

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

1 Bekendtgørelsens bilag 1.12, Marint sediment

Bilag A og hele nærværende notat er udformet for analyse af sediment ved overvågningsopgaver. Imidlertid er der analyseopgaver, f.eks. i forbindelse med klappning af havnesediment, hvor en væsentlig mindre krævende kvalitet for detektionsgrænse og ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) vil være fuldt tilstrækkelig.

Endeligt forslag til kvalitetskrav for nye parametre i bilag 1.12 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.

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 de fleste nye parametre i sediment findes krav til detektionsgrænse i NOVANA 2011 - 2015. Undtagelserne er glødetab, TOC, jern, total phosphor og MTBE.

LD for glødetab i marint sediment er sat til krav til detektionsgrænse i fersk sediment i NOVANA 2011 - 2015. Ved høring af udkast til den reviderede bekendtgørelse blev imidlertid modtaget argumenter for at lempe LD for glødetab i både fersk og marint sediment til 1 g/kg TS i stedet for 0,1 g/kg TS. LD er lempet, og er fortsat i overensstemmelse med NOVANA. Som konsekvens heraf er $s_{T \max}$ også lempet.

Det har ikke været muligt at finde uafhængige kilder til detektionsgrænse for TOC og jern, og derfor er anvendt detektionsgrænserne fra Eurofins' akkreditering. Ved høring af udkast til den reviderede bekendtgørelse blev imidlertid modtaget argumenter for at lempe LD for TOC til 0,2% i stedet for 0,05%. LD er lempet, og er fortsat i overensstemmelse med NOVANA. Som konsekvens heraf er $s_{T \max}$ også lempet.

For total phosphor er anvendt krav til $s_{T \max}$ for jord fra bkg. 866 som basis, idet der er anvendt samme model, som for de eksisterende parametre i bkg. 866: $s_{T \max} = LD$.

Det er ikke lykkedes at finde kilder til detektionsgrænse for MTBE, men der findes et miljøkvalitetskrav for parameteren. Forslag til detektionsgrænse er den værdi, som netop giver en tilstrækkelig analysekvalitet i forhold til miljøkvalitetskravet.

For alle øvrige parametre er detektionsgrænse fra NOVANA 2011 - 2015 anvendt som udgangspunkt for forslag til detektionsgrænse.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.5b

dato den 22/7-2011

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

Der findes ikke data for sediment i kvartalsrapporter til Miljøcentrene, og det er ikke lykkedes at finde andet materiale til støtte for arbejdet. Der findes standarder under udarbejdelse fra Horizontal-projektet for en række af parametrene (PAH, blødgørere og phenoler) i sediment eller andre faste matricer, men detektionsgrænserne er for alle tre grupper langt over de ønskede detektionsgrænser i det nationale overvågningsprogram. De er derfor ikke taget i betragtning. I stedet er anvendt 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 i det nationale overvågningsprogram. For glødetab er anvendt krav for fersk sediment i NOVANA 2011 - 2015, og for TOC og jern er anvendt forslag til detektionsgrænse alene baseret på Eurofins' akkreditering som beskrevet i afsnit 1.1.1.

Undtagelserne herfra er total phosphor og MTBE.

For total phosphor er anvendt samme $s_{T \max}$, som er gældende for jord i bkg. 866.

For MTBE er anvendt en værdi for $s_{T \max}$, som resulterer i en tilstrækkelig ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) i forhold til miljøkvalitetskravet.

Ved høring af udkast til den reviderede bekendtgørelse blev imidlertid modtaget argumenter for at lempe $s_{T \max}$ for phenoler, acenaphthylen, benz(a)fluoren, 1-methylpyren, perylen, blødgørere og organotinforbindelser med en faktor 3. $s_{T \max}$ er lempet for alle de nævnte med undtagelse af 4-tert-octylphenol og diisononylphthalater, og som konsekvens heraf er U_{abs} også lempet.

Årsagen, til at 4-tert-octylphenol og diisononylphthalater ikke er omfattet, er, at de oprindelige værdier for $s_{T \max}$ for disse to stoffer var baseret på NOVANA-krav for fersk sediment, som er mere skærpede end krav i marint sediment. $s_{T \max}$ for de to parametre er nu baseret på NOVANA-krav for marint sediment, som giver mere lempelige værdier end øgning med en faktor 3.

De oprindelige værdier fremgår af bilag B.

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

Der findes ikke data, der kan benyttes som grundlag for forslag til $CV_{T \max}$. I stedet er anvendt den antagelse, at hovedkomponenterne: glødetab, TOC, jern og total phosphor, kan analyseres med CV_T på højst 5%, og at alle øvrige parametre kan analyseres med CV_T på højst 7%. Dette svarer til de krav til $CV_{T \max}$, der findes for de eksisterende parametre i bkg. 866.

