		
Total nitrogen (N)	mg/L	0,01			0,06		0,010	0,01	0,05		
Ortho phosphat phosphor (P)	mg/L	0,003			0,005		0,0030	0,003	0,005		
Total phosphor (P)	mg/L	0,003			0,01		0,0030	0,003	0,01		

Farvetalet: Andet forslag til detektionsgrænse er for høj i forhold til den ønskede detektionsgrænse for overvågning af fersk overfladevand. Data fra kvartalsrapporter for opnået analysekvalitet ved grundvandsovervågning (1 laboratorium i en periode på 1½ år) tyder på, at det vil være muligt at opnå en bedre kvalitet, end andet forslag til detektionsgrænse er udtryk for. Dette støttes af detektionsgrænsen fra Eurofins' akkreditering. Det endelige forslag til detektionsgrænse er derfor skærpet, så det svarer til det ønskelige ved overvågning af fersk overfladevand.

Suspenderede stoffers tørstof: Andet forslag til detektionsgrænse er for høj i forhold til den ønskede detektionsgrænse for overvågning af fersk overfladevand. Der findes ikke information fra kvartalsrapporter. I den metodestandard, der kræves anvendt (DS/EN 872), angives en detektionsgrænse på 2 mg/L. Dette støttes af data fra præstationsprøvninger i perioden 2000 – 2005. Det endelige forslag til detektionsgrænse er således skærpet, så det svarer til det ønskelige ved overvågning af fersk overfladevand.

Suspenderede stoffers glødetab: Andet forslag til detektionsgrænse er for høj i forhold til den ønskede detektionsgrænse for overvågning af fersk overfladevand. Der findes ikke information fra kvartalsrapporter, metodestandarder eller præstationsprøvninger. Ved parallelslutning fra suspenderede stoffers tørstof er det valgt at skærpe det endelige forslag til detektionsgrænse, så det svarer til det ønskelige ved overvågning af fersk overfladevand.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.14

dato den 22/7-2011

Ammonium nitrogen: Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til 0,005 mg/L. En LD på 0,005 mg/L er tilstrækkelig i forhold til den ønskede detektionsgrænse for overvågning af fersk overfladevand, hvorfor det endelige forslag til detektionsgrænse er lempet til 0,005 mg/L.

Nitrit+nitrat nitrogen: Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til 0,005 mg/L. En LD på 0,005 mg/L er tilstrækkelig i forhold til den ønskede detektionsgrænse for overvågning af fersk overfladevand, hvorfor det endelige forslag til detektionsgrænse er lempet til 0,005 mg/L.

Total nitrogen: Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til 0,05 mg/L. En LD på 0,05 mg/L er tilstrækkelig i forhold til den ønskede detektionsgrænse for overvågning af fersk overfladevand, hvorfor det endelige forslag til detektionsgrænse er lempet til 0,05 mg/L.

Orthophosphat: Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til 0,005 mg/L. En LD på 0,005 mg/L er tilstrækkelig i forhold til den ønskede detektionsgrænse ved overvågning af fersk overfladevand, hvorfor det endelige forslag til detektionsgrænse er lempet til 0,005 mg/L.

Total phosphor: Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til 0,005 mg/L. En LD på 0,01 mg/L er tilstrækkelig i forhold til den ønskede detektionsgrænse ved overvågning af fersk overfladevand, hvorfor det endelige forslag til detektionsgrænse er lempet til 0,01 mg/L.

1.1.2 Måleusikkerhed – kontrolprøver og naturlige prøver

For fersk overfladevand 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 /2/. 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: $U_{\text{abs}} = 2 \cdot \sqrt{(s_{\text{Tmax}})^2 + (\text{Bias})^2 + (u_{\text{ref}})^2}$, 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_{Tmax} .
- 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 sam-

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.14

dato den 22/7-2011

menligningsgrundlag, er den afrundede værdi (kolonne "2 U_{abs} ") automatisk identisk med den endelige værdi.

