

CERTIFIKAT FOR

QC METAL LL3A

KVIKSØLV

BATCH: VKI-28-1-0400

ANVENDELSE AF REFERENCEMATERIALET

Beskrivelse

Dette referencemateriale består af en ampul med et koncentrat til fremstilling af færdigt referencemateriale ved fortynding med vand. Certifikatet omfatter dokumentation for analyseparameteren kviksølv (Hg).

Mængde og konservering

QC METAL LL3A indeholder en ampul med cirka 15 mL koncentrat. Fra 10 mL koncentrat kan der fremstilles 1 L referencemateriale. Koncentratet er konserveret med salpetersyre, 5%, og natriumklorid, 0,5%.

Anvendelse

Referencematerialet skal anvendes som kontrol af analysers nøjagtighed og præcision. Referencematerialet er typisk beregnet til intern kvalitetskontrol ved analyse af kviksølv 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 kviksølv 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 en sådan måde, at der ikke kommer partikler ned i ampullen. Koncentrat udmåles med pipette, hvorefter der konserveres efter laboratoriets sædvanlige metode med reagenser uden måleligt indhold af kviksølv og fortyndes 1:100 med vand uden måleligt indhold af kviksølv. For eksempel fortyndes 5,0 mL koncentrat op til 500 mL.

Af hensyn til risikoen for tab af Hg anbefales fremstilling og opbevaring i diffusionstætte beholdere af f.eks. borosilikatglas. Det skal sikres, f.eks. ved forbehandling af beholderen, at der ikke sker desorption/adsorption af kviksølv til beholdervægge under opbevaringen. Herudover bør det fortyndede referencemateriale være konserveret således, at kviksølv er på ioniseret form. Dette kan opnås ved tilsætning af en oxiderende syre og eventuelt et oxiderende stof. Det fortyndede referencemateriale er stabilt i op til et døgn efter anbrud af ampullen, medmindre laboratoriet har og anvender en dokumenteret konserveringsprocedure for længere tids opbevaring.

Der findes i litteraturen en række anbefalinger for konservering, og valget kan afhænge af den anvendte analysemetode. Eksempler på konservering er:

- 50 mg $K_2Cr_2O_7$ og 5,0 mL koncentreret HNO_3 per liter prøve ved bestemmelse ved atomabsorptions-spektrometri (AAS) efter reduktion med tin(II)chlorid eller natriumborhydrid (EN 1483:1997, EN 12338:1998, ISO/FDIS 5666:1999),
- 1 mL koncentreret HNO_3 og 1 g NaCl per 100 mL prøve (NIVA – Norsk Institut for Vannforskning).

Bemærk, at referenceprøvekoncentratet ikke må hældes ud af ampullen. Det er endvidere vigtigt, at vandets renhedsgrad kontrolleres før brug, og at de anvendte konserveringsreagenser 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. april 2020** under forudsætning af, at referencematerialet er opbevaret som anbefalet.

FREMSTILLING AF REFERENCEMATERIALET OG DOKUMENTATION

Fremstilling

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

Dokumentation for indhold

Intern kontrol

Analysekvaliteten for Eurofins Miljø A/S er kontrolleret og fundet tilfredsstillende ved regelmæssig deltagelse i internationale interlaboratorieundersøgelser.

Homogenitet:

Homogeniteten er undersøgt for Hg i tilfældigt udvalgte ampuller af referencemateriale QC METAL LL3A. Der er testet for homogenitet ved sammenligning af standardafvigelsen mellem referenceprøverne og standardafvigelse for dobbeltbestemmelse på den enkelte prøve (F-test, 95%). Herudover er homogenitet testet i henhold til ISO Guide 35 /1/ i forbindelse med den eksterne kontrol. Der er ikke fundet tegn på inhomogenitet.

Stabilitet:

Stabiliteten følges ved analyse af prøver opbevaret ved 20°C og 37°C. Der er ikke fundet tegn på holdbarhedsproblemer ved tidspunktet for udstedelse af dette certifikat.

Ekstern kontrol

Til den eksterne laboratoriedokumentation, som er gennemført i 2000, er der anvendt nordiske laboratorier. Laboratorierne er blevet 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 enkeltbestemmelse. Desuden er laboratorierne blevet bedt om at analysere en medsendt kontrolprøve sammen med referencematerialet. Statistikken ved de eksterne kontrolværdier er beregnet i henhold til den internationale standard, ISO Guide 35 /1/. På baggrund af laboratoriernes indsendte analyseresultater, er der beregnet:

$\bar{Y}$: gennemsnit svarende til ISO Guide 35 (afsnit 10.5.2)

s_L : standardafvigelse mellem laboratorierne, beregnet i henhold til ISO Guide 35 (afsnit 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.

Kriteriet for udvælgelse af danske, norske og svenske laboratorier er, at de er rutinerede. Desuden er laboratorierne udvalgt på basis af deres opnåede resultater i præstationsprøvningen Kviksølv i Vand 1996, NIVA, /3/, eller på basis af deres deltagelse i certificeringen af den forrige batch af referencematerialet QC METAL LL3A.

