

ANALYSEKVALITETSKRAV TIL PARAMETRE DER PT. IKKE ER DÆKKET AF BKG. NR. 866

1 Bekendtgørelsens bilag 1.3, Kontroll/overvågning af grundvand

Endeligt forslag til kvalitetskrav for nye parametre i bilag 1.3 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.

Udledning af forslag, beregninger, afrundinger mv. er sket efter de principper, der er beskrevet i notat 11.1.

1.1 Basis for første forslag til krav til analysekvalitet

1.1.1 Detektionsgrænse

For alle nye parametre i grundvand findes krav til detektionsgrænse i NOVANA 2011 - 2015.

Krav til detektionsgrænse for total opløst iod har efter drøftelser med fagdatacenteret på GEUS vist sig at være behæftet med trykfejl, og i nærværende notat er anvendt den korrigerede detektionsgrænse på 0,3 µg/L.

Krav til detektionsgrænse for beryllium, der i starten er meldt ud for NOVANA 2011 - 2015, er 0,002 µg/L. Dette er baseret på en baggrundsundersøgelse, der var udført med højtopløsende ICP-MS. Dette udstyr er imidlertid ikke almindeligt tilgængeligt, og anvendelse heraf er forbundet med ekstraomkostninger. Fagdatacenter for grundvand og borer har derfor vurderet /4/, at den mulige detektionsgrænse med almindeligt udstyr på 0,02 µg/L er tilstrækkelig. Forslag til detektionsgrænse er baseret herpå.

For pH og redoxpotentiale er detektionsgrænse ikke en relevant kvalitetsparameter.

For alle øvrige parametre er detektionsgrænse fra NOVANA anvendt som udgangspunkt for forslag til detektionsgrænse.

1.1.2 Total standardafvigelse, absolut værdi, $s_{T \max}$

Forslag til $s_{T \max}$ er så vidt muligt baseret på den analysekvalitet, der ses i kvartalsrapporter til Miljøcentrene fra flere laboratorier. Dette er muligt for følgende parametre: methan, toluen, og xylener. Der findes tillige data for total nitrogen, men her er det valgt at tage krav for ferskvand som udgangspunkt, og alene anvende data fra kvartalsrapporter som kontrol af, at udgangspunktet er rimeligt.

Værdierne fremgår af bilag B.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.2

dato den 22/7-2011

Forslag til $s_{T \max}$ er sammenlignet med krav til detektionsgrænse i NOVANA, da det er forventeligt, at detektionsgrænse og $s_{T \max}$ vil være af samme størrelsesorden. Små forskelle er derfor uden betydning, men store forskelle giver indikation af, at der ikke er sammenhæng mellem værdierne.

pH: pH er et udtryk for logaritmen til hydrogenionaktiviteten, hvorfor den ikke kan forventes at være normalfordelt. De principper for beskrivelse af analysekvalitet, der anvendes for de øvrige parametre, kan derfor ikke anvendes umiddelbart, men muligvis med tilnærmelse såfremt det kan vises, at effekten af logaritmering er ubetydelig.

Forsøgsberegninger på et datasæt bestående af 100 sæt kontrolresultater viser, at forskellen mellem middelværdi beregnet på selve datasættet og middelværdi beregnet korrekt på 10^{-pH} først giver forskel på fjerde ciffer efter kommaet, i det undersøgte tilfælde 9,2042 (beregnet på selve datasættet) og 9,2039 (middelværdi beregnet på 10^{-pH} , efterfulgt af $-\log(\text{middelværdi})$). Forskellen på den korrekte og den tilnærmede middelværdi er derfor helt uden betydning. Tilsvarende beregninger af den totale standardafvigelse giver henholdsvis 0,0153 og 0,0152. Igen er forskellen uden praktisk betydning.

Det konkluderes derfor, at det er en acceptabel tilnærmelse at stille krav til standardafvigelse og usikkerhed for pH på samme måde som for øvrige parametre. Det giver dog ikke mening at anvende relativ standardafvigelse og relativ måleusikkerhed for pH, da pH-værdier i de fleste prøvetyper ligger mellem 6 og 8, og i alle tilfælde spænder over mindre end en dekade.

