



**Združenie slovenských laboratórií a skúšobní
Slovak Testing Laboratories Association**

Záverečná správa

Medzilaboratórny porovnávací test č. 004/2015

Určenie chemického zloženia zinku.

Stanovenie nečistôt v zinku.

metódou optickej emisnej spektrometrie.

Vypracoval: Ing. Martin Hura,
manažér pre skúšobníctvo a testovanie
U. S. Steel Košice –Labortest, s.r.o.

Schválil: RNDr. Ladislav Rožek, MBA
prezident ZSLaS

Košice, 09.03.2015

Obsah

1.	Úvod	3
2.	Predmet medzilaboratórneho porovnávacieho testu MPT	3
2.1	Cieľ MPT	
2.2	Určované parametre MPT	
2.3	Skúšobný materiál	
2.4	Organizácia MPT	
3.	Postup realizovania MPT	4
3.1	Oslovenie potenciálnych účastníkov MPT, registrácia	
3.2	Výber vhodného materiálu pre testovanie	
3.3	Pridelenie kódov a zaslanie skúšobných vzoriek a inštrukcií jednotlivým účastníkom MPT	
3.4	Testovanie skúšobných vzoriek a oznámenie výsledkov jednotlivých účastníkov	
3.5	Vyhodnotenie výsledkov MPT	
4.	Postup vyhodnotenia výsledkov MPT	6
4.1	Určenie nominálnych hodnôt jednotlivých parametrov MPT	
4.2	Určenie parametrov výkonnosti jednotlivých laboratórií	
5.	Výsledky a výkonnosť jednotlivých účastníkov MPT	7
6.	Záver.....	8
7.	Literatúra.....	8
8.	Prílohy.....	8

1. Úvod

V roku 2015 organizovalo Združenie slovenských laboratórií a skúšobní (ZSLaS) tento Medzilaboratórny porovnávací test (MPT) (004/2015) – **Určenie chemického zloženia zinku.**

Stanovenie nečistôt v zinku: Pb, Mg, Al, Cd, Sn, Cu, Ni, Mn, Bi, Sb, As, Fe.

- metódou optickej emisnej spektrometrie, príp.

Tento MPT bol prístupný pre akreditované i neakreditované laboratória v Slovenskej republike vykonávajúce stanovenie nečistôt v kovovom zinku, tak pre členov ako i nečlenov ZSLaS.

2. Predmet medzilaboratórneho porovnávacieho testu MPT

2.1 Ciel' MPT

- overiť a potvrdiť spôsobilosť laboratórií v oblasti výkonu skúšky - stanovenie nečistôt v kovovom zinku
- zhodnotiť spôsobilosť účastníkov MPT v určovaní nasledovných parametrov:
 - vzorka č.1 - %Pb, %Mg, %Al, %Cd, %Sn, %Cu, %Ni, %Mn, %Bi, %Sb, %As
 - vzorka č.2 - %Pb, %Al, %Cd, %Fe, %Cu, %Ni, %Mn, %Cr, %Bi, %Sb, %As
- poskytnúť spätnú väzbu pre ďalšiu optimalizáciu systému riadenia kvality vykonávaných skúšok

2.2 Určované parametre MPT

Výkon skúšok v rámci tohto MPT bol realizovaný podľa noriem:

STN EN ISO 3815-1 Zinok a zlatiny zinku. Analýza tuhých vzoriek optickou emisnou spektrometriou

STN EN 12019 Zinok a zlatiny zinku. Analýza optickou emisnou spektrometriou.

Test bol zameraný na nasledovné určované parametre v zmysle uvedených noriem:

- vzorka č.1 - %Pb, %Mg, %Al, %Cd, %Sn, %Cu, %Ni, %Mn, %Bi, %Sb, %As
- vzorka č.2 - %Pb, %Al, %Cd, %Fe, %Cu, %Ni, %Mn, %Cr, %Bi, %Sb, %As

2.3 Skúšobný materiál

Pre účely tohto testu boli zabezpečené dva kusy referenčných skúšobných vzoriek: č.1 a č.2 – kovový zinok rôzneho chemického zloženia. Jedná sa o certifikované referenčné materiály - výrobca MBH ANALYTICAL LTD. Chemické zloženie týchto dvoch materiálov je uvedené v Certifikátoch o analýze spolu s ostatnými informáciami o týchto referenčných materiáloch – Príloha č.2.

