

Håndbog i analysekvalitet for laboratoriebrugere

Teknik og Administration
Nr. 4 2001

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	INDLEDNING	1
1.1	Baggrund	1
1.2	Formål	1
1.3	Håndbogens opbygning	2
1.4	Håndbogens gyldighedsområde	3
2	DEFINITIONER OG BEGREBER	5
2.1	Analysefejl	6
2.1.1	Tilfældig fejl	6
2.1.2	Systematisk fejl	7
2.2	Middelværdi og præcision	8
2.3	Nøjagtighed og rigtighed	16
2.4	Detektionsgrænse	19
2.5	Usikkerhedsbudgetter	22
3	KVALITETSKONTROL	25
3.1	Laboratoriernes interne kvalitetskontrol	26
3.1.1	Kontrolprøvetyper	26
3.1.2	Kontrolgrænser	30
3.1.3	Brugerens adgang til intern kvalitetskontrol	34
3.2	Ekstern kvalitetskontrol	35
3.2.1	Metodeafprøvning	36
3.2.2	Præstationsprøvninger	38
3.2.3	Brugerens adgang til ekstern kvalitetskontrol	40
3.3	Brugerkontrol	40
4	KVALITETS- OG METODEKRAV	45
4.1	Generelle kvalitetskrav og kvalitetsklasser	45
4.1.1	Generelle kvalitetskrav	45
4.1.2	Kvalitetsklasser	45
4.2	Krav i bekendtgørelser og vejledende værdier	48
4.2.1	Jord	48
4.2.2	Grundvand	49
5	VALG AF ANALYSELABORATORIUM	53
5.1	Akkrediteret laboratorium	53
5.2	GRUMO-godkendt laboratorium	54
5.3	Indhentning og vurdering af kvalitetskontroldata	55
5.3.1	Indhentning af kvalitetskontroldata	56
5.3.2	Vurdering af kvalitetskontroldata	58
5.4	Rekvirering og indhentning af tilbud på analyseopgaver	64
6	PLANLÆGNING OG OPFØLGNING FOR ANALYSEOPGAVER	67
6.1	Forberedelser og aftaler	67
6.2	Prøvetagning og –levering	68

6.3	Analysereport	70
6.4	Kvalitetskontroldata	72
7	FORTOLKNING AF RESULTATER OG ANALYSEKVALITET	75
7.1	Prøvetagningsusikkerhed	75
7.2	Præcision (variation på laboratorierne)	75
7.3	Rigtighed/nøjagtighed (sammenlignelighed imellem laboratorier)	77
7.4	Falsk negative og falsk positive resultater	80
7.5	Kontrol af kravværdi	81
7.6	Statistisk vurdering af analyseresultater	83
7.7	Kvalitativ resultatbehandling	87
7.8	Rådgivning fra laboratorierne	88
7.9	Indgreb ved tvivl om analyseresultater	88
8	BESLUTNINGSTRÆ FOR LABORATORIEBRUGERE	91
9	ORDLISTE	93
10	EKSEMPELLISTE	99
11	REFERENCER	103

BILAG

1	Vejledende kravværdier for jord
2	Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand
3	Eksempel på en analyserekvission
4	Analyserekvission til eksempel 6.4.1
5	Udskrift fra ekstern kontrol til eksempel 5.3.2.1
6	Statistisk baggrund for vurdering af analyseresultater
7	Uddrag af tabel over konstanter for Student's t-fordeling
8	Eksempel på notat om samarbejde med laboratoriet

1 INDLEDNING

1.1 Baggrund

Der har i den senere tid været en stigende interesse for at sikre kvaliteten af miljømålinger og for at inddrage analysekvaliteten i vurderingen af analyseresultater. Blandt eksemplerne herpå kan nævnes Miljøstyrelsens ”Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier” /1/.

Sikring af ensartet og tilstrækkelig kvalitet af analysearbejdet påhviler de centrale miljømyndigheder. Derudover stiller brugerne af analyseresultater i den decentrale miljøadministration krav om adgang til de nødvendige oplysninger om analysekvalitet. Desuden ønsker brugerne, at de skal kunne bruge disse oplysninger i databehandlingen.

Mange brugere af analyseresultater fra miljømålinger har ikke tidligere beskæftiget sig med analysekvalitet. Dermed er der opstået et behov for en håndbog, som sammenfatter, hvorledes analysekvaliteten kan anvendes i forbindelse med bestilling, fortolkning og kvalitetsvurdering af analyseresultater.

DHI – Institut for Vand og Miljø (DHI) og NIRAS A/S (NIRAS) har for Amternes Videncenter for Jordforurening (AVJ) forestået udarbejdelsen af denne håndbog om analysekvalitet for laboratoriebrugere.

Håndbogen er udarbejdet i et samarbejde med styregruppen, som har været tilknyttet projektet. I styregruppen har følgende personer deltaget:

Carsten Pedersen, Københavns Amt
Mariam Wahid, Københavns Kommune
Anette T. Faarbæk, Ribe Amt
Abelone Christensen, Storstrøms Amt
Ina Nielsen, Vestsjællands Amt
Arne Rokkjær, Amternes Videncenter for Jordforurening

1.2 Formål

Hensigten med håndbogen er:

- At bogen kan fungere som et enkelt og nyttigt redskab for brugere af analyseresultater, således at indarbejdelse af analysekvalitet i processen fra rekvirering til databehandling af analyseopgaver lettes.

Håndbogen skal derfor betragtes som et hjælpemiddel i den proces. Da området med analysekvalitet vil være nyt for mange brugere af laboratoriedata, kan man i starten forvente, at inddragelse af analysekvalitet vil medføre, at løsningen af opgaver med laboratorieanalyser vil fordrer større arbejdsressourcer. På lang sigt er det dog forventeligt, at løsning af opgaver skal kunne gøres ved hjælp af samme mængde ressourcer som tidligere, men med et bedre resultat.

Håndbogen henvender sig til personer med eller uden kemisk baggrund, der rekvirerer analyseopgaver og anvender analyseresultater inden for området jord- og grundvandsforurening.

1.3 Håndbogens opbygning

Håndbogen rummer dels en række tekstkapitler, hvis indhold kort er beskrevet i det følgende, dels en række bilag, der indeholder supplerende eller særlige oplysninger til tekstdelen. Tekstdelen falder i tre hovedsektioner.

- **En generel sektion** med beskrivelser af, hvad analysekvalitet er.

Kapitel 2 – Beskrivelse af definitioner og begreber benyttet i forbindelse med analysekvalitet.

Kapitel 3 – Beskrivelse af forskellige former for kvalitetskontrol af kemiske analyser.

- **En opslagssektion** til brug ved udvælgelse af laboratorium og ved planlægning af prøvetagning og analyseopgave. Desuden indeholder sektionen en beskrivelse af de krav, der findes til analysekvaliteten inden for jord- og grundvandsanalyser.

Kapitel 4 – Beskrivelse af krav til analysekvalitet inden for jord- og grundvandsanalyser.

Kapitel 5 – Valg af analyselaboratorium.

Kapitel 6 – Planlægning og opfølgning af analyseopgaver, herunder prøvetagnings- og analyserapport.

- **En opslagssektion** til brug ved fortolkning af analyseresultater.

Kapitel 7 – Fortolkning af analyseresultater og analysekvalitet.

Opbygningen i en generel og forklarende tekst efterfulgt af opslagskapitler betyder, at opslagskapitlerne ofte vil indeholde korte gentag-

elser fra den generelle tekst med henvisning til det afsnit, hvor den mere detaljerede beskrivelse kan findes.

Der er flere steder i håndbogen givet uddybende tekst, som er indsat i rammer, for eksempel statistiske formler til den grundlæggende tekst.

Desuden er der flere steder givet praktiske eller illustrerende eksempler. Disse er skrevet med kursiv og indsat i rammer. Eksemplerne er opbygget således, at de enkelte eksempler ofte anvendes senere i håndbogen, se eksempelliste i afsnit (10). Eksemplerne skal vise praktisk brug af de emner, der er gennemgået i teksten i de pågældende afsnit. Der gøres opmærksom på, at analyseresultater og beregnede tal i eksemplerne ofte er angivet med flere betydende cifre, end analysekvaliteten berettiger, af hensyn til de efterfølgende beregningers rigtighed.

I håndbogen er der anvendt terminologi og ordvalg svarende til Miljøstyrelsens ”Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier” /1/. Terminologien og ordvalget er desuden i overensstemmelse med den almindeligt anvendte sprogbrug i laboratorieverdenen i Danmark og som hovedregel med internationale standarder på området. I forbindelse med analysekvalitet kan der være forskellige statistiske termer for det samme begreb. Derfor vil der også nogle steder i håndbogen være anvendt de generelle statistiske termer, som kan afvige fra termer anvendt i /1/. I disse tilfælde vil det være angivet i teksten. De benyttede fagord og begreber er samlet i en ordliste, der kan findes i afsnit (9). Ord, der findes i ordlisten, er markeret med fed i teksten, første gang de benyttes.

1.4 Håndbogens gyldighedsområde

Håndbogen er begrænset til at omhandle analyser inden for området:

- Undersøgelser af forurenede grunde efter Jordforureningsloven og tilknyttede bekendtgørelser.

Analyserne inden for dette område er typisk:

- Undersøgelser af jord og grundvand på lokaliteter med punktkildeforurening (for eksempel på industrigrunde, lossepladser og servicestationer).
- Undersøgelser af jord på lokaliteter med diffus forurening (for eksempel fra trafik og industriemission).

Håndbogen omhandler hovedsagelig laboratorieanalyse af jord og vandprøver, hvilket medfører, at feltmålinger af jord- og vandprøver

samt analyse af poreluft ikke er behandlet. Derudover er analyser i tilgrænsende områder taget med i det omfang, hvor det er relevant for håndbogens hovedområde. Håndbogens principper er imidlertid også gyldige ved anvendelser af andre miljøkemiske analyser og inden for andre områder af miljøforvaltningen.

Håndbogen beskriver, hvordan brugere af analyseresultater fra laboratorier kan anvende information om analysekvalitet. Håndbogen beskriver ikke, hvordan et udbudsmateriale udformes.

Da håndbogen primært er rettet mod analysekvaliteten af analyseresultater fra laboratorier, er prøvetagning ikke behandlet. En mere dybdegående gennemgang af prøvetagning af jord findes i "Vejledning om prøvetagning og analyse af jord" /3/ og af grundvand i "Teknisk anvisning for grundvandsovervågning" /4/.

Endelig skal det bemærkes, at håndbogen ikke giver retningslinier for parametervalg i forbindelse med miljøovervågningen af grundvand og forurenede grunde. Vejledning vedrørende valg af analyseparametre i jord- og grundvandsundersøgelser kan for eksempel findes i Miljøstyrelsens branchevejledninger /10,11,12,13/, i Miljøstyrelsens vejledninger om prøvetagning og analyse af jord /3/ og om oprydning på forurenede lokaliteter /7/, samt i Bekendtgørelse nr. 655 /9/ om genanvendelse af restprodukter og jord til bygge- og anlægsarbejder.

Desuden kan der findes information i branchebeskrivelserne udgivet af Amternes Videncenter for Jordforurening. Der kan dog ske ændringer efter udgivelsen af disse branchebeskrivelser, og man bør derfor sikre sig, at indholdet stadig er gyldigt.

I håndbogen er refereret til vejledninger og bekendtgørelser, der kan blive erstattet af nyere udgaver efter udarbejdelse af denne håndbog. Man bør derfor som bruger af håndbogen sikre sig, at de nævnte referencer stadig er gældende eller kombinere oplysninger fra nyere udgaver med denne håndbog.

2 DEFINITIONER OG BEGREBER

I undersøgelser og kontrol af jord- og grundvandsforurening baseres vurderingen af forureningen ofte på blandt andet resultaterne af kemiske analyser. Til at beskrive kvaliteten af analysearbejdet kan anvendes forskellige begreber, som giver et mål for den anvendte analysemetodes **ydeevne**. Dermed menes, hvor god den anvendte metode er til at bestemme den "rigtige" koncentration af et stof i en prøve. En beskrivelse af en metodes ydeevne er dermed et værktøj til at vurdere, om metoden er egnet til et bestemt formål.

Eksempel 2.1

Hvad betyder analysekvalitet?

Et laboratorium har afrapporteret et analyseresultat for bly i en jordprøve som 36 mg/kg TS.

Laboratoriet har givet følgende oplysninger om analysekvalitet baseret på analyse af et jordreferencemateriale med en koncentration på 25 mg bly/kg TS:

*Den totale relative standardafvigelse er $\pm 12\%$.
Rigtighed er 85%.*

Den totale standardafvigelse angiver, at analyseresultatet på 36 mg/kg TS i virkeligheden blot er ét muligt resultat inden for et koncentrationsinterval, hvor koncentrationsintervallet normalt fastsættes som $\pm 2 \times$ standardafvigelsen. Koncentrationsintervallet for jordprøven er derfor et interval af værdier på $\pm 24\%$ (2×12).

Koncentrationsintervallet for bly i jordprøven vil dermed være 27-45 mg/kg TS, uden at der tages for højde for analysemetodens rigtighed.

Den "rigtige" værdi for jordprøven kan anslås til at være af størrelsesordenen 42 mg/kg TS, da metoden kun har en rigtighed på 85% ved analyse af jord referencematerialet. Man kan ikke anvende rigtigheden fra analyse af et jordreferencemateriale til at korrigere analyseresultatet for prøven, derfor er ovenstående koncentration kun en anslået værdi. Igen vil jordprøvens "rigtige" blyindhold være at finde inden for $\pm 24\%$, altså i intervallet 32-52 mg/kg TS.

Konklusionen er, at man skal være varsom med fortolkning af forureningsgraden i forhold til jordkvalitetskriteriet på 40 mg bly/kg TS.

I de efterfølgende afsnit (2.1), (2.2), (2.3) og (2.4) gives en beskrivelse af ovenstående og andre udvalgte begreber, som oftest anvendes i forbindelse med analysekvalitet. Begreberne giver et udtryk for de enkelte analyseresultaters anvendelighed. En mere dybdegående gennemgang af kvalitetsbegreberne kan findes i /2, 5/.

2.1 Analysefejl

Når et laboratorium foretager en analyse af en prøve, vil analysen altid være påvirket af større eller mindre fejl, således at analyseresultatet altid afviger mere eller mindre fra den **”rigtige” værdi** eller **nomi- nelle værdi**. Begrebet nominal værdi anvendes normalt kun i forbindelse med analyse af prøver, som har en kendt koncentration, for eksempel et **referencemateriale**. For naturlige prøver med ukendt koncentration er målet at ramme den ”rigtige” værdi - som sjældent kendes. For at kunne vurdere, hvilken betydning fejlen har på vurderingen af analyseresultatet, skal typen af fejlen og størrelsen af denne bestemmes. Fejlene kan overvåges ved måling af analysekvaliteten. Måling af analysekvalitet er derfor en væsentlig opgave i forbindelse med rutineanalyserne for laboratorierne.

De fleste fejl, som gør sig gældende ved kemiske analyser, kan inddeles i to hovedgrupper: **tilfældig fejl** og **systematisk fejl**.

2.1.1 Tilfældig fejl

Analyserer man en prøve gentagne gange, vil man ikke få en serie identiske resultater, men resultaterne vil ligge spredt mere eller mindre omkring en bestemt værdi. Denne spredning skyldes tilfældige fejl, eftersom retningen (fortegnet) og størrelsen af fejlene varierer helt tilfældigt og ikke kan forudsiges, se endvidere afsnit (2.2). Hvert enkelt analyseresultat er altså behæftet med en vis usikkerhed og må derfor kun betragtes som et tilnærmet udtryk for den ”rigtige” værdi.

Tilfældig fejl er illustreret i figur 2.1, hvor en analyse med stor tilfældig fejl vil have resultaterne spredt ud over hele målskiven.

De tilfældige fejl kan for eksempel skyldes, at det sjældent er muligt at udtage helt ens delprøver. I forbindelse med selve analysen kan tilfældig fejl skyldes ukontrollerbare variationer i en eller flere af de trin, der indgår i en analyse.

Eksempler på analytiske variationer kan være:

- Små variationer i mængde af tilsatte reagenser.
- Variationer i reaktionstiden.
- Temperaturvariationer f.eks. med tiden eller mellem forskellige positioner i en varmeblok.
- Ustabilitet i måleinstrumenter.

2.1.2 Systematisk fejl

Systematisk fejl (eller bias) fører til, at resultaterne har en tendens til konstant at være større eller konstant at være mindre end den ”rigtige” værdi. Analyserer man en kontrolprøve med kendt indhold af et stof gentagne gange, vil **middelværdien** af en serie resultater afvige fra den nominelle værdi, hvis der er tale om systematisk fejl, se endvidere afsnit (2.3).

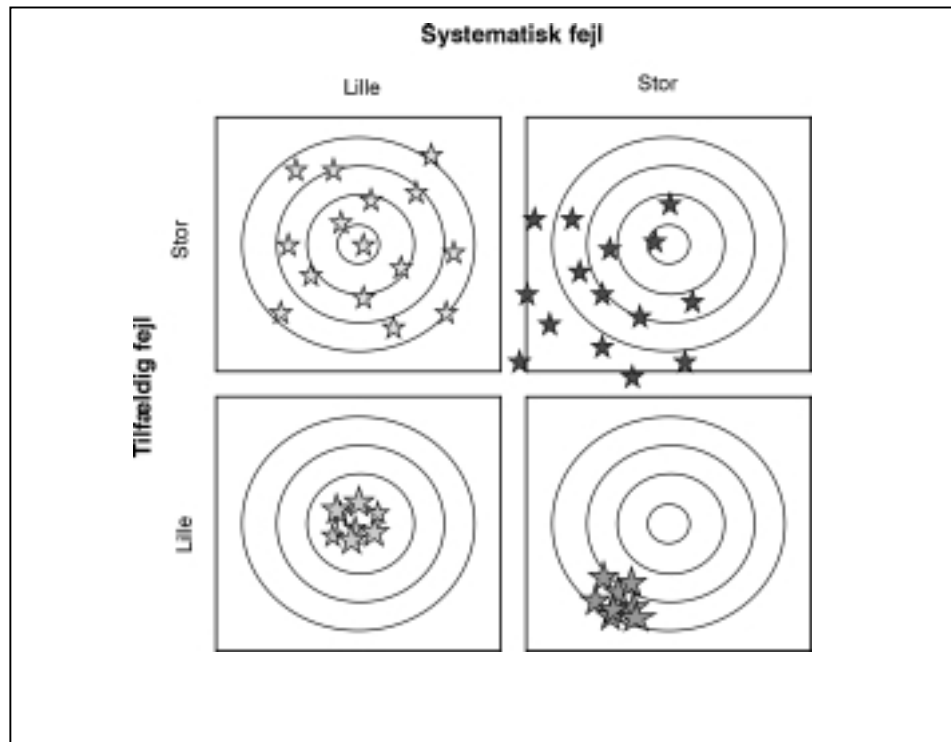
Systematisk fejl er illustreret i figur 2.1. Hvis man beregner middelværdien af alle resultater med lille systematisk fejl, vil værdien ligge tæt på midten af skydeskiven, og dermed er den systematiske fejl lille.

Hvis man derimod beregner middelværdien af resultater med stor systematisk fejl, vil værdien ligge i et hjørne af skydeskiven og derved langt fra midten. Dermed er den systematiske fejl stor.

De systematiske fejl kan skyldes, at en delprøve til analyse ikke er repræsentativ for jordprøven/vandprøven. Dette kan blandt andet skyldes tab af forureningskomponent under prøvetagningen eller udtagning af delprøve på et sted, der ikke er repræsentativ for hele lokaliteten. Desuden kan det skyldes, at prøven forurenes under delprøvetagningen.

I forbindelse med selve analysen kan systematisk fejl for eksempel skyldes:

- Ustabilitet af prøven i tidsrummet mellem prøvetagning og analyse.
- Metodens manglende evne til at bestemme alle relevante former af det pågældende stof.
- Interferens fra andre stoffer i prøven.
- Fejl i kalibrering.
- Fejl ved korrektion for blindværdi.



Figur 2.1 Illustration af systematisk fejl og tilfældig fejl. Midten af skydeskiven er den nominelle værdi for en analyse af en prøve med kendt koncentration, og stjernerne er de enkelte analyseresultater.

2.2 Middelværdi og præcision

Hvis en prøve bliver delt op i mange homogene delprøver, og alle delprøver bliver analyseret, vil det som nævnt i (2.1.1) ikke være muligt at opnå præcis samme resultat hver gang, fordi alle analyser er forbundet med tilfældige fejl. Den tilfældige fejl medfører altså en spredning af de opnåede analyseresultater, selvom analyserne er udført på den samme prøve.

Eksempel 2.2.1

Du har fra dit laboratorium modtaget analyseresultater for trichlorethylen i en jordprøve fra en forurenede grund, hvor der tidligere lå en forchromningsanstalt. Resultaterne for første analyse er vist i 2. kolonne i tabellen. Ifølge vejledningen om oprydning på forurenede grunde /7/ er jordkvalitetskriteriet for trichlorethylen på 5 mg/kg tørstof (TS) overskredet, se også bilag 1. Derfor beder du om at få gentaget analysen med 4 nye bestemmelser af samme prøve som vist i kolonne 3 i tabellen.

De næste analyser viser resultater både under og over jordkvalitetskriteriet. Alle resultaterne er "rigtige", men på grund af den tilfældige fejl kan man få resultater både over og under jordkvalitetskriteriet.

	Første analyse- resultat	Næste 4 analyse- resultater
Glødetab (% af TS)	3,67	3,18 3,25 3,34 3,30
Trichlorethylen (mg/kg TS)	5,55	4,20 4,30 5,15 5,50

Resultaterne viser også, at der er en lille tilfældig fejl, selv for en simpel analyse som glødetab, hvor prøverne er omhyggeligt tørrede, sigtede og homogeniserede, og at den tilfældige fejl er stor for en "kompliceret" analyse som trichlorethylen i jord. Eksemplet fortsætter i eksempel 2.2.2.

Spredningen af analyseresultater kaldes normalt **præcisionen** og beregnes oftest som en **standardafvigelse**. Jo mindre spredning der er på flere analyseresultater af den samme prøve, jo mindre talværdi vil standardafvigelsen have. Betragter vi situationerne i eksempel 2.2.1, vil standardafvigelsen være lille, hvor de enkelte analyseresultater ligger tæt på hinanden, og dermed hvor den tilfældige fejl er lille. Når den tilfældige fejl er lille, har analysen en god præcision. Se endvidere afsnit (7.2) med hensyn til eksempler på variationer, der kan forventes ved forskellige analyser.

I vurderingen af analyseresultater benyttes præcisionen for eksempel i afgørelsen af, om to analyseresultater er forskellige eller ej. Hvis den anvendte analysemetode har en dårlig præcision (en stor standardafvigelse), kan to resultater, som umiddelbart ser forskellige ud, i realiteten være ens (se eksempel 2.2.1).

Særligt vigtig er præcisionen, når analyseresultaterne ligger tæt på en grænseværdi. Hvis analyseresultatet ligger lige under en grænseværdi, kan standardafvigelsen på analyseresultatet medføre, at den "rigtige" værdi reelt godt kunne ligge over grænseværdien (grænseværdien kan være en kravværdi, et kvalitetskriterium eller en til formålet fastsat værdi). Omvendt kan et resultat, der ligger lige over grænseværdien,

reelt godt repræsentere en prøve med et indhold under grænseværdien (se eksempel 2.2.1 og 2.2.2).

Tager man et gennemsnit af alle analyseresultater, opnår man et resultat, som ligger i midten af de opnåede analyseresultater, og denne værdi kaldes middelværdien. Middelværdien er altså en sammenfatning af flere resultater til ét og dermed et mere sikkert resultat.

Middelværdien, \bar{x} , beregnes ud fra en række gentagne målinger på en given prøve som følger:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Enheden for \bar{x} er den samme som for enkeltresultaterne x_i .

Præcisionen i form af standardafvigelsen, s , beregnes ud fra en række gentagne målinger på en given prøve som følger:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Hvor: x_i = den enkelte måling/analyseresultat
 \bar{x} = middelværdien af alle målinger/analyseresultater
 n = antal af målinger/analyseresultater

Ofte anvendes også udtrykket **variansen**, som er kvadratet på standardafvigelsen, det vil sige s^2 .

Enheden for s er den samme som enheden angivet for x_i eller \bar{x} .

Størrelserne s og \bar{x} kan let beregnes på almindelige lommeregner og i regneark.

Præcisionen er normalt afhængig af koncentrationen af det stof, der skal måles. Det vil sige: jo større koncentration af stoffet, jo større vil standardafvigelsen være, se eksempel 2.2.3. Derfor kan det være en fordel at udtrykke præcisionen som forholdet imellem standardafvigelsen og middelværdien af målingerne: **den relative standardafvigelse**, som også kaldes **variationskoefficienten (CV)**. Variationskoefficienten (CV) vil være stor i koncentrationsområdet tæt ved **detektionsgrænsen** og næsten konstant ved høje koncentrationer, se figur 2.2. Ved afrapportering af analyseresultater, vil laboratorierne ofte omtale CV som **analyseusikkerheden**.

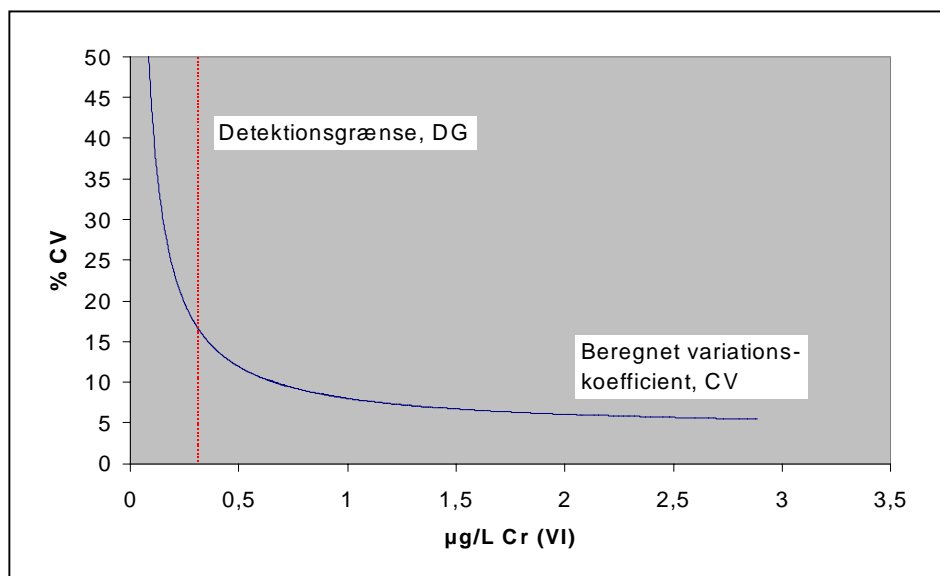
Variationskoefficienten beregnes som følger:

$$CV = \frac{s \cdot 100}{\bar{x}} \%$$

Hvor: s = standardafvigelsen af alle målinger/analyseresultater

\bar{x} = middelværdien af alle målinger/analyseresultater

I bekendtgørelsen nr. 637 /1/ kaldes denne størrelse C i stedet for CV, men da termen CV er den generelt accepterede, vil CV blive anvendt i denne håndbog.



Figur 2.2 Afbildning af variationskoefficienten (CV) som funktion af koncentrationen for analyse af Cr (VI) i vand ved ionkromatografi, hvor detektionsgrænsen var 0,3 µg/L /15/.

Eksempel 2.2.2

For at få et bedre overblik over resultaterne fra eksempel 2.2.1 har du beregnet standardafvigelse, middelværdi og variationskoefficient (relativ standardafvigelse) af målingerne af trichlorethylen og glødetab for jordprøven.

	Middelværdi (\bar{x})	Standard- afvigelse (s)	Variations- koefficient (CV)
Glødetab (% af TS)	3,35	0,19	5,7%
Trichlorethylen (mg/kg TS)	4,94	0,65	13%

Resultaterne for trichlorethylen svarer altså i gennemsnit til jordkvalitetskriteriet på 5 mg/kg TS /7/.

Spredningen på resultaterne målt som standardafvigelsen bekræfter det umiddelbare indtryk fra bedømmelsen af analyseresultaterne med hensyn til den forskellige tilfældige fejl for de to sæt analyseresultater. En relativ standardafvigelse på 10-15% er derfor sandsynligt for mere "komplicerede" analyser, hvorimod der nok kan forventes lavere værdier af den relative standardafvigelse for mere simple analyser. Hvis jordprøverne tillige er inhomogene, vil den relative standardafvigelse være betydeligt større.

Eksemplet fortsætter i eksempel 2.2.3.

Eksempel 2.2.3

I forbindelse med undersøgelserne af den forurenede grund i eksempel 2.2.2 blev også analyseret for trichlorethylen i en mere forurenet jordprøve og et jord referencemateriale med en koncentration tæt på detektionsgrænsen. Middelværdi, standardafvigelse og variationskoefficient (relativ standardafvigelse) blev udregnet.

Trichlorethylen (mg/kg TS)	Middelværdi (\bar{x})	Standard- afvigelse (s)	Variations- koefficient (CV)
Jord reference- materiale	0,0056	0,0029	52%
Prøve med lav koncentration	4,94	0,65	13%
Prøve med høj koncentration	69,2	8,9	13%

Det fremgår klart, at standardafvigelserne er forskellige på de 2 koncentrationsniveauer for de to forurenede jordprøver, mens de relative standardafvigelser er ens. Desuden kan det ses, at den relative standardafvigelse er stor for jord referencematerialet, hvor koncentrationen er tæt på detektionsgrænsen. Detektionsgrænsen for trichlorethylen i jord er omkring 0,005 mg/kg TS på det pågældende laboratorium.

Eksemplet fortsætter i eksempel 2.2.4 og 2.2.5.

Spredningen på analyseresultater har sin oprindelse i forskellige usikkerheder på forskellige trin under analysen. Derfor opdeler man ofte beskrivelsen af præcisionen i forskellige udtryk.

Den bedst mulige præcision får man ved analyser foretaget inden for samme arbejdsgang. Dette medfører en analyse foretaget ved anvendelse af den samme metode, samme reagenser, samme analyseperson, samme laboratorium og samme udstyr. Som udtryk for denne præcision anvendes **repeaterbarhed** eller **standardafvigelsen inden for serien** (s_w). Normalt opgives den gennemsnitlige repeaterbarhed målt over en længere tidsperiode. Det er denne præcision, der skal bruges, hvis man vil sammenligne to målinger foretaget i samme serie, altså typisk når man har afleveret en serie prøver fra én undersøgelse og én prøvetagning.

En noget dårligere præcision får man under maksimalt varierende forhold på ét laboratorium. Det vil sige, analyserne er foretaget på den samme prøve men i forskellige **analyserier**. Desuden er analyserne foretaget med samme metode, på samme laboratorium, men eventuelt med forskellige analysepersoner, flere dage imellem analyserne og eventuelt anvendelse af forskellige analyseinstrumenter af samme type. Denne præcision kaldes den **totale standardafvigelse** (s_T) og indeholder både standardafvigelsen inden for serien (s_w) (repeaterbarheden) og **standardafvigelsen mellem serier** (s_b). Det er den totale standardafvigelse (s_T), der skal bruges, hvis man vil sammenligne målinger på prøver analyseret i forskellige analyserier, typisk når man har udtaget prøver på forskellige tidspunkter til én undersøgelse. Se endvidere eksempel 2.2.4. Ofte vil laboratorierne ved rapportering af analyseresultater, som udtryk for præcisionen, opgive den totale standardafvigelse på analyseresultater (s_T) eller benytte den i beregningen af en opgivet variationskoefficient, CV_T . Den totale standardafvigelse (s_T) betegnes i visse tilfælde reproducerbarheden på det enkelte laboratorium. Ved krav til analysekvalitet i bekendtgørelse nr. 637 /1/, se afsnit (4) er det også den totale standardafvigelse, der stilles krav til.

Som nævnt ovenfor indeholder den totale standardafvigelse (s_T) både standardafvigelsen inden for serien (s_w) og standardafvigelsen mellem serier (s_b). Sammenhængen mellem de tre standardafvigelser er følgende:

$$s_T^2 = s_w^2 + s_b^2$$

Som det fremgår af ovenstående fortæller indekset på standardafvigelsen, hvilken type standardafvigelse der er tale om. w står for inden for serien (fra engelsk within), b står for mellem serier (fra engelsk between) og T står for den totale.

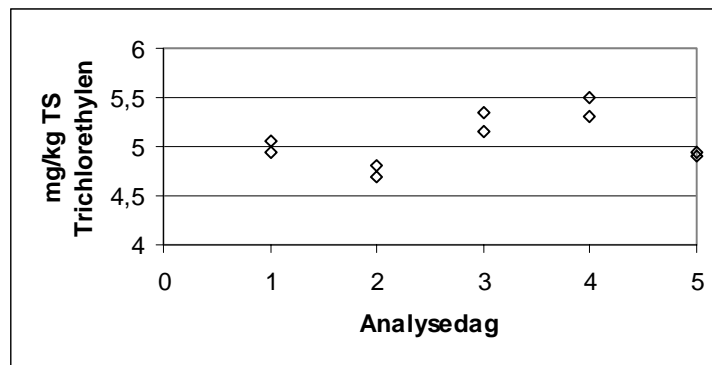
Samme indeks kan bruges ved variationskoefficienten (CV), hvor for eksempel variationskoefficienten inden for serien benævnes CV_w .

Som for standardafvigelser er der også en sammenhæng mellem variationskoefficienterne CV_w , CV_b og CV_T , hvor sammenhængen er følgende.

$$CV_T^2 = CV_w^2 + CV_b^2$$

Eksempel 2.2.4

I forbindelse med undersøgelserne af den forurenede grund i eksempel 2.2.3 blev også analyseret en jordprøve med **dobbelbestemmelse** i hver analyseserie og bestemmelser på flere dage.



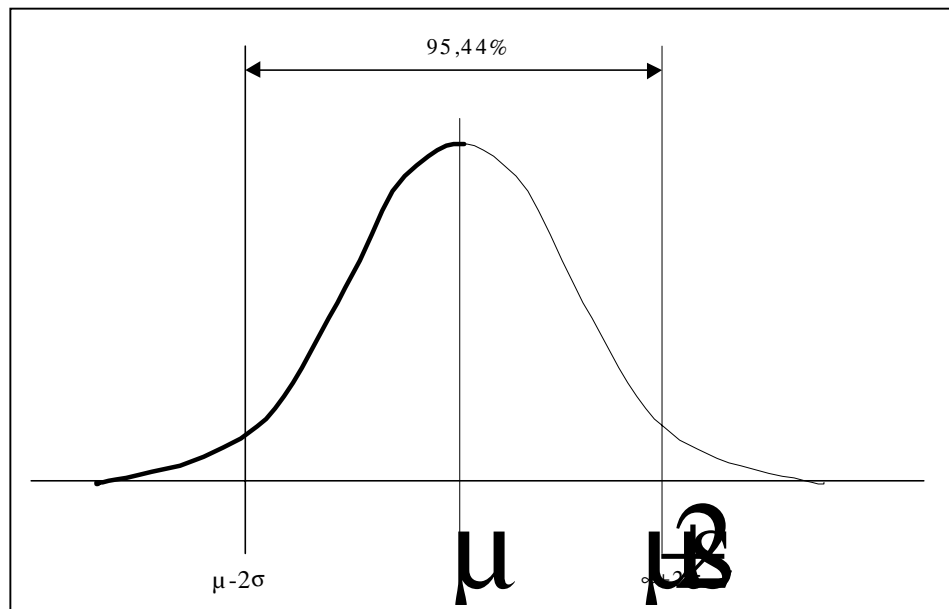
Analyseresultater produceret samme dag ligner hinanden betydeligt mere end analyseresultater produceret på forskellige dage: standardafvigelsen inden for serien, s_w , er mindre end den totale standardafvigelse, s_T .

Eksemplet fortsætter i eksempel 2.2.5.

Et andet anvendt udtryk for præcisionen er **reproducerbarheden**, som er et mål for præcisionen, når forskellige laboratorier analyserer den samme prøve med forskelligt udstyr og eventuelt forskellige metoder. Reproducerbarheden fortæller dermed, hvilken variation man kan forvente i resultater, hvis man sender en homogen og stabil prøve til to eller flere laboratorier. En talværdi for denne præcision kan opnås ved metodeafprøvninger, se afsnit (3.2.1) og præstationsprøvninger, se afsnit (3.2.2).

Hvordan benyttes informationen om præcisionen af analyseresultater så til vurdering af analyseresultater? Det kan illustreres ved at se på, hvorledes resultaterne ved uendeligt mange målinger af samme prøve vil fordele sig. For de fleste kemiske analyser gælder, at resultaterne vil være normalfordelt, se figur 2.3. Af figur 2.3 kan ses, at mange resultater vil ligge tæt på middelværdien (μ), og ca. 95% af resultaterne vil ligge inden for intervallet ± 2 x spredningen (σ).

Spredningen (σ) er den standardafvigelse, som man ville kunne beregne, hvis der var uendeligt mange resultater til rådighed. Ved laboratorieanalyser kendes denne spredning (σ) ikke, og derfor bruges den tilnærmede værdi standardafvigelsen (s) eller variationskoefficienten (CV). Disse værdier for præcision benyttes til at beregne et interval, inden for hvilket ca. 95% af resultaterne forventes at ligge, hvis analysen gentages. Ud fra normalfordelingen i figur 2.3 kan det ses, at standardafvigelsen derved skal ganges med en faktor (kaldet **dækningsfaktor**) på 2. Det vil sige, hvis man ganger standardafvigelsen med 2, kan man beregne et koncentrationsinterval inden for hvilket ca. 95% af resultaterne kan forventes at ligge. Dette koncentrationsinterval beregnet med dækningsfaktor svarer til et statistisk beregnet **konfidensinterval**, når den benyttede standardafvigelse er baseret på mange gentagne analyser, se afsnit (7.6) og bilag 6.