Der findes ikke data fra kvartalsrapporter for pH. Præstationsprøvninger afholdt af VKI i perioden 1986 – 1996 viser standardafvigelse for reproducerbarhed omkring 0,1 pH-enhed. Reproducerbarhed indeholder forskel mellem laboratorier og vil derfor være større end den total standardafvigelse på et enkelt laboratorium, s_T . Standardafvigelsen indenfor et laboratorium er i de samme præstationsprøvninger af størrelsesorden 0,03 pH-enheder. s_T er på denne baggrund skønnet til 0,05.

Redoxpotentiale: Anvendelse af redoxpotentiale i grundvandsovervågningen er drøftet med GEUS, Lærke Thorling. Heraf fremgår /2/, at parameteren alene anvendes som støtteparameter til vurdering af korrektheden for andre måleresultater. Parameteren anvendes i grove træk, idet de forskelle, der typisk anses for betydende, er af størrelsesorden 40 – 50 mV. På den baggrund anbefaler Referencelaboratoriet, at der ikke opstilles kvalitetskrav for redoxpotentiale med den begrundelse, at den ikke i sig selv anvendes til overvågning af vandets kemiske tilstand.

Total nitrogen: Der findes allerede krav til $s_{T \max}$ i fersk overfladevand: 0,01 mg/L N. Efter orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse er $s_{T \max}$ for fersk overfladevand imidlertid lempet til 0,03 mg/L N. Kvartalsrapporter viser, at 0,01 mg/L N er opnåeligt, men da der ikke er behov for en skærpet analysekvalitet i grundvand i forhold til fersk overfladevand, er det valgt at lade $s_{T \max}$ for de to prøvetyper være identiske.

Beryllium: der findes ikke data for beryllium i kvartalsrapporter eller fra præstationsprøvninger. I metodestandard, DS/ISO 17294-2, som er kendt for angivelse af konservative skøn, er anført en detektionsgrænse på 0,5 µg/L. Den foreslåede $s_{T \max}$ på 0,05 er baseret på Referencelaboratoriets skøn over hvad der er teknisk muligt.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.2

dato den 22/7-2011

Total opløst iod: Parameterens identitet (total iod eller iodid) er drøftet med Fagdatacenter for grundvand og borer på GEUS, og parameteren er på basis heraf defineret som total opløst iod. Desuden er krav til detektionsgrænse i det nationale overvågningsprogram drøftet. Det her herved vist sig, at det hidtil udmeldte krav (0,03 µg/L) beror på en trykfejl, og at kravet skal være 0,3 µg/L /3/. Der findes data for $s_{T \max}$ i kvartalsrapporter fra ét laboratorium. Det er ikke lykkedes at finde yderligere information om parameteren. Forslag til $s_{T \max}$ (0,5 µg/L) er baseret på disse begrænsede data. Værdien er i samme størrelsesorden som detektionsgrænsekravet i det nationale overvågningsprogram og dermed sandsynlig.

Nonylphenoler (sum af), nonylphenolmonoethoxylater (sum af), nonylphenoldiethoxylater (sum af): Der findes data for $s_{T \max}$ i kvartalsrapporter fra ét laboratorium. Det er ikke lykkedes at finde yderligere information om parametrene. Forslag til $s_{T \max}$ er baseret på disse begrænsede data. Forslaget til $s_{T \max}$ er identisk med krav til detektionsgrænse i NOVANA for nonylphenol og lidt højere end detektionsgrænsekravet for nonylphenolmono- og -di-ethoxylater.

Phenol: Der findes data for $s_{T \max}$ i kvalitetsrapporter fra ét laboratorium. $s_{T \max}$ fra dette laboratorium er væsentligt mindre end krav til detektionsgrænse i NOVANA. Da phenolanalysen påvirkes af både spredning indenfor og mellem analyseserier, skønner Referencelaboratoriet, at $s_{T \max}$ ikke bør være lavere end NOVANA-krav til detektionsgrænse, hvorfor det er valgt at sætte $s_{T \max}$ identisk med dette.

Pentachlorphenol: Der findes data for $s_{T \max}$ i kvalitetsrapporter fra ét laboratorium. Forslag til $s_{T \max}$ er baseret på disse begrænsede data. Forslaget er identisk med krav til detektionsgrænse i NOVANA.

