CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

Raport colectiv al schemei de incercari de competenta
"APE", cod 001
27.09.2024

Numele si datele de contact CERTIND-IC

CERTIND SA, este persoana juridica romana, cu capital integral privat, avand forma juridica de societate comerciala pe actiuni si isi desfasoara activitatea in conformitate cu legile romane. Date de contact: Bucuresti, Palatul UGIR 1903, str. George Enescu nr. 27-29, sct. 1, Et. 3, tel/fax 0040 021 313 36 51, www.certind.ro, e-mail office@certind.ro; incercari@certind.ro.

Activitatile subcontractate

Activitatile pentru pregatirea si verificarea elementelor schemei de incercari de competenta, in vederea declararii acestora ca OIC au fost subcontractate urmatoarelor entitati:

- ICA Research & Development SRL, laborator acreditat RENAR (certificat acreditare LI 871, valabilitate 23.04.2026) – pentru pregatirea solutiilor conform instructiunilor CERTIND-IC.
- Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Ecologie ECOIND SA, laborator acreditat RENAR (certificat acreditare LI 941, valabilitate 14.12.2027) – pentru incercari in vederea verificarii omogenitatii si stabilitatii solutiilor, in vederea declararii acestora ca OIC.

CERTIND-IC asigura confidentialitatea tuturor informatiile oferite de participanti furnizorului incercarii de competenta.
Identitatea participantilor in cadrul unei OIC este confidentiala, cunoscuta numai de personalul CERTIND implicat in activitatile IC.
Asigurarea confidentialitatii a fost documentata in procedura cod PO-01 „Impartialitate, confidentialitate si abordare bazata pe risc", procedura comuna tuturor schemelor dezvoltate de CERTIND.

Descrierea clara a OIC utilizate, detalii legate de prepararea lor si evaluarea omogenitatii si stabilitatii

S-au pregatit cate doua solutii (cu concentratii apropiate de limitele superioare de admisibilitate pentru ape potabile si pentru ape reziduale) pentru urmatoarele elemente

CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

de determinat: Ca^{2+}; Mg^{2+}; Cl^-; Fe (total); Cd^{2+}; Pb^{2+} la laboratorul de incercari ICA R&D SRL.

Solutiile s-au pregatite din reactivi pa [$(Pb(NO_3)_2$; $Cd(NO_3)_2$; NaCl; $FeCl_3 \times 6H_2O$; $CaCl_2$ sicc.; $MgCl_2 \times 6H_2O$, cu solvent – apa potabila si stabilizate cu acid azotic concentrat (solutiile de Pb^{2+} si Cd^{2+}), acid sulfuric concentrat (solutiile de Fe total) si acid clorhidric concentrat (solutiile de Ca^{2+} si Mg^{2+}); acizii au puritatea PA. Solutia de Cl^- nu a necesitat stabilizare.
S-au pregatit urmatoarele solutii

- solutie diluata Pb^{2+} si Cd^{2+} (conc aprox 25 µg/l. respectiv 13 µg/l); cod 105
- solutie concentrata Pb^{2+} si Cd^{2+} (conc aprox 90 µg/l. respectiv 250 µg/l); cod 101
- solutie diluata Cl^- (conc aprox 200 µg/l); cod 103
- solutie concentrata Cl^- (conc aprox 600 µg/l); cod 107
- solutie diluata Fe (conc aprox 200 µg/l); cod 104
- solutie concentrata Fe (conc aprox 5500 µg/l); cod 108
- solutie diluata Ca^{2+} si Mg^{2+} (conc aprox 230 µg/l. respectiv 35 µg/l); cod 102
- solutie concentrata Ca^{2+} si Mg^{2+} (conc aprox 340 µg/l. respectiv 48 µg/l); cod 106

Din fiecare solutie s-a pregatit o cantitate de 20 l (11 l pentru determinarea omogenitatii si stabilitatii, 2 l pentru clatirea flacoanelor, 7 l pentru distribuire la participanti).

Mod de pregatire a solutiilor:

- cantarire reactivi;
- transfer cantitativ in pahar cilindric 300 ml;
- preparare solutii - in recipient curat din material plastic au fost adaugati, in ordine: 19 l apa robinet, cantitatile masurate de acizi pentru stabilizare, solutia concentrata din elementul specific, completare cu apa robinet pana la 20 l, agitare cu bagheta sticla
- solutiile protejate au fost lasate 16 ore pentru omogenizare
- clatire recipiente etichetate cu solutie de clatire
- umplere si sigilare.

Solutiile au fost ambalate in recipiente de:
– 100 ml pentru (Ca^{2+} si Mg^{2+}); (Cd^{2+} si Pb^{2+}); (Fe);
- 200 ml (Cl^-).

Verificare omogenitate – Incercari efectuate de Laboratorul de analize ape din INCD ECOIND inainte de distribuirea catre participanti, cate 10 recipiente din fiecare solutie, cu cate doua rezultate pentru fiecare element, introduse in programul de calcul pentru omogenitate.

CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

Rezultate: solutiile de Ca^{2+}; Mg^{2+}; Cl^{-}; Fe (total) au prezentat omogenitate in urma evaluarii statistice a rezultatelor; solutiile de Cd^{2+}; Pb^{2+} au prezentat o dispersie a rezultatelor. CERTIND- IC a luat decizia de a transmite toate solutiile catre participantii interesati (conf. 7.3.2.4 - 5 din SR EN ISO/IEC 17043:2023) pentru evaluarea suplimentara a incertitidinii asociate cu valoarea atribuita.
Verificare stabilitate – rezultatele verificarilor de stabilitate se incadreaza in incertitudinea comunicata de Laboratorul de analize ape din INCD ECOIND.

Rezultatele participantilor

La aceasta runda s-au inscris pentru evaluarea elementelor propuse (toate elementele sau o parte din ele) un numar de 30 participanti; fiecarui participant i s-a atribuit un cod unic (APE 001 ... APE 030). Codul unic atribuit se va pastra si pentru participarile urmatoare ale participantului.
In urma distribuirii coletelor cu OIC, in intervalul de timp stabilit, au fost primite rezultate de la 29 participanti; unul din colete a fost returnat de catre compania de curierat dupa intervalul stabilit pentru transmirea rezultatelor.
Rezultatele obtinute si transmise catre CERTIND - IC sunt prezentate in tabelele 1 si 2

Tabelul 1

Numele masurandului	Pb 101	Pb 105	Cd 101	Cd 105	Ca 102	Ca 106	Mg 102	Mg 106	Cl 103	Cl 107	Fe 104	Fe 108
Unitati de masura	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l
Nr. laboratoare care au trimis rezultate	18	18	17	17	25	25	23	23	28	28	28	27
Valoare min	120	14	35	3.72	97.83	165	20.2	37.4	250.25	515.25	183.5*	4623
Valoare max	178.7*	23.05*	63.66*	15.6*	359.29	443.98	36.78*	54.2	310	615.51	252.12	5541*
Medie art.	151	17.5	53.65	7.58	229.78	341.88	33.58	49.89	285.11	594.93	210.07	5094.67
Mediana	140.32	17.7	54.76	7.3	230.2	341	34.55	49.9	286	590.2	211	5021.8
Ab. Std.	39.44	3.38	8.23	3.38	39.12	46.31	5.12	4.39	13.56	24.4	4.51	345.27
Medie art. ROB	140.5	17.9	54.93	6.95	229.14	341.89	34.65	49.96	285.11	589.6	208.1	5054.64
Mediana ROB	139.24	17.7	54.76	7.3	230.6	341	34.6	49.9	286.08	590.2	211	5021.8
Ab. Std. ROB	5.59	1.54	4.5	0.8	3.92	3.59	0.79	1.20	4.38	5.44	4.51	124.07
Valoare atribuita	140.5	17.9	54.93	6.95	229.14	341.89	34.65	49.96	285.11	589.6	208.01	5054.64

* = cel putin un rezultat aberant (exclus, marcat cu rosu, subliniat, in Tabelul 2)

CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

Tabelul nr. 2

Numele masurandului	Pb 101	Pb 105	Cd 101	Cd 105	Ca 102	Ca 106	Mg 102	Mg 106	Cl 103	Cl 107	Fe 104	Fe 108
Unitati de masura	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l
Cod laborator	**REZULTATE**											
APE 001					234.2	339	34.2	48.6	285	591	210	5420
APE 002					97.83	165.24	107.81	157.04	285.7	595.96	107.5	5007
APE 003	138.1	20.1	346.5	225.9			35	51	281.2	568.5	214	5098
APE 004	137	15.2	52	7.6	235	320	36.5	49.2	291	579	206	5281
APE 005	128	17.7	48.5	6.8	228.4	351.2	32.2	51.5	288	582.8	223	4982
APE 006									286.98	596.2	224.6	
APE 007	104.5	18.88	63.66	6.52	210	320.6	45	61.7	277.8	567.9	213	5398.5
APE 008	285	283	753	727	252.5	348.7	25.3	37.4	289.6	587.3	200	4900
APE 009	140.53	21.37	50.14	4.39	236.1	313.8	20.2	18.9	275.9	553	183.5	4700
APE 010	140.1	19.27	50	5.16							192.4	5180.1
APE 011												
APE 012	178.7	17.35	59.18	6.62	230.2	350.3	31.6	50.8	310	622	186	1611
APE 013	173	20.43	61.03	7.5	219.4	336.8	33.34	50.4	250.25	515.25	216.3	5364
APE 014					222.44	337.74	36.78	53.2	298.68	600.71	202	5024
APE 015									290.71	581.43	213.2	4952
APE 016	193	9.84	35	3.72	222	340	37.2	54.2	296.7	583.15	195	4623
APE 017	120	14			220.4	347.4	34.7	44.4	247	560	252.12	6271
APE 018					224.44	346.29	35.61	47.62	299.95	615.51	214.23	5021.8
APE 019	133.4	16.2	51.2	7.4	225.7	343	36.1	48.6	278.8	590.2	215	5010
APE 020	137.25	21.01	41.96	4.74	212.06	321.95	29.23	51.44	286.45	584.69	204.1	4921
APE 021					250.5	377.76			298.02	595.61	212	5120
APE 022	129.38	13.35	115.45	14.89	359.29	443.98			289.88	593.96	246.6	1634.1
APE 023					224.8	345.6	33.7	52.5	273	597	232	5541
APE 024	138.38	18.76	57.52	7.68	227.7	347.5	31.16	46.5	267.53	566.33	226.16	5625.6
APE 025	152.13	23.05	60.61	7.84	248.65	417.83	35.09	52.47	287.28	596.67	206.9	5060
APE 026					232	341	34.5	48.5	279	593	208	4960
APE 027					237	357	25.3	49.4	296	620	198	4901
APE 028	141.2	17.6	58.8	7.3	231	350.2	34.3	51.2	281	587	217	4985
APE 029	148.4	14.7	61.5	15.6	231	344	38.8	48	278	569	206.2	5062
APE 030					232	340			282	585		

CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

Proceduri utilizate pentru analiza statistica a datelor

Procedurile utilizate pentru analiza statistica a datelor au tinut cont de cerintele din **SR EN ISO/IEC 17043:2023** - Cerinte generale pentru competenta furnizorilor de incercari de competenta si **ISO 13528:2023** – Metode statistice pentru utilizarea in incercarile de competenta prin comparatii interlaboratoare

Date si rezumate statistice, inclusiv valorile atribuite, domeniul rezultatelor acceptabile si reprezentari grafice

Tabelul nr. 3

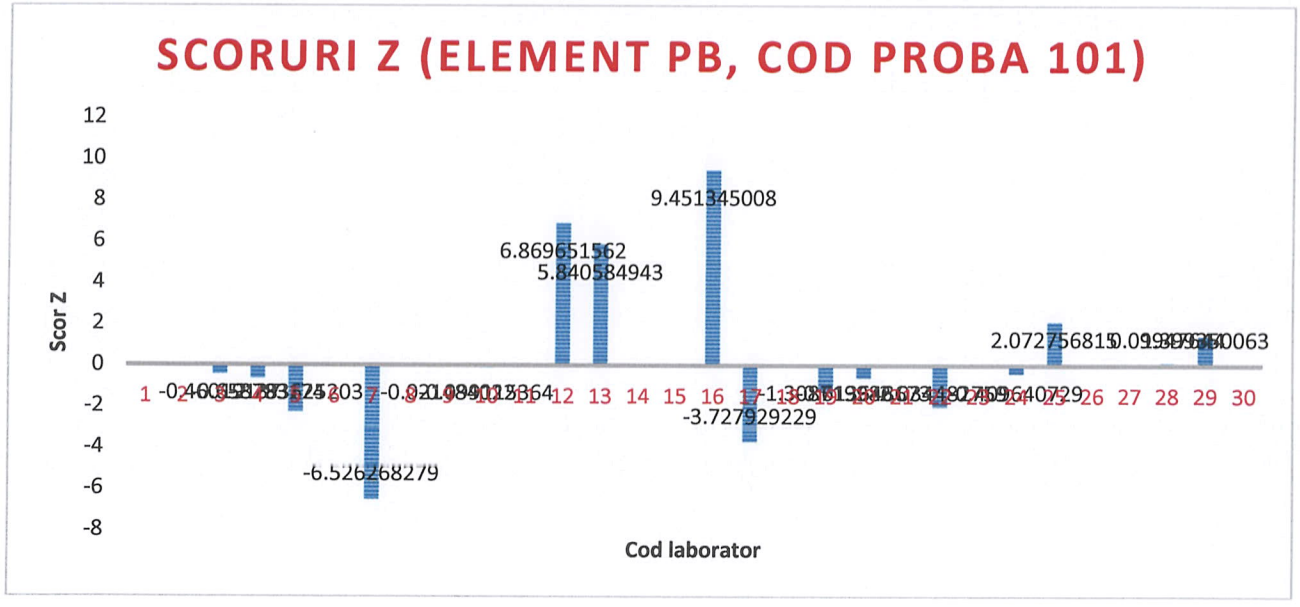
Masurand, cod	Pb 101	Pb 105	Cd 101	Cd 105	Ca 102	Ca 106	Mg 102	Mg 106	Cl 103	Cl 107	Fe 104	Fe 108
Unitati de masura	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l
Medie art. ROBUSTA	140.5	17.9	54.93	6.95	229.14	341.89	34.65	49.96	285.11	589.6	208.1	5054.64
Mediana ROB	139.24	17.7	54.76	7.3	230.6	341	34.6	49.9	286.08	590.2	211	5021.8
Ab. Std. ROB	5.59	1.54	4.5	0.8	3.92	3.59	0.79	1.20	4.38	5.44	4.51	124.07
Valoare atribuita	140.5	17.9	54.93	6.95	229.14	341.89	34.65	49.96	285.11	589.6	208.01	5054.64

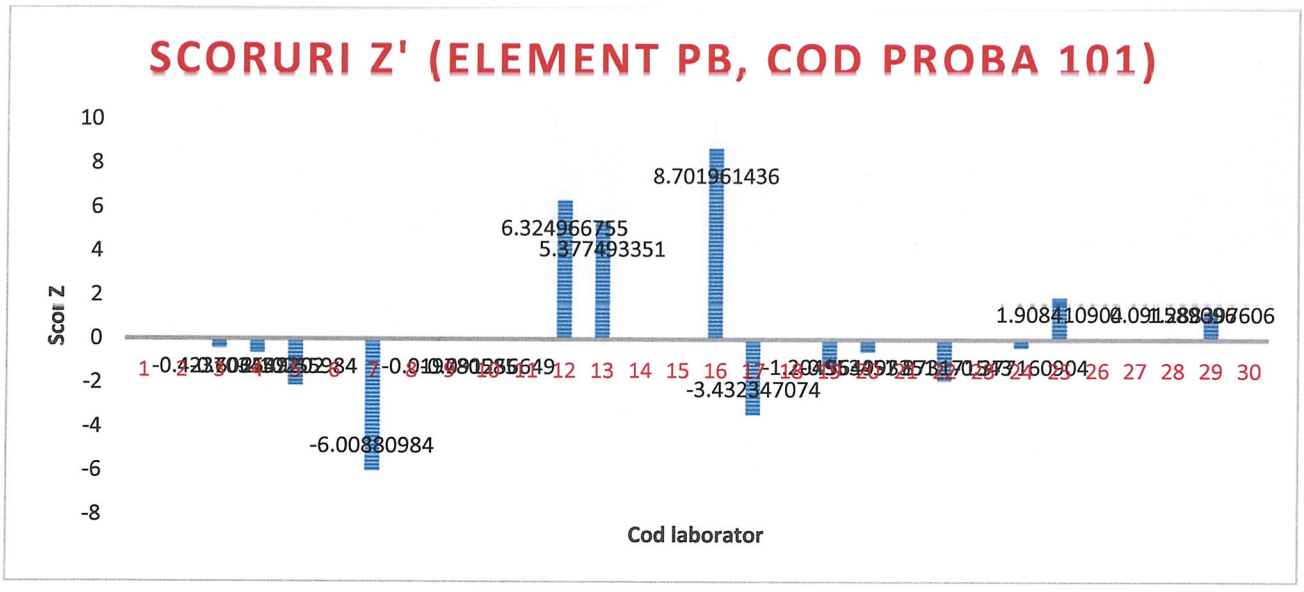
In graficele urmatoare sunt prezentate scorurile Z si Z' obtinute de participanti pentru fiecare element si OIC la care au transmis rezultate.

Graficele prezinta pe orizontala scorul obtinut de participant (codul laboratoarelelor participante la runda este mentionat cu rosu sub linia de 0; corespondenta dintre cifrele marcate cu rosu este de forma 01 = cod laborator APE 001; 02 = cod laborator APE 002 … 30 = cod laborator APE 030); daca, datorita aglomerarii, unele rezultate nu sunt vizibile clar, acestea se regasesc in clar in rapoartele individuale.
In grafice nu apar rezultatele care depasesc + 10 Z sau – 10 Z (pentru a nu distorsiona graficele); scorurile obtinute sunt mentionate in rapoartele individuale intocmite pentru fiecare participant in parte.

CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

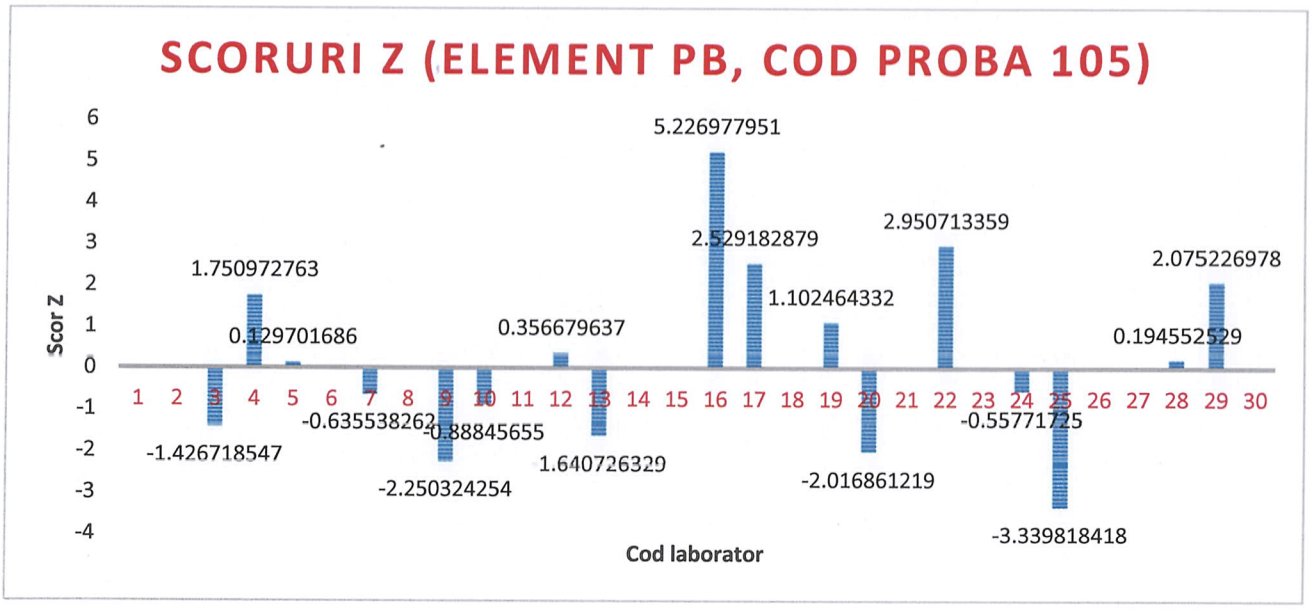
Scorurile Z si Z' pentru plumb (Pb), cod proba 101

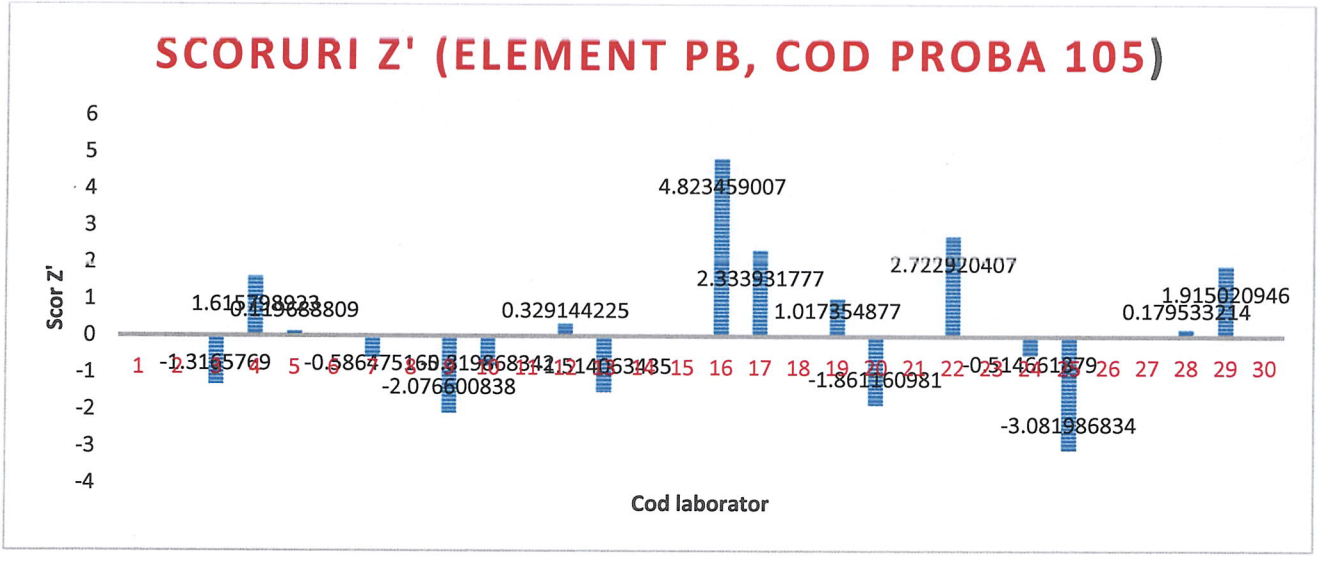




CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

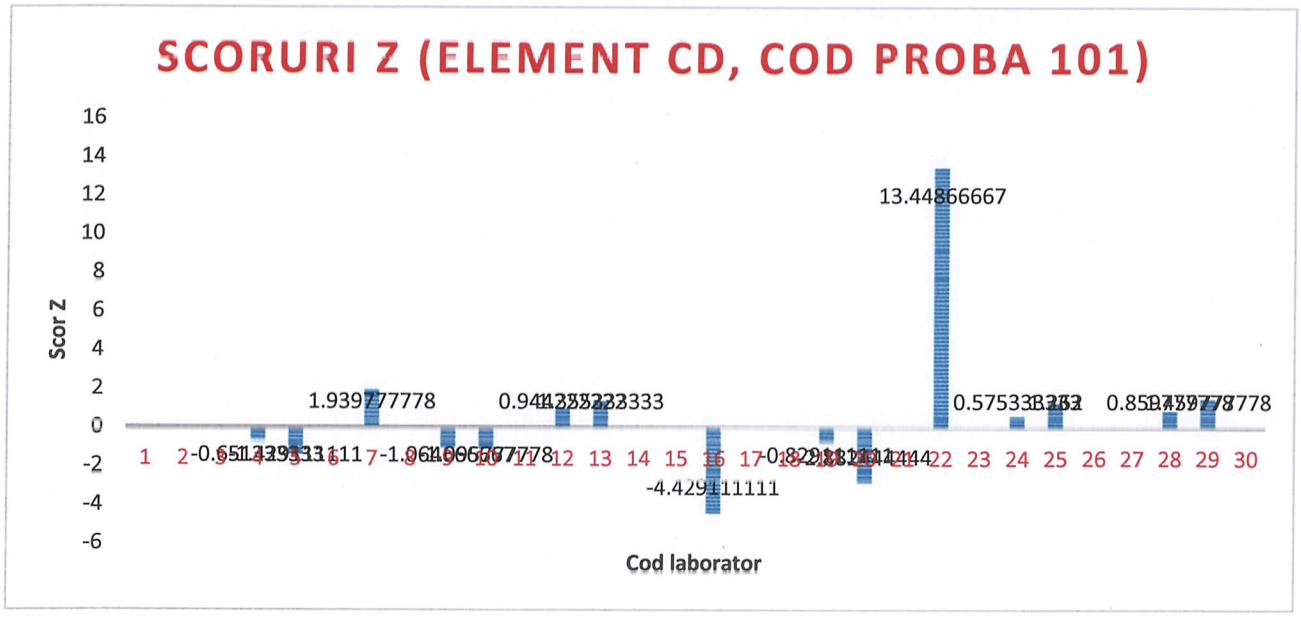
Scorurile Z si Z' pentru plumb (Pb), cod proba 105