Tabel 2 Kontrol/overvågning af fersk overfladevand

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		
Farvetal (Pt)	mg/L			3,2	5	5		
Suspenderede stoffers tørstof	mg/L			6,4	10	10		
Suspenderede stoffers glødetab	mg/L			6,4	10	10		
Ilt (O ₂)	mg/L			0,36	0,5	0,5		
Iltforbrug med. kaliumdichromat, CODCr (O ₂)	mg/L			4,3	5	5		
Biokemisk iltforbrug, BI5 (O ₂)	mg/L			0,91	1,5	1,5		
Ikke flygtigt organisk kulstof, NVOC (C)	mg/L			0,32	0,5	0,5		
Alkalinitet 0,1-6 mmol/L	mmol/L			0,032	0,05	0,05		
Alkalinitet <0,1 mmol/L	mmol/L			0,0032	0,005	0,005		
Total jern	mg/L			0,034	0,05	0,05		
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			0,064	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		

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

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:

$U_{abs} = 2 \cdot \sqrt{(CV_{T\max})^2 + (Bias)^2 + (u_{ref})^2}$, 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).

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 kvali-

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 10.14

dato den 22/7-2011

tetsstyringssystem 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.

Imidlertid vil feltmålinger i forbindelse med prøvetagning 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 feltmålingerne. Derfor er kravet til de to feltmålinger, ledningsevne og opløst ilt, ændret til krav om kvalitetsstyring (markering med K).

2 Referencer

- /1/ Bekendtgørelse nr. 1022 af 25. august 2010 om miljøkvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af forurenende stoffer til vandløb, søer eller havet.
- /2/ Bkg_analysequal_bilag_1.14_ferskv.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 10.14

dato den 22/7-2011

Bilag A – Endeligt forslag til analysekvalitetskrav

1.15 Kontrol/overvågning af fersk overfladevand

			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
Farvetal (Pt)	#	mg/L	1	1,5		5%	5	15%	A
Suspenderede stoffers tørstof	#	mg/L	2	3		5%	10	15%	A
Suspenderede stoffers glødetab	#	mg/L	2	3		5%	10	15%	A
Ilt (O ₂)	#	mg/L	0,2	0,05	*)	5%	0,5	15%	K
Iltforbrug med. kaliumdichromat, CODCr (O ₂)	#	mg/L	2	2		5%	5	15%	A
Biokemisk iltforbrug, BI5 (O ₂)	#	mg/L	0,5	0,2	*)	5%	1,5	20%	A
Ikke flygtigt organisk kulstof, NVOC (C)	#	mg/L	0,2	0,2		5%	0,5	15%	A
Alkalinitet 0,1-6 mmol/L	#	mmol/L	0,02	0,02		5%	0,05	15%	A
Alkalinitet <0,1 mmol/L	#	mmol/L	0,002	0,002		5%	0,005	15%	A
Total jern	#	mg/L	0,02	0,02		5%	0,05	20%	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		5%	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

#: analysekvalitetskrav er udtryk for den bedste tilgængelige teknik, idet der ikke er fastsat et miljøkvalitetskrav, jf. Kommissionsdirektiv 2009/90/EF, artikel 4.2

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

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 10.14

dato den 22/7-2011

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%
Farvetal	mg/L Pt	1,5		2	2%	3%
Suspenderede stoffers tørstof	mg/L	3		2	2%	3%
Suspenderede stoffers glødetab	mg/L	3		2	2%	3%
Ilt	mg/L O ₂	0,06	*)	2	2%	3%
Iltforbrug med. kaliumdichromat, COD _{Cr}	mg/L O ₂	2		2	2%	3%
Biokemisk iltforbrug, BI ₅	mg/L O ₂	0,15	*)	2	2%	3%
Ikke flygtigt organisk kulstof, NVOC	mg/L C	0,15		2	2%	3%
Alkalinitet 0,1-6 mmol/L	mmol/L	0,015		2	2%	3%
Alkalinitet <0,1 mmol/L	mmol/L	0,0015		2	2%	3%
Total jern	mg/L	0,015		2	2%	3%
Ammonium nitrogen	mg/L N	0,003		2	2%	3%
Nitrat+nitrit nitrogen	mg/L N	0,003		2	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%

*) Værdier i kolonnen $S_{T\text{max}}$ skal forstås som maksimumværdier for s_w .