

CERTIFIKAT FOR

QC WW2.2

NITRAT TIL VANDANALYSER

BATCH: VKI-6-6-0698

ANVENDELSE AF REFERENCEMATERIALET

Beskrivelse

Dette referencemateriale består af ampuller med koncentrat til fremstilling af færdigt referencemateriale ved fortynding med vand.

Mængde og konservering

QC WW2.2 består af en ampul, der indeholder minimum 10 ml koncentrat. Fra 10 ml koncentrat kan der fremstilles 1 liter referencemateriale. Koncentratet er konserveret ved autoklavering. QC WW2.2 indeholder parameteren nitrat.

Anvendelse

Referencematerialet anvendes som kontrol af analysernes nøjagtighed og præcision. Det er typisk beregnet til intern kvalitetskontrol ved analyse af nitrat i spildevandsprøver. 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 referencematerialet med andre koncentrationer af analyseparameteren end til normal spildevandskontrol. Det er vigtigt, at batchnumre på referencemateriale og certifikat er ens.

Fremgangsmåde

I forbindelse med kontrolanalysen stabiliseres ampullen QC WW2.2 ved stuetemperatur. Ampullen knækkes på en sådan måde, at der ikke kommer partikler ned i ampullen, og koncentratet udtages med pipette og fortyndes med vand uden måleligt indhold af nitrat i forholdet 1:100, f.eks. 2,00 ml op til 200 ml med vand. Den certificerede koncentration er angivet i tabellen på side 3 i dette certifikat.

Ved brug af QC WW2.2 til anden kontrol end af spildevand, kan fortyndingsforholdet mellem koncentratet og vand ændres.

Analyse

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

Opbevaring og holdbarhed

Ampullerne opbevares beskyttet mod sollys, f.eks. i ampulæskerne, ved stuetemperatur eller i køleskab. Certifikatet er gyldigt til **1. april 2021** under forudsætning af, at referencematerialet er opbevaret som anbefalet.

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

FREMSTILLING AF REFERENCEMATERIALET OG DOKUMENTATION

Fremstilling

VKI 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 ved fortynding af ampulkoncentraterne 1:100.

Intern kontrol

VKIs analysekvalitet er kontrolleret og fundet tilfredsstillende ved regelmæssig deltagelse i svenske, finske og hollandske interkalibreringer samt i internationale certificeringer, herunder certificering af CRM 479, 480 og 481 /3/, CRM 616 og CRM 617 /5/.

Niveau:

Ved VKIs kontrol af koncentrationsniveauet er der for nitrat ikke fundet signifikante forskelle mellem de målte værdier og gennemsnittet fra den eksterne kontrol af den forrige batch VKI-6-4-1193.

Homogenitet:

Homogeniteten er undersøgt for nitrat i referencematerialet i 12 tilfældigt udvalgte ampuller. Der er testet for homogenitet ved sammenligning af standardafvigelsen mellem referencematerialerne og standardafvigelse for dobbeltbestemmelse på den enkelte ampul (F-test, 95%). Der er ikke fundet tegn på inhomogenitet.

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, hvor de seneste kontrolanalyser er gennemført i november 1998.

Ekstern kontrol

Referencematerialets indhold af NO₃-N er bestemt ved en certificeringsundersøgelse, som er gennemført i løbet af efteråret 1998. Laboratorierne er bedt om at analysere 4 ampuller: to ampuller i samme analyseserie, den ene som dobbeltbestemmelse, den anden som enkeltbestemmelse; samt to ampuller i to forskellige analyseserier som enkeltbestemmelser. Statistikken ved de eksterne kontrolværdier er 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 den sande middelværdi for analyseresultaterne:

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

hvor

p : antal resultatsæt i beregningerne

v : $p-1$, antal frihedsgrader

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

Laboratorier udvalgt til certificering er rutinerede. Eksklusionskriterierne for deltagelse i certificeringen er for de danske og svenske laboratorier, at laboratorierne ved deltagelse i en nyere national præstationsprøvning har haft resultater, der afveg mere end 2 gange standardafvigelsen fra medianværdien. De finske laboratorier er udvalgt af det finske referencelaboratorium. Yderligere resultater er udelukket i den endelige certificering på baggrund af Grubbs og Cochran outlier-kriterier /4/ samt nærmere forespørgsel hos disse laboratorier vedrørende deres

analysekvalitet. De statistiske parametre er angivet i nedenstående tabel, hvor der ligeledes er angivet, hvilke metoder, der er brugt, og hvor mange laboratorier, der har anvendt de enkelte metoder.

