

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

1 Bekendtgørelsens bilag 1.10, Kontrol af jord

Endeligt forslag til kvalitetskrav for nye parametre i 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 /2/. I forhold til bilag i den kommende bekendtgørelse om analysekvalitet mangler forslaget henvisninger til metodedatablad med specifikation af den krævede analysemetode. 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.

Sum af kulbrinter består af en sum af de fire fraktioner, der findes krav til. Størrelsen af den opnåelige detektionsgrænse, $s_{T \max}$ og ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) afhænger derfor af hvilke fraktioner, der indgår i summen. Det er derfor ikke relevant at stille krav til detektionsgrænse, $s_{T \max}$ og ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) for sum af kulbrinter. Krav til $CV_{T \max}$ og ekspanderet måleusikkerhed (relativ værdi) er den samme for alle fraktioner, og krav til disse to størrelser oprettholdes derfor.

1.1 Basis for første forslag til krav til analysekvalitet

1.1.1 Detektionsgrænse

For de nye parametre i jord findes ingen krav til detektionsgrænse, men der findes krav til de samme parametre i sediment fra regnvandsbassiner i NOVANA 2011-2015. Disse er identiske med detektionsgrænser specificeret i den standard, der skal anvendes (Reflab Metode 1). Disse er anvendt som basis.

Størrelsesordenen for disse krav til detektionsgrænse er efterprøvet ved hjælp af data fra 5 præstationsprøvninger med til sammen 10 jordprøver fra perioden 2001 – 2006. For fraktionen $C_6H_6 - C_{10}$ bekræfter præstationsprøvningerne, at de krævede detektionsgrænser kan opnås.

Opdeling i kulbrintefraktioner mellem C_{10} og C_{25} er ændret siden afholdelse af præstationsprøvningerne, men det antages, at den analysekvalitet, der var gældende ved afholdelse af præstationsprøvningerne, også vil dække den nye fraktionsopdeling. Alle prøver i præstationsprøvningerne har for fraktionen $C_{10} - C_{25}$ koncentrationer, der er for høje til vurdering af detektionsgrænse, hvorfor detektionsgrænsekravet for sediment ikke kan verificeres. Det anvendes derfor uden bekræftelse på om det er realistisk.

Den krævede detektionsgrænse for fraktionen $C_{20} - C_{40}$ er 25 mg/kg TS. Præstationsprøvningerne tyder for fraktion $C_{25} - C_{35}$ på detektionsgrænser omkring 10 mg/kg TS. Den krævede detektionsgrænse vil derfor uden vanskelighed kunne opnås.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.4

dato den 22/7-2011

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

Som følge af mangel på information om total standardafvigelse for kulbrintefraktionering i jord er det valgt at anvende samme model, som er anvendt ved udledning af detektionsgrænse for eksisterende parametre i blg. 866: $s_{T \max} = LD$. Forslag til $s_{T \max}$ er således sat til samme værdi som krav til detektionsgrænse for sediment fra regnvandsbassiner i det nationale overvågningsprogram.

Værdierne fremgår af bilag B.

Disse forslag til $s_{T \max}$ er sammenlignet med standardafvigelsen for reproducerbarhed (s_R) fra præstationsprøvninger i perioden 2001-2006. s_R indeholder variation mellem laboratorier og må derfor formodes at være større end den totale standardafvigelse på et enkelt laboratorium. Med de samme begrænsninger, som er nævnt ovenfor (afsnit 1.1.1) vedrørende basis for krav til detektionsgrænse, bekræfter resultaterne af præstationsprøvningerne forslagene til $s_{T \max}$ som rimelige værdier.

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

Datagrundlaget for forslag til værdi for $CV_{T \max}$ er begrænset, idet der alene findes information fra præstationsprøvninger, hvilket vil sige standardafvigelsen for reproducerbarhed (CV_R), som indeholder både variation inden for det enkelte laboratorium og variation mellem laboratorier. Værdien for CV_R er høj, varierende mellem 20% og 40% med hovedvægt omkring 25% for alle kulbrintefraktioneringer. I lyset af at CV_R indeholder bidrag både fra CV_T for de enkelte laboratorier og variation mellem laboratorierne, skønnes en rimelig værdi for $CV_{T \max}$ at være 10%. Denne værdi er høj i forhold til alle andre parametre, men skønnes nødvendig på grund af den særlige integrationssteknik, der anvendes ved bestemmelse af kulbrintefraktioneringer.