2.4 Organizácia MPT

Predstavenstvom ZSLaS bol za hlavného koordinátora určený odbor Laboratórium studenej valcovne, akreditované skúšobné laboratórium (č. S-010) spol. U. S. Steel Košice - Labortest, s.r.o.,

3. Postup realizovania MPT

- Oslovenie potenciálnych účastníkov MPT, registrácia účastníkov
- Výber vhodného materiálu pre testovanie
- Pridelenie kódov a zaslanie skúšobných telies a inštrukcií jednotlivým účastníkom MPT
- Testovanie skúšobných vzoriek a oznámenie výsledkov jednotlivých účastníkov
- Vyhodnotenie výsledkov MPT
- Schválenie záverečnej správy a vydanie certifikátov jednotlivým účastníkom MPT

3.1 Oslovenie účastníkov MPT, registrácia

Tento porovnávací test bol určený pre skúšobné laboratória zaoberajúce sa rutinným vykonávaním stanovenia nečistôt v kovovom zinku v zmysle noriem:

- STN EN ISO 3815-1 Zinok a zliatiny zinku. Analýza tuhých vzoriek optickou emisnou spektrometriou alebo v zmysle normy
- STN EN 12019 Zinok a zliatiny zinku. Analýza optickou emisnou spektrometriou.

Účasť v teste bola umožnená akreditovaným i neakreditovaným skúšobným laboratóriám, členom a nečlenom ZSLaS.

Jednotliví záujemcovia vyplnili „Registračný formulár“ MPT a zaslali ho zodpovednej osobe organizátora.

3.2 Výber vhodného materiálu pre testovanie

Pre účely tohto testu boli zabezpečené dva kusy referenčných skúšobných vzoriek: č.1 a č.2 – kovový zinok rôzneho chemického zloženia. Jedná sa o certifikované referenčné materiály – výrobca MBH ANALYTICAL LTD. Chemické zloženie týchto dvoch materiálov je uvedené v Certifikátoch o analýze spolu s ostatnými informáciami o týchto referenčných materiáloch – Príloha č.2. Keďže sa jednalo o certifikované referenčné materiály, je predpoklad, že tieto materiály sú dostatočne homogénne pre výkon uvedených skúšok.

3.3 Pridelenie kódov a zaslanie skúšobných telies a inštrukcií jednotlivým účastníkom MPT

Jednotlivým laboratóriám koordinátor pridelil „kód laboratória“. Všetky informácie o danom laboratóriu ako aj výsledky skúšok sa budú spájať a uvádzat vo výhodnotení MPT iba s týmto kódom.

Postupne každému laboratóriu boli zasланé tie isté pripravené vzorky s označením :

„vzorka č.1“ a „vzorka č.2“ spolu s nasledujúcimi dokumentmi:

- sprievodný list s označením kódu laboratória
- inštrukcie pre výkon MPT
- dotazník o zúčastnenom laboratóriu
- protokol o nameraných výsledkoch - formulár

3.4 Testovanie skúšobných vzoriek a oznamenie výsledkov jednotlivých účastníkov

To znamená, že sa jednalo o sekvenčný - kolový medzilaboratórny porovnávací test, v postupnom časovom slede každé laboratórium analyzovalo tie isté vzorky v počte 2 kusov .

Po vykonaní 5 opakovaných meraní jednotlivých parametrov na obidvoch vzorkách , každé zúčastnené laboratórium vrátilo vzorky koordinátorovi spolu s vyplneným „ dotazníkom o zúčastnenom laboratóriu“ a oznámilo namerané výsledky – obsah jednotlivých prvkov pre obidva vzorky kovového zinku na tlačive: „ protokol o nameraných výsledkoch“, a to priemer z vykonaných meraní spolu s hodnotou rozšírenej neistoty merania.

Následne koordinátor doručil vzorky ďalšiemu laboratóriu.

3.5 Vyhodnotenie výsledkov MPT

Po zhromaždení výsledkov všetkých zúčastnených laboratórií vykonal koordinátor štatistické vyhodnotenie nameraných výsledkov.

Postup vyhodnotenia nameraných výsledkov sú uvedené v kap. 4.

Výsledky výkonnosti jednotlivých účastníkov MPT sú uvedené v kap. 5.

4. Postup vyhodnotenia nameraných výsledkov

Po obdržaní výsledkov jednotlivých účastníkov MPT bolo vykonané štatistické vyhodnotenie nameraných výsledkov.

