

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

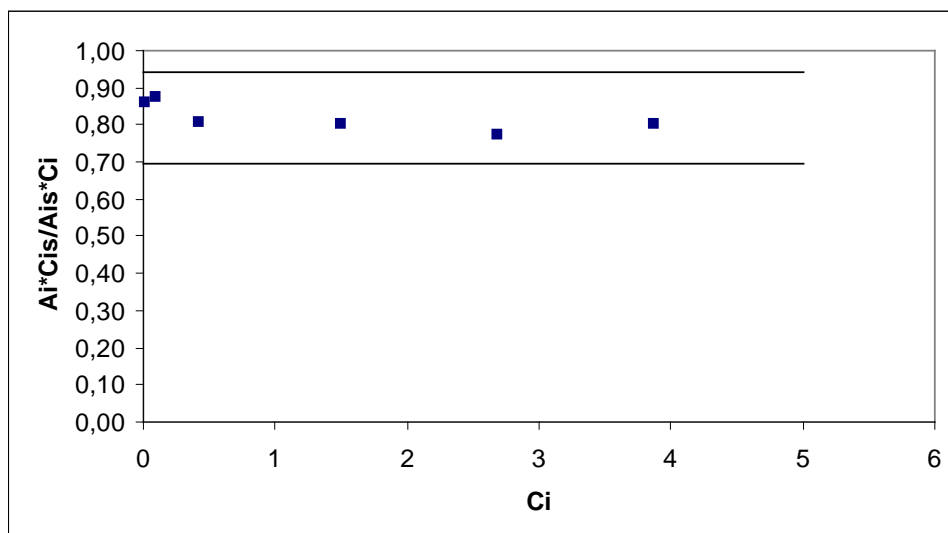
concentratie-eenheid: µg/g

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 | 0,072 | 3,254 | 6,466 | 4,667 | 5,067 | 3,698 | 1,079 |
| standaard afwijking S_R | 91% | 104% | 113% | 100% | 95% | 95% | 104% |
| Variantie- coëfficiënt CV_R | 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 destrukaat, in $\mu\text{g Cd/l}$.

1.2.1 LINEARITEIT

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

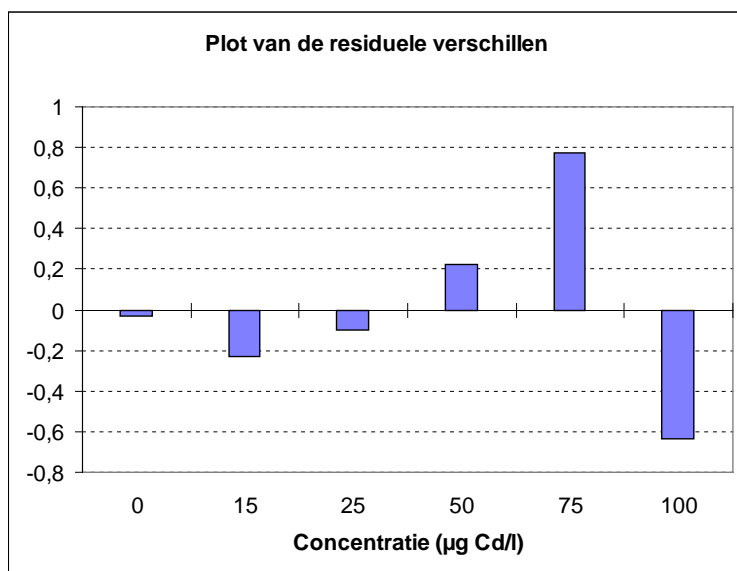
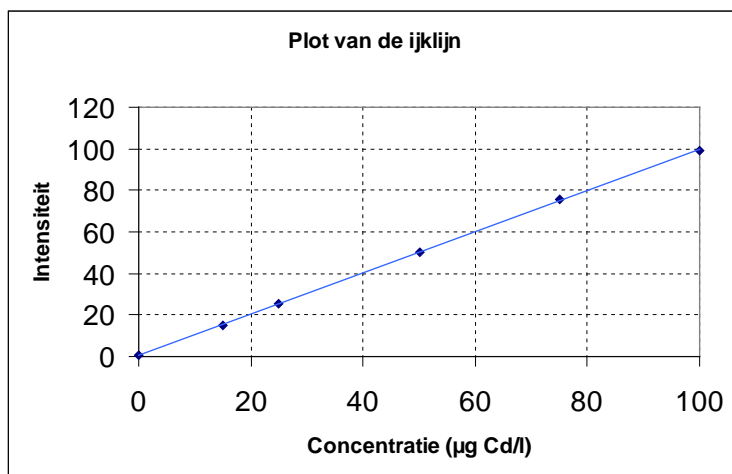
Hieronder worden de resultaten van 1 dag weergegeven.

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 modelafwijkingenPlot 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-REPRODUCERBAARHEID

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

| monste r 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 %.