



CERTIFIKAT FOR
QC LOAM SOIL B
SPORELEMENTER/METALLER I JORD

BATCH: VKI-20-3-0109

ANVENDELSE AF REFERENCEMATERIALET

Beskrivelse

Dette referencemateriale består af tørret jord. Certifikatet omfatter dokumentation for analyseparametrene As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, K og glødetab.

Anvendelse

Referencematerialet anvendes som kontrol af analysernes nøjagtighed og præcision. Det er typisk beregnet til intern kvalitetskontrol ved analyse af sporelementer/metaller og glødetab i jord. Det kan ligeledes anvendes ved validering af analysemetoder. Det er vigtigt, at batchnumre på referencemateriale og certifikat er ens.

Fremgangsmåde

Bestemmelse af sporelementer/metaller skal ske på destruerede prøver. Da materialet er hygroskopisk, anbefales det, at der med jævne mellemrum foretages en tørstofbestemmelse parallelt med analysen.

Analyse

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

Opbevaring og holdbarhed

Referencematerialet opbevares beskyttet mod sollys og tæt indelukket i det originale brune glas ved stuetemperatur. Certifikatet er gyldigt til **1. september 2027** under forudsætning af, at referencematerialet er opbevaret som anbefalet.

FREMSTILLING AF REFERENCEMATERIALET OG DOKUMENTATION

Fremstilling

Referencematerialet er let forurenet jord. Større sten og plantedele er fjernet. Materialet er tørret ved ca. 100 °C, knust og sigtet til < 90 µm og yderligere homogeniseret. Materialet er steriliseret med γ-stråling. Eurofins har ved sine kvalitetsprocedurer tilstræbt, at fremstillingen og kvalitetskontrollen heraf giver den ønskede kvalitet af referencematerialet.

Dokumentation for indhold

AI dokumentation for referencematerialets indhold af sporelementer/metaller er baseret på måling efter destruktion. Det målte indhold af de enkelte parametre er korrigeret for tørstofindholdet, som er bestemt parallelt med analysen.

Intern kontrol

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

Homogenitet:

Homogeniteten er undersøgt for alle ni sporelementer/metaller i tilfældigt udvalgte glas af referencematerialet QC LOAM SOIL B. Der er testet for homogenitet ved sammenligning af standardafvigelsen mellem referenceprøverne og standardafvigelsen for tredobbeltestemmelse på den enkelte prøve (F-test, 95 %). Herudover er homogeniteten efterkontrolleret for alle analyseparametre i henhold til ISO Guide 35 /1/ i forbindelse med den eksterne kontrol. Der er ikke fundet tegn på heterogenitet undtagen for Pb i den eksterne kontrol, hvilket dog kan forklares med forskelle mellem laboratorier, ikke mellem prøver.

Stabilitet:

Stabiliteten følges ved skemalagte analyser af As og Hg i referencemateriale opbevaret ved 20 °C og 4 °C. Der er ikke fundet tegn på holdbarhedsproblemer ved tidspunktet for udstedelse af dette certifikat.

Ekstern dokumentation

Til den eksterne laboratoriedokumentation er der anvendt udvalgte nordiske og tyske laboratorier. Laboratorierne er blevet bedt om at analysere to glas: begge glas ved dobbeltestemmelse i samme analyseserie; og derefter hvert glas i to forskellige analyseserier som enkeltbestemmelser. Desuden blev laboratorierne bedt om at analysere en kontrolprøve (jord), udsendt sammen med referencematerialerne. Statistikken ved den eksterne dokumentation 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.

Certificeringen er for sporelementer/metaller baseret på analyseresultater opnået ved destruktion med 7 N salpetersyre i mikrobølgeovn eller autoklave. For bestemmelse af glødetab er anvendt alle metoder.

For Cd, Cu, Hg, Pb og K er der ubetydelig forskel mellem data fra destruktion i autoklave og mikrobølgeovn. Den certificerede værdi for disse metaller er baseret på begge procedurer.

For As, Cr, Ni og Zn var der signifikant forskel mellem måleresultater efter destruktion i mikrobølgeovn og autoklave. Antallet af laboratorier, der har anvendt destruktion i mikrobølgeovn er for lille til at tillade estimering af en certificeret værdi, men for Cr, Ni og Zn angives en vejledende værdi til orientering. Kun tre ikke-udelukkede laboratorier anvendte destruktion i mikrobølgeovn ved bestemmelse af As, og certifikatet indeholder derfor ingen information for denne procedure.

Til certificeringen er anvendt resultater fra udvalgte laboratorier. Første kriterium for udvælgelse af laboratorier har været, at de er rutinerede. Dernæst er laboratorier udvalgt på basis af deres opnåede resultater i præstationsprøvninger eller tidligere certificeringer.

