

CERTIFIKAT FOR

QC WW2.1

NÆRINGSSALTE TIL SPILDEVANDSANALYSER

BATCH: VKI-6-6-0113

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 ammonium-kvælstof ($\text{NH}_4\text{-N}$) og orthophosphat-phosphor ($\text{PO}_4\text{-P}$).

Mængde og konservering

QC WW2.1 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 næringssalte i spildevand. 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 næringsstoffer. For eksempel fortyndes 2,00 mL koncentrat op til 200 mL. 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.

Certifikatet er udfærdiget ifølge ISO's internationale retningslinjer for certificering af referencematerialer angivet i /1/ og /2/.

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 begge næringssalte i tilfældigt udvalgte prøver af referencematerialet QC WW2.1. 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 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 NH₄-N og PO₄-P er bestemt ved en certificeringsundersøgelse, som er gennemført i april/maj 2013. 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 WW2.1: 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.):

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

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

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

hvor

y_i : gennemsnit for laboratorie i

p : antal laboratorier i beregningerne

v : $p-1$, antal frihedsgrader

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

Kriterierne for udvælgelse af laboratorier har været, at

- laboratoriets resultater i de undersøgte præstationsprøvninger afveg mindre end 2 standardafvigelser fra den nominelle værdi,

- laboratoriet analyserer flere end 20 analyseserier per år eller er akkrediteret til pågældende parametre,
- 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	GENNEM- SNIT	STANDARD-AF- VIGELSE MEL- LEM DATASÆT	95% KONFIDENS- GRÆNSER PÅ GEN- NEMS NIT		ANTAL DATASÆT I BEREGNINGERNE/ METODE	UDELUKKEDE DATASÆT
				$y_i \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$			
		y_{char}	$s(y)$	Nedre	Øvre	(p)	C: Cochran outlier G: Grubbs outlier
Ammonium-N (NH ₄ -N)	mg/L N	9,9	0,34	9,8	10,0	4/A 2/B 1/D 7/E 3/I 5/J 1/JA 5/X	3C
Orthophosphat-P (PO ₄ -P)	mg/L P	4,97	0,16	4,90	5,04	4/A 8/B 5/E 2/H 1/HA 1/I 2/X	1C

Metoder

Ammonium-N:

- 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)
- D Gasdiffusion. (Tecatormetoden)
- E Reaktion med hypochlorit/phenol i alkalisk miljø til dannelse af indophenolblåt ved flowanalyse og spektrofotometrisk måling. (DS/EN ISO 11732)
- I Lange (hypochlorit/salicylat metoden). 1 - 12 mg/L NH₄-N. (Lange LCK 305)
- J Lange 2,0-47 mg/L NH₄-N (Lange LCK 303)
- JA Lange 2,0-47 mg/L NH₄-N, analyserobot (Lange APC 303)
- X Anden metode

Orthophosphat-P:

- A Reaktion med ammoniummolybdat og reduktion med ascorbinsyre til molybdænbåt. (DS 291; SFS 3025; NS 4724; SS 028126-2)
- B Reaktion med molybdat- og antimonioner og reduktion med ascorbinsyre til molybdænbåt. (EN ISO 6878, del 4)
- E Reaktion med molybdat- og antimonioner og reduktion med ascorbinsyre til molybdænbåt. Bestemmelse ved hjælp af CFA. (EN ISO 15681-2)
- H Lange (ortho/total phosphat) 2,0-20 mg/L PO₄-P (Lange LCK 350)
- HA Lange (ortho/total phosphat) 2,0-20 mg/L PO₄-P, analyserobot (Lange APC 350)
- I Lange (ortho/total phosphat) 0,5-25 mg/L PO₄-P (Lange LCK 348)
- X 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:

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

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

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

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 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 april 2025



TEKNISK ANSVARLIG

Rikke Mikkelsen
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

Certifikatets revisionshistorie: April 2025 (udløbsdato forlænget, opdatering til gældende ISO standard); Marts 2020 (forlænget udløbsdato); Juni 2018 (forlænget udløbsdato); Juli 2014 (dato for første udgave af certifikat)