Ved høring af udkast til den reviderede bekendtgørelse blev imidlertid modtaget argumenter for at lempe $CV_{T \max}$ for sum af kulbrinter. $CV_{T \max}$ er lempet til 15% i stedet for 10%. Ændringen medfører ingen ændring for U_{rel} , som allerede med høringsforslaget var på den maksimale værdi (50%).

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 jord, der i dag er omfattet af bkg. nr. 866. Det anbefales at anvende samme værdi for de nye parametre.

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

De beregnede krav til analysekvalitet er sammenlignet med det ønskelige i forhold til jordkvalitetskriterier fra Miljøstyrelsen /1/.

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

1.2.1 Detektionsgrænse

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

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.4

dato den 22/7-2011

- S_T max Maksimal total standardafvigelse skønnet på basis af krav til detektionsgrænse i NOVANA 2011 – 2015, som beskrevet i afsnit 1.1.2
- Krav: Jordkvalitetskriterier iht. /1/
- 1 LD: Skønnet detektionsgrænse (første forslag) på basis af krav til detektionsgrænse (LD) for sediment fra regnvandsbassiner i NOVANA.
- 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 jordkvalitetskriterier. I disse tilfælde er lagt sværtning over den værdi (baseret på jordkvalitetskriteriet), 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".

Tabel 1 Kontrol af jord

Sammenligning mellem beregnede detektionsgrænser (LD) og LQ baseret på jordkvalitetskriterier										
Parameter	Enhed	Overv LD **		Krav		1 LD	2 LD	3 LD	LQ = 3 · LD	0,3 · krav
Kulbrinter										
Flygtige kulbrinter, C ₆ H ₆ - C ₁₀	mg/kg TS	2,5		25		2,5	2	2	6	7,5
Lette kulbrinter, C ₁₀ - C ₁₅	mg/kg TS	5		40		5,0	5	5*	15	12
Lette kulbrinter, C ₁₅ - C ₂₀	mg/kg TS	5		55		5,0	5	5	15	16,5
Tunge kulbrinter, C ₂₀ - C ₃₅	mg/kg TS	25		100		25	20	20*	60	30

*: den foreslåede værdi er udtryk for den bedste tilgængelige teknik. Detektionsgrænsen er utilstrækkelig til kontrol af jordkvalitetskriteriet.

**: OvervLD er tilnærmet fastsat på baggrund af LD-kravet for sediment i regnvandsbassiner under NOVANA, der er lig LD i metodestandarden for parametrene

Lette kulbrinter, C₁₀ – C₁₅ og tunge kulbrinter, C₂₀ – C₃₅: Andet forslag til detektionsgrænser for de to nævnte kulbrintefraktioner er ikke tilstrækkeligt i forhold til jordkvalitetskriteriet. Referencelaboratoriet vurderer imidlertid, at det ikke er teknisk muligt at opnå de ønskelige detektionsgrænser, hvorfor andet forslag til detektionsgrænser også er det endelige forslag. Forslaget er et udtryk for bedste tilgængelige teknik.

1.2.2 Måleusikkerhed – kontrolprøver og naturlige prøver

For jord vurderes det generelt, 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. For de foreliggende parametre, sum af kulbrinter og kulbrintefraktioner, er forslag til analysekvalitet i væsentligt omfang baseret på heterogene prøver, hvorfor der anvendes samme principper for afrunding, som der anvendes for vandige prøver.