DEHP, DNP og dibutylphthalat: Der findes data for $s_{T \max}$ i kvalitetsrapporter fra ét laboratorium. Forslag til $s_{T \max}$ er baseret på disse begrænsede data. Forslaget er lidt højere end krav til detektionsgrænse i NOVANA.

LAS: Der findes data for $s_{T \max}$ i kvalitetsrapporter fra ét laboratorium. $s_{T \max}$ fra dette laboratorium er væsentligt mindre end krav til detektionsgrænse i NOVANA. Da LAS-analysen påvirkes af både spredning indenfor og mellem analyseserier, skønner Referencelaboratoriet, at $s_{T \max}$ ikke bør være lavere end NOVANA-krav til detektionsgrænse, hvorfor det er valgt at sætte $s_{T \max}$ identisk med dette.

1.1.3 Total standardafvigelse, relativ værdi, $CV_{T \max}$

Datagrundlaget for forslag til værdi for $CV_{T \max}$ er begrænset, idet der ikke findes data fra kvartalsrapporter for følgende parametre: beryllium, alle phenoler, pentachlorphenol og alle blødgørere. Data fra kvartalsrapporter fra ét laboratorium findes for total opløst iod, toluen og xylener. Data for mindst to laboratorier findes for total nitrogen og methan.

Som udgangspunkt er den foreslåede værdi $CV_{T \max}$ 5%, som er valgt fordi dette er kravet for flertallet af de parametre, der i dag er omfattet af bkg. nr. 866. For de få parametre, hvor 5% ikke er gældende, er kravet i dag 3%, hvilket ikke kan forventes opnået for de ny parametre. For hver parameter er foretaget en vurdering af om kravet på 5% kan forventes overholdt. Konklusionen er, at kravet er sat til 5% for alle parametre med undtagelse af LAS, hvor kravet fra kvalitetsklasse 3 i bkg. 866 (7%) er anvendt. Årsagen er, at LAS erfaringsmæssigt har større spredning.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.2

dato den 22/7-2011

Phenoler (alle parametre) og pentachlorphenol: Ved høring af bekendtgørelsesudkast var ønske om at lempe U_{rel} til 30%. CV_{Tmax} er som følge heraf lempet til 7%.

Værdierne fremgår af bilag B.

1.1.4 Krav til maksimal afvigelse fra korrekt indhold (bias)

Maksimal afvigelse fra korrekt indhold er 2% for alle parametre i grundvand, der i dag er omfattet af bkg. nr. 866. Det anbefales at anvende samme værdi for alle ny parametre.

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

For grundvand anvendes miljøkvalitetskrav (EQS), som er sat til den laveste tærskelværdi i de foreløbige vandplaner. Der findes imidlertid kun tærskelværdier for et fåtal af de parametre, det er relevant at analysere i grundvand.

Yderligere foretages en sammenligning, hvor vandkvalitetskrav for drikkevand (bkg. 1449 af 11. december 2007) er anvendt på samme måde som tærskelværdierne.

Tærskelværdier og kvalitetskrav til drikkevand er sammenlignet med detektionsgrænse og ekspanderet måleusikkerhed som beskrevet i notat 6, idet kvantifikationsgrænsen er beregnet som $3 \cdot LD$.

Endelig er krav til detektionsgrænser sammenlignet med den praktisk mulige analysekvalitet på basis af standardafvigelse indenfor en serie (s_w) for kontrolprøver med lav koncentration. Data for s_w stammer fra kvartalsrapporter til Miljøcentrene.

1.2.1 Detektionsgrænse

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

- s_w : Standardafvigelse indenfor en serie beregnet ud fra data fra kvartalsrapporter afleveret i forbindelse med deltagelse i NOVANA 2006 - 2009. Den anvendte formel er $LD = 3 \cdot s_w$.
- Overv.LD: Krav til detektionsgrænse i NOVANA 2011 - 2015
- TV: Laveste tærskelværdi for grundvand i Vandplaner 2010
- Drv. krav: Vandkvalitetskrav for drikkevand iht. bkg. 1449
- 1 LD: Skønnet detektionsgrænse (første forslag) på basis af krav til detektionsgrænse (LD) i NOVANA 2011 - 2015.
- 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 drikkevandskrav eller nødvendige til overvågning af tærskelværdi. I disse tilfælde er lagt sværtning over den værdi (baseret på tærskelværdi eller drikkevandskrav), som de umiddelbare beregninger (kolonne "2 LD") ikke kan opfylde. I teksten under tabellen er disse parametre gennemgået, og det er konkluderet, i hvilket omfang det er muligt eller nødvendigt at justere detektionsgrænsen. Konklusionen er udmøntet i kolonnen "3 LD".

