



CERTIFIKAT FOR

QC METAL LL1

SPORELEMENTER/METALLER

BATCH: VKI-12-5-0908

ANVENDELSE AF REFERENCEMATERIALET

Beskrivelse

Dette referencemateriale består af en ampul med koncentrat til fremstilling af færdigt referencemateriale ved fortynding med vand. Certifikatet omfatter dokumentation for analyseparametrene Al, As, Cr, Cu, Mo, Ni, Sn, V og Zn.

Mængde og konservering

QC METAL LL1 indeholder en ampul med cirka 15 mL koncentrat. Fra 10 mL koncentrat kan der fremstilles 1000 mL færdigt referencemateriale. Koncentratet er konserveret med salpetersyre, 5 %, og saltsyre 5 %.

Anvendelse

Referencematerialet anvendes som kontrol af analysernes nøjagtighed og præcision. Det er typisk beregnet til intern kvalitetskontrol ved analyse af sporelementer/metaller i vandprøver. Det kan ligeledes anvendes i kvalitetskontrollen ved andre prøvetyper samt ved kvalificering og validering af analyseinstrumenter og analysemetoder. 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 den. Koncentrat udmåles med pipette, hvorefter der konserveres med syre uden måleligt indhold af sporelementer/metaller og fortyndes 1:100 med vand uden betydende indhold af sporelementer/metaller. For eksempel fortyndes 10,0 mL koncentrat og 3,0 mL koncentreret salpetersyre op til 1000 mL. Til analyse for Sn fortyndes f.eks. 10,0 mL koncentrat og 10,0 mL koncentreret saltsyre op til 1000 mL. De certificerede koncentrationer er angivet i tabellen på side 3 i dette certifikat.

Bemærk, at referenceprøvekoncentratet ikke må hældes ud af ampullen. Det er endvidere 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.

Ved brug af det færdige referencemateriale, QC METAL LL1, kan der efter behov ændres på fortyndingsforholdet mellem koncentratet og vand. Bemærk dog at den certificerede værdi med tilhørende konfidensinterval kun er gældende for det anbefalede fortyndingsforhold 1:100.

Analyse

Det færdige referencemateriale 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, og 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 sine 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 ni sporelementer i tilfældigt udvalgte ampuller af referencematerialet QC METAL LL1. Der er testet for homogenitet ved sammenligning af standardafvigelsen mellem referenceprøverne og standardafvigelsen for dobbeltbestemmelse 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.

Stabilitet:

Stabiliteten følges ved skemalagte analyser af Cu og Zn i referencemateriale opbevaret ved 20 °C og 37 °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 4 ampuller: to ampuller ved dobbeltbestemmelse i samme analyseserie; og dernæst en ampul i hver af to forskellige analyseserier som enkeltbestemmelser. Desuden blev laboratorierne bedt om at analysere en kontrolprøve, 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 beligheden 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 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 15 % 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 GENNEMSNIT		ANTAL DATASÆT I BEREGNINGERNE/ METODE	UDELUKKEDE DATASÆT
		y_{char}	s(y)	$y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$ Nedre Øvre		(p)	C: Cochran outlier G: Grubbs outlier
Aluminium	µg/L Al	204	10.4	197	212	3/D og 7/E	1C
Arsen	µg/L As	29.1	0.85	28.5	29.6	1/A og 12/E	1C
Chrom	µg/L Cr	19.5	0.45	19.2	19.9	3/D og 8/E	2C, 1G
Kobber	µg/L Cu	19.6	0.71	19.1	20.0	11/E	1C
Molybdæn	µg/L Mo	19.3	0.95	18.6	19.9	1/D og 10/E	2C
Nikkel	µg/L Ni	19.8	0.83	19.2	20.4	1/D og 10/E	4C
Tin	µg/L Sn	19.5	0.69	18.9	20.0	1/D og 8/E	
Vanadium	µg/L V	19.7	0.61	19.3	20.1	11/E	1C
Zink	µg/L Zn	49.9	1.72	48.8	51.0	1/D og 11/E	2C

Metoder

- A Atomabsorptionsspektrometri med grafitovn, f.eks. ISO 15586
D Induktivt koblet plasma atomemissionsspektrometri (ICP-AES), f.eks. ISO 11885
E Induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS), f.eks. ISO 17294

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:

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

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

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

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.

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); August 2009 (dato for første udgave af certifikat)

BILAG TIL CERTIFIKAT QC METAL LL1

Laboratoriemålinger

Aluminium					
y_i µg/L	S_{ri} µg/L	n_{ri}	S_{Li} µg/L	n_{Li}	Metode
215	2,08	4	3,33	3	D
195	2,83	4	4,73	3	E
197	1,50	4	3,17	3	E
222	2,05	4	1,11	3	D
199	2,65	4	2,02	3	E
205	3,74	4	8,96	3	E
190	4,69	4	5,69	3	E
199	1,91	4	2,75	3	E
217	4,57	4	11,44	3	D
205	2,67	4	4,50	3	E

