

CERTIFIKAT FOR

QC WW4

KEMISK ILTFORBRUG MED KALIUMDICHROMAT (COD_{Cr}) OG IKKE-FLYGTIGT ORGANISK KULSTOF (TOC/NVOC)

BATCH: VKI-8-7-0120

ANVENDELSE AF REFERENCEMATERIALET

Beskrivelse

Dette referencemateriale består af en ampul med koncentrat til fremstilling af færdigt referencemateriale ved fortynding med vand. Certifikatet omfatter dokumentation for analyseparametrene kemisk iltforbrug med kaliumdichromat (COD_{Cr}) og ikke-flygtigt organisk kulstof (TOC/NVOC).

Mængde og konservering

QC WW4 består af ampuller med minimum 10 mL koncentrat i hver. Fra 10 mL koncentrat kan der fremstilles 1 L færdigt referencemateriale. Koncentratet er konserveret ved autoklavering.

Anvendelse

Referencematerialet anvendes som kontrol af analysernes nøjagtighed og præcision. Det er typisk beregnet til intern kvalitetskontrol ved analyse af COD_{Cr} og TOC/NVOC i spildevandsprøver. Det kan ligeledes anvendes i kvalitetskontrollen ved andre vandtyper samt ved indkøring og optimering af analyseinstrumenter og analysemetoder.

Det er vigtigt, at batchnumre på referencemateriale og certifikat er ens.

Fremgangsmåde

Ampullen stabiliseres ved stuetemperatur (ca. 20°C), hvorefter den knækkes på en sådan måde, at der ikke kommer partikler ned i den. Koncentrat udmåles med pipette og fortyndes 1:100 med vand uden måleligt indhold af COD_{Cr} og TOC/NVOC. For eksempel fortyndes 2,00 mL koncentrat op til 200 mL. De omtrentlige koncentrationer ved denne fortynding er 500 mg/L O₂ for COD_{Cr} og 200 mg/L C for TOC (NVOC). De certificerede koncentrationer er angivet i tabellen på side 3 i dette certifikat.

Analyse

Referencematerialet analyseres samtidig med og på samme måde som øvrige prøver.

Opbevaring og holdbarhed

Ampullerne opbevares beskyttet mod sollys, f.eks. i ampulæskerne, og ved stuetemperatur eller i køleskab. Certifikatet er gyldigt til **1. april 2031** under forudsætning af, at referencematerialet er opbevaret som anbefalet.

De åbnede ampuller og det færdige referencemateriale forventes at have en holdbarhed på op til 1 døgn.

FREMSTILLING AF REFERENCEMATERIALET OG DOKUMENTATION

Fremstilling

Eurofins Miljø har ved sine kvalitetsprocedurer tilstræbt, at fremstillingen og kvalitetskontrollen heraf giver den ønskede kvalitet af referencematerialet.

Dokumentation for indhold

AI dokumentation for ampullernes indhold er sket efter fortynding af ampulkoncentraterne i forholdet 1:100.

Intern kontrol

Eurofins Miljø's analysekvalitet er kontrolleret og fundet tilfredsstillende ved regelmæssig deltagelse i internationale præstationsprøvninger.

Homogenitet:

Homogeniteten er undersøgt for COD_{Cr} i tilfældigt udvalgte prøver af referencematerialet QC WW4. Der er testet for homogenitet ved sammenligning af standardafvigelsen mellem referenceprøverne og standardafvigelsen for dobbeltbestemmelse på den enkelte prøve (F-test, 95%). Herudover er homogeniteten efterkontrolleret for begge analyseparametre i henhold til ISO 33405 /1/ i forbindelse med den eksterne kontrol. Der er ikke fundet tegn på heterogenitet.

Stabilitet:

Stabiliteten følges ved 5°C, 20°C og 37°C, og der er ikke fundet tegn på holdbarhedsproblemer ved tidspunktet for udstedelse af dette certifikat.

Ekstern dokumentation

Referencematerialets indhold af COD_{Cr} og TOC/NVOC er bestemt ved en certificeringsundersøgelse, som er gennemført i november 2020. De deltagende laboratorier er rutinerede og har dokumenteret en god analysekvalitet bl.a. ved deltagelse i præstationsprøvninger og tidligere certificeringer samt ved analyse af en medsendt kontrolprøve. Laboratorierne er blevet bedt om at analysere fem prøver af QC WW4: tre prøver i samme analyseserie, den ene som dobbeltbestemmelse, samt to prøver i to forskellige analyseserier som enkeltbestemmelser. De certificerede værdier er statistisk beregnet i henhold til den internationale standard, ISO 33405 /1/. På baggrund af laboratoriernes indsendte analyseresultater er der beregnet:

y_{char} : gennemsnit, beregnet i henhold til ISO 33405 (afsnit A.2.4.).