Ved høring af udkast til den reviderede bekendtgørelse blev imidlertid modtaget argumenter for at lempe $CV_{T \max}$ for uorganiske sporstoffer til 15% i stedet for 7%. $CV_{T \max}$ er lempet, og som konsekvens heraf er U_{rel} også lempet.

Ved høring af udkast til den reviderede bekendtgørelse blev desuden modtaget argumenter for at lempe $CV_{T \max}$ for alle miljøfremmede organiske stoffer til 20% i stedet for 7%. $CV_{T \max}$ er lempet, og som konsekvens heraf er U_{rel} også lempet.

De oprindelige værdier fremgår af bilag B.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.5b

dato den 22/7-2011

1.1.4 Krav til maksimal afvigelse fra korrekt indhold (bias)

Maksimal afvigelse fra korrekt indhold er 2% for alle parametre i sediment, 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.

De beregnede krav til analysekvalitet er sammenlignet med det ønskelige i forbindelse med overvågning af miljøkvalitetskrav. Miljøkvalitetskrav findes i bkg. nr. 1022 af 25. august 2010 /1/. Der findes imidlertid kun miljøkvalitetskrav for MTBE af relevans for marint sediment.

Yderligere foretages en sammenligning med de krav til analysekvalitet, der anvendes af programmet QUASIMEME, se www.quasimeme.org, Programme. Dette er nærmere beskrevet i notat 11.3, hvor fremgangsmåden også er anvendt. QUASIMEME er et program for bl.a. præstationsprøvning for marine målinger.

Sammenligning med QUASIMEMEs forventning til acceptabel analysekvalitet er ikke foretaget for organotinforbindelser, da QUASIMEMEs værdier ligger flere størrelsesordener højere end krav til detektionsgrænse i NOVANA 2011 - 2015. Det er derfor skønnet, at de ikke er relevante for overvågning i åbne farvande.

Miljøkvalitetskrav og analysekvalitetskrav anvendt af QUASIMEME er sammenlignet med detektionsgrænse og ekspanderet måleusikkerhed som beskrevet i notat 6, idet kvantifikationsgrænsen er beregnet som $3 \cdot LD$.

Sammenligning med miljøkvalitetskrav giver information om analysekvaliteten er tilstrækkelig til behovet ved anvendelse af resultaterne, mens sammenligningen med krav fra QUASIMEME primært har til formål at illustrere, om det kan forventes, at kravene til analysekvalitet kan honoreres i praksis.

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:

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

EQS: Miljøkvalitetskrav iht. bkg. 1022 /1/.

QUAS U: $2 \cdot$ Total error beregnet i henhold til QUASIMEMEs metode som beskrevet i notat 11.3 ved en koncentration svarende til forslag til kvantifikationsgrænse.

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

Data i tabellen illustrerer 1) om den beregnede og afrundede detektionsgrænse (kolonne "2 LD") er tilstrækkelig i forhold til miljøkvalitetskravet og 2) om den gængse analysekvalitet tyder på, at det er praktisk muligt at opnå den beregnede og afrundede detektionsgrænse. Den gængse analysekvalitet er baseret på QUASIMEMEs forventninger til acceptabel analysekvalitet og er anført i kolonnen QUAS U. Forventningen er, at den ekspanderede usikkerhed ved koncentration svarende til kvantifikation

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.5b

dato den 22/7-2011

tionsgrænsen er af samme størrelsesorden som kvantifikationsgrænsen. I teksten under tabellen er konkluderet i hvilket omfang, der er behov for, at den gængse analysekvalitet forbedres, og konklusionen er udmøntet i kolonne "3 LD".

Tabel 1 Marint sediment

Sammenligning mellem beregnede detektionsgrænser (LD) og LQ baseret på miljøkvalitetskrav (0,3 · EQS), samt forventet ekspanderet måleusikkerhed ved denne koncentration (QUAS U)