Figur 2.3 Afbildning af en normalfordeling. Området under kurven fra $\mu - 2\sigma$ til $\mu + 2\sigma$ viser området, hvor ca. 95% af alle værdier statistisk kan forventes at falde.

En beskrivelse af, hvorledes man som bruger af laboratoriedata kan anvende informationen om præcision, er givet i afsnit (7.2).

Eksempel 2.2.5

I forbindelse med undersøgelserne af den forurenede grund fra eksempel 2.2.3, hvor der tidligere lå en forchromningsanstalt, blev prøven med indhold af trichlorethylen tæt på jordkvalitetskriteriet også analyseret på et andet laboratorium (Laboratorium B, også 5 gentagelser). Disse analyser blev foretaget for at se, om de første målinger kunne være rigtige.

Trichlorethylen (mg/kg TS)	Middelværdi (\bar{x})	Standardafvigelse (s)	Variationskoefficient (CV)
Laboratorium A	4,94	0,65	13%
Laboratorium B	7,03	1,3	19%

Laboratorium B finder tilsyneladende et højere resultat, men usikkerheden på målingerne er også større, både som standardafvigelse og som variationskoefficient (relativ standardafvigelse). Du ved altså stadig ikke, hvilket resultat der er det rigtige, og med den store analysesikkerhed kunne du endda blive i tvivl om, hvorvidt de to middelværdier statistisk set er forskellige.

Eksemplet fortsætter i eksempel 2.3.1.

2.3 Nøjagtighed og rigtighed

Målet med alle analyser er som tidligere nævnt at komme så tæt som nødvendigt på de ”rigtige” analyseresultater. For at kunne vurdere dette opererer man med begreberne **nøjagtighed** og **rigtighed**, som fremkommer ved sammenligning af de målte analyseresultater med et anerkendt ”rigtigt” analyseresultat: den nominelle værdi.

Størrelserne nøjagtighed og rigtighed kan kun beregnes, når de analyserede prøver har en kendt koncentration (nominel værdi) af det stof, der bestemmes. En nominel værdi kendes ikke for virkelige prøver, men begrebet er vigtigt i bedømmelsen af en analysemetodes eller et laboratoriums evne til at producere ”rigtige” værdier. I forbindelse med kvalitetssikring fremstiller man derfor prøver, hvor den nominelle værdi er kendt, eller anvender færdigt fremstillet referencemateriale, således at laboratorierne kan kontrollere, hvor tæt analyserne kan komme på den ”rigtige” værdi. Dette kaldes kontrol af **genfindning**.

Begrebet nøjagtighed angiver, hvor tæt det enkelte analyseresultat og den nominelle værdi ligger på hinanden. Da nøjagtighed bestemmes ud fra det enkelte analyseresultat, repræsenterer den en kombination af systematisk fejl og tilfældig fejl. Betragter vi situationerne i figur 2.1, svarer det til, hvor tæt hver enkelt stjerne ligger på midten af skydeskiven.

Hvis man kun vil se på en analysemetodes systematiske fejl, skal man sammenligne middelværdien af et (meget) stort antal analyseresultater og den nominelle værdi, se også afsnit (2.1.2). Forholdet imellem middelværdien af et stort antal analyseresultater og den nominelle værdi er et udtryk for rigtigheden for en analysemetode.

Nøjagtighed bruges, når man sammenligner det enkelte måleresultat med den nominelle værdi, og rigtighed bruges, når man sammenligner middelværdien af et stort antal målinger med den nominelle værdi.

Nøjagtighed beregnes som følger:

$$\text{Nøjagtighed} = \frac{x_i}{T} \cdot 100 \%$$

Rigtighed beregnes som følger:

$$\text{Rigtighed} = \frac{\bar{x}}{T} \cdot 100 \%$$

Hvor: x_i = den enkelte måling/analyseresultat

\bar{x} = middelværdien af mange målinger/analyseresultater

T = den nominelle værdi

Nøjagtigheden opnås ved en enkelt eller få analyser af en kontrolprøve med kendt indhold i en analyseserie eller ud fra resultatet af en enkelt eller få målinger i en præstationsprøvning. Rigtighed kan være målt i forbindelse med afprøvningen af en ny eller redigeret metode, som er blevet taget i anvendelse i laboratoriet (metodevalideringen). Desuden kan rigtigheden være opnået ved intern kvalitetskontrol over en længere periode, se afsnit (3.1).

Ofte vil laboratorierne i rapporten, særligt for mere komplicerede analyser, angive værdier for metodens rigtighed ved analyse af prøver med kendt indhold. En genfinding opgivet i forbindelse med et analyseresultat kan derimod både være en nøjagtighed og en rigtighed. Hvis laboratorierne kun oplyser en genfinding, bør man som bruger af laboratoriedata kontakte laboratoriet og få at vide, om den oplyste værdi er nøjagtighed eller rigtighed. Til tider kan rigtighed være angivet som et interval, da rigtigheden kan være målt ved forskellige koncentrationer.

Desuden skal man som bruger af laboratoriedata være opmærksom på, at analyseresultater ikke kan korrigeres direkte med den opgivne genfinding. Det skyldes, at værdier for rigtighed påvirkes af de målte prøvers **matrice**, og de virkelige prøver har ikke nødvendigvis præcist den samme matrice som prøver med kendt indhold, hvor genfindingen er målt (matrice er et udtryk for prøvens sammensætning af forskellige

stoffer og egenskaber). Værdier for rigtighed kan dermed kun give en formodning om, at analysen genfinder den ”rigtige” værdi eller eventuelt for meget eller for lidt.

Det skal dog bemærkes, at korrektion for genfinding benyttes som en integreret del af nogle analysemetoder, særligt i forbindelse med organiske analyser, hvor der benyttes intern standard. Denne form for genfinding vil være indregnet i analyseresultatet, når det opgives.

Når man vurderer analyseresultater, er værdier for rigtighed for eksempel vigtige, når man skal vurdere, om et resultat ligger over eller under en given grænseværdi (grænseværdien kan være en kravværdi, et kvalitetskriterium eller en til formålet fastsat værdi). Hvis den anvendte metode genfinder væsentligt mere end 100%, vil metoden finde værdier, der er højere end de nominelle værdier for prøver med kendt indhold. Metoden kan derfor frygtes også at finde for høje værdier af andre prøver. Dermed kan et resultat, som umiddelbart ser ud til at ligge over en grænseværdi, reelt godt repræsentere en prøve med et indhold under grænseværdien, se eksempel 2.3.1.

En gennemgang af, hvorledes man som bruger af laboratoriedata kan anvende informationen om nøjagtighed og rigtighed, er givet i afsnit (7.3).

Eksempel 2.3.1

I forbindelse med undersøgelserne af den forurenede grund i eksempel 2.2.5 indhentede du oplysninger om de 2 laboratoriers rigtighed ved bestemmelsen af trichlorethylen (kolonne 3). Rigtigheden er bestemt i form af genfindingsdata fra laboratoriernes interne kvalitetskontrol (analyse af en kontrolprøve, som er et certificeret referencemateriale).

Trichlorethylen (mg/kg TS)	Fundet middelværdi (\bar{x})	Rigtigheds genfinding ved intern kvalitetskontrol	Jordkvalitets kriterie /7/
Laboratorium A	4,94	95%	5
Laboratorium B	7,03	135%	5

Resultaterne viser, at laboratoriums B's analyseresultat med stor sandsynlighed er for højt, idet laboratoriet også får for høje resultater i sin interne kvalitetskontrol (genfinding væsentligt over 100%). For laboratorium A kunne det se ud til, at analyseresultatet er en smule for lavt (genfinding lige under 100%). Det er ikke forsvarligt blot at korrigere for genfindingen fra den interne kvalitetskontrol, fordi den målte genfinding ikke er opnået med samme prøve og i samme matrice.

Eksemplet fortsætter i eksempel 7.3.2.

2.4 Detektionsgrænse

Når laboratorierne skal analysere prøver med meget lave koncentrationer eller intet indhold af det målte stof, skal laboratorierne vide præcist, hvornår de kan konstatere, om stoffet er tilstede eller ej.

Derfor er der behov for at kende både sandsynligheden for at opgive et analyseresultat for påvist indhold for prøver uden indhold (**falsk positive** resultater), og sandsynligheden for at prøver med et lille, reelt indhold bliver angivet som uden indhold (**falsk negative** resultater). Dette gøres ved at beregne en koncentration kaldet **detektionsgrænsen**, hvorover risikoen for både falsk negative og falsk positive resultater er lav.

Desværre er der hverken i Danmark eller internationalt enighed om, hvordan detektionsgrænsen skal beregnes. Detektionsgrænsen har tidligere været defineret på forskellige måder, men de fleste internationale organisationer benytter nu begreberne påvisningsgrænse og detektionsgrænse, hvor disse er statistisk defineret og beregnet.

Påvisningsgrænsen (PG) er den laveste koncentration, hvor man med en valgt statistisk sikkerhed (normalt 95%) kan sige, at den målte koncentration er forskellig fra nul (risiko for falsk positive resultater er lav). **Detektionsgrænsen (DG)** er den laveste koncentration, hvor man med den valgte statistiske sikkerhed kan sige, at den målte koncentration er højere end påvisningsgrænsen, og som derved vil blive rapporteret som detekteret (risiko for falsk negative resultater er lav). Værdier mellem påvisningsgrænsen og detektionsgrænsen kan angives som "semi-kvantitative" koncentrationer, som "påvist" eller som "spor".

Analyseresultater lige over detektionsgrænsen har stor usikkerhed, hvilket for eksempel kan ses af figur 2.2, hvor den relative standardafvigelse er vist som funktion af den målte koncentration. Figur 2.2 viser også, hvorfor det ikke har nogen mening at sætte tal på resultater under detektionsgrænsen, fordi usikkerheden målt som den relative standardafvigelse stiger voldsomt under detektionsgrænsen. Variationskoefficienten er typisk 20% ved den statistisk beregnede detektionsgrænse /5/.

Den viste statistisk baserede beregning af detektionsgrænser er hentet fra "Håndbog i intern kvalitetskontrol på miljølaboratorier" /8/, som er udarbejdet af en nordisk arbejdsgruppe af referencelaboratorierne på det kemiske vandanalyseområde i Danmark, Finland, Norge og Sverige.

Anvendes de statistisk baserede definitioner nævnt ovenfor til beregning af detektionsgrænsen, bliver formlen til beregning af detektionsgrænsen (DG) følgende:

$$DG = 2 \cdot PG = 2 \cdot t_{0.95}(df) \cdot s_w \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$$

Hvor:

- n = antallet af blindbestemmelser, der indgår i **blindkorrektionen** ved rutinemålinger (normalt 1-3).
- s_w = standardafvigelsen inden for serien på gentagne bestemmelser (m) som har gennemgået hele analysegangen. Prøven, der anvendes til bestemmelserne, skal være en blindprøve af sammensætning svarende til prøvernes (sammenlignelig matrix) eller være en naturlig prøve med en lav koncentration, 1 til 5 gange den forventede detektionsgrænse. s_w til beregning af detektionsgrænse bestemmes normalt ikke i hver måleserie, men fås fra et stort antal bestemmelser enten i et særligt forsøg til formålet eller fra intern kvalitetskontrol.
- df = antallet af frihedsgrader ($m-1$) for fastlæggelse af s_w . Oftest er m ikke lig n , fordi der i rutinemålinger analyseres færre blindprøver end prøver ved fastlæggelsen af s_w .
- $t_{0.95}$ = en statistisk faktor, som beskriver den sikkerhed, hvormed s_w er fastlagt. $t_{0.95}$ findes i en tabel der kaldes en Student's t-fordeling i statistiske opslagsbøger. Se bilag 7.

Det skal bemærkes, at der i Danmark også benyttes andre udregninger af detektionsgrænser, og at der fra Miljøstyrelsen i øjeblikket ikke er angivet faste regler for, hvorledes detektionsgrænsen skal beregnes.

I nogle tilfælde beregnes detektionsgrænsen eksempelvis som 3 gange standardafvigelsen på **blindprøver** eller på prøver med lavt indhold af det stof, der analyseres for. Denne beregning fører til en lavere detektionsgrænse end formlen angivet ovenfor og dermed også til en større risiko for falsk negative resultater og en dårligere præcision af analyseresultater tæt ved detektionsgrænsen (se figur 2.2).

I Miljøstyrelsens vejledning om prøvetagning og analyse af jord angives en udregning af detektionsgrænsen, som i realiteten svarer til en påvisningsgrænse på 99,5% konfidensniveau /3/, men den udregnede detektionsgrænse vil i praksis være tæt på detektionsgrænsen beregnet som angivet ovenfor med et 95% konfidensniveau.

Indtil der er formuleret et sæt af generelle regler for beregning af detektionsgrænsen ved danske miljøanalyser, bør man som bruger af analyseresultater i samarbejde med analyselaboratoriet sikre sig, at der benyttes acceptable metoder til beregning af analysedetektionsgrænser. Særlig henledes opmærksomheden på, at resultater til beregning af standardafvigelsen bag detektionsgrænsen skal produceres, så-

ledes at alle trin i analysemetoden er medtaget. For eksempel skal en destruktion inden analyse være medtaget. Desuden skal den statistiske sikkerhed være svarende til det her givne, altså med mindst 95% sikkerhed imod falsk positive og falsk negative resultater.

Eksempel 2.4.1

I forbindelse med undersøgelse af en benzinforurenede grundvandsprøve ønsker du at undersøge, om kvalitetskriteriet for bly er overholdt i grundvandet.

Du har derfor bedt dit laboratorium om dokumentation af detektionsgrænsen for Pb ved analyse af forurenede grundvandsprøver. Laboratoriet har foretaget gentagne analyser af blindprøver for bly i forbindelse med metodeindkøring af analysen for grundvandsprøver. Resultaterne målt med atomabsorption (AAS) blev opgivet i µg/L, hvor alle målinger blev foretaget i én måleserie, se 2. kolonne:

Analyse af blindprøve	Analyse-resultater	S _{w,blind}
Bly (µg/L)	0,170	0,0201
	0,128	
	0,146	
	0,164	
	0,158	
	0,120	

Antal blindmålinger er 6, hvilket giver df = 5. Konfidensniveauet vælges til 95%, og t_{0,95} slås op i en Student's t statistisk tabel til 2,015 (se også bilag 7).

Ved rutinemålinger angiver laboratoriets metode, at der skal medtages to blindbestemmelser. Detektionsgrænsen bliver derfor:

$$DG = 2 \cdot 2,015 \cdot 0,0201 \cdot \sqrt{1 + 1/2} = 0,1 \mu\text{g/L}$$

Som det kan ses af ovenstående beregning, kan detektionsgrænsen godt være lavere end koncentrationen af de analyserede blindprøver, da detektionsgrænsen afhænger af variationen på analyseresultaterne.

Kravet til detektionsgrænsen ved analyse af bly i grundvand i forbindelse med jordforurening er 0,1 µg/L /7/ (beregnet som 1/10 af kvalitetskriteriet), og dette krav er dermed netop overholdt af eksemplets laboratorium.

Eksemplet fortsætter i eksempel 2.4.2 og 3.1.1.3.

Eksempel 2.4.2

Da laboratoriet i eksempel 2.4.1 kunne overholde den krævede detektionsgrænse, har du leveret to grundvandsprøver til analyse i forbindelse med undersøgelsen af den benzin forurenede grund.

Prøve A's koncentration ligger under detektionsgrænsen. Du har derfor bedt om at få opgivet resultatet både før og efter blindkorrektion.

Prøve B har en koncentration over men tæt på detektionsgrænsen, og du har derfor bedt laboratoriet om at lave flere bestemmelser for at få en værdi for spredningen på resultaterne for netop denne prøve.

Resultaterne er angivet nedenfor, hvor alle målinger for grundvandsprøven, der havde en koncentration over detektionsgrænsen, blev foretaget i én måleserie:

Analyse af grundvandsprøver	Analyse-resultat for prøve A	Analyse-resultat for prøve A før blindkorrektion	Analyse-resultat for blindprøver	Analyse-resultat for prøve B efter blindkorrektion	Standardafvigelse (s)	Variationskoefficient (CV)
Bly (µg/L)	<0,1	0,150	0,128 0,164	0,175 0,169 0,271 0,247 0,192 0,234	0,041	20%

Resultaterne viser, at selv om man kan måle en koncentration for prøve A, kan den ikke skelnes fra blindprøvernes, som ikke indeholder det målte stof, og bliver derfor opgivet som under detektionsgrænsen.

Desuden kan det ses, at man kan forvente en meget høj relativ standardafvigelse ved analyse af prøver tæt på detektionsgrænsen.

2.5 Usikkerhedsbudgetter

Begrebet **usikkerhedsbudgetter** er ved at blive introduceret på de danske akkrediterede laboratorier og vil i stigende omfang fremgå af analyserapporterne. Det kan dog ikke forventes, at laboratorierne har inkluderet usikkerhedsbudgetter som rutine før i løbet af cirka et par år.

Fremover vil det blive et krav til akkrediterede miljølaboratorier, at disse skal kunne opgive den såkaldte **ekspanderede usikkerhed (U)** på ethvert analyseresultat. Den ekspanderede usikkerhed giver en mere fuldstændig beskrivelse af den samlede usikkerhed end en usikkerhed baseret alene på udregning af standardafvigelsen på målinger ved intern kvalitetskontrol, se eksempel 2.5.1. Den ekspanderede usikkerhed kan benyttes til at beregne et interval, inden for hvilket et

måleresultat med en fastlagt sandsynlighed kan forventes, såfremt målingen gentages. Dette interval kan beregnes ved at multiplicere den beregnede **kombinerede usikkerhed (u)** med en såkaldt ”dækningsfaktor”, sædvanligvis en faktor 2, hvilket giver en sandsynlighed på ca. 95%. Forudsætningen herfor er, at laboratoriet har opstillet usikkerhedsbudgetter for hver analysemetode og matrice.

Kravene om usikkerhedsbudgetter omfatter i dag ikke usikkerhed på prøvetagning, men kun de aktiviteter, der foregår i laboratoriet. Det er dog forventeligt, at også prøvetagning vil blive omfattet i fremtiden, da netop usikkerhed i forbindelse med prøvetagning for mange prøvetyper formodes at have større indflydelse på det endelige analyseresultat end usikkerheden i forbindelse med selve analysegangen i laboratoriet.

Et usikkerhedsbudget for et analyseresultat opstilles som en statistisk opsummering af alle usikkerheder fra alle enkeltprocesser i hele analysens forløb fra delprøvetagning til beregning af analyseresultatet. Et delmål for opstilling af usikkerhedsbudgetter er at identificere dele af analysegangen, der særligt bidrager til usikkerheden på et analyseresultat, således at disse om nødvendigt kan forbedres. Oftest forenkles opstillingen af usikkerhedsbudgetter ved at samle usikkerhederne fra enkeltprocesser i grupper, som for eksempel beregnes i forbindelse med metodevalidering eller som et led i den interne kvalitetskontrol, se afsnit (3.1). I eksempel 2.5.1 er vist en udregning af de vigtigste bidrag til den kombinerede usikkerhed for en konkret analyse. Eksemplet er benyttet på kurser i opstilling af usikkerhedsbudgetter afholdt af DANAK i samarbejde med Eurolab Danmark /16/.

Målet er at have kendskab til den ekspanderede usikkerhed, som kunden har brug for ved vurderingen af analyseresultatet.

Eksempel 2.5.1

Et laboratorium udfører analyse af grundvandsprøver for pesticider ved HPLC. En gennemgang af analysemetoden har vist, at de vigtigste bidrag til analyseusikkerheden kommer fra 4 elementer: udtagning af delprøve til analyse, renhed af standardstoffer, fastlæggelse af genfindning (i denne metode benyttes genfindning relativt til intern standard til korrektion af resultaterne) og dag til dag variationen ved selve analysens udførelse. Bidraget til den kombinerede usikkerhed på et analyseresultat er vist i tabellen for hvert bidrag som relativ standardafvigelse. Til beregning af den ekspanderede usikkerhed anvendes dækningsfaktor 2.

I følge dette eksempel ville et analyseresultat med den ekspanderede usikkerhed for desethylatrazin i en grundvandsprøve kunne opgives som:

$50 \mu\text{g/L} \pm 16 \mu\text{g/L}$ desethylatrazin

Usikkerhedselement for HPLC-bestemmelse af desethylatrazin /16/	Relativ usikkerhed
Delprøve til analyse	2,9%
Renhed af standardstoffer	0,58%
Fastlæggelse af genfindning	5,7%
Dag til dag variation	14,7%
Kombineret usikkerhed	16%

Den kombinerede usikkerhed beregnes statistisk og den anvendte form afhænger af, hvorledes de enkelte relative usikkerheder er fremkommet.

I dette eksempel bliver den kombinerede usikkerhed på 16% ikke meget større end den relative standardafvigelse på 14,7%, som laboratoriet tidligere ville have opgivet alene ud fra resultaterne af den interne kvalitetskontrol, men sådan vil det ikke altid være.

Kvalitetskontrollens analyse af certificerede referencematerialer og deltagelse i præstationsprøvninger til belysning af metodens rigtighed og nøjagtighed (se afsnit (3)) vil være elementer i fastsættelsen af usikkerhedsbudgettet.

3 KVALITETSKONTROL

Udgangspunktet for etablering af **kvalitetskontrol** af laboratorieanalyser er, at analyse- og måleresultater med ukendt analysekvalitet principielt er uden værdi. Rutinemæssig kvalitetskontrol er en optimal metode til fremskaffelse af dokumentation for analysekvaliteten.

I de fleste nordiske lande blev kvalitetssikringsarbejdet inden for kemiske miljøanalyser indledt i midten af 1980'erne med **interlaboratorieundersøgelser**, som dengang blev benævnt interkalibreringer. I en interlaboratorieundersøgelse udsendes ens prøver af et centralt referencelaboratorium til analyse på hvert enkelt analyselaboratorium. Resultaterne returneres til referencelaboratoriet, der ud fra en statistisk bearbejdning giver mulighed for at vurdere dels det enkelte laboratoriums analysekvalitet, dels den generelle analysekvalitet. Laboratorierne deltager oftest anonymt, og resultaterne opgives under kodenummer for hvert enkelt laboratorium. Kun laboratoriet, referencelaboratoriet og akkrediteringsmyndigheden, Dansk Akkreditering (**DANAK**) kender kodenummeret for danske præstationsprøvninger. **DANAK** er det nationale, danske akkrediteringsorgan. Interlaboratorieundersøgelser er en form for **ekstern kvalitetskontrol**, se afsnit (3.2).

Ved hjælp af interlaboratorieundersøgelser har laboratorierne dels rettet en række grove fejl, dels dokumenteret, at kvaliteten af det analytiske arbejde i de fleste tilfælde er tilfredsstillende. Det er dog også påvist, at nogle analysemetoder ikke kan anvendes med tilfredsstillende analysekvalitet.

Derudover har laboratorierne igennem de sidste 10 år indarbejdet **intern kvalitetskontrol** på de enkelte laboratorier som et generelt middel til at få rettet fejl så tidligt som muligt, se afsnit (3.1). Ved intern kvalitetskontrol udfører laboratorierne analyser af prøver, hvor de selv kender koncentrationer, prøvetyper og sammensætning i øvrigt. Resultaterne af den interne kvalitetskontrol foreligger kun på det enkelte laboratorium, men tilses af **DANAK** i forbindelse med tilsyn og fornyelse af akkrediteringer, se afsnit (5.1). For at blive akkrediteret skal laboratorierne have implementeret intern kvalitetskontrol i laboratoriet.

I samarbejdet imellem bruger og analyselaboratorium er det naturligt, at bruger får indsigt i resultaterne af såvel intern som ekstern kvalitetskontrol. Form og omfang af denne indsigt skal tilpasses størrelse og betydning af analyseopgaverne og brugerens forudsætninger for at vurdere resultaterne.

3.1 Laboratoriernes interne kvalitetskontrol

I forbindelse med intern kvalitetskontrol inkluderer laboratorierne analyse af veldefinerede prøver, kaldet **kontrolprøver**, se afsnit (3.1.1), i alle analyseserier. En analyseserie er en serie prøver, der analyseres i én analysegang, men en analyseserie kan godt strække sig over flere dage, når der er tale om komplicerede analyser. Kontrolprøverne analyseres normalt som tilfældigt fordelt i analyseserie.

I det interne kvalitetskontrolprogram vil laboratorierne vælge at analysere de forskellige kontrolprøver, som kræves for at kunne beregne de nødvendige parametre til beskrivelse af analysekvaliteten: præcision, rigtighed og detektionsgrænse. Desuden vil laboratoriet normalt fastsætte nogle **kontrolgrænser**, se afsnit (3.1.2), inden for hvilke kontrolresultaterne skal ligge.

Som bruger af analyseresultater er det vigtigt at have en fornemmelse af:

- Mulige kontrolprøver.
- Betydningen af kontrolgrænser og laboratoriernes anvendelse af kontrolgrænser.
- Adgangen til kvalitetskontroldata for brugere af laboratoriedata.

3.1.1 Kontrolprøvetyper

Kontrolprøverne kan være forskellige typer af prøvemateriale afhængig af, hvilken del af analysekvaliteten laboratoriet ønsker at undersøge. En mere dybtgående gennemgang af kontrolprøver og deres anvendelse end den nedenfor givne kan findes i "Håndbog i intern kvalitetskontrol på miljølaboratorier" /2/.

Syntetisk prøve eller referencemateriale som kontrolprøve:

Denne kontrolprøve er en stabil prøve, som har samme kendte koncentration, hver gang prøven analyseres. Prøven kan f.eks. bestå af en syntetisk prøve, som laboratoriet selv har fremstillet ud fra kemikalier, eller den kan være et certificeret referencemateriale. Da man kan betragte prøven som ens fra gang til gang, kan man ved analyse af denne kontrolprøvetype overvåge systematisk fejl ud fra middelværdien og dermed rigtigheden, se afsnit (2.1.2) og (2.3). Desuden kan kontrolprøven anvendes til at kontrollere tilfældig fejl og dermed præcisionen, se afsnit (2.1.1) og (2.2). Hvis laboratoriet foretager enkeltanalyser i hver analyseserie, kan den totale standardafvigelse (s_T) beregnes, og hvis laboratoriet foretager mindst dobbeltbestemmelse i hver analyseserie, kan repeterbarheden (s_w) beregnes, se afsnit (2.2). Da det er den samme prøve fra analyseserie til analyseserie, kan laboratoriet med dobbeltbestemmelser også beregne standardafvigelsen mellem serier (s_b) og den totale standardafvigelse (s_T).

Ofte vil præcision opnået ved analyse af syntetiske prøver være bedre end ved analyse af naturlige prøver, da de naturlige prøver kan indeholde andre stoffer, som i større eller mindre grad påvirker analysen. Bestemmelse af præcisionen vil derfor være mere realistisk, når der anvendes et referencemateriale med en matrice, der er sammenlignelig med naturlige prøver. Ved analyse af faste prøver, f.eks. forurenet jord, er forskellen mellem tilfældige fejl ved syntetiske og naturlige prøver særlig stor, og det er dermed særligt nødvendigt at medtage naturlige referencematerialer som kontrolprøver. Dette skyldes, at prøver med faste matricer i sig selv er betydeligt inhomogene, og den tilfældige fejl fra delprøvetagning fra denne type prøver er derfor typisk større end den tilfældige fejl fra selve analysearbejdet.

Eksempel 3.1.1.1

Et laboratorium foretager rutinemæssigt analyse af dibenzo(a,h)anthracen i jordprøver. Som en del af den interne kvalitetskontrol medtager laboratoriet en kontrolprøve, som består af en jordprøve, der er et certificeret referencemateriale. Laboratoriet har foretaget analyse af ovenstående jordprøve i 12 analyseserier med dobbeltbestemmelse i hver analyseserie. Ud fra analyseresultaterne har laboratoriet opnået nedenstående data.

Dibenzo(a,h)-anthracen mg/kg TS (nominel værdi = 0,63 mg/kg TS)	Middelværdi (\bar{x})	Rigtighed	Variationskoefficienten inden for analyseserien (CV_w)	Variationskoefficienten mellem analyseserier (CV_b)	Den totale variationskoefficient (CV_T)
Kontrolprøve (12 sæt dobbelt bestemmelser)	0,61	97%	6,6%	4,9%	8,2%

Resultaterne viser, at spredningen inden for serien er større end mellem serier, hvilket normalt ikke er tilfældet, og at den relative totale standardafvigelse i procent er 8,2%, hvilket vurderes at være en acceptabel spredning for den pågældende analyse.

Eksemplet fortsætter i eksempel 3.1.2.1.

Naturlig prøve som kontrolprøve:

Er det ikke muligt at benytte et referencemateriale med en matrice svarende til de naturlige prøvers, kan laboratoriet i kontrolprogrammet inkludere dobbeltbestemmelse af en naturlig prøver som kontrol. ”Kontrolprøven” vil normalt være tilfældigt udvalgt blandt de prøver, som indgår i hver analyseserie. Da denne kontrolprøvetype ikke giver mulighed for analyse af den samme prøve fra analyseserie til analyseserie, kan laboratoriet ikke få værdier for standardafvigelsen mellem serier (s_b), men kun repeterbarheden, se afsnit (2.2), hvor det i dette tilfælde vil være variationskoefficienten, CV_w , der beregnes.

Tilsætning af en opløsning med kendt koncentration (standard) til naturlig prøve som kontrolprøve:

For prøvetyper, som indeholder forstyrrende stoffer (interfererende stoffer), er der behov for at sikre en lille systematisk fejl ved analyse af kontrolprøver med samme sammensætning som prøverne. Mens behovet herfor er lille ved rene vandtyper, som for eksempel grundvand, kan det være afgørende for mere komplekse prøvetyper, som for eksempel perkolat fra lossepladser. Sådanne kontrolprøver fremstilles ved, at laboratoriet tilføjer en kendt mængde af en syntetisk opløsning til en naturlig prøve. Den naturlige prøve bliver desuden analyseret uden tilsætning af den syntetiske opløsning. Genfindingen af det syntetiske stof findes derefter som forskellen mellem koncentrationen af prøven med og uden tilsætning af syntetisk opløsning. Ud fra middelværdien af den beregnede differens kan man overvåge systematisk fejl.

Eksempel 3.1.1.2

Et laboratorium foretager rutinemæssigt analyse af benz(a)pyren i jordprøver. Som en del af den interne kvalitetskontrol medtager laboratoriet en kontrolprøve, som består af en naturlig jordprøve fra analyseserien, der spikes med et syntetisk opløsning af benz(a)pyren. Laboratoriet har valgt at foretage en tilsætning af et syntetisk opløsning, da det ikke har mulighed for at analysere en certificeret jordprøve for den pågældende parameter.

Tilsætningen af den syntetiske opløsning foretages, således at koncentrationen efter tilsætning er 2,50 mg/kg TS i de analyserede jordprøver. Laboratoriet har foretaget analyse af jordprøver tilsat syntetisk opløsning i 25 analyseserier med dobbeltbestemmelse i hver analyseserie. Ud fra analyseresultaterne har laboratoriet opnået følgende data.

Benz(a)pyren tilsat som syntetisk opløsning (2,50 mg/kg TS) til jordprøver mg/kg TS	Middelværdi (\bar{x})	Rigtighed	Variationskoefficienten inden for analyseserien (CV_w)	Variationskoefficienten mellem analyseserier (CV_b)	Den totale variationskoefficient (CV_T)
Kontrolprøve (25 sæt dobbeltbestemmelser)	2,22	89%	1,6%	14%	14%

Resultaterne viser, at spredningen mellem dage er betydelig større end inden for dagen, og at den relative totale standardafvigelse er 14%, hvilket er en forventelig spredning for den pågældende analyse.

Desuden viser resultaterne, at tilsætningen med den valgte metode kun genfindes med 89% og ikke 100%. Man kan derfor forvente, at de "rigtige" værdier i analyserede prøver er højere end de resultater, der rapporteres.

Denne form for kontrolprøve kan dog være svær at anvende til faste prøvetyper. Det skyldes, at det sjældent er muligt at tilsætte en syntetisk opløsning, som binder sig til det faste prøvemateriale på samme måde som prøvens oprindelige indhold af det stof, der skal analyseres for. Dog anvendes kontrolprøvetyperne nogle gange til faste prøvematerialer, når det ikke er muligt at få egnet referencemateriale til den pågældende parameter.

Blindprøve som kontrolprøve:

Detektionsgrænsen kan for ukomplicerede matricer ofte overvåges ved at analysere en blindprøve i 2-4 bestemmelser i hver analyseserie. For analyser uden måleligt analyseresultat for blindprøver kan i stedet analyseres en syntetisk prøve med en meget lav koncentration, højst 5 gange den forventede detektionsgrænse. Blindprøver kan for eksempel afsløre forurening af reagenser eller glasudstyr. Anvendelse af blindprøver som kontrolprøver bidrager desuden til at afsløre eventuelle unormale værdier eller systematiske fejl i det lave koncentrationsområde.

Eksempel 3.1.1.3

Laboratoriet fra eksempel 2.4.1 har indført analyse af en blindprøve i dobbeltbestemmelse ved analyse for bly i grundvandsprøver. Kontrolprogrammet har kørt i en længere periode, og laboratoriet har nu samlet 40 datasæt. Det er under valideringen vist, at s_w af blindprøver svarer til s_w af naturlige prøver med koncentrationer på detektionsgrænseniveau.

Ud af de 40 datasæt er 3 datasæt blevet udelukket i beregningen af standardafvigelserne og middelværdien, da de var meget afvigende, men alle datasæt er medtaget i beregningen af detektionsgrænsen. Laboratoriet har opnået følgende data.

Analyse af blindprøve	Middelværdi (\bar{x})	Detektionsgrænse	Variationskoefficienten inden for analyseserien (CV_w)	Variationskoefficienten mellem analyseserier (CV_b)	Den totale variationskoefficient (CV_T)
Bly $\mu\text{g/L}$	0,120	0,06	9%	18%	20%

Resultaterne viser, at variationskoefficienten (den relative standardafvigelse) er høj, hvilket er forventeligt, når resultaterne er på detektionsgrænseniveau. Desuden er den beregnede detektionsgrænse under kravet på 0,1 $\mu\text{g/L}$ /7/, og den er dermed acceptabel.

Resultatet viser også, at detektionsgrænsen fundet under metodeindkøring, se eksempel 2.4.1, stadig kan opnås. Detektionsgrænsen er endda forbedret lidt, formodentlig på grund af, at laboratoriet har opnået en større rutine i den pågældende analyse.

I tabel 3.1 er givet en sammenfatning af sammenhængen mellem kontrolprøver og de kvalitetsbegreber, som de hver især kan give information om.

Kontrolprøvetype	Tilfældig fejl/ præcision	Systematisk fejl/rigtighed	Detektions- grænse og sy- stematisk fejl på lavt niveau
Syntetisk prøve	✓ (S _w , S _b , S _T)	✓	
Naturlig prøve	✓*(CV _w)		
Tilsætning af standard til naturlig prøve	✓*(S _w , S _b , S _T)	✓**	
Blind prøve	✓(S _w , S _b , S _T)	✓	✓

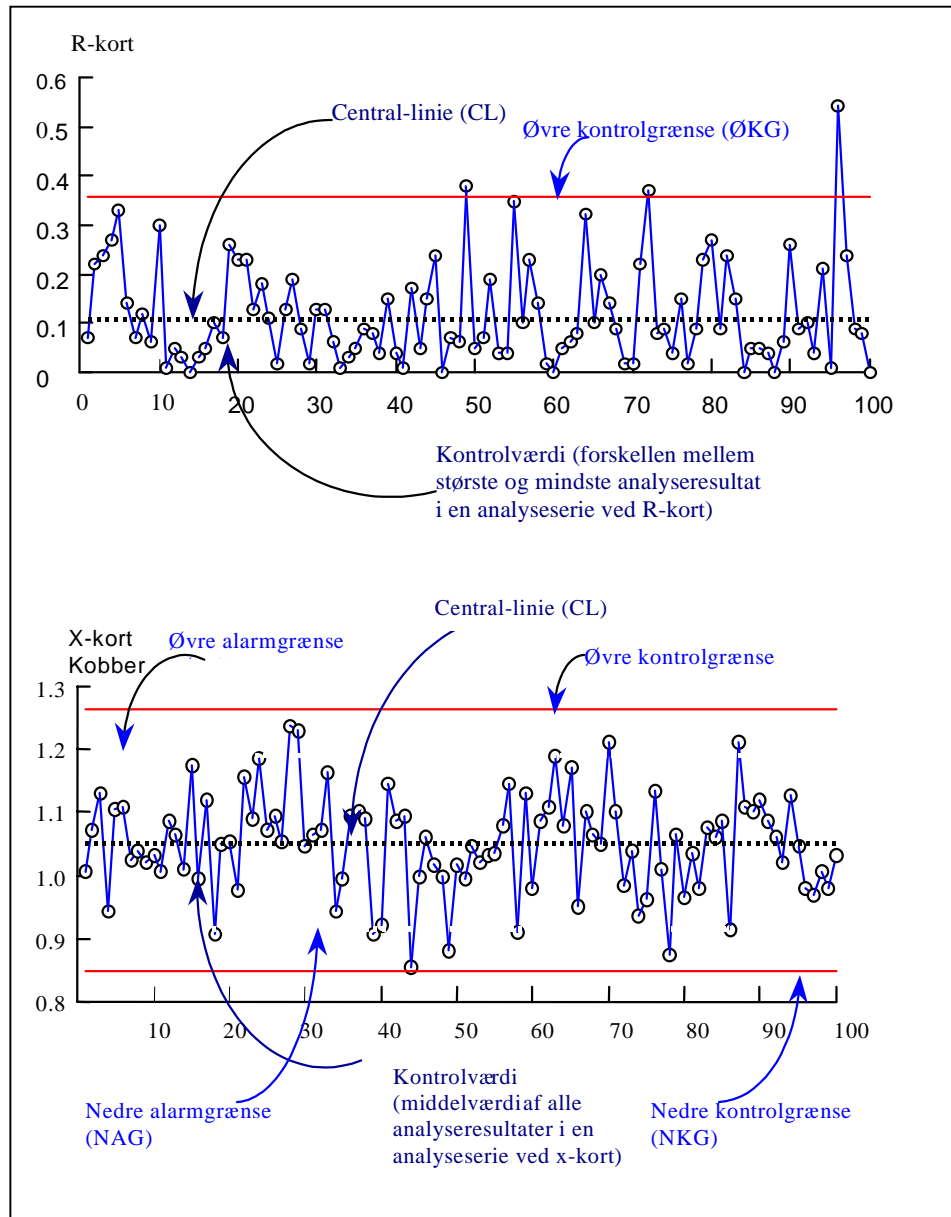
Tabel 3.1 Tabel med kontrolprøvers sammenhæng med kvalitetsbegreber.

