

## REKENVOORBEELDEN

### 1 PRESTATIEKENMERKEN

#### 1.1 Bepaling van PCB's in olie met GC-MS

Bepalingsmethode:

- verdunning van olie in hexaan, zuivering op gecombineerde zure silica/basische silica, DMSO/hexaan partitie, GC-MS SIM analyse, kwantificatie door isotoopdilutie.

##### 1.1.1 lineariteit

Lineair bereik voor 1 µl injectie (toegestane afwijking tov gemiddelde RRF is 10 %) : lineair van 0.006 µg/g tot 3 µg/g, met uitzondering van PCB 28.

Voor PCB 101 wordt het diagram hieronder weergegeven.

component (i): pcb-101

aantal meetpunten: 6

concentratie-eenheid: µg/g

interne standaard (IS): c13-pcb-101

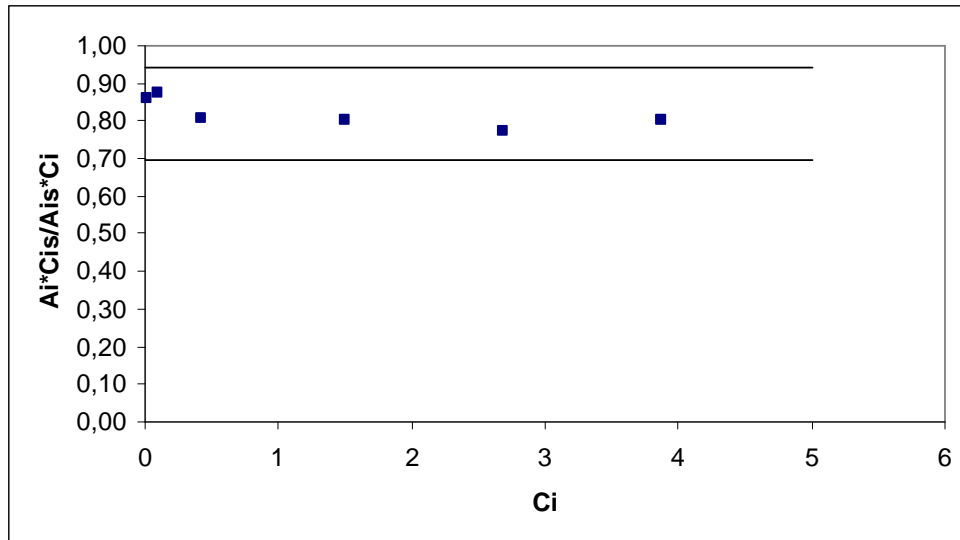
De verhouding van de detectorrespons van de PCB-componenten en de inwendige standaard(en) worden uitgezet in functie van de verhouding van de concentraties van de PCB-componenten en de inwendige standaard(en); de helling van de rechte is  $RRF_i$ .

Bijkomend kan men  $(A_i \cdot C_{IS}) / (A_{IS} \cdot C_i)$  i.f.v.  $C_i$ . Het lineair bereik wordt gedefinieerd als dat gebied waarvoor de afwijking van  $(A_i \cdot C_{IS}) / (A_{IS} \cdot C_i)$  t.o.v. de gemiddelde waarde maximaal 10 % bedraagt (zie figuur)

| $C_i$ (concentratie i) | $A_i$ (oppervlak i) | $C_{IS}$ (concentratie IS) | $A_{IS}$ (oppervlak IS) |
|------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------------|
| 0,019                  | 1093                | 0,482                      | 32192                   |
| 0,093                  | 5920                | 0,484                      | 35240                   |
| 0,425                  | 27801               | 0,486                      | 39507                   |
| 1,494                  | 69426               | 0,482                      | 27982                   |
| 2,6892                 | 124966,8            | 0,483                      | 28990                   |
| 3,871                  | 205029              | 0,486                      | 32012                   |

| $C_i/C_{IS}$ | $A_i/A_{IS}$ | $C_i$  | $A_i/A_{IS} \cdot C_{IS}/C_i = RRF_i$ |
|--------------|--------------|--------|---------------------------------------|
| 0,0394       | 0,0340       | 0,019  | 0,86132                               |
| 0,1921       | 0,1680       | 0,093  | 0,87428                               |
| 0,8745       | 0,7037       | 0,425  | 0,80470                               |
| 3,0996       | 2,4811       | 1,494  | 0,80046                               |
| 5,5677       | 4,3107       | 2,6892 | 0,77423                               |
| 7,9650       | 6,4048       | 3,871  | 0,80411                               |



### 1.1.2 juistheid en herhaalbaarheid

CRM 449, hoog concentratieniveau, 5 herhalingsmetingen.