Parameter	Enhed	Overv LD	EQS		1 LD	2 LD	3 LD	LQ = 3 · LD	0,3 · EQS	QUAS U
Glødetab	g/kg TS				0,10	0,1	1	0,3		
TOC	%				0,050	0,05	0,2	0,2		
Aluminium	mg/kg TS	1000			1000,0	1000	1000	3000		1750
Uorganiske sporstoffer										
Arsen	mg/kg TS	0,1			0,1	0,1	0,1	0,3		1,1
Chrom	mg/kg TS	1			1,0	1	1	3		2,8
Lithium	mg/kg TS	1			1,0	1	1	3		0,9
Phenoler										
Nonylphenoler, sum	µg/kg TS	1			1,0	1	1	3		
4-nonylphenol	µg/kg TS	0,5			0,50	0,5	0,5	1,5		
Nonylphenol- monoethoxylater, sum	µg/kg TS	1			1,0	1	1	3		
Nonylphenol-diethoxylater, sum	µg/kg TS	1			1,0	1	1	3		
Octylphenoler, sum	µg/kg TS	0,5			0,50	0,5	0,5	1,5		
4-tert-octylphenol (4-(1,1,3,3- tetramethylbutyl)phenol)	µg/kg TS	2			2,0	2	2	6,0		
PAH										
Acenaphthen	µg/kg TS	0,5			0,50	0,5	0,5	1,5		0,5
Acenaphthylen	µg/kg TS	0,5			0,50	0,5	0,5	1,5		0,6
Anthracen	µg/kg TS	3			3,0	3	3	9		2
Benzo(a)anthracen	µg/kg TS	10			10,0	10	10	30		8
Benzo(a)fluoren	µg/kg TS	0,5			0,50	0,5	0,5	1,5		0,9
Benzo(a)pyren	µg/kg TS	2			2,0	2	2	6		2
Benzo(e)pyren	µg/kg TS	1			1,0	1	1	3		1
Benzo(ghi)perylene	µg/kg TS	1			1,0	1	1	3		1
Benzo(b+j+k)fluoranthener, sum	µg/kg TS	2			2,0	2	2	6		2
Crysen og triphenylen, sum	µg/kg TS	10			10	10	10	30		8
Dibenz(a,h)anthracen	µg/kg TS	1			1,0	1	1	3		0,8
Dibenzothiophen	µg/kg TS	2			2,0	2	2	6		2
3,6-dimethylphenanthren	µg/kg TS	1			1,0	1	1	3		1
Fluoranthren	µg/kg TS	10			10,0	10	10	30		8
Fluoren	µg/kg TS	2			2,0	2	2	6		2
Indeno(1,2,3-cd)pyren	µg/kg TS	2			2,0	2	2	6		2
2-methylphenanthren	µg/kg TS	0,5			0,50	0,5	0,5	1,5		0,9
1-methylpyren	µg/kg TS	0,5			0,50	0,5	0,5	1,5		0,9
Perylen	µg/kg TS	0,5			0,50	0,5	0,5	1,5		0,6
Phenanthren	µg/kg TS	3			3,0	3	3	9		3

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.5b

dato den 22/7-2011

Parameter	Enhed	Overv LD	EQS		1 LD	2 LD	3 LD	LQ = 3 · LD	0,3 · EQS	QUAS U
Pyren	µg/kg TS	10			10,0	10	10	30		8
Blødgørere										
Di(2-ethylhexyl)adipat	µg/kg TS	1			1,0	1	1	3		
Di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	µg/kg TS	1			1,0	1	1	3		
Diisononylphthalater (DNP), sum	µg/kg TS	10			10,0	10	10	30		
Di-n-octylphthalat	µg/kg TS	1			1,0	1	1	3		
Dibutylphthalat	µg/kg TS	1			1,0	1	1	3		
Dioxiner og furaner										
2378-TCDD	µg/kg TS	0,2			0,20	0,2	0,2	0,6		
12378-PeCDD	µg/kg TS	0,2			0,20	0,2	0,2	0,6		
123478-HxCDD	µg/kg TS	0,2			0,20	0,2	0,2	0,6		
123678-HxCDD	µg/kg TS	0,2			0,20	0,2	0,2	0,6		
123789-HxCDD	µg/kg TS	0,2			0,20	0,2	0,2	0,6		
1234678-HpCDD	µg/kg TS	0,1			0,10	0,1	0,1	0,3		
OCDD	µg/kg TS	0,1			0,10	0,1	0,1	0,3		
2378-TCDF	µg/kg TS	0,2			0,20	0,2	0,2	0,6		
12378-PeCDF	µg/kg TS	0,3			0,30	0,3	0,3	0,9		
23478-PeCDF	µg/kg TS	0,2			0,20	0,2	0,2	0,6		
123478-HxCDF	µg/kg TS	0,1			0,10	0,1	0,1	0,3		
123678-HxCDF	µg/kg TS	0,1			0,10	0,1	0,1	0,3		
123789-HxCDF	µg/kg TS	0,1			0,10	0,1	0,1	0,3		
234678-HxCDF	µg/kg TS	0,1			0,10	0,1	0,1	0,3		
1234678-HpCDF	µg/kg TS	0,1			0,10	0,1	0,1	0,3		
1234789-HpCDF	µg/kg TS	0,1			0,10	0,1	0,1	0,3		
OCDF	µg/kg TS	0,1			0,10	0,1	0,1	0,3		
Ethere										
MTBE	µg/kg TS		81		8	5	5	15	24	
Organotinforbindelser										
Monobutyltin-forbindelser (Sn)	ng/kg TS	1			1,0	1	1	3		
Dibutyltin-forbindelser (Sn)	ng/kg TS	1			1,0	1	1	3		
Tributyltin-forbindelser (Sn)	ng/kg TS	1			1,0	1	1	3		
Triphenyltin-forbindelser (Sn)	ng/kg TS	5			5,0	5	5	15		

Det endelige forslag til detektionsgrænse (3 LD) er lempet for glødetab og TOC som følge af høringsvar vedrørende detektionsgrænse (se afsnit **Error! Reference source not found.**).