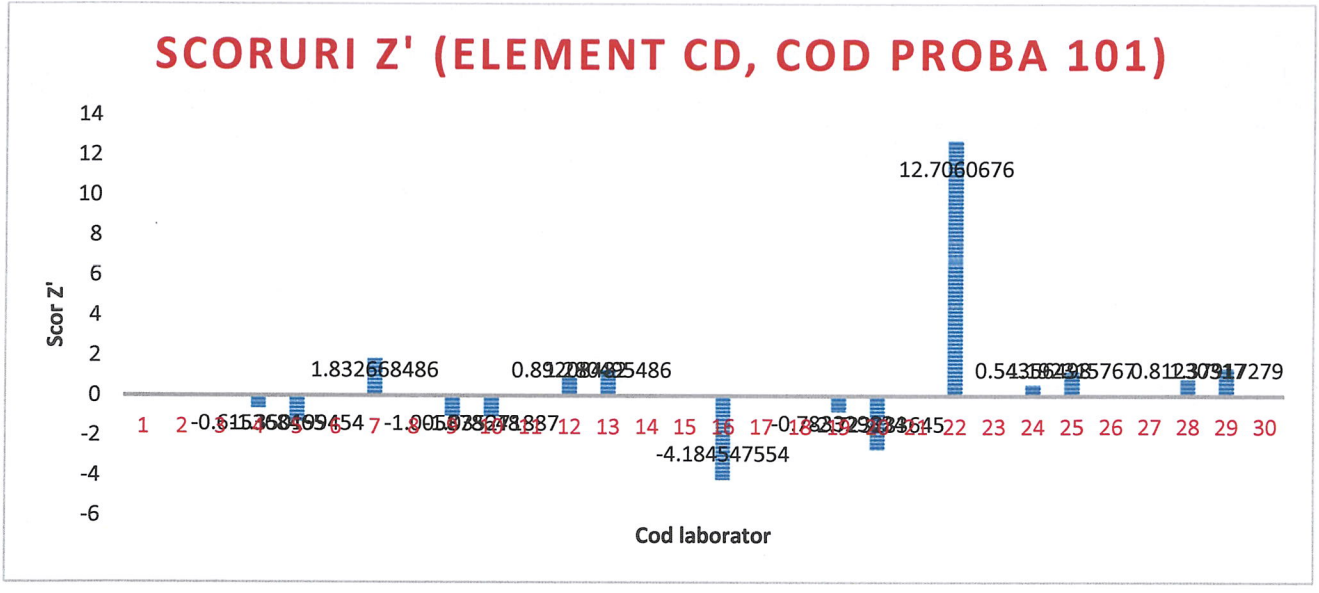




CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

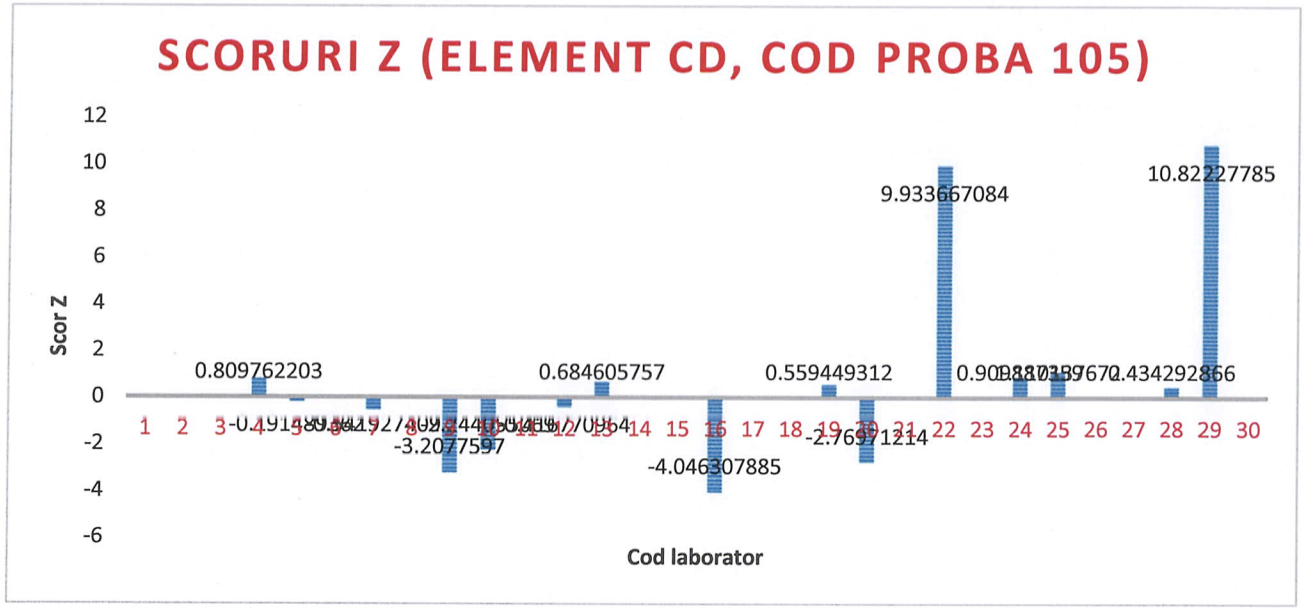
Scorurile Z si Z' pentru cadniu (Cd), cod proba 101

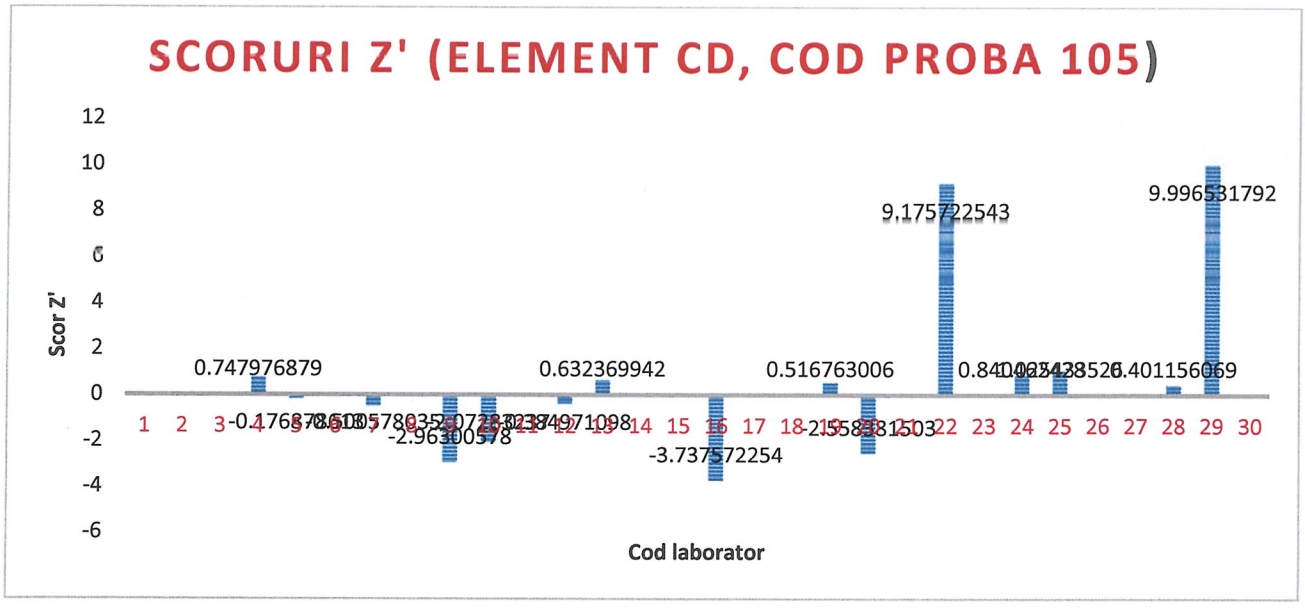




CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

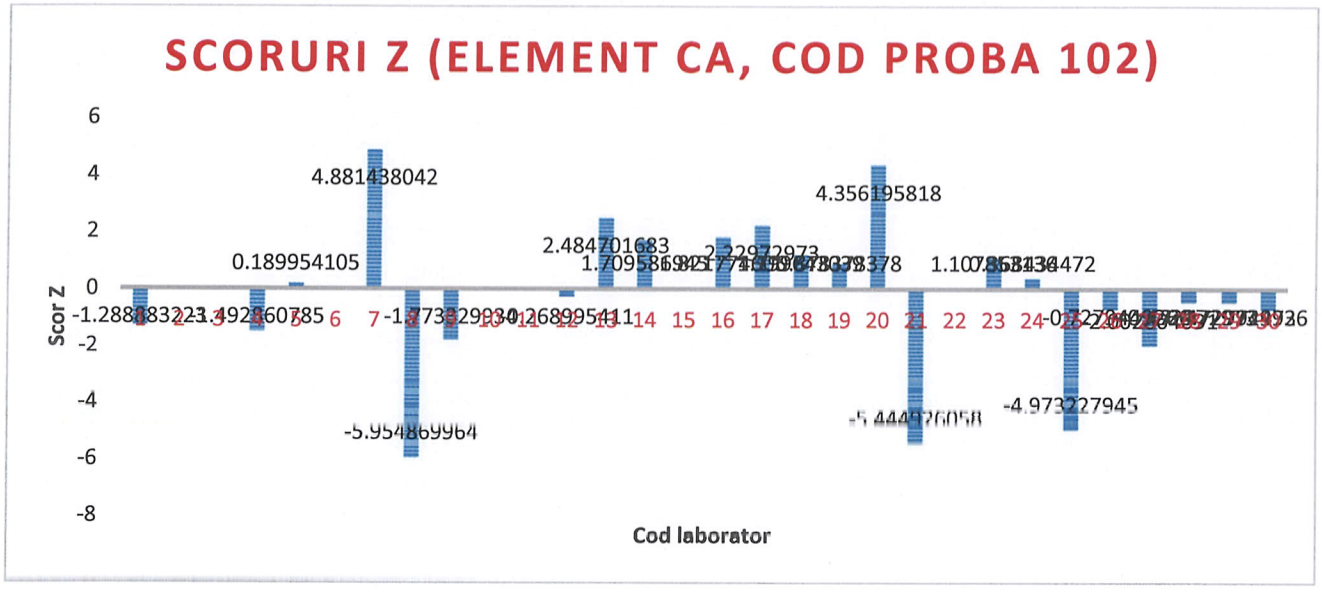
Scorurile Z si Z' pentru cadniu (Cd), cod proba 105