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.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.4

dato den 22/7-2011

1.2.3 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:

Krav: Jordkvalitetskriterier iht. /1/

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 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 af jord

Sammenligning mellem beregnede ekspanderede usikkerheder (U_{abs}) og U_{abs} baseret på jordkvalitetskriterier

Parameter	Enhed		Krav	1 U_{abs}	2 U_{abs}	3 U_{abs}		0,3 · krav
Kulbrinter								
Flygtige kulbrinter, C6H6 - C10	mg/kg TS		25	7,1	10	10		12,5
Lette kulbrinter, C10 - C15	mg/kg TS		40	14,3	20	20		20
Lette kulbrinter, C15 - C20	mg/kg TS		55	14,3	20	20		27,5
Tunge kulbrinter, C20 - C35	mg/kg TS		100	71,4	100	100*		50

*: den foreslåede værdi er udtryk for den bedste tilgængelige teknik. Den ekspanderede usikkerhed er utilstrækkelig til kontrol af jordkvalitetskriteriet. Der findes ikke miljøkvalitetskrav for parameteren.

Tunge kulbrinter, C₂₀ – C₃₅: Andet forslag til ekspanderet usikkerhed (absolut værdi) for tunge kulbrinter er ikke tilstrækkeligt i forhold til jordkvalitetskriteriet. Referencelaboratoriet vurderer imidlertid, at det ikke er teknisk muligt at opnå den ønskelige ekspanderede usikkerhed, hvorfor andet forslag til ekspanderet usikkerhed også er det endelige forslag. Forslaget er et udtryk for bedste tilgængelige teknik.

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:

$U_{rel} = 2 \cdot \sqrt{(CV_{Tmax})^2 + (Bias)^2 + (u_{ref})^2}$, 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 ekspanderet måleusikkerhed som relativ værdi ses i Bilag A, hvor de endelige forslag til analysekvalitet er anført.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.4

dato den 22/7-2011

Alle forslag til ekspanderede måleusikkerheder som relativ værdi er 50%, og vil derfor også være 0,5 gange en kritiske 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/IEC17025 eller andre tilsvarende internationalt accepterede standarder (vist med et K).

Referencelaboratoriet foreslår A for alle parametre i lighed med de parametre, der allerede er omfattet af den eksisterende bekendtgørelse om analysekvalitet.

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 0 og 1.2.

2 Referencer

- /1/ Miljøstyrelsen: Liste over kvalitetskriterier i relation til forurennet jord og kvalitetskriterier for drikkevand, Juni og juli 2010.
- /2/ Bkg_analysekval_bilag_1.10_jord_ny.xls. Filen består af følgende ark:
 - Dataindsamling
 - 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)

pre/uol/lmu

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.4

dato den 22/7-2011

Bilag A – Endeligt forslag til analysekvalitetskrav, ny parametre

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
Kulbrinter								
Flygtige kulbrinter, C6H6 - C10	mg/kg TS	2	3		10%	10	50%	A
Lette kulbrinter, C10 - C15	mg/kg TS	5*	5		10%	20	50%	A
Lette kulbrinter, C15 - C20	mg/kg TS	5	5		10%	20	50%	A
Tunge kulbrinter, C20 - C35	mg/kg TS	20*	20		10%	100*	50%	A
Sum af kulbrinter, C6H6 - C35	mg/kg TS			!	15%		50%	A

!: analysekvaliteten for sum af kulbrinter er varierende afhængig af hvilke fraktioner, der er dominerende i summen

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 11.4

dato den 22/7-2011

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

Parameter	Enhed	$S_{T\text{max}}$	$CV_{T\text{max}}$	Bias-krav %	U_{ref} %
Kulbrinter					
Flygtige kulbrinter, $C_6H_6 - C_{10}$	mg/kg TS	2,5	10%	2%	10%
Lette kulbrinter, $C_{10} - C_{15}$	mg/kg TS	5	10%	2%	10%
Lette kulbrinter, $C_{15} - C_{20}$	mg/kg TS	5	10%	2%	10%
Tunge kulbrinter, $C_{20} - C_{35}$	mg/kg TS	25	10%	2%	10%
Sum af kulbrinter, $C_6H_6 - C_{35}$	mg/kg TS	25	10%	2%	10%