For MTBE er forslag til detektionsgrænse baseret på behovet i forhold til miljøkvalitetskravet og det er derfor ikke overraskende, at der er overensstemmelse mellem forslaget og behovet. Eurofins' akkreditering for MTBE i jord tyder på, at den beskrevne detektionsgrænse er opnåelig.

Den ekspanderede måleusikkerhed, som i henhold til QUASIMEME er teknisk mulig, er for de fleste parametre lav i forhold til det forventelige ved kvantifikationsgrænsen. For enkelte parametre er kvantifikationsgrænsen og den ekspanderede måleusikker-

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.5b

dato den 22/7-2011

hed af samme størrelsesorden. Dette tyder på, at forslagene til detektionsgrænse kan opnås i praksis.

Usikkerhed beregnet på basis af krav til resultater i præstationsprøvninger i programmet QUASIMEME (QUAS U) for arsen er dog noget højere end forventningsværdien tæt på kvantifikationsgrænsen. Referencelaboratoriet forventer trods dette, at andet forslag til detektionsgrænse er opnåeligt. Det er derfor også det endelige forslag.

Det bemærkes, at for phenoler, blødgørere, dioxiner og furaner og organotinforbindelser har det ikke været muligt at finde data, der kan vise om de beregnede detektionsgrænser kan opnås i praksis.

Mono-, di- og tributyltin: Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til hhv. 5, 3 og 2 µg/kg TS. Forslag til detektionsgrænser er baseret på krav til detektionsgrænser i NOVANA 2011 - 2015, og de fastholdes derfor. Det bemærkes dog, at kravene til detektionsgrænse er skærpet i forhold til NOVANA 2006 - 2009.

Med de ovennævnte undtagelser giver sammenligningerne ikke grund til at ændre andet forslag til detektionsgrænse, som derfor også er det endelige forslag.

1.2.2 Måleusikkerhed – kontrolprøver og naturlige prøver

For sediment vurderes det med samme argumentation som for parametre i eksisterende bkg. nr. 866 (notat 10.10), at der ikke er behov for at tage højde for 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.

Til sammenligning med den foreslåede værdi for ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) er anført $2 \cdot$ Total error beregnet i henhold til QUASIMEMEs metode som beskrevet ovenfor ved en koncentration svarende til $10 \cdot$ detektionsgrænsekrav i NOVANA 2011 - 2015. Koncentrationsniveauet er valgt, således at det svarer til den metode, der er anvendt ved beregning på basis af kendskab til detektionsgrænse og $S_{T \max}$, som beskrevet i notat 11.1 og notat 5. Her antages det, at ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) vil være gældende op til en koncentration svarende til $10 \cdot S_{T \max}$ eller $10 \cdot$ LD. Samme koncentrationsniveau er anvendt her.

I tabellen er anvendt følgende forkortelser:

EQS: Miljøkvalitetskrav iht. bkg. 1022 /1/.

QUAS U: $2 \cdot$ Total error beregnet i henhold til QUASIMEMEs metode som beskrevet i notat 11.3 ved en koncentration svarende til $10 \cdot$ detektionsgrænsekrav i NOVANA 2011 - 2015.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.5b

dato den 22/7-2011

- 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

Data i tabellen illustrerer på tilsvarende måde som Tabel 1 om 1) den beregnede og afrundede ekspanderede måleusikkerhed (absolut værdi) (kolonne "2 U_{abs} ") er tilstrækkelig i forhold til miljøkvalitetskravet og 2) om den gængse analysekvalitet tyder på, at det er praktisk muligt at opnå den beregnede og afrundede ekspanderede måleusikkerhed (absolut værdi). Den gængse analysekvalitet er baseret på QUASIMES forventninger til acceptabel analysekvalitet og er anført i kolonnen QUAS U. I teksten under tabellen er konkluderet i hvilket omfang det der er behov for, at den gængse analysekvalitet forbedres, og konklusionen er udmøntet i kolonne "3 U_{abs} ".