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.2

dato den 22/7-2011

Desuden er undersøgt om den gængse analysekvalitet tyder på, at det er praktisk muligt at opnå den beregnede og afrundede detektionsgrænse (kolonne "2 LD"). Den gængse analysekvalitet baseres på data for s_w i kvartalsrapporter til Miljøcentrene, og forventelig detektionsgrænse ses i kolonnen " $3 \cdot s_w$ ". Hvis $3 \cdot s_w$ er større end den ønskelige detektionsgrænse, er det tegn på vanskeligheder med at opnå denne i praksis. I teksten under tabellen er konkluderet i hvilket omfang det forventes, at den gængse analysekvalitet kan forbedres, og konklusionen er udmøntet i kolonne " $3 \cdot LD$ ".

Tabel 1 Kontrol/overvågning af grundvand												
Sammenligning mellem beregnede detektionsgrænser (LD) og LQ baseret på tærskelværdier i grundvand og på vandkvalitetskrav til drikkevand, samt med information om gængs analysekvalitet												
Parameter	Enhed	Overv. LD	TV	Drv. krav	s_w	1 LD	2 LD	3 LD	LQ = $3 \cdot LD$	$0,3 \cdot TV$	$0,3 \cdot drv.k.$	$3 \cdot s_w$
pH						-	-	-				
Total nitrogen (N)	mg/L	0,06			0,005	0,06	0,05	0,05	0,2			0,02
Metan	mg/L	0,01		0,01		0,010	0,01	0,01	0,03		0,003	
Uorganiske sporstoffer												
Beryllium	µg/L	0,002				0,020	0,02	0,02	0,1			
Total opløst iod (I)	µg/L	0,3			0,27	0,30	0,3	0,3	0,9			0,8
Aromatiske kulbrinter												
Toluen	µg/L	0,04	1		0,003	0,040	0,05	0,05	0,2	0,3		0,009
o-Xylen, m+p-xylen	µg/L	0,02	1		0,006	0,020	0,02	0,02	0,06	0,3		0,02
Phenoler												
Nonylphenoler, sum	µg/L	0,05		20	0,02	0,05	0,05	0,05	0,2		6	0,07
Nonylphenol-monoethoxylater, sum	µg/L	0,05			0,02	0,05	0,05	0,05	0,2			0,07
Nonylphenol-diethoxylater, sum	µg/L	0,05			0,030	0,05	0,05	0,1	0,3			0,09
Phenol	µg/L	0,05		0,5	0,007	0,05	0,05	0,050	0,2		0,2	0,02
Halogenerede phenoler												
Pentachlorphenol	µg/L	0,01	0,01	0,011	0,008	0,010	0,01	0,01#	0,03	0,003	0,003	0,02
Blødgørere												
Di(2-ethylhexyl)-phthalat, DEHP	µg/L	0,1		1	0,08	0,10	0,1	0,1	0,3		0,3	0,2
Diisononylphthalat, DNP ^{a)}	µg/L	0,1		0,5	0,07	0,10	0,1	0,1*	0,3		0,2	0,2
Dibutylphthalat ^{a)}	µg/L	0,1		0,5	0,03	0,10	0,1	0,1*	0,3		0,2	0,1
Anioniske detergenter												
LAS	µg/L	3		100	0,45	3,0	3	3	9		30	1

*: den foreslåede værdi er udtryk for den bedste tilgængelige teknik. Detektionsgrænsen er utilstrækkelig til kontrol af overholdelse af kvalitetskrav til drikkevand. Der findes ikke miljøkvalitetskrav for parameteren.

#: den foreslåede værdi er udtryk for den bedste tilgængelige teknik. Detektionsgrænsen er utilstrækkelig i forhold til overvågning af miljøkvalitetskrav samt til kontrol af overholdelse af kvalitetskrav til drikkevand.

a) drikkevandskravet er 1 µg/l for "sum af øvrige phthalater". Det er her antaget, at drikkevandskravet deles med 0,5 til hver af diisononylphthalat og dibutylphthalat.