I tabel 3.1 kan man se, at alle prøvetyper giver information om præcisionen. I felter mærket med * tager kontrolprøven tillige hensyn til interferensers indflydelse på analysekvaliteten med hensyn til præcision. Desuden angiver tabellen, at alle kontrolprøvetyper, undtagen den naturlige prøve, kan give information om analysens rigtighed. I feltet mærket mærket med ** tager kontrolprøven tillige hensyn til interferensers indflydelse på analysekvaliteten med hensyn til rigtighed. Endeligt kan man ud fra tabellen se, at blindprøven kan give information om detektionsgrænse.

3.1.2 Kontrolgrænser

For løbende at vurdere, om resultaterne fra analyse af kontrolprøver er acceptable, fastsætter laboratorierne grænser, inden for hvilke kontrolresultater skal ligge. Disse grænser kan beregnes statistisk ud fra den hidtil registrerede analysekvalitet eller fastsættes som faste værdier ud fra krav til analysekvaliteten (for eksempel krav til præcisionen) og kan derfor variere fra laboratorium til laboratorium. En beskrivelse af, hvorledes grænserne er fastlagt, er ikke inkluderet i denne håndbog, men hvorledes grænserne kan fastlægges statistisk, kan findes i ”Håndbog i intern kvalitetskontrol på miljølaboratorier” /2/.

Kontrolresultaterne overvåges normalt i forhold til de opstillede **kontrolgrænser** ved hjælp af **kontrolkort**. Der benyttes forskellige typer af kontrolkort, afhængigt af kontrolprøvetyper, og en gennemgang af forskellige kontrolkort kan findes i ”Håndbog i intern kvalitetskontrol på miljølaboratorier” /2/. I figur 3.1 er vist de to typiske kontrolkort for analyse af en syntetisk prøve.



Figur 3.1 Kontrolkort, R-kort og X-kort.

I figur 3.1 er x-aksen (den vandrette akse) nummeret på analyseserien og y-aksen (den lodrette akse) koncentrationen af det målte stof. Cirklerne i figuren er resultaterne af hver kontrolanalyse og kaldes **kontrolværdier**. Ved et R-kort er disse kontrolværdier forskellen mellem største og mindste analyseresultat i en analyseserie. Ved X-kort er disse kontrolværdier middelværdien af kontrolresultater i den pågældende analyseserie eller blot kontrolresultatet ved enkelt bestemmelse. De enkelte kontrolværdier er forbundet med en linie, så det er tydeligere, om de enkelte kontrolværdier er stigende eller faldende fra serie til serie. De fuldt optrukne vandrette linier i figuren er kontrolgrænserne, som kontrolværdierne ikke bør overskride.

Statistisk set vil enkelte kontrolværdier af tilfældige årsager falde uden for kontrolgrænserne, men statistisk er dette sjældent, hvorfor der på laboratoriet altid bør reageres på værdier uden for kontrolgrænserne. De stiplede linier er **alarmgrænserne**, hvor kontrolværdier uden for alarmgrænserne over for laboratoriet indikerer, at der måske er ved at være problemer med analysen. Der bør derfor ikke være flere resultater lige efter hinanden, som ligger uden for alarmgrænserne.

Laboratorierne har faste rutiner for, hvornår og hvordan der skrives ind, hvis grænserne i kontrolkort er overskredet. Disse rutiner skal være beskrevet i laboratoriernes kvalitetssystem. Kontrolresultater indføres løbende i kontrolkort, i reglen i et EDB program. Kontrolresultaterne indføres normalt i forbindelse med beregningerne for hver analyseserie. Dermed bliver det muligt straks at skride ind over for en analyseserie med overskridelse af kontrolgrænser som beskrevet i kvalitetshåndbogens rutiner. Indskriden kunne for eksempel være inspektion af analysegang, identifikation af fejlmuligheder og overslag over betydning for de analyserede prøver, omanalyse eller rapportering af resultater med angivelse af forbehold for analysekvalitet, afhængig af situationen.

Opmærksomheden skal særligt henledes på, at data, der ligger uden for kontrolgrænserne, ofte ikke er medtaget i beregningen af kvalitetsparametre som præcision, rigtighed og detektionsgrænse, hvorfor kontrolkort med mange overskridelser kan medføre et for positivt billede af analysekvaliteten, se eksempel 3.1.3.1.

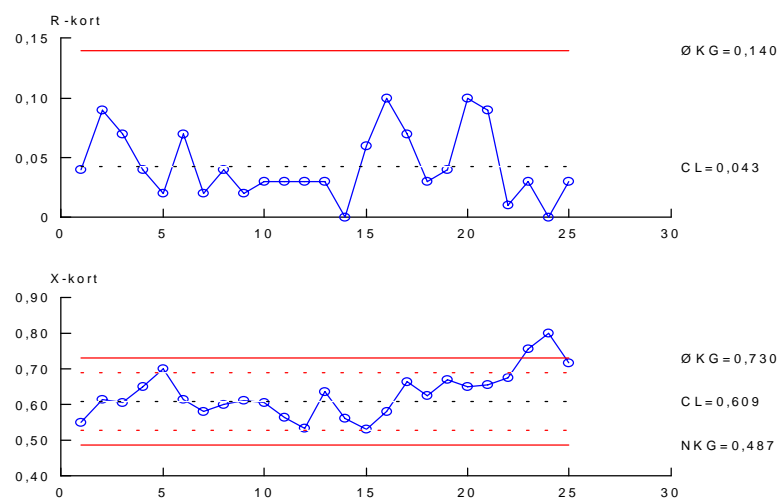
Eksempel 3.1.2.1

I forbindelse med undersøgelse af en forurenet grund ønsker du at undersøge, om kvalitetskriteriet for dibenzo(a,h)anthracen er overholdt. Til dette formål anvender du laboratoriet, som har foretaget analyserne i eksempel 3.1.1.1

Sammen med analyseresultaterne afleverer laboratoriet data for analysekvaliteten og kontrolkort for analyse af den certificerede jordprøve for dibenzo(a,h)anthracen.

Kontrolkortene, der vedlægges, er et R-kort og et X-kort. R-kortet viser en afbildning af forskellen mellem det største resultat og det mindste resultat i dobbeltbestemmelsen i hver analyseserie og giver et billede af repeterbarheden. X-kortet viser de fundne middelværdier af dobbeltbestemmelsen i hver analyseserie og giver et billede af, om metoden genfinder de samme værdier fra gang til gang. Se endvidere figur 3.1.

Samtidig oplyser laboratoriet, at analysen af dine jordprøver er foretaget i perioden fra analyseserie 15 til analyseserie 25.



R-kortet viser, at repeterbarheden for analysen er under kontrol og altså ikke svinger fra serie til serie. X-kortet viser en tendens til, at metoden finder stigende værdier fra serie 15 og kontrolresultater over centrallinien konstant fra serie 17 (hvor centrallinien er middelværdien for hele perioden). X-kortet er en advarsel om, at der kan være problemer med analysen af dibenzo-(a,h)anthracen, særligt da to af resultaterne ligger uden for kontrolgrænsen.

Som bruger af disse analyseresultater bør man kontakte laboratoriet og undersøge, om de rapporterede resultater er korrekte til trods for, at resultater for kontrolprøven er afvigende.

Eksemplet fortsætter i eksempel 3.1.3.1.

3.1.3 Brugerens adgang til intern kvalitetskontrol

Brugere af laboratoriedata kan i samarbejde med laboratoriet aftale, hvilke former for oplysninger om analysekvalitet fra den interne kvalitetskontrol, som det vil være nødvendigt at videregive til brugeren.

Aftalen kan for eksempel være, at brugeren sammen med de modtagne analyseresultater modtager de beregnede kvalitetsparametre, som er nævnt i tabel 3.1, typisk: rigtigheden, præcisionen og eventuelt detektionsgrænsen for den anvendte analysemetode. Dette kan for eksempel gøres ved, at laboratoriet udfærdiger et kvalitetsnotat, hvori laboratoriet kan redegøre for kvaliteten af de pågældende analyser i forhold til overholdelse af kvalitetskrav, se afsnit (4).

Ved større analyseopgaver kan der derudover eventuelt være behov for en dybere gennemgang af analysekvaliteten. Denne gennemgang kan foretages i samarbejde med laboratoriet, hvor man fra laboratoriet sammen med analyseresultaterne modtager kopi af kontrolkort for relevante kontrolprøver, der er udført i perioden for de aktuelle analyser. Som bruger skal man sikre sig, at de anvendte koncentrationer til kontrolprøverne svarer til koncentrationen af de analyserede prøver.

Hvis der er data uden for kontrolgrænserne på kontrolkortene, bør laboratoriet oplyse, hvordan laboratoriet har sikret kvaliteten af analyserne i serier med overskridelse af kontrolgrænser. Det skal bemærkes, at hvert kontrolkort typisk vil indeholde kontrolværdier for mange analyseserier, herunder også for analyse af samme parameter i samme prøvetype for andre rekvirenter.

Som nævnt i afsnit (3.1.2) skal man som bruger af laboratoriedata være opmærksom på, om kvalitetsparametrene reelt er dårligere end beregnet ud fra kontrolkortene på grund af, at mange data ligger uden for kontrolgrænserne og derfor ikke er medtaget i beregningen, se eksempel 3.1.3.1.

Eksempel 3.1.3.1

I forbindelse med undersøgelse af en forurenede grund ønsker du at undersøge, om kvalitetskriteriet for dibenzo(a,h)anthracen er overholdt i jorden. I den forbindelse modtog du af laboratoriet, som analyserede prøverne, data for analyse af en kontrolprøve, som nævnt i eksempel 3.1.2.1.

Du modtog sammen med kontrolkortene i eksempel 3.1.2.1 data for kvalitetsparametre beregnet for hele perioden. Dog er de to datasæt uden for kontrolgrænserne udelukkede.

Kontrolkortet viser en stigning i middelværdien for kontrolprøverne, og to af værdierne ligger uden for grænserne. Du har derfor bedt laboratoriet om at tilsende dig data for kvalitetsparametrene, dels hvor alle data bliver medtaget i beregningen, og dels hvor beregning kun er foretaget på de data, som er produceret i den periode, hvor din prøve er analyseret.

Dibenzo(a,h)-anthracen mg/kg TS (nominel værdi = 0,63 mg/kg TS)	Middelværdi (\bar{x})	Rigtighed	Variationskoefficienten indenfor analyseserien (CV _w)	Variationskoefficienten mellem analyseserier (CV _b)	Den totale variationskoefficient (CV _T)
Kvalitetsparametre efter udelukkelse af 2 og for hele perioden	0,61	97%	6,6%	4,9%	8,2%
Kvalitetsparametre for alle datasæt i perioden analyseserie 15 til 25	0,68	108%	5,8%	8,8%	10,5%

Som det kan ses af tabellen er genfindingen i den sidste del af perioden væsentlig højere end for hele perioden med to datasæt udelukket.

Dette viser sammen med kontrolkortene, at den analysekvalitet, som laboratoriet har haft i den første del af perioden (indtil analyseserie 17), ikke længere kan opnås.

Det anbefales, at laboratoriet kontaktes for at drøfte anvendeligheden af de modtagne analyseresultater. Hvis det viser sig, at laboratoriet har problemer med analysekvaliteten og ikke kan sikre rigtigheden af de modtagne analyseresultater, bør prøverne analyseres om.

3.2 Ekstern kvalitetskontrol

Når laboratorierne analyserer prøver i forbindelse med ekstern kvalitetskontrol, vil prøvernes sammensætning være ukendt for laboratorierne, som når de analyserer prøver for kunder. Laboratorierne ved dog altid, hvornår der foretages analyser af eksterne kontrolprøver i interlaboratorieundersøgelser.

En interlaboratorieundersøgelse er i reglen en **præstationsprøvning** (tidligere kaldet en interkalibrering), altså en afprøvning af laboratoriernes analysekvalitet, men kan også være en **metodeafprøvning**, altså en afprøvning af en analysemetodes anvendelighed på laboratorierne.

3.2.1 Metodeafprøvning

Når en ny eller forbedret analysemetode er udviklet i ét laboratorium, vil en mere generel anvendelse i reglen kræve en efterfølgende metodeafprøvning. Ved en metodeafprøvning vil et laboratorium (som oftest referencelaboratoriet) fremstille homogene og stabile prøver, som bliver leveret til et antal laboratorier til analyse med den angivne (nye) metode. Analyseresultaterne returneres til referencelaboratoriet, som foretager en databehandling.

Databehandlingen giver værdier for præcisionen og rigtigheden af den udviklede metode, og det kan nu vurderes, om den nye metode er egnet til det planlagte formål. Brugere af laboratoriedata kan få tilsendt rapporter over metodeafprøvninger og derved se den analysekvalitet, der generelt kan opnås med en metode.

Eksempel 3.2.1.1

Referencelaboratoriet har for Miljøstyrelsen lavet forbedringer af en metode til analyse af olie i jord. Dette skyldes, at tidligere metodeafprøvninger havde vist, at den daværende metode gav for store variationer i analyseresultaterne.

I forbindelse med den forbedrede metode blev der gennemført en ny metodeafprøvning i 1998, hvor olie i jord skulle bestemmes som dobbeltbestemmelser ved hjælp af den nye metode (ekstraktion på rystebord med GC-FID detektion) /18/.

Følgende jordprøver blev analyseret:

Prøve C: Uforurenet jordprøve

Prøve D: Prøve C tilsat benzin

Prøve E: Prøve C tilsat dieselolie

Prøve F: Prøve C tilsat fuelolie

Prøve G: Prøve C tilsat benzin og fuelolie

Der blev blandt andet bestemt summen af kulbrinter C6 til C35. I nedenstående tabel er angivet de opnåede værdier.

	Niveau prøve C	Niveau prøve D	Niveau prøve E	Niveau prøve F	Niveau prøve G
Antal lab.,p	9	22	19	18	19
μ (mg/kg)	7,0	28,7	48,5	201	255
m (mg/kg)	6,9	31,5	47,0	192	246
s(r) (mg/kg)	2,8	3,06	2,94	8,9	12,2
s(R) (mg/kg)	5,7	11,7	9,88	32,6	36,6
CV(r)	40 %	11 %	6,1 %	4,4 %	4,8 %
CV(R)	81 %	41 %	20 %	16 %	14 %
Genfinding	99 %	110%	97 %	96 %	96 %

Forkortelserne i tabellen er følgende:

p = antal deltagende laboratorier (efter statistisk udelukkelse af laboratorier med meget afvigende resultater)

μ = nominel værdi for prøven

m = den fundne middelværdi ud fra laboratoriernes resultater

$s(r)$ = standardafvigelsen inden for laboratoriet (reperterbarhed)

$s(R)$ = standardafvigelsen samlet inden for og imellem laboratorierne (reproducerbarhed)

CV(r) og CV(R) = variationskoefficienter (ovenstående standardafvigelser som relative standardafvigelser i procent).

Resultaterne viser, at metoden er acceptabel til bestemmelse af summen af kulbrinter. Reproducerbarheden er 15-20% ved højere koncentrationer. For prøve C og D, hvor koncentrationen er tæt på detektionsgrænsen (i metoden angivet til 25 mg/kg TS), ses som forventeligt en dårligere reproducerbarhed. Repeterbarheden ved højere koncentrationer er fin, 4-6%. Ligeledes ses en tilfredsstillende rigtighed på 96-110%.

3.2.2 Præstationsprøvninger

De to danske referencelaboratorier for miljøkemiske analyser gennemfører rutinemæssigt præstationsprøvninger af de hyppigst benyttede analyseparametre og for de mest almindelige prøvetyper. De to danske referencelaboratorier er DMU for organiske stoffer i alle miljøprøver og DHI for alle uorganiske stoffer og organiske samleparametre i alle miljøprøver. For mere sjældent benyttede analyseparametre og prøvetyper kan der være lang tid imellem præstationsprøvninger, eller der kan endda helt mangle præstationsprøvninger, selvom der er danske laboratorier med akkreditering til analyse af de pågældende parametre.

Information om kommende præstationsprøvninger, som bliver afholdt af DHI, kan på nuværende tidspunkt findes på internettet på adressen: www.dhi.dk/interlabtest. Information om kommende præstationsprøvninger, som bliver afholdt af DMU, kan på nuværende tidspunkt findes på internettet på adressen: www.dmu.dk/1_viden/2_konf-moeder/next/. Oplysninger om tidligere afholdte præstationsprøvninger kan fås ved henvendelse til de to referencelaboratorier eller til Miljøstyrelsen.

Akkrediterede laboratorier har pligt til at deltage i præstationsprøvninger for de parametre og prøvetyper, som er omfattet af laboratoriets akkreditering, såfremt der udbydes præstationsprøvninger. Laboratorierne vil i reglen deltage i de præstationsprøvninger, som referencelaboratorierne arrangerer. Alle præstationsprøvninger bliver arrangeret efter aftale med DANAK og for særlige parametre til overvågningsprogrammet godkender Miljøstyrelsen de valgte koncentrationsniveauer.

Præstationsprøvninger gennemføres efter en fast model med homogene og stabile syntetiske eller naturlige prøver, som for vandprøver ofte udsendes som et prøvepar bestående af to prøver. Den ene prøve i parret kan være tilsat en kendt mængde af de parametre, der skal bestemmes i prøverne. Dermed vil prøverne være ens eller næsten ens på nær en lille forskel i koncentrationen. Laboratorierne skal bestemme koncentrationen i de enkelte prøver som en enkeltbestemmelse. For faste prøver vil der ofte blive udsendt én eller flere uafhængige prøver, som skal analyseres 2 eller flere gange.

Laboratorierne skal analysere prøverne i en angiven tidsperiode med den metode, som de normalt anvender i laboratoriet.

Efter returnering af laboratoriernes analyseresultater til referencelaboratorierne og databehandling udarbejdes en rapport, hvor laboratorierne kan se, hvor tæt deres analyseresultater ligger på de nominelle værdier. Laboratoriet får derved et tal for deres nøjagtighed. Desuden kan laboratorierne se den generelle analysekvalitet, der er opnået ved præstationsprøvningen.

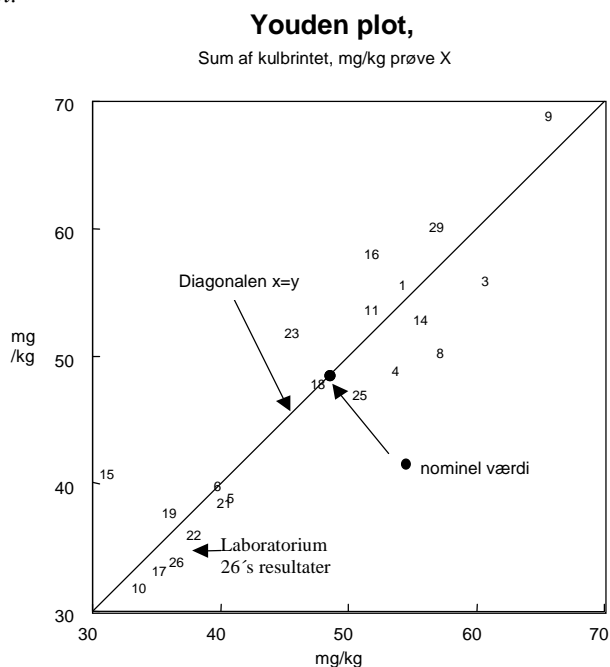
Eksempel 3.2.2.1

Et laboratorium har deltaget i en præstationsprøvning for sum af kulbrinter i jord med laboratoriekodenummer 26. I forbindelse med præstationsprøvningen blev der udsendt en prøve X, hvor indholdet skulle bestemmes som en dobbeltbestemmelse.

Laboratorium 26 opnåede følgende resultater:

Laboratoriets resultater	Nominel værdi	Nøjagtighed i procent
36,9 mg/kg	48,5 mg/kg	76 %
34,1 mg/kg	48,5 mg/kg	70 %

Resultaterne fra alle laboratorier vises som en graf, der kaldes et Youden-plot.



X-aksen viser koncentrationen målt ved den ene bestemmelse, og y-aksen viser koncentrationen målt ved den anden bestemmelse. Laboratoriernes resultater er vist ved placering af deres kodenummer. Den nominelle værdi er angivet i plottet.

Hvis laboratoriets nummer ligger tæt på diagonalen, betyder det, at de to resultater i dobbeltbestemmelser ligger tæt på hinanden og dermed, at laboratoriets repeatabilitet er god. Laboratorium 26's resultater i dobbeltbestemmelsen ligger altså tæt på hinanden.

Hvis laboratoriets nummer ligger tæt på den nominelle værdi, betyder det, at laboratoriet er god til at finde den nominelle værdi. Laboratorium 26 anvender en metode, hvor resultaterne i forhold til den nominelle værdi er for lave, da resultatet er langt under den nominelle værdi. Ud fra resultaterne kan man se, at nøjagtigheden kun er omkring 73%.

Eksemplet fortsætter i eksempel 7.3.3.

Eksempel 3.3.1

Prøvetageren har hentet prøver fra 3 undersøgelsesboringer på en gammel benzinstation og tillige fra en kontrolboring tæt på det nærmeste vandværks kildeplads. Resultaterne for benzen i vandprøverne er vist i tabellen. Alle undersøgelsesboringerne viste relativt højt indhold af benzen (50-100 µg/L). For første gang viser kontrolboringen imidlertid også et indhold af benzen (1,5 µg/L).

Boring	Benzen (µg/L)
Undersøgelsesboring 1, ved stander I	98
Undersøgelsesboring 2, ved smøregrav	67
Undersøgelsesboring 3, under vaskehal	50
Kontrolboring nedstrøms	1,5
Feltblindprøve	1,8

Heldigvis havde prøvetageren fremstillet en feltblindprøve af rent laboratorievand, som blev ophældt i prøveflasker og analyseret som prøve. Da der blev fundet benzen på samme niveau i feltblindprøven som i prøven fra kontrolboringen, vælger du i første omgang ikke at informere vandværket om en risiko for forurening med benzen, men undersøger prøvetagning, transport og analysegang nærmere. Du får mistanke om, at der er sket forurening af prøveflasker eller prøver på grund af opbevaring i vognrummet sammen med generator og reservedunk til benzin. Efterfølgende gentagen prøvetagning og analyse bekræfter, at kontrolboringen ikke er forurenset med benzen.

For vandprøver kan man også indsende den samme prøve opdelt i to ens prøver og afleveret i hver sin prøveflaske. Igen anbefales at fremstille **feltdobbeltprøver** i samarbejde med analyselaboratoriet, således at dobbeltbestemmelserne udføres på prøver, der reelt er helt ens. Ud fra feltdobbeltprøver kan en realistisk præcision beregnes. Ved anvendelse af feltdobbeltprøver opnås et godt bud på præcisionen for de aktuelle prøver.

Endelig kan der for nogle analyseparametre i vandprøver udtages **feltkontrolprøver**. En feltkontrolprøve fremstilles ved at opdele en prøve i to helt ens prøver, hvor der til den ene sættes en afmålt mængde af en kontrolopløsning med kendt koncentration (**spiking**). Både den spikede og uspikede prøve indleveres til analyse sammen med de øvrige prøver. Den tilsatte mængde stof (spiket) sammenlignes med forskellen imellem koncentrationen af stoffet i den spikede og den uspikede prøve, og der kan beregnes en realistisk genfinding. Fremstilling af feltkontrolprøver skal udføres efter standardiseret fremgangsmåde, således at variationer som følge af fremstillingen undgås. For de parametre, hvor feltkontrolprøver kan anvendes, kan disse give et godt bud på risikoen for for lave eller falsk negative resultater, når prøver med lave koncentrationer analyseres.

Eksempel 3.3.2

Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS) er i gang med at etablere et varslingsystem, som skal give en tidlig advarsel om risiko for nedsivning af pesticider til grundvand. Varslingssystemet omfatter udtagning af prøver af ungt grundvand til analyse for en række pesticider, der ikke indgår i rutineprogrammer for pesticidanalyser. Derfor har GEUS benyttet feltblind- og feltkontrolprøver som en ekstra sikring af analysekvaliteten /17/.

Feltblindprøver blev fremstillet af rent laborievand, som blev ophældt i prøveflasker og analyseret som prøver. Feltkontrolprøver blev fremstillet ved at fortynde et koncentrat med pesticider med en grundvandsprøve fra undersøgelsesområdet. Feltkontrolprøvernes koncentration blev ud fra koncentratets indhold beregnet til 0,125 µg/L af hvert pesticid.

Tabellen viser resultater for feltblind og feltkontrol og fra laboratoriets interne kvalitetskontrol på 2 udvalgte dage.

	Metribuzin (µg/L)	ETU (µg/L)
Feltblindprøver	<0,01	<0,01
Nominal værdi	"0"	"0"
Feltkontrolprøver	0,035	0,081
Nominal værdi	0,125	0,125
Intern kvalitetskontrol på laboratoriet	0,050	0,092
Nominal værdi	0,040	0,089

Ud fra feltblindprøveresultaterne kan ses, at der ikke er tegn på prøveforurening under opbevaring og analyse, idet alle resultater er under metodens detektionsgrænse. Prøveforurening ville kunne ses som detektion af stofferne i disse blindprøver, hvor de ikke forekommer.

Feltkontrolresultaterne viser, at de lave indhold af metribuzin og ETU detekteres ved analyserne, men også at der findes lidt lavere resultater i forhold til den nominelle værdi og for metribuzin en noget større spredning end opnået ved den interne kvalitetskontrol.

I forbindelse med opstået tvivl om rigtighed af analyseresultater fra et laboratorium har brugere i nogen tilfælde tillige gennemført mindre laboratoriesammenligninger, hvor prøver er sendt samtidig til flere laboratorier. Til gennemførelse af laboratoriesammenligninger udover de officielle interlaboratoriestudier anbefales det, at der benyttes eksternt bistand af et uvildigt laboratorium, der har ekspertise i udførelse af laboratoriesammenligninger. Behovet for dette skyldes, at en gennemførelse af en laboratoriesammenligning kræver viden indenfor:

- Planlægning og databehandling, så de ønskede mål for sammenlignelighed og analysekvalitet opnås.

- Fremstilling af prøver, der er dokumenteret homogene og stabile, så analyseresultaterne reelt kan sammenlignes.

Det er endvidere vigtigt at sikre en entydig beskrivelse af de analyser, betingelser og beregninger, som ønskes benyttet af laboratorierne i sammenligningen.

Erfaringer viser desuden, at det i forbindelse med opstået tvivl om analyseresultater, kan være en fordel i første omgang at indhente al dokumentation for de anvendte metoder og kvalitetsdata, som er knyttet til analyseresultaterne.

Ved hjælp af kvalificeret analysekemisk bistand vurderes dokumentationen, således at det sikres, at laboratoriesammenligningen foretages korrekt, og eventuelt kan dokumentationen forklare de afvigende resultater, således at det ikke er nødvendigt at foretage en laboratoriesammenligning.

I tabel 3.2 er givet en sammenfatning af sammenhængen mellem brugerkontrolprøver og de kvalitetsbegreber, som de hver især kan give information om.

Kontrolprøvetype	Tilfældig fejl/ præcision	Systematisk fejl og til- fældig fejl/ nøjagtighed	Detektions- grænse og sy- stematisk fejl på lavt niveau
Feltblindprøve			✓
Feltdobbeltprøver	✓		
Feltkontrolprøve		✓	
Laboratorie- sammenligning		✓	

Tabel 3.2 Tabel med brugerkontrolprøvers sammenhæng med kvalitetsbegreber.

Endelig har man som bruger af akkrediterede laboratoriedata ret til rimelig adgang til relevante områder på det pågældende analyselaboratorium for at overvære analysen af egne prøver /26/, se også afsnit (5.1) og (5.3.1).

Sammenfattende kan brugeren få forskellige oplysninger om analysekvaliteten fra de forskellige former for kvalitetskontrol, som er beskrevet i dette afsnit:

- Intern kvalitetskontrol fastlægges af de enkelte laboratorier, og de analyserede prøver er ofte kendte med hensyn til koncentration og prøvetype. Fra intern kvalitetskontrol kan brugeren få værdier for analysernes rigtighed, præcision og detektionsgrænse.
- I ekstern kvalitetskontrol skal laboratorierne analysere prøver, hvor koncentrationen er ukendt for laboratoriet under analysen. Ved ekstern kvalitetskontrol analyserer flere laboratorier den "samme" prøve. I forbindelse med databehandlingen får prøverne tildelt en nominel værdi. Ved ekstern kvalitetskontrol kan man opnå værdier for de enkelte laboratoriers nøjagtighed, i nogen tilfælde for præcisionen samt værdier for den generelle analysekvalitet for en bestemt analyse ud fra alle deltagende laboratoriers data.
- Ved brugerkontrol kan brugeren af laboratoriedata med hjælp fra analyselaboratoriet eller et ekspertlaboratorium foretage yderligere, direkte kontrol af analysekvaliteten med for eksempel feltblindprøver, feltdobbeltprøver, feltkontrolprøver og laboratoriesammenligninger. Denne kontrol omfatter netop de analyseserier og forhold, som brugerens prøver er analyseret i/under.

4 KVALITETS- OG METODEKRAV

For at opnå den rigtige analysekvalitet til formålet skal brugeren af analyseresultater, inden rekvirering af analysen, have gjort sig formålet med analyserne klart. Derved sikrer brugeren sig, at valg af analysekvalitet og –metode svarer til formålet. Da brugeren sjældent har en egentlig analysekemisk baggrund, bør brugeren og laboratorierne sammen sikre en tilstrækkelig dialog, således at den leverede ydelse er den til formålet nødvendige og tilstrækkelige. Brugeren af laboratoriedata bør opfordre laboratorierne til at give rådgivning om den analysekvalitet og -metode, der er nødvendig til formålet. Denne rådgivning vil inden for rammerne af almindelig og målrettet vejledning normalt være en del af analyseprisen.

4.1 Generelle kvalitetskrav og kvalitetsklasser

4.1.1 Generelle kvalitetskrav

I Danmark har man i en lang årrække anvendt et sæt generelle krav, som kan anvendes som tommefingerregel på områder, der ikke er dækket af bekendtgørelse nr. 637 /1/ eller andre krav se afsnit (4.2). De generelle krav er følgende:

Krav til *detektionsgrænsen* fastsættes som 1/10 af de i den konkrete sag gældende kravværdier eller acceptkriterier.

Krav til *præcision* fastsættes som en maksimal standardafvigelse på 5% af den målte værdi eller 25% af detektionsgrænsen. Det er den største værdi, der gælder.

Krav til *nøjagtighed* fastsættes som 20% af den målte værdi eller værdi for detektionsgrænsen. Det er den største værdi, der gælder.

Dette krav modsvarer sammen med kravet til præcision et krav til *systematisk fejl* som maksimalt 10% af den målte værdi eller 50% af detektionsgrænsen.

4.1.2 Kvalitetsklasser

Miljøstyrelsen har udarbejdet bekendtgørelse nr. 637 /1/, som stiller krav til analysekvaliteten og i nogle tilfælde også til analysemetode for de enkelte stoffer i forskellige prøvetyper. Kravene gælder for alle analyser, der skal anvendes af myndighederne i forvaltningsafgørelser, samt i offentligt finansierede overvågningsprogrammer. Det er i be-

kendtgørelsen et krav, at alle målinger og prøvetagninger til sådanne formål skal udføres akkrediteret.

Bekendtgørelsen omfatter mange af de uorganiske analyseparametre, der indgår i det offentlige miljøtilsyn, og vil løbende blive revideret. Miljøstyrelsen planlægger i øjeblikket en revision af bekendtgørelsen, hvor der vil blive stillet krav til flere analyseparametre i faste matricer som jord. I første omgang forventes analyser for specifikke organiske stoffer dog ikke inddraget.

I bekendtgørelse nr. 637 /1/ bliver begrebet kvalitetsklasser defineret og anvendt. Kvalitetsklasserne er indført for at beskrive de forskellige krav til analysekvalitet. Kravene er afhængige af det formål, som resultaterne af miljøanalyser skal anvendes til. Kravene kan for eksempel afhænge af de koncentrationer, der skal måles, og af de muligheder, som laboratorierne erfaringsmæssigt har i form af egnede metoder og analyseudstyr. Kravene er derved et kompromis imellem ønsket om den bedst mulige analysekvalitet til formålet og det praktisk mulige.

Der er defineret 3 kvalitetsklasser, 1 til 3, hvor kvalitetsklasse 1 er bedste analysekvalitet /1/. På nuværende tidspunkt bliver kvalitetsklasse 1 og 2 anvendt i bekendtgørelsen for analyse af uorganiske stoffer i grundvand, drikkevand, perkolat, restprodukter og jord. For nogle organiske stoffer er der derudover stillet vejledende krav til analysekvaliteten for boringskontrol på vandværker i "Vejledning om boringskontrol på vandværker" /22/, hvor kvalitetsklasse 2 er anvendt. Disse analyseparametre giver i reglen en noget dårligere analysekvalitet end de fleste uorganiske parametre, som er omfattet af bekendtgørelsen i dens nuværende version. Det forventes derfor, at der højst stilles krav om kvalitetsklasse 3 for de organiske stoffer, når en fremtidig revision af bekendtgørelsen omfatter analyser for specifikke organiske stoffer.

I kvalitetsklasserne stilles der krav til præcision (s_T), rigtighed og nøjagtighed, se afsnit (2.2) og (2.3). I tabel 4.1 er angivet kravene i de 3 kvalitetsklasser.

Der er stillet krav til præcision og rigtighed opnået ved intern kvalitetskontrol, altså ved laboratoriernes rutinemæssige analyse af kontrolprøver sammen med de rigtige prøver. For præcisionen er der angivet et krav ved høje koncentrationer og et krav ved lave koncentrationer. Det skyldes, at der er en højere spredning på analyseresultaterne tæt på detektionsgrænsen. For lave koncentrationer, i koncentrationsområdet op til $15 \times s_{Tmax}$, er der i bekendtgørelsen givet tabeller over den maksimalt tilladte totale standardafvigelse, s_{Tmax} , se også tabel 4.2. For højere koncentrationer er angivet en maksimal variationskoefficient, CV. Endelig er stillet et krav til rigtighed, som angiver, inden for hvilket interval laboratorierne skal kunne genfinde

den nominelle værdi ud fra middelværdien af den interne kvalitetskontrols resultater.

Der er stillet krav til nøjagtighed opnået ved ekstern kvalitetskontrol, altså ved laboratoriernes analyse af prøver i præstationsprøvninger. Kravet til nøjagtighed angiver inden for hvilket interval, laboratorierne skal kunne genfinde den nominelle værdi ud fra det enkelte analyseresultat for de pågældende prøver.

Kvalitetsklasse	Intern kvalitetskontrol			Ekstern kvalitetskontrol
	Præcision		Rigtighed	
	Konc. < 15 x s_{Tmax}	Konc. > 15 x s_{Tmax} $CV_T max$		
1	Tabelværdi	3%	98-102%	90-110% eller $\pm 3 \times s_{Tmax}$
2	Tabelværdi	5%	98-102%	80-120% eller $\pm 4 \times s_{Tmax}$
3	Tabelværdi	7%	95-105%	70-130% eller $\pm 5 \times s_{Tmax}$

Tabel 4.1 Oversigt over kvalitetskravene i de forskellige kvalitetsklasser i bekendtgørelse nr. 637 /1/. ”Tabelværdi” er værdier, der kan findes i tabeller i bilag til bekendtgørelsen.

I nedenstående tabel er taget et uddrag af tabellen for metaller i overvågningen af grundvandet som illustration af, hvorledes tabellerne i bilag til bekendtgørelse nr. 637 /1/ er opbygget for de enkelte analyseparametre.

Parameter $\mu\text{g/L}$	Normalt forekommende værdi	Maksimal total standardafvigelse s_{Tmax} i måleområdet (3-15) x s_{Tmax}	Analyse-kvalitet kvalitets-klasse	Analyse-metode
Arsen	<0,05-130	0,015	2	
Bly	<0,05-40	0,015	2	
Bor	10-1000	3	2	
Cadmium	<0,005-10	0,0015	2	

Tabel 4.2 Uddrag af tabel med krav til analysekvalitet for metaller ved overvågning af grundvandet fra bilag 1.13 i bekendtgørelse nr. 637 /1/.

I bekendtgørelsen er der udelukkende anvist metoder i de tilfælde, hvor resultaterne er metodeafhængige. Derfor er der ikke anvist metoder for parametrene i tabel 4.2.

4.2 Krav i bekendtgørelser og vejledende værdier

I forbindelse med undersøgelser af forurenede jord og grundvand er der i nogle tilfælde stillet vejledende krav til analysekvaliteten og også til valg af analysemetode. I det efterfølgende er en kort beskrivelse af eksisterende krav og vejledende værdier for de parametre, hvor der er opstillet kvalitetskriterier. En oversigt over de specifikke krav vil kunne findes i bilag 1 og 2.