Tabel: Terugvindingswaarde t.o.v. gecertificeerde waarde en herhaalbaarheid

| PCB congeneer | gemiddelde waarde mg/kg | Std. afw. Mg/kg | referentiewaarde mg/kg | juistheid | CV <sub>r</sub> |
|---------------|-------------------------|-----------------|------------------------|-----------|-----------------|
| 28            | 0.94                    | 0.038           | 0.8                    | 118%      | 4%              |
| 52            | 35                      | 2.44            | 31.4                   | 111%      | 7%              |
| 101           | 57.2                    | 1.35            | 57.2                   | 100%      | 2%              |
| 118           | 45                      | 1.08            | 46.6                   | 97%       | 2%              |
| 138           | 62.4                    | 5.69            | 50 (nt gecert.)        | 125%      | 9%              |
| 153           | 42.9                    | 2.13            | 39                     | 110%      | 5%              |
| 180           | 10.6                    | 0.5             | 10.4                   | 102%      | 5%              |

CRM 420, laag concentratieniveau, 5 herhalingsmetingen

Tabel: Terugvindingswaarde t.o.v. gecertificeerde waarde en herhaalbaarheid.

| PCB congeneer | gemiddelde waarde mg/kg | Std. afw. Mg/kg | referentiewaarde mg/kg | juistheid | CV <sub>r</sub> |
|---------------|-------------------------|-----------------|------------------------|-----------|-----------------|
| 28            | 0.556                   | 0.023           | 0.61                   | 91%       | 4%              |
| 101           | 1.35                    | 0.03            | 1.45                   | 93%       | 2%              |
| 118           | 1.749                   | 0.035           | 1.69                   | 103%      | 2%              |
| 153           | 0.884                   | 0.034           | 0.92                   | 96%       | 4%              |
| 180           | 0.176                   | 0.005           | 0.195                  | 90%       | 3%              |

## 1.1.3 intra-laboratoriumreproduceerbaarheid

Verdunning (factor 10) van CRM 449 en bepaling op verschillende dagen, op hetzelfde apparaat met berekening van de intra-laboratoriumreproduceerbaarheid

|  | PCB 28 | PCB 52 | PCB 101 | PCB 118 | PCB 138 | PCB 153 | PCB 180 |
|--|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Ref. waarden   | 0,0795 | 3,14   | 5,72    | 4,66    | 5,31    | 3,9     | 1,04    |
| Standaard<br>afwijking<br>ref waarde                                     | 0,0102 | 0,38   | 0,35    | 0,46    | (0,79)  | 0,35    | 0,08    |
| Gemeten<br>waarden   |        |        |         |         |         |         |         |
| 1  | 0,08   | 3,09   | 5,63    | 5,63    | 4,75    | 4,25    | 1,11    |
| 2  | 0,073  | 3,01   | 5,63    | 5,33    | 4,65    | 3,87    | 1,05    |
| 3  | 0,089  | 3,2    | 6,28    | 4,53    | 4,48    | 3,91    | 1,02    |
| 4  | 0,086  | 3,31   | 6,53    | 4,79    | 4,72    | 4,05    | 1,1     |
| 5  | 0,083  | 3,23   | 6,29    | 4,64    | 4,63    | 3,94    | 1,03    |
| 6  | 0,085  | 3,20   | 7,45    | 4,41    | 5,44    | 3,92    | 1,04    |
| 7  | 0,086  | 3,18   | 7,61    | 4,43    | 5,73    | 3,89    | 1,05    |
| 8  | 0,063  | 3,11   | 6,31    | 4,31    | 4,78    | 3,87    | 1,03    |
| 9  | 0,054  | 3,46   | 6,50    | 4,77    | 5,30    | 4,13    | 1,24    |
| 10   | 0,073  | 3,44   | 6,48    | 4,87    | 5,11    | 4,05    | 1,11    |
| 11   | 0,06   | 3,58   | 6,56    | 4,55    | 5,64    | 3,15    | 1,11    |
| 12   | 0,068  | 3,34   | 6,57    | 4,62    | 5,25    | 3,24    | 1,09    |
| 13   | 0,066  | 3,28   | 6,57    | 4,55    | 5,19    | 3,15    | 1,09    |
| 14   | 0,062  | 3,29   | 6,56    | 4,48    | 5,16    | 3,10    | 1,11    |
| 15   | 0,059  | 3,09   | 6,02    | 4,10    | 5,17    | 2,95    | 1,01    |
| Gemiddelde<br>gemiddelde<br>terugvinding<br>standaard<br>afwijking $s_R$ | 0,072  | 3,254  | 6,466   | 4,667   | 5,067   | 3,698   | 1,079   |
| Variantie-<br>coëfficiënt $CV_R$   | 91%    | 104%   | 113%    | 100%    | 95%     | 95%     | 104%    |
|  | 0,012  | 0,156  | 0,535   | 0,386   | 0,382   | 0,440   | 0,058   |
|  | 16%    | 5%     | 8%      | 8%      | 8%      | 12%     | 5%      |

