

## CERTIFIKAT FOR

## QC WW3

## TOTAL NITROGEN OG TOTAL PHOSPHOR TIL SPILDEVANDSANALYSE

**BATCH:** VKI-7-7-0113

### 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 total nitrogen (TN) og total phosphor (TP).

#### Mængde og konservering

QC WW3 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 2021** 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

Al 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 næringsstoffer i tilfældigt udvalgte prøver af referencematerialet QC WW3. 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 heterogenitet. Herudover er homogeniteten efterkontrolleret for begge analyseparametre i henhold til ISO Guide 35 /1/ i forbindelse med den eksterne kontrol. Homogenitet blev bekræftet for total nitrogen (TN), men ikke for total phosphor (TP) i den eksterne kontrol. For total phosphor (TP) er standardafvigelsen mellem enheder taget i betragtning ved estimering af usikkerheden på den certificerede værdi for TP.

#### 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 TN og TP 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 WW3: 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 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 MELLEMLIGTASÆT	95% KONFIDENS-GRÆNSER PÅ GENNEMSNIT		ANTAL DATASÆT I BEREKNINGERNE/METODE	UDELUKKEDE DATASÆT
				$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{p}}$			
		$\bar{Y}$	$s_L$	Nedre	Øvre	(p)	C: Cochran outlier G: Grubbs outlier
Total nitrogen	mg/L N	7,5	0,27	7,4	7,6	4/A 9/B 2/C 5/F 4/I 1/IA 5/X	2C
Total phosphor	mg/L P	1,51	0,046	1,47	1,55	1/A 14/B 10/E 1/EA 3/X	4C

### Metoder

#### Total nitrogen:

- A Destruktion med peroxodisulfat og bestemmelse af det dannede nitrat ved omstående cadmiumreduktionsmetode. (DS 221; SFS 3031; NS 4743; SS 28131)
- B Destruktion med peroxodisulfat og bestemmelse af det dannede nitrat ved omstående cadmiumreduktionsmetode. (ISO 11905-1)
- C Destruktion med peroxodisulfat og bestemmelse af det dannede nitrat ved UV-spektrofotometri (DS 221:1975/SFS 3031/ NS 4743/SS 28131 + SM<sup>1</sup> 4500 NO3-B 19 udg)
- F Termisk oxidation af prøvens nitrogenindhold ved katalytisk forbrænding ved >700°C i en oxygenatmosfære. De dannede nitrogenoxider detekteres ved chemiluminescens efter reaktion med ozon. (EN 12260)
- I Lange (Peroxodisulfat destruktion og bestemmelse af nitrat ved reaktion med 2,6-dimethylphenol og spektrofotometrisk måling af nitrophenol forbindelse). 1 - 16 mg/L N. (Lange LCK 138)
- IA Lange (Peroxodisulfat destruktion og bestemmelse af nitrat ved reaktion med 2,6-dimethylphenol og spektrofotometrisk måling af nitrophenol forbindelse). 1 - 16 mg/L N, analyserobot. (Lange APC 138)
- X Anden metode

#### Total phosphor:

- A Destruktion med peroxodisulfat og bestemmelse af orthophosphat ved molybdænblåmetoden. (DS 292; SFS 3026; NS 4725; SS 028127)
- B Destruktion med peroxodisulfat og bestemmelse af orthophosphat ved molybdænblåmetoden. (EN ISO 6878:2004, del 7)
- E Lange (persulfatoplukning og molybdat/askorbinsyremetode). 0,05 - 1,5 mg/L P. (Lange LCK 349)
- EA Lange (persulfatoplukning og molybdat/askorbinsyremetode). 0,05 - 1,5 mg/L P, analyserobot. (Lange APC 349)
- 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:

<sup>1</sup> SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

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

- 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 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); Juli 2014 (dato for første udgave af certifikat)

# BILAG TIL CERTIFIKAT QC WW3

## Laboratoriemålinger

Total nitrogen					
Y <sub>i</sub> µg/L N	S <sub>ri</sub> µg/L N	n <sub>ri</sub>	S <sub>Li</sub> µg/L N	n <sub>Li</sub>	Metode
7,53	0,036	4	0,149	3	F
7,46	0,031	4	0,114	3	B
7,29	0,040	4	0,046	3	C
7,62	0,131	4	0,079	3	B
7,20	0,088	4	0,130	3	B
7,49	0,084	4	0,161	3	F
7,39	0,079	4	0,166	3	F
7,52	0,025	4	0,028	3	B
7,82	0,117	4	0,100	3	A
7,46	0,068	4	0,135	3	B
6,82	0,127	4	0,106	3	IA
7,54	0,052	4	0,166	3	I
7,55	0,077	4	0,103	3	X
7,84	0,065	4	0,154	3	I
7,33	0,040	4	0,138	3	I
7,40	0,045	4	0,136	3	B
8,31	0,104	4	0,170	3	X
7,31	0,172	4	0,151	3	B
7,56	0,076	4	0,014	3	F
7,35	0,090	4	0,125	3	A
7,39	0,033	4	0,125	3	C
7,39	0,054	4	0,217	3	B
7,60	0,022	4	0,140	3	A
7,52	0,163	4	0,266	3	X
7,92	0,175	4	0,107	3	I
7,15	0,041	4	0,068	3	B
7,82	0,087	4	0,060	3	A
7,59	0,040	4	0,066	3	X
7,34	0,037	4	0,022	3	X
7,63	0,031	4	0,054	3	F