Methan: I bkg 1449 anføres, at vandkvalitetskravet (0,01 mg/L) svarer til detektionsgrænsen for de anvendte metoder. En sammenligning mellem kvantifikationsgrænsen og 0,3 gange drikkevandskvalitetskravet giver derfor ikke mening.

Total opløst iod: Detektionsgrænsekrav i NOVANA er 0,3 µg/L. Der findes i begrænset omfang data for s_w , standardafvigelsen indenfor en serie, fra kvartalsrapporter til Miljøcentrene. Disse data tyder på en mulig detektionsgrænse på 0,8 µg/L, altså det

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.2

dato den 22/7-2011

tredobbelte af andet forslag til detektionsgrænse. På grund af det begrænsede omfang af data foreslår Referencelaboratoriet, at andet forslag til detektionsgrænse fastholdes og dermed også er det endelige forslag.

Xylener: Den detektionsgrænse, der kan beregnes ud fra data fra kvartalsrapporter til Miljøcentrene ($3 \cdot s_w$), er lidt højere end andet forslag til detektionsgrænse. Referencelaboratoriet vurderer imidlertid, at det er teknisk muligt at opnå den ønskelige detektionsgrænse, som derfor fastholdes.

Nonylphenoldiethoxylater, sum af: Den detektionsgrænse, der kan beregnes ud fra data fra kvartalsrapporter til Miljøcentrene ($3 \cdot s_w$), er lidt højere end andet forslag til detektionsgrænse. Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til 0,1 µg/L. Endeligt forslag til detektionsgrænse er derfor lempet, så det svarer til de tekniske muligheder.

Pentachlorophenol: Detektionsgrænsekrav i NOVANA er 0,01 µg/l, hvilket er samme værdi som tærskelværdi i grundvand og kvalitetskrav i drikkevand. Tærskelværdien for grundvand er fastlagt på basis af drikkevandskravet. I drikkevandsbekendtgørelsen, bkg. 1449 af 11/12-2007, anføres for pentachlorophenol: "Det angivne kvalitetskrav kan ikke bestemmes tilstrækkeligt godt med en metode, der er almindelig anvendt i laboratoriet. Der må, indtil bedre teknikker er udviklet, anvendes en metode, der har en detektionsgrænse på højst 0,01 µg/l." Det er således på forhånd kendt, at kvalitetskrav til pentachlorophenol må sættes ud fra bedste tilgængelige teknik.

Det er derfor ikke overraskende, at andet forslag til detektionsgrænse er væsentligt højere end det nødvendige til overvågning af tærskelværdien og det ønskelige til kontrol af drikkevandskvalitetskravet. Som det fremgår af den sidste kolonne i tabellen ($3 \cdot s_w$) synes analysekvaliteten end ikke at kunne honorere andet forslag til krav til detektionsgrænse. Data for analysekvalitet stammer alene fra ét laboratorium, og det er ikke lykkedes at finde supplerende information. Andet forslag til detektionsgrænse er fastholdt som endeligt forslag ud fra en formodning om, at en vis forbedring i analysekvalitet kan opnås, når der stilles krav herom. Forslaget er et udtryk for bedste tilgængelige teknik.

Di(2-ethylhexyl)phthalat: Den detektionsgrænse, der kan beregnes ud fra data fra kvartalsrapporter til Miljøcentrene ($3 \cdot s_w$), er højere end andet forslag til detektionsgrænse. Referencelaboratoriet vurderer imidlertid, at det er teknisk muligt at opnå den ønskelige detektionsgrænse, som derfor fastholdes.

