



CERTIFIKAT FOR

QC METAL LL2

SPORELEMENTER

BATCH: VKI-13-3-0304

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 Ag, Ba, Cd, Co, Fe, Mn, Pb, Sb, Se og Sr.

Mængde og konservering

QC METAL LL2 indeholder en ampul med minimum 15 mL koncentrat. Fra 10 mL koncentrat kan der fremstilles 1 L 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 3,0 mL koncentreret salpetersyre fortyndes op til 1000 ml med vand. De certificerede koncentrationer er angivet i tabellen på side 3 i dette certifikat.

Ved brug af det færdige referencemateriale QC METAL LL2, 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.

Certifikatet er udfærdiget ifølge ISO's internationale retningslinier for certificering af referencematerialer angivet i /1/ og /2/.

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 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 LL2 ved at måle Ag, Ba, Cd, Co, Fe, Mn, Pb, Se 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 laboratedokumentation er der anvendt danske, finske, norske og svenske laboratorier. Laboratorierne er bedt om at analysere to ampuller i samme analyseserie, den ene som dobbeltbestemmelse, samt at analysere en ampul i yderligere to analyseserier. 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 /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.

Første kriterium for udvælgelse af danske, norske og svenske certificerende laboratorier har været, at de er rutinerede, dvs. at de analyserer flere end ca. 40 prøver pr. år. Dernæst er laboratorierne udvalgt på basis af deres opnåede resultater i 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

PARAMETER	ENHED	GENNEM-SNIT	STANDARD-AFVIGELSE MELLEM LABORATO- RIERNE	95 % KONFIDENSGRÆNSER PÅ GENNEMSNIET		ANTAL LABORATORIER I BEREGNINGERNE/ METODE	UDELUKKEDE LABORATO- RIER
		y_{char}	s(y)	$y_{char} \pm t_{0,025}(\nu) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$			C= Cochran outliers G= Grubbs outliers U= Øvrige udelukkede
				Nedre	Øvre	(p)	
Sølv	µg/L Ag	5,02	0,13	4,91	5,12	1/150, 7/562, 1/911	1C
Barium	µg/L Ba	101,5	2,8	99,1	103,8	1/150, 1/550, 5/562, 1/950	1C, 1U
Cadmium	µg/L Cd	1,99	0,033	1,96	2,02	1/510, 1/550, 3/562, 1/911	6U
Cobolt	µg/L Co	51,6	2,5	49,7	53,5	1/150, 1/510, 1/550, 5/562, 1/950	2C, 1U
Jern	µg/L Fe	200	4,7	195	205	5/562, 1/950	3C, 1U
Mangan	µg/L Mn	50,0	1,1	49,2	50,7	1/150, 1/520, 1/550, 6/562, 1/950	1C, 1U
Bly	µg/L Pb	19,8	0,96	19,0	20,6	1/150, 1/510, 6/562	3C, 1U
Antimon	µg/L Sb	49,1	1,2	47,8	50,3	1/550, 4/562, 1/950	4U
Selen	µg/L Se	99,1	6,8	92,8	105,4	1/550, 5/562, 1/911	1C, 2U
Strontium	µg/L Sr	49,1	0,95	48,3	49,9	1/150, 1/550, 5/562, 1/950	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
10	AAS med grafitovn, kalibreringskurve
11	AAS med grafitovn, kalibrering ved standardtilsætning
20	AAS med acetylen-luft flamme
50	ICP-AES, 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 kontroldata, gælder følgende:

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

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

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

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

Parameter	Ved enkeltbestemmelse µg/L	Ved dobbeltbestemmelse µg/L
Sølv (Ag)	4,71 – 5,32	4,80 – 5,23
Barium (Ba)	94,7 – 108,2	96,7 – 106,2
Cadmium (Cd)	1,91 – 2,08	1,93 – 2,05
Cobolt (Co)	45,9 – 57,3	47,6 – 55,7
Jern (Fe)	188 – 212	191 – 208
Mangan (Mn)	47,6 – 52,4	48,3 – 51,7
Bly (Pb)	17,5 – 22,1	18,2 – 21,4
Antimon (Sb)	45,9 – 52,2	46,9 – 51,3
Selen (Se)	82,4 – 115,7	87,3 – 110,9
Strontium (Sr)	46,9 – 51,4	47,5 – 50,7

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 kvalitetsstyringssystem 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/ 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.

Certifikat udgivet april 2024.

