

CERTIFIKAT FOR QC METAL HL2

METALLER

BATCH: VKI-15-3-1203

ANVENDELSE AF REFERENCEMATERIALET

Beskrivelse

Dette referencemateriale består af ampuller med et koncentrat til fremstilling af færdigt referencemateriale ved fortynding med vand. Certifikatet omfatter dokumentation for analyseparametrene Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni og Sr.

Mængde og konservering

QC METAL HL2 indeholder ampuller med minimum 15 mL koncentrat i hver. Fra 10 mL koncentrat kan der fremstilles 250 mL referencemateriale. Koncentratet er konserveret med salpetersyre, 5% (v/v).

Anvendelse

Referencematerialet kan anvendes som kontrol af analysers nøjagtighed og præcision. Referencematerialet er typisk beregnet til intern kvalitetskontrol ved analyse af sporelementer i vandprøver. Den kan ligeledes anvendes i kvalitetskontrollen ved andre prøvetyper, samt ved indkøring og optimering af analyseinstrumenter og analysemetoder. I disse tilfælde kan der være behov for at anvende referencematerialet med andre koncentrationer af analyseparametre end i den færdige kontrolprøve efter forskriftsmæssig fremstilling. Det er vigtigt, at batchnumre på referencemateriale og certifikat er ens.

Fremgangsmåde

Ampullen stabiliseres ved stuetemperatur (ca. 20°C). Ampullen knækkes på sådan måde, at der ikke kommer partikler ned i ampullen. Koncentrat udmåles med pipette, hvorefter der fortyndes med vand uden måleligt indhold af metaller og konserveres med salpetersyre, f.eks. 10,0 mL koncentrat og 750 µL koncentreret salpetersyre fortyndes op til 250 mL med vand. De certificerede koncentrationer er angivet i tabellen på side 3 i dette certifikat.

Ved brug af det færdige referencemateriale QC METAL HL2, kan der efter behov ændres på fortyndingsforholdet mellem koncentratet og vand.

Bemærk, at referencematerialekoncentratet ikke må hældes ud af ampullen. Det er vigtigt at vandets renhedsgrad kontrolleres før brug, og at de anvendte syrer er af tilstrækkelig renhedsgrad, f.eks. analysen (p.a.), ultraren eller kvartsdestilleret kvalitet.

Analyse

Referencematerialet analyseres samtidig med og på samme måde som øvrige prøver.

Opbevaring og holdbarhed

Ampullerne opbevares beskyttet mod sollys, f.eks. i ampulæskerne, ved stuetemperatur eller i køleskab. Certifikatet er gyldigt til **1. oktober 2019** under forudsætning af, at referencematerialet er opbevaret som anbefalet.

FREMSTILLING AF REFERENCEMATERIALET OG DOKUMENTATION

Fremstilling

Eurofins har ved kvalitetsprocedurer tilstræbt, at fremstillingen og kvalitetskontrollen heraf giver den ønskede kvalitet af referencematerialet.

Dokumentation for indhold

Intern kontrol

Eurofins' analysekvalitet er kontrolleret og fundet tilfredsstillende ved regelmæssig deltagelse i internationale præstationsprøvninger.

Homogenitet:

Homogeniteten er undersøgt for alle parametre i referencemateriale QC METAL HL2 ved at måle Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni og Sr i tilfældigt udvalgte ampuller. Testen for homogenitet er sket ved sammenligning af standardafvigelsen mellem ampullerne med standardafvigelse for dobbeltbestemmelser på den enkelte enhed (F-test, 95%). Der er ikke fundet tegn på inhomogenitet.

Stabilitet:

Stabiliteten følges ved stikprøveanalyser, der gennemføres rutinemæssigt som en del af Eurofins' normale laboratorierutine. Der er ikke fundet tegn på holdbarhedsproblemer ved tidspunktet for udstedelse af dette certifikat.

