

CERTIFIKAT FOR

QC WW4A

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

BATCH: VKI-23-3-0114

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 WW4A 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 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). Ampullen knækkes på en sådan måde, at der ikke kommer partikler ned i ampullen. Koncentrat udmåles med pipette og fortyndes 1:100 med vand uden betydende indhold af COD_{Cr} og TOC (NVOC). For eksempel fortyndes 2,0 mL koncentrat op til 200 mL. De omtrentlige koncentrationer ved denne fortynding er 50 mg/L O₂ for COD_{Cr} og 20 mg/L C for TOC (NVOC). De certificerede koncentrationer er angivet i tabellen på side 3 i dette certifikat.

Analyse

Det færdige referencemateriale analyseres samtidig med og på samme måde som øvrige prøver.

Opbevaring og holdbarhed

Ampullene opbevares beskyttet mod sollys, f.eks. i ampulæskerne, og ved stuetemperatur eller i køleskab. Certifikatet er gyldigt til **1. juni 2019** 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

Al 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 TOC (NVOC) i tilfældigt udvalgte ampuller af referencematerialet QC WW4A. 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 COD_{Cr} og TOC (NVOC) i henhold til ISO Guide 35 /1/ i forbindelse med den eksterne kontrol. Homogenitet blev bekræftet for COD_{Cr}, men ikke for TOC (NVOC) i den eksterne kontrol. For TOC (NVOC) er standardafvigelsen mellem enheder taget i betragtning ved estimering af usikkerheden på den certificerede værdi for TOC (NVOC).

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 maj 2014. 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 WW4A: 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 Guide 35 /1/. På baggrund af laboratoriernes indsendte analyseresultater er der beregnet:

$\bar{Y}$: gennemsnit, beregnet i henhold til ISO Guide 35 (afsnit 10.5.2)

S_L : standardafvigelse mellem laboratorierne, beregnet i henhold til ISO Guide 35 (afsnit 10.5.2):

$$\frac{1}{p-1} \sqrt{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}$$

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

$$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{S_L}{\sqrt{p}}$$

hvor

p: antal laboratorier i beregningerne

v: p-1, antal frihedsgrader

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

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 parameter,
- laboratoriets resultater for kontrolprøven ved certificeringen afveg mindre end 10% for COD_{Cr} og 15% for TOC/NVOC 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

Continuous Variable:

PARAMETER	ENHED	GENNEM-SNIT	STANDARD-AFVIGELSE MELLEM DATASÆT	95% KONFIDENS-GRÆNSER PÅ GENNEMSIT		ANTAL DATASÆT I BEREKNINGERNE/ METODE	UDELUKKEDE DATASÆT
		$\bar{Y}$	S_L	$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{S_L}{\sqrt{p}}$		(p)	
				Nedre	Øvre		
COD _{Cr}	mg/L O ₂	50,0	1,6	49,4	50,7	1/G 3/H 3/I 5/K 2/L 1/O 9/X	13
TOC (NVOC)	mg/L C	20,3	0,51	20,0	20,6	9/A 1/C 8/E 2/X	15

Metoder

COD_{Cr}

- G: Nanocolor COD 60, 5 – 60 mg/L O₂. (Macherey-Nagel 985 022)
H: Lange 5 - 60 mg/L. (Lange LCK 414)
I: Lange 15 - 150 mg/L. (Lange LCK 314)
K: Lange 0 - 150 mg/L. (ISO COD). (Lange LCI 500)
L: Hach 3 - 150 mg/L. (Hach metode 8000)
O: Merck 15 - 300 mg/L. (Merck 1.14895)
X: Anden metode

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)

E: Lange 3 - 30 mg/L. (Lange LCK 385)
X: Anden metode

Brug af de certificerede værdier

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

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

$$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot S_L$$

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

$$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{S_L}{\sqrt{2}}$$

REFERENCER

- /1/ ISO Guide 35:2006. Certification of reference materials - General and statistical principles for certification.
- /2/ ISO Guide 31:2015. Reference materials - Contents of certificates, labels and accompanying documentation.

Certifikat udgivet april 2017.

