



CERTIFIKAT FOR

QC WW1B

NÆRINGSSTOFFER TIL VANDANALYSER

BATCH: VKI-5-5-0310

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 nitrat, ammonium og orthophosphat.

Mængde og konservering

QC WW1B indeholder ampuller med minimum 10 mL koncentrat i hver. Fra 10 mL koncentrat kan der fremstilles 1 liter 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 næringssalte i spildevand. Det kan ligeledes anvendes i kvalitetskontrollen ved andre vandtyper samt ved indkøring og optimering af analyseinstrumenter og analysemetoder. I disse tilfælde kan der være behov for at anvende fortyndinger af referencematerialet med andre koncentrationer af analyseparametre end til normal spildevandskontrol.

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

Fremgangsmåde

Ampullen stabiliseres ved stuetemperatur (ca. 20 °C). Ampullen knækkes på en sådan måde, at der ikke kommer partikler ned i den. Koncentrat udmåles med pipette og fortyndes 1:100 med vand uden betydende indhold af næringssalte. For eksempel fortyndes 2,0 mL koncentrat op til 200 mL. De certificerede koncentrationer er angivet i tabellen på side 3 i dette certifikat.

Ved brug af QC WW1B til anden kontrol end af spildevand kan fortyndingsforholdet mellem koncentratet og vand ændres. Bemærk dog at den certificerede værdi med tilhørende konfidensinterval kun er gældende for det anbefalede fortyndingsforhold 1:100.

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 2028** 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 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' analysekvalitet er kontrolleret og fundet tilfredsstillende ved regelmæssig deltagelse i internationale præstationsprøvninger.

Homogenitet:

Homogeniteten er undersøgt for nitrat, ammonium og orthophosphat i tilfældigt udvalgte ampuller af referencematerialet QC WW1B. Der er testet for homogenitet ved sammenligning af standardafvigelsen mellem referenceprøverne og standardafvigelsen for dobbeltbestemmelse på den enkelte prøve (F-test, 95 %). Der er ikke fundet tegn på inhomogenitet.

Stabilitet:

Stabiliteten følges ved 4 °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 NO₃-N, NH₄-N og PO₄-P er bestemt ved en certificeringsundersøgelse, som er gennemført i starten af 2011. 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 ampuller: tre ampuller i samme analyseserie, den ene som dobbeltbestemmelse, samt to ampuller i to forskellige analyseserier som enkeltbestemmelser. De certificerede værdier er statistisk beregnet i henhold til den internationale standard, ISO Guide 35 /1/. På baggrund af laboratoriernes indsendte analyseresultater er der beregnet:

y_{char} : gennemsnit, beregnet i henhold til ISO Guide 35 (afsnit A.2.4.).

$s(y)$: standardafvigelse mellem laboratorierne, beregnet i henhold til ISO Guide 35 (afsnit A.2.5.):

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

95 % konfidensinterval for beliggenheden af det sande gennemsnit for analyseresultaterne:

$$y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$$

hvor

p: antal laboratorier i beregningerne

v: p-1, antal frihedsgrader

$t_{0,025}(v)$: t værdien på 0,025 niveau ved v frihedsgrader.

Første kriterium for udvælgelse af laboratorier har været, at de er rutinerede. Dernæst er laboratorier udvalgt på basis af deres opnåede resultater i præstationsprøvninger.

Kriterierne for udvælgelse af danske, norske og svenske laboratorier har været, at

- laboratoriets resultater i de undersøgte præstationsprøvninger afveg mindre end 2 standardafvigelser fra den nominelle værdi, og at
- laboratoriet analyserer flere end 20 analyseserier per år eller er akkrediteret til pågældende parametre.

Finske laboratorier er udvalgt som kvalificerede af det finske referencelaboratorium.