Kriterierne for udvælgelse af danske, norske, svenske og tyske laboratorier har været, at

- laboratoriets resultater i de undersøgte præstationsprøvninger havde z-score mindre end 2 (absolut værdi), og at
- laboratoriet analyserer flere end 20 analyseserier per år eller er akkrediteret til pågældende parameter.

Finske laboratorier er udvalgt som kvalificerede af det finske referencelaboratorium.

Kriterierne for udvælgelse af laboratorieresultater i certificeringen har været, at

- laboratoriets resultater for kontrolprøven ved certificeringen afveg mindre end 25 % fra den nominelle værdi, og at
- laboratoriets resultater ved certificeringen ikke var Cochran eller Grubbs outliers.

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	GENNEM-SNIT	STANDARD-AFVIGELSE MELLEM DATASÆT	95 % KONFIDENS-GRÆNSER PÅ GENNEMSNI		ANTAL DATASÆT I BEREGNINGERNE/ METODE	UDELUKKEDE DATASÆT
				$y_{char} \pm t_{0,025}(\nu) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$			
		y_{char}	s(y)	Nedre	Øvre	(p)	C: Cochran outlier G: Grubbs outlier
Arsen (autoklavedestruktion)	mg/kg TS	3,49	0,290	3,22	3,76	5/D 2/E	2C
Cadmium	mg/kg TS	0,279	0,0350	0,258	0,300	1/A 7/D 5/E	1C
Chrom (autoklavedestruktion)	mg/kg TS	46,8	4,06	43,9	49,7	9/D 1/E	1C
Chrom * (mikrobølgedestruktion)	mg/kg TS	(65)	(16)	(45)	(86)	1/B 1/D 3/E	
Kobber	mg/kg TS	23,3	1,74	22,4	24,2	1/B 11/D 4/E	
Kviksølv	mg/kg TS	0,094	0,0077	0,088	0,099	3/C 4/D 2/E 1/F	1C
Nikkel (autoklavedestruktion)	mg/kg TS	13,2	1,27	12,3	14,1	9/D 1/E	1C
Nikkel * (mikrobølgedestruktion)	mg/kg TS	(15)	(1,4)	(13)	(18)	1/D 3/E	1C
Bly	mg/kg TS	115	10,8	109	122	9/D 5/E	2C
Zink (autoklavedestruktion)	mg/kg TS	73,7	6,49	69,0	78,4	9/D 1/E	1C
Zink * (mikrobølgedestruktion)	mg/kg TS	(78)	(4,0)	(71)	(84)	1/B 1/D 2/E	1C

Kalium	g/kg TS	1,43	0,122	1,35	1,52	9/D 1/E	3C
Glødetab	g/kg TS	26,4	3,11	24,5	28,3	13	1C

*: Værdier i parentes er orienterende.

Metoder

- A Atomabsorptionsspektrometri med grafitovn (ETAAS), f.eks. ISO 11047
- B Atomabsorptionsspektrometri med flamme (FAAS), f.eks. ISO 11047
- C Atomabsorptionsspektrometri med hydridteknik (HAAS), f.eks. ISO 16772 (Hg), ISO 20280 (As)
- D Induktivt koblet plasma atomemissionsspektrometri (ICP-AES), f.eks. ISO 22036
- E Induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS)

Brug af de certificerede værdier

For laboratorier, hvis analysekvalitet er på niveau med de laboratorier, der har deltaget i den eksterne dokumentation, gælder følgende:

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

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

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

$$y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{2}}$$

REFERENCER

- /1/ ISO guide 35:2017. Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- /2/ ISO guide 31:2015. Reference materials - Contents of certificates, labels and accompanying documentation.

Certifikat udgivet januar 2024.

TEKNISK ANSVARLIG



Rikke Mikkelsen.
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

Certifikatets revisionshistorie: Januar 2024 (forlænget udløbsdato; opdatering til gældende ISO standarder); Juni 2019 (forlænget udløbsdato); Januar 2014 (tilføjet udløbsdato); August 2009 (dato for første udgave af certifikat)

BILAG TIL CERTIFIKAT QC LOAM SOIL B

Laboratoriemålinger

Arsen (autoklavedestruktion)					
y_i mg/kg TS	S_{ri} mg/kg TS	n_{ri}	S_{Li} mg/kg TS	n_{Li}	Metode
3,65	0,097	4	0,075	3	D
3,65	0,201	4	0,142	3	D
3,40	0,061	4	0,103	3	D
3,61	0,022	4	0,032	3	E
3,79	0,035	4	0,298	3	E
2,91	0,288	4	0,322	3	D
3,40	0,141	4	0,200	3	D