Diisononylphthalat og dibutylphthalat: Krav til drikkevandskvalitet for phthalater ud over di(2-ethylhexyl)phthalat gælder en sum af øvrige phthalater. Ved vurdering af krav til detektionsgrænse i forhold til analysernes anvendelse til kontrol af drikkevandskvalitet, er det antaget, at kvalitetskravet i drikkevand kan deles ligeligt mellem de to phthalater, der overvåges i grundvand. Ud fra den antagelse, er andet forslag til krav til detektionsgrænse ikke tilstrækkeligt i forhold til kontrol af drikkevand. Imidlertid tyder data fra kvartalsrapporter til Miljøcentrene ikke på, at det vil være muligt at opnå en bedre kvalitet, og andet forslag til detektionsgrænse er derfor også det endelige forslag. Det bemærkes, at den detektionsgrænse for diisononylphthalat, der kan beregnes ud fra data fra kvartalsrapporter til Miljøcentrene ($3 \cdot s_w$), er lidt højere end andet forslag til detektionsgrænse. Referencelaboratoriet vurderer imidlertid, at det er teknisk muligt at opnå den ønskelige detektionsgrænse, som derfor fastholdes. Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget ar-

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.2

dato den 22/7-2011

gumenter for at lempe LD for dibutylphthalat til 0,2 µg/L. Data fra kvartalsrapporter tyder imidlertid på, at andet forslag til detektionsgrænse er teknisk mulig, og den fastholdes derfor.

1.2.2 Måleusikkerhed – kontrolprøver og naturlige prøver

For grundvand vurderes det, at der næppe findes store 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 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.

1.2.3 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:

TV: Laveste tærskelværdi for grundvand i Vandplaner 2010

Drv. krav: Vandkvalitetskrav for drikkevand iht. bkg. 1449

1 U_{abs} : Beregnet ekspanderet måleusikkerhed, absolut værdi (første forslag)

Den anvendte model er: $U_{abs} = 2 \cdot \sqrt{(s_{T \max})^2 + (Bias)^2 + (u_{ref})^2}$, hvor Bias og u_{ref} er angivet i %, og det antages, at U_{abs} skal gælde op til en koncentration svarende til 10 gange $s_{T \max}$.

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 disse parametre gennemgået og det er konkluderet, i hvilket omfang den ønskelige ekspanderede måleusikkerhed kan tilgodeses. Konklusionen er udmøntet i kolonnen "3 U_{abs} ".

Tabel 2 Kontrol/overvågning af grundvand

Sammenligning mellem beregnede ekspanderede usikkerheder (U_{abs}) og U_{abs} baseret på tærskelværdier i grundvand og på vandkvalitetskrav til drikkevand								
Parameter	Enhed	TV	Drv. krav	1 U_{abs}	2 U_{abs}	3 U_{abs}	0,5 · TV	0,5 · drv.k.
pH				0,22	0,2	0,2		
Total nitrogen	mg/L N			0,064	0,1	0,1		
Metan	mg/L		0,01	0,029	0,05	0,05		0,005
Uorganiske sporstoffer								
Beryllium	µg/L			0,11	0,2	0,2		
Total opløst iod	µg/L I			1,1	2	2		
Aromatiske kulbrinter								
Toluen	µg/L	1		0,057	0,1	0,1	0,5	
Xylener (m+p+o)	µg/L	1		0,057	0,1	0,1	0,5	
Phenoler								
Nonylphenoler, sum af	µg/L		20	0,14	0,2	0,2		10

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.2

dato den 22/7-2011

Sammenligning mellem beregnede ekspanderede usikkerheder (U_{abs}) og U_{abs} baseret på tærskelværdier i grundvand og på vandkvalitetskrav til drikkevand								
Parameter	Enhed	TV	Drv. krav	1 U_{abs}	2 U_{abs}	3 U_{abs}	0,5 · TV	0,5 · drv.k.
Nonylphenol-monoethoxylater, sum af	µg/L			0,29	0,5	0,5		
Nonylphenol-diethoxylater, sum af	µg/L			0,29	0,5	0,5		
Phenol	µg/L		0,5	0,14	0,2	0,2		0,3
Halogenerede phenoler								
Pentachlorphenol	µg/L	0,01	0,01	0,029	0,05	0,03#	0,005	0,005
Blødgørere								
Di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	µg/L		1	0,57	1	1!		0,5
Diisononylphthalat (DNP)	µg/L		0,5	0,57	1	1!		0,3
Dibutylphthalat	µg/L		0,5	0,57	1	1!		0,3
Anioniske detergenter								
LAS	µg/L		100	8,6	10	10		50

!: den foreslåede værdi er udtryk for den bedste tilgængelige teknik. Den ekspanderede usikkerhed er utilstrækkelig til kvalitetskravet til drikkevand. Der findes ikke miljøkvalitetskrav for parameteren.