$s(y)$: standardafvigelse mellem laboratorierne, beregnet i henhold til ISO 33405 (afsnit A.2.5.):

$$\sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{char})^2}{p - 1}}$$

hvor

y_i : gennemsnit for laboratorie i

p : antal laboratorier i beregningerne

U_{CRM} : Ekspanderet usikkerhed for referencematerialet, beregnet i henhold til ISO 33405 (afsnit 10.4) med dækningsfaktor $k = 2$.

Første kriterium for udvælgelse af de deltagende laboratorier har været, at de er rutinerede. Dernæst er laboratorier udvalgt på basis følgende kriterier:

- laboratoriets resultater i præstationsprøvninger afviger mindre end 2 standardafvigelser fra den nominelle værdi,
- laboratoriet analyserer flere end 40 prøver per år eller er akkrediteret til pågældende parameter.

Kriterierne for udvælgelse af laboratorieresultater i certificeringen har været, at

- laboratoriets resultater for kontrolprøven ved certificeringen afviger mindre end 15% fra den nominelle værdi, og at
- laboratoriets resultat ved certificeringen ikke er en Cochran outlier, Grubbs outlier eller i øvrigt dømt afvigende ved en faglig vurdering.

De data, der indgår i denne certificering, samt navnene på de laboratorier, der er udvalgt til certificeringen, er angivet i bilag til dette certifikat. På baggrund af de udvalgte data er der beregnet:

Certificerede værdier

PARAMETER	ENHED	GENNEMSNI y_{char}	STANDARD- AFVIGELSE MELLEM DATASÆT $s(y)$	EKSPANDERET USIKKERHED U_{CRM}	ANTAL DATASÆT I BEREGNINGERNE/ METODE (p)	UDELUKKEDE DATASÆT C: Cochran outlier G: Grubbs outlier
COD _{Cr}	mg/L O ₂	507	9,4	10,1	9/G 2/I 5/O 1/P	2C
TOC/NVOC	mg/L C	201	3,0	7,4	13/A 1/C 5/F	2C 1G

Metoder

COD_{Cr}:

- G Lange 150 - 1000 mg/L. (Lange LCK 114)
I Lange 0 - 1000 mg/L (ISO COD). (Lange LCI 400)
O Merck 25 - 1500 mg/L. (Merck 1.14541)
P Nanocolor COD 1500, 100 – 1500 mg/L O₂. (Macherey-Nagel 985 029)

TOC/NVOC:

- A Den surgjorte prøve blæses fri for CO₂. Organiske forbindelser i prøven oxideres katalytisk ved ≥ 680°C til CO₂. Der kvantificeres ved IR-spektrofotometri. (SM 19.-20. udg. Metode 5310 A + B, EN 1484)
C Den surgjorte prøve blæses fri for CO₂. Organiske forbindelser i prøven oxideres med K₂S₂O₈ ved ca. 100 °C til CO₂. Der kvantificeres ved IR-spektrofotometri. (SM 19.-20. udg. Metode 5310 A + D, EN 1484)
F Lange 30 - 300 mg/L (fotometrisk metode). (Lange LCK 386)

Metrologisk sporbarhed

Dette certificerede referencemateriale (CRM) er dokumenteret metrologisk sporbart gennem en sporbarhedskæde, der involverer flere deltagende laboratorier. Den metrologiske sporbarhed for den certificerede værdi er etableret i overensstemmelse med de angivne krav i DS/EN ISO/EIC 17025:2017.

Den certificerede værdi opnås ved at kombinere forskellige måleprocedurer og laboratorier, der er akkrediterede i henhold til DS/EN ISO/EIC 17025:2017 eller opererer under et kvalitetsstyringssystem med sammenlignelige krav. De enkelte værdier, der bidrager til den certificerede værdi, betragtes som selvstændigt metrologisk sporbare.

Eurofins Miljø A/S er akkrediteret efter DS/EN ISO 17034:2016 af DANAK med akkrediteringsnummer 535, og akkrediteringsomfanget inkluderer certificering af referencematerialer med bidrag fra flere laboratorier.

REFERENCER

- /1/ ISO 33405:2024. Reference materials – Approaches for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- /2/ ISO 33401:2024. Reference materials - Contents of certificates, labels and accompanying documentation.