Chrom (autoklavedestruktion)					
y_i mg/kg TS	S_{ri} mg/kg TS	n_{ri}	S_{Li} mg/kg TS	n_{Li}	Metode
45,2	2,31	4	3,30	3	D
44,2	1,04	4	2,55	3	D
43,9	0,93	4	0,46	3	D
43,1	0,71	4	0,44	3	D
49,0	0,36	4	1,01	3	D
49,4	0,53	4	0,35	3	D
56,1	0,83	4	1,81	3	E
44,9	0,69	4	0,70	3	D
43,5	2,36	4	3,47	3	D
48,8	1,26	4	0,83	3	D

Cadmium					
y_i mg/kg TS	S_{ri} mg/kg TS	n_{ri}	S_{Li} mg/kg TS	n_{Li}	Metode
0,261	0,0075	4	0,0206	3	D
0,276	0,0103	4	0,0106	3	*E
0,325	0,0026	4	0,0085	3	E
0,277	0,0186	4	0,0109	3	A
0,325	0,0120	4	0,0056	3	*E
0,255	0,0230	4	0,0035	3	D
0,232	0,0039	4	0,0018	3	*D
0,251	0,0101	4	0,0063	3	D
0,309	0,0045	4	0,0078	3	E
0,298	0,0116	4	0,0243	3	E
0,253	0,0154	4	0,0037	3	D
0,235	0,0258	4	0,0153	3	D
0,332	0,0213	4	0,0120	3	D

Chrom (mikrobølgedestruktion)					
y_i mg/kg TS	S_{ri} mg/kg TS	n_{ri}	S_{Li} mg/kg TS	n_{Li}	Metode
65,4	11,3	4	8,4	3	E
76,7	2,4	4	3,6	3	E
39,1	1,4	4	0,2	3	D
63,7	5,7	4	3,0	3	B
81,2	5,9	4	5,9	3	E

*: måling efter destruktion i mikrobølgeovn. Øvrige målinger er udført efter destruktion i autoklave

Kobber					
y_i mg/kg TS	s_{ri} mg/kg TS	n_{ri}	s_{Li} mg/kg TS	n_{Li}	Metode
25,2	0,31	4	1,89	3	D
23,2	0,60	4	0,78	3	*E
22,9	0,58	4	0,20	3	D
19,0	0,99	4	0,61	3	D
23,2	0,40	4	0,42	3	*E
24,0	0,94	4	0,20	3	D
25,0	0,42	4	0,53	3	D
23,1	0,29	4	0,25	3	*D
23,4	0,59	4	0,22	3	D
25,7	0,26	4	0,20	3	E
21,6	0,37	4	1,57	3	D
21,0	0,56	4	1,49	3	D
23,6	0,33	4	0,77	3	D
22,8	0,39	4	0,59	3	D
23,8	0,43	4	0,80	3	*B
25,5	0,56	4	0,57	3	*E

*: måling efter destruktion i mikrobølgeovn. Øvrige målinger er udført efter destruktion i autoklave

Nikkel (autoklavedestruktion)					
y_i mg/kg TS	s_{ri} mg/kg TS	n_{ri}	s_{Li} mg/kg TS	n_{Li}	Metode
13,5	0,32	4	0,34	3	D
15,2	0,49	4	0,68	3	D
12,1	0,55	4	0,46	3	D
12,7	0,10	4	0,27	3	D
13,5	0,27	4	0,16	3	D
13,5	0,16	4	0,10	3	D
15,0	0,13	4	0,22	3	E
11,2	0,37	4	0,40	3	D
13,6	0,16	4	0,56	3	D
12,0	0,25	4	0,22	3	D

Kviksølv					
y_i mg/kg TS	s_{ri} mg/kg TS	n_{ri}	s_{Li} mg/kg TS	n_{Li}	Metode
0,094	0,0115	4	0,0053	3	D
0,088	0,0170	4	0,0050	3	*E
0,088	0,0059	4	0,0033	3	D
0,097	0,0198	4	0,0095	3	F
0,089	0,0021	4	0,0028	3	*C
0,109	0,0073	4	0,0126	3	D
0,096	0,0067	4	0,0074	3	E
0,100	0,0058	4	0,0136	3	D
0,096	0,0080	4	0,0040	3	C
0,081	0,0075	4	0,0054	3	C

*: måling efter destruktion i mikrobølgeovn. Øvrige målinger er udført efter destruktion i autoklave