Tabel 2 Marint sediment

Sammenligning mellem beregnede ekspanderede usikkerheder (U_{abs}) og U_{abs} baseret på miljøkvalitetskrav ($0,5 \cdot EQS$) og på forventet U_{abs} på basis af QUASIMES vurdering af analysekvalitet (QUAS U)

Parameter	Enhed	EQS	1 U_{abs}	2 U_{abs}	3 U_{abs}	$0,5 \cdot$ EQS	QUAS U
Glødetab	g/kg TS		0,21	0,3	3,0		
TOC	%		0,11	0,2	0,5		
Aluminium	mg/kg TS		2272	3000	3000		3500
Uorganiske sporstoffer							
Arsen	mg/kg TS		0,29	0,5	0,5		1,25
Chrom	mg/kg TS		2,9	5	5		4,5
Lithium	mg/kg TS		2,3	3	3		2,6
Phenoler							
Nonylphenoler, sum	µg/kg TS		2,9	5	10		
4-nonylphenol	µg/kg TS		1,4	2	5		
Nonylphenol-monoethoxylater, sum	µg/kg TS		2,9	5	10		
Nonylphenol-diethoxylater, sum	µg/kg TS		2,9	5	10		
Octylphenoler, sum	µg/kg TS		1,4	2	5		
4-tert-octylphenol (4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol)	µg/kg TS		5,7	10	10		
PAH							
Acenaphthen	µg/kg TS		1,4	2	2		1
Acenaphthylen	µg/kg TS		1,4	2	5		1
Anthracen	µg/kg TS		8,6	10	10		8
Benzo(a)anthracen	µg/kg TS		29	50	50		25
Benzo(a)fluoren	µg/kg TS		1,4	2	5		2
Benzo(a)pyren	µg/kg TS		5,7	10	10		5
Benzo(e)pyren	µg/kg TS		2,9	5	5		3
Benzo(ghi)perylene	µg/kg TS		2,9	5	5		3
Benzo(b+j+k)fluoranthener, sum	µg/kg TS		5,7	10	10		6
Crysen og triphenylen, sum	µg/kg TS		28,6	50	50		25

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.5b

dato den 22/7-2011

Sammenligning mellem beregnede ekspanderede usikkerheder (U_{abs}) og U_{abs} baseret på miljøkvalitetskrav ($0,5 \cdot EQS$) og på forventet U_{abs} på basis af QUASIMEMES vurdering af analysekvalitet (QUAS U)								
Parameter	Enhed	EQS		1 U_{abs}	2 U_{abs}	3 U_{abs}	$0,5 \cdot$ EQS	QUAS U
Dibenz(a,h)anthracen	µg/kg TS			2,9	5	5		3
Dibenzothiophen	µg/kg TS			5,7	10	10		5
3,6-dimethylphenanthren	µg/kg TS			2,9	5	5		3
Fluoranthren	µg/kg TS			29	50	50		25
Fluoren	µg/kg TS			5,7	10	10		5
Indeno(1,2,3-cd)pyren	µg/kg TS			5,7	10	10		5
2-methylphenanthren	µg/kg TS			1,4	2	2		2
1-methylpyren	µg/kg TS			1,4	2	5		2
Perylen	µg/kg TS			1,4	2	5		1
Phenanthren	µg/kg TS			8,6	10	10		8
Pyren	µg/kg TS			29	50	50		8
Blødgørere								
Di(2-ethylhexyl)adipat	µg/kg TS			2,9	5	10		
Di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	µg/kg TS			2,9	5	10		
Diisononylphthalater (DNP), sum	µg/kg TS			28,6	50	50		
Di-n-octylphthalat	µg/kg TS			2,9	5	10		
Dibutylphthalat	µg/kg TS			2,9	5	10		
Dioxiner og furaner								
2378-TCDD	µg/kg TS			0,57	1	1		
12378-PeCDD	µg/kg TS			0,57	1	1		
123478-HxCDD	µg/kg TS			0,57	1	1		
123678-HxCDD	µg/kg TS			0,57	1	1		
123789-HxCDD	µg/kg TS			0,57	1	1		
1234678-HpCDD	µg/kg TS			0,29	1	1		
OCDD	µg/kg TS			0,29	1	1		
2378-TCDF	µg/kg TS			0,57	1	1		
12378-PeCDF	µg/kg TS			0,86	1	1		
23478-PeCDF	µg/kg TS			0,57	1	1		
123478-HxCDF	µg/kg TS			0,29	1	1		
123678-HxCDF	µg/kg TS			0,29	1	1		
123789-HxCDF	µg/kg TS			0,29	1	1		
234678-HxCDF	µg/kg TS			0,29	1	1		
1234678-HpCDF	µg/kg TS			0,29	1	1		
1234789-HpCDF	µg/kg TS			0,29	1	1		
OCDF	µg/kg TS			0,29	1	1		
Ethere								
MTBE	µg/kg TS	81		23	30	30	41	
Organotinforbindelser								
Monobutyltin-forbindelser (Sn)	ng/kg TS			2,9	5	10		
Dibutyltin-forbindelser (Sn)	ng/kg TS			2,9	5	10		
Tributyltin-forbindelser (Sn)	ng/kg TS			2,9	5	10		
Triphenyltin-forbindelser (Sn)	ng/kg TS			14,3	20	20		

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.5b

dato den 22/7-2011

For MTBE er forslag til ekspanderet måleusikkerhed baseret på behovet i forhold til miljøkvalitetskravet, og det er derfor ikke overraskende, at der er overensstemmelse mellem forslaget og behovet. Eurofins' akkreditering tyder på, at forslag til ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) kan opnås i praksis.

