

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

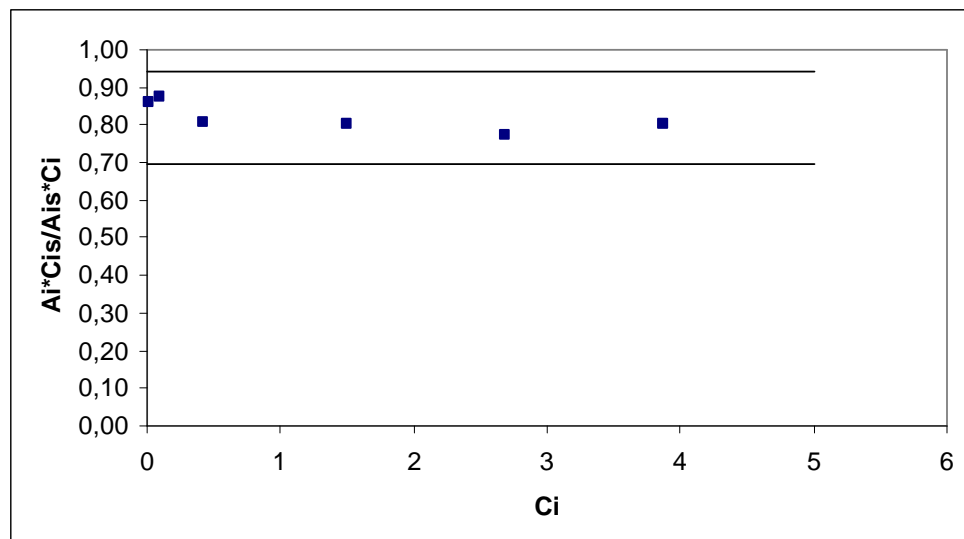
interne standaard (IS): c13-pcb-101

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 _r
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 _r
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 afwijking ref waarde	0,0102	0,38	0,35	0,46	(0,79)	0,35	0,08
Gemeten 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 gemiddelde terugvinding standaard afwijking s_R	0,072	3,254	6,466	4,667	5,067	3,698	1,079
Variantie- 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.

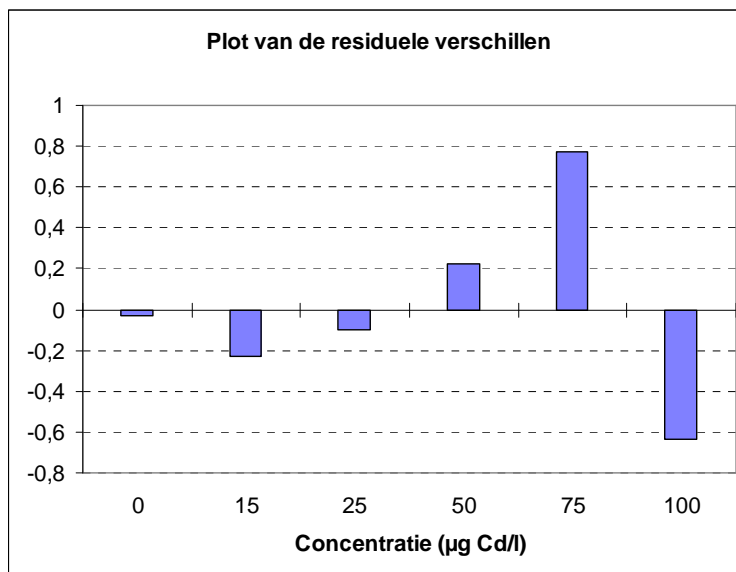
Algemeen

Parameter: Cadmium Cd214_1 Axiaal Lin_1
 Techniek: ICP-AES
 Werkgebied: 0 tot 100 $\mu\text{g/l}$

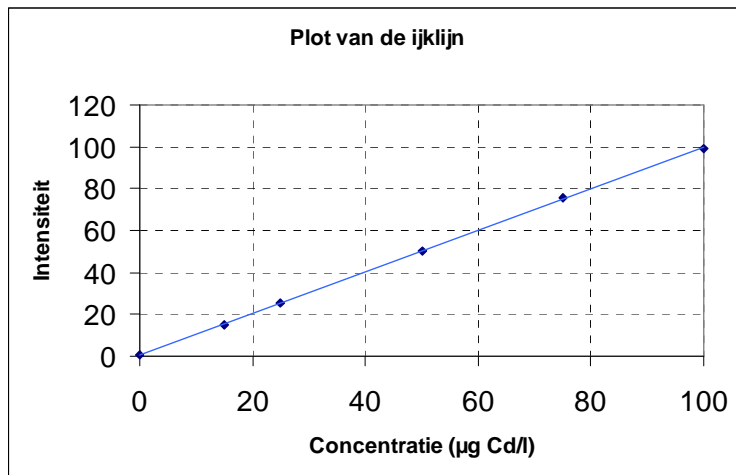
Vergelijking 1e en 2e orde calibratie (ISO 8466-1)

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 destruaat 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.	$X_{i,1}$ µg/l Cd	$X_{i,2}$ µg/l Cd	$(X_{i,1}-X_{i,2})$ 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 CV_R	5,16 %
-------------------------------	--------

1.2.6 meetonzekerheid

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