



CERTIFIKAT FOR

QC METAL HL1

METALLER

BATCH: VKI-14-3-0899

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 analyseparametrene aluminium, bly, jern, mangan, molybdæn, tin og zink.

Mængde og konservering

QC METAL HL1 indeholder en ampul med minimum 15 ml koncentrat. 10 ml koncentrat giver 250 ml referencemateriale. Materialet er konserveret med suprapur salpetersyre, 5 % (v/v), og suprapur saltsyre, 5 % (v/v).

Anvendelse

Referencematerialet skal anvendes som kontrol af analysernes nøjagtighed og præcision. Referencematerialet er typisk beregnet til intern kvalitetskontrol ved analyse af metaller i vandprøver. Det 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. Ampullen knækkes på sådan måde, at der ikke kommer glaspartikler ned i ampullen. Koncentrat udmåles med pipette, hvorefter det fortyndes med vand uden måleligt indhold af metaller og konserveres med saltsyre og salpetersyre, f.eks. fortyndes 10,0 ml koncentrat, 3,5 ml koncentreret saltsyre og 3,5 ml koncentreret salpetersyre op til 250 ml med vand.

Ved brug af det færdige referencemateriale QC METAL HL1 kan der efter behov ændres på fortyndingsforholdet mellem koncentratet og vand.

Bemærk, at koncentratet ikke må hældes ud af ampullen. Det er vigtigt, at sikre vandets renhedsgrad før brug og at sikre, at de anvendte syrer er af tilstrækkelig renhedsgrad, f.eks. analysen (p.a.), suprapur 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 2030** under forudsætning af, at referencematerialet er opbevaret som anbefalet.

FREMSTILLING AF REFERENCEMATERIALET OG DOKUMENTATION

Fremstilling

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

Dokumentation for indhold

Intern kontrol

Eurofins' analysekvalitet er ved certifikatets første udgivelse kontrolleret og fundet tilfredsstillende ved regelmæssig deltagelse i svenske, finske og hollandske interkalibreringer samt certificering af BCR referencemateriale CRM 398 og 399 /3/.

Homogenitet:

Homogeniteten er undersøgt for alle parametre i referencemateriale QC METAL HL1 ved at måle 3 metaller (Al, Pb og Sn) i 12-15 tilfældigt udvalgte ampuller. Testen for homogenitet sker ved at teste standardafvigelsen mellem ampullerne over for Eurofins' standardafvigelse på interne kvalitetskontrolprøver inden for analyseserien og også over for standardafvigelsen for dobbeltbestemmelser på referencematerialet (F-test, 95%). Herudover er homogenitet testet for alle parametre i henhold til ISO Guide 35 i forbindelse med den eksterne kontrol. Der er ikke fundet tegn på inhomogenitet.

Stabilitet:

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

Ekstern kontrol

Den eksterne laboratedokumentation er udført af udvalgte danske, norske og finske laboratorier, som ønskede at deltage. De danske laboratorier har deltaget i interlaboratorieundersøgelserne PP 1994:3 /5/ og PP 1997:4 /6/, de norske laboratorier har deltaget i den norske interlaboratorieundersøgelse Ringtest 9818 /7/, og de finske laboratorier er udvalgt af det finske referencelaboratorium. Laboratorierne er blevet bedt om at analysere to ampuller af QC METAL HL1 i samme analyseserie, hvor den ene er analyseret som dobbeltbestemmelse, samt at analysere referencematerialet i yderligere to analyseserier.

Til kontrol af analysekvaliteten er der medsendt to kontrolprøver, som skulle medanalyseres i den første af de serier, hvor referencematerialet blev analyseret. 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:

y_{char} : gennemsnit, beregnet i henhold til ISO Guide 35 (afsnit A.2.4.).

$s(y)$: standardafvigelse mellem laboratorierne, beregnet i henhold til ISO Guide 35 (afsnit A.2.5.):

$$\sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{char})^2}{p-1}}$$

95 % konfidensinterval for beliggenheden af det sande gennemsnit for analyseresultaterne:

$$y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$$

hvor

p: antal laboratorier i beregningerne

v: p-1, antal frihedsgrader

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

Resultater er udelukket, hvis laboratoriets resultater for referencematerialet er Grubbs outliers (Gr) /4/, eller hvis laboratoriets resultater er Cochran outliers (Co) /4/ både ved analyser foretaget samme dag og ved analyser foretaget på forskellige dage. Herudover er laboratoriets resultater udelukket, hvis en eller begge kontrolprøver ligger uden for den nominelle værdi $\pm 2 \times$ standardafvigelsen (Ex). Endelig er laboratorier udelukkede, hvis de ikke er tilstrækkeligt rutinerede.