Glødetab og TOC: $s_{T \max}$ er lempet som beskrevet i afsnit **Error! Reference source not found.** Som følge heraf er også endelig værdi for ekspanderet usikkerhed (absolut værdi) lempet.

Phenoler, acenaphthylen, benz(a)fluoren, 1-methylpyren, perylen, blødgørere og organotinforbindinger: $s_{T \max}$ er lempet som beskrevet i afsnit 1.1.2. Som følge heraf er også endelige værdier for ekspanderet usikkerhed (absolut værdi) lempet.

Den ekspanderede måleusikkerhed, som i henhold til QUASIMEME er teknisk mulig, er generelt af samme størrelsesorden som andet forslag til ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi). Dette tyder på, at forslagene til ekspanderet måleusikkerhed kan opnås i praksis.

Det bemærkes, at for pesticider, phenoler, blødgørere, dioxiner og furaner og organotinforbindinger har det ikke været muligt at finde data, der kan vise, om de beregnede ekspanderede måleusikkerheder (absolutte værdier) kan opnås i praksis.

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:

$$U_{\text{rel}} = 2 \cdot \sqrt{(CV_{T \max})^2 + (\text{Bias})^2 + (u_{\text{ref}})^2}$$
, 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 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 anført A for almene parametre, uorganiske sporstoffer og organotinforbindinger i lighed med de parametre, der allerede er omfattet af den eksisterende bekendtgørelse om analysekvalitet. For alle øvrige parametre er anført K i erkendelse af, at der på nuværende tidspunkt kun er adgang til akkrediteret prøvning i begrænset omfang.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.5b

dato den 22/7-2011

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. Krav til analysekvalitet for beslægtede parameter udviser ikke ensartethed, hvorfor der ikke umiddelbart er mulighed for at samle parametrene i parametergrupper.

I det endelige forslag til analysekvalitet er det i forhold til navngivningen i NOVANA 2011 - 2015 specificeret i de tilfælde, hvor en given parameter er en sum, oftest af isomere forbindelser. Disse parametre er mærket i tabellen i bilag A.

Med henblik på at fremtidssikre bekendtgørelsen ved senere indføjeelse af nye prioriterede stoffer er tilføjet følgende parametergrupper: Øvrige pesticider og Øvrige PAH. Analysekrav til parametergrupperne er sat til de mest lempelige krav til specifikke parametre, der er omfattet af den nuværende revision af bekendtgørelse om analysekvalitet.

Øvrige pesticider: Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til 10 µg/kg TS, hvor den ovenfor anførte fremgangsmåde giver en LD på 3 µg/kg TS. Da der ikke findes miljøkvalitetskrav eller generelle krav i bekendtgørelse eller direktiver, der kan vise behov for en bestemt analysekvalitet, er det endelige forslag til detektionsgrænse lempet til 10 µg/kg TS. I konsekvens heraf er også $s_{T \max}$ og U_{abs} lempet.

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_1.12_sediment_mar_ny.xls. Filen består af følgende ark:
 - Dataindsamling
 - QUASIMEME
 - 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)