Laboratorier udvalgt til certificering og de data, der indgår i den eksterne kontrol, er angivet i bilag til dette certifikat.

Certificerede værdier

| PARAMETER | ENHED | GENNEM- SNIT | STANDARD- AFVIGELSE MELLEM LABORATO- RIERNE | 95% KONFIDENS- GRÆNSER PÅ GEN- NEMSNIT | | METODE/ ANTAL RESULTATSÆT I BEREGNINGERN E | UDELUKKEDE RESULTATSÆT |
|----------------------------------|--------|-----------------|---|---|------|---|---|
| | | | | $\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{p}}$ | | | |
| | | \bar{Y} | s_L | Nedre | Øvre | (p) | U: Andre udelukkede C: Cochran outlier G: Grubbs outlier |
| Nitrat-N (NO ₃ -N) | mg/l N | 1,00 | 0,02 | 0,99 | 1,01 | A/31 G/2 H/4 I/1 | C:5 C+G:1 U:1 |

Metoder

- A: Spektrofotometrisk analyse, reduktion med cadmium. Manuel metode eller modificeret metode til automatiseret analyse ved FIA, Autoanalyser eller TRAACS. Metoder DS 223/SS028133/SFS 3030
- G: Samme princip som metode A, Lachat: QuickChem method No. 10-107-04-1-C, No. 10-107-06-3-A, No. 31-107-06-1-A, No. 10-115-01-1-B, No. 31-115-01-3-A.
- H: Ionchromatografi, DS-EN ISO 10304-1, 1996 og SS-EN ISO 10304-1, AM 3003-3004
- I: Andre metoder.

Brug af de eksterne kontrolværdier

For laboratorier, hvis analysekvalitet er på niveau med de laboratorier, der har leveret eksterne kontroldata, 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.
- /3/ BCR project, Nitrate in fresh water. Candidate CRM's 479, 480 and 481.
- /4/ ISO 5725-2, 1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
- /5/ BCR Project MAT1-CT93-0012 (CRM 616 and CRM 617). Reference materials for analysis of groundwater. (Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cl, SO₄, NO₃, NH₄, PO₄, and pH).

Certifikat udgivet juni 2018.

DIREKTØR

Jesper Gamst
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

TEKNISK ANSVARLIG

Stine Ottsen
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

KVALITETSCHEF

Jette Groth
Eurofins Miljø A/S
DK-6600 Vejen

Certifikatets revisionshistorie: Juni 2018 (forlænget udløbsdato); December 2013 (tilføjet udløbsdato); Januar 1999 (dato for første udgave af certifikat)