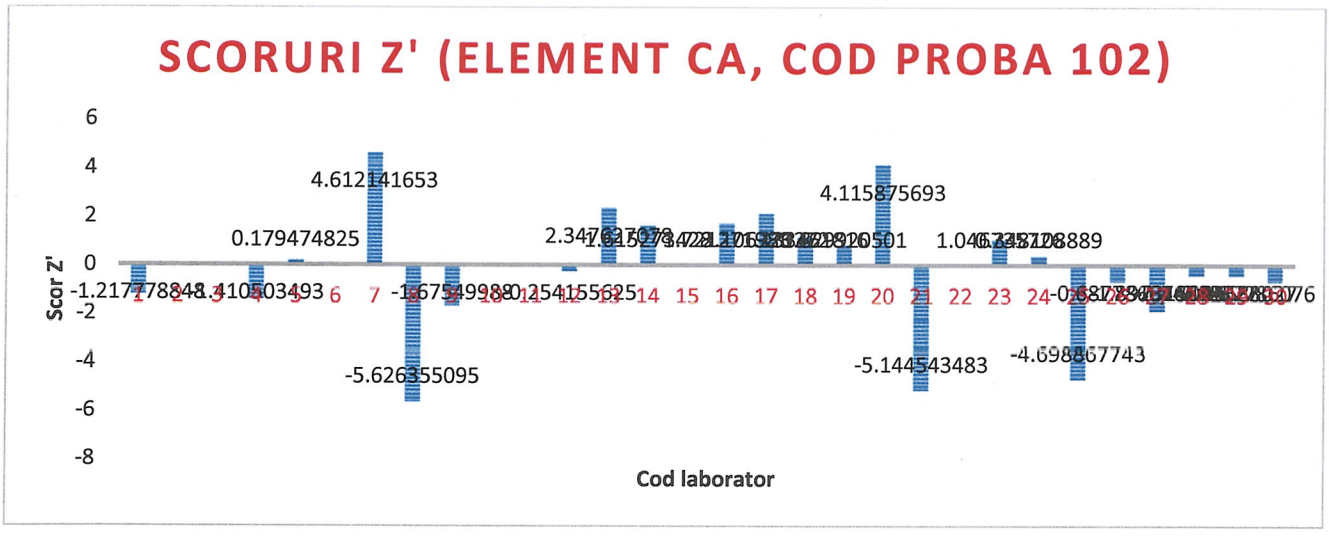




CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

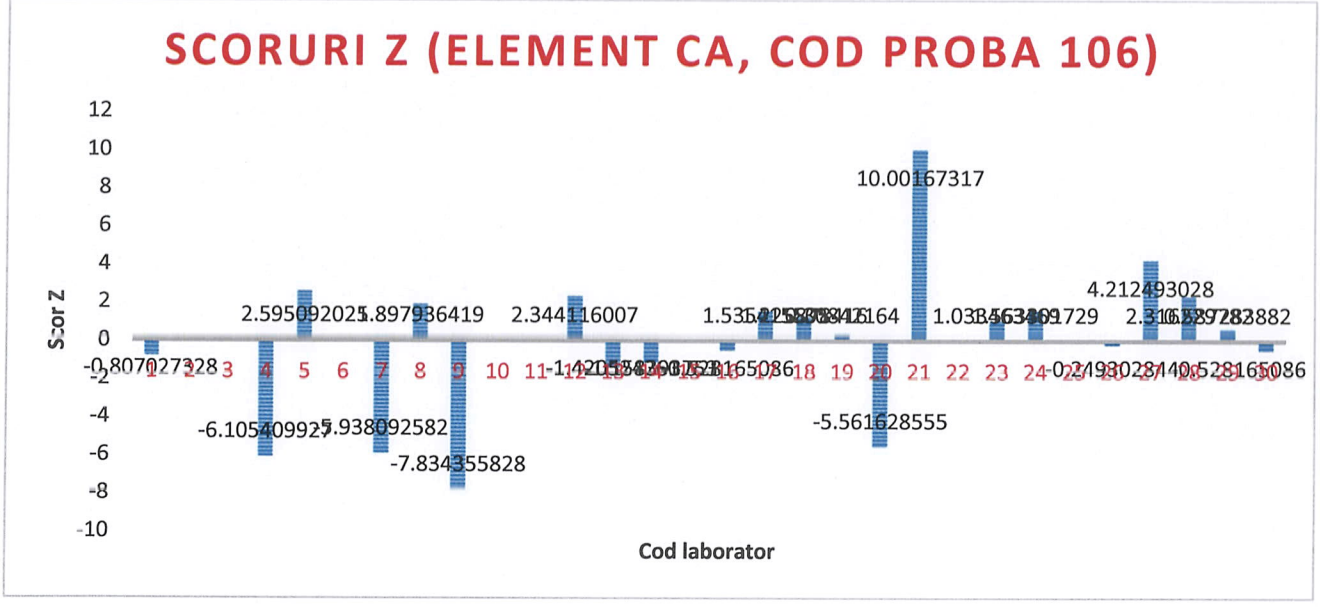
Scorurile Z si Z' pentru calciu (Ca), cod proba 102

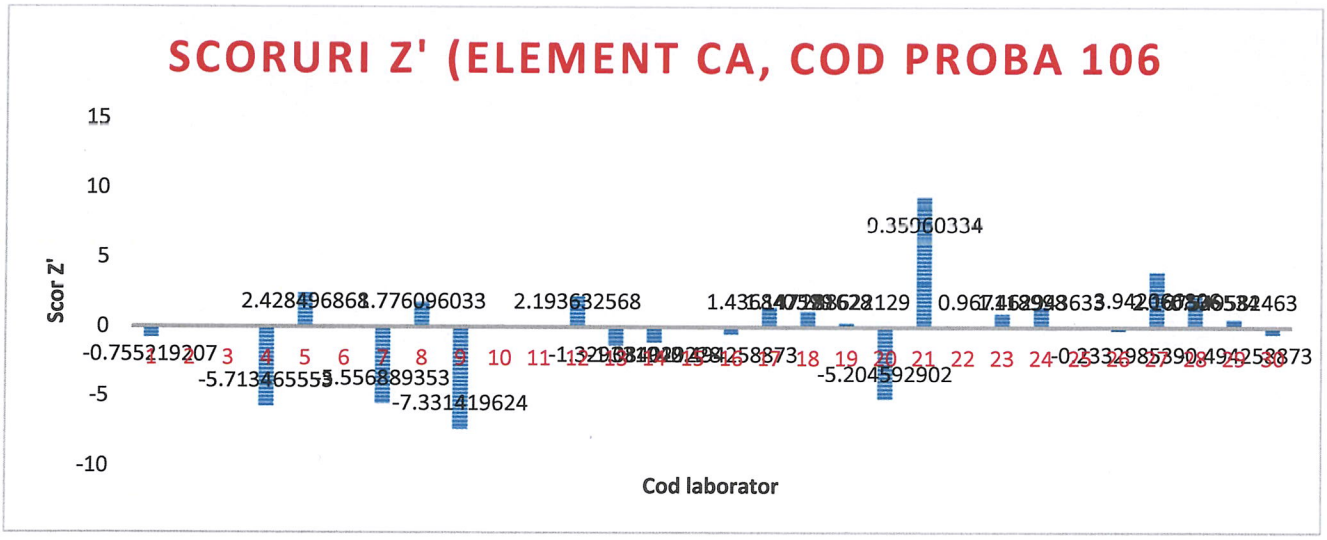




CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

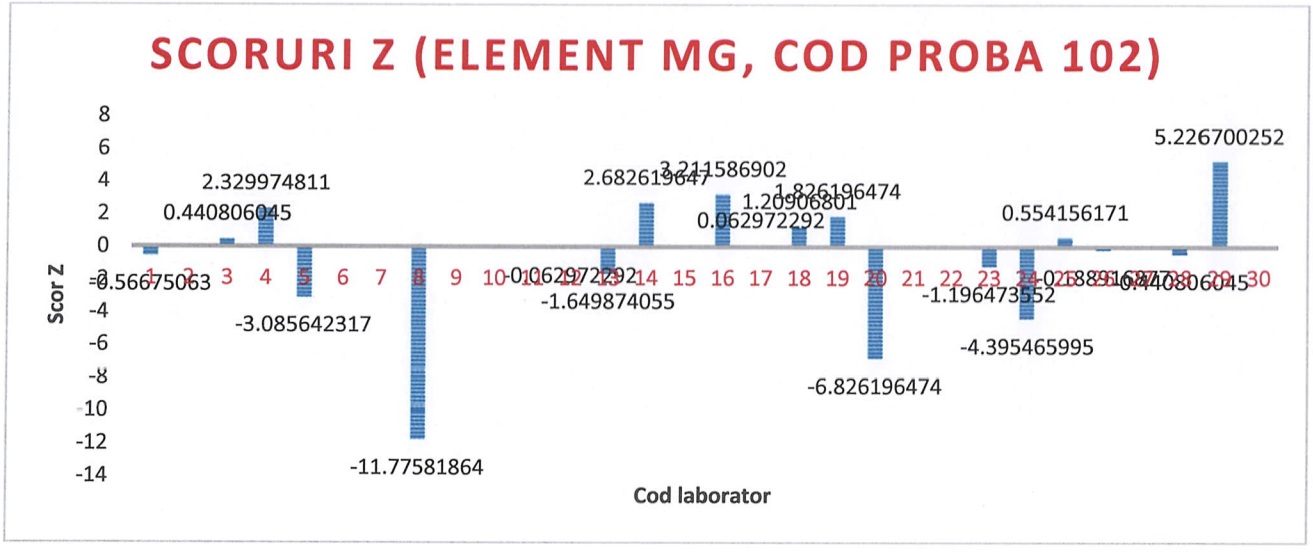
Scorurile Z si Z' pentru calciu (Ca), cod proba 106