Certifikat udgivet marts 2025.

CERTIFIKAT ANSVARLIG



Rikke L. Mikkelsen, MSc
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

E-mail: refmat@etn.eurofins.dk

Webside: www.eurofins.dk/refmat

Certifikatets revisionshistorie: Marts 2025 (udløbsdato forlænget, opdatering til gældende ISO standard); Juli 2023 (dato for første udgave af certifikat)
--

BILAG TIL CERTIFIKAT QC WW4

Laboratoriemålinger

COD _{Cr}						TOC/NVOC					
y _i mg/L O ₂	s _{ri} mg/L O ₂	n _{ri}	s _{Li} mg/L O ₂	n _{Li}	Metode	y _i mg/L C	s _{ri} mg/L C	n _{ri}	s _{Li} mg/L C	n _{Li}	Metode
513,3	4,1	4	5,2	3	G	202,0	1,0	4	1,1	3	A
500,3	5,6	4	7,7	3	O	209,0	1,0	4	1,3	3	F
520,7	2,9	4	6,6	3	O	201,1	2,8	4	1,8	3	F
512,8	2,1	4	2,7	3	G	195,0	3,1	4	8,9	3	C
497,7	1,9	4	3,6	3	G	201,5	7,5	4	4,1	3	A
505,5	1,7	4	2,3	3	I	199,8	1,1	4	2,7	3	A
501,7	3,3	4	2,0	3	O	207,0	2,2	4	4,0	3	A
494,8	2,4	4	3,2	3	O	203,7	0,9	4	1,7	3	A
527,3	7,7	4	6,7	3	G	201,8	4,3	4	0,7	3	A
492,3	1,2	4	5,9	3	P	199,9	0,7	4	7,4	3	A
511,5	6,4	4	3,0	3	G	198,5	0,3	4	4,1	3	A
515,0	4,8	4	4,9	3	G	200,5	5,0	4	1,7	3	F
496,2	4,3	4	7,4	3	I	199,2	0,3	4	2,3	3	A
503,7	1,7	4	3,7	3	O	200,8	2,9	4	3,2	3	A
507,7	3,1	4	7,7	3	G	199,2	1,0	4	2,8	3	A
507,0	2,9	4	4,4	3	G	200,7	1,1	4	3,1	3	F
507,7	5,4	4	3,6	3	G	202,5	2,0	4	1,0	3	F
						199,4	1,6	4	1,9	3	A
						201,8	0,7	4	0,5	3	A

Eksterne kontrolværdier

y_i : gennemsnit for laboratorium i
s_{ri} : standardafvigelse for laboratorium i inden for analyseserien
n_{ri} : antal resultater til bestemmelse af s_{ri}
s_{Li} : standardafvigelse for laboratorium i mellem analyseserierne
n_{Li} : antal resultater til bestemmelse af s_{Li}

Metoder: Se forklaring side 3.

BILAG TIL CERTIFIKAT QC WW4

Certificerende laboratorier

Danmark

Eurofins Miljø A/S, Vejen
Højvang Laboratorier A/S, Dianalund

Norge

Eurofins Environment Testing Norway AS, Moos
Hardanger Miljøseenter AS, Odda
Labora AS, Bodø
Mjøslab I&S, Gjøvik
Nedre Romerike Vannverk IKS, Strømmen
SINTEF Molab AS, Lokasjon Molde, Molde
SNJ, IVAR IKS, Randaberg
VAV Vann- og avløpsetaten, Oslo
VestfoldLAB AS, Gem

Sverige

ALS Scandinavia AB , Danderyd
Eurofins Water Testing Sweden AB, Lidköping
Gällivare Kommun/Kavahedens Reningsverk, Gällivare
Göteborgs Kemanalys AB, Västra Frölunda
Hallsta Pappersbruk, Hallstavik
Iggesund Paperboard AB , Iggesund
Kristianstads Kommun, VA-laboratoriet, Kristanstad
Käppalaförbundet, Lidingö
Lackarebäcks Laboratorium, Mölndal
Njudung Energi Vetlanda AB, Vattenlaboratoriet, Vetlanda
Nodra AB, Laboratorium Slottshagens Renningsverk, Norrköping
Nouryon Functional Chemicals AB, Örensköldsvik
Smedjeholms Avloppsreningsverk, Laboratoriet, VIVAB, Falkenberg
St1 Refinery AB, Gothenburg
Trollhättan Energi AB, Trollhättan
VA SYD, Laboratorieenheten, Malmö
Vallviks Bruk AB, Vallvik