TEKNISK ANSVARLIG



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

Webside: www.eurofins.dk/refmat

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); September 2004 (dato for første udgave af certifikat)

BILAG TIL CERTIFIKAT QC METAL LL2

Laboratoriemålinger

Ag						Ba					
y_i μg/l	s_{ri} μg/l	n_{ri}	s_{Li} μg/l	n_{Li}	Metode	y_i μg/l	s_{ri} μg/l	n_{ri}	s_{Li} μg/l	n_{Li}	Metode
5,08	0,12	3	0,29	3	562	104,0	0,00	3	1,53	3	562
5,18	0,12	3	0,08	3	562	102,0	2,52	3	1,58	3	562
5,01	0,10	3	0,05	3	562	100,7	0,51	3	0,99	3	562
5,10	0,00	3	0,00	3	562	100,5	1,12	3	1,05	3	562
5,03	0,02	3	0,05	3	562	97,1	0,52	3	2,75	3	562
4,89	0,04	3	0,07	3	562	99,7	0,57	3	1,38	3	550
5,00	0,03	3	0,27	3	562	101,1	0,40	3	1,97	3	950
4,74	0,03	3	0,27	3	911	106,6	1,53	3	2,52	3	150
5,12	0,10	3	0,30	3	150						

Cd						Co					
y_i μg/l	s_{ri} μg/l	n_{ri}	s_{Li} μg/l	n_{Li}	Metode	y_i μg/l	s_{ri} μg/l	n_{ri}	s_{Li} μg/l	n_{Li}	Metode
2,03	0,036	3	0,021	3	562	52,1	0,30	3	0,21	3	562
1,99	0,012	3	0,031	3	562	54,3	0,21	3	0,60	3	562
2,01	0,021	3	0,008	3	562	51,6	0,24	3	0,60	3	562
1,93	0,066	3	0,136	3	510	51,2	0,36	3	0,39	3	562
1,99	0,038	3	0,049	3	550	52,6	0,20	3	1,02	3	562
2,00	0,029	3	0,094	3	911	45,6	0,60	3	1,50	3	510
						52,1	0,21	3	1,23	3	550
						51,7	0,10	3	1,54	3	950
						53,4	0,76	3	1,29	3	150

Eksterne kontrolværdier:

- y_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 LL2

Laboratoriemålinger

Fe						Mn					
y_i μg/l	s_{ri} μg/l	n_{ri}	s_{Li} μg/l	n_{Li}	Metode	y_i μg/l	s_{ri} μg/l	n_{ri}	s_{Li} μg/l	n_{Li}	Metode
202,2	1,5	3	2,6	3	562	49,9	0,32	3	0,93	3	562
198,6	2,0	3	6,4	3	562	49,1	0,95	3	2,04	3	562
200,4	0,7	3	3,0	3	562	52,0	0,36	3	0,15	3	562
193,3	1,3	3	1,7	3	562	49,7	0,26	3	0,46	3	562
207,2	1,2	3	8,7	3	562	49,9	0,38	3	3,40	3	562
197,5	0,6	3	5,4	3	950	50,1	0,29	3	0,86	3	562
						51,2	0,58	3	2,27	3	520
						48,3	0,40	3	0,67	3	550
						49,1	0,10	3	1,34	3	950
						50,5	0,64	3	1,00	3	150

Pb						Sb					
y_i μg/l	s_{ri} μg/l	n_{ri}	s_{Li} μg/l	n_{Li}	Metode	y_i μg/l	s_{ri} μg/l	n_{ri}	s_{Li} μg/l	n_{Li}	Metode
19,9	0,12	3	0,88	3	562	48,8	2,84	3	0,89	3	562
20,2	0,17	3	0,15	3	562	49,3	1,37	3	0,98	3	562
20,1	0,15	3	0,25	3	562	47,3	0,23	3	0,85	3	562
19,8	0,08	3	0,19	3	562	48,6	1,21	3	1,25	3	562
18,7	0,29	3	0,21	3	562	49,4	0,93	3	1,77	3	550
19,9	0,15	3	0,32	3	562	51,0	0,35	3	0,85	3	950
18,4	0,10	3	1,31	3	510						
21,5	0,44	3	0,83	3	150						

Eksterne kontrolværdier:

- y_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 LL2

Laboratoriemålinger

Se						Sr					
y_i μg/l	s_{ri} μg/l	n_{ri}	s_{Li} μg/l	n_{Li}	Metode	y_i μg/l	s_{ri} μg/l	n_{ri}	s_{Li} μg/l	n_{Li}	Metode
87,0	0,66	3	8,37	3	562	49,7	0,32	3	0,88	3	562
100,7	1,87	3	0,89	3	562	49,3	0,95	3	1,36	3	562
98,7	0,78	3	0,62	3	562	50,1	0,27	3	0,41	3	562
98,8	0,25	3	0,57	3	562	48,2	0,17	3	1,61	3	562
110,4	0,58	3	4,35	3	562	48,0	0,20	3	0,15	3	562
99,2	1,65	3	2,82	3	550	50,4	0,25	3	0,25	3	550
99,0	0,53	3	2,08	3	911	49,4	0,15	3	1,49	3	950
						47,9	0,78	3	0,86	3	150

Eksterne kontrolværdier:

- y_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 LL2

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
Helsinki City Environmental Laboratory	Helsingin Kaupunki
University of Jyväskylä, Institute for Environmental Research	Jyväskylä

Norge

NIVA	Oslo
------	------

Sverige

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