## 1.1.4 aantoonbaarheidsgrenzen

Aantoonbaarheidsgrenzen (AG) berekend op basis van signaal/ruis verhouding in de ionenchromatogrammen van laag gecontamineerde stalen.

| PCB congeneer | AG in mg/kg |
|---------------|-------------|
| 28            | 0.01        |
| 52            | 0.01        |
| 101           | 0.02        |
| 118           | 0.02        |
| 153           | 0.03        |
| 138           | 0.04        |
| 180           | 0.04        |

## 1.2 Bepaling van Cd in bodem met ICP-AES

Dit voorbeeld beschrijft de bepaling van de lineariteit, werkgebied, aantoonbaarheidsgrens, intra-reproduceerbaarheid, juistheid en meetonzekerheid voor de bepaling van Cd in bodem. De monstervoorbehandeling werd uitgevoerd conform CMA/5, de destructie conform CMA /2/II/A.3 en de bepaling conform CMA/2/I/B.1.

De analyseresultaten in dit voorbeeld zijn weergegeven voor het destryaat, in  $\mu\text{g Cd/l}$ .

### 1.2.1 lineariteit

bepaling in drievoud (3 verschillende dagen) op 6 verschillende concentratie-niveaus.

Hieronder worden de resultaten van 1 dag weergegeven.

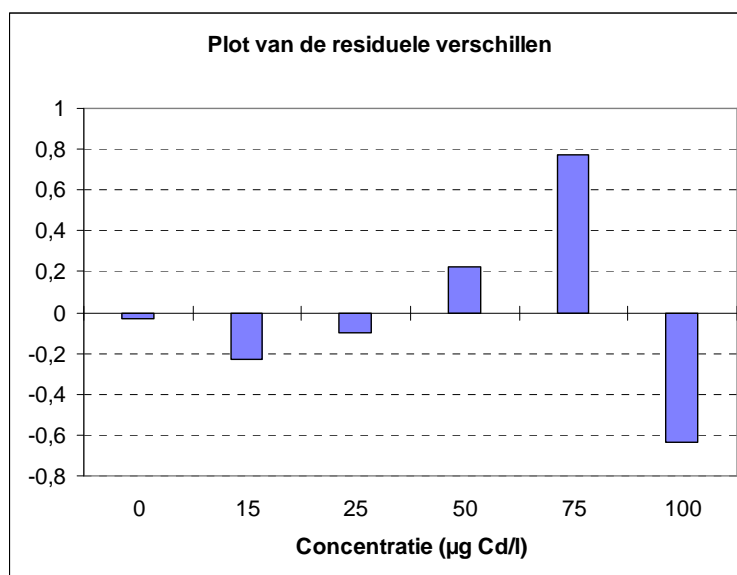
#### Algemeen

Parameter: Cadmium Cd214\_1 Axiaal Lin\_1  
 Techniek: ICP-AES  
 Werkgebied: 0 tot 100  $\mu\text{g/l}$