Total phosphor					
Y <sub>i</sub> µg/L N	S <sub>ri</sub> µg/L N	n <sub>ri</sub>	S <sub>Li</sub> µg/L N	n <sub>Li</sub>	Metode
1,49	0,007	4	0,023	3	E
1,45	0,015	4	0,035	3	B
1,56	0,056	4	0,012	3	B
1,60	0,018	4	0,026	3	E
1,48	0,008	4	0,015	3	E
1,53	0,037	4	0,035	3	B
1,53	0,000	4	0,025	3	X
1,57	0,040	3			B
1,51	0,007	4	0,002	3	X
1,43	0,019	4	0,025	3	EA
1,52	0,005	4	0,004	3	E
1,49	0,002	4	0,017	3	B
1,50	0,019	4	0,018	3	E
1,61	0,015	4	0,017	3	B
1,61	0,007	4	0,015	3	X
1,51	0,023	4	0,025	3	B
1,50	0,010	4	0,012	3	E
1,51	0,008	4	0,015	3	B
1,48	0,014	4	0,023	3	B
1,48	0,013	4	0,023	3	A
1,48	0,013	4	0,016	3	B
1,52	0,010	4	0,023	3	E
1,46	0,015	4	0,007	3	E
1,46	0,013	4	0,010	3	B
1,58	0,026	4	0,026	3	B
1,51	0,006	4	0,009	3	B
1,49	0,000	4	0,010	3	B
1,51	0,021	4	0,030	3	E
1,48	0,005	4	0,001	3	E

### Eksterne kontrolværdier

Y<sub>i</sub> : gennemsnit for laboratorium i  
 S<sub>ri</sub> : standardafvigelse for laboratorium i inden  
 for analyseserien  
 n<sub>ri</sub> : antal resultater til bestemmelse af S<sub>ri</sub>

S<sub>Li</sub> : standardafvigelse for laboratorium i mellem  
 analyseserierne

n<sub>Li</sub> : antal resultater til bestemmelse af S<sub>Li</sub>

Metoder: Se forklaring side 3.  
 : antal resultater til bestemmelse af S<sub>ri</sub>

## BILAG TIL CERTIFIKAT QC WW3

### Certificerende laboratorier

#### *Danmark*

AnalyTech Miljølaboratorium A/S, Nørresundby  
Eurofins Miljø A/S, Vejle  
Højvang Miljølaboratorium, Dianalund  
Lynettefællesskabet I/S, København K  
R/A Bjergmarken, Roskilde  
Randers Spildevand, Randers SØ  
Sønderborg Renseanlæg, Sønderborg  
Vandsamarbejdet A/S, Holstebro

#### *Finland*

Metropolilab OY, Helsinki  
Novalab Oy, Karkkila  
Ramboll Analytics, Lahti  
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*

Akzo Nobel Functional Chemicals AB, Stenungsund  
ALcontrol AB, Linköping  
ALcontrol AB, Umeå  
Bravikens Pappersbruk, Norrköping  
Eurofins Environment Testing Sweden AB, Lidköping  
Iggesund Paperboard AB, Iggesund  
Ineos Sverige AB, Stenungsund  
Kristianstad Kommun, C4-Teknik, VA-Lab, Kristianstad  
Ljungby Kommun, Avloppsreningsverk, Ljungby  
Motala Kommun, Tekniska Förvaltningen Vatten, Motala  
Norrköping Vatten AB, Laboratoriet Slottshagens Reningsverk, Norrköping  
Preemraff Lysekil, Lysekil  
Smurfit Kappa Kraftliner, Piteå  
St1 Refinery AB, Laboratoriet, Göteborg  
Stora Enso Printing and Reading, Hyltebruk  
Södra Cell Mönsterås AB, Mönsterås  
Södra Cell Värö, Väröbacka  
Uddebo Laboratorium, Luleå  
VA SYD DON, Malmö  
VA-avdelingen, Nynäshamns Kommun, Nynäshamn  
VIVAB, Varberg

#### *Åland*

Ålands Miljö- och hälsoskyddsmyndighet Laboratoriet, Jomala-Åland