Kriterierne for udvælgelse af laboratorieresultater i certificeringen har været, at

- laboratoriets resultater for kontrolprøven ved certificeringen afveg mindre end 15 % fra den nominelle værdi, og at
- laboratoriets resultater ved certificeringen ikke var 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	GENNEMSNIT	STANDARD- AFVIGELSE MEL- LEM DATASÆT	95 % KONFIDENS- GRÆNSER PÅ GEN- NEMSNIT		ANTAL DATASÆT I BEREGNINGERNE/ METODE	UDELUKKEDE DATASÆT
		y_{char}	$s(y)$	$y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$			C: Cochran outlier G: Grubbs outlier
				Nedre	Øvre	(p)	
Nitrat-nitrogen (NO ₃ -N)	mg/L N	4,96	0,127	4,90	5,02	10 / A 6 / E 5 / G	1 C
Ammonium-nitrogen (NH ₄ -N)	mg/L N	1,00	0,0276	0,98	1,01	2 / A 1 / B 1 / C 4 / D 7 / E 1 / G	2 C
Orthophosphat-phosphor (PO ₄ -P)	mg/L P	0,498	0,0109	0,493	0,504	4 / A 9 / B 4 / E 2 / G	1 C

Metoder

NO₃:

- A: Reduktion på en Cd-Hg- eller Cd-Cu-kolonne til NO₂. Diazotering med sulfanilamid, kobling med N-(1-naphtyl)-ethylendiamin og spektrofotometrisk måling af azofarvestof (DS 223, SFS 3030, NS 4745, SS 28133,
- E: Testkit fra Hach-Lange (LCK 339)
- G: Anden metode

NH₄:

- A: Reaktion med hypochlorit/phenol i alkalisk miljø til dannelse af indophenolblåt og spektrofotometrisk måling (DS 224, SFS 3032, NS 4746, SS 28134)
- B: Reaktion med hypochloritioner og salicylat i alkalisk miljø til dannelse af blåfarvet forbindelse ved tilstedeværelse af natrium nitroprussid og spektrofotometrisk måling (ISO 7150-1)
- C: FIA-metode med gasdiffusion -Tecator metode
- D: Reaktion med hypochlorit/phenol i alkalisk miljø til dannelse af indophenolblåt ved flowanalyse og spektrofotometrisk måling (EN ISO 11732)
- E: Testkit fra Hach-Lange (LCK 304)
- G: Anden metode

PO₄:

- A: Reaktion med ammoniummolybdat og reduktion med ascorbinsyre til molybdænblåt (DS 291, SFS 3025, NS 4724, SS 28126)

- B: Reaktion med ammoniummolybdat og reduktion med ascorbinsyre til molybdænblåt (EN ISO 6878, del 4)
E: Testkit fra Hach-Lange (LCK 349)
G: Anden metode

Brug af de certificerede værdier

For laboratorier, hvis analysekvalitet er på niveau med de laboratorier, der har deltaget i den eksterne dokumentation, gælder følgende:

- 1) Analyseresultatet vil ved enkeltbestemmelse med 95 % sandsynlighed ligge i intervallet:

$$y_{char} \pm t_{0,025}(\nu) \cdot s(y)$$

- 2) Analyseresultater, som er gennemsnittet af en dobbeltbestemmelse, vil med 95 % sandsynlighed ligge i intervallet:

$$y_{char} \pm t_{0,025}(\nu) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{2}}$$

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 Guide 35:2017. Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- /2/ ISO 33401:2024. Reference materials - Contents of certificates, labels and accompanying documentation.

Certifikat udgivet april 2024.

TEKNISK ANSVARLIG



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

E-mail: refmat@eurofins.dk

Webside: www.eurofins.dk/refmat

Certifikatets revisionshistorie: April 2024 (udløbsdato forlænget, opdatering til gældende ISO standard); April 2021 (forlænget udløbsdato; opdateret reference); September 2019 (forlænget udløbsdato); April 2017 (forlænget udløbsdato); April 2015 (forlænget udløbsdato); December 2013 (tilføjet udløbsdato); December 2011 (korrigeret fejl i enhed); April 2011 (dato for første udgave af certifikat)