4.2.1 Jord

Miljøstyrelsen har udarbejdet toksikologisk baserede kvalitetskriterier for jord for en lang række udvalgte stoffer. Kriterierne er fastsat således, at arealet skal kunne anvendes til meget følsom anvendelse (for eksempel villahaver og børneinstitutioner). Kriterierne er angivet i ”Vejledning om oprydning på forurenede lokaliteter, Vejledning nr. 6 fra Miljøstyrelsen” /7/, se endvidere bilag 1.

Med hensyn til analysekvaliteten af jordanalyser i forbindelse med jordforurening giver ”Vejledning om oprydning på forurenede lokaliteter” /7/ følgende specifikationer:

- Laboratorieanalyserne bør udføres akkrediteret.
- Detektionsgrænserne må højst være på 1/10 af det maksimalt tilladte indhold af den parameter, som man ønsker bestemt. I bilag 1 er detektionsgrænsen indsat som en beregnet værdi ud fra de toksikologisk baserede kvalitetskriterier for jord.
- Præcisionen skal være acceptabel (typisk CV på 10-20%). I vejledningen er det ikke specificeret, hvilken type præcision der er tale om.
- Metoden skal kunne identificere og kvantificere det pågældende stof, men der er ingen specifikke krav til rigtigheden og nøjagtigheden.

Desuden er der med hensyn til metodevalg angivet forslag til metoder i et appendix til /7/. Samtidigt henvises til ”Vejledning om prøvetagning og analyse af jord”/3/. Vejledende krav til detektionsgrænser, præcision og forslag til metoder er angivet i bilag 1.

I bekendtgørelse nr. 655 (2000) om genanvendelse af restprodukter og jord til bygge- og anlægsarbejder /9/ er der også foretaget en klassificering af jorden, hvor klassificeringsgrænserne for tungmetaller for Klasse 1 svarer til kvalitetskriteriet fastsat for jord /7/. I bilag 1 er angivet klassificeringsværdier for Klasse 1. Med hensyn til analysekva-

litet er der i /9/ kun stillet krav om, at analyserne skal udføres på et akkrediteret laboratorium.

Endeligt skal det nævnes, at der er stillet vejledende krav til detektionsgrænser og metodevalg for udvalgte stoffer ved undersøgelser af forurenede grunde i branchevejledninger nr. 8 - 11 (1998) fra Miljøstyrelsen /10,11,12,13/. Disse krav er angivet i bilag 1.

I nedenstående tabel er opsummeret, hvor der er beskrevet krav eller vejledende krav til analysekvalitet for jordanalyser, se også bilag 1.

Vejledende værdier eller kravværdier til analysekvalitet	Der findes information i følgende referencer
Kvalitetskriterier for jord	/7/
Klassificering af jord i forbindelse med genanvendelse af restprodukter og jord til bygge- og anlægsarbejder	/9/
Analysekvalitet – generelt	/7/
Analysedetektionsgrænse	/7,10,11,12,13/
Metodevalg	/7,10,11,12,13/

Tabel 4.3 Opsummering af krav eller vejledende krav til analysekvalitet i bekendtgørelser og vejledninger for jord ved jordforurening.

4.2.2 Grundvand

GRUMO

I forbindelse med grundvandsovervågningen (GRUMO) er formuleret krav til analysernes detektionsgrænser, der kan findes i ”Programbeskrivelsen for NOVA 2003” /6/, og de krævede detektionsgrænser er givet i bilag 2.

Med hensyn til præcision, rigtighed og nøjagtighed er der for overvågning af grundvand stillet krav til de fleste hovedkomponenter og uorganiske sporstoffer i Bekendtgørelse nr. 637 /1/, se også bilag 2.

Med hensyn til valg af analysemetode er der stillet krav til disse i /1/ for nogle parametre og i Teknisk anvisning for grundvandsovervågningen /4/, se bilag 2.

Grundvand i forbindelse med forureningsanalyser

Miljøstyrelsen har opstillet vejledende kvalitetskrav for grundvand i forbindelse med forureningsundersøgelser, som angiver det maksimalt

tilladte indhold af de angivne stoffer i ”Vejledning om oprydning på forurenede lokaliteter” /7/. Disse krav er angivet i bilag 2.

Derudover stilles der krav til grundvand, der kan anvendes til drikkevand. Grundvandet skal være af en sådan kvalitet, at grundvandet, efter summen af påvirkninger og før vandet når forbrugeren, opfylder de fastsatte drikkevandskrav.

Derfor er kravene til drikkevand fra Udkast til bekendtgørelse om vandkvalitet /14/ også angivet i bilag 2. Det skal bemærkes, at kravene til drikkevand i bilag 2 er refereret fra et udkast til drikkevandsbekendtgørelse, der i skrivende stund endnu er i høring. Desuden er medtaget krav til analysekvalitet for bøjningskontrol på vandværker /1/.

Med hensyn til analysekvaliteten af grundvandsanalyser i forbindelse med jordforurening er der i ”Vejledning om oprydning på forurenede lokaliteter” /7/ givet følgende krav:

- Laboratorieanalyserne bør udføres akkrediteret.
- Detektionsgrænserne må højst være på 1/10 af det maksimalt tilladte indhold af den parameter, som man ønsker bestemt. I bilag 2 er detektionsgrænsen indsat som en beregnet værdi ud fra kvalitetskriterier.
- Præcisionen skal være acceptabel (typisk CV på 10-20%). I vejledningen er det ikke specificeret, hvilken type præcision der er tale om.
- Metoden skal kunne identificere og kvantificere det pågældende stof, men der er ingen specifikke krav til rigtigheden og nøjagtigheden.

Derudover er der stillet vejledende krav til detektionsgrænser og metodevalg for udvalgte stoffer i Vejledninger nr. 8 - 11 (1998), som er branchevejledninger fra Miljøstyrelsen for forskellige typer af forurenede grunde /10,11,12,13/. De vejledende krav til detektionsgrænser og metodevalg er angivet i bilag 2.

I nedenstående tabel er opsummeret, hvor der er beskrevet vejledende værdier til analysekvalitet for grundvand i forbindelse med jordforurening, se også bilag 2.

Vejledende værdier til analysekvalitet	Der findes information i følgende referencer
Kvalitetskriterier for grundvand i forbindelse med forureningsanalyser	/7/
Værdier for drikkevand	/14/
Analysekvalitet – generelt	/7/
Analysedetektionsgrænse	/7,10,11,12,13/
Metodevalg	/10,11,12,13/

Tabel 4.4 Opsummering af vejledende kravværdier til analysekvalitet i vejledninger for grundvand ved jordforurening.

5 VALG AF ANALYSELABORATORIUM

Det første skridt til at få foretaget en kemisk analyse vil være at fastlægge formålet med analyserne og dermed eventuelle krav til analysekvalitet og -metode. Det næste skridt vil være at vælge det eller de laboratorier, som man forventer at benytte. Analyse kvaliteten bør indgå i valget på lige fod med andre overvejelser, som for eksempel økonomiske.

I det efterfølgende afsnit vil der være en beskrivelse af de trin, der indgår i valg af analyselaboratorium ud fra analysekvalitetsmæssige overvejelser.

5.1 Akkrediteret laboratorium

I Miljøstyrelsens ”Vejledning nr. 13 om prøvetagning og analyse af jordprøver” /3/ angives det, at analyserne skal foretages af et akkrediteret analyselaboratorium. Hvad betyder det så, at et laboratorium er akkrediteret?

Et akkrediteret laboratorium har et kvalitetsstyringssystem, og både systemet og efterlevelse af kvalitetsstyringssystemet kontrolleres af en ekstern instans. Kravene til kvalitetsstyringssystemet for akkreditering af laboratorier har hidtil været fastlagt i den internationale standard EN 45001, men nu benyttes den ny og noget strengere DS/EN ISO/IEC 17025 /26/, som vil være fuldt implementeret på alle analyselaboratorier inden den 1. juni 2002.

Kvalitetsstyringssystemet har til formål at sikre, at en bestemt analyse altid foretages på samme måde og med samme kvalitet. Desuden sikrer systemet, at forløbet af den enkelte analyse kan dokumenteres. I forbindelse med akkrediteringen udarbejder laboratorierne oversigter over de analysemetoder, som laboratorierne kan anvende akkrediteret og til hvilke prøvetyper, såkaldte **metodelister**. I metodelisterne er den generelle analysekvalitet specificeret med hensyn til detektionsgrænse og præcision for alle akkrediterede analyser.

Den eksterne kontrolinstans for akkrediteringer er Dansk Akkreditering, DANAK, som er en offentlig myndighed under Erhvervsfremme Styrelsen. Erhvervsfremme Styrelsen er en offentlig myndighed under Erhvervsministeriet.

Laboratoriernes metodelister skal godkendes af DANAK. For at en ny analysemetode kan optages på et laboratoriums metodeliste, skal DANAK godkende laboratoriets dokumentation for, at metoden overholder oplysningerne i metodelisten. Det vil sige dokumentation for,

at metoden kan benyttes til den prøvetype, som ønskes anført i metodelisten og med den analysekvalitet, som angives i metodebeskrivelsen anført i metodelisten.

Det skal bemærkes, at et akkrediteret laboratorium godt kan benytte metoder, som ikke er opført i metodelisten og dermed ikke er dækket af akkrediteringen. I et sådant tilfælde har DANAK ikke kontrolleret analysemetodens anvendelse og analysekvalitet. Ikke-akkrediterede analyseresultater må kun afrapporteres sammen med akkrediterede analyseresultater i en akkrediteret analyserapport, hvis det tydeligt fremgår, at de pågældende analyser ikke er akkrediterede analyser.

DANAK gennemgår et laboratoriums kvalitetsstyringssystem grundigt ved første tildeling af akkreditering samt ved fornyelse af akkrediteringer, som kræves cirka hvert 5. år. Desuden fører DANAK løbende tilsyn med, at laboratorierne overholder deres kvalitetsstyringssystem ved besøg på laboratorierne cirka hver 15. måned.

En rapport over akkrediterede analyser kan kendes på, at rapporten eller resultatbrevet bærer DANAKs logo, se figur 5.1.



Figur 5.1 DANAKs logo, som skal være på akkrediterede analyserapporter.

Brugeren af akkrediterede analyser har altså sikkerhed for, at laboratoriet kan dokumentere gennemførelsen af analyserne og kan levere et analyseresultat med den analysekvalitet, som laboratoriet har angivet i metodelisten.

5.2 GRUMO-godkendt laboratorium

Miljøstyrelsen foretager en godkendelse af laboratorier til analyse af uorganiske sporstoffer, miljøfremmede stoffer og pesticider i grundvandsovervågningen (GRUMO). Laboratorierne opnår oftest denne godkendelse ved, at de i præstationsprøvninger eller metodeafprøvninger, se afsnit (3.2), har opnået resultater, der viser, at de har en tilstrækkelig god analysekvalitet til at udføre tilfredsstillende analyser i GRUMO. GRUMO-godkendelsen gives separat for enkelte eller grupper af parametre og separat for hver prøvetype, for eksempel til sporelementer i grundvand.

Miljøstyrelsens liste over godkendte laboratorier bliver løbende revideret. Brugere af laboratoriedata bør sikre sig, at et laboratorium, som påtænkes anvendt til analyser i grundvandsovervågningen, er godkendt til at foretage analyser i forbindelse med GRUMO.

Det skal bemærkes, at kvalitetskravene til GRUMO-analyser ikke nødvendigvis er relevante for udvælgelse af laboratorier til andre analyseopgaver i forbindelse med miljøtilsyn og –kontrol. Desuden er de metoder, som er velegnede til GRUMO-formål, ikke nødvendigvis de mest velegnede til andre formål.

Brugeren af et laboratorium til en analyse med GRUMO-godkendelse har altså sikkerhed for, at laboratoriet kan udføre netop disse analyser af netop denne prøvetype under opfyldelse af analysekvalitetskravene til GRUMO (primært detektionsgrænse og nøjagtighed).

5.3 Indhentning og vurdering af kvalitetskontroldata

I forbindelse med valg af analyselaboratorium ønsker man som bruger ofte at få kendskab til laboratoriets analysekvalitet for de aktuelle analyseparametre.

Før man som bruger indhenter denne type information, bør man danne sig et billede af det samlede omfang af analyseopgaven samt opsummere opgavens formål og eventuelle fastlagte krav til analysekvalitet og –metoder, se afsnit (4) og (5.3.2).

Hvis der er tale om få og enkle analyser (for eksempel analyse af 2 vandprøver for zink), bør kravene til dokumentation af laboratoriets analysekvalitet være få i forbindelse med laboratorievalg og indhentning af tilbud. I forbindelse med større opgaver med mange og komplicerede analyser (for eksempel analyse af 30 jordprøver for BTEX, sum af kulbrinter, PAH og tungmetaller) bør og kan man som bruger stille større krav til dokumentation af laboratoriets analysekvalitet. I forbindelse med rammekontrakter over flere år med omfattende analyseopgaver vil kravene til dokumentation af analysekvalitet være mest omfattende.

For høje krav til dokumentation af analysekvalitet i forhold til opgavens omfang analysemæssigt giver ressourcspild hos bruger og hos laboratoriet, for lave krav giver risiko for utilstrækkelig analysekvalitet i forhold til opgavens formål. Benyttes et fast laboratorium til bestemte opgaver, vil den nødvendige forhåndsviden om analysekvalitet ofte være tilstede hos brugeren.

Eksempel 5.3.1

I forbindelse med en forurening på en træimprægneringsgrund skal der foretages analyse af chrom i en grundvandskontrolboring nedstrøms for den forurenede grund for at undersøge, om boringen bliver forurenede.

Af eksempel 5.3.2.1 fremgår det, at man kan vælge to detektionsgrænser: én fra GRUMO-overvågningen og én fra branchebekendtgørelsen for forurenede træimprægneringsgrunde. Af tabellen kan det ses, at analysen vil kunne foretages ved hjælp af to forskellige analyseprincipper med forskellige analysepriser afhængig af den valgte detektionsgrænse. Det er derfor vigtigt at beslutte sig for realistiske krav til analysekvalitet og – metode, før man indhenter tilbud.

Analysemetode, Cr	Detektionsgrænse krav $\mu\text{g/L}$	Relativ pris
GFAAS	0,04 /6/	100
ICP-AES	2 /10/	50

Eksemplet fortsætter i eksempel 5.3.2.1 og 5.3.2.2.

5.3.1 Indhentning af kvalitetskontrolldata

Den enkleste indhentning af oplysninger om analysekvalitet kan for eksempel omfatte:

- Oplysninger om laboratoriets generelle analysekvalitet for den pågældende parameter ved telefonkontakt med laboratoriet.
- Oplysninger om laboratoriets generelle analysekvalitet for den pågældende parameter ud fra laboratoriets metodelister og -beskrivelser, hvor brugeren kan bede om at få tilsendt kopier for de relevante parametre.

Ved større analyseopgaver kan det desuden være relevant at bede om at få tilsendt kvalitetskontrolldata fra laboratorierne interne og eksterne kvalitetskontrol. I de tilfælde, hvor man som bruger ønsker at få tilsendt kvalitetskontrolldata, er det nødvendigt at specificere de oplysninger, som man ønsker.

Eksempler på oplysninger kunne være:

- Oplysninger om laboratoriets deltagelse og opnåede analysekvalitet i præstationsprøvninger for de pågældende parametre. Brugeren kan bede om at få tilsendt kopi af resultater fra præstationsprøvninger eller få oplyst laboratoriets kodenummer i de relevante præstationsprøvninger. Ved hjælp af kodenummeret kan indhentes oplysninger fra referencelaboratoriernes rapporter over præstationsprøvningerne.
- Oplysninger om den aktuelle analysedetektionsgrænse ud fra den interne kvalitetskontrols analyser af blindprøver eller prøver med koncentration tæt ved detektionsgrænsen.
- Oplysninger om den aktuelle præcision og rigtighed ud fra den interne kvalitetskontrols analyser af prøver med kendt koncentration og relevant prøvetype.

Afhængig af brugerens analysekemiske indsigt kan oplysningerne fra laboratorierne interne kvalitetskontrol indhentes i form af oversigter fra laboratoriet (begrænset analysekemisk indsigt og få ressourcer til opgaven) eller supplerende i form af kontrolkort (se afsnit (3.1)) for de data, som ligger til grund for beregningerne.

Hvis der i tilbuddet indgår mange forskellige parametre, vil den rigtige indsats af ressource være udvælgelse af enkelte, kritiske parametre, hvor analysekvaliteten ønskes dokumenteret.

Eksempel 5.3.1.1

I forbindelse med en undersøgelse af diffus forurening på en række lokaliteter ønsker du at indhente tilbud på analyse af ca. 30 jordprøver for PAH.

Du videregiver informationer om den foreliggende opgave og indhenter oplysninger om analysekvalitet som vist nedenfor:

Prøverne skal analyseres med de angivne lave detektionsgrænser, som er væsentligt under 1/10 af kvalitetskriteriet, fordi undersøgelsen skal dokumentere baggrundsniveauet i uforurenede jord.

Laboratoriet forventes at stille prøvebeholdere til rådighed.

Prøverne vil blive udtaget over en periode på 10 dage og ønskes afhentet fra Miljøkontoret på amtet dagligt. Analyseresultaterne ønskes inden for 5 dage fra prøvetagningen. Alle analyser skal være akkrediterede ydelser.

Til vurdering af tilbud ønskes oplysninger om analysepris (tilbudsgrundlaget er de ovennævnte antal analyser, samt afhentning og leveringsfrist), oplysninger om analysemetode, samt oplysninger om præcision og rigtighed opnået ved intern kvalitetskontrol. Vedlagte tabel ønskes udfyldt. Eventuelle kommentarer vedrørende analysemetode eller afvigelse fra krav om akkreditering og detektionsgrænser skal tilføjes som bemærkning.

Parametre	Detektionsgrænse. mg/kg TS	Metode.	Præcision CV _T ± %	Rigtighed %	Pris/stk. kr. excl. moms
Jord: PAH inkl. tørstof:					
Fluoranthren	0,005				
Benzo[b+j+k]-fluoranthren	0,005				
Benzo[a]pyren	0,005				
Dibenz[a,h]-anthracen	0,005				
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,005				
Sum af PAH	-				

Ved at præcisere for laboratoriet, hvilke oplysninger man ønsker, sikrer man sig mulighed for at vurdere, om laboratoriet har en acceptabel analysekvalitet, før analyseopgaven igangsættes (se også afsnit (5.3.2)).

Eksemplet fortsætter i eksempel 5.3.2.4.

I forbindelse med meget store analyseopgaver kan det desuden være hensigtsmæssigt at besøge laboratoriet for at etablere en direkte dialog med de ansvarlige analysekemikere med hensyn til planlægning og afvikling af de ønskede analyseopgaver.

5.3.2 Vurdering af kvalitetskontrollodata

For de kemiske analyser, der udføres i forbindelse med undersøgelser af forurenede grunde, foreligger i dag først og fremmest vejledende

krav til analysedetektningsgrænser, samt nogle generelle krav til analysekvaliteten, se afsnit (4). Med henblik på at vurdere, om de indhentede oplysninger om et laboratoriums analysekvalitet på forhånd er tilfredsstillende til opgaven, kan krav og oplysninger sammenstilles som i tabel 5.1.

Det foreslås at vurdere relativ standardafvigelse ved en koncentration højere end $5 \times DG$ (detektionsgrænsen), fordi brugeren typisk kender størrelsen af DG, men det svarer til at benytte $15 \times s_{Tmax}$, som det gøres i bekendtgørelse 637 /1/. I eksempel 5.3.2.1 er vist et udfyldt skema for kontrol af chrom i grundvandet i en kontrolboring nedstrøms for en forurenede træimpregneringsgrund.

Analyseparameter: Kravværdi:	Bekendtgørelse 637 /1/	Vejledninger på området /7, 9, 10, 11, 12, 13/	Krav ud fra formål, se afsnit (4)	Laboratoriets data
Analysemetode				
Detektionsgrænse, DG				
Rigtighed fra intern kvalitetskontrol				
Nøjagtighed fra ekstern kvalitetskontrol				
Relativ standardafvigelse fra intern kvalitetskontrol, koncentration større end $5 \times DG$				

Tabel 5.1 Forslag til sammenfatning af krav til analysekvalitet og laboratoriets analysekvalitet.

For en række formål vil der ikke foreligge kvalitetskrav i Bekendtgørelse 637 /1/, se afsnit (4), ligesom der ikke vil være krav til alle kvalitetsparametre for alle analyseparametre og prøvetyper i vejledninger på området /7, 9, 10, 11, 12, 13/. Det må dog forventes, at udviklingen vil være hen imod ét sæt veldefinerede krav til analysekvalitet for alle rutinemæssige analyseopgaver inden for området.

Eksempel 5.3.2.1

I forbindelse med en forurening på en træimprægneringsgrund skal der foretages analyse af chrom i en grundvandskontrolboring nedstrøms for den forurenede grund for at undersøge, om boringen bliver forurennet.

Til dette formål har brugeren af laboratoriedata udfyldt følgende skema for det enkelte laboratorium:

Analyseparameter: Chrom Kravværdi: 25 µg/L /7/	Bekendtgørelse 637 /1/	Vejledninger på området /7, 9, 10, 11, 12, 13/	Krav ud fra formål, se afsnit (4)	Laboratoriets data
Analysemetode		GFAAS /7,10/	GFAAS /4/ eller ICP-MS /4/	GFAAS
Detektiongrænse, DG i µg/L		1 /11/ 2 /10/ 2,5 /7/	0,04 /6/	0,04
Rigtighed fra intern kvalitetskontrol	98-102%			99%
Nøjagtighed fra ekstern kvalitetskontrol	80-120%			se vedlagte udskrift fra ekstern kontrol
Relativ standardafvi- gelse fra intern kvalitetskontrol, koncentration større end 5 x DG	5%	10-20% /7/		CV _T =5%

Da vurderingen forurennet/ikke forurennet skal gøres i forhold til baggrundsværdier for uforurennet grundvand, har brugeren af laboratoriedata valgt at medtage værdier fra det "nationale program for overvågning af vandmiljøet 1998-2003 NOVA 2003" /6/ og "teknisk anvisning for grundvandsovervågningen" /4/. Disse krav er vist i kolonnen "Krav ud fra formål".

Ud fra laboratoriets vedlagte skema for ekstern kontrol ved analyse af chrom i drikkevand, præstationsprøvning VKI-DRINK-5 (2000-5), 1st Round, se bilag 5, kan det ses, at laboratoriets resultater i denne præstationsprøvning afveg 6-9% fra den nominelle værdi. Det vil sige, at nøjagtigheden var 91-94% og dermed acceptabel.

Som det kan ses, kan laboratoriet overholde alle krav og er dermed egnet til den pågældende analyse ud fra en vurdering af analysekvaliteten.

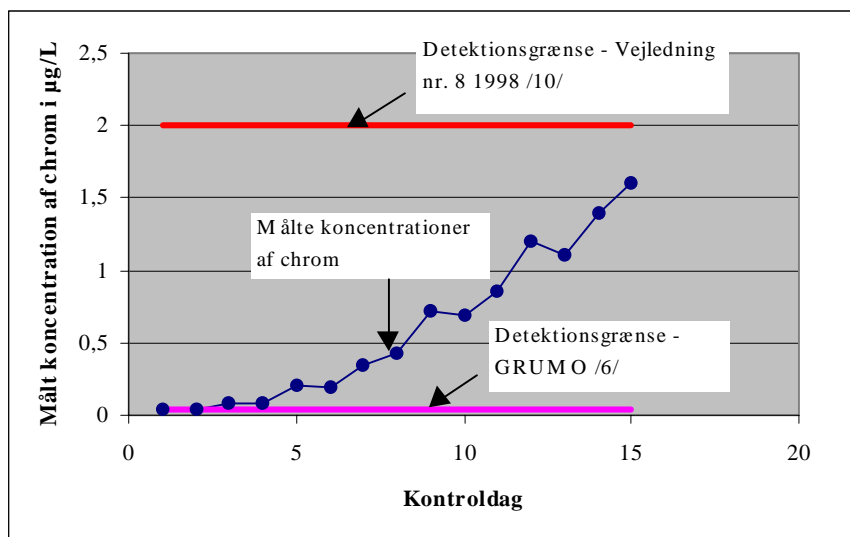
Eksemplet fortsætter i eksempel 5.3.2.2.

I det omfang, hvor der ikke foreligger analysekvalitetskrav, foreslås det at formulere krav på baggrund af formålet. Ud over krav dikteret af formålet kan analysekvalitetskravene formuleres med udgangspunkt i kravene til samme parameter i andre prøvetyper i Bekendtgørelse 637 /1/. Der kan ikke opstilles generelle retningslinier for formåls-betingede analysekvalitetskrav, men i eksempel 5.3.2.2 og eksempel 5.3.2.3 er givet eksempler på konsekvenserne af forskellige krav.

Eksempel 5.3.2.2.

I forbindelse med forureningen på en træimprægneringsgrund i eksempel 5.3.2.1 er der blevet foretaget gentagne analyser af chrom i en grundvandskontrolboring nedstrøms for den forurenede grund for at undersøge, om boringen bliver forurenede.

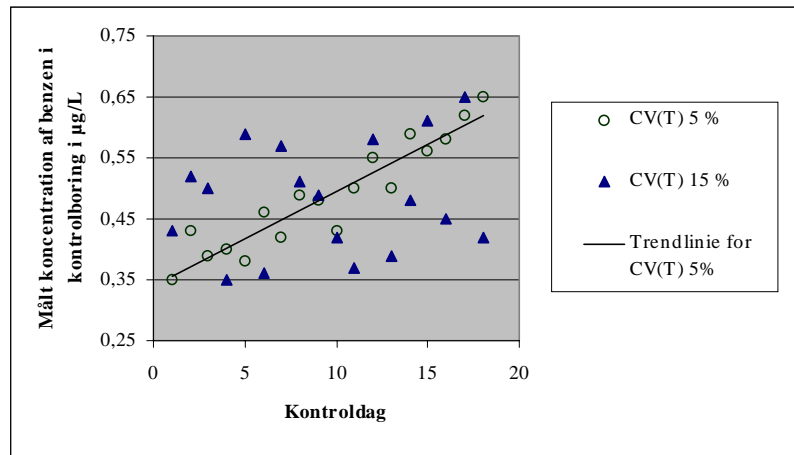
Til analyserne er der valgt et analyselaboratorium, som overholder detektionsgrænsen på 0,04 µg/L (GRUMO-krav). Analyseresultaterne er vist i nedenstående figur.



Ud fra figuren kan man se, at koncentrationen af chrom er stigende i grundvandsboringen. Det tyder derfor på, at boringen bliver forurenede af chrom. Havde man valgt detektionsgrænsen (DG) ud fra branchevejledning for træimprægneringsgrunde, havde man ikke set denne stigning, da alle værdier er under denne detektionsgrænse.

Eksempel 5.3.2.3

I forbindelse med overvågning af en grundvandskontrolboring skal der analyseres for benzen. I nedenstående figur er vist, hvorledes spredningen på analysedata kan forventes at være med to forskellige variationskoefficienter (relative standardafvigelser).



Som det kan ses af figuren, er analysedata mere spredt, hvis analysens CV_T er større.

Desuden kan man se, at data ved CV_T på 5% afslører en stigende tendens, hvilket ikke kan ses ved CV_T på 15%. Det vil sige: jo større standardafvigelse, jo større spredning på resultaterne, og dermed jo sværere at påvise tendenser til udvikling i koncentrationen.

Desuden medfører en større standardafvigelse, at der skal være større forskel på to resultater, før man kan se om de er forskellige eller ej, da den forventelige spredning på resultaterne er større.

Hvilken spredning, man som bruger af laboratoriedata kan acceptere, afhænger derfor af behovet for at kunne se reelle udsving i analyseresultaterne.

Når man har modtaget tilbud fra forskellige laboratorier, kan man desuden lave en sammenligning af laboratoriernes analysekvalitet ved at vurdere den for en valgt testkoncentration, se eksempel 5.3.2.4 og eksempel 5.3.2.5.

Eksempel 5.3.2.4

Tilbud fra to laboratorier er modtaget ud fra anmodning om tilbud i eksempel 5.3.1.1 og skal sammenlignes. Med henblik på sammenligning af tilbud er der for hver parameter valgt en testkoncentration til vurdering af præcisions betydning.

Parametre	Testkoncentration mg/kg TS	Lab – A Præcision CV _T ± %	Lab – B Præcision CV _T ± %	Lab – A Koncentrationsinterval ± 2 x CV _T mg/kg TS	Lab – B Koncentrationsinterval ± 2 x CV _T mg/kg TS
Jord: PAH inkl. tørstof:					
Fluoranthen	3	8	10	2,5 - 3,5	2,4 - 3,6
Benzo[b+j+k]-fluoranthen	5	10	15	4,0 - 6,0	3,5 - 6,5
Benzo[a]pyren	1	8	10	0,84 - 1,16	0,8 - 1,2
Dibenz[a,h]-anthracen	2	8	15	1,7 - 2,3	1,4 - 2,6
Indeno[1,2,3-cd]pyren	2	12	15	1,5 - 2,5	1,4 - 2,6
Sum af PAH	15	9	12	12 - 18	11 - 19

Som det ses af tabellen, er forskellen i koncentrationsintervallet for de to laboratorier ikke stor. Forskellen kan være af betydning, hvis flere prøver skal sammenlignes, se eksempler i afsnit (7.2), (7.5) og (7.6).

Eksemplet fortsætter i eksempel 5.3.2.5.

Eksempel 5.3.2.5

Tilbud fra to laboratorier er modtaget ud fra anmodning om tilbud i eksempel 5.3.1.1 og skal sammenlignes. Med henblik på sammenligning af tilbud er der for hver parameter valgt en testkoncentration til vurdering af rigtigheds betydning.

Parametre	Testkoncentration. mg/kg TS	Lab – A Rigtighed %	Lab – B Rigtighed %	Lab – A ”Anslået rigtig værdi” mg/kg TS	Lab – B ”Anslået rigtig værdi” mg/kg TS
Jord: PAH inkl. tørstof:					
Fluoranthen	3	85	90	3,5	3,3
Benzo[b+j+k]fluoranthen	5	85	85	5,9	5,9
Benzo[a]pyren	1	85	90	1,2	1,1
Dibenz[a,h]-anthracen	2	75	85	2,7	2,4
Indeno[1,2,3-cd]pyren	2	75	85	2,7	2,4
Sum af PAH	15	80	86	18,8	17,4

Som det ses af tabellen, er forskellen i koncentrationen for de to laboratorier ikke stor, men kan evt. være af betydning ved vurdering af overholdelse af kravværdier. Se eksempler i afsnit (7.3) og (7.5).

Jævnfør afsnit (2.3) skal det dog bemærkes, at rigtighed eller nøjagtighed ikke kan anvendes til at korrigere resultaterne direkte, men kun indikerer, om resultatet genfinder den "rigtige" værdi.

Eksemplet fortsætter i eksempel 6.2.1.

5.4 Rekvirering og indhentning af tilbud på analyseopgaver

I forbindelse med rekvirering og indhentning af tilbud på analyseopgaver informeres laboratoriet om en række forhold af betydning for analysen. Eksempler kan være:

- Formål med analyseopgaven.
- Prøvetypen.
- Analyseparametre.
- Antal prøver til hver parameter.
- Indlevering af prøver samtidigt eller enkeltvis.
- Ønsket analysemetode, hvis der er ønsker/krav til denne.
- Valg af akkrediteret/ikke akkrediteret analyse.
- Krav til detektionsgrænse, hvis der er ønsker/krav til denne. Desuden anbefales det, at der laves en aftale om, hvorledes detektions-

grænsen ønskes beregnet, da denne som nævnt i afsnit (2.4) kan beregnes på forskellige måder.

- Andre krav til analysekvalitet.
- Krav til dokumentation af analysekvalitet.
- Krav til afleveringsfrist for analyseresultaterne.

Desuden bør tilbudsgiveren informeres om, hvorledes prøvetagningen vil blive foretaget, og hvorvidt det ønskes, at laboratoriet stiller prøvebeholdere til rådighed.

Ved nye opgaver kan nyttig information indhentes ved med laboratoriet at drøfte forhold som analysekvalitetskrav, prøvetagningsmetoder, prøvebeholdere, prøvemængde, holdbarhed af prøver, **forbehandling**, **konservering** og opbevaring, samt analyseprogrammets parametre. Eksempel på rekvirering af et tilbud er givet i eksempel 5.3.1.1.

6 PLANLÆGNING OG OPFØLGNING FOR ANALYSEOPGAVER

Når et analyselaboratorium er valgt, skal selve opgaven planlægges i detaljer. For at sikre det bedste udbytte af de kemiske analyser bør brugeren af laboratoriedata sørge for, at der foreligger en plan for hele forløbet fra mobilisering, inden prøverne udtages, til den endelige analyserapport foreligger.

6.1 Forberedelser og aftaler

Den bedste planlægning opnås ved at inddrage det valgte laboratorium på et så tidligt tidspunkt som muligt.

For at lette kommunikationen anbefales, at man som bruger får en kontaktperson for analyserne på det pågældende laboratorium.

Laboratoriet kan hjælpe med valg af prøvebeholdere, og i mange tilfælde vil laboratoriet ønske at sende egne prøvebeholdere. Derved undgås prøveforurening eller tab af forureningskomponent på grund af forkert type af prøvebeholder. I visse tilfælde foretager laboratorierne en særlig rengøring af beholderne, før de bruges. Det er derfor vigtigt, at det pågældende laboratorium får besked om planlagt prøvetagning så tidligt som muligt, at der træffes præcis aftale om tidspunkt for eventuel afhentning af prøveflasker, samt at der gives et realistisk, ikke for højt overslag over behovet for prøveflasker.

Laboratoriet vejleder om nødvendige prøvemængder til de pågældende parametre. Desuden vejleder laboratoriet om forbehandling eller konservering af prøverne og om opbevaringsbetingelser og maksimal tid for prøverne fra prøvetagning til ankomst på laboratoriet, såfremt laboratoriet ikke selv står for prøvetagningen. Dette gælder i særdeleshed ved udtagning af prøver til analyse for flygtige eller letnedbrydelige stoffer.

For nogle parametre vil laboratoriet foreskrive særlige forholdsregler og metoder ved prøvetagning, og i disse tilfælde kan man som bruger af laboratoriedata bede laboratoriet om en nøjagtig beskrivelse af, hvorledes prøverne bør udtages.

For at forhindre tvivl om analyseprogram og –omfang (hvad skal analyseres på hver prøve og med hvilken metode) bør prøverne følges af en analyserekvisition udarbejdet af bruger, se afsnit (6.2) og bilag 3.

6.2 Prøvetagning og –levering

Uanset hvem der udtager prøverne, skal der udarbejdes en prøvetagningsrapport, hvor også alle oplysninger om forhold under prøvetagningen, som ikke har direkte betydning for den efterfølgende analyse, noteres. Eksempler på forhold kan være:

- Lokalitetsbeskrivelser.
- Anvendt prøvetagningsteknik.
- Anvendt prøvetagningsudstyr.
- Feltnmålinger.
- Observationer under prøvetagningsforløbet.

Hvis laboratoriet udtager prøverne, sikrer bruger af laboratoriedata sig en tilfredsstillende prøvetagningsrapport ved på forhånd at vurdere den prøvetagningsrapport, som laboratoriet normalt anvender. Alternativt kan bruger bede laboratoriet om at anvende en rapportform udarbejdet af bruger. Hvis laboratoriet skal forestå prøvetagningen, bør prøvetagningsrapporten fra bruger forsynes med relevante oplysninger om prøvetagningsstedet, for eksempel: sted, baggrund for prøvetagning, kontaktperson og adgangsforhold. Ved anvendelse af en standardprøvetagningsrapport sikrer brugeren sig, at alle relevante oplysninger er med hver gang.

Ud over prøvetagningsrapporten, som normalt ikke følger prøverne, udarbejdes en analyserekvisition, som følger prøverne til laboratoriet.

I en analyserekvisition er alle oplysninger, der er af betydning for gennemførelsen af laboratorieanalyserne, noteret, og der kan eventuelt henvises til en aftale/tilbud, hvis sådan findes. Det kan synes overflødig med en omhyggelig notering af alle detaljer om en prøve, dens mærkning, prøvetagning m.v., men erfaringen siger, at uden denne omhyggelighed, tabes informationer ofte.

Eksempler på oplysninger i en analyserekvisition kan være:

- Hvilket laboratorium skal foretage analysen?
- Hvem er aftalt kontaktperson på laboratoriet?
- Hvem skal modtage analyseresultater og faktura?
- Rekvisitions- eller ordrenummer.
- Hvornår er prøverne udtaget?
- Hvordan bliver prøverne indleveret (sted og tid)?
- Hvad er den aftalte analysetid/tidsfrist for aflevering af resultater?
- Hvor længe skal prøverne opbevares på laboratoriet efter rapporteret analyse?
- Entydig identifikation af prøverne og deres mærkning.
- Forhold ved prøvetagning af betydning for analysen.

- Analyseparametre.
- Krav til analysemetode og analysekvalitet.
- Prøvebeholdere og eventuel udført konservering.
- Aftalt pris for analyserne.
- Ønsker om rådata (for eksempel kromatogrammer).

Ved anvendelse af en standardanalyserekvitation sikrer brugeren sig, at alle relevante oplysninger er med hver gang. Entydig prøvemærkning er særlig vigtig, hvis en undersøgelse omfatter flere prøvetagningssteder og prøvetagning over flere dage.

I de fleste tilfælde vil hovedparten af oplysningerne i en analyserekvitation med fordel kunne udfyldes inden selve prøvetagningen, således at kun oplysninger om forhold under selve prøvetagningen, samt prøvenummer skal tilføjes af prøvetager under prøvetagningen.

Analyserekvitationen sikrer ikke alene information til analyselaboratoriet om analyseopgaven, men også information til prøvetager om for eksempel afleveringstidspunkt, kontaktperson i tilfælde af behov for vejledning eller forsinkelser samt liste over nødvendige prøvebeholdere.