4.1 Určenie nominálnych hodnôt jednotlivých parametrov MPT a ich neistôt

Nominálne hodnoty jednotlivých parametrov a ich neistôt boli určené ako certifikované hodnoty jednotlivých parametrov z Certifikátu týchto dvoch referenčných materiálov – Príloha č.2.

- Nominálna hodnota každého parametra (X) a jej neistota ($U_{ref} X$) bola prevzatá z Certifikátu o analýze uvedených referenčných materiálov

X nominálna hodnota – Certifikovaná hodnota %

U_{ref} rozšírená neistota nominálnej hodnoty X

- Každý účastník MPT hlásil namerané hodnoty jednotlivých prvkov a ich rozšírené neistoty:

x jednotlivý výsledok laboratória – Nameraná hodnota%

U_{lab} rozšírená neistota nameranej hodnoty x

4.2 Určenie parametrov výkonnosti jednotlivých laboratórií

Kritériom pre vyhodnotenie jednotlivých výsledkov, resp. výkonnosti jednotlivých laboratórií je E_n kritérium definované rovnicou:

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{(U_{lab})^2 + (U_{ref})^2}}$$

- Pre $|E_n| < 1$ uspokojivý výsledok
- Pre $|E_n| > 1$ neuspokojivý výsledok

5. Výsledky a výkonnosť účastníkov MPT pre stanovované prvky

- Počet zúčastnených laboratórií =3
- Počet skúšaných vzoriek=2
- Počet opakovaných meraní jednej vzorky =5

Štatisticky boli vyhodnotené určované parametre len u tých vzoriek, pre ktoré zúčastnené laboratórium nameralo a nahlásilo konkrétnu hodnotu obsahu stanovovaného prvku (nie < alebo > ako nejaká hodnota).

V prílohe č.1 sú výsledky MPT:

- nominálne hodnoty jednotlivých parametrov a ich neistoty,
- namerané hodnoty jednotlivých parametrov a ich neistoty pre zúčastnené laboratória
- vypočítané parametre výkonnosti – E_n kritérium
- výsledok MPT: Ok - uspokojivý / NO - neuspokojivý pre jednotlivé zúčastnené laboratória

5.1 Laboratórium kód 01

Tak ako je uvedené v prílohe č.1 laboratórium kód 01 dosiahlo

- hodnoty E_n kritéria vo väčšine prípadoch < 1 - výsledok MPT : Ok - uspokojivý
- v dvoch prípadoch hodnota E_n kritéria jemne presiahla hodnotu 1 – výsledok MPT: No – neuspokojivý, a to v prípade vzorky č.2 – obsah železa a obsah antimónu, čo bolo spôsobené väčším rozdielom medzi nameranou a referenčnou hodnotou týchto prvkov.

5.2. Laboratórium kód 02

Tak ako je uvedené v prílohe č.1 laboratórium kód 02 dosiahlo

- hodnoty E_n kritéria < 1 - výsledok MPT : Ok - uspokojivý pre všetky merané parametre MPT.

5.3. Laboratórium kód 03

Tak ako je uvedené v prílohe č.1 laboratórium kód 03 dosiahlo

- hodnoty E_n kritéria < 1 - výsledok MPT : Ok - uspokojivý pre všetky merané parametre MPT.

6. Záver

Výkon skúšok v rámci tohto MPT bol realizovaný podľa noriem:

- STN EN ISO 3815-1 Zinok a zliatiny zinku. Analýza tuhých vzoriek optickou emisnou spektrometriou alebo v zmysle normy
- STN EN 12019 Zinok a zliatiny zinku. Analýza optickou emisnou spektrometriou.

Test bol zameraný na nasledovné určované parametre v zmysle uvedených noriem:

- vzorka č.1 - %Pb, %Mg, %Al, %Cd, %Sn, %Cu, %Ni, %Mn, %Bi, %Sb, %As
- vzorka č.2 - %Pb, %Al, %Cd, %Fe, %Cu, %Ni, %Mn, %Cr, %Bi, %Sb, %As

Celková štatistika MPT :

Kód Laboratória	Celkový počet $ E_n $	Počet $ E_n < 1$	Počet $ E_n > 1$	% úspešnosti
01	21	19	2	90,4%
02	19	19	0	100%
03	11	11	0	100%