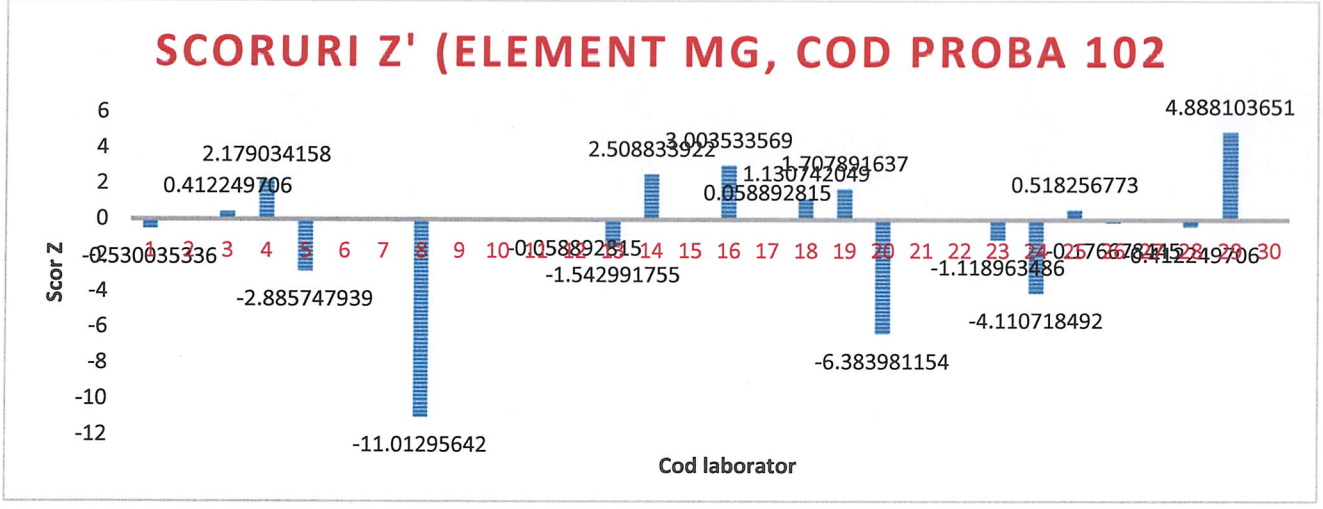




CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

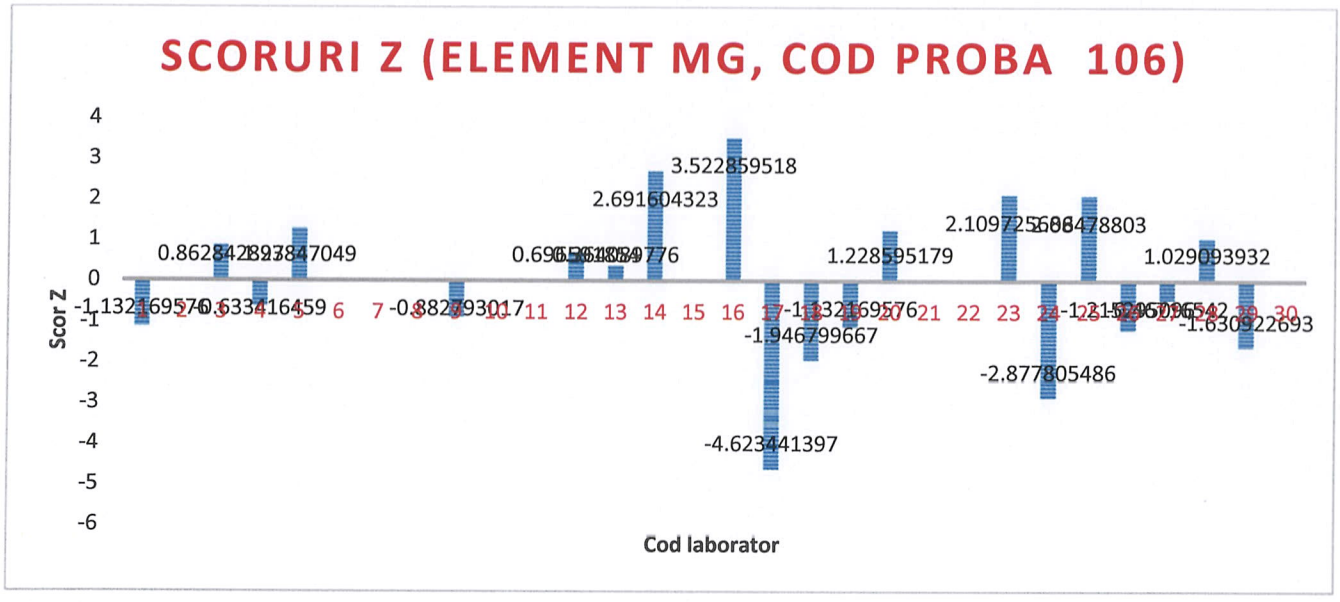
Scorurile Z si Z' pentru Magneziu (Mg), cod proba 102

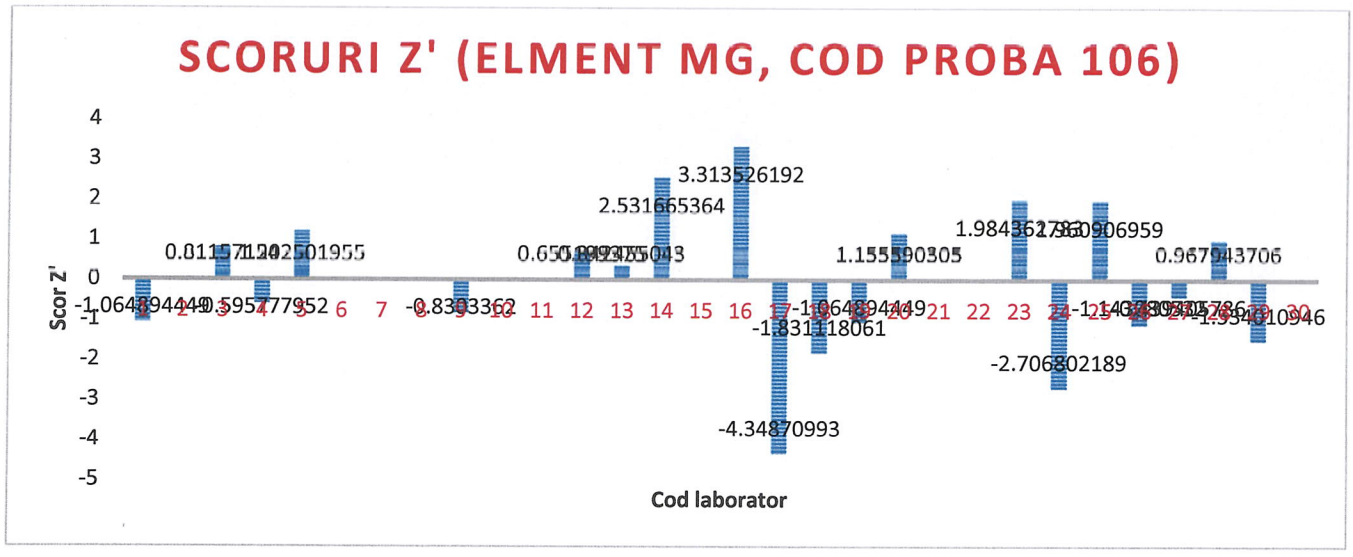




CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

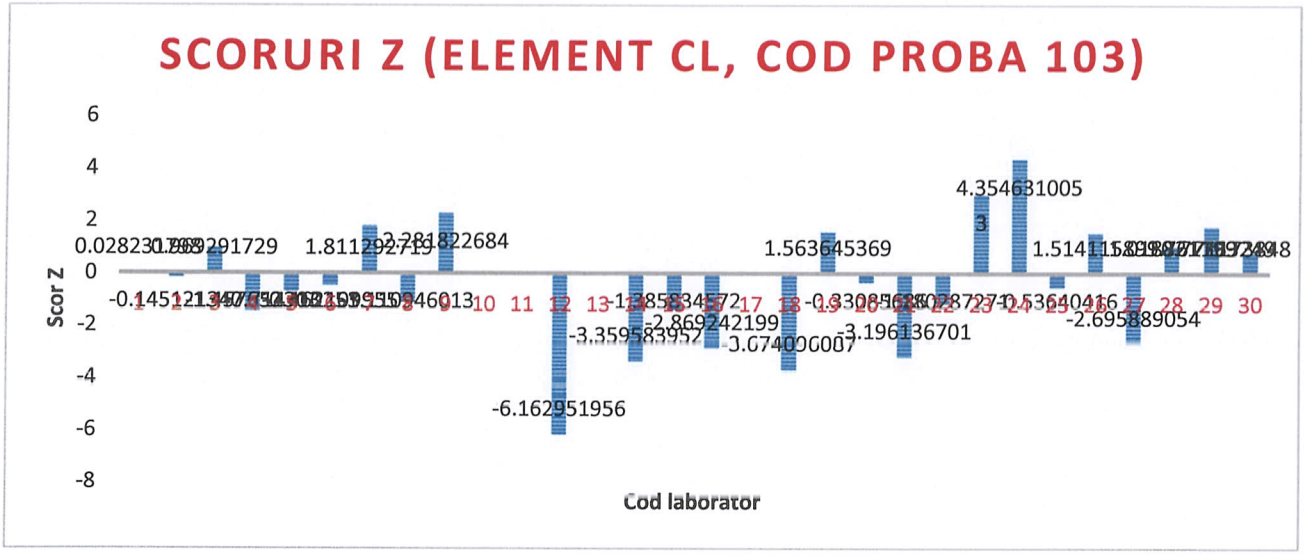
Scorurile Z si Z' pentru Magneziu (Mg), cod proba 106