Ekstern kontrol

Til den eksterne laboratoriedokumentation er der anvendt danske, finske, norske og svenske laboratorier. Laboratorierne er bedt om at analysere to ampuller i samme analyseserie, den ene som dobbeltbestemmelse og den anden som enkeltbestemmelse, samt at analysere en ampul i yderligere to analyseserier som enkeltbestemmelser. Til kontrol af analysekvaliteten blev der medsendt en kontrolprøve, som skulle medanalyseres i den første analyseserie. Statistikken ved de eksterne kontrolværdier er beregnet i henhold til den internationale standard, ISO Guide 35. På baggrund af laboratoriernes indsendte analyseresultater, er der beregnet:

$\bar{Y}$: gennemsnit, beregnet i henhold til ISO Guide 35, 10.5.2

S_L : standardafvigelse mellem laboratorierne, beregnet i henhold til ISO Guide 35, 10.5.2:

$$\frac{1}{p-1} \sqrt{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}$$

95% konfidensinterval for beliggenheden af den sande middelværdi for analyseresultaterne:

$$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{S_L}{\sqrt{p}}$$

hvor

p: antal laboratorier i beregningerne

v: p-1, antal frihedsgrader

$t_{0,025}(v)$: t værdien på 0,025 niveau ved v frihedsgrader.

Første kriterium for udvælgelse af danske, norske og svenske certificerende laboratorier har været, at de er rutinerede, dvs. at de har ca. 20 analyseserier eller flere pr. år. Dernæst er laboratorierne udvalgt på basis af deres opnåede resultater i nylige præstationsprøvninger, hvor kriteriet har været, at laboratoriets resultater i disse præstationsprøvninger afveg mindre end 2 standardafvigelser fra den nominelle værdi.

Finske laboratorier er udvalgt som kvalificerede af det finske referencelaboratorium.

Kriterierne for udvælgelse af laboratorieresultater har været, at

- laboratoriets resultater for kontrolprøven ved certificeringen afveg mindre end 15% fra den nominelle værdi, og at
- laboratoriets resultater ved certificeringen ikke var Cochran outliers, Grubbs outliers eller i øvrigt dømt afvigende ved en faglig vurdering.

Endelig beslutning om udelukkelse af afvigende analyseresultater er baseret på en yderligere forespørgsel til de pågældende laboratorier om afvigende resultater. De statistiske parametre er angivet i nedenstående tabel, hvor der ligeledes er angivet, hvilke metoder, der er brugt, og hvor mange laboratorier, der har anvendt de enkelte metoder.

Laboratorier udvalgt til certificering og de data, der indgår i den eksterne kontrol, er angivet i bilag til dette certifikat.

Certificerede værdier

Berørte værdier							
PARAMETER	ENHED	GENNEM-SNIT	STANDARD-AFVIGELSE MELLEM LABORATO- RIERNE	95% KONFIDENSGRÆNSER PÅ GENNEMSNIET		ANTAL LABORATORIER I BEREGNINGERNE/ METODE	UDELUKKEDE LABORATO- RIER
		$\bar{Y}$	S_L	$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{S_L}{\sqrt{p}}$			C= Cochran outliers G= Grubbs outliers U= Øvrige udelukkede
				Nedre	Øvre	(p)	
Sølv	mg/L Ag	2,04	0,045	2,01	2,07	1/150, 1/162, 2/520, 2/550, 1/552, 3/562 ,1/950	1U
Barium	mg/L Ba	2,04	0,033	2,01	2,07	2/550, 1/552, 3/562, 1/950	1C, 2U
Cadmium	mg/L Cd	1,02	0,025	1,00	1,04	1/150, 1/162, 1/520, 3/550, 1/552, 3/562 ,1/950	1U
Cobolt	mg/L Co	0,512	0,011	0,503	0,521	1/150, 1/520, 2/550, 1/552, 3/562, 1/950	2C, 1U
Chrom	mg/L Cr	4,05	0,109	3,98	4,13	1/150, 1/520, 3/550, 1/552, 3/562, 1/950	1C, 1U
Kobber	mg/L Cu	4,28	0,051	4,24	4,32	1/150, 3/550, 1/552, 3/562, 1/950	1C, 2G, 1U
Nikkel	mg/L Ni	2,04	0,044	2,01	2,07	1/150, 1/520, 3/550, 1/552, 3/562, 1/950	1C, 1U
Strontium	mg/L Sr	5,08	0,21	4,87	5,30	1/150, 2/550, 1/552, 1/562, 1/950	2C, 1U

Metoder

Destruktionsmetoder, første ciffer i metodenummeret

Metode-kode	Princip
1	Destruktion med HNO ₃ i autoklave (f.eks. DS 259, DS 2210)
5	Ingen destruktion
9	Andre destruktionsmetoder