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 følgende beregnet:

Certificerede værdier

Parameter	Enhed	Gennemsnit y_{char}	Standardafvigelse mellem laboratorierne $s(y)$	95% Konfidensgrænser på gennemsnit $y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$		Metode/ Antal laboratorier (p)	Udelukkede Laboratorier Ex: Manuelt udelukkede laboratorier Co: Cochran outliers Gr: Grubbs outliers
				Nedre	Øvre		
Aluminium	mg/l Al	2,07	0,14	2,00	2,14	B/3 C/12 D/1 H/2	Ex:4
Jern	mg/l Fe	3,03	0,061	3,00	3,05	A/9 C/10 F/1 H/2	Ex:5 Gr:2
Mangan	mg/l Mn	1,98	0,051	1,96	2,00	A/9 C/11 D/2 H/1	Ex:5 Co:1
Molybdæn	mg/l Mo	9,96	0,38	9,74	10,19	B/1 C/8 D/3 H/1	Ex:3
Bly	mg/l Pb	10,02	0,34	9,88	10,16	A/9 C/12 D/2 E/1 H/1	Ex:3 Gr:1
Tin	mg/l Sn	10,33	0,43	10,08	10,58	B/1 C/10 D/2 E/1	Ex:3
Zink	mg/l Zn	0,492	0,022	0,482	0,502	A/9 C/12 D/1 H/1	Ex:5

Metoder

- A: Atomabsorptionsspektrometri med luft-acetylen flamme (FAAS)
- B: Atomabsorptionsspektrometri med lattergas-acetylen flamme (FAAS)
- C: Induktiv koblet plasmaatomemissionsspektrometri (ICP-AES)
- D: Induktiv koblet plasmamassespektrometri (ICP-MS)
- E: Atomabsorptionsspektrometri med grafitovnsteknik (ETAAS)
- F: Dansk Standard DS 219, Finsk Standard SFS 3028, Norsk Standard NS 4741
- G: Dansk Standard DS 220, Finsk standard SFS 3033, Norsk Standard NS 4742
- H: Andet

Brug af de eksterne kontrolværdier

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

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

$$y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot s(y)$$

Metrologisk sporbarhed

Dette certificerede referencemateriale (CRM) er dokumenteret metrologisk sporbart gennem en sporbarhedskæde, der involverer flere deltagende laboratorier. Den metrologiske sporbarhed for den certificerede værdi er etableret i overensstemmelse med de angivne krav i DS/EN ISO/EIC 17025:2017.

Den certificerede værdi opnås ved at kombinere forskellige måleprocedurer og laboratorier, der er akkrediterede i henhold til DS/EN ISO/EIC 17025:2017 eller opererer under et kvalitetsstyringsystem med sammenlignelige krav. De enkelte værdier, der bidrager til den certificerede værdi, betragtes som selvstændigt metrologisk sporbare.

Eurofins Miljø A/S er akkrediteret efter DS/EN ISO 17034:2016 af DANAK med akkrediteringsnummer 535, og akkrediteringsomfanget inkluderer certificering af referencematerialer med bidrag fra flere laboratorier.

REFERENCER

- /1/ ISO Guide 35:2017. Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- /2/ ISO 33401:2024. Reference materials - Contents of certificates, labels and accompanying documentation.
- /3/ BCR project RM 297 (CRM 398 and CRM 399). Reference materials for the analysis of fresh water (Al, Ca, Cl, Fe, Mg, Mn, P, K, Na and S).
- /4/ ISO 5725-2: 2019, 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.
- /5/ Præstationsprøvning 1994:3, Nordic Proficiency Test Scheme on Chemical Drinking Water Analyses, Metals, VKI
- /6/ Præstationsprøvning 1997:4, Metaller i spildevand og perkolat, VKI
- /7/ Ringtest 9818, NIVA, Rapport LNR 4015-99, Ringtester – Industriavløpsvann.

Certifikat udgivet april 2024.

TEKNISK ANSVARLIG



Rikke Mikkelsen, MSc
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

Certifikatets revisionshistorie: April 2024 (udløbsdato forlænget, opdatering til gældende ISO standard); Januar 2023 (forlænget udløbsdato; opdatering til gældende ISO Guide 35); Maj 2020 (forlænget udløbsdato); Oktober 2018 (forlænget udløbsdato); December 2013 (tilføjet udløbsdato); November 1999 (dato for første udgave af certifikat)