For udvælgelse af laboratorier gælder, at

- laboratoriets resultater i ovenstående præstationsprøvninger afveg mindre end 20% fra den nominelle værdi, eller at
- laboratoriet blev udvalgt til certificering ved den forrige batch af referencematerialet QC METAL LL3A.

Finske laboratorier er udvalgt som kvalificerede af det finske referencelaboratorium.

Herudover er kriterierne, at

- laboratoriet har færre end to resultatsæt, som er identificeret som Cochran outliers eller Grubbs outliers, og at
- laboratoriets resultater for kontrolprøven ved certificeringen afviger mindre end 20% fra den nominelle værdi, og at
- laboratoriets resultat ved certificeringen ikke er en Cochran outlier, Grubbs outlier 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 data, der indgår i denne certificering, samt navnene på de laboratorier, der er udvalgt til certificeringen, er angivet i bilag til dette certifikat. På baggrund af de udvalgte data er der beregnet:

Certificerede værdier

PARAMETER	ENHED	GENNEMSNIT	STANDARD-AFVIGELSE MELLEM LABORATORIERNE	95% KONFIDENS-GRÆNSER PÅ GENNEMSNIT		ANTAL LABORATORIER I BEREKNINGERNE/ METODE	UDELUKKEDE LABORATORIER
				$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{S_L}{\sqrt{p}}$			
		$\bar{Y}$	S_L	Nedre	Øvre	(p)	Co: Cochran outlier Gr: Grubbs outlier Ex: Andre ekskluderede
Kviksølv	µg/L Hg	0,354	0,016	0,346	0,363	9/A 1/B 1/D 4/E 2/H	Co: 2 Gr: 1 Ex: 4

Metoder

A.	CVAAS/Sn	Atomabsorption med cold vapor teknik, reduktion med tinchlorid
B.	CVAAS/NaBH ₄	Atomabsorption med cold vapor teknik, reduktion med natriumborhydrid
D.	CVAAS/NaBH ₄ -Au	Atomabsorption med cold vapor teknik, reduktion med natriumborhydrid og guldfældningsteknik.
E.	AFS	Atomfluorescens
H.	Andre metoder	

Brug af de certificerede værdier

For laboratorier, hvis analysekvalitet er på niveau med de laboratorier, der har leveret eksterne kontroldata, gælder, at

Analyseresultatet vil ved enkeltbestemmelse med 95% sandsynlighed ligge i intervallet

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

REFERENCER

- /1/ ISO guide 35:1989. Certification of reference materials - General and statistical principles.
- /2/ ISO guide 31:2000. Reference materials - Contents of certificates and labels.
- /3/ "Kvikksølv i Vann 1996", Norsk Institutt for Vannforskning (NIVA)
- /4/ ISO 5725-2, 1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.

Certifikat udgivet april 2015.

DIREKTØR

Karsten Jørgensen
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

TEKNISK ANSVARLIG

Stine Ottsen
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

KVALITETSCHEF

Jette Groth
Eurofins Miljø A/S
DK-6600 Vejen

Certifikatets revisionshistorie: April 2015 (forlænget udløbsdato); December 2013 (tilføjet udløbsdato); September 2000 (dato for første udgave af certifikat)

BILAG TIL CERTIFIKAT QC METAL LL3A

Laboratoriemålinger

Kviksølv					
m_i µg/L	s_{ri} µg/L	n_{ri}	s_{Li} µg/L	n_{Li}	Metode
0,342	0,001	3	0,013	3	A
0,326	0,007	3	0,001	3	A
0,346	0,010	3	0,006	3	H
0,370	0,014	2	0,010	3	D
0,360	0,030	3	0,046	3	A
0,376	0,002	3	0,011	2	E
0,338	0,015	3	0,021	3	A
0,355	0,004	3	0,004	3	E
0,344	0,017	3	0,011	3	B
0,356	0,012	3	0,004	3	A
0,337	0,037	3	0,030	3	E
0,379	0,010	3	0,026	3	E
0,340	0,010	3	0,029	3	A
0,347	0,026	3	0,019	3	A
0,380	0,017	3	0,021	3	A
0,368	0,010	3	0,006	3	H
0,365	0,006	3	0,024	2	A

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

BILAG TIL CERTIFIKAT QC METAL LL3A

Certificerende laboratorier

Danske laboratorier

FORCE Instituttet, Brøndby
ELSAM A/S, Skødstrup
ROVESTA Miljø I/S, Holbæk
MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S, Viborg
Miljøcenter Vestjylland I/S, Holstebro
Steins Laboratorium A/S, Brørup
ELSAM, Åbenrå

Finske laboratorier

Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry., Tampere
Outokumpu Harjavalta Metals Oy, Harjavalta
EKA Chemicals Oy, Oulu

Norske laboratorier

Folkehelse, Oslo
A/S Sentralrenseanlegget RA-2, Strømmen
Norges Geologiske Undersøkelse, Trondheim
RF-Rogalandsforsk., Stavanger
NIVA, Oslo

Svenske laboratorier

Akzo Nobel Base Chemicals AB, Skoghall
Vattenlaboratoriet, Uppsala