Nikkel (mikrobølgedestruktion)					
y_i mg/kg TS	s_{ri} mg/kg TS	n_{ri}	s_{Li} mg/kg TS	n_{Li}	Metode
15,1	0,21	4	0,55	3	E
15,4	0,16	4	0,56	3	E
13,8	0,17	4	0,30	3	D
17,2	0,15	4	0,86	3	E

Bly					
y_i mg/kg TS	s_{ri} mg/kg TS	n_{ri}	s_{Li} mg/kg TS	n_{Li}	Metode
118	3,6	4	0,0	3	*E
127	5,1	4	2,2	3	D
100	3,5	4	2,8	3	D
108	1,3	4	3,7	3	*E
115	0,8	4	1,4	3	D
115	3,7	4	5,6	3	D
104	1,0	4	1,0	3	*D
114	1,5	4	3,2	3	D
121	0,5	4	1,0	3	E
121	6,0	4	3,3	3	E
99	2,8	4	5,4	3	D
125	4,6	4	6,1	3	D
112	2,0	4	3,8	3	D
138	6,8	4	5,4	3	*E

*: måling efter destruktion i mikrobølgeovn. Øvrige målinger er udført efter destruktion i autoklave

Zink (mikrobølgedestruktion)					
y_i mg/kg TS	s_{ri} mg/kg TS	n_{ri}	s_{Li} mg/kg TS	n_{Li}	Metode
77,4	1,75	4	0,39	3	E
79,8	0,51	4	1,42	3	E
72,0	0,70	4	0,57	3	D
81,0	1,93	4	2,23	3	B

Zink (autoklavedestruktion)					
y_i mg/kg TS	s_{ri} mg/kg TS	n_{ri}	s_{Li} mg/kg TS	n_{Li}	Metode
79,3	1,50	4	2,04	3	D
70,8	2,39	4	4,72	3	D
63,5	1,18	4	0,74	3	D
73,6	1,36	4	1,09	3	D
82,7	0,50	4	1,06	3	D
82,9	1,38	4	0,49	3	E
69,5	0,88	4	2,87	3	D
70,0	1,91	4	5,29	3	D
76,5	1,67	4	1,80	3	D
68,3	2,23	4	2,42	3	D

Kalium					
y_i g/kg TS	s_{ri} g/kg TS	n_{ri}	s_{Li} mg/kg TS	n_{Li}	Metode
1,49	0,028	4	0,047	3	*D
1,30	0,015	4	0,026	3	D
1,39	0,033	4	0,054	3	*D
1,62	0,007	4	0,020	3	D
1,58	0,025	4	0,062	3	E
1,42	0,024	4	0,046	3	D
1,41	0,027	4	0,094	3	D
1,37	0,113	4	0,108	3	D
1,54	0,079	4	0,017	2	D
1,24	0,037	4	0,021	3	D

*: måling efter destruktion i mikrobølgeovn. Øvrige målinger er udført efter destruktion i autoklave

Glødetab					
y_i g/kg TS	s_{ri} g/kg TS	n_{ri}	s_{Li} g/kg TS	n_{Li}	Metode
30,5	0,79	4			A
24,3	0,00	4	1,53	3	A
22,2	1,38	4	1,77	3	A
30,2	1,40	4	0,38	3	-
25,0	0,24	4	0,33	3	A
22,3	1,16	4	0,72	3	A
30,3	0,27	4	0,58	3	A
26,5	0,58	4	0,50	3	A
24,3	1,40	4			A
25,3	0,63	4	0,69	3	A
29,0	2,54	4	0,98	3	A
29,4	1,56	4	1,93	3	A
23,7	1,47	4	0,58	3	A

Eksterne kontrolværdier

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

Metoder: Se forklaring side 3.

BILAG TIL CERTIFIKAT QC LOAM SOIL B

Certificerende laboratorier

Danmark

Eurofins Miljø A/S, Vejen
Højvang Miljølaboratorium A/S, Dianalund
MILANA A/S, Helsingør
Miljøcenter Vestjylland, Holstebro
Miljølaboratoriet I/S, Glostrup
VBM Laboratoriet A/S, Fjerritslev

Finland

Finnish Environment Institute, Helsinki
Ramboll Analytics, Lahti
Suomen Ympäristöpalvelu Oy, Oulu

Norge

Eurofins Norsk Miljøanalyse, Moss
Hardanger Miljøcenter AS, Odda
NIVA, Oslo

Sverige

Alcontrol AB, Linköping
ALS Scandinavia AB, Luleå
Eurofins Environment Sweden AB, Lidköping
Jönköping Kommun, Tekniska Kontoret, VA-lab, Jönköping
VA-lab, Eskilstuna Energi & Miljö, Eskilstuna

Tyskland

Agrolab, Saarstedt