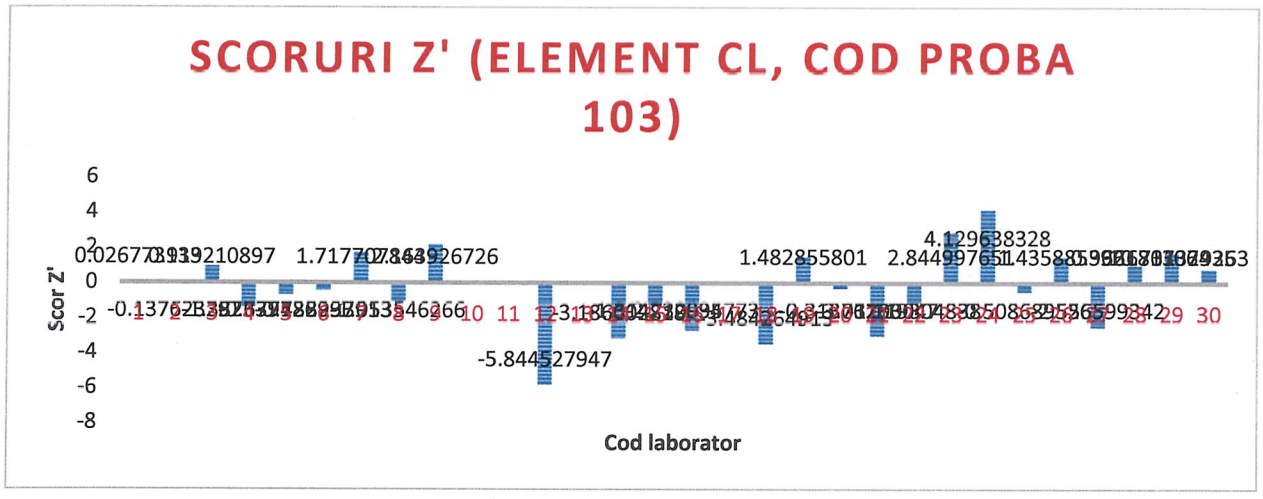




CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

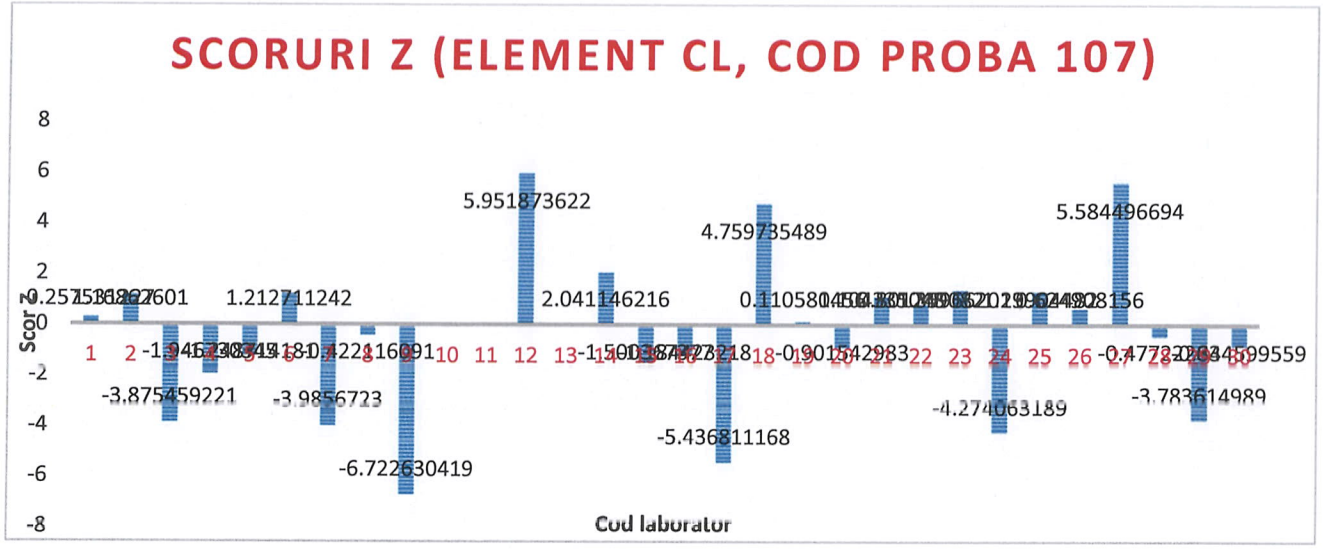
Scorurile Z si Z' pentru Clor (Cl), cod proba 103

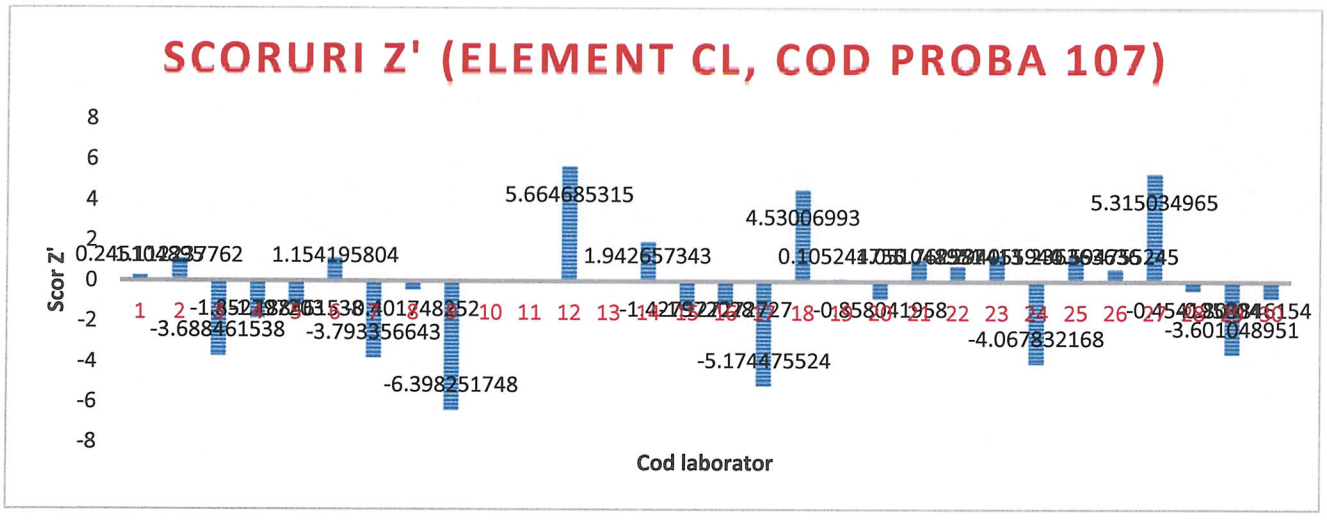




CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

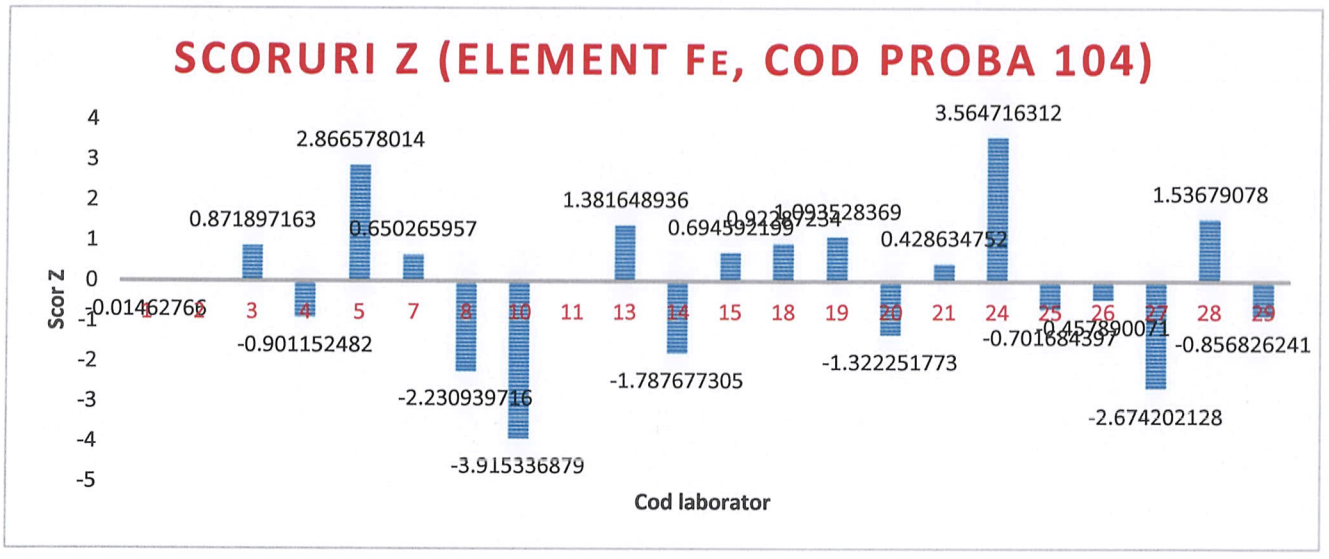
Scorurile Z si Z' pentru Clor (Cl), cod proba 107