7. Literatúra

- /1/ STN EN ISO 3815-1
Zinok a zliatiny zinku. Analýza tuhých vzoriek optickou emisnou spektrometriou.
- /2/ STN EN 12019
Zinok a zliatiny zinku. Analýza optickou emisnou spektrometriou.
- /3/ STN EN ISO/IEC 17043
Posudzovanie zhody. Všeobecné požiadavky na medzilaboratórne skúšky.
- /4/ ISO 13528
Statistical method for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
- /5/ MSA –L/09
Skúšky spôsobilosti –Proficiency testing schemes
- /6/ STN EN ISO/IEC 17025
Všeobecné požiadavky na kompetentnosť skúšobných a kalibračných laboratórií

8. Prílohy

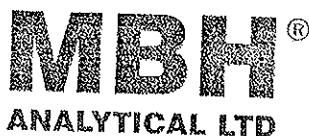
- 1) Príloha č.1 Výpočet parametrov výkonnosti zúčastnených laboratórií
- 2) Príloha č.2 Certifikát referenčného materiálu – vzorka č.1
- 3) Príloha č.3 Certifikát referenčného materiálu – vzorka č.2

Príloha č.1

Výpočet parametrov výkonnosti zúčastnených laboratórií

Vzorka č.1

Vzorka č.2



41X GLV4 B
Page 1 of 4
November 2005

HOLLAND HOUSE • QUEENS ROAD • BARNET • EN5 4DJ • ENGLAND • TEL: +44 (0)20 8441 2024 • FAX: +44 (0)20 8449 0810
E-mail: info@mbh.co.uk Website http://www.mbh.co.uk

CERTIFICATE OF ANALYSIS

41X GLV4 (batch B)

Certified Reference Material Information

Type: ZINC GALVANIZING ALLOY (CAST)
 Form and Size: Disc 50mm Diameter x 20mm Thickness
 Produced by: J Watson
 Certified and supplied by: MBH Analytical Limited

Certified Analysis

Percentage element by weight

Element	Pb	Mg	Al	Gd	Fe	Sn	Cu
Value ¹	0.0041	0.0005	0.184	0.00073	(0.006)	0.0016	0.0050
Uncertainty ²	0.0003	0.0001	0.006	0.00004	-	0.0003	0.0004

Element	Ni	Cr	Mn	Bi	Sb	As
Value ¹	0.0368	(0.00016)	0.0010	0.0053	0.045	0.0002
Uncertainty ²	0.0012	-	0.0001	0.0002	0.002	0.0001

Note: values given in parentheses are not certified - they are provided for information only.

Definitions

- ¹ The certified values are the present best estimates of the true content for each element. Each value is a panel consensus, based on the averaged results of an interlaboratory testing programme, detailed on page 3.
- ² The uncertainty values are generated from the 95% confidence interval derived from the wet analysis results, in combination with a statistical assessment of the homogeneity data, as described on page 2.

Certified by:

MBH ANALYTICAL LIMITED

on 21st November 2005

C. Eveleigh



41X GLV7 A
Page 1 of 4
June 2003

HOLLAND HOUSE • QUEENS ROAD • BARNET • EN5 4DJ • ENGLAND • TEL: +44 (0)20 8441 2024 • FAX: +44 (0)20 8449 0810
E-mail: info@mbh.co.uk Website http://www.mbh.co.uk

CERTIFICATE OF ANALYSIS

41X GLV7 (batch A)

Certified Reference Material Information

Type: ZINC GALVANIZING ALLOY (CAST)
Form and Size: Disc 50mm Diameter x 20mm Thickness
Produced by: G Rhodes
Certified and supplied by: MBH Analytical Limited

Certified Analysis

Percentage element by weight

Element	Pb	Al	Cd	Fe	Cu	Ni	Mn
Value ¹	0.082	0.399	0.00056	0.0031	0.023	0.0060	0.0025
Uncertainty ²	0.003	0.012	0.00004	0.0005	0.002	0.0001	0.0001

Element	Cr	V	Co	Sn	Bi	Sb	As
Value ¹	0.0010	<0.0001	(0.0001)	(0.0006)	0.0108	0.0031	0.0016
Uncertainty ²	0.0001	-	-	-	0.0005	0.0007	0.0002

Note: values given in parentheses are not certified - they are provided for information only.

Definitions

- ¹ The certified values are the present best estimates of the true content for each element. Each value is a panel consensus, based on the averaged results of an interlaboratory testing programme, detailed on page 3.
- ² The uncertainty values are generated from the 95% confidence interval derived from the wet analysis results, in combination with a statistical assessment of the homogeneity data, as described on page 2.

Certified by:

MBH ANALYTICAL LIMITED

C Eveleigh

on 9th June 2003