Analysemetoder, anden og tredje cifre i metodenummeret

Metode-kode	Princip
20	AAS med acetylen-luft flamme
50	ICP-AES, kalibreringskurve
52	ICP-AES, intern standard og kalibreringskurve
62	ICP-MS, intern standard og kalibreringskurve

AAS: atomic absorption spectrometry

ICP-AES: inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry

ICP-MS: inductively coupled plasma – mass spectrometry

Brug af de certificerede værdier

For laboratorier, hvis analysekvalitet er på niveau med de laboratorier, der har leveret eksterne kontrolldata, gælder følgende:

- 1) Analyseresultatet vil ved enkeltbestemmelse med 95% sandsynlighed ligge i intervallet:

$$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot S_L$$

- 2) Analyseresultater, som er gennemsnittet af en dobbeltbestemmelse, vil med 95% sandsynlighed ligge i intervallet:

$$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{S_L}{\sqrt{2}}$$

Parameter	Ved enkeltbestemmelse mg/L	Ved dobbeltbestemmelse mg/L
Sølv (Ag)	1,94 - 2,14	1,97 – 2,11
Barium (Ba)	1,95 – 2,12	1,98– 2,09
Cadmium (Cd)	0,96 – 1,07	0,98 – 1,06
Cobolt (Co)	0,486 – 0,538	0,494 – 0,531
Chrom (Cr)	3,81 – 4,30	3,88 – 4,23
Kobber (Cu)	4,16 – 4,40	4,20 – 4,36
Nikkel (Ni)	1,94 – 2,14	1,97 – 2,11
Strontium (Sr)	4,55 – 5,62	4,71 – 5,46

REFERENCER

- /1/ ISO guide 35:2006. Certification of reference materials - General and statistical principles for certification.
- /2/ ISO guide 31:2000. Reference materials - Contents of certificates and labels.
- /3/ ISO/DIS 5725-2, 1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.

Certifikat udgivet december 2013.

DIREKTØR

Karsten Jørgensen
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

TEKNISK ANSVARLIG

Ulla Lund
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

KVALITETSCHEF

Jette Groth
Eurofins Miljø A/S
DK-6600 Vejen

Certifikatets revisionshistorie: December 2013 (tilføjet udløbsdato); Oktober 2005 (totalvolumen for fremstilling af referencemateriale korrigeret); September 2004 (dato for første udgave af certifikat)

BILAG TIL CERTIFIKAT QC METAL HL2

Laboratoriemålinger

Ag						Ba					
m_i mg/l	s_{ri} mg/L	n_{ri}	s_{Li} mg/L	n_{Li}	Metode	m_i mg/L	s_{ri} mg/L	n_{ri}	s_{Li} mg/L	n_{Li}	Metode
2,09	0,017	3	0,025	3	562	2,08	0,020	3	0,072	3	562
1,99	0,015	3			520	2,07	0,020	3	0,009	3	550
2,06	0,031	3	0,023	3	162	2,03	0,020	3	0,010	3	562
2,12	0,021	3	0,029	3	550	2,02	0,010	3	0,017	3	552
2,02	0,005	3	0,008	3	562	2,02	0,006	3	0,030	3	562
2,01	0,011	3	0,001	3	552	1,98	0,012	3	0,028	3	550
2,00	0,006	3	0,046	3	562	2,05	0,011	3	0,016	3	950
1,97	0,012	3	0,005	3	520						
2,07	0,030	3	0,062	3	550						
2,03	0,013	3	0,021	3	950						
2,06	0,006	3	0,027	3	150						

Cd						Co					
m_i mg/L	s_{ri} mg/L	n_{ri}	s_{Li} mg/L	n_{Li}	Metode	m_i mg/L	s_{ri} mg/L	n_{ri}	s_{Li} mg/L	n_{Li}	Metode
0,98	0,006	3	0,017	3	562	0,524	0,000	3	0,010	3	562
1,01	0,012	3	0,004	3	550	0,520	0,003	3	0,004	3	550
1,02	0,006	3	0,013	3	162	0,501	0,004	3	0,002	3	562
1,08	0,010	3	0,015	3	550	0,501	0,001	3	0,003	3	552
1,01	0,006	3	0,005	3	562	0,505	0,005	3	0,007	3	562
1,01	0,008	3	0,003	3	552	0,533	0,007	3	0,024	3	520
1,01	0,006	3	0,011	3	562	0,514	0,003	3	0,009	3	550
1,01	0,006	3	0,023	3	520	0,508	0,003	3	0,006	3	950
1,02	0,000	3	0,012	3	550	0,503	0,007	3	0,012	3	150
1,01	0,006	3	0,015	3	950						
1,04	0,000	3	0,017	3	150						