BILAG TIL CERTIFIKAT QC WW2.2

Laboratoriemålinger til certificering

| NO ₃ -N | | | | | |
|------------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|--------|
| m _i mg/l | s _{ri} mg/l | n _{ri} | s _{Li} mg/l | n _{Li} | Metode |
| 0,992 | 0,006 | 3 | 0,002 | 3 | A |
| 0,990 | 0,010 | 3 | 0,006 | 3 | A |
| 0,987 | 0,001 | 3 | 0,027 | 3 | G |
| 1,030 | 0,006 | 3 | 0,010 | 3 | A |
| 1,012 | 0,006 | 3 | 0,020 | 3 | H |
| 1,014 | 0,000 | 3 | 0,006 | 3 | A |
| 0,974 | 0,019 | 3 | 0,027 | 3 | A |
| 0,990 | 0,005 | 3 | 0,008 | 3 | A |
| 0,994 | 0,010 | 3 | 0,010 | 3 | A |
| 0,985 | 0,011 | 3 | 0,027 | 3 | A |
| 1,006 | 0,005 | 3 | 0,012 | 3 | A |
| 1,006 | 0,001 | 3 | 0,001 | 3 | I |
| 0,992 | 0,002 | 3 | 0,002 | 3 | A |
| 0,970 | 0,004 | 2 | 0,032 | 3 | A |
| 1,000 | 0,006 | 3 | 0,007 | 3 | A |
| 1,003 | 0,000 | 3 | 0,010 | 3 | A |
| 1,002 | 0,003 | 3 | 0,001 | 3 | A |
| 0,998 | 0,010 | 3 | 0,015 | 3 | A |
| 1,042 | 0,017 | 3 | 0,041 | 3 | H |
| 0,998 | 0,010 | 3 | 0,006 | 3 | A |
| 1,016 | 0,010 | 3 | 0,021 | 3 | A |
| 1,005 | 0,017 | 3 | 0,007 | 3 | A |
| 0,993 | 0,014 | 3 | 0,008 | 3 | A |
| 1,028 | 0,010 | 3 | 0,006 | 3 | A |
| 1,023 | 0,013 | 3 | 0,005 | 3 | A |
| 1,029 | 0,005 | 3 | 0,010 | 3 | H |
| 1,010 | 0,006 | 3 | 0,014 | 3 | A |
| 0,967 | 0,007 | 3 | 0,028 | 3 | G |
| 1,006 | 0,003 | 3 | 0,010 | 3 | A |
| 0,998 | 0,007 | 3 | 0,008 | 3 | A |
| 0,985 | 0,008 | 3 | 0,003 | 3 | A |
| 0,988 | 0,001 | 3 | 0,004 | 3 | A |
| 0,988 | 0,010 | 3 | 0,013 | 3 | A |
| 0,992 | 0,000 | 3 | 0,006 | 3 | A |
| 0,986 | 0,003 | 3 | 0,005 | 3 | H |
| 1,029 | 0,011 | 3 | 0,011 | 3 | A |
| 1,048 | 0,009 | 3 | 0,021 | 3 | A |
| 0,994 | 0,006 | 3 | 0,006 | 3 | A |

Eksterne kontrolværdier

- m_i : gennemsnit for laboratorium i
 s_{ri} : standard afvigelse for laboratorium i inden for analyseserien
 n_{ri} : antal resultater til bestemmelse af s_{ri}
 s_{Li} : standard afvigelse for laboratorium i mellem analyseserierne
 n_{Li} : antal resultater til bestemmelse af s_{Li}

Metoder: Se forklaring side 3.

BILAG TIL CERTIFIKAT QC WW2.2

Certificerende laboratorier

Danmark

A/S Analycen, Fredericia
Hedeselskabets Laboratorium, Viborg
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Hjørring
Miljø- og Levnedsmiddelcentret, Holbæk
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Ribe
Miljø- og Levnedsmiddelcentret, Slagelse
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Lolland Falster og Møn
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Hillerød
Levnedsmiddelkontrollen I/S, Frederikssund
Fælleskommunal Levnedsmiddelkontrol, Glostrup
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Helsingør
Københavns Miljølaboratorium, København SV
Miljø- og Levnedsmiddelcenter Sjælland Øst I/S, Køge
MLK-Fyn I/S, Odense SØ
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Randers
Levnedsmiddelkontrollen I/S, Skovlunde
Hygiejnelaboratoriet A/S, Tønder
MiljøLaboratoriet Østjylland A/S, Vejle
Hygiejnisk Forvaltning, Ålborg
KK-laboratoriet A/S, Nyborg

Sverige

Cenox AB, Lund
Hydro Agri AB, Köping
Klagshamn Avr., Klagshamn
Nordic Synthesis AB, Karlskoga
Svelab Miljölaboratorier AB, Västerås
Tekn. Förvaltningen, Lund
VA-Verket, Mölndal
LV-Lab, Sandarne

Finland

Central Finland Regional Environment Centre, Jyväskylä
North Karelia Regional Environment Centre, Joensuu
University of Jyväskylä, Jyväskylä
Kokemäenjoen vesistöns vesiensuojeluyhdistys, ry., Tampere
Savo-karjalan Vesien suojeluyhdistys ry., Kuopio
Vasa Stads Miljölaboratorium, Vasa
Helsinki City Environmental Laboratory, Helsinki
PSV-Maaja Vesi Oy, Oulu
Lapin ympäristökeskus, Rovaniemi
Pohjois-Savon ympäristökeskus, Kuopio