BILAG TIL CERTIFIKAT QC WW2.1

Laboratoriemålinger

Ammonium-N					
y_i mg/L N	s_{ri} mg/L N	n_{ri}	s_{Li} mg/L N	n_{Li}	Me- tode
10,01	0,174	4	0,095	3	J
10,51	0,086	4	0,105	3	E
10,38	0,050	4	0,142	3	I
9,93	0,034	4	0,070	3	E
9,93	0,039	4	0,137	3	E
9,79	0,049	4	0,036	3	B
9,48	0,050	4	0,292	3	E
9,66	0,100	4	0,299	3	J
10,50	0,016	4	0,281	3	X
9,90	0,065	4	0,071	3	E
9,71	0,060	4	0,137	3	JA
9,64	0,024	4	0,066	3	B
9,42	0,058	4	0,346	3	D
9,60	0,050	4	0,126	3	I
10,28	0,096	4	0,245	3	E
9,82	0,096	4	0,056	3	X
9,56	0,042	4	0,140	3	E
9,75	0,106	4	0,090	3	J
9,67	0,050	4	0,032	3	J
10,31	0,000	4	0,242	3	X
10,65	0,358	4	0,158	3	X
9,55	0,082	4	0,014	3	A
9,70	0,237	4	0,161	3	J
9,53	0,187	4	0,106	3	I
10,30	0,058	4	0,087	3	A
9,94	0,052	4	0,011	3	A
9,89	0,156	4	0,195	3	X
9,77	0,149	4	0,355	3	A

Orthophosphat-P					
y_i mg/L P	s_{ri} mg/L P	n_{ri}	s_{Li} mg/L P	n_{Li}	Me- tode
5,06	0,034	4	0,040	3	A
5,07	0,148	4	0,020	3	H
5,04	0,021	4	0,184	3	B
5,05	0,049	4	0,034	3	B
4,63	0,050	4	0,052	3	E
4,98	0,025	4	0,024	3	H
5,03	0,022	4	0,184	3	E
5,09	0,006	4	0,098	3	X
5,02	0,042	4	0,015	3	B
4,94	0,013	4	0,078	3	HA
5,00	0,059	4	0,069	3	E
4,65	0,024	3			E
4,64	0,051	4	0,196	3	B
4,84	0,005	4	0,005	3	A
5,08	0,082	4	0,058	3	X
4,95	0,142	4	0,132	3	E
4,80	0,043	4	0,131	3	B
5,17	0,010	4	0,012	3	B
5,03	0,026	4	0,024	3	B
5,12	0,025	4	0,060	3	B
5,20	0,104	4	0,104	3	A
4,91	0,020	4	0,006	3	A
5,08	0,030	4	0,045	3	I

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 WW2.1

Certificerende laboratorier

Danmark

Analyseenheden, Inst. Agroøkologi, Aarhus Universitet, Tjele
Eurofins Miljø A/S, Vejen
Force Technology, Brøndby
Højvang Miljølaboratorium, Dianalund
Lynettefællesskabet I/S, København K
R/A Bjergmarken, Roskilde
Randers Spildevand, Randers
Sønderborg Renseanlæg, Sønderborg
Vandsamarbejdet A/S, Holstebro

Finland

Boliden Kokkola, Kokkola
Metropolilab Oy, Helsinki
Novalab Oy, Karkkila
Ramboll Analytics, Lahti
University of Jyväskylä, Institute for Environmental Research, Jyväskylä
Water and Environment Research of South-West Finland, Turku

Norge

Eurofins Environment Testing Norway AS, Bergen
Eurofins Environment Testing Norway AS, Moss
TosLab AS, Tromsø

Sverige

ALcontrol AB, Karlstad
ALcontrol AB, Linköping
ALcontrol AB, Umeå
Bravikens Pappersbruk, Norrköping
Eurofins Environment Testing Sweden AB, Lidköping
Kristianstad Kommun, C4-Teknik, VA-Lab, Kristianstad
Ineos Sverige AB, Stenungsund
Ljungby Kommun, Avloppsreningsverk, Ljungby
Motala Kommun, Tekniska Förvaltningen Vatten & Återvinning, Motala
Nyköping kommun, Vattenlaboratoriet, Nyköping
Preemraff, Lysekil
St1 Refinery AB, Göteborg
Uddebo Laboratorium, Luleå
VA-avdelingen, Nynäshamns Kommun, Nynäshamn
VIVAB, Varberg