I bilag 3 er vist et eksempel på en analyserekvitation.

Hvis man som bruger af laboratoriedata anvender det samme laboratorium til flere forskellige analyseopgave, kan det være nyttigt at udarbejde et notat i samarbejde med laboratoriet. I notatet kan alle ovennævnte oplysninger være medtaget samt andre generelle analyseaftaler. Eksempelvis har Ribe Amt, Natur- og Grundvandsafdelingen, Grundvandskontoret udarbejdet et notat i samarbejde med deres analyselaboratorium, se bilag 8.

Eksempel 6.2.1

Som bruger af laboratoriedata skal du have foretaget analyser af bly og PAH i jordprøver samt foretaget analyse af BTEX og naphthalen i vandprøver. Du har derfor taget kontakt til laboratorium B fra eksempel 5.3.2.4 og eksempel 5.3.2.5, som skal forestå analyserne for at få lavet aftaler om analyseparametre, priser samt eventuelle specielle forhold i forbindelse med prøvetagningen og prøvelevering. Derved blev følgende forhold afklaret.

- *Jord: Bly. Akkrediteret analyse, detektionsgrænse samt beregning af denne, analysemetode (AAS + tørstofbestemmelse), prøvemængde, emballage (plast) leveres af laboratoriet, holdbarhed (1 mdr.) og opbevaring (mørkt og køligt).*
- *Jord: PAH. Hvilke PAH, akkrediteret analyse, detektionsgrænser samt beregning af disse, analysemetode (GC-MS + tørstofbestemmelse), prøvemængde, emballage (glas) leveres af laboratoriet, holdbarhed (1 mdr.) og opbevaring (mørkt og nedfrosset).*
- *Vand: BTEX + naphthalen: Akkrediteret analyse, detektionsgrænser samt beregning af disse, analysemetode (GC-FID), prøvemængde, prøvetagningsteknik (iltning og afdampning skal undgås, derfor ingen filtrering, ingen vakuum/ sugepumpe m.v.), emballage (glas) leveres af laboratoriet, holdbarhed (leveres omgående, maks. 5- 6 timer) og opbevaring (mørkt og køligt).*

Konklusion: Af ovenstående fremgår det, at prøvetagning og indlevering er uproblematisk for jordprøver for parametrene anvendt i dette eksempel. Desuden fremgår det, at vandprøver for parametrene anvendt i dette eksempel er mere problematiske, idet prøvetagningen kræver særlig omhu, og prøverne skal afleveres og analyseres straks efter udtagning. Det er derfor nødvendigt, at brugeren sikrer sig, at laboratoriet har kapacitet til at foretage de nødvendige analyser på den planlagte prøvetagningsdag.

Eksemplet fortsætter i eksempel 6.3.1.

6.3 Analyserapport

Når prøverne er analyseret, vil laboratoriet sende en analyserapport med de opnåede resultater. Udformningen af en analyserapport kan variere meget fra laboratorium til laboratorium. For akkrediterede rapporter er der dog konkrete krav til de oplysninger, der skal være i en analyserapport /26/:

- Navn og adresse på det laboratorium, der afrapporterer analyseresultaterne.
- Navn og adresse på eventuelle underleverandører.
- Navn og adresse på modtageren af analyseresultater.
- Entydig identifikation (nummer) for den akkrediterede analyserapport.

- Entydig identifikation af prøverne.
- Resultater med enheder, hvor relevant.
- Identifikation af anvendte analysemetoder.
- Dato for modtagelse af prøver (hvis relevant).
- Dato for analyse af prøver (hvis relevant).

Desuden kan analyserapporten indeholde:

- Identifikation af afvigelser fra den anvendte standardmetode, hvis det har betydning for resultatet.
- Identifikation af specielle analysetrin, hvis det har betydning for resultatet (for eksempel filtrering af prøver).
- Specielle forhold vedrørende afrapportering nævnt i de konkrete standardmetoder.
- Oplysninger om analyseusikkerhed (hvis relevant).
- Referencekromatogram (hvis relevant).
- Oplysninger om prøvetagning (hvis relevant).

Analyserapporten kan desuden indeholde vurderinger eller tolkninger af de opnåede resultater, men det skal klart fremgå, at denne vurdering eller tolkning ikke er omfattet af akkrediteringen. Ofte vil man som bruger af laboratoriedata skulle bede laboratoriet om at inkludere en vurdering, hvis dette ønskes.

Analyserapporten skal give en entydig angivelse af den anvendte enhed for de enkelte parametre, da det ikke altid vil være den samme enhed, der bruges for alle parametre. Mange foretrækker samme enhed for alle parametre i en tabel. Endvidere bør analyseresultaterne så vidt muligt opgives med det rette antal **betydende cifre** i forhold til analysens præcision. Det kan forekomme, at analyseresultater opgives med flere betydende cifre, end metoden berettiger. Er dette tilfældet, kan man som bruger af laboratoriedata bede laboratoriet om at sende de afrundede resultater, hvis det er nødvendigt.

Skal resultaterne bruges til videre beregning, bør der benyttes flere betydende cifre, end metoden berettiger for ikke at lave for stor afrundingsfejl under beregning. Er dette tilfældet, bør de beregnede resultater afrundes til det antal cifre, som metoden berettiger.

Eksempel: 6.3.1

Antallet af betydende cifre, der kan opgives i resultatet, vil afhænge af metodens præcision /15/.

Det mindste betydende ciffer i et resultat skal have samme plads som det største betydende ciffer i standardafvigelsen på resultatet.

I eksempel 6.4.1 skal værdien på $56,1 \pm 15\%$ (dvs. $\pm 8,4$) for bly opgives som 56 (koncentrationsinterval $\pm 2 \times CV_T$ er 39-73).

Eksemplet fortsætter i eksempel 7.2.1.

Endeligt skal man i forbindelse med analyserapporten vurdere de opnåede analyseresultater i forhold til analysekvaliteten, se afsnit (6.4) og afsnit (7).

6.4 Kvalitetskontroldata

Kravene til dokumentation af analysekvaliteten i en akkrediteret analyserapport har indtil nu ikke været specificeret i detaljer. Det enkelte analyselaboratorium kan vælge forskellige formater for angivelse af opnået analysekvalitet ud fra laboratoriets kvalitetskontroldata.

Der kan derfor laves individuel aftale om ønsket format, eller eventuelle tvivlsspørgsmål kan afklares ved henvendelse til analyselaboratoriet. Aftalerne med analyselaboratoriet og analyserekvisitionen, se afsnit (6.1) og (6.2), bør særligt omfatte beskrivelse af de oplysninger, som brugeren ønsker om analysekvaliteten i analyserapporten.

Desuden kan man spørge efter yderligere oplysninger om analysemetoden, hvis dette vurderes at være relevant. Efter 2004 forventes DANAK at stille krav om, at alle analyseresultater rapporteres med angivelse af den ekspanderede analyseusikkerhed, se afsnit (2.5).

Eksempel 6.4.1

Prøverne udtaget i eksempel 6.2.1 er analyseret og rapporteret i henhold til aftalen. Den udfyldte analyserekvisition er vist i bilag 4.

Vandprøven mærket L-3450-V-1-1 Hedehuserne i bilag 4 er analyseret for BTEX og naphthalen, som vurderes enkeltvis i forhold til grundvandskvalitetskriterierne. Kun resultatet for benzen er vist for at forenkle eksemplerne. Resultaterne for de to andre vandprøver angivet i bilag 4 er afrapporteret separat.

Laboratoriet har fremsendt oplysninger om præcision og rigtighed. Præcisionen er opgivet for værdier større end 5 gange metodens detektionsgrænse.

Præcisionen er opgivet som den relative totale standardafvigelse, CV_T , (se afsnit (2.2)).

Parametre	Resultat mg/kg TS	Detektions- grænse mg/kg TS	Præcision CV _T ± %	Rigtighed %
Jord: Mærket: L-3450-J-1-0,5 Hedehuserne Bly	36	0,05	12	90
Jord: Mærket: L-3450-J-1-0,5 Hedehuserne PAH				
Fluoranthen	0,175*	0,005	10	90
Benzo[b+j+k]fluoranthen	0,651*	0,005	15	85
Benzo[a]pyren	0,168*	0,005	10	90
Dibenz[a,h]anthracen	0,213*	0,005	15	85
Indeno[1,2,3-cd] pyren	0,152*	0,005	15	85
Sum af PAH	1,4	-	12	86

*Kommentar fra laboratoriet: Værdier for enkeltkomponenter medtaget, så man kan se, hvorledes summen er fremkommet. Der er derfor flere betydende cifre på disse, end metoden angiver, da de ekstra cifre bruges til at beregne sum af PAH.

Parametre	Resultat µg/L	Detektions- grænse µg/L	Præcision CV _T ± %	Rigtighed %
Vand: Mærket: L-3450-V-1-1 Hedehuserne Benzen	56,1**	0,04	15	95

** Resultat for benzen er opgivet med for mange cifre i forhold til analysens præcision, se eksempel 6.3.1.

Mange organiske parametre i jord og grundvand opgives som samleparametre, hvor en række parametre summeres og vurderes i forhold til et kvalitetskriterium for summen af de pågældende enkeltstoffer. Laboratorierne vil normalt levere værdier for præcision og rigtighed for summen af parametrene, ellers kan man bede laboratorierne om det.

Konklusion: De aftalte analyser i analyserekvisitionen, se bilag 4, er foretaget. Desuden er den afrapporterede præcision og rigtighed overensstemmende med de værdier, som laboratoriet angav i tilbudet, se laboratorium B i eksempel 5.3.2.4 og 5.3.2.5. Dermed kan det ses, at den aftalte analysekvalitet er overholdt af laboratoriet.

Eksemplet fortsætter i eksempel 7.2.1.

Opgivet detektionsgrænse vil oftest være entydig, men detektionsgrænsen kan beregnes på forskellige måder. Der er som tidligere nævnt, se afsnit (2.4), på nuværende tidspunkt ingen generel regel for beregningen. Hvis der ikke på forhånd foreligger aftale om, hvorledes detektionsgrænsen ønskes beregnet, se afsnit (5.4), kan man bede om supplerende oplysninger fra laboratoriet, der viser, hvorledes detektionsgrænsen er opnået. Desuden kan man bede laboratoriet lave en omberegning af den opgivne detektionsgrænse, hvis beregningen ønskes foretaget på en bestemt måde.

Laboratoriet kan opgive præcisionen, se afsnit (2.2), som en standardafvigelse ved en angiven koncentration, hvor enheden er den samme som enheden på den angivne koncentration, eller som den relative standardafvigelse for en angiven koncentration eller koncentrationsområde, hvor enheden er % af måleresultatet. Endvidere kan laboratoriet opgive forskellige standardafvigelser (s_w , s_b og s_T), se afsnit (2.2), men oftest vil det være den totale standardafvigelse (s_T) eller den relative totale standardafvigelse i procent (CV_T), der anvendes.

Desuden kan laboratoriet opgive den kombinerede usikkerhed eller den ekspanderede usikkerhed for det enkelte analyseresultat, se afsnit (2.5). Den sidste usikkerhed kan sammenlignes med et konfidensinterval, se afsnit (7.6) og bilag 6.

For rigtighed og nøjagtighed, se afsnit (2.3), vil laboratoriet normalt opgive resultater for rigtighed opnået ved intern kvalitetskontrol. Hvis der blot er opgivet ”genfindning”, kan der være tale om både rigtighed (typisk fra intern kvalitetskontrol eller fra metodevalidering) og nøjagtighed (typisk fra præstationsprøvning eller fra enkeltanalyse af kontrolprøve i analyseserien), og dette bør være specificeret entydigt. Ofte vil både nøjagtigheden og rigtigheden være opgivet som en procent eller et procentinterval for en given koncentration eller et koncentrationsområde.

I særlige tilfælde eller for større analyseopgaver kan der drages nytte af kontrolkortene, der ligger til grund for de beregnede kvalitetsdata, se afsnit (3.1.3). Det anbefales, at en vurdering af disse foretages i samarbejde med laboratoriet, og at denne vurdering er en del af den aftalte analyseopgave.

I afsnit (7) vil der være en gennemgang af, hvordan de opgivne kvalitetsdata kan benyttes i forbindelse med tolkningen af analyseresultater.

7 FORTOLKNING AF RESULTATER OG ANALYSEKVALITET

I forbindelse med vurdering af en jord- eller grundvandsforurening ud fra analyseresultater bør analysekvaliteten for de opnåede resultater tages med i betragtning.

Analysekvaliteten er en beskrivelse af, hvor gode de anvendte metoder er til at bestemme den ”rigtige” værdi af det enkelte stof. Ud fra resultatet og analysekvalitetsdata får man en vurdering af, hvor tæt de modtagne analyseresultater må forventes at ligge på den ”rigtige” værdi i de analyserede prøver. Derudover fås en vurdering af, hvor tæt analyseresultater for ”samme prøve” må forventes at ligge på hinanden.

7.1 Prøvetagningsusikkerhed

Prøvetagning er kun behandlet i denne håndbog i det omfang, det har betydning for den efterfølgende analyse af prøverne. En mere dybtgående gennemgang af prøvetagning af jord og grundvand findes i ”Vejledning om prøvetagning og analyse af jord” /3/ og ”Teknisk anvisning for grundvandsovervågningen” /4/.

Usikkerheden ved prøvetagningen er derfor ligeledes ikke behandlet. Som bruger af laboratoriedata skal man dog være opmærksom på, at usikkerheden ved prøvetagningen ofte er meget større end usikkerheden ved den efterfølgende analyse.

7.2 Præcision (variation på laboratorierne)

Størrelsen præcision giver et mål for, hvor stor spredning man kan forvente på analyseresultaterne, hvis den samme prøve var blevet analyseret flere gange, se også afsnit (2.2). Ud fra et analyseresultat og den opgivne præcision eller kombinerede usikkerhed kan man under anvendelse af en dækningsfaktor overslagsmæssigt beregne et koncentrationsinterval, inden for hvilket resultaterne ville ligge, hvis prøven havde været analyseret flere gange, se afsnit (2.2), figur 2.3 og afsnit (2.5). Med andre ord, så er et analyseresultat kun ét resultat ud af mange mulige, og analyseresultatet kunne lige så vel have haft en anden værdi inden for koncentrationsintervallet. Ved vurdering af analyseresultatet bør hele intervallet tages i betragtning. Se eksempel 7.2.1.

Eksempel 7.2.1

Ud fra analyseresultaterne opnået i eksempel 6.4.1 beregnes et koncentrationsinterval ud fra de opgivne værdier for præcision.

Præcisionen er opgivet som den relative totale standardafvigelse, CV_T , i procent (se afsnit (2.2)). Koncentrationsintervallet er beregnet som $\pm 2 \times CV_T$, hvor 2 er en såkaldt "dækningsfaktor", som medfører, at det beregnede interval svarer til at ca. 95% af alle resultater, hvis analysen blev gentaget mange gange, se afsnit (2.2).

I eksemplet er kun sum af PAH medtaget for at forenkle eksemplet.

Parametre	Resultat mg/kg TS	Præcision CV_T ± %	Koncentrationsinterval $\pm 2 \times CV_T$ mg/kg TS
Jord: Bly	36	12	27 – 45
Jord: Sum af PAH	1,4	12	1,1 - 1,7

Parametre	Resultat µg/L	Præcision CV_T ± %	Koncentrationsinterval $\pm 2 \times CV_T$ µg/L
Vand: Benzen	56,1	15	39 – 73

Beregning af koncentrationsinterval viser, hvor stor spredning der reelt er på et analyseresultat.

Hvis man skal sammenligne stofindhold i flere prøver, bør man være opmærksom på størrelsen af koncentrationsintervallet, inden en afgørelse om, hvorvidt der er en reel forskel på prøverne. Hvis koncentrationsintervallet er omkring kvalitetskriteriet, kan analyseusikkerheden også have betydning ved fortolkningen af en evt. overskridelse.

Eksemplet fortsætter i eksempel 7.3.1.

Hvis præcisionen er god, vil den relative standardafvigelse (CV) være lille, og dermed vil koncentrationsintervallet omkring det rapporterede analyseresultat være snævert.

Hvis analyseresultater opnået i samme analyseserie skal sammenlignes, benyttes repeterbarheden (s_w), se afsnit (2.2), afsnit (7.6) og bilag 6. Hvis analyseresultater fra samme laboratorium udført på forskellige dage (typisk samme undersøgelse med flere prøvetagninger) skal sammenlignes, benyttes den totale standardafvigelse (s_T), som er den maksimale spredning på det laboratorium, som har foretaget analyserne, se afsnit (2.2), afsnit (7.6) og bilag 6.

Præcisionen afhænger af analyseparameter, matrice og koncentrationen af den pågældende parameter. I tabel 7.1 er præcisionen opnået ved udvalgte præstationsprøvninger og parametre angivet.

	Koncentrations-niveau	CV _r (%)	CV _L (%)	CV _R (%)	Kilde
Drikkevand					
Benzen	0,063-0,361 µg/L	6-9	9-16	11-17	/20/
Naphtalen	0,063-0,252 µg/L	2-6	6-24	6-25	/20/
Dimethoat	0,015-0,060 µg/L	4-11	10-23	13-23	/21/
Simazin	0,015-0,077 µg/L	3-4	7-8	7-9	/21/
Jord					
Olie i jord (sum af C ₆ -C ₃₅)	30-200 mg/kg	5-10	14-39	15-40	/18/
Benzen	0,63-1,09 mg/kg	7-21	33-40	34-45	/18/
Bly	10-35 mg/kg TS	3-7	7-15	7-16	/19/
Cadmium	0,1-0,25 mg/kg TS	7-11	14-17	15-20	
Kviksølv	0,03-0,095 mg/kg TS	17-22	28-38	33-44	

Tabel 7.1 Oversigt over præcisionen opnået ved udvalgte præstationsprøvninger og parametre.

Ved præstationsprøvninger er variationskoefficienterne følgende:

- CV_r= Variationskoefficienten inden for ét laboratorium
- CV_L= Variationskoefficienten mellem laboratorier
- CV_R= Den totale variationskoefficient, også kaldet reproducerbarheden.

Med hensyn til beregning af variationskoefficienten, se afsnit (2.2).

Præcision giver kun et mål for, hvor bredt koncentrationsintervallet omkring det rapporterede analyseresultater kan forventes at være. For at få en vurdering af, om det afrapporterede analyseresultat kan forventes at ligge tæt på den ”rigtige” værdi i prøven, skal man inddrage kvalitetsbegrebet rigtighed, se afsnit (7.3).

7.3 Rigtighed/nøjagtighed (sammenlignelighed imellem laboratorier)

Størrelsen rigtighed giver et mål for, hvor god den anvendte metode er til at kunne ramme den ”rigtige” værdi. Det er kun muligt at opnå værdier for rigtighed ved analyse af prøver med kendt koncentration, se også afsnit (2.3).

Værdien for rigtighed kan bruges til at få en vurdering af, om den benyttede analysemetode rammer ”rigtigt”, ”for højt” eller ”for lavt”, således at denne information på en kvalitativ måde kan inddrages i vurderingen af analyseresultatet.

Eksempel 7.3.1

Ud fra analyseresultaterne opnået i eksempel 6.4.1 beregnes en forventet "rigtig" værdi ud fra de opgivne værdier for rigtighed.

I eksemplet er kun sum af PAH medtaget for at forenkle eksemplet.

Jævnfør afsnit (2.3) skal det bemærkes, at rigtighed eller nøjagtighed ikke kan anvendes til at korrigere resultaterne direkte, men kun giver kvalitativ information om, hvorvidt den benyttede metode genfinder den "rigtige" værdi.

Parametre	Resultat mg/kg TS	Rigtighed %	"Anslået rigtig værdi" mg/kg TS
Jord: Bly	36	90	40
Jord: Sum af PAH	1,4	86	1,6

Parametre	Resultat µg/L	Rigtighed %	"Anslået rigtig værdi" µg/L
Vand: Benzen	56,1	95	59

Tallene i kolonnen "Anslået rigtig værdi" skal dermed kun give en indikation af, i hvilket område den "rigtige" værdi i prøven kan forventes at være.

Det ses, at rigtigheden har stor betydning for, hvorvidt analyseresultatet repræsenterer den "rigtige" koncentration, og dermed har rigtigheden stor betydning ved fortolkningen af en evt. overskridelse af kvalitetskriteriet.

Eksemplet fortsætter i eksempel 7.5.1.

Værdien for rigtighed kan også bruges til at vurdere, om resultaterne fra to laboratorier i gennemsnit er sammenlignelige. Derved kan det være muligt at afklare, om årsagen til forskellige analyseresultater fra to laboratorier er forskellig rigtighed af de benyttede analysemetoder.

Eksempel: 7.3.2

I eksempel 2.3.1 er vist, hvorledes to laboratorier med to forskellige analysemetoder opnår forskellige værdier for analyse af trichlorethylen i jorden ved rigtigheder på henholdsvis på 95 og 135%.

Hvis de afrapporterede tal for rigtighed sammenholdes med de fundne middelværdier, fås følgende:

Trichlorethylen (mg/kg TS)	Fundet middelværdi (\bar{x})	Rigtigheds genfinding ved intern kvalitetskontrol	"Anslået rigtig værdi"
Laboratorium A	4,94	95%	5,2
Laboratorium B	7,03	135%	5,2

Jævnfør afsnit (2.3) skal det bemærkes, at rigtighed eller nøjagtighed ikke kan anvendes til at korrigere resultaterne direkte, men kun kvalitativt indikerer om resultatet genfinder den "rigtige" værdi.

Tallene i kolonnen "Anslået rigtig værdi" skal dermed kun give en indikation af, i hvilket område den "rigtige" værdi i prøven kan forventes at være.

De fundne middelværdier på 4,94 og 7,03 mg/kg TS viser, hvor forskellige de to laboratoriers rapporterede resultater vil være på trods af, at den "anslåede rigtige værdi" for begge er 5,2 mg/kg TS.

Eksemplet fortsætter i eksempel 7.5.2.

Laboratoriets nøjagtighed ved deltagelse i præstationsprøvnings kan benyttes til at vurdere, om det enkelte analyselaboratorium generelt opnår analyseresultater, der er sammenlignelige med andre laboratoriers resultater. Derudover kan man vurdere, om den opnåede nøjagtighed for den pågældende parameter er acceptabel i forhold til opstillede analysekvalitetskrav. Igen er der i forbindelse med tolkningen af et opnået analyseresultat tale om et kvalitativt mål for analysemetodens og laboratoriets evne til at ramme "rigtigt".

I forbindelse med konkrete vurderinger af resultaterne fra en præstationsprøvnings skal man være opmærksom på, at laboratoriet kan have ændret analysemetode eller forbedret analysemetoden siden deltagelse i præstationsprøvnings. Som bruger af laboratoriedata bør man derfor sikre sig, at resultaterne fra en præstationsprøvnings er repræsentative for laboratoriets nu anvendte analysemetode.

Eksempel: 7.3.3

I eksempel 3.2.2.1 er angivet resultater for et laboratoriums deltagelse i en præstationsprøvning for sum af kulbrinter i jord.

Som angivet i eksempel 3.2.2.1 opnåede laboratoriet følgende resultater:

Laboratoriets resultater	Nominal værdi	Nøjagtighed i procent
36,9 mg/kg	48,5 mg/kg	76%
34,1 mg/kg		70%

Ser man på den opnåede nøjagtighed vil laboratoriet ikke kunne overholde kvalitetsklasse 2, da nøjagtigheden i denne klasse skal være inden for 80-120%. I forhold til kvalitetsklasse 3, hvor nøjagtigheden skal være inden for 70-130%, vil det ene resultat overholde kravet, og det andet vil ligge lige på grænsen.

Der er i øjeblikket ikke fastsat krav til, hvilken kvalitetsklasse sum af kulbrinter skal overholde.

Ser man på laboratoriets opnåede resultater i forhold til andre laboratorier, se Youden plot i eksempel 3.2.2.1, ligger laboratorium 26 lavt, men en del andre laboratorier finder også lave værdier.

Det må altså tages i betragtning, at det reelle indhold af kulbrinter i en jordprøve kan være en del højere, end analyseresultaterne fra dette laboratorium viser.

7.4 Falsk negative og falsk positive resultater

Med analyseresultater lige over detektionsgrænsen i prøver, hvor der ikke forventedes et indhold, vurderes resultaterne af blindprøveanalyser nærmere for at sikre sig imod falsk positive resultater. Hvis resultaterne for blindprøver til den aktuelle analyseserie er unormalt lave, kan lave koncentrationer være falsk positive på grund af brug af en for lav blindværdi i beregningen. Ligeledes vil en unormalt stor spredning på blindprøveresultater angive, at der er risiko for falsk positive resultater.

Forekomsten af falsk positive resultater forårsaget af forhold under prøvehåndtering, -opbevaring og analyse kan desuden kontrolleres ved brug af feltblindprøver, se afsnit (3.3).

Endelig kan en omhyggelig gennemgang af prøvetagningsrapport og – forløb afklare, om der kan være sket en kontaminering af prøverne under prøvetagningen, se eksempel 3.3.1 og afsnit (6.2).

Tæt ved analysedetektionsgrænsen kan manglende detektion af stoffer i en prøve med et reelt indhold optræde. Her vil en nærmere vurdering

af medanalyserede blindprøver tyde på falsk negative resultater, hvis blindprøveresultaterne er unormalt høje, således at der er fratrukket en for høj blindværdi i beregningen.

Forekomsten af falsk negative resultater forårsaget af forhold under prøvehåndtering, -opbevaring og analyse kan desuden kontrolleres ved brug af feltkontrolprøver, se afsnit (3.3) og eksempel 3.3.2.

Endelig kan en omhyggelig gennemgang af prøvetagningsrapport og – forløb afklare, om der kan være sket et tab af stoffer fra prøverne under prøvetagningen, for eksempel ved fordampning af flygtige stoffer, se afsnit (6.2).

7.5 Kontrol af kravværdi

I forbindelse med undersøgelse af en jord- eller grundvandsforurening vil et analyseresultat ofte skulle vurderes over for en kravværdi. Der foreligger ikke retningslinier for, hvordan analysekvaliteten skal inddrages i denne vurdering, men det kan foreslås at inddrage både præcision og rigtigheden af den anvendte analysemetode.

Ud fra præcision kan beregnes et interval, inden for hvilken analyseresultaterne med en valgt sandsynlighed kan forventes at ligge, se afsnit (2.2) og (7.2).

En kvalitativ angivelse af, om en overskridelse eller en overholdelse af en kravværdi er påvirket af en systematisk fejl ved analysemetoden, kan fås ved inddragelse af rigtighed og nøjagtighed, se afsnit (2.3) og (7.3).

En kvalitativ kontrol af en kravværdi ved anvendelse af information om analysekvaliteten er vist i eksempel 7.5.1 og eksempel 7.5.2.

Eksempel 7.5.1

Ud fra analyseresultaterne opnået i eksempel 6.4.1 foretages en kvalitativ vurdering i forhold til kravværdierne ud fra de opgivne data for præcision og rigtighed.

Jævnfør afsnit (2.3) skal det bemærkes, at rigtighed eller nøjagtighed ikke kan anvendes til at korrigere resultaterne direkte, men kun kan indikere, om den benyttede metode generelt genfinder den "rigtige" værdi.

I eksemplet er kun sum af PAH medtaget for at forenkle eksemplet.

Parametre	Resultat mg/kg TS	Kvalitets- kriterier mg/kg TS	Koncentra- tionsinterval ud fra præcision mg/kg TS	"Anslået rigtig koncentrations- interval" ud fra rigtighed mg/kg TS
Jord: Bly	36	40	27 – 45	30 – 50
Jord: Sum af PAH	1,4	1,5	1,0 – 1,7	1,2 – 2,0

Parametre	Resultat µg/L	Kvalitets- kriteriet µg/L	Koncentra- tionsinterval ud fra præcision µg/L	"Anslået rigtig koncentrations- interval" ud fra rigtighed µg/L
Vand: Benzen	56,1	1	39 - 73	41 – 77

Som det ses, har rigtighed og præcision stor betydning for, hvorvidt analyseresultatet repræsenterer den "rigtige" koncentration.

Man kan ikke ud fra analysen statistisk afgøre, om jordprøven har et blyindhold, som reelt overskrider jordkvalitetskriteriet på 40 mg/kg. Da analysen har en passende præcision og rigtighed, kan man vælge at fortolke dette som, at prøvens afrapporterede indhold er det "rigtige", og at jordkvalitetskriteriet ikke overskrides. Det er dog tydeligt, at jordkoncentrationen ved en eventuel overskridelse af kvalitetskriteriet ikke forventes at være mere end 50 mg/kg TS, dvs.: en 25%'s overskridelse.

Desuden kan man ikke herud fra statistisk afgøre, om kvalitetskriteriet på 1,5 mg/kg TS PAH er overskredet. Det er dog tydeligt, at jordkoncentrationen ved en eventuel overskridelse af kvalitetskriteriet ikke forventes af være mere end 2,0 mg/kg TS, dvs.: en 33%'s overskridelse.

Endeligt er det tydeligt, at indholdet af benzen i vandprøven klart overskrider kvalitetskriteriet på 1 µg/L.

Eksemplet fortsætter i eksempel 7.6.1.

Eksempel 7.5.2

Ud fra analyseresultaterne opnået i forbindelse med undersøgelserne på en forurennet grund, hvor der tidligere lå en forchromningsanstalt, eksempel 2.2.5 og 2.3.1, ønskes en kvalitativ vurdering af kravværdierne ud fra de opgivne data for præcision og rigtighed.

Jævnfør afsnit (2.3) skal det bemærkes, at rigtighed eller nøjagtighed ikke kan anvendes til at korrigere resultaterne direkte, men kun kan indikere, om den benyttede metode generelt kan genfinde den "rigtige" værdi.

Dette illustreres som følger:

Trichlorethylen (mg/kg TS)	Fundet middelværdi (\bar{x})	Koncentrationsinterval ud fra præcision	"Anslået rigtig koncentrationsinterval" ud fra rigtighed	Jordkvalitetskriterium /7/
Laboratorium A	4,94	3,7-6,2	3,9-6,5	5
Laboratorium B	7,03	4,4-9,7	3,3-7,2	5

Man kan ud fra kvalitetskontrollodata ikke afgøre, om grænseværdien for trichlorethylen (5 mg/kg TS) er overskredet, men en eventuel overskridelse kan være op til 30% af kravværdien for laboratorium A og 44% af kravværdien for laboratorium B.

7.6 Statistisk vurdering af analyseresultater

Som nævnt i afsnit (2.2) og (7.2) kan man ved hjælp af en dækningsfaktor overslagsmæssigt beregne et koncentrationsinterval for et analyseresultat, som tilnærmelsesvis er lig et statistisk beregnet konfidensinterval ved 95% sandsynlighed.

Ønsker man at beregne konfidensintervallet, er det i bilag 6 beskrevet, hvorledes beregningen kan foretages. Som det fremgår af bilag 6 vil koncentrationsintervallet for et enkelt analyseresultat beregnet ved hjælp af en dækningsfaktor på 2 være lig det beregnede konfidensinterval, hvis der ligger mange resultater til grund for bestemmelsen af præcisionen, se eksempel 7.6.1.

Eksempel 7.6.1 (uddrag af eksempel B6-1.1.1)

Ud fra analyseresultaterne opnået i eksempel 6.4.1 ønskes konfidensintervallet for PAH i udtagne jordprøver beregnet.

Følgende resultater for sum af PAH er efterfølgende indhentet fra laboratoriet for ikke at have for få cifre til beregningen (sum af PAH er oprindeligt afrapporteret afrundet):

Parameter	Resultat mg/kg TS	Variationskoefficient (CV_T)
Sum af PAH	1,359	12%

Konfidensintervallet for sum af PAH bliver derved (de bagved liggende beregninger kan findes i bilag 6):

sum af PAH = 1,0-1,7 mg/kg TS

Som det kan ses, er det statistisk beregnede konfidensinterval lig med det overslagsmæssigt beregnede koncentrationsinterval fundet i eksempel 7.5.1. ved hjælp af en dækningsfaktor.

Eksemplet fortsætter i eksempel 7.6.2.

For at opnå et snævrere koncentrationsinterval kan der foretages flere bestemmelser på den samme prøve. Derved vil den opnåede middelværdi af alle bestemmelser være mere sikker end et enkelt analyseresultat, og derved vil koncentrationsintervallet omkring middelværdien være mindre, se eksempel 7.6.2.

Eksempel 7.6.2 (uddrag af eksempel B6-1.1.2)

Ifølge eksempel 7.6.1 blev konfidensintervallet for sum af PAH = 1,0-1,7 mg/kg TS ud fra analyseresultatet i eksempel 6.4.1. Da kvalitetskriteriet for sum af PAH i jord er 1,5, er der dermed tvivl om, hvorvidt den analyserede prøve overholder kriteriet eller ej.

Du har derfor udtaget en ny prøve fra samme lokalitet, som du beder laboratoriet om at analysere 6 gange i samme analyseserie.

Laboratoriet har opnået følgende værdier:

Parameter	Resultater*	Middelværdi \bar{x}	Standardafvigelse (s_w)
Sum af PAH mg/kg TS	1,453	1,352	0,090 (CV=6,7%)
	1,398		
	1,265		
	1,423		
	1,226		
	1,349		

**Resultaterne er afrapporteret med 2 betydende cifre mere, end metoden berettiger.*

Som det kan ses, bliver standardafvigelsen mindre, da alle analyser er foretaget i én analyseserie.

Konfidensintervallet for sum af PAH bliver derved (de bagved liggende beregninger kan findes i bilag 6):

sum af PAH = 1,26-1,45 mg/kg TS

Som det kan ses, bliver intervallet noget mindre, end når der beregnes på et enkelt analyseresultat. Dette skyldes, at værdien for x er bedre bestemt ud fra 6 bestemmelser end ud fra kun en bestemmelse, samt at der benyttes en standardafvigelse opnået for analyse af netop denne prøve.

Dette medfører, at konfidensintervallet for sum af PAH ikke overskrider kravværdien på 1,5 mg/kg TS, hvilket betyder, at den udtagne prøve med stor sandsynlighed (under alle omstændigheder >95%) overholder kvalitetskriteriet.

Eksemplet fortsætter i eksempel 7.6.3.

Ud over at anvende præcisionen eller den kombinerede usikkerhed til at beregne et konfidensinterval, kan præcisionen eller den kombinerede usikkerhed også anvendes til at sammenligne to analyseresultater.

Ønsker man som bruger af laboratoriedata at sammenligne analyseresultater modtaget fra to forskellige laboratorier skal den totale standardafvigelse (s_T) fra de to laboratorier anvendes, se afsnit (2.2). Hvis de to laboratorier har opgivet meget forskellige værdier for genfindning giver det ingen mening af sammenligne de to analyseresultater.

Ønsker man at sammenligne to resultater fra et laboratorium, hvor de to analyseresultater er fra en analyseserie skal s_w , se afsnit (2.2), fra det pågældende laboratorium anvendes.

Ønsker man at sammenligne to resultater fra et laboratorium, hvor de to analyseresultater er fra forskellige analyserier, skal s_T , se afsnit (2.2), fra det pågældende laboratorium anvendes.

For at to analyseresultater kan sammenlignes, skal de to standardafvigelser være statistiske ens, se bilag 6. Fremgangsmåden for sammenligning af to analyseresultater er, at forskellen mellem de to analyseresultater beregnes. Derefter beregnes konfidensintervallet for forskellen, og det vurderes om tallet 0 er indeholdt i intervallet. En nærmere beskrivelse af beregningerne er beskrevet i bilag 6. I eksempel 7.6.3 er vist sammenligningen af analyseresultater fra to forskellige laboratorier.

Eksempel 7.6.3 (uddrag af eksempel B6-1.2.1)

En jordprøve fra samme lokalitet som jordprøven, der blev analyseret for sum af PAH og beskrevet i eksempel 6.4.1 og i eksempel 7.6.2, blev sendt til et andet laboratorium.

De opnåede resultater fra de to laboratorier var følgende:

Parameter	Resultat	Variations-	Rigtighed
Sum af PAH	mg/kg TS*	koefficient (CV _T)	
Laboratorium fra eksempel 6.4.1 – (laboratorium A)	1,359	12%	86%
Andet laboratorium – (laboratorium B)	0,982	15%	90%

**Resultaterne er afrapporteret med 1-2 betydende cifre mere, end metoderne berettiger.*

Genfindingen opgivet af de to laboratorier er nogenlunde ens, hvorved det giver mening at sammenligne de to analyseresultater.

Beregninger viser, at de to standardafvigelser kan betragtes som statistisk ens, se eksempel B6-1.2.1.

Forskellen mellem de to analyseresultater er:

$$d = |x_A - x_B| = |1,359 - 0,982| = 0,377$$

Konfidensintervallet for forskellen er (de bagved liggende beregninger kan findes i bilag 6):

$$\text{sum af PAH} = 0,275-0,479 \text{ mg/kg TS}$$

Da tallet nul ikke er indeholdt i ovenstående konfidensinterval for forskellen d mellem de to analyseresultater, kan de to analyseresultater ikke betragtes som ens.

Dermed må det antages, at analyseresultatet opnået ved laboratorium A er forskelligt fra analyseresultatet opnået ved laboratorium B.

7.7 Kvalitativ resultatbehandling

Med kvalitativ resultatbehandling menes en overordnet vurdering af analyseresultater i forhold til erfaringsværdier, generelle regelsæt og sammenligning med tilsvarende resultater for tilsvarende prøver i tidligere undersøgelser. Kvalitativ resultatbehandling kunne også kaldes ”brug af sund fornuft”.

Vurdering i forhold til erfaringsværdier giver typisk mulighed for at afsløre rapporterings- og enhedsfejl, hvor resultaterne er forkerte med faktor 10-1000.