Eksterne kontrolværdier

m_i : gennemsnit for laboratorium i
 s_{ri} : standard afvigelse for laboratorium i inden for analyseserien
 n_{ri} : antal resultater til bestemmelse af s_{ri}
 s_{Li} : standard afvigelse for laboratorium i mellem analyseserierne
 n_{Li} : antal resultater til bestemmelse af s_{Li}

Metoder: Se forklaring side 3 og 4

BILAG TIL CERTIFIKAT QC METAL HL2

Laboratoriemålinger

Cr						Cu					
m_i mg/L	s_{ri} mg/L	n_{ri}	s_{Li} mg/L	n_{Li}	Metode	m_i mg/L	s_{ri} mg/L	n_{ri}	s_{Li} mg/L	n_{Li}	Metode
3,87	0,030	3	0,079	3	562	4,28	0,026	3	0,142	3	562
4,14	0,039	3	0,031	3	550	4,24	0,034	3	0,020	3	550
4,21	0,015	3	0,074	3	550	4,26	0,029	3	0,040	3	550
4,01	0,019	3	0,021	3	562	4,20	0,049	3	0,027	3	562
4,01	0,020	3	0,028	3	552	4,28	0,056	3	0,034	3	552
4,13	0,036	3	0,092	3	562	4,27	0,045	3	0,088	3	562
3,92	0,015	3	0,096	3	520	4,31	0,023	3	0,143	3	550
4,02	0,038	3	0,065	3	550	4,38	0,017	3	0,019	3	950
4,07	0,014	3	0,039	3	950	4,30	0,021	3	0,070	3	150
4,15	0,012	3	0,022	3	150						

Ni						Sr					
m_i mg/L	s_{ri} mg/L	n_{ri}	s_{Li} mg/L	n_{Li}	Metode	m_i mg/L	s_{ri} mg/L	n_{ri}	s_{Li} mg/L	n_{Li}	Metode
2,00	0,015	3	0,038	3	562	5,08	0,060	3			550
2,09	0,045	3	0,025	3	550	4,92	0,026	3	0,016	3	562
2,10	0,006	3	0,048	3	550	4,96	0,012	3	0,023	3	552
1,99	0,010	3	0,007	3	562	5,49	0,030	3	0,050	3	550
2,03	0,020	3	0,025	3	552	5,02	0,007	3	0,023	3	950
2,05	0,021	3	0,037	3	562	5,04	0,070	3	0,012	3	150
1,98	0,020	3	0,057	3	520						
2,04	0,010	3	0,075	3	550						
2,07	0,009	3	0,029	3	950						
2,08	0,010	3	0,010	3	150						

Eksterne kontrolværdier

m_i : gennemsnit for laboratorium i
 s_{ri} : standard afvigelse for laboratorium i inden for analyseserien
 n_{ri} : antal resultater til bestemmelse af s_{ri}
 s_{Li} : standard afvigelse for laboratorium i mellem analyseserierne
 n_{Li} : antal resultater til bestemmelse af s_{Li}

Metoder: Se forklaring side 3 og 4

BILAG TIL CERTIFIKAT QC METAL HL2

Certificerende laboratorier

Danmark

AnalyCen A/S	Fredericia
Elsam Kraft A/S, Enstedværket	Åbenrå
Højvang Miljølaboratorium	Dianalund
Miljølaboratoriet Storkøbenhavn I/S	Glostrup

Finland

Consulting Engineers Paavo Ristola Ltd.	Hollola
Finnish Environment Institute	Helsinki
University of Jyväskylä, Institute for Environmental Research	Jyväskylä

Norge

AnalyCen A/S	Moss
NIVA	Oslo

Sverige

Stockholm Vatten AB, Vattenvård	Stockholm
Tekniska Verken i Linköping AB, Avloppsreningsverket, Laboratoriet VPP	Linköping