#: den foreslåede værdi er udtryk for den bedste tilgængelige teknik. Den ekspanderede måleusikkerhed er utilstrækkelig i forhold til miljøkvalitetskravet og kvalitetskravet til drikkevand.

pH: I et forarbejde til revision af drikkevandsdirektivet /5/ foreslås et krav til ekspanderet usikkerhed (absolut værdi) på 0,2 pH-enheder, det vil sige identisk med det her fremsatte forslag, som derfor understøttes.

Methan: I bkg 1449 anføres, at vandkvalitetskravet (0,01 mg/L) svarer til detektionsgrænsen for de anvendte metoder. En sammenligning mellem ekspanderet måleusikkerhed og 0,5 gange drikkevandskvalitetskravet giver derfor ikke mening. Det vurderes, at den beregnede værdi for ekspanderet måleusikkerhed er det realistisk opnåelige, og den fastholdes derfor. Der er ingen tærskelværdi for methan.

Pentachlorphenol : Andet forslag til ekspanderet måleusikkerhed er for høj i forhold til tærskelværdien i grundvand og det ønskelige i forhold til drikkevandskvalitet. Data for analysekvalitet stammer alene fra ét laboratorium, og det er ikke lykkedes at finde supplerende information. Endeligt forslag til ekspanderet måleusikkerhed som absolut værdi er sænket i forhold til andet forslag ud fra en formodning om, at en vis forbedring i analysekvalitet kan opnås, når der stilles krav herom. Forslaget er et udtryk for bedste tilgængelige teknik.

Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP): Andet forslag til ekspanderet måleusikkerhed er for høj i forhold til det ønskelige i forhold til kravene til drikkevandskvalitet. Der er ingen tærskelværdi for DEHP.

Diisononylphthalat og dibutylphthalat: Drikkevandskrav er udtrykt som krav til sum af øvrige phthalater, dvs. phthalater ud over DEHP. Ved kontrol mod drikkevandskravet er det valgt at dele kravværdien ligeligt mellem de to phthalater, der måles i overvågningsprogrammet. Andet forslag til ekspanderet måleusikkerhed er for høj i forhold til det ønskelige for dette krav til drikkevandskvalitet. Der er ingen tærskelværdi for øvrige phthalater.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.2

dato den 22/7-2011

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 ekspanderet måleusikkerhed som relativ værdi ses i 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).

1.2.5 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/IEC17025 eller andre tilsvarende internationalt accepterede standarder (vist med et K).

Der er som udgangspunkt anført A for alle parametre i lighed med de parametre, der allerede er omfattet af den eksisterende bekendtgørelse om analysekvalitet.

Med samme argumentation som anført for eksisterende parametre, der ofte udføres som feltmålinger, anses det ikke for realistisk at kræve akkreditering for alle institutioner, der udfører feltmålinger. Derfor er kravet til pH, som er en feltmåling, alene et krav om kvalitetsstyring (markering med K).

1.3 Endeligt forslag til analysekvalitetskrav

Det endelige forslag til analysekvalitetskrav ses i bilag A. Heri findes værdierne for analysekvalitetskrav, for hvilke udviklingen er beskrevet i afsnit 1.1 og 1.2. I det endelige forslag til kvalitetskrav er parametrene samlet i parametergrupper, i den udstrækning ensartethed i kemisk identitet og analysekvalitetskrav gør det muligt.

2 Referencer

/1/ Bkg_analysequal_bilag_1.3_grv_ny.xls. Filen består af følgende ark:

- Dataindsamling
- Kvartalsrap
- Basis f beregn af U (findes i kopi i bilag B)
- Beregning
- Efter afrunding
- Endeligt forslag (findes i kopi i bilag A)
- LQ smlg TV og sw (findes i kopi i tabel 1)
- U smlg TV (findes i kopi i tabel 2)

/2/ Lærke Thorling, GEUS, mundtlig orientering, oktober 2010.

/3/ Carsten Langtofte Larsen, GEUS, e-mail, 12. november 2010.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.2

dato den 22/7-2011

/4/ Lærke Thorling, GEUS, e-mail, 28. januar 2011.