Vurdering ud fra generelle regelsæt kan for eksempel udføres efter analyse af hovedkomponenter i grundvand, hvor summen af anioner og kationer (regnet som ækvivalenter) skal være ens inden for $\pm 5\%$, med mindre særlige forhold gør sig gældende.

Hvis prøver fra samme sted analyseres regelmæssigt, vil afvigelser fra tidligere opnåede analyseresultater give anledning til ekstra kvalitetskontrol af de afvigende resultater.

7.8 Rådgivning fra laboratorierne

Analyselaboratorierne tilbyder oftest rådgivning, hvis brugeren af analyseresultater er i tvivl om tolkningen af de modtagne analyseresultater eller kvalitetskontroldata.

Laboratorierne kan forklare, hvorledes analysekvalitetsdata er opnået, hvorledes de skal tolkes, og hvilken betydning de har for de afleverede analyseresultater. For store analyseopgaver vil det være en fordel at aftale udarbejdelse af en analysekvalitetsrapport som en del af analyseopgaven, således at laboratoriet sammenfatter og vurderer kvalitetskontroldata i forhold til analyseopgavens formål og opstillede analysekvalitetskrav.

7.9 Indgreb ved tvivl om analyseresultater

Eksempler på særlige forhold, der kan så tvivl om et sæt analyseresultater, kunne være:

- Prøvetagningen er ikke forløbet som foreskrevet, så der kan være tvivl om, hvorvidt den udtagne prøve er repræsentativ.
- Forkerte prøvebeholdere har været anvendt, så der kan være tvivl om, hvorvidt der er sket for eksempel en forurening af prøven eller fordampning af forureningskomponenten fra beholderen.
- Prøvenavne på analyserapport svarer ikke til analyserekvisition og prøvetagningsrapport.
- Prøven har efter prøvetagningen ikke været opbevaret korrekt, så der kan være tvivl om stabiliteten af prøven.

- Analysen af prøven er ikke blevet startet inden for den foreskrevne tid, så der kan være tvivl om stabiliteten af prøven.
- Laboratoriets kontrolanalyser af enten blindprøver eller andre kontrolprøver tyder på analyseproblemer.

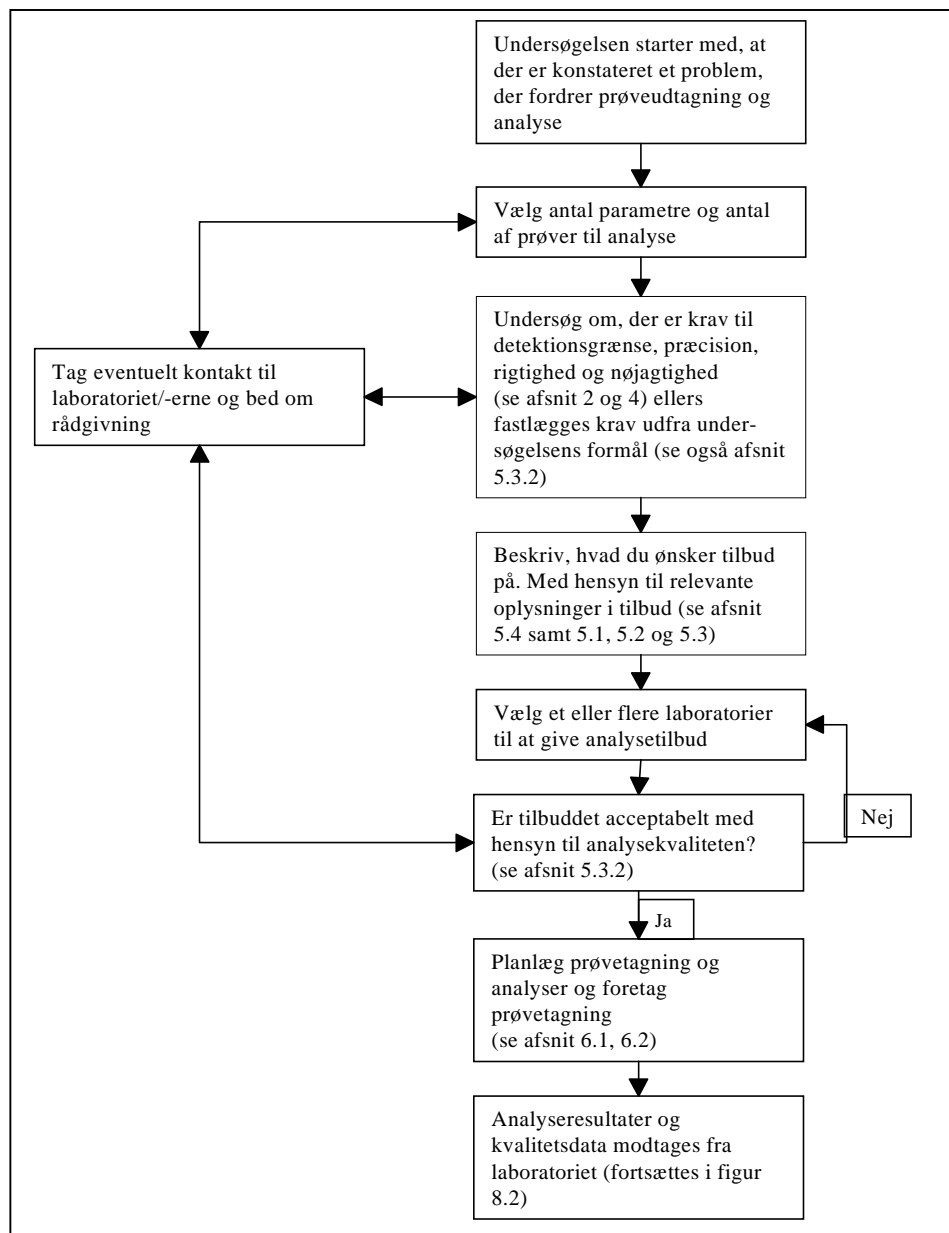
Første indsats er en gennemgang af analysegang, af prøvetagning og af kvalitetskontrolldata med henblik på at afklare, om der er grund til tvivl om analyseresultaternes kvalitet.

Mulighederne for efterfølgende indgreb er dels omanalyse af de udtagne prøver, såfremt fejlen ligger i analysen, dels ny prøvetagning og analyse, hvis den udtagne prøve ikke er holdbar til en omanalyse, eller der ikke er tilstrækkelig prøvemateriale til omanalyse. På grund af en forventet stor spredning i resultaterne på grund af prøvetagningen, vil konklusionen af en gentagen analyserunde ikke altid være entydigt.

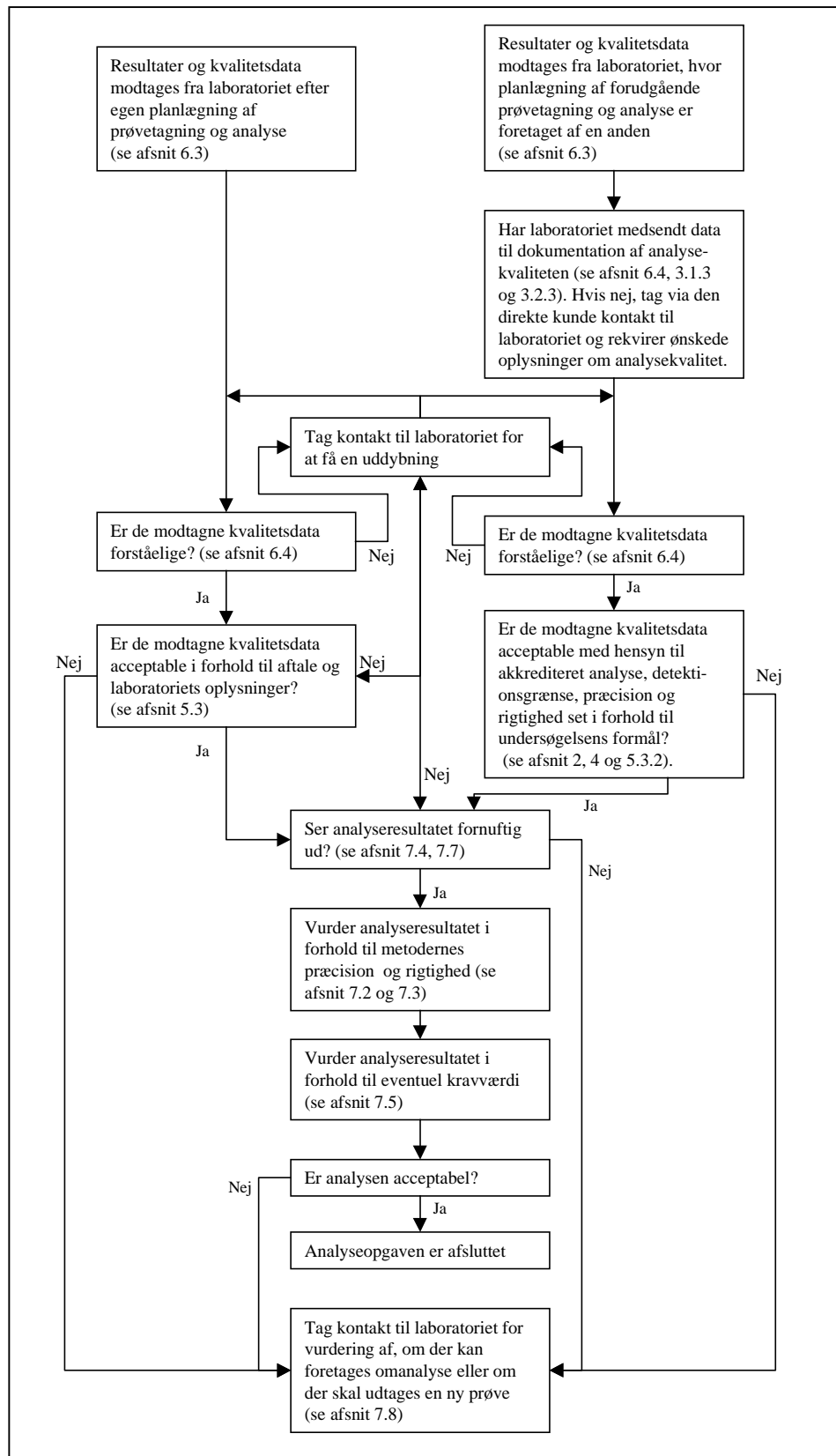
Fordelingen af udgifterne til omprøvetagning og omanalyse vil afhænge af årsagerne til tvivlen og skal aftales konkret i den enkelte sag.

8 BESLUTNINGSTRÆ FOR LABORATORIEBRUGERE

Nedenfor er vist en skitsering af de forskellige trin i planlægningen af en analyseopgave og i vurdering af analyseresultater, illustreret som to figurer. Figurene illustrerer de forskellige trin i planlægningen og vurderingen af laboratorieanalyser, hvor der vil være henvisning til de afsnit i håndbogen, hvor emnet er beskrevet.



Figur 8.1 Illustration af planlægningsforløbet i forbindelse med laboratorieanalyser.



Figur 8.2 Illustration af forløbet ved vurdering af analyseresultater.

9 ORDLISTE

<u>Ord</u>	<u>Forklaring</u>	<u>Se afsnit</u>
Analyseserie	Udtryk for analyse af en serie prøver i én analysegang.	(3.1)
Analyseusikkerhed	Udtrykket analyseusikkerhed anvendes ofte af laboratorierne som udtryk for præcisionen.	(2.2)
Alarmgrænser	Grænser på kontrolkort defineret af laboratoriet, inden for hvilke de fleste resultaterne af kontrolprøver bør ligge. Værdierne for alarmgrænserne kan være beregnet statistisk eller indsat som faste værdier af laboratoriet. Værdier udenfor alarmgrænser indikerer, at analysekvaliteten måske er ved at blive forringet, så laboratoriet bør være ekstra opmærksom på analysekvaliteten.	(3.1.2)
Betydende cifre	Udtryk for hvor mange cifre, der bør være på et analyseresultat, set ud fra analysens præcision.	(6.3)
Blindkorrektion	I nogle analyser analyseres blindprøver, hvorefter prøvernes værdi fratrækkes bidrag fra blindprøver.	(2.4)
Blindprøve	Analyse af det ”rene” vand, laboratoriet normalt anvender til fremstilling af for eksempel standarder og reagenser. Vandet analyseres på samme måde som prøverne.	(2.4)
CV_b	Variationskoefficienten mellem analyse-serier.	(2.2)
CV_T	Den totale variationskoefficient, som er den maksimale variation på et laboratorium.	(2.2)
CV_w	Variationskoefficienten inden for analyse-serien, som er den mindste variation på et laboratorium.	(2.2)
DANAK	Dansk Akkreditering, den eksterne kontrolinstans for akkrediteringer i Danmark.	(3)

<u>Ord</u>	<u>Forklaring</u>	<u>Se afsnit</u>
Detektionsgrænse	Koncentrationen, hvorover risikoen for både falsk negative og falsk positive resultater er lav.	(2.4)
Dobbeltbestemmelse	To analyser på den samme prøve i samme analyseserie.	(2.2)
Dækningsfaktor	En faktor, der ganges på præcisionen eller den kombinerede usikkerhed for at få et koncentrations interval, hvor cirka 95% af alle resultater vil kunne findes.	(2.2) og (2.5)
Ekstern kvalitetskontrol	Analyse af prøver, som for laboratoriet har en ukendt koncentration, men som har en kendt koncentration for institutionen, som udsender prøverne.	(3.2)
Ekspanderet usikkerhed (U)	Den kombinerede usikkerhed ganget med en dækningsfaktor, som typisk er 2.	(2.5)
Falsk negativ	Når en prøve afrapporteres uden indhold, selvom prøven reelt indeholder den pågældende parameter.	(2.4)
Falsk positiv	Når en prøve afrapporteres som indeholdende en parameter, selvom prøven reelt ikke indeholder den pågældende parameter.	(2.4)
Feltblindprøve	En prøve af ”rent” vand, som er fyldt på en prøveflaske ude i felten. Feltblindprøver bruges til kontrol af falsk positive resultater.	(3.3)
Feltdobbeltprøver	En prøve, der er delt op på to prøveflasker ude i felten og derved optræder som to forskellige prøver for laboratoriet. Feltdobbeltprøver bruges til at få en værdi for præcisionen af de aktuelle prøver.	(3.3)
Feltkontrolprøver	En prøve, hvor man tilsætter en kendt mængde af det stof, der skal måles, til en naturlig prøve. Feltkontrolprøver bruges til kontrol af falsk negative resultater.	(3.3)

<u>Ord</u>	<u>Forklaring</u>	<u>Se afsnit</u>
Forbehandling	Når en prøve gennemgår en proces som forberedelse til den egentlige analyse, som kan ændre sammensætningen af prøven, kaldes det forbehandling. Det kan for vandprøver for eksempel være filtrering og for jordprøver være tørring og/eller knusning.	(5.4)
Genfinding	Matematisk beregning af et analyseresultats størrelse i forhold til den nominelle værdi. Genfinding bruges i forbindelse med nøjagtighed og rigtighed.	(2.3)
Interlaboratorieundersøgelser	Udsendelse af ens prøver til flere laboratorier af et centralt referencelaboratorium, som efterfølgende laver databehandling på og sammenligner de modtagne data.	(3.2)
Intern kvalitetskontrol	Analyse af veldefinerede prøver i laboratoriet, hvor laboratoriet kender koncentration og matrice.	(3.1)
Kombineret usikkerhed	Den samlede usikkerhed på en analyse statistisk beregnet ud fra de enkelte bidrag i et usikkerhedsbudget.	(2.5)
Konfidensinterval	Statistisk beregnet interval, inden for hvilket resultaterne af mange gentagelser af analysen ville findes med en fastlagt sandsynlighed.	(2.2) og bilag 6
Konservering	Behandling af en prøve, som sikrer, at prøven er stabil indtil analyse. Tilsætning af syre til vandprøver, der skal analyseres for metaller, er derfor konservering med syre.	(5.4)
Kontrolgrænser	Grænser på kontrolkort defineret af laboratoriet, inden for hvilke resultaterne af kontrolprøver skal ligge. Værdierne for kontrolgrænserne kan være beregnet statistisk, eller indsat som faste værdier af laboratoriet.	(3.1.2)
Kontrolkort	Figurer, der bruges til afbildning af resultater fra intern kvalitetskontrol.	(3.1.2)
Kontrolprøver	Veldefinerede prøver udvalgt af laboratoriet til at indgå i den interne kvalitetskontrol.	(3.1.1)

<u>Ord</u>	<u>Forklaring</u>	<u>Se afsnit</u>
Kontrolværdier	De værdier, der afbildes i et kontrolkort. Kontrolværdierne afhænger af kontrolkort-typen.	(3.1.2)
Kvalitets-kontrol	Analyseopgaver udført på laboratoriet for at kontrollere analysekvaliteten.	(3)
Matrice	Den blanding af stoffer og materialer, som udgør en prøve. Eksempler på matricer er jord, grundvand og porevand. Inden for hver matrice type kan sammensætningen og dermed egenskaberne i forhold til en bestemt analyse variere.	(2.3)
Metode-afprøvning	En form for interlaboratorieundersøgelse udført i forbindelse med udvikling eller forbedring af analysemetoder, hvor alle laboratorier anvender den samme specificerede analysemetode, for at teste metodernes ydeevne.	(3.2.1)
Metodeliste	Oversigter, som laboratorierne udfærdiger for deres akkrediterede analyser. I oversigten, som kaldes en metodeliste, er alle de akkrediterede analyser opført. Hver analyse er angivet med prøvetype og den præcision og detektionsgrænse, som laboratoriet er akkrediteret til for de pågældende parametre.	(5.1)
Middelværdi (\bar{x})	Gennemsnit af et sæt data og dermed sammenfatning af flere resultater til ét resultat.	(2.2)
Nominal værdi	En kendt koncentration af en prøve, hvor den kendte koncentration enten er beregnet ud fra kendskab til fremstilling af prøven eller ud fra mange målinger med anerkendte laboratorier (certificering).	(2.1)
Nøjagtighed	Udtryk for hvor tæt et enkelt analyseresultat ligger på den nominelle værdi ved analyse af prøver med kendt koncentration.	(2.3)
Præcision	Udtryk for hvor tæt på hinanden flere analyseresultater af den samme prøve ligger.	(2.2)

<u>Ord</u>	<u>Forklaring</u>	<u>Se afsnit</u>
Præstationsprøvning	En form for interlaboratorieundersøgelse, hvor laboratorierne skal anvende den metode, de anvender ved analyse af prøver for kunder, og hvor formålet er at teste det enkelte laboratoriums nøjagtighed og den generelle analysekvalitet.	(3.2.2)
Påvisningsgrænse	Koncentrationen, hvorover risikoen for falsk positive resultater er lav.	(2.4)
Referencemateriale	Et materiale, der er homogent og stabilt, som er blevet analyseret af mange laboratorier, hvor laboratorierne er kendt for at have en god analysekvalitet. Ud fra laboratoriernes resultater er beregnet en nominel værdi for koncentrationen af udvalgte parametre.	(2.1)
Relativ standardafvigelse	Den målte standardafvigelse i % af middelværdien af de målte analyseresultater.	(2.2)
Repeterbarhed	Andet udtryk for standardafvigelsen inden for analyseserien.	(2.2)
Reproducerbarhed	Præcisionen, der kan opnås, når forskellige laboratorier analyserer den samme prøve med forskelligt udstyr og eventuelt forskellige metoder.	(2.2)
”Rigtige” værdi	Udtryk for den koncentration en prøve reelt indeholder.	(2.1)
Rigtighed	Udtryk for hvor tæt middelværdien af flere analyseresultater ligger på den nominelle værdi ved analyse af prøver med kendt koncentration.	(2.3)
Spikening	Når en naturlig prøve tilsættes en kendt mængde af det stof, der skal analyseres for, kaldes det i laboratorieverdenen spikening af naturlig prøve. Den kendte mængde stof tilsættes normalt som en opløsning.	(3.3)
Standardafvigelse (s)	Den statistiske beregnede præcision.	(2.2)
s_b	Standardafvigelsen mellem analyseserier.	(2.2)

<u>Ord</u>	<u>Forklaring</u>	<u>Se afsnit</u>
s_T	Den totale standardafvigelse, som er den maksimale standardafvigelse på et laboratorium. Denne standardafvigelse kaldes nogle gange reproducerbarheden på det enkelte laboratorium.	(2.2)
s_w	Standardafvigelsen inden for analyseserien, som er den mindste standardafvigelse på et laboratorium.	(2.2)
Syntetisk prøve	En prøve, som er fremstillet ud fra "rent" vand og en kendt mængde af det stof, der skal analyseres for. Man vil ud fra fremstillingen beregne den nominelle værdi for prøven.	(3.1.1)
Systematisk fejl	Analysefejl, når en analyse har tendens til altid at finde værdier, der enten er højere eller lavere end den nominelle værdi.	(2.1.2)
Tilfældig fejl	Analysefejl, når analyseresultater er spredt tilfældigt omkring en bestemt værdi.	(2.1.1)
Usikkerhedsbudget	Udtryk for en beregning af den samlede usikkerhed på en analyse.	(2.5)
Variationskoefficient (CV)	Den målte standardafvigelse i % af middelværdien af de målte analyseresultater. Synonym for den relative standardafvigelse i procent.	(2.2)
Variansen	Kvadratet på standardafvigelsen, det vil sige s^2	(2.2)
Ydeevne	Udtryk for hvor god den anvendte metode er til at bestemme den "rigtige" værdi.	(2)

10 EKSEMPELLISTE

Afsnit	Tekst	Eksempel nr.	Hører sammen med følgende eksempler
(2)	Definitioner og begreber	2.1	Ingen
(2.2)	Middelværdi og præcision	2.2.1	2.2.2+2.2.3+2.2.4+2.2.5+2.3.1+7.3.2+7.5.2
		2.2.2	2.2.1+2.2.3+2.2.4+2.2.5+2.3.1+7.3.2+7.5.2
		2.2.3	2.2.1+2.2.2+2.2.4+2.2.5+2.3.1+7.3.2+7.5.2
		2.2.4	2.2.1+2.2.2+2.2.3+2.2.5+2.3.1+7.3.2+7.5.2
		2.2.5	2.2.1+2.2.2+2.2.3+2.2.4+2.3.1+7.3.2+7.5.2
(2.3)	Nøjagtighed og rigtighed	2.3.1	2.2.1+2.2.2+2.2.3+2.2.4+2.2.5+7.3.2+7.5.2
(2.4)	Detektionsgrænse	2.4.1	2.4.2+3.1.1.3
		2.4.2	2.4.1+3.1.1.3
(2.5)	Usikkerhedsbudgetter	2.5.1	Ingen
(3.1.1)	Kontrolprøvetyper	3.1.1.1	3.1.2.1+3.1.3.1
		3.1.1.2	Ingen
		3.1.1.3	2.4.1+2.4.2
(3.1.2)	Kontrolgrænser	3.1.2.1	3.1.1.1+3.1.3.1
(3.1.3)	Brugerens adgang til intern kvalitetskontrol	3.1.3.1	3.1.1.1+3.1.2.1
(3.2.1)	Metodeafprøvning	3.2.1.1	Ingen
(3.2.2)	Præstationsprøvning	3.2.2.1	7.3.3
(3.3)	Brugerkontrol	3.3.1	Ingen
		3.3.2	Ingen
(5.3)	Indhentning og vurdering af kvalitetskontroldata	5.3.1	5.3.2.1+5.3.2.2
(5.3.1)	Indhentning af kvalitetskontroldata	5.3.1.1	5.3.2.4+5.3.2.5+6.2.1+6.3.1+6.4.1+7.2.1+7.3.1+7.5.1+7.6.1+7.6.2+7.6.3+B6-1.1.1+B6-1.1.2 +B6-1.2.1

Afsnit	Tekst	Eksempel nr.	Hører sammen med følgende eksempler
(5.3.2)	Vurdering af kvalitetskontroldata	5.3.2.1	5.3.1+5.3.2.2
		5.3.2.2	5.3.1+5.3.2.1
		5.3.2.3	Ingen
		5.3.2.4	5.3.1.1+5.3.2.5+6.2.1+6.3.1+6.4.1+7.2.1+7.3.1+7.5.1+7.6.1+7.6.2+7.6.3+B6-1.1.1+B6-1.1.2 +B6-1.2.1
		5.3.2.5	5.3.1.1+5.3.2.4+6.2.1+6.3.1+6.4.1+7.2.1+7.3.1+7.5.1+7.6.1+7.6.2+7.6.3+B6-1.1.1+B6-1.1.2 +B6-1.2.1
(6.2)	Prøvetagning og -levering	6.2.1	5.3.1.1+5.3.2.4+5.3.2.5+6.3.1+6.4.1+7.2.1+7.3.1+7.5.1+7.6.1+7.6.2+7.6.3+B6-1.1.1+B6-1.1.2 +B6-1.2.1
(6.3)	Analyserapport	6.3.1	5.3.1.1+5.3.2.4+5.3.2.5+6.2.1+6.4.1+7.2.1+7.3.1+7.5.1+7.6.1+7.6.2+7.6.3+B6-1.1.1+B6-1.1.2 +B6-1.2.1
(6.4)	Kvalitetskontroldata	6.4.1	5.3.1.1+5.3.2.4+5.3.2.5+6.2.1+6.3.1+7.2.1+7.3.1+7.5.1+7.6.1+7.6.2+7.6.3+B6-1.1.1+B6-1.1.2 +B6-1.2.1
(7.2)	Præcision (variation på laboratorierne)	7.2.1	5.3.1.1+5.3.2.4+5.3.2.5+6.2.1+6.3.1+6.4.1+7.3.1+7.5.1+7.6.1+7.6.2+7.6.3+B6-1.1.1+B6-1.1.2 +B6-1.2.1
(7.3)	Rigtighed/nøjagtighed (sammenlignelighed imellem laboratorier)	7.3.1	5.3.1.1+5.3.2.4+5.3.2.5+6.2.1+6.3.1+6.4.1+7.2.1+7.5.1+7.6.1+7.6.2+7.6.3+B6-1.1.1+B6-1.1.2 +B6-1.2.1
		7.3.2	2.2.1+2.2.2+2.2.3+2.2.4+2.2.5+2.3.1+7.5.2
		7.3.3	3.2.2.1
(7.5)	Kontrol af kravværdi	7.5.1	5.3.1.1+5.3.2.4+5.3.2.5+6.2.1+6.3.1+6.4.1+7.2.1+7.3.1+7.6.1+7.6.2+7.6.3+B6-1.1.1+B6-1.1.2 +B6-1.2.1
		7.5.2	2.2.1+2.2.2+2.2.3+2.2.4+2.2.5+2.3.1+7.3.2

Afsnit	Tekst	Eksempel nr.	Hører sammen med følgende eksempler
(7.6)	Statistisk vurdering af analyseresultater	7.6.1	5.3.1.1+5.3.2.4+5.3.2.5+6.2.1+6.3.1+6.4.1+7.2.1+7.3.1+7.5.1+7.6.2+7.6.3+B6-1.1.1+B6-1.1.2 +B6-1.2.1
		7.6.2	5.3.1.1+5.3.2.4+5.3.2.5+6.2.1+6.3.1+6.4.1+7.2.1+7.3.1+7.5.1+7.6.1+7.6.3+B6-1.1.1+B6-1.1.2 +B6-1.2.1
		7.6.3	5.3.1.1+5.3.2.4+5.3.2.5+6.2.1+6.3.1+6.4.1+7.2.1+7.3.1+7.5.1+7.6.1+7.6.2+B6-1.1.1+B6-1.1.2 +B6-1.2.1
Bilag 6	Statistisk baggrund for vurdering af analyseresultater	B6-1.1.1	5.3.1.1+5.3.2.4+5.3.2.5+6.2.1+6.3.1+6.4.1+7.2.1+7.3.1+7.5.1+7.6.1+7.6.2+7.6.3+B6-1.1.2 +B6-1.2.1
		B6-1.1.2	5.3.1.1+5.3.2.4+5.3.2.5+6.2.1+6.3.1+6.4.1+7.2.1+7.3.1+7.5.1+7.6.1+7.6.2+7.6.3+B6-1.1.1 +B6-1.2.1
		B6-1.2.1	5.3.1.1+5.3.2.4+5.3.2.5+6.2.1+6.3.1+6.4.1+7.2.1+7.3.1+7.5.1+7.6.1+7.6.2+7.6.3+B6-1.1.1 +B6-1.1.2

11 REFERENCER

- /1/ Miljøstyrelsen. Bekendtgørelse nr. 637 af 30. juni 1997 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.
- /2/ DHI - Institut for Vand og Miljø. January 2001. Håndbog i intern kvalitetskontrol på miljølaboratorier.
- /3/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 13 1998 om prøvetagning og analyse af jord.
- /4/ GEUS. Oktober 1999. Teknisk anvisning for grundvandsovervågningen.
- /5/ DHI - Institut for Vand og Miljø. (Tidligere VKI). December 1994. Håndbog i metodevalidering for miljølaboratorier.
- /6/ Miljøstyrelsen. Redegørelse. 1.2000. NOVA-2003. Programbeskrivelse for det nationale program for overvågning af vandmiljøet i Danmark, 1998-2003.
- /7/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 6+7 1998 om oprydning på forurenede lokaliteter – hovedbind og appendiks.
- /8/ Nordisk Ministerråd. Håndbog i intern kvalitetskontrol på vandlaboratorier. 1987. Bearbejdet til nuværende udgave /2/.
- /9/ Miljøstyrelsen. Bekendtgørelse nr. 655 af 27. juni 2000 om genanvendelse af restprodukter og jord til bygge- og anlægsarbejder.
- /10/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 8 1998. Branchevejledning for forurenede træimprægneringsgrunde.
- /11/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 9 1998. Branchevejledning for forurenede garverigrunde.
- /12/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 10 1998. Branchevejledning for forurenede tjære/asfaltgrunde.
- /13/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 11 1998. Branchevejledning for benzin- og olie- forurenede grunde.
- /14/ Udkast til bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Dateret den. 21. december 2000.

- /15/ American Public Health Association, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition Supplement, 1994 and 19th Edition, 1995.
- /16/ Dansk Akkreditering og Eurolab Danmark, Usikkerheds-beregning af kemiske målinger, Kursusmateriale, 2001.
- /17/ GEUS. Anvendelse af feltblind og feltkontrolprøver. Indlæg af Bo Lindhardt på workshoppen ”Kemiske analysemetoder – ny metoder og behov” på ATV Jord og Grundvand’s Vintermøde 2001.
- /18/ Miljøstyrelsen. Analyse af olie i jord ved GC-FID. Interlaboratorieundersøgelse i maj 1998. Juli 1998.
- /19/ DHI - Institut for Vand og Miljø. Præstationsprøvning 1995:3 – Metaller og sporelementer i jord, sediment og slam.
- /20/ Danmarks Miljøundersøgelser (DMU). NEXT I. 1998-2003. Aromates in Drinking Water, final report, regression. Printed: 14 May 2001.
- /21/ Danmarks Miljøundersøgelser (DMU). NEXT 1 1998-2003. Pesticides 1 in Drinking Water, final report, regression. Printed: 23 March 2001.
- /22/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 2 1997. Boringskontrol på vandværker.
- /23/ J. D. Petruccelli, B. Nandram, M. Chen: Applied Statistics for Engineers and Scientists. Prentice Hall. 1999.
- /24/ DS/ISO 2602. 1 udg. 1981. Statistisk fortolkning af prøvningsresultater. Estimation af middelværdi. Konfidensinterval.
- /25/ DS/ISO 2854. 1 udg. 1980. Statistisk fortolkning af data. Estimationsmetoder og test for middelværdier og varianser.
- /26/ DS/EN ISO/IEC 17025, 1. udg. 2000. Generelle krav til prøvnings- og kalibreringslaboratoriernes kompetence.

B I L A G

B I L A G 1

Vejledende kravværdier for jord

Bilag 1: Kravværdier og vejledende kravværdier for jord

I de efterfølgende tabeller er angivet kravværdier og vejledende kravværdier for jordkvalitetskriterier, analysedetekteringsgrænser, præcision og metodevalg.

Værdierne i tabellerne er fremkommet ud fra følgende referencer:

- /3/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 13 1998 om prøvetagning og analyse af jord.
- /7/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 6+7 1998 om oprydning på forurenede lokaliteter – hovedbind og appendix.
- /9/ Miljøstyrelsen. Bekendtgørelse nr. 655 af 27. juni 2000 om genanvendelse af restprodukter og jord til bygge- og anlægsarbejder.
- /10/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 8 1998. Branchevejledning for forurenede træimprægneringsgrunde.
- /11/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 9 1998. Branchevejledning for forurenede garverigrunde.
- /12/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 10 1998. Branchevejledning for forurenede tjære/asfaltgrunde.
- /13/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 11 1998. Branchevejledning for benzin- og olie- forurenede grunde.

Bemærkninger til tabellerne:

- Tabellerne er ikke beregnet som opslagsværk for jordkvalitetskriterier, og kriterierne er kun anført i relation til analysekvaliteten. Brugere af håndbogen skal være opmærksomme på, at kriterierne kan blive ændret efter håndbogens udgivelse. Derudover kan jordkvalitetskriteriet ikke stå alene, idet der også skal tages hensyn til, om kriterierne for vand og luft er overholdt, og om der er opstillet kvalitetskriterium for afdampning. Jordkvalitetskriterierne og deres anvendelse er nærmere beskrevet i ”Vejledning om oprydning på forurenede lokaliteter” /7/.
- Detektionsgrænsen er beregnet ud fra kravet om, at den højst må være på 1/10 af jordkvalitetskriteriet for referencerne /3/ og /7/, ligesom vejledende krav til analysedetekteringsgrænser fra branchevejledninger /8,9,10,11/ er anført.
- Med hensyn til analysemetoderne findes der en detaljeret beskrivelse af de nævnte analysemetoder i ”Vejledning om prøvetagning og analyse af jord” /3/.
- Generelt skal man være opmærksom på, at de vejledende kravværdier kan blive ændret efter håndbogens udgivelse.