BILAG TIL CERTIFIKAT QC METAL HL1

Laboratoriemålinger

Aluminium					
y_i mg/l	s_i mg/l	n_i	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Metode
2,36	0,01	3	0,09	3	C
2,11	0,04	3			B
2,13	0,02	3	0,05	3	C
1,89	0,07	3	0,01	3	B
2,03	0,01	3	0,01	3	C
2,15	0,04	3	0,03	3	C
2,19	0,01	3	0,02	3	C
1,98	0,04	3	0,07	3	C
2,12	0,01	3	0,11	3	C
2,06	0,01	3	0,01	3	B
2,29	0,02	3	0,07	3	C
1,84	0,01	3	0,02	3	C
2,00	0,05	3	0,07	3	C
2,03	0,00	3	0,04	3	C
2,16	0,03	3	0,19	3	C
1,88	0,01	3	0,07	3	H
1,93	0,01	3	0,05	3	D
2,15	0,00	2			H

y_i : gennemsnit for laboratorium i
 s_i : standardafvigelse for laboratorium i inden for analyseserien
 n_i : antal resultater til bestemmelse af s_i
 s_{Li} : standardafvigelse for laboratorium i mellem analyseserierne
 n_{Li} : antal resultater til bestemmelse af s_{Li}

Metoder : Se forklaring på side 3

Jern					
y_i mg/l	s_i mg/l	n_i	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Metode
3,01	0,02	3	0,03	3	A
3,04	0,02	3	0,06	3	C
2,97	0,05	3	0,01	3	A
3,06	0,03	3	0,07	3	A
3,14	0,02	3	0,26	3	A
2,98	0,01	3	0,01	3	H
2,99	0,02	3	0,02	3	C
3,07	0,09	3	0,06	3	A
2,94	0,02	3	0,04	3	C
3,09	0,03	3	0,09	3	A
2,99	0,01	3	0,01	3	C
2,92	0,07	3	0,21	3	C
3,02	0,01	3	0,02	3	C
3,02	0,01	3	0,00	3	A
2,99	0,03	3	0,05	3	F
3,10	0,03	3	0,03	3	C
3,11	0,01	3	0,01	3	C
2,97	0,06	3	0,02	3	C
3,04	0,01	3	0,05	3	C
3,07	0,06	3	0,02	2	A
3,09	0,05	3	0,07	3	A
2,95	0,00	2			H

BILAG TIL CERTIFIKAT QC METAL HL1

Laboratoriemålinger

Mangan					
y_i mg/l	s_i mg/l	n_i	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Metode
1,99	0,01	3	0,14	3	A
1,86	0,02	3	0,06	3	C
1,99	0,01	3	0,02	3	A
2,01	0,01	3	0,01	3	C
2,00	0,02	3	0,04	3	A
2,00	0,02	3	0,09	3	A
1,98	0,01	3	0,02	2	A
2,00	0,01	3	0,01	3	C
1,85	0,03	3	0,03	3	D
1,92	0,01	3	0,02	3	C
1,96	0,01	3	0,02	3	A
1,99	0,01	3	0,01	3	C
1,93	0,05	3	0,13	3	C
1,99	0,02	3	0,03	3	D
2,03	0,00	3	0,03	3	C
2,00	0,01	3	0,00	3	A
2,02	0,02	3	0,01	3	C
2,09	0,01	3	0,00	3	C
1,97	0,01	3			A
1,98	0,02	3	0,02	3	C
2,00	0,00	3	0,02	3	C
1,95	0,02	3	0,05	2	A
2,02	0,00	2			H

Molybdæn					
y_i mg/l	s_i mg/l	n_i	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Metode
10,50	0,06	3	0,07	3	C
9,83	0,07	3	0,22	3	C
9,26	0,21	3	0,31	3	D
9,94	0,04	3	0,04	3	C
9,92	0,29	3	0,50	3	C
10,44	0,15	3	0,27	3	D
10,15	0,03	3	0,32	3	C
9,49	0,05	3	0,05	3	B
10,47	0,03	3	0,02	3	C
9,87	0,27	3	0,22	3	C
9,99	0,04	3	0,11	3	C
9,60	0,08	3	0,26	3	D
10,08	0,00	2			H

y_i : gennemsnit for laboratorium i
 s_i : standardafvigelse for laboratorium i inden for analyseserien
 n_i : antal resultater til bestemmelse af s_i
 s_{Li} : standardafvigelse for laboratorium i mellem analyseserierne
 n_{Li} : antal resultater til bestemmelse af s_{Li}
 Metoder : Se forklaring på side 3

BILAG TIL CERTIFIKAT QC METAL HL1

Laboratoriemålinger

Bly					
y_i mg/l	s_i mg/l	n_i	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Metode
9,72	0,09	3	0,04	3	A
9,97	0,08	3	0,74	3	C
10,03	0,08	3	0,02	3	A
9,93	0,06	3	0,05	3	C
10,44	0,06	3	0,34	3	E
10,09	0,15	3	0,53	3	A
9,89	0,05	3	0,12	2	A
9,74	0,06	3	0,04	3	C
9,16	0,04	3	0,43	3	D
10,14	0,04	3	0,01	3	A
9,79	0,03	3	0,04	3	C
9,82	0,26	3	0,63	3	C
10,74	0,06	3	0,15	3	A
10,51	0,04	3	0,23	3	C
10,10	0,05	3	0,20	3	C
10,11	0,08	3	0,05	3	A
10,00	0,07	3	0,10	3	C
10,57	0,01	3	0,02	3	C
9,92	0,17	3			A
10,23	0,07	3	0,32	3	C
10,10	0,05	3	0,06	3	C
10,04	0,27	3			C
9,69	0,06	3	0,50	2	A
9,46	0,17	3	0,02	3	D
10,30	0,00	2			H