DIREKTØR

Brian Vangsgaard
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

TEKNISK ANSVARLIG

Maj-Britt Fruekilde
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

KVALITETSCHEF

Jette Groth
Eurofins Miljø A/S
DK-6600 Vejen

Certifikatets revisionshistorie: April 2017 (redaktionelle rettelser); Juli 2015 (dato for første udgave af certifikat)

BILAG TIL CERTIFIKAT QC WW4A

Laboratoriemålinger

COD _{Cr}					
Y _i mg/L O ₂	S _{ri} mg/L O ₂	n _{ri}	S _{Li} mg/L O ₂	n _{Li}	Metode
51,83	0,62	4	0,43	3	X
47,67	0,82	4	1,53	3	L
50,85	0,24	4	1,10	3	I
49,65	0,64	4	0,91	3	X
46,55	1,56	4	1,44	3	X
51,97	1,47	4	1,35	3	K
50,12	0,68	4	0,46	3	X
51,95	0,47	4	0,52	3	X
50,02	2,35	4	1,21	3	I
50,00	1,94	4	1,09	3	X
49,28	0,38	4	0,65	3	K
52,50	1,61	4	0,79	3	H
50,45	1,06	4	2,85	3	I
52,05	0,55	4	0,95	3	X
50,73	0,52	4	1,08	3	K
49,50	1,73	4	0,50	3	L
50,67	0,82	4	2,31	3	G
52,00	0,40	4	0,60	3	H
49,50	0,54	4	0,64	3	H
49,33	0,90	4	0,58	3	K
50,00	1,63	4	3,00	3	X
47,00	2,06	4	1,39	3	O
49,50	0,48	4	1,22	3	K
47,98	0,49	4	1,41	3	X

TOC (NVOC)					
Y _i mg/L C	S _{ri} mg/L C	n _{ri}	S _{Li} mg/L C	n _{Li}	Metode
19,72	0,21	4	0,08	3	A
19,73	0,19	4	0,28	3	A
20,55	0,17	4	0,32	3	E
21,03	0,15	4	0,24	3	E
21,23	0,17	4	0,08	3	A
20,56	0,29	4	0,17	3	E
20,42	0,43	4	0,40	3	A
19,53	0,13	4	0,29	3	X
20,45	0,25	4	0,16	3	E
20,05	0,22	4	0,24	3	E
20,53	0,33	4	0,09	3	E
20,75	0,34	4	0,15	3	A
20,00	0,18	4	0,26	3	A
20,03	0,12	4	0,23	3	E
20,59	0,14	4	0,24	3	A
21,00	0,10	4	0,07	3	X
20,14	0,02	4	0,31	3	A
19,39	0,46	4	0,35	3	E
19,93	0,10	4	0,24	3	A
20,27	0,34	4	0,46	3	C

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 WW4A

Certificerende laboratorier

Danmark

Analytech Miljølaboratorium A/S, Nørre Sundby
BIOFOS, København K
CP Kelco, Lille Skensved
Eurofins Miljø A/S, Vejen
Faxø Spildevand, Faxø
Force LabVest, Holstebro
Greve Solrød Forsyning, Greve
Kerteminde Forsyning-Spildevand A/S, Kerteminde
NORDs Laboratorium, Nyborg
Randers Spildevand A/S, Randers SØ
Ringsted Forsyning, Ringsted

Finland

Eurofins Scientific Finland Oy, Kokkola Laboratory and Environmental Service unit, Kokkola
Finnish Environment Institute SYKE, Joensuu
Metropolilab Oy, Helsinki
Ramboll Analytics, Lahti

Norge

Eurofins Environment Testing Norway A/S, Moss
Hardanger Miljøscenter A/S, Odda
Nedre Romerike Vannverk IKS, Avd. Noranalyse, Strømmen

Sverige

Ahlstrom Ställdalen AB, Ställdalen
Akzo Nobel Functional Chemicals AB, Domsjö
Eurofins Environment Testing Sweden A/S, Lidköping
GRYAAB, Göteborg
Gästrik Vatten AB, Skutskär
Hammargårds Avloppsreningsverk, Kungsbacka
Holmen Paper Braviken, Norrköping
Ineos Sverige AB, Stenungsund
Komlab, Örnsköldsviks kommun, Själevad
Ljungby Kommun, Avloppsreningsverk, Ljungby
Motala Kommun, Tekniska förvaltningen Vatten & Avfall, Motala
Nynäshamns Kommun, VA-avdelingen, Nynäshamn
Piteå Renhållning & Vatten AB, Hortlax
Uddebo laboratorium, Luleå
VIVAB, Varberg