Kravværdier og vejledende kravværdier for jord

Stof	Jordkvalitets-kriterium /3,7/ = jord til meget følsom areal-anvendelse =kategori 1 i /9/ hvor 9 er repræ-senteret mg/kg TS	Krav til analyse detektions-grænse mg/kg TS	Krav til præcision, CV (%) /3,7/	Metodeforslag. Metoderne gælder til alle stoffer i det enkelte felt	
Tungmetaller					
Arsen	20 ^{/3,7,9/}	<2 ^{/3,7/} 0,1-2 ^{/10,11/}	10-20	Screenings- teknik	DS 259 opluk-ning ^{/3/} + analyse ved ICP ^{/3,7/}
Bly	40 ^{/3,7,9/}	<4 ^{/3,7,13/} 0,1-2 ^{/11/}	10-20		
Cadmium	0,5 ^{/3,7,9/}	<0,05 ^{/3,7/}	10-20	Specifik teknik	DS 259 opluk-ning ^{/3/} + analyse ved AAS ^{/3,7,10,11,13/} eller ICP ^{/3,10,11,13/}
Chrom, total	500 ^{/3,7,9/}	<50 ^{/3,7/} 0,1-2 ^{/10,11/}	10-20		
Chrom (VI)	20 ^{/3,7,9/}	<2 ^{/3,7/}			
Kobber	500 ^{/3,7,9/}	<50 ^{/3,7/} 0,1-2 ^{/10/}	10-20		
Kviksølv	1 ^{/3,7,9/}	<0,1 ^{/3,7/}	10-20		
Molybdæn	5 ^{/3,7/}	<0,5 ^{/3,7/}	10-20		
Nikkel	30 ^{/3,7,9/}	<3 ^{/3,7/}	10-20		
Zink	500 ^{/3,7,9/}	<50 ^{/3,7/}	10-20		
Olieprodukter og styren					
Benzen	1,5 ^{/3,7/}	<0,15 ^{/3,7,13/} 0,05-0,2 ^{/12/} ca. 0,1 ^{/11/}	10-20	Screenings- teknik	GC/FID-pentan ekstrakt ^{/3,7,13/}
Benzin (C ₅ -C ₁₀)	25 ^{/3,7/}	<2,5 ^{/3,7,13/} 2-50 ^{/11/}	10-20	Specifik teknik for BTEX, sty- ren og naphtalen	GC/MS/SIM- pentan eks- trakt ^{/3,7,11,12,13/}
BTEX, total	10 ^{/3,7/}	<1 ^{/3,7/}	10-20		
1,2-dibrom-ethan	0,02 ^{/3,7/}	<0,002 ^{/3,7,13/}	10-20	Specifik teknik for 1,2-dibrom- ethan, 1,2-dichlor- ethan og MTBE	GC/FID eller GC/MS ^{/13/}
1,2-dichlor-ethan	1,4 ^{/3,7/}	<0,14 ^{/3,7,13/}	10-20		
Ethylbenzen		ca. 0,1 ^{/11/}			
Gasolie, total kulbrinter (C ₅ -C ₃₅)	100 ^{/3,7/}	<10 ^{/3,7/}	10-20		
Fyringsolie		<10 ^{/13/} 2-50 ^{/11/}			

Kravværdier og vejledende kravværdier for jord

Stof	Jordkvalitets-kriterium /3,7/ = jord til meget følsom areal-anvendelse =kategori 1 i /9/ hvor 9 er repræ-senteret mg/kg TS	Krav til analyse detektions-grænse mg/kg TS	Krav til præcision, CV (%) /3,7/	Metodeforslag. Metoderne gælder til alle stoffer i det enkelte felt
Olieprodukter og styren				
Mineralolie		1-25 ^{/12/} 2-50 ^{/10/}		Screenings- teknik GC/FID- pentan eks- trakt ^{/3,7,13/}
MTBE	500 ^{/3,7/}	<50 ^{/3,7,13/}	10-20	
Naphthalen	1 ^{/3/}	<0,1 ^{/3/} 0,05-0,2 ^{/12/}	10-20	Specifik teknik for BTEX, sty- ren og naphthalen GC/MS/SIM- pentan eks- trakt ^{/3,7,11,12,13/}
Petroleum (C ₉ -C ₁₆)	25 ^{/3,7/}	<2,5 ^{/3,7,13/} 1-25 ^{/12/} 2-50 ^{/10,11/}	10-20	Specifik teknik for 1,2-dibrom- ethan, 1,2-dichlor- ethan og MTBE GC/FID eller GC/MS ^{/13/}
Styren	40 ^{/3,7/}	<4 ^{/3,7/}	10-20	
Terpentin, mineralsk (C ₇ -C ₁₂)	25 ^{/3,7/}	<2,5 ^{/3,7/} 1-25 ^{/12/} 2-50 ^{/10/}	10-20	
Toluen		0,05-0,2 ^{/12/} ca. 0,1 ^{/11/}		
Xylener		ca. 0,1 ^{/11/}		
Phenoler				
Chlorphenoler, total	3 ^{/3,7/}	<0,3 ^{/3,7/}	10-20	Screenings- teknik -
Pentachlor- phenol	0,15 ^{/3,7/}	<0,015 ^{/3,7/} ca. 0,1 ^{/10/}		Specifik teknik GS/MS-dich- lormethan ekstrakt ^{/3,7,12/}
Nitrophenoler: Mono-	125 ^{/3,7/}	<12,5 ^{/3,7/}	10-20	
Di-	10 ^{/3,7/}	<1 ^{/3,7/}		
Tri-	30 ^{/3,7/}	<3 ^{/3,7/}		
Phenoler, total	70 ^{/3,7/}	<7 ^{/3,7/} 2-50 ^{/10/}	10-20	
Phenol		0,1 ^{/12/}		
Cresoler		0,1 ^{/12/}		
Xylenoler		0,1 ^{/12/}		

Kravværdier og vejledende kravværdier for jord

Stof	Jordkvalitets-kriterium /3,7/ = jord til meget følsom areal-anvendelse =kategori 1 i /9/ hvor 9 er repræ-senteret mg/kg TS	Krav til analyse detektions-grænse mg/kg TS	Krav til præcision, CV (%) /3,7/	Metodeforslag. Metoderne gælder til alle stoffer i det enkelte felt
Halogenerede alifatiske kulbrinter				
Chloroform	50 ^{/3,7/}	<5 ^{/3,7/}	10-20	Screenings- teknik GC/FID-pentan ekstrakt ^{/3,7/}
1,1-dichlor-ethen	5 ^{/3,7/}	<0,5 ^{/3,7/}	10-20	
1,2-dichlor-ethen	85 ^{/3,7/}	<8,5 ^{/3,7/}	10-20	Specifik teknik GC/ECD-pentan ekstrakt ^{/3,7/} eller GC/MS-xylen ekstrakt ^{/3,7/} eller GC/MS/SIM-pentan/xylen ekstrakt ^{/3/}
Dichlormethan	8 ^{/3,7/}	<0,8 ^{/3,7/}	10-20	
Tetrachlor-ethylen	5 ^{/3,7/}	<0,5 ^{/3,7/}	10-20	
Tetrachlor-methan	5 ^{/3,7/}	<0,5 ^{/3,7/}	10-20	
1,1,1-trichlor-ethan	200 ^{/3,7/}	<20 ^{/3,7/}	10-20	
Trichlorethylen	5 ^{/3,7/}	<0,5 ^{/3,7/}	10-20	
Vinylchlorid	0,4 ^{/3,7/}	<0,04 ^{/3,7/}	10-20	
Phthalater og DDT				
DDT	1 ^{/3,7/}	<0,1 ^{/3,7/}	10-20	Screenings- teknik GC/FID-pentan ekstrakt ^{/3,7/}
Phthalater, total ¹	250 ^{/3,7/}	<25 ^{/3,7/}	10-20	
DEHP	25 ^{/3,7/}	<2,5 ^{/3,7/}		Specifik teknik GS/MS/SIM-dichlormethan ekstrakt ^{/3,7/}

- 1) Sum af DEHP (di(2-ethylhexyl)phthalat), BBP (butyl benzylphthalat), DAP (diallylphthalat), DBP (di-n-butylphthalat), DIBP (di-iso-butylphthalat), DEP (diethylphthalat), DIDP (di-iso-decylphthalat), DMP (dimethylphthalat), DNP (di-n-nonylphthalat), DINP (di-iso-nonylphthalat), DOP (di-n-octylphthalat), DIOP (di-iso-octylphthalat)^{/3/}

Kravværdier og vejledende kravværdier for jord

Stof	Jordkvalitets- kriterium /3,7/ = jord til meget følsom areal- anvendelse =kategori 1 i /9/ hvor 9 er repræ- senteret mg/kg TS	Krav til analyse detektions- grænse mg/kg TS	Krav til præ- cision, CV (%) /3,7/	Metodeforslag. Metoderne gælder til alle stoffer i det enkelte felt	
PAH-forbin- delse					
PAH, total ¹	1,5 ^{/3,7/}	<0,15 ^{/3,7,13/} 2-50 ^{/12/}	10-20	Screenings- teknik	GC/FID-pentan ekstrakt ^{/3,7/}
Benz(a)pyren	0,1 ^{/3,7/}	<0,01 ^{/3,7,13/} ca. 0,1 ^{/10,12/}		Specifik teknik	GC/MS/SIM- toluen ^{/3,7,10,12,13/}
Dibenz(a,h)- antracen	0,1 ^{/3,7/}	<0,01 ^{/3,7/}			
Anthracen		ca. 0,1 ^{/12/}			
Crysen		ca. 0,1 ^{/12/}			
Fluoranthen		ca. 0,1 ^{/12/}			
Methylnaph- thalen		ca. 0,1 ^{/12/}			
Phenanthren		ca. 0,1 ^{/12/}			
Pyren		ca. 0,1 ^{/12/}			
Vandbland- bare opløs- ningsmidler					
Acetone	8000 ^{/3,7/}	<800 ^{/3,7/}	10-20	Screenings- teknik	GC/FID-vandig ekstrakt ^{/3,7/}
				Specifik teknik	GC/MS/SIM- vandig ekstrakt ^{/3,7/}
Butylacetat	3000 ^{/3/}	<300 ^{/3/}	10-20		
Diethylether	25000 ^{/3/}	<2500 ^{/3/}	10-20		
Isopropanol	4500 ^{/3/}	<450 ^{/3/}	10-20		
MTBE	500 ^{/3/}	<50 ^{/3/}	10-20		
MIBK	250 ^{/3/}	<25 ^{/3/}	10-20		

- 1) PAH, total bestemmes som summen af enkeltkomponenterne: Fluoranthen, benz(b+j+k)fluoranthen, benz(a)pyren, dibenz(a,h)anthracen og indeno(1,2,3-cd)pyren^{/3,7/}.

Kravværdier og vejledende kravværdier for jord

Stof	Jordkvalitets- kriterium /3,7/ = jord til meget følsom areal- anvendelse =kategori 1 i /9/ hvor 9 er repræ- senteret mg/kg TS	Krav til analyse detektions- grænse mg/kg TS	Krav til præ- cision, CV (%) /3,7/	Metodeforslag. Metoderne gælder til alle stoffer i det enkelte felt
Andet				
Cyanid, total	500 ^{/3,7/}	<50 ^{/3,7/}	10-20	Specifik teknik ISO/DIS 11 262 ^{/3/} -letflyg- tig+total (<i>meto- den skal følges, så referencen er ikke forslag til metode</i>) SM-4500-CN ^{/7/} - syreflygtig
Cyanid, syreflygtigt/ letflygtigt	10 ^{/3,7/}	<1 ^{/3,7/}		
Detergenter, anioniske	1500 ^{/3,7/}	<150 ^{/3,7/}	10-20	Screenings- teknik DS 237 – van- dig ekstrakt ^{/3,7/} - Specifik teknik
Fluorider, uorganiske	20 ^{/7/}	<2 ^{/7/}	10-20	

B I L A G 2

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Bilag 2: Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

I de efterfølgende tabeller er angivet vejledende kravværdier for grundvandskvalitetskriterier og detektionsgrænser i forbindelse med jordforurening, samt analysekvalitetskrav, detektionsgrænsekrav og metodevalg i forbindelse med grundvandsovervågningen og boringskontrol på vandværker. Desuden er der givet vejledende kravværdier for drikkevand ud fra en udkast til bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med forsyningsanlæg.

Værdierne i tabellerne er fremkommet ud fra følgende referencer:

- /1/ Miljøstyrelsen. Bekendtgørelse nr. 637 af 30. juni 1997 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.
- /4/ GEUS. Oktober 1999. Teknisk anvisning for grundvandsovervågningen.
- /6/ Miljøstyrelsen. Nationalt program for overvågning af vandmiljøet 1998-2003 "NOVA 2003".
- /7/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 6+7 1998 om oprydning på forurenede lokaliteter – hovedbind og appendix.
- /10/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 8 1998. Branchevejledning for forurenede træimprægneringsgrunde.
- /11/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 9 1998. Branchevejledning for forurenede garverigrunde.
- /12/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 10 1998. Branchevejledning for forurenede tjære/asfaltgrunde.
- /13/ Miljøstyrelsen. Vejledning nr. 11 1998. Branchevejledning for benzin- og olie- forurenede grunde.
- /14/ Udkast til bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg.

Bemærkninger til tabellerne:

- Tabellerne er ikke beregnet som opslagsværk for grundvandskvalitetskriterier, og kriterierne er kun anført i relation til analysekvaliteten. Brugere af håndbogen skal være opmærksomme på, at kriterierne kan blive ændret efter håndbogens udgivelse. Derudover kan grundvandskvalitetskriteriet ikke stå alene, idet der også skal tages hensyn til, om kriterierne for jord og luft er overholdt, og om der er opstillet kvalitetskriterium for afdampning. Grundvandskvalitetskriterierne og deres anvendelse er nærmere beskrevet i "Vejledning om oprydning på forurenede lokaliteter" /7/.
- Detektionsgrænsen for grundvandskvalitetskrav ved jordforurening er beregnet ud fra kravet om, at den højst må være på 1/10 af

grundvandskvalitetskriteriet, ligesom vejledende krav til analyse-
detektionsgrænser fra branchevejledningerne /8,9,10,11/ er anført.

- Generelt skal man være opmærksom på, at de vejledende kravværdier og kravværdier kan blive ændret efter håndbogens udgivelse.

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Hovedbestand- dele	Grundvandsovervågning			Kvalitetskrav til drikkevand ^{/14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{/1/}				Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode	
	Stof	Detekti- onsgrænse /6/	Analyse kvalitetskrav /1/		Analyse kvalitetskrav /1/		Værdi ved af- gang fra vand- værk	Værdi ved ind- gang til ejendom	Detektions- grænsekrav		Kvalitets- kriterium
			S _T max	kvalitets- klasse	S _T max	kvalitets- klasse					
Ammonium mg/L NH ₄	0,01	0,003	2	0,003	2	0,05 ¹		>0,065 ^{/11/}		DS 224:1975 ^{/4,11/} ISO 7150 ^{/4/} ISO 11732:1997 E (FIA) ^{/4/}	
Aggressiv kuldioxid mg/L CO ₂	2	2	2	2	2	<2				DS 236:1977 ^{/1,4,6/}	
Bikarbonat mg/L HCO ₃	1	2	1	2	1	bør være >100	bør være >100			DS 253:1977 ^{/1,4/} ISO 9963-1 og 2 (1994 E) ^{/4/}	
Calcium mg/L Ca	1	1	1	1	1	bør være <200	bør være <200			DS 238:1985 ^{/4/} (ISO 6058) ^{/4/}	
Fluorid mg/L F	0,05	0,03	2	0,03	2	1,5				DS 218:1975 ^{/4,10/} ISO 10304-1 ^{/4/}	
Ilt mg/L O ₂	0,1	0,03	2	0,03	2		5			DS 2205:1990 ^{/1/} DS 2206:1990 ^{/4/} ISO 5814:1990(E) ^{/4/}	
Inddampningsrest mg/L	10	10	2	10	2	1500				DS 204:1980 ^{/1,4/}	
Iltforbrug med kali- umpermanganat mg/L O ₂		1	3	1	3					DS 275:1984 ^{/1,4/}	
Jern mg/L Fe	0,01	0,003	2	0,003	2	0,1	0,2			DS 219:1975 ^{/4/}	
Klorid mg/L Cl	1	1,5	1	1,5	1	250		> 5 ^{/11/}		DS 239:1984 ^{/4,11/} DS 249 ^{/11/} ISO 10304-1 ^{/4/}	

1) Kvalitetskrav til drikkevand: For at undgå nitrit i ledningsnet bør indholdet i iltet vand og filtreret vand være < 0,05 mg/L. Højere ammoniumindhold op til 0,5 mg/L kan accepteres, når drikkevandet ikke filtreres på vandværket, og ammoniumindholdet i øvrigt ikke omdannes til nitrit i ledningsnettet.

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Hovedbestanddele	Grundvandsovervågning			Kvalitetskrav til drikkevand ^{/14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{/1/}			Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode	
	Stof	Detektionsgrænse /6/	Analysekvalitetskrav /1/		Analysekvalitetskrav /1/	Værdi ved afgang fra vandværk	Værdi ved indgang til ejendom	Detektionsgrænsekrav		Kvalitetskriterium
			S _T max	kvalitetsklasse						
Kalium mg/L K	0,2	0,06	1	0,06	1	10			DS 258:1985 ^{/4/}	
Ledningsevne mS/m	5	1,5	1	1,5	1	>30			DS 288:1974 ^{/4/} DS/EN 27888:1994 ^{/4/}	
Magnesium mg/L Mg	1	0,3	1	0,3	2	50			DS 238:1985 ^{/4/}	
Mangan mg/L Mn	0,005	0,0015	2	0,0015	2	0,02	0,05		DS 220:1975 ^{/4/} DS 264:1982 ^{/4/}	
Metan mg/L CH ₄	0,01					<0,01				
Natrium mg/L Na	1	0,3	1	0,3	1	175			DS 258:1985 ^{/4/}	
Nitrat mg/L NO ₃	0,5	0,3	1	0,3	1	50			DS 223:1975 ^{/4/} ISO 10304-1 ^{/4/} DS/EN/ISO 13395 (FIA) ^{/4/}	
Nitrit mg/L NO ₂	0,005	0,003	2	0,003	2	<0,01	0,1		DS 222:1975 ^{/4/} DS/EN 26777:1993 ^{/4/} ISO 10304-1 ^{/4/} DS/EN/ISO 13395:1996 E (FIA) ^{/4/}	
NVOC mg/L C	0,1	0,15	2	0,15	2	4			SM 5310 C ^{/1/} DS/EN 1484 ^{/1,4,6/}	
Ortho-fosfat-fosfor mg/L P	0,005	0,003	2	0,003	2				DS 291 ^{/4,6/} , ISO 10304-1 ^{/4,6/} EN 1189:1996 ^{/4/}	
pH	0,01					7,5-8,5			DS 287:1978 ^{/4/}	
Silicium mg/L Si	1									

Grundvandsovervågning: SM = Standard Methods /15/.

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Hovedbestand- dele	Grundvandsovervågning		Kvalitetskrav til drikkevand ^{/14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{/1/}				Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode	
	Stof	Detekti- onsgrænse /6/	Analysekvalitetskrav /1/		Analysekvalitetskrav /1/		Værdi ved af- gang fra vand- værk	Værdi ved ind- gang til ejendom		Detektions- grænsekrav
S _T max			kvalitets- klasse	S _T max	kvalitets- klasse					
Strontium ¹ mg/L Sr	0,1									
Sulfat mg/L SO ₄	0,5	1,5	1	1,5	1	250		> 1 ^{/11/}		DS 286 ^{/11/} SM 426C ^{/4,11/} ISO 10304-1 ^{/4/}
Svovlbrinte mg/L HS	0,02	0,015	2	0,015	2	< 0,05		> 1 ^{/11/}		DS 278:1976 ^{/1,4,6,11/} eller se nedenfor ^{/4,6/}
Temperatur °C	0,1						bør være ≤12			
Total kvælstof mg/L N	0,1									DS 221 ^{/4/} ISO 10304-1 ^{/4/} DS/EN/ISO 13395 (FIA) ^{/4/}
Total fosfor mg/L P	0,01	0,003	2	0,003	2	0,15				DS 292 :1985 ^{/1,4,6/} EN 1189:1996 ^{/4/}

1) Grundvandsovervågning: Ved indhold på 1 mg/l eller mere behandles strontium som hovedkomponent

Grundvandsovervågning: Metode svovlbrinte: Reference: Thorling, L. m. fl., Århus Amt, Natur og Miljø, 1993: Statusrapport 1992; Vandmiljø – overvågning af grundvandet.

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Tungmetaller og uorganiske sporstoffer	Grundvandsovervågning		Kvalitetskrav til drikkevand ^{/14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{/1/}			Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode		
	Stof	Detektionsgrænse /6/ $\mu\text{g/L}$	Analysekvalitetskrav /1/		Værdi ved afgang fra vandværk $\mu\text{g/L}$	Værdi ved indgang til ejendom $\mu\text{g/L}$	Detektionsgrænsekrav $\mu\text{g/L}$	Kvalitetskriterium $\mu\text{g/L}$ /7/	OBS: Ved grundvands- overvågning skal laboratorier anvende den/de metode(r), som de er godkendt til	
			$s_{T \max}$ $\mu\text{g/L}$	kvalitetsklasse						$s_{T \max}$ $\mu\text{g/L}$
Aluminium	0,07	0,03	2	0,03	2	100	200			AAS med grafitovn eller ICP-MS ^{/4/}
Antimon	0,2					2	5			
Arsen	0,03	0,015	2	0,015	2	5	10	0,8 ^{/7/} 1 ^{/10,11/}	8	AAS med grafitovn ^{/4,11/} eller hydridteknik ^{/4,10,11/} (ISO 11969:1997)
Barium	1	0,3	2	0,3	2	700	700			AAS med grafitovn eller ICP-MS ^{/4/}
Bly	0,025	0,015	2	0,015	2	5	10	0,1 ^{/7,13/}	1	AAS med grafitovn eller ICP-MS (evt. destruktion af prøven) ^{/4,13/}
Bor	10	3	2			1000 ¹⁾	1000 ¹⁾	30 ^{/7/}	300	DIN 38 405, Teil 17 ^{/4/} AAS med grafitovn eller ICP-MS ^{/4/}
Bromid	10	3	2	3	2					ISO 10304-1 ^{/4/}
Cadmium	0,004	0,0015	2	0,0015	2	2	5	0,05 ^{/7/}	0,5	AAS med grafitovn eller ICP-MS ^{/4/}
Chrom	0,04	0,01	2	0,01	2	20	50	2,5 ^{/7/} 2 ^{/10/} 1 ^{/11/}	25	AAS med grafitovn ^{/4,10,11/} eller ICP-MS ^{/4/} (EN 1233:1996) ^{/4/}
Chrom (VI)								0,1 ^{/7/}	1	

1) Det bør tilstræbes at levere vand med så lavt et indhold af bor som muligt og bedst under 300 $\mu\text{g/L}$

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Tungmetaller og uorganiske sporstoffer	Grundvandsovervågning		Kvalitetskrav til drikkevand ^{/14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{/1/}				Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode	
	Stof	Detektionsgrænse /6/ µg/L	Analyse kvalitetskrav /1/		Værdi ved afgang fra vandværk µg/L	Værdi ved indgang til ejendom µg/L	Detektionsgrænsekrav µg/L	Kvalitetskriterium µg/L /7/		
			S _{T max} µg/L	kvalitetsklasse						S _{T max} µg/L
Cyanid	1	0,6	2		50	50	5 ^{/7/}	50	ISO 6703/1:1984(E) ^{/4/} SM 14:1975, 413 B og D ^{/1,4/} SM 16:1985, 412 E ^{/1,4/}	
Jodid	2	0,6	2						SM 414 B ^{/4/} (DS/EN ISO 10304-3:1997 (E)) ^{/4/}	
Kobber	0,04	0,015	2	0,015	2	100	2000	10 ^{/7/} 5 ^{/10/}	100	AAS med grafitovn ^{/4,10/} eller ICP-MS ^{/4/}
Kviksølv	0,0005	0,0015	2	0,0015	2	1 ¹⁾	1 ¹⁾			(DS/EN 1483:1997(E)) ^{/4/}
Lithium	0,5	0,15	2							
Molybdæn	0,1	0,05	2	0,05	2			2 ^{/7/}	20	AAS med grafitovn eller ICP-MS ^{/4/}
Nikkel	0,03	0,015	2	0,015	2	10	20	1 ^{/7/}	10	AAS med grafitovn eller ICP-MS ^{/4/}
Selen	0,05	0,03	2	0,03	2	10	10			ISO 9965:1993 (E) ^{/4/}
Strontium	1	0,3	1							AAS med flamme, grafitovn eller ICP-MS ^{/4/}
Sølv	0,1					10	10			
Thallium	0,4									
Tin	0,1					10	1500			
Vanadium	0,5	0,015	2	0,15	2					AAS med grafitovn eller ICP-MS ^{/4/}
Zink	0,5	0,015	2	0,15	2	100	3000	10 ^{/7/}	100	AAS med grafitovn eller ICP-MS ^{/4/}

1) Det bør tilstræbes at levere vand med så lavt et indhold af kviksølv som muligt og bedst under 0,1 µg/L, SM = Standard Methods

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Miljøfremmede stoffer	Grundvandsovervågning		Kvalitetskrav til drikkevand ^{14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{1/}				Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode
	Detektionsgrænse /6/ µg/L	Analysevalitetskrav /1/ S _{T max} µg/L	Analysevalitetskrav /1/ S _{T max} µg/L		Værdi ved afgang fra vandværk µg/L	Værdi ved indgang til ejendom µg/L	Detektionsgrænsekrav µg/L	Kvalitetskriterium µg/L /7/	
Olieprodukter og styren									
-aromater (C ₉ +C ₁₀)					1	1			Ekstraheres med n-pentan, analyse GC-FID ^{4,10,11,12,13/} eller on-line koncentration ved GC-MS ^{4,13/}
-benzen	0,04				1	1	0,1 ^{7,13/} 0,2-1 ^{10,11,12/}	1	
-1,2 dibrommethan					0,01 ¹⁾	0,01 ¹⁾			
-ethylbenzen							0,2-1 ^{10,11,12/}		
-MTBE, methyl-tertiær-butyl-ether	1						3 ^{7,13/}	30	
-mineralolie, total							0,9 ^{7,(13)/}	9	
-naphtalen	0,02				2	2	0,1 ^{7/} 0,2-1 ^{10,11,12/}	1	
-styren					0,2	1	0,1 ^{7/}	1	
-total olie					5	10			
-toluen	0,04						0,5 ^{7,13/} 0,2-1 ^{10,11,12/}	5	
-xylener (p,m,o)	0,02						0,5 ^{7,13/} 0,2-1 ^{10,11,12/}	5	

1) Den angivne værdi kan ikke måles med metoder, der er almindeligt anvendt i laboratoriet. Indtil videre accepteres en detektionsgrænse på højst 0,05 µg/L

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Miljøfremmede stoffer	Grundvandsovervågning		Kvalitetskrav til drikkevand ^{14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{1/}				Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode
	Detektionsgrænse /6/ µg/L	Analysevalitetskrav /1/ ST max µg/L	Analysevalitetskrav /1/ ST max µg/L		Værdi ved afgang fra vandværk µg/L	Værdi ved indgang til ejendom µg/L	Detektionsgrænsekrav µg/L	Kvalitetskriterium µg/L /7/	
Phenoler									
-2-methylphenol					0,5	0,5			OBS: Ved grundvands- overvågning skal laborato- rier anvende den/de me- tode(r), som de er godkendt til
-3-methylphenol					0,5	0,5			
-2,3-dimethylphenol					0,5	0,5			
-2,4-dimethylphenol					0,5	0,5			
-2,5-dimethylphenol					0,5	0,5			
-2,6-dimethylphenol					0,5	0,5			
-nitrophenoler							0,05 ^{7/}	0,5	
-nonylphenoler	0,05								
-nonylphenolmono- og diethoxylater	0,05								
-sum af octylphenoler og nonylphenoler					20	20			
-phenol	0,03				0,5	0,5	0,05 ^{7/} 1-2 ^{/10,12/}	0,5	
-cresoler							1-2 ^{/10,12/}		
-xylenoler							1-2 ^{/10,12/}		

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Miljøfremmede stoffer	Grundvandsovervågning		Kvalitetskrav til drikkevand ^{14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{1/}				Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode
	Detektionsgrænse /6/ µg/L	Analysevalitetskrav /1/ ST max µg/L	Analysevalitetskrav /1/ ST max µg/L		Værdi ved afgang fra vandværk µg/L	Værdi ved indgang til ejendom µg/L	Detektionsgrænsekrav µg/L	Kvalitetskriterium µg/L /7/	
Halogenerede alifatiske kulbrinter									
-dichlormethan					1	1	0,1 ^{7/}	1	Ekstraheres med n-pentan, analyse GC-ECD ^{4,11,12/} , head-spaceteknik eller online koncentrering ved GC-MS (ISO 10301:1997 (E)) ^{4/}
-dichlorethylener					1	1	0,1 ^{7/}	1	
-1,2-dichlorethan					1	1			
-sum af flygtige organiske klorforbindelser ¹⁾					3	3			
-1,2-dibromethan	0,02						0,001 ^{7,13/}	0,01	
-tetrachlorethan					1	1			
-tetrachlorethylen	0,02				1	1	0,1 ^{7/} ca. 0,04 ^{11/}	1	
-tetrachlormethan	0,03						0,1 ^{7/} ca. 0,04 ^{11/}	1	
-trichlorethylen	0,02				1	1	0,1 ^{7/} ca. 0,04 ^{11/} 1-2 ^{12/}	1	
-trichlormethan (chloroform)	0,02				1	1	ca. 0,04 ^{11/}	så lav som muligt	
-1,1,1-trichlorethan	0,02				1	1	0,1 ^{7/} ca. 0,04 ^{11/} 1-2 ^{12/}	1	
-trihalometaner sum ²⁾					25	25			
-vinylchlorid	0,05				0,3	0,5	0,02 ^{7/}	0,2	

1) Ved flygtige organiske klorforbindelser forstås di- og trichlormethan, dichlorethylener, 1,2-dichlorethan, trichlorethylen og trichlorethaner, tetrachlorethylen og tetrachlorethaner

2) Ved trihalometaner forstås summen af indholdet af trichlormethan, dichlorbrommethan, chlordibrommethan og tribrommethan

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Miljøfremmede stoffer	Grundvandsovervågning			Kvalitetskrav til drikkevand ^{14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{1/}				Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode
	Detektionsgrænse /6/ µg/L	Analysevalitetskrav /1/ S _{T max} µg/L	kvalitets- klasse	Analysevalitetskrav /1/ S _{T max} µg/L	kvalitets- klasse	Værdi ved afgang fra vandværk µg/L	Værdi ved indgang til ejendom µg/L	Detektionsgrænsekrav µg/L	Kvalitets- kriterium µg/L /7/	
Chlorphenoler										OBS: Ved grundvands- overvågning skal laborato- rier anvende den/de me- tode(r), som de er godkendt til Ekstraktion og derivatisering. Analyse ved GC-ECD eller HPLC ^{4/} GC-ECD eller GC/MS ^{10/}
-2-chlorphenol						0,1	0,1			
-4-chlorphenol						0,1	0,1			
-2,4-dichlorphenol	0,03					0,1	0,1			
-2,6-dichlorphenol	0,03					0,1	0,1			
-2,4,6-trichlorphenol						0,1	0,1			
-pentachlorphenol	0,02					0,01 ¹⁾	0,01 ¹⁾	1-2 ^{10/}	ikke målelig	
-4-chlor-2-methylphenol						0,1	0,1			
-6-chlor-2-methylphenol						0,1	0,1			
-4,6-dichlor-2-methylphenol						0,1	0,1			
Phthalater										
-dibutylphthalat (DBP)	0,5									
-diethyl-hexyl-phthalat (DEHP)						1	1	0,1 ^{7/}	1	
-Sum af phthalater						1	5			
-Sum af phthalater (-DEHP)								1 ^{7/}	10	

1) Den angivne grænseværdi kan ikke måles tilstrækkelig godt med en metode, der er almindelig anvendt i laboratoriet. Indtil videre accepteres en detektionsgrænse på højst 0,01 µg/L

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Miljøfremmede stoffer	Grundvandsovervågning		Kvalitetskrav til drikkevand ^{/14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{/1/}				Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode
	Detektionsgrænse /6/ µg/L	Analysevalitetskrav /1/ S _{T max} µg/L	kvalitetsklasse	S _{T max} µg/L	kvalitetsklasse	Værdi ved afgang fra vandværk µg/L	Værdi ved indgang til ejendom µg/L	Detektionsgrænsekrav µg/L	
PAH forbindelser									
-Anthracen								0,2-1 ^{/12/}	GC/FID eller GC/MS ^{/12/}
-Benz(a)pyren					0,01	0,01	0,2-1 ^{/12/}		
-Crysen							0,2-1 ^{/12/}		
-Fluoranthen					0,1	0,1	0,2-1 ^{/12/}		
-Methylnaphthalen							0,2-1 ^{/12/}		
-Phenanthren							0,2-1 ^{/12/}		
-Pyren							0,2-1 ^{/12/}		
-Sum af benz(b)fluoranthen, benz(k)fluoranthen, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyren					0,1	0,1			
-Sum af fluoranthen, benz(b)fluoranthen, benz(k)fluoranthen, benz(a)pyren, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyren							0,02 ^{/7,13/}	0,2	GC/FID eller GC/MS ^{/13/}

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Miljøfremmede stoffer	Grundvandsovervågning		Kvalitetskrav til drikkevand ^{/14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{/1/}				Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode
	Detektionsgrænse /6/ µg/L	Analysevalitetskrav /1/ s _{T max} µg/L	Analysevalitetskrav /1/ s _{T max} µg/L		Værdi ved afgang fra vandværk µg/L	Værdi ved indgang til ejendom µg/L	Detektionsgrænsekrav µg/L	Kvalitetskriterium µg/L /7/	
NSO forbindelser									
-Benzofuran							0,2-1 ^{/12/}		GC/MS/SIM ved opsplitning i sur og basisk ekstraktion
-Carbazol							0,2-1 ^{/12/}		
-Dibenzofuran							0,2-1 ^{/12/}		
-Dibenzothiophen							0,2-1 ^{/12/}		
-Hydroxiquinolin							0,2-1 ^{/12/}		
-Indol							0,2-1 ^{/12/}		
-Pyridin							0,2-1 ^{/12/}		
-Quinoliner							0,2-1 ^{/12/}		
-Thiophen							0,2-1 ^{/12/}		
Vandblandbare opløsningsmidler									
-Acetone							1 ^{/7/} 500-5000 ^{/11/}	10	GC/FID eller GC/MS ^{/11/}
-Butylacetat							1 ^{/7/} 500-5000 ^{/11/}	10	
-Diethylether							1 ^{/7/}	10	
-Ethylenglycol							500-5000 ^{/11/}		
-Isopropanol							1 ^{/7/}	10	
-Methylisobutylketon							1 ^{/7/}	10	

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Miljøfremmede stoffer	Grundvandsovervågning		Kvalitetskrav til drikkevand ^{/14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{/1/}				Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode
	Detektionsgrænse /6/ µg/L	Analysevalitetskrav /1/ s _{T max} µg/L	Analysevalitetskrav /1/ s _{T max} µg/L		Værdi ved afgang fra vandværk µg/L	Værdi ved indgang til ejendom µg/L	Detektionsgrænsekrav µg/L	Kvalitetskriterium µg/L /7/	
Materiale monomerer									
-Acrylamid					0,1	0,1			
-Acrylonitril					0,05	0,1			
-Epichlorhydrin					0,1	0,1			
-Formaldehyd					10	50			
Anioniske detergenter									
-Sum-parameter (laurylalkohol-sulfat)	3				100	100	10 ^{/7/}	100	DS 237 ^{/4/} DS/EN 903 ^{/4/}
Kationiske detergenter									
-DTDMAC	-								
Chlorbenzen									
-chlorbenzener, mono, di og tri					1	1			

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Pesticider og nedbrydningsprodukter	Grundvandsovervågning			Kvalitetskrav til drikkevand ^{/14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{/1/}				Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode	
	Stof	Detektionsgrænse /6/ µg/L	Analysevalitetskrav /1/		Analysevalitetskrav /1/		Værdi ved afgang fra vandværk µg/L	Værdi ved indgang til ejendom µg/L	Detektionsgrænsekrav µg/L		Kvalitetskriterium µg/L /7/
			$s_{T \max}$ µg/L	kvalitetsklasse	$s_{T \max}$ µg/L	kvalitetsklasse					
Aminomethylphosphorsyre (AMPA)	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1	Ekstraktion og opkoncentrering. Analyse ved GC, GC/ECD eller HPLC ^{/4/}	
Atrazin	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Aldrin						0,03	0,03	0,003 ^{/7/}	0,03		
Bentazon	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Bromoxynil	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Carbofuran	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Chloridazon	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Chlorsulfuron	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Cyanazin	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
2,4-D	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Dalapon	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Dieldrin						0,03	0,03	0,003 ^{/7/}	0,03		
Desethylatrazin	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Desethyldeisopropylatrazin	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Desethylterbutylazin	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Desisopropylatrazin	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Dichlorbenil	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
2,6-dichlorbenzamid (BAM)	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Dichlorprop	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Dimethoat	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Dinoseb	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Diuron	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Pesticider og nedbrydningsprodukter	Grundvandsovervågning			Kvalitetskrav til drikkevand ^{/14/} , hvor analysekvalitetskrav er ved boringskontrol på vandværker ^{/1/}				Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode	
	Stof	Detektionsgrænse /6/ µg/L	Analysevalitetskrav /1/		Analysevalitetskrav /1/		Værdi ved afgang fra vandværk µg/L	Værdi ved indgang til ejendom µg/L	Detektionsgrænsekrav µg/L		Kvalitetskriterium µg/L /7/
			S _T max µg/L	kvalitetsklasse	S _T max µg/L	kvalitetsklasse					
DNOC	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1	Ekstraktion og opkoncentrering. Analyse ved GC, GC/ECD eller HPLC ^{/4/}	
Ethofumesat	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Ethylthiourea (ETU)	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Fenpropimorph	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Glyphosat	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Heptachlor						0,03	0,03	0,003 ^{/7/}	0,03		
Heptachlorepoxyd						0,03	0,03	0,003 ^{/7/}	0,03		
Hexazinon	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Hydroxyatrazin	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
3-hydroxycarbofuran	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Hydroxysimazin	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Ioxynil	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Isoproturon	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Lenacil	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Maleinhydrazid	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
MCPA	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Mechlorprop	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Metamitron	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Metribuzin	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Metsulfuron methyl	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
4-nitrophenol	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Pendimethalin	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		
Pirimicarb	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1		

Kravværdier og vejledende kravværdier for grundvand

Pesticider og nedbrydningsprodukter	Grundvandsovervågning		Kvalitetskrav til drikkevand ^{/14/} , hvor analysekvalitetskraver ved boringskontrol på vandværker ^{/1/}				Grundvandskvalitetskrav ved jordforurening		Metode	
	Stof	Detektionsgrænse /6/ µg/L	Analysevalitetskrav /1/ s _{T max} µg/L	kvalitetsklasse	Analysevalitetskrav /1/ s _{T max} µg/L	kvalitetsklasse	Værdi ved afgang fra vandværk µg/L	Værdi ved indgang til ejendom µg/L		Detektionsgrænsekrav µg/L
Propiconazol	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1	Ekstraktion og opkoncentrering. Analyse ved GC, GC/ECD eller HPLC ^{/4/}
Simazin	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1	
Terbuthylazin	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1	
Thiram	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1	
Trichloreddikesyre (TCA)	0,01					0,1	0,1	0,01 ^{/7/}	0,1	
Sum af alle pesticider						0,5	0,5	0,05 ^{/7/}	0,5	

B I L A G 3

Eksempel på en analyserekvision

Kommunikation			
Analyselaboratoriet		Rekvirent	
Navn:		Fakturaen stiles til:	
Adresse:		Rapporten sendes til:	
		Kopi til:	
Kontaktperson:		Kontaktperson:	
e-mail:		e-mail:	
Tlf. nr.:		Tlf. nr.:	
Fax nr.:		Fax nr.:	
Specifikke oplysninger vedr. prøvetagning og -indlevering			
Prøvetager:	<input type="checkbox"/> Laboratoriet <input type="checkbox"/> Rekvirent <input type="checkbox"/> Andre	Lokalitetsnavn: Evt. henvisning til skitse m.v.	
Formål med prøvetagning/ kilde til forureningsmistanke:			
Detaljer vedr. prøvetagning:			
Prøvetager:			
Dato/tid:			
Andre bemærkninger:			
Prøveindlevering:	<input type="checkbox"/> Afhentes	<input type="checkbox"/> Post/vognmand	<input type="checkbox"/> Afleveres
			Dato/tid:
Afhentnings-adresse:			
Aftalt analysetid:	<input type="checkbox"/> (10 dage)	<input type="checkbox"/> (5 dage)	<input type="checkbox"/> (24 timer)
			Andet:.....
Prøven opbevares:	<input type="checkbox"/> i 3 mdr.uger	Andet:.....