uol/lmu

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.5b

dato den 22/7-2011

Bilag A – Endeligt forslag til analysekvalitetskrav, ny parametre

1.12 Overvågning af marint sediment

Parameter	Enhed	Beregnete krav i rev bkg efter afrunding					A / K
		LD	S _{Tmax}	CV _{Tmax}	U _{abs}	U _{rel}	
Glødetab	g/kg TS	1	1	5%	3	15%	A
TOC	# %	0,2	0,2	5%	0,5	15%	A
Aluminium	# mg/kg TS	1000	1000	7%	3000	30%	A
Uorganiske sporstoffer							
Arsen	# mg/kg TS	0,1	0,1	15%	0,5	50%	A
Chrom	# mg/kg TS	1	1	15%	5	50%	A
Lithium	# mg/kg TS	1	1	15%	3	50%	A
Pesticider							
Pesticider og nedbrydningsprodukter fra pesticider	# µg/kg TS	10	10	**) 20%	50	50%	K
Phenoler							
Nonylphenoler, sum	# µg/kg TS	1	3	20%	10	50%	K
4-nonylphenol	# µg/kg TS	0,5	1,5	20%	5	50%	K
Nonylphenol-monoethoxylater, sum	# µg/kg TS	1	3	20%	10	50%	K
Nonylphenol-diethoxylater, sum	# µg/kg TS	1	3	20%	10	50%	K
Octylphenoler, sum	# µg/kg TS	0,5	1,5	20%	5	50%	K
4-tert-octylphenol (4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol)	# µg/kg TS	2	2	20%	10	50%	K
PAH							
Acenaphthen	# µg/kg TS	0,5	0,5	20%	2	50%	K
Acenaphthylen	# µg/kg TS	0,5	1,5	20%	5	50%	K
Anthracen	# µg/kg TS	3	3	20%	10	50%	K
Benzo(a)anthracen	# µg/kg TS	10	10	20%	50	50%	K
Benzo(a)fluoren	# µg/kg TS	0,5	1,5	20%	5	50%	K
Benzo(a)pyren	# µg/kg TS	2	2	20%	10	50%	K
Benzo(e)pyren	# µg/kg TS	1	1	20%	5	50%	K
Benzo(ghi)perylene	# µg/kg TS	1	1	20%	5	50%	K
Benzo(b+j+k)fluoranthener, sum	# µg/kg TS	2	2	20%	10	50%	K
Crysen og triphenylen, sum	# µg/kg TS	10	10	20%	50	50%	K
Dibenz(a,h)anthracen	# µg/kg TS	1	1	20%	5	50%	K
Dibenzothiophen	# µg/kg TS	2	2	20%	10	50%	K
3,6-dimethylphenanthren	# µg/kg TS	1	1	20%	5	50%	K
Fluoranthren	# µg/kg TS	10	10	20%	50	50%	K
Fluoren	# µg/kg TS	2	2	20%	10	50%	K
Indeno(1,2,3-cd)pyren	# µg/kg TS	2	2	20%	10	50%	K
2-methylphenanthren	# µg/kg TS	0,5	0,5	20%	2	50%	K
1-methylpyren	# µg/kg TS	0,5	1,5	20%	5	50%	K
Perylen	# µg/kg TS	0,5	1,5	20%	5	50%	K
Phenanthren	# µg/kg TS	3	3	20%	10	50%	K
Pyren	# µg/kg TS	10	10	20%	50	50%	K
Øvrige PAH	# µg/kg TS	10	10	**) 20%	50	50%	K

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.5b

dato den 22/7-2011

			Beregnete krav i rev bkg efter afrunding						
Parameter		Enhed	LD	S _{Tmax}		CV _{Tmax}	U _{abs}	U _{rel}	A / K
Blødgørere									
Di(2-ethylhexyl)adipat	#	µg/kg TS	1	3		20%	10	50%	K
Di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	#	µg/kg TS	1	3		20%	10	50%	K
Diisononylphthalater (DNP), sum	#	µg/kg TS	10	10		20%	50	50%	K
Di-n-octylphthalat	#	µg/kg TS	1	3		20%	10	50%	K
Dibutylphthalat	#	µg/kg TS	1	3		20%	10	50%	K
Dioxiner og furaner									
2378-TCDD	#	µg/kg TS	0,2	0,2		20%	1	50%	K
12378-PeCDD	#	µg/kg TS	0,2	0,2		20%	1	50%	K
123478-HxCDD	#	µg/kg TS	0,2	0,2		20%	1	50%	K
123678-HxCDD	#	µg/kg TS	0,2	0,2		20%	1	50%	K
123789-HxCDD	#	µg/kg TS	0,2	0,2		20%	1	50%	K
1234678-HpCDD	#	µg/kg TS	0,1	0,1		20%	0,5	50%	K
OCDD	#	µg/kg TS	0,1	0,1		20%	0,5	50%	K
2378-TCDF	#	µg/kg TS	0,2	0,2		20%	1	50%	K
12378-PeCDF	#	µg/kg TS	0,3	0,3		20%	1	50%	K
23478-PeCDF	#	µg/kg TS	0,2	0,2		20%	1	50%	K
123478-HxCDF	#	µg/kg TS	0,1	0,1		20%	0,5	50%	K
123678-HxCDF	#	µg/kg TS	0,1	0,1		20%	0,5	50%	K
123789-HxCDF	#	µg/kg TS	0,1	0,1		20%	0,5	50%	K
234678-HxCDF	#	µg/kg TS	0,1	0,1		20%	0,5	50%	K
1234678-HpCDF	#	µg/kg TS	0,1	0,1		20%	0,5	50%	K
1234789-HpCDF	#	µg/kg TS	0,1	0,1		20%	0,5	50%	K
OCDF	#	µg/kg TS	0,1	0,1		20%	0,5	50%	K
Ethere									
MTBE		µg/kg TS	5	10		20%	30	50%	K
Organotinforbindelser									
Monobutyltin-forbindelser (Sn)	#	ng/kg TS	1	3		20%	10	50%	A
Dibutyltin-forbindelser (Sn)	#	ng/kg TS	1	3		20%	10	50%	A
Tributyltin-forbindelser (Sn)	#	ng/kg TS	1	3		20%	10	50%	A
Triphenyltin-forbindelser (Sn)	#	ng/kg TS	5	5		20%	20	50%	A