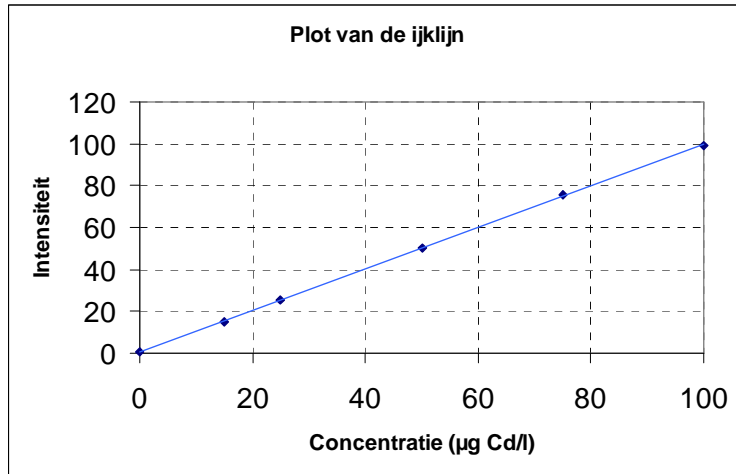
#### Vergelijking 1e en 2e orde calibratie (ISO 8466-1)

| Lineair   |       | Niet lineair |       |
|-----------|-------|--------------|-------|
| a0        | 0,37  | a0           | 0,02  |
| a1        | 0,99  | a1           | 1,02  |
|           |       | a2           | 0,00  |
| $s_y$     | 0,53  | $s_y$        | 0,48  |
| F-test    |       |              |       |
| PG        | 1,842 | Ftab         | 34,12 |
| Resultaat |       | LINEAIR      |       |

#### Plot van de modelafwijkingen



Plot van de ijklijn



In praktijk wordt een tweepuntskalibratie uitgevoerd (0 en 100 µg Cd/l).

### 1.2.2 aantoonbaarheidsgrens $AG_R$ en bepalingsgrens $BG_R$

De aantoonbaarheidsgrens werd bepaald door het uitvoeren van 5 analyses onder intra-reproduceerbaarheidscondities op een praktijkmonster met een gehalte aan cadmium nabij de geschatte aantoonbaarheidsgrens.

| dag    | µg Cd/l |
|--------|---------|
| 1      | 0,79    |
| 2      | 0,47    |
| 3      | 0,53    |
| 4      | 0,85    |
| 5      | 0,62    |
| gemidd | 0,65    |
| stdev  | 0,16    |
| $AG_R$ | 0,49    |
| $BG_R$ | 0,98    |

Rekening houdend met de oorspronkelijke hoeveelheid afgewogen bodem (ongeveer 0,5 gram) en het aanlengen van het destryaat tot 100 ml, bekomt men :

Aantoonbaarheidsgrens : 0,1 mg/kg ds

Bepalingsgrens : 0,2 mg/kg ds

### 1.2.3 werkgebied

Het werkgebied reikt van 1 µg Cd/l tot 100 µg Cd/l ofwel gezien de procedure van 0,2 mg/kg ds tot 20 mg/kg ds.

### 1.2.4 juistheid

De juistheid werd bepaald via analyse van een referentiemateriaal en deelname aan interlaboratoriumtesten.

| Identificatie    | Gecertificeerde of ware waarde | gevonden waarde | bias |
|------------------|--------------------------------|-----------------|------|
|                  | mg/kg ds                       | mg/kg ds        | %    |
| CRM (Nist2711)   | 41,7                           | 40,3            | -3,3 |
| Proficiency test | 21,8                           | 23,0            | 5,5  |
| Proficiency test | 8,4                            | 8,6             | 2,4  |
| Proficiency test | 6,7                            | 6,5             | -2,8 |
| Proficiency test | 18,0                           | 18,7            | 3,9  |
| Gemiddeld        |                                |                 | 1,1  |

### 1.2.5 intra-reproduceerbaarheid

De intra-reproduceerbaarheid werd bepaald door het uitvoeren van 5 duplo analyses van praktijkmonsters over verschillende dagen.

| monster volgnr. | $X_{i,1}$<br>µg/l Cd | $X_{i,2}$<br>µg/l Cd | $(X_{i,1}-X_{i,2})$<br>µg/l Cd | $(X_{i,1}-X_{i,2})/X_{gem}$ |
|-----------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 1               | 16                   | 14,2                 | 1,8                            | 0,12                        |
| 2               | 44,4                 | 46,9                 | -2,5                           | -0,05                       |
| 3               | 75,2                 | 72                   | 3,2                            | 0,04                        |
| 4               | 82,4                 | 85,6                 | -3,2                           | -0,04                       |
| 5               | 52                   | 48,1                 | 3,9                            | 0,08                        |

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| variatiecoëfficiënt<br>$CV_R$ | 5,16 % |
|-------------------------------|--------|

### 1.2.6 meetonzekerheid

De meetonzekerheid werd berekend volgens  $U = |b| + 2CV_{tot}$  en bedraagt 11,4 %.