Tin					
y_i mg/l	s_i mg/l	n_i	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Metode
11,06	0,06	3	0,40	3	C
10,61	0,12	3			C
9,63	0,05	3	1,24	3	C
10,35	0,07	3	0,11	3	C
10,57	0,31	3	0,81	3	C
10,42	0,45	3	0,23	3	E
10,88	0,15	3	0,80	3	D
10,33	0,04	3	0,27	3	C
10,41	0,07	3	0,08	3	B
10,45	0,04	3	0,03	3	C
10,22	0,21	3	0,35	3	C
10,34	0,08	3	0,09	3	C
9,53	0,08	3	0,25	3	C
9,81	0,08	3	0,15	3	D

y_i : gennemsnit for laboratorium i
 s_i : standardafvigelse for laboratorium i inden for analyseserien
 n_i : antal resultater til bestemmelse af s_i
 s_{Li} : standardafvigelse for laboratorium i mellem analyseserierne
 n_{Li} : antal resultater til bestemmelse af s_{Li}
 Metoder : Se forklaring på side 3

BILAG TIL CERTIFIKAT QC METAL HL1

Laboratoriemålinger

Zink					
y_i mg/l	s_i mg/l	n_i	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Metode
0,50	0,01	3	0,00	3	A
0,51	0,00	3	0,04	3	C
0,48	0,00	3	0,01	3	A
0,50	0,00	3	0,01	3	C
0,50	0,01	3	0,00	3	A
0,54	0,01	3	0,01	3	A
0,47	0,00	3	0,01	3	C
0,50	0,00	3	0,01	3	C
0,50	0,01	3	0,01	3	A
0,47	0,00	3	0,00	3	C
0,45	0,01	3	0,03	3	C
0,50	0,00	3	0,01	3	A
0,49	0,00	3	0,01	3	C
0,49	0,00	3	0,00	3	A
0,48	0,01	3	0,00	3	C
0,51	0,00	3	0,00	3	C
0,49	0,00	3			A
0,49	0,00	3	0,01	3	C
0,48	0,00	3	0,00	3	C
0,43	0,01	3	0,01	3	C
0,50	0,00	3	0,00	2	A
0,51	0,05	3	0,01	3	D
0,50	0,00	2			H

- y_i : gennemsnit for laboratorium i
 s_i : standardafvigelse for laboratorium i inden for analyseserien
 n_i : antal resultater til bestemmelse af s_i
 s_{Li} : standardafvigelse for laboratorium i mellem analyseserierne
 n_{Li} : antal resultater til bestemmelse af s_{Li}

Metoder: Se forklaring på side 3

BILAG TIL CERTIFIKAT QC METAL HL1

Certificerende laboratorier

Danmark

AnalyCen A/S, Fredericia
Dansk Chemex, Kalundborg
Fælleskommunal Levnedsmiddelkontrol, Glostrup
Hygiejnelaboratoriet A/S, Tønder
Institut for Geologi & Geoteknik DTU, Lyngby
Miljø- og LevnedsmiddelCentret, Holbæk
Miljøcentret I/S, Næstved
Miljølaboratoriet Østjylland A/S, Vejle
MLK Fyn I/S, Odense SØ
MLK Vestjylland I/S, Holstebro
MLK Østjylland I/S, Silkeborg
R. Dons, Nærum
SH Energi, Åbenrå
Steins Laboratoruim, Brørup

Norge

AnalyCen A/S, Moss
Hydro Aluminium Karmøy, Håvik
Hydro Magnesium Norway Laboratorium, Porsgrunn
Jordforsk. Lab, Ås
KM Lab A/S, Grimstad
Molab A/S, Mo i Rana
Norcem A/S, Brevik
Næringsmiddeltilsynet for Sogn, Sogndal
Næringsmiddeltilsynet i Tønsberg
Oslo Kommune, Oslo
RF Miljølab, Stavanger
Vest-Lab Services A/S, Tananger

Finland

Kokemäenjoen vesisstön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere
Lahden Tutkimuslaboratorio, Lahti
Metsäntutkimuslaitos (METLA), Vantaa
Tampereen Vesilaitos Viemärlaitoksen laboratorio, Tampere