/5/ Working Group established within the European Network of Drinking Water Regulators: [Revision of performance characteristics of the methods for analysis of the quality of water intended for human consumption under the directive 98/83/EC](#), April 2010.

asv/jep/pre/uol/lmu

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.2

dato den 22/7-2011

Bilag A – Endeligt forslag til analysekvalitetskrav, ny parametre

1.3 Kontrol/overvågning af grundvand

			Beregnete krav i rev bkg efter afrunding						
Parameter		Enhed	LD	S _{Tmax}		CV _{Tmax}	U _{abs}	U _{rel}	A / K
pH	#		-	0,05		-	0,2	-	K
Total nitrogen (N)	#	mg/L	0,05	0,03		5%	0,1	15%	A
Metan	#	mg/L	0,01	0,01		5%	0,05	20%	A
Uorganiske sporstoffer									
Beryllium	#	µg/L	0,02	0,05		5%	0,2	20%	A
Total opløst iod (I)	#	µg/L	0,3	0,5		5%	1,5	20%	A
Aromatiske kulbrinter									
Toluen		µg/L	0,05	0,03		5%	0,1	20%	A
o-Xylen, m+p-xylen		µg/L	0,02	0,02	**)	5%	0,1	20%	A
Phenoler									
Nonylphenoler, sum	#	µg/L	0,05	0,05		7%	0,2	30%	A
Nonylphenol-monoethoxylater, sum	#	µg/L	0,05	0,1		7%	0,5	30%	A
Nonylphenol-diethoxylater, sum	#	µg/L	0,1	0,1		7%	0,5	30%	A
Phenol	#	µg/L	0,05	0,05		7%	0,2	30%	A
Halogenerede phenoler									
Pentachlorphenol	£	µg/L	0,01	0,01		7%	0,03	30%	A
Blødgørere									
Blødgørere, herunder di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP), diisononylphthalater, sum (DNP), dibutylphthalat	#	µg/L	0,1	0,2	**)	5%	1	20%	A
Anioniske detergenter									
LAS	#	µg/L	3	3		7%	10	30%	A

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

£: analysekvalitetskrav er udtryk for den bedste tilgængelige teknik. Kvantifikationsgrænsen (= 3 * LD) overstiger 0,3 * tærskelværdi (miljøkvalitetskrav) for grundvand, og ekspanderet måleusikkerhed som absolut værdi overstiger 0,5 * tærskelværdien.

**) Krav gælder for hver enkelt komponent

A: målinger skal udføres som akkrediteret teknisk prøvning

K: målinger skal udføres under et kvalitetsstyringssystem i overensstemmelse med standarden EN ISO/IEC 17025 eller andre tilsvarende internationalt accepterede standarder, men ikke nødvendigvis som akkrediteret teknisk prøvning

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.2

dato den 22/7-2011

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

		Estimeret kvalitet		Hjælpeinfo	
Parameter	Enhed	S_{Tmax}	CV_{Tmax}	Bias-krav %	U_{ref}
pH		0,05	-	2%	0,1
Total nitrogen	mg/L N	0,01	5%	2%	3%
Metan	mg/l	0,01	5%	2%	10%
Uorganiske sporstoffer					
Beryllium	µg/L	0,05	5%	2%	5%
Total opløst iod	µg/L I	0,5	5%	2%	5%
Aromatiske kulbrinter					
Toluen	µg/L	0,02	5%	2%	10%
Xylener (m+p+o)	µg/L	0,02	5%	2%	10%
Phenoler					
Nonylphenoler, sum af	µg/L	0,05	5%	2%	10%
Nonylphenol-monoethoxylater, sum af	µg/L	0,1	5%	2%	10%
Nonylphenol-diethoxylater, sum af	µg/L	0,1	5%	2%	10%
Phenol	µg/L	0,05	5%	2%	10%
Halogenerede phenoler					
Pentachlorphenol	µg/L	0,01	5%	2%	10%
Blødgørere					
Di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	µg/L	0,2	5%	2%	10%
Diisononylphthalat (DNP)	µg/L	0,2	5%	2%	10%
Dibutylphthalat	µg/L	0,2	5%	2%	10%
Anioniske detergenter					
LAS	µg/L	3	7%	2%	10%