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

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 11.5b

dato den 22/7-2011

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

Parameter	Enhed	S_{Tmax}	CV_{Tmax}	Bias-krav %	U_{ref} %
glødetab	g/kg TS	0,1	5%	2%	3%
TOC	%	0,05	5%	2%	3%
jern	mg/kg TS	5	5%	2%	3%
total phosphor	mg/kg TS	0,05	5%	2%	3%
uorg sporstoffer					
Aluminium	mg/kg TS	1000	7%	2%	5%
Antimon	µg/kg TS			2%	10%
Arsen	µg/kg TS	200	7%	2%	10%
Chrom	µg/kg TS	1000	7%	2%	10%
Lithium	µg/kg TS	1000	7%	2%	5%
Pesticider					
Chlorpyrifos	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
Cypermethrin	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
Isoproturon	µg/kg TS	3	7%	2%	10%
Tau-fluvalinat	µg/kg TS	2	7%	2%	10%
Aromatiske kulbrinter					
1-methylnaphthalen	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
2-methylnaphthalen	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
Dimethylnaphthalener, sum	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
Naphthalen	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
Trimethylnaphthalener, sum	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
Phenoler					
Nonylphenoler, sum	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
4-nonylphenol	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
Nonylphenol-monoethoxylater, sum	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
Nonylphenol-diethoxylater, sum	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
Octylphenoler, sum	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
4-tert-octylphenol	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
PAH					
Acenaphthen	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
Acenaphthylen	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
Anthracen	µg/kg TS	3	7%	2%	10%
Benzo(a)anthracen	µg/kg TS	10	7%	2%	10%
Benzo(a)fluoren	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
Benzo(a)pyren	µg/kg TS	2	7%	2%	10%
Benzo(e)pyren	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
Benzo(ghi)perylene	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
Benzo(b+j+k)fluoranthener, sum	µg/kg TS	2	7%	2%	10%
Crysen og triphenylen, sum	µg/kg TS	10	7%	2%	10%
Dibenz(a,h)anthracen	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
Dibenzothiophen	µg/kg TS	2	7%	2%	10%
3,6-dimethylphenanthren	µg/kg TS	1	7%	2%	10%

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.5b

dato den 22/7-2011

Parameter	Enhed	S _{Tmax}	CV _{Tmax}	Bias-krav %	U _{ref} %
Fluoranthren	µg/kg TS	10	7%	2%	10%
Fluoren	µg/kg TS	2	7%	2%	10%
Indeno(1,2,3-cd)pyren	µg/kg TS	2	7%	2%	10%
2-methylphenanthren	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
1-methylpyren	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
2-methylpyren	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
Perylen	µg/kg TS	0,5	7%	2%	10%
Phenanthren	µg/kg TS	3	7%	2%	10%
Pyren	µg/kg TS	10	7%	2%	10%
Blødgørere					
Di(2-ethylhexyl)adipat	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
Di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
Diisononylphthalat (DNP), sum	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
Di-n-octylphthalat	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
Dibutylphthalat	µg/kg TS	1	7%	2%	10%
Dioxiner og furaner					
2378-TCDD	µg/kg TS	0,2	7%	2%	10%
12378-PeCDD	µg/kg TS	0,2	7%	2%	10%
123478-HxCDD	µg/kg TS	0,2	7%	2%	10%
123678-HxCDD	µg/kg TS	0,2	7%	2%	10%
123789-HxCDD	µg/kg TS	0,2	7%	2%	10%
1234678-HpCDD	µg/kg TS	0,1	7%	2%	10%
OCDD	µg/kg TS	0,1	7%	2%	10%
2378-TCDF	µg/kg TS	0,2	7%	2%	10%
12378-PeCDF	µg/kg TS	0,3	7%	2%	10%
23478-PeCDF	µg/kg TS	0,2	7%	2%	10%
123478-HxCDF	µg/kg TS	0,1	7%	2%	10%
123678-HxCDF	µg/kg TS	0,1	7%	2%	10%
123789-HxCDF	µg/kg TS	0,1	7%	2%	10%
234678-HxCDF	µg/kg TS	0,1	7%	2%	10%
1234678-HpCDF	µg/kg TS	0,1	7%	2%	10%
1234789-HpCDF	µg/kg TS	0,1	7%	2%	10%
OCDF	µg/kg TS	0,1	7%	2%	10%
Ethere					
MTBE	µg/kg TS	10	7%	2%	10%
Organotinforbindelser					
Monobutyltin-forbindelser	ng Sn/kg TS	1	7%	2%	10%
Dibutyltin-forbindelser	ng Sn/kg TS	1	7%	2%	10%
Tributyltin-forbindelser	ng Sn/kg TS	1	7%	2%	10%
Triphenyltin-forbindelser	ng Sn/kg TS	2	7%	2%	10%