BILAG TIL CERTIFIKAT QC WW1B**Laboratoriemålinger**

Nitrat					
y _i mg/L N	S _{ri} mg/L N	n _{ri}	s _{Li} mg/L N	n _{Li}	Me- tode
5,00	0,065	4	0,075	3	A
5,06	0,014	4	0,030	3	A
5,02	0,081	4	0,048	3	A
4,87	0,032	3	0,013	3	A
4,89	0,161	4	0,091	3	G
4,85	0,015	4	0,026	3	G
5,08	0,017	4	0,015	3	G
4,90	0,033	4	0,019	3	E
5,12	0,029	4	0,040	3	A
4,86	0,036	4	0,089	3	A
4,93	0,022	4	0,032	3	A
5,24	0,015	4	0,091	3	G
5,15	0,015	4	0,123	3	A
4,98	0,013	4	0,171	3	A
4,85	0,050	4	0,035	3	E
4,79	0,013	4	0,038	3	E
5,09	0,035	4	0,010	3	E
4,91	0,034	4	0,072	3	E
5,00	0,050	4	0,066	3	G
4,76	0,041	4	0,085	3	E
4,86	0,127	4	0,031	3	A

Ammonium					
y _i mg/L N	S _{ri} mg/L N	n _{ri}	s _{Li} mg/L N	n _{Li}	Me- tode
1,02	0,0062	4	0,0067	3	A
0,99	0,0032	3	0,0028	3	D
0,97	0,0034	4	0,0005	3	E
0,97	0,0074	4	0,0030	3	E
1,04	0,0126	4	0,0139	3	D
0,97	0,0051	4	0,0135	3	B
1,00	0,0039	4	0,0188	3	D
1,05	0,0215	4	0,0197	3	G
1,02	0,0050	4	0,0331	3	C
1,00	0,0197	4	0,0115	3	A
0,98	0,0039	4	0,0229	3	E
1,02	0,0096	4	0,0166	3	E
0,96	0,0056	4	0,0105	3	E
0,97	0,0182	4	0,0115	3	E
0,97	0,0226	4	0,0279	3	D
0,98	0,0059	4	0,0086	3	E

Orthophosphat					
y_i mg/L P	s_{ri} mg/L P	n_{ri}	s_{Li} mg/L P	n_{Li}	Me- tode
0,526	0,0123	4	0,0122	3	B
0,509	0,0021	4	0,0014	3	A
0,490	0,0036	3	0,0029	3	B
0,484	0,0176	4	0,0046	3	A
0,497	0,0017	4	0,0028	3	B
0,501	0,0010	4	0,0034	3	G
0,494	0,0029	4	0,0076	3	E
0,481	0,0154	4	0,0111	3	B
0,480	0,0049	4	0,0100	3	B
0,508	0,0049	4	0,0186	3	B
0,504	0,0087	4	0,0075	3	G
0,503	0,0027	4	0,0095	3	A
0,499	0,0035	4	0,0019	3	A
0,497	0,0027	4	0,0029	3	E
0,499	0,0005	4	0,0059	3	B
0,510	0,0041	4	0,0014	3	E
0,500	0,0100	4	0,0020	3	E
0,493	0,0030	4	0,0206	3	B
0,492	0,0066	4	0,0030	3	B

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 WW1B

Certificerende laboratorier

Danmark

Analytech Miljølaboratorium A/S, Nørresundby
Bjergmarken R/A, Roskilde
Danmarks Miljøundersøgelser, Silkeborg
Eurofins Miljø A/S, Vejen
LabVest I/S, Holstebro
Lynettefællesskabet I/S, København K
Randers Spildevand, Randers
Vand og Affald, Svendborg

Finland

Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
Metropolilab, Helsinki

Norge

LabNett, Skien
Mjøslab IKS, Gjøvik
Nedre Romerike Vannverk IKS avd. NorAnalyse, Strømmen

Sverige

ALcontrol AB, Karlstad
ALcontrol AB, Linköping
Ernemar Laboratorium, Oskarshamn
Klippans reningsverk, Klippan
Motala Kommun Tekniska förvaltningen Vatten, Motala
Nynäshamns kommun VA-avdelningen Laboratoriet, Nynäshamn
Shell Raffinaderi AB, Göteborg
VIVAB, Varberg
Örtofta Sockerbruk, Eslöv