

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. december 2018** 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 præstationsprøvnings.

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 præstationsprøvnings 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 præstationsprøvnings 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	GENNEM- SNIT	STANDARD- AFVIGELSE MELLEM DA- TASÆT	95% KONFIDENS- GRÆNSER PÅ GEN- NEMSNI $\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{p}}$		ANTAL DATASÆT I BEREGNINGERNE/ METODE	UDELUKKEDE DATASÆT C: Cochran outlier G: Grubbs outlier
		$\bar{Y}$	s_L	Nedre	Øvre	(p)	
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 + SM¹ 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 (Peroxdisulfat 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 (Peroxdisulfat 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 molybdænbålmålingen. (DS 292; SFS 3026; NS 4725; SS 028127)
- B Destruktion med peroxodisulfat og bestemmelse af orthophosphat ved molybdænbålmålingen. (EN ISO 6878:2004, del 7)
- E Lange (persulfatoplukning og molybdat/askorbinsyre metode). 0,05 - 1,5 mg/L P. (Lange LCK 349)
- EA Lange (persulfatoplukning og molybdat/askorbinsyre metode). 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:

¹ 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 31:2000. Reference materials - Contents of certificates and labels.

Certifikat udgivet juli 2014

DIREKTØR

Karsten Jørgensen
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

TEKNISK ANSVARLIG

Stine K. Ottsen
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

KVALITETSCHEF

Jette Groth
Eurofins Miljø A/S
DK-6600 Vejen

Certifikatets revisionshistorie: Juli 2014 (dato for første udgave af certifikat)

BILAG TIL CERTIFIKAT QC WW3

Laboratoriemålinger

Total nitrogen					
Y _i µg/L N	S _{ri} µg/L N	n _{ri}	S _{Li} µg/L N	n _{Li}	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 _i µg/L N	S _{ri} µg/L N	n _{ri}	S _{Li} µg/L N	n _{Li}	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_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.
: antal resultater til bestemmelse af S_{ri}

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