Arsen					
y_i µg/L	S_{ri} µg/L	n_{ri}	S_{Li} µg/L	n_{Li}	Metode
28,6	0,10	4	0,44	3	E
28,4	0,66	4	0,73	3	E
28,4	0,17	4	0,22	3	E
30,3	0,29	4	0,62	3	E
29,9	0,06	4	0,09	3	E
29,7	0,20	4	0,45	3	E
28,2	0,24	4	0,14	3	E
29,1	0,26	4	0,38	3	E
28,4	0,65	4	0,67	3	E
28,6	0,31	4	0,39	3	E
28,1	0,34	4			A
30,5	0,48	4	0,16	3	E
29,6	0,25	4	0,60	3	E

Chrom					
y_i µg/L	S_{ri} µg/L	n_{ri}	S_{Li} µg/L	n_{Li}	Metode
19,7	0,58	4	0,29	3	D
20,4	0,20	4	0,21	3	E
19,8	0,13	4	0,34	3	E
19,0	0,38	4	0,40	3	E
19,8	0,35	4	0,26	3	E
19,6	0,98	2	0,07	3	D
19,4	0,35	4	0,21	3	E
19,0	0,42	4	0,46	3	E
18,9	0,24	4	0,54	3	E
20,0	1,00	4	0,87	3	D
19,5	0,41	4	0,15	3	E

Kobber					
y_i µg/L	S_{ri} µg/L	n_{ri}	S_{Li} µg/L	n_{Li}	Metode
21,1	0,71	4	0,74	3	E
20,0	0,59	4	0,70	3	E
20,2	0,25	4	0,42	3	E
19,0	0,15	4	0,48	3	E
19,6	0,26	4	0,25	3	E
19,6	0,14	4	0,10	3	E
19,5	0,34	4	0,41	3	E
18,5	0,56	4	0,28	3	E
18,7	0,22	4	0,16	3	E
19,5	0,42	4	0,21	3	E
19,7	0,49	4	0,26	3	E

Molybdæn					
y_i µg/L	s_{ri} µg/L	n_{ri}	s_{Li} µg/L	n_{Li}	Metode
18,9	0,38	4	0,44	3	E
19,9	0,38	4	0,30	3	E
18,7	0,42	4	0,54	3	E
19,6	0,13	4	0,17	3	E
18,2	0,28	4	0,65	3	E
21,4	0,68	4	0,60	3	D
19,3	0,30	4	0,21	3	E
18,7	0,33	4	0,16	3	E
18,2	0,37	4	0,22	3	E
19,1	0,14	4	0,10	3	E
20,1	0,37	4	0,12	3	E

Nikkel					
y_i µg/L	s_{ri} µg/L	n_{ri}	s_{Li} µg/L	n_{Li}	Metode
20,7	0,50	4	0,52	3	D
20,1	0,34	4	0,08	3	E
20,8	0,42	4	0,40	3	E
19,8	0,26	4	0,21	3	E
19,4	0,15	4	0,16	3	E
21,2	0,30	4	0,16	3	E
19,4	0,29	4	0,01	3	E
18,9	0,31	4	0,20	3	E
18,5	0,19	4	0,43	3	E
19,8	0,40	4	0,32	3	E
19,4	0,19	4	0,22	3	E

Tin					
y_i µg/L	s_{ri} µg/L	n_{ri}	s_{Li} µg/L	n_{Li}	Metode
19,7	0,13	4	0,44	3	E
19,3	0,21	4	0,28	3	E
20,1	0,19	4	0,16	3	E
20,7	0,64	4	0,66	3	D
18,4	0,13	4	0,12	3	E
19,0	0,50	4	0,26	3	E
19,0	0,27	4	0,53	3	E
19,3	0,21	4	0,17	3	E
19,8	0,24	4	0,63	3	E

Vanadium					
y_i µg/L	s_{ri} µg/L	n_{ri}	s_{Li} µg/L	n_{Li}	Metode
20,9	0,22	4	0,51	3	E
19,4	0,48	4	0,29	3	E
20,5	0,50	4	0,51	3	E
19,2	0,38	4	0,44	3	E
19,8	0,17	4	0,10	3	E
19,3	0,33	4	0,11	3	E
20,2	0,31	4	0,68	3	E
19,1	0,26	4	0,26	3	E
19,2	0,33	4	0,36	3	E
19,4	0,39	4	0,17	3	E
19,6	0,22	4	0,35	3	E

Zink					
y_i µg/L	s_{ri} µg/L	n_{ri}	s_{Li} µg/L	n_{Li}	Metode
51,7	1,83	4	1,15	3	D
52,0	0,54	4	2,23	3	E
50,2	0,49	4	0,84	3	E
50,5	0,81	4	1,06	3	E
49,1	0,42	4	0,22	3	E
52,7	0,71	4	0,59	3	E
49,9	0,37	4	1,15	3	E
49,1	1,35	4	0,91	3	E
47,5	0,76	4	0,66	3	E
46,8	0,14	4	1,67	3	E
49,9	0,74	4	0,77	3	E
49,8	0,38	4	1,37	3	E

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 METAL LL1

Certificerende laboratorier

Danmark

Eurofins Miljø A/S, Vejen
FORCE Technology, Brøndby
MILANA A/S, Helsingør
Miljøcenter Vestjylland, Holstebro
Miljølaboratoriet I/S, Glostrup

Finland

Finnish Environment Institute, Helsinki
Ramboll Analytics, Lahti

Norge

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

Sverige

Alcontrol AB, Linköping
ALS Scandinavia AB, Luleå
Eurofins Environment Sweden AB, Lidköping

Tyskland

Agrolab, Saarstedt