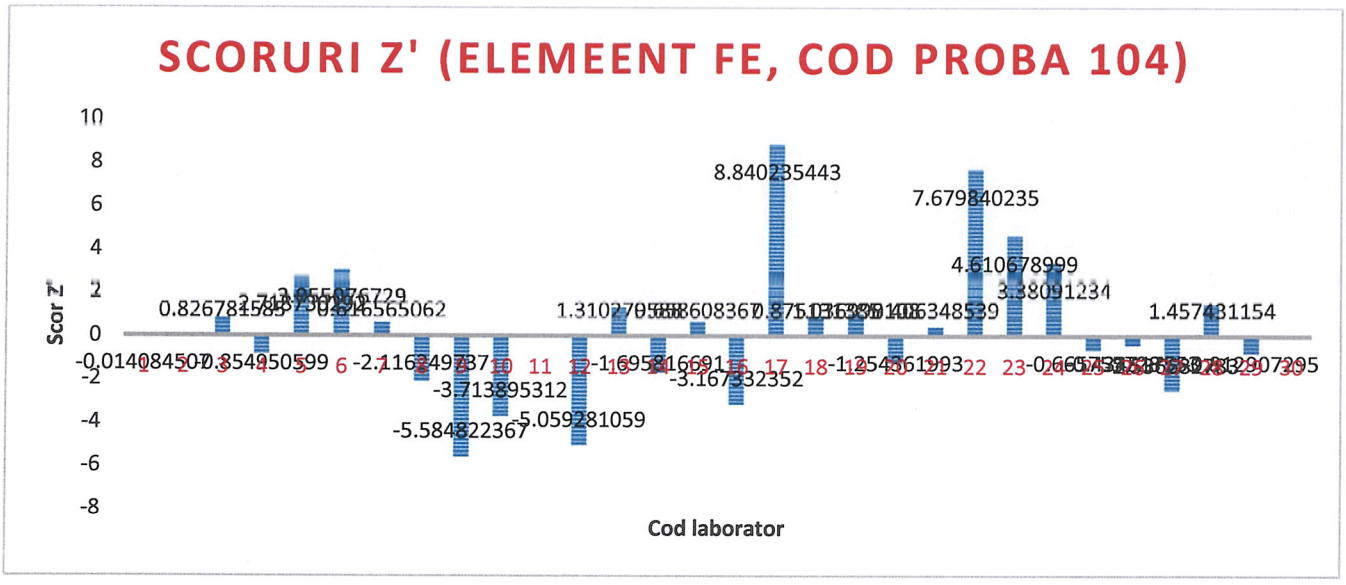




CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

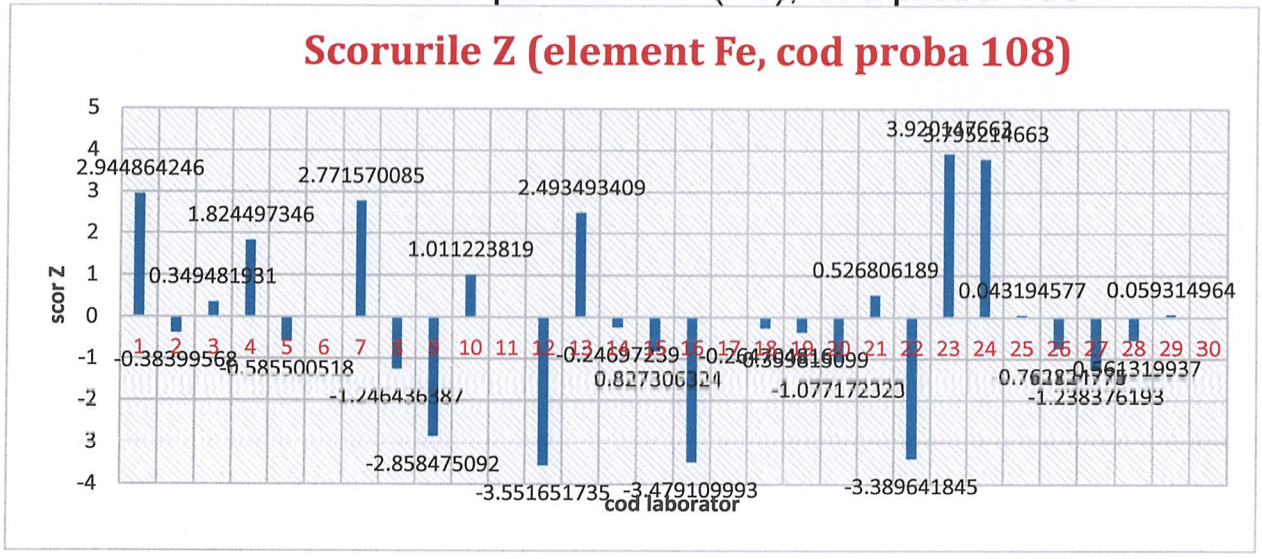
Scorurile Z si Z' pentru Fier (Fe), cod proba 104

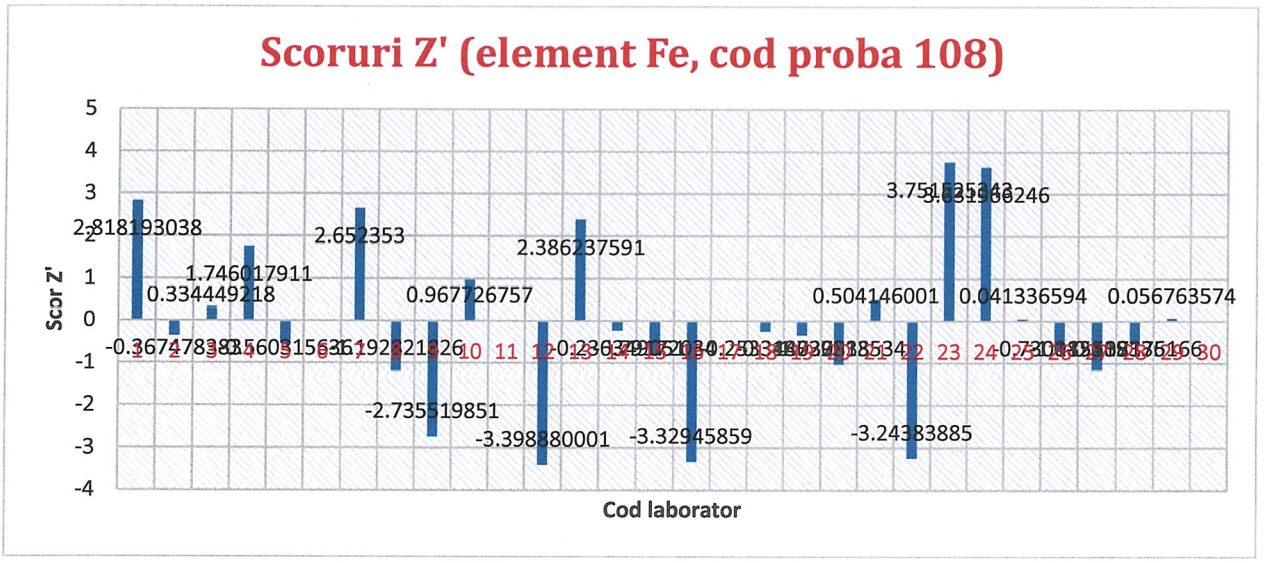




CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

Scorurile Z si Z' pentru Fier (Fe), cod proba 108





CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

Detalii despre trasabilitatea metrologica si incertitudinea de masurare a oricarei valori atribuite

Valorile atribuite au fost obtinute prin consensul participantilor; incertitudinea valorii atribuite a fost calculata conform celor prezentate in paragraful urmator.

Procedurile utilizate pentru stabilirea valorii atribuite si a incertitudinii acesteia

Pentru stabilirea valorii atribuita X_{pt} s-a tinut cont de umatorii factori:

- valoarea atribuita se stabileste pe baza consensului din rezultatele participantilor si calculul metodelor statistice robuste (*media robusta* pentru gama 50% din rezultatele centrale)

- *incertitudinea standard a valorii atribuite* a fost calculata pe baza formulei:

$$u(X_{pt}) = 1{,}25 \times s^*/\sqrt{p}$$

unde:

$u(X_{pt})$	= incertitudinea valorii atribuite;
s^*	= abaterea standard robusta;
p	= numarul de participanti

Procedurile utilizate pentru stabilirea abaterii standard robuste

Abaterea standard robusta a fost calculata pentru gama 50% din rezultatele centrale

Comentarii generale asupra performantelor participantilor

La aceasta runda au participat 29 laboratoare, raportand 275 rezultate pentru toate sau numai o parte din OIC-urile transmise; in urma evaluarii statistice, au fost obtinute 169 rezultate satisfacatoare (in intervalul -2Z ... +2Z), 25 rezultate indoielnice (in intervalele -3Z ... -2Z si +2Z ... +3Z) si 81 rezultate nesatisfacatoare (<-3Z sau >+3Z). Rapoartele individuale contin detalii privind rezultatele fiecariu participant.
Pentru elementele Pb si Cd (solutii diluate si concentrate) au fost primite rezultate de la 17 -18 participanti, pentru Ca si Mg: 23 -25 participanti si pentru Cl si Fe de la 27-28 participanti. Au fost inregistrate 6 rezultate aberante.

CERTIND – IC
Furnizor de scheme de incercari de competenta

Informatii asupra proiectarii si implementarii SIC

In derularea rundei au fost efectuate toate actiunile programate (invitarea participantilor, centralizarea solicitarilor, comandarea/pregatirea/ambalarea solutiilor intr-un laborator acreditat, efectuarea incercarilor in vederea stabilirii omogenitatii si stabilitatii in alt laborator acreditat, verificarea omogenitatii in cadru CERTIND IC si declararea ca OIC a solutiilor, transmiterea OIC si a instructiunilor necesare catre laboratoare, primirea rezultatelor, verificarea stabilitatii, analiza statistica a tuturor rezultatelor, intocmirea raportului colectiv si a rapoartelor individuale.
Derularea rundei a prezentat intarzieri datorate:

- inlocuirii laboratorului care a pregatit solutiile (laboratorul contactat initial a declinat posibilitatea prepararii in intervalul solicitat);
- testele de omogenitate au durat mult (laboratorul responsabil a fost foarte solicitat pentru efectuarea de incercari)
- softul pentru analiza statistica utilizat initial nu a corespuns (softul dedicat pentru un numar mare de participanti)

Aceste decalaje de timp au fost consemnate ca riscuri pentru desfasurarea rundelor pentru a se va tine cont in programarea actiunilor viitoare.

Interpretarea analizei statistice

Interpretarea a fost in conformitate cu cerintele standardelor **SR EN ISO/IEC 17043:2023** - Cerinte generale pentru competenta furnizorilor de incercari de competenta si **ISO 13528:2023** – Metode statistice pentru utilizarea in incercarile de competenta prin comparatii interlaboratoare

Comentarii privind rezultatele rundei incercarii de competenta

1. Laboratoarele participante au transmis rezultatele in intervalele solicitate de organizator;
2. Rezultatele obtinute pentru OIC - solutii diluate prezinta o dispersie ridicata; se vor pregati solutii concentrate, cu instructiuni adecvate de diluare/incercare.

Director General
CERTIND SA

Violeta SERGENTU

Director IC
CERTIND SA

Nicoleta IONESCU