Prøveidentitet:					
Lokalitet og anden ID (DGU nr., kortlægningsnr. m.v.)					
Prøvenr. på emballage*	Prøvetype (jord, vand m.v.)	Prøvebeskrivelse (ren, forurennet, udfældning, evt. forbehandling fil- trering, m.v.)	Analyseparametre se detaljer nedenunder		
Analyseparametre:					
Analyseparametre**	Detektions- grænse**	Metode**	Akk. ja/nej**	Emballage (antal, type, str.) prøvemængder, kon- servering	Andet, f.eks. aftalt pris eller analyse- kvalitet

* oplysninger som skal anføres i rapporten

** kan erstattes af en kopi af aftale/brev indeholdende flere detaljer

B I L A G 4

Analyserekvisition til eksempel 6.4.1

Kommunikation			
Analyselaboratoriet		Rekvirent	
Navn:	Analyse-lab	Fakturaen stiles til:	Vestsjælland Amt, Teknisk forvaltning, Rådhusvej 66, 5900 Søro
Adresse:	Mosevej 24 3800 Århus	Rapporten sendes til:	Vestsjælland Amt, Miljøkontoret Rådhusvej 66, 5900 Søro
		Kopi til:	VVV Kommune, Hovedvejen 106, 5500 Hedehuserne
Kontaktperson:	E. Nielsen	Kontaktperson:	Ann Larsen
e-mail:	ena@analyse-lab.dk	e-mail:	1la@vestamt.dk
Tlf. nr.:	88 46 08 88	Tlf. nr.:	55 66 00 99
Fax nr.:	88 46 22 88	Fax nr.:	55 66 01 99
Specifikke oplysninger vedr. prøvetagning og -indlevering			
Prøvetager:	<input type="checkbox"/> Laboratoriet <input checked="" type="checkbox"/> Rekvirent <input type="checkbox"/> Andre	Lokalitetsnavn: Evt. henvisning til skitse m.v.	Lokalitet 3450, Hedehuserne
Formål med prøvetagning/ kilde til forureningsmistanke:	Undersøgelse af diffus forurening		
Detaljer vedr. prøvetagning: Prøvetager: Dato/tid: Andre bemærkninger:	<i>Vandprøve med dykpumpe.</i> <i>Jordprøve som blandeprøve af 10 stikprøver, 0-10 cm i kvadratnet - Se prøvetagningsskemaet</i> <i>F. Nielsen</i> <i>26/05 11:35- 13:30</i>		
Prøveindlevering:	<input checked="" type="checkbox"/> Afhentes <input type="checkbox"/> Post/vognmand <input type="checkbox"/> Afleveres	Dato/tid:	
Afhentnings-adresse:	Miljøkontoret, Vestsjælland Amt		
Aftalt analysetid:	<input type="checkbox"/> (10 dage) <input checked="" type="checkbox"/> (5 dage) <input type="checkbox"/> (24 timer)	Andet:.....	
Prøven opbevares:	<input checked="" type="checkbox"/> i 3 mdr.uger	Andet.....	

Prøveidentitet:					
Lokalitet og anden ID (DGU nr., kortlægningsnr. m.v.)	Lokalitet 3450, Hedehuserne Kortlægningsnr. 52.1334				
Prøvenr. på emballage*	Prøvetype (jord, vand m.v.)	Prøvebeskrivelse (ren, forurennet, udfældning, evt. forbehandling fil- trering, m.v.)	Analyseparametre se detaljer nedenunder		
<i>L-3450-J-1-0,5 Hedehuserne</i>	<i>Jord</i>	<i>Misfarvet</i>	<i>Bly PAH Tørstof</i>		
<i>L-3450-V-1-1 Hedehuserne</i>	<i>Vand</i>	<i>Uklart med udfældninger, lugt (for- urennet)</i>	<i>BTEX+ napht.</i>		
<i>L-3450-V-1-2 Hedehuserne</i>	<i>Vand</i>	<i>Svag lugt</i>	<i>BTEX+ napht. Normalkontrol</i>		
<i>L-3450-V-2-1 Hedehuserne</i>	<i>Vand</i>	<i>Ren?</i>	<i>BTEX+ napht. Normalkontrol</i>		
Analyseparametre:					
Analyseparametre**	Detektions- grænse**	Metode**	Akk. ja/nej**	Emballage (antal, type, str.) prøvemængder, kon- servering	Andet, f.eks. aftalt pris eller analyse- kvalitet
Vand: BTEX+ napht.: Benzen, Toluen, Ethylbenzen, Xylener, Naphthalen	µg/L 0,04 0,04 0,02 0,02 0,02	GC-FID	ja	1L redcap glasbeholder	brev af 12/4-01 Præcision og rigtighed op- gives
Vand: Normalkontrol (eksk. kimal, coli og klor)	-	D.S.	ja	250 mL plast 1000 mL plast.	”
Jord: Tørstof	mg/kg 20	DS 204	ja	rilsanposen	”
Jord: Bly	mg/kg TS 0,1	AAS	Ja	rilsanposen	”
Jord: PAH: Fluoranthen Benzo[b+j+k]fluoranthen benzo[a]pyren dibenz[a,h]anthracen indeno[1,2,3-cd] pyren	mg/kg TS 0,005 0,005 0,005 0,005 0,005	GC-MS	ja	100 mL redcap	” sum af PAH opgives

* oplysninger som skal anføres i rapporten

** kan erstattes af en kopi af aftale/brev indeholdende flere detaljer

B I L A G 5

***Udskrift fra ekstern kontrol til eksempel
5.3.2.1***

Laboratoriet fra eksempel 5.3.2.1 har deltaget i præstationsprøvningen VKI-DRINK-5, som omfattede metaller i drikkevand. Da der ikke har været afholdt præstationsprøvnings i grundvand, har laboratoriet valgt at vedlægge data fra denne præstationsprøvning, selvom den omfattede drikkevand, hvor de typiske, noget lavere koncentrationsniveauer for præstationsprøvning for grundvand kan give andre resultater.

Normalt deltager laboratorierne med flere parametre, men for overskuelighedens skyld er der kun medtaget resultater for chrom.

Ved vurdering af laboratoriets resultater i præstationsprøvningen skal man primært se på det nederste skema, hvor man skal vurdere resultaterne i kolonne 4 (Reported - Result) og kolonne 11 (Accuracy (engelsk ord for nøjagtighed) -% dev. from assigned value (engelsk for afvigelse fra nominal værdi))

Man bør i forbindelse med vurderingen notere sig, om prøverne har været homogene og stabile, se teksten i felterne i midterste skema.

Proficiency test	
Name:	VKI-DRINK-5 (2000-5), 1st round
Topic:	Trace elements in drinking water
Sample types:	Drinking water
Parameters:	Al, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Zn
Host:	DHI/DANAK

Samples shipped:	26 May 2000
Proficiency test date:	31 May - 28 June 2000
Deadline:	30 June 2000
Report:	21 July 2000
Total report:	July 2001

Homogeneity	Stability	Estimation of assigned value
The samples are homogenous based on homogeneity tests conducted for aluminium and copper.	The samples are preserved with nitric acid, 3 mL/L. The samples are notoriously stable with the used preservation technique.	The assigned values are calculated on the basis of the median values of the participants and of the differences in the amounts of trace elements added to the samples (theoretically calculated split value).

Results for laboratory: XX

Parameter	Samplename	Reported			Accuracy					Precision					
		Unit	Result	Method	Deviation from assigned value, semigraphic			Assigned value	Grubbs outlier	% dev. from assigned value	Evaluation	Lab. std.dev s(i)	Cochran outlier	Evaluation	
					<1 s _R	1-2 s _R	>2 s _R								
Cr	A	µg/L	1.01	411	-			1.08		6		0.028			
	B		1.17		-			1.28		9					

B I L A G 6

***Statistisk baggrund for vurdering
af analyseresultater***

1 **STATISTISK BAGGRUND FOR VURDERING AF ANALYSERESULTATER**

Ønsker man som bruger af laboratoriedata at foretage mere end en kvalitativ vurdering af de modtagne analyseresultater ud fra de opgivne kvalitetsdata, er statistik et nødvendigt redskab.

I dette bilag er vist udvalgte simple statistiske redskaber. Da statistiske beregninger ofte kan være tunge, er der på forhånd gjort en række valg for at gøre de nødvendige formler så simple som muligt.

Dette medfører, at der kan være tilfælde, hvor de statistiske beregninger her vil afvige fra de resultater, der ville blive opnået uden disse valg og underliggende antagelser. Der vil i disse tilfælde være en cirka angivelse af, hvor stor afvigelsen kan være.

Desuden vil der være tilfælde, hvor nogle af de beskrevne statistiske tests ikke kan bruges. I disse tilfælde må man som bruger af laboratoriedata anvende statistiske bøger til at indhente viden om, hvorledes testene kan foretages. I nogle tilfælde kan oplysninger i "Håndbog i intern kvalitetskontrol på miljølaboratorier" /2/, danske standarder om statistisk fortolkning af data /24,25/ og en lærebog som for eksempel "Applied Statistics for Engineers and Scientists" /23/ anvendes.

Statistikken i dette bilag er derfor en stærkt forenklet udgave af den statistik, der kan findes i statistiske lærebøger, og ønsker man som bruger af laboratoriedata, at beregningerne skal være foretaget helt korrekt, skal yderligere oplysninger findes i statistiske bøger.

1.1 **Konfidensinterval for et analyseresultat eller en middelværdi**

Som beskrevet i afsnit (2.2) og (2.5) i håndbogen kan man ved hjælp af værdier for præcisionen eller den kombinerede usikkerhed beregne et interval, inden for hvilket et analyseresultat med ca. 95% sandsynlighed vil ligge. Dette bliver gjort ved at gange præcisionen med en såkaldt dækningsfaktor på 2. Dette overslagsmæssigt beregnede koncentrationsinterval vil svare til konfidensintervallet, hvis der er tale om ét analyseresultat, og hvis der ligger mange resultater til grund for bestemmelsen af præcisionen eller den kombinerede usikkerhed.

Ønsker man at beregne det eksakte konfidensinterval for et analyseresultat eller en middelværdi statistisk, gøres dette ved at beregne et koncentrationsinterval med en fastsat sandsynlighed. Oftest fastsættes sandsynligheden til 95%, og denne sandsynlighed vil blive anvendt i denne håndbog.

Beregningen af konfidensintervallet baseres på en statistisk fordeling som kaldes Student's t-fordeling. Denne fordeling tilnærmer en normalfordeling. Uddrag af en tabel over statistiske konstanter for Student's t-fordeling er givet i bilag 7.

Konfidensintervallet er "to-sidet", idet et måleresultat kan ligge både over og under fordelings middelværdi, se figur 2.3.

Konfidensintervallet beregnes som følger for et enkelt analyseresultat modtaget af laboratoriet (med 95% sandsynlighed):

$$x \pm t_{0,975}(df) \cdot \frac{s_T}{\sqrt{n}}$$

eller

$$x \pm t_{0,975}(df) \cdot \frac{CV_T \cdot x}{100 \cdot \sqrt{n}}$$

Hvor: x = det opgivne analyseresultat.
 $t_{0,975}$ = tabelværdi fra en Student's t-fordeling ved df, se bilag 7.
df = antal frihedsgrader (m-1) til bestemmelse af s_T .
 s_T = den opgivne totale standardafvigelse fra laboratorierne interne kvalitetskontrol eller den opgivne kombinerede usikkerhed.
 CV_T = den opgivne relative totale standardafvigelse i procent fra laboratorierne interne kvalitetskontrol.
m = antal bestemmelser til bestemmelse af s_T eller CV_T .
n = antal af målinger til bestemmelse af $x = 1$.

Normalt angiver laboratorierne ikke, hvor mange bestemmelser, der har været anvendt til bestemmelse af s_T . Det antages derfor i dette bilag, at antallet af data til bestemmelse af s_T er lig med 20 bestemmelser. Denne antagelse er baseret på en vurdering af det antal bestemmelser, som laboratorierne med rimelighed kan forventes at have foretaget /1/.

Konfidensintervallet kan dermed beregnes som følger på et enkelt analyseresultat modtaget af laboratoriet (med 95% sandsynlighed):

Ved $m = 20$ bliver $df=20-1=19$, og dermed er talværdien for $t_{0,975} = 2,093$, se bilag 7. Da beregningen foretages på et enkelt analyseresultat er værdien for $n = 1$. Dermed bliver formelen:

$$x \pm 2,093 \cdot \frac{s_T}{\sqrt{1}} = x \pm 2,093 \cdot s_T \text{ eller } x \pm 2,093 \cdot \frac{CV_T \cdot x}{100}$$

Ved $m = 6$ bliver $df=6-1=5$, og dermed er talværdien for $t_{0,975} = 2,571$, hvilket medfører, at ovenstående interval ville have været ca. 23% større. Da laboratorierne bør have minimum 6 datasæt til beregning af s_T , kan man dermed forvente, at det beregnede interval maksimalt vil være 23% større end beregnet ud fra den foreslåede antagelse.

Ønsker man som bruger af laboratoriedata at kende den eksakte værdi for konfidensintervallet, kan man bede laboratoriet om at beregne intervallet. Alternativt kan man få oplyst værdien for m af laboratoriet og finde værdien for $t_{0,975}$ i bilag 7 eller en statistik bog med en Student's t-fordeling.

Eksempel B6-1.1.1

Ud fra analyseresultaterne opnået i eksempel 6.4.1 ønskes konfidensintervallet for PAH i udtagne jordprøver beregnet.

Følgende resultater for sum af PAH er efterfølgende indhentet fra laboratoriet for ikke at have for få cifre til beregningen (sum af PAH er oprindeligt afrapporteret afrundet):

Parameter	Resultat mg/kg TS	Variations- koefficient (CV_T)
Sum af PAH	1,359	12%

Dermed kan konfidensintervallet beregnes til:

$$x \pm 2,093 \cdot \frac{CV_T \cdot x}{100} = 1,359 \pm 2,093 \cdot \frac{12 \cdot 1,359}{100} = 1,359 \pm 0,341$$

Konfidensintervallet for sum af PAH bliver derved:

$$\text{sum af PAH} = 1,0-1,7 \text{ mg/kg TS}$$

Som det kan ses, er det statistisk beregnede konfidensinterval lig med det overslagsmæssigt beregnede koncentrationsinterval opnået i eksempel 7.5.1. ved hjælp af en dækningsfaktor. Dette skyldes, at konfidensintervallet er beregnet på baggrund af kun et analyseresultat og en antagelse om mange kontrolresultater bag den benyttede variationskoefficient. Beregnes konfidensintervallet ud fra middelværdien af en dataserie vil konfidensintervallet blive mindre, se eksempel B6-1.1.2.

Konfidensintervallet beregnes som følger på en middelværdi fra en dataserie af analyseresultater (med 95% sandsynlighed):

$$\bar{x} \pm t_{0,975}(\text{df}) \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \text{ eller } \bar{x} \pm t_{0,975}(\text{df}) \cdot \frac{\text{CV} \cdot \bar{x}}{100 \cdot \sqrt{n}}$$

Hvor: \bar{x} = middelværdien på dataserien
 $t_{0,975}$ = tabelværdi fra en Student's t-fordeling ved df, se bilag 7.
df = antal frihedsgrader (n-1) til bestemmelse af s
s = standardafvigelse på data i dataserien
n = antal data i dataserien

Dataserien kan for eksempel være flere analyser af den samme prøve eller analyse af forskellige prøver fra samme lokalitet.

Eksempel B6-1.1.2

Ifølge eksempel B6-1.1.1 blev konfidensintervallet for sum af PAH = 1,0-1,7 mg/kg TS ud fra analyseresultaterne i eksempel 6.4.1. Da kvalitetskriteriet for sum af PAH i jord er 1,5 /7/, er der dermed tvivl om, hvorvidt den analyserede prøve overholder kriteriet eller ej.

Du har derfor udtaget en ny prøve fra samme lokalitet, som du beder laboratoriet om at analysere 6 gange i samme analyseserie.

Laboratoriet har opnået følgende værdier:

Parameter	Resultater*	Middelværdi \bar{X}	Standardafvigelse (S_w)
Sum af PAH mg/kg TS	1,453	1,352	0,090 (CV=6,7%)
	1,398		
	1,265		
	1,423		
	1,226		
	1,349		

*Resultaterne er afrapporteret med 2 betydende cifre mere, end metoden berettiger.

Som det kan ses, bliver standardafvigelsen mindre, da alle analyser er foretaget i en analyseserie.

Antallet af data n i dataserien er 6 og derved bliver $t_{0,975} = 2,571$, hvor t -værdien er fundet i en tabel over konstanter for Student's t -fordeling (se bilag 7). Konfidensintervallet bliver derved:

$$\bar{x} \pm t_{0,975}(df) \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} = 1,352 \pm 2,571 \cdot \frac{0,090}{\sqrt{6}} = 1,352 \pm 0,095 =$$

$$1,26 - 1,45 \text{ mg/kg TS}$$

Som det kan ses, bliver intervallet noget mindre, end når der beregnes på et enkelt analyseresultat. Dette skyldes, at værdien for x er bedre bestemt ud fra 6 bestemmelser end ud fra kun en bestemmelse, samt at der benyttes en standardafvigelse opnået for analyse af netop denne prøve.

Dette medfører, at konfidensintervallet for sum af PAH ikke overskrider kravværdien på 1,5 mg/kg TS, hvilket betyder, at den udtagne prøve med stor sandsynlighed (under alle omstændigheder >95%) overholder kvalitetskriteriet.

1.2 Sammenligning af to analyseresultater

Har man som bruger af laboratoriedata modtaget analyseresultater fra to laboratorier, hvor man ønsker at foretage en sammenligning af de to, kræver det, at standardafvigelserne for de to analyseresultater er statistisk ens.

En statistisk test af to standardafvigelser foretages ved hjælp af en F-test.

Hvis den største af standardafvigelserne ikke er mere end 75% højere end den laveste standardafvigelse, kan man med rimelig sikkerhed antage, at de to standardafvigelser er ens statistisk. Dette skyldes, at F-testen vil vise, at de to standardafvigelser er ens, ved de frihedsgrader, man med rimelighed kan forvente, at standardafvigelserne har.

Beregning af forskel gøres på følgende måde, hvor eventuelle variationskoefficienter først omregnes til standardafvigelser:

$$s = \frac{CV \cdot x}{100}$$

$$\text{Forskel} = \frac{s_1 - s_2}{s_2} \cdot 100\% = Y\%$$

Y% skal være $\leq 75\%$

Hvor: CV = variationskoefficienterne fra henholdsvis laboratorium 1 og 2.
x = analyseresultatet fra henholdsvis laboratorium 1 og 2.
s₁ = den største standardafvigelse.
s₂ = den mindste standardafvigelse.

Hvis Y% bliver større end 75%, kan man som bruger af laboratorie-data foretage en statistisk test af, om de to standardafvigelser er ens. Testen er ikke medtaget i denne håndbog, men oplysninger om, hvorledes testen foretages, kan blandt andet findes i "Håndbog i intern kvalitetskontrol på miljølaboratorier" /2/ og dansk standard om statistisk fortolkning af data /25/.

Hvis de to standardafvigelser ikke er statistisk ens, kræver det en mere kompliceret statistisk test til at foretage en sammenligning af de to analyseresultater. Oplysninger om en sådan test kan blandt andet findes i "Håndbog om intern kvalitetskontrol på miljølaboratorier" /2/, dansk standard om statistisk fortolkning af data /25/ og en lærebog som "Applied Statistics for Engineers and Scientists" /23/.

Hvis de to standardafvigelser er statistisk ens, kan man anvende nedenstående til at foretage en tilnærmet sammenligning af de to analyseresultater.

Proceduren for at sammenligne to analyseresultater er som følger, når de to standardafvigelser er statistisk ens.

Som for alle andre statistiske test skal der vælges med hvilken sandsynlighed, testen ønskes udført. Oftest anvendes 95% sandsynlighed, og derfor vil denne sandsynlighed blive anvendt i denne håndbog.

Først beregnes den absolutte forskel (d) mellem de to analyseresultater på følgende måde (absolutte betyder resultatet er positivt, så eventuelle minustegn fjernes):

$$d = |x_1 - x_2|$$

Hvor: x = indekset angiver det opgivne analyseresultat fra henholdsvis laboratorium 1 og 2.

Derefter beregnes en størrelse kaldet poolet standardafvigelse for forskellen ($s_{d,poolet}$) på følgende måde:

$$s_{d,poolet} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_{T1}^2 + (n_2 - 1) \cdot s_{T2}^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}}$$

Hvor: s_{Ti} = indekset angiver den opgivne totale standardafvigelse fra henholdsvis laboratorium 1 og 2.

n_i = indekset angiver antal af målinger til bestemmelse af s_T fra henholdsvis laboratorium 1 og 2.

Hvis $n_1 = n_2$ kan denne formel forenkles til

$$s_{d,poolet} = \sqrt{\frac{s_{T1}^2 + s_{T2}^2}{2}}$$

Derefter beregnes konfidensintervallet på forskellen mellem de to analyseresultater på følgende måde (med 95% sandsynlighed):

$$d \pm t_{0,975}(df) \cdot s_{d,poolet} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}$$

Hvor: $t_{0,975}$ = tabelværdi fra en Student's t-fordeling ved df.

df = antal frihedsgrader, som er $n_1 + n_2 - 2$.

n_i = indekset angiver antal af målinger til bestemmelse af s_T fra henholdsvis laboratorium 1 og 2.

Normalt angiver laboratorierne ikke, hvor mange bestemmelser der har været anvendt til bestemmelse af s_T . Det antages derfor i dette bilag, at antallet af data til bestemmelse af s_T er 20 bestemmelser for hvert analyseresultat. Denne antagelse er ud fra en vurdering af, det antal bestemmelser, som laboratorierne med rimelighed kan forventes at have foretaget /1/.

Proceduren for at sammenligne de to analyseresultater bliver dermed som følger, når de to standardafvigelser er statistisk ens.

Som det første beregnes den absolutte forskel (d) mellem de to analyseresultater på følgende måde (absolutte betyder resultatet er positivt, så eventuelle minustegn fjernes):

$$d = |x_1 - x_2|$$

Hvor: x_i = indekset angiver det opgivne analyseresultat fra henholdsvis laboratorium 1 og 2.

Derefter beregnes en størrelse kaldet $s_{d,poolet}$ på følgende måde:

$$s_{d,poolet} = \sqrt{\frac{s_{T1}^2 + s_{T2}^2}{2}}$$

Hvor: s_{Ti} = indekset angiver den opgivne totale standardafvigelse fra henholdsvis laboratorium 1 og 2.

Antallet af frihedsgrader er $20+20-2=38$ og dermed bliver $t_{0,975}=2,024$. Derefter beregnes konfidensintervallet på forskellen mellem de to analyseresultater på følgende måde (med 95% sandsynlighed):

$$d \pm 2,024 \cdot s_{d,poolet} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{20} + \frac{1}{20}\right)} = d \pm 0,640 \cdot s_{d,poolet}$$

Hvis tallet 0 er indeholdt i ovenstående konfidensinterval kan de to analyseresultater betragtes som ens. Hvis tallet 0 ikke er indeholdt i ovenstående konfidensinterval, kan de to analyseresultater ikke betragtes som ens.

Sagt på en anden måde, så testes her om forskellen imellem de 2 analyseresultater er 0, eller om dette ikke er tilfældet. Hvis forskellen er 0, så er resultaterne med 95% sandsynlighed ens.

Denne sammenligning af analyseresultaterne undersøger kun, om forskellen imellem de to analyseresultater kan forklares med den tilfældige variation på de enkelte analyseresultater beskrevet ved den fælles, poolede standardafvigelse.

Hvis de to laboratorier har opgivet meget forskellige værdier for rigtighed giver det ingen mening at sammenligne de to analyseresultater.

Hvis antallet af bestemmelser n_1 og n_2 i stedet havde været 6, ville df have været lig $6+6-2=10$, dermed er talværdien for $t_{0,975} = 2,228$. Ledet under kvadratrodstegnet ville have været $1/6 + 1/6 = 1/3$. Dette medfører, at ovenstående interval ville have været ca. 100% større. Da laboratorierne bør have minimum 6 datasæt til beregning af s_T , kan man dermed forvente, at det beregnede interval maksimalt vil være 100% større.

Har man som bruger af laboratedata behov for at lave sammenligning af to analyseresultater uden ovenstående antagelser kan test af to analyseresultater blandt andet findes i lærebogen "Applied Statistics for Engineers and Scientists" /23/.

Eksempel B6-1.2.1

En jordprøve fra samme lokalitet som jordprøven, der blev analyseret for sum af PAH og beskrevet i eksempel 6.4.1 og i eksempel 7.6.2, blev sendt til et andet laboratorium.

De opnåede resultater fra de to laboratorier var følgende:

Parameter Sum af PAH	Resultat mg/kg TS*	Variations- koefficient (CV_T)	Rigtighed
Laboratorium fra eksempel 6.4.1 – (laboratorium A)	1,359	12%	86%
Andet laboratorium (laboratorium B)	0,982	15%	90%

*Resultaterne er afrapporteret med 1-2 betydende cifre mere, end metoderne berettiger.

Genfindingen opgivet af de to laboratorier er nogenlunde ens, hvorved det giver mening at sammenligne de to analyseresultater.

Først undersøges om de to standardafvigelser kan betragtes som statistisk ens:

Beregning af standardafvigelser:

$$s_A = \frac{CV_A \cdot x_A}{100} = \frac{12 \cdot 1,359}{100} = 0,16$$

$$s_B = \frac{CV_B \cdot x_B}{100} = \frac{15 \cdot 0,982}{100} = 0,15$$

Derefter beregnes forskellen

$$\text{Forskel} = \frac{s_A - s_B}{s_B} \cdot 100\% = \frac{0,16 - 0,15}{0,15} \cdot 100\% = 7\%$$

Da forskellen er mindre end 75% vurderes det, at de to standardafvigelser er ens. Dermed kan de to analyseresultater sammenlignes:

Forskellen mellem de to analyseresultater er:

$$d = |x_A - x_B| = |1,359 - 0,982| = 0,377$$

$$s_{d,poolet} = \sqrt{\frac{s_A^2 + s_B^2}{2}} = \sqrt{\frac{0,16^2 + 0,15^2}{2}} = 0,16$$

Konfidensintervallet for forskellen d er:

$$d \pm 0,640 \cdot s_{d,poolet} = 0,377 \pm 0,640 \cdot 0,16 = 0,377 \pm 0,102 = 0,275 - 0,479$$

Da tallet nul ikke er indeholdt i ovenstående konfidensinterval for forskellen d mellem de to analyseresultater, kan de to analyseresultater ikke betragtes som ens.

Dermed må det antages, at analyseresultatet opnået ved laboratorium A er forskelligt fra analyseresultatet opnået ved laboratorium B.

Ovenstående formler kan også anvendes til at teste to analyseresultater fra to prøver, som er blevet analyseret på det samme laboratorium med den samme metode. I dette tilfælde vil man kun have én standardafvigelse og én rigtighed.

Dette medfører, at ved beregning af konfidensintervallet på forskellen erstattes $s_{d,poolet}$ af det pågældende laboratoriums standardafvigelse. Hvis prøverne er analyseret i samme analyseserie skal s_w anvendes. Hvis prøverne er analyseret i to forskellige analyseserier skal s_T anvendes.

B I L A G 7

***Uddrag af tabel over konstanter for
Student's t-fordeling***

*Konstanter for Student's t-fordeling til beregning af
detektionsgrænse (fra ISO 2854:1980/25/)*

df	En-sidet
	$t_{0,95}$
1	6,314
2	2,920
3	2,353
4	2,132
5	2,015
6	1,943
7	1,895
8	1,860
9	1,833
10	1,812
11	1,796
12	1,782
13	1,711
14	1,761
15	1,753
16	1,746
17	1,740
18	1,734
19	1,729
20	1,725
30	1,697
40	1,684
60	1,671
120	1,658
∞	1,645

*Konstanter for Student's t-fordeling til beregning af
konfidensinterval (
fra ISO 2854:1980/25/)*

df	To-sidet
	$t_{0,975}$
1	12,706
2	4,303
3	3,182
4	2,776
5	2,571
6	2,447
7	2,365
8	2,306
9	2,262
10	2,228
11	2,201
12	2,179
13	2,160
14	2,145
15	2,131
16	2,120
17	2,110
18	2,101
19	2,093
20	2,086
30	2,042
40	2,021
60	2,000
120	1,980
∞	1,960

B I L A G 8

***Eksempel på notat om samarbejde med
laboratoriet***

Notat om analysearbejde ved "Laboratorium" i forbindelse med undersøgelser, afværgeforanstaltninger m.v. på forurenede grunde udført af rådgivende konsulenter.

1. Aftalegrundlag.

Ribe Amt har indgået kontrakt med "Laboratorium" om laboratorieanalyser i forbindelse med undersøgelser, afværgeforanstaltninger m.v. på forurenede grunde. Aftalen mellem "Laboratorium" og Ribe Amt forløber fra den 1. januar 200x til den 31. december 200y. Aftalen kan herefter forlænges med yderligere z år.

Analyser, der bestilles af amtets rådgivere, er omfattet af kontrakten.

Alle analyser, der udføres som en del af en konsulentopgave, skal med mindre andet er aftalt, udføres af "Laboratorium".

2. Analyser og priser.

Aftalen med "Laboratorium" omfatter analyse af jordprøver, grundvand og poreluft. De enkelte analyseparametre, analysepakker, analysemetoder, detektionsgrænser og priser vil blive fremsendt af amtet i forbindelse med en konkret opgave.

Der er ligeledes indgået aftale om andre analyser. Disse analyser er en del af GRUMO-programmet, men kan være relevante i forbindelse med rådgivers opgaver med forurenede grunde. Relevante analyser kan f.eks. være boringskontrol og uorganiske sporstoffer. Oplysninger om omfang og pris for disse analyser kan rekvireres ved "Laboratorium" eller Ribe Amt.

Priserne reguleres årligt efter udviklingen i nettoprisindekset. Priserne reguleres første gang den 1. januar 200v. "Laboratorium" fremsender revideret prisliste til Ribe Amt. Ribe Amt videresender prislisten til rådgiverne.

3. Prøvebeholdere.

Det forventes, at der benyttes følgende beholdere til jord- og vandprøver:

Jord:

- Plastposer til uorganiske komponenter (rådgiver leverer).
- Red-cap glas til organiske komponenter (laboratoriet leverer).
- Rilsan-poser til organiske komponenter (rådgiver leverer).

Vand:

- Flasker til uorganiske komponenter (laboratoriet leverer).
- Glasflasker med slib til organiske komponenter (laboratoriet leverer).
- Red-cap flasker til organiske komponenter (laboratoriet leverer).

Poreluft:

- Kul-rør til opsamling af poreluftsprøver mm. Der leveres to rør pr. rekvireret prøve for det tilfælde, at der sker gennembrud på det første rør (laboratoriet leverer).

Rengøring af prøvebeholdere er indeholdt i analyseprisen. Tages der flere prøver, hvor ikke alle udvælges til analyse, er rengøring af alle prøvebeholdere indeholdt i analyseprisen.

"Laboratorium" skal tilsende rådgiveren prøvebeholdere således, at disse er rådgiveren i hænde senest 2 hverdage inden prøven skal tages. "Laboratorium" stiller køletasker til rådighed til opbevaring af de udtagne prøver.

4. Mærkning af prøver.

Umiddelbart efter at prøven er udtaget opfører rådgiver følgende data på prøvebeholder:

- Prøveidentifikation (prøve nr., boring nr., filter nr. e.l.).

Ribe Amt har i samarbejde med "Laboratorium" udarbejdet prøveudtagningsrapport for hhv. grundvandsprøver og kulrør/jordprøver. Rådgiver udfylder prøveudtagningsrapport, som afleveres sammen med prøven. Rådgiver beholder genpart af prøveudtagningsrapport. Prøveudtagningsrapporter fremsendes i forbindelse med en konkret opgave. Prøvetagningsrapporter kan desuden rekvireres hos "Laboratorium" eller Ribe Amt.

Såfremt en prøve er udtaget fra en råvandsboring, privat drikkevandsboring eller færdigbehandlet drikkevand, **skal** rådgiver angive dette på prøveudtagningsrapporten med et kryds i JA-feltet under drikkevand – ellers afkrydses NEJ-feltet.

5. Aflevering og opbevaring af prøver.

I de tilfælde hvor rådgiver ikke selv afleverer prøverne, afhenter "Laboratorium" hver eftermiddag prøver på Amtsgården, Sorsigvej 35, 6760 Ribe - man-tors senest kl. 16 og fredag senest kl. 15.30. Prøverne stilles i køleskab på laboratoriet. OBS! "Laboratorium" skal have besked herom.

Prøver med letflygtige eller letomsættelige stoffer skal afleveres samme dag, som prøverne er blevet udtaget, og prøverne vil blive taget i arbejde på laboratoriet senest kl. 12.00 dagen efter.

For uorganiske analyseparametre, der konserveres/fikseres, er det acceptabelt, at opbevare prøverne 2 dage inden disse tages i arbejde.

Laboratoriet opbevarer ekstrakter fra analyser i 90 dage efter endelig afrapportering med henblik på kontrollerende eller supplerende analyser. Dette gælder ikke poreluftsprøver, som kun kan opbevares i 10 dage. Med mindre andet er aftalt bortskaffes indleverede prøver efter 90 dage.

6. Afrapportering.

Analyseresultaterne skal leveres til rådgiver i form af papirrapport. Data og informationer som rådgiver indsamler under prøvetagningen, og som er noteret på analyserekvisitionen, skal laboratoriet overføre til analyserapporten. Alle analyseresultater påføres oplysninger om analysemetode, detektionsgrænser, usikkerheder og eventuel underleverandør. Laboratoriet udleverer metodebeskrivelse efter anmodning herom.

Analysereporten vil indeholde:

- Ansvarligt laboratorium
- Udførende laboratorium
- Lokalitet og evt. lokalitets nummer
- Prøveidentifikation (DGU-nr. eller anlægsnummer f.eks. prøve B6-3)
- Laboratoriets journalnummer
- Formål/omfang (analyse beskrivelse – hvilke analyser/hvilke prøver)
- Dato og klokkeslet for udtagelse af prøven (anført på prøveudtagningsrapport)
- Dato og klokkeslet for igangsætning af analysearbejdet (prøven tages i arbejde)
- Resultat
- Måleenhed
- Analysemetode
- Cromatogrammer og spektre pålydende prøvernes navn
- Detektionsgrænser og usikkerhed
- Oplysning om evt. filtrering ved prøvetagning (anført på prøveudtagningsrapport) hhv. på laboratoriet

Desuden vil laboratoriet kommentere analyseresultatet, herunder om der på baggrund af en GC-analyse kan forventes andre parametre i prøven, eller om der kan drages andre konklusioner på baggrund af prøven.

For analyser af grundvand fra eksisterende overvågnings- og monitoringsboringer vil laboratoriet fremsende diskette til Ribe Amt i filformat STANDAT med oplysninger om

- Anlæggets reg.nr.
- DGU-nr. + filternr.
- Mv. (svarende til GRUMO-formatet)

Skal resultatet afleveres i STANDAT-format, skal dette meddeles på prøveudtagningsrapporten ved et kryds i JA-feltet udfor STANDAT-rapport.

Såfremt der ses overskridelser af drikkevandskriteriet for en eller flere analyseparametre (gælder ikke jern, mangan o.l.) i prøver af råvandsboringer, private drikkevandsboringer eller færdigbehandlet drikkevand skal "Laboratorium" rette telefoniske henvendelse til rådgiver på førstkommande arbejdsdag. Rådgiver skal umiddelbart herefter rette henvendelse til sagsbehandleren hos Ribe Amt.

7. Frister.

Med mindre andet aftales skal "Laboratorium" levere analyseresultaterne senest 10 arbejdsdage efter, at laboratoriet har modtaget hhv. afhentet prøven.

Bod ved for sent aflevering: Som anført i kontrakten mellem "Laboratorium" og Ribe Amt.

- Indtil 5 arbejdsdage 10 %.
- Mere end 5 arbejdsdage 50 %.

Rådgiver kan rekvirere en hasteanalyse, såfremt det er nødvendigt for løsning af opgaven. Resultatet vil foreligge senest 8 timer efter, at prøven er afleveret til laboratoriet, medmindre dette ud fra den valgte analysemetode ikke er muligt. Ved hasteanalyser opkræver laboratoriet en merpris på 50 %. Derudover kan der pålægges ekstraudgifter i forbindelse med laboratoriearbejde i weekender og på helligdage.

8. Kvalitetsstyring.

"Laboratorium" er DANAK-certificeret med reg. nr. XXXX. Dertil har laboratoriet opstillet eget kvalitetssikringssystem tilpasset DANAK-certificeringen. Eventuelle underleverandører vil ligeledes være underkastet et kvalitetsstyringssystem.

Det er rådgivers opgave at vurdere alle analyseresultater i forhold til tidligere gennemførte analyser, baggrundsværdier, tilgængelig viden og "sund fornuft".

9. Udarbejdelse af analyseplan.

Rådgiver skal udarbejde en analyseplan inden opstart af opgaven. Analyseplanen sendes til "Laboratorium" og Ribe Amt. Analyseplanen skal indeholde oplysninger om følgende: Lokalitets nr. og adresse på de lokaliteter, hvor opgaven løses, forventet antal analyser, tidsplan med afleveringstidspunkt af prøver (dato eller uge), forventede forureningsniveauer (hvis muligt).

Det er rådgivers opgave at meddele "Laboratorium" om forsinkelser og aftale nyt tidspunkt for aflevering/afhentning af prøver.

10. Fakturering.

Ved analyser rekvireret af amtets rådgivere stiler "Laboratorium" faktura for analyserne til Ribe Amt, men faktura fremsendes til rådgiveren. Rådgiver betaler via udlæg eller kontrollerer og videresender fakturaen til amtet.

"Laboratorium" fremsender regning for analyse af hvert "sæt" prøver med mindre andet aftales mellem rådgiver og laboratorium. Faktura fremsendes til rådgiver senest 15 arbejdsdage efter, at analyserapport er fremsendt.

Det er rådgivers opgave at kontrollere, om fremsendte faktura stemmer med de udførte analyser, samt eventuelle nedslag i prisen jf. punkt 7.

11. Kontaktpersoner.

"Laboratorium"

Kontaktpersoner fordelt på ansvarsområder fremgår af medsendte organisationsplan.

Overordnet kontaktperson for forurenede grunde er NN.