

## CERTIFIKAT FOR

### QC DWB

### HOVEDKOMPONENTER TIL DRIKKEVANDSANALYSE

**BATCH:** VKI-16-10-0117 og VKI-16-11-0117

#### ANVENDELSE AF REFERENCEMATERIALET

##### Beskrivelse

Dette referencemateriale består af to forskellige ampuller med koncentrat til fremstilling af ét færdigt referencemateriale ved fortyndning med vand. Certifikatet omfatter dokumentation for analyseparametrene natrium, kalium, calcium, magnesium, chlorid, fluorid, sulfat, hydrogencarbonat, konduktivitet, pH og tørstof.

##### Mængde og konservering

QC DWB består af praktiske årsager af 2 typer ampuller i hver sin pakning: QC DW1B og QC DW2B. Hver ampol indeholder ca. 15 ml koncentrat. Fra 10 mL af hver af disse to koncentrater 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 hovedkomponenter i drikkevand. Det kan ligeledes anvendes i kvalitetskontrolen ved andre vandtyper samt ved indkøring og optimering af analyseinstrumenter og analysemetoder.

Det er vigtigt, at batchnumre på referencemateriale og certifikat er ens.

##### Fremgangsmåde

Ampullerne stabiliseres ved stutemperatur (ca. 20°C). Hver ampol (DW1B og DW2B) knækkes på en sådan måde, at der ikke kommer partikler ned i den. Koncentrat udmåles med pipette og fortyndes som følger:

Destilleret vand (eller vand af tilsvarende kvalitet)	500	ml
QC DW1B	10,0	ml
QC DW2B	10,0	ml
Destilleret vand (eller vand af tilsvarende kvalitet) op til	1000	ml

Ampullerne er kun certificeret til prøvefremstilling med brug af begge koncentrater i samme opløsning.

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 2025** 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 A/S har ved sine kvalitetsprocedurer tilstræbt, at fremstillingen og kvalitetskontrolen heraf giver den ønskede kvalitet af referencematerialet.

### **Dokumentation for indhold**

All dokumentation for ampullernes indhold er sket efter fortynding af ampulkoncentraterne som beskrevet ovenfor.

### *Intern kontrol*

Eurofins Miljøs analysekvalitet er kontrolleret og fundet tilfredsstillende ved regelmæssig deltagelse i internationale præstationsprøvninger.

### Homogenitet:

Homogeniteten er undersøgt for natrium, kalium, calcium, magnesium, chlorid, fluorid, sulfat, hydrogencarbonat og pH i tilfældigt udvalgte prøver af referencematerialet QC DWB. 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 alle analyseparametre i henhold til ISO Guide 35 /1/ i forbindelse med den eksterne kontrol. Homogenitet blev bekræftet for natrium, kalium, calcium, magnesium, fluorid, sulfat, pH og tørstof, men ikke for chlorid og hydrogencarbonat i den eksterne kontrol. For chlorid og hydrogencarbonat er standardafvigelsen mellem enheder taget i betragtning ved estimering af usikkerheden på den certificerede værdi for chlorid og hydrogencarbonat.

### Stabilitet:

Stabiliteten følges ved 5°C, 20°C og 37°C.

### *Ekstern dokumentation*

Referencematerialets indhold af hovedkomponenter er bestemt ved en certifieringsundersøgelse, som er genforet i august-september 2017. 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 DWB: 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 (appendiks A.2.4)

$s_L$  : standardafvigelse mellem laboratorierne, beregnet i henhold til ISO Guide 35 (appendiks A.2.5):

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

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, og at
- laboratoriet analyserer flere end 20 analyseserier per år eller er akkrediteret til pågældende parameter.
- laboratoriets resultater for kontrolprøven ved certificeringen afveg mindre end 10% (0,2 pH-enheder) 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 $\bar{Y}$	STANDARD-AF-VIGELSE MELLEM DATASÆT $s_L$	95% KONFIDENS-GRÆNSER PÅ GEN-NEMSNIT $\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{p}}$		ANTAL DATASÆT I BEREGNINGERNE/METODE (p)	UDELUKKEDE DATASÆT C: Cochran outlier G: Grubbs outlier
				Nedre	Øvre		
Natrium	mg/L	50,9	1,29	50,2	51,6	2/A 5/B 1/C 6/D 2/X	
Kalium	mg/L	4,98	0,159	4,89	5,07	6/B 1/C 5/D 2/X	1C
Calcium	mg/L	25,3	0,68	24,9	25,7	1/A 8/B 1/C 4/D	1C
Magnesium	mg/L	4,94	0,115	4,88	5,00	2/A 8/B 1/C 5/D 1/X	
Chlorid	mg/L	60	2,1	59	62	1/A 10/B 2/C 1/X	1C
Fluorid	mg/L	1,00	0,032	0,98	1,03	2/A 6/B 3/X	2C
Sulfat	mg/L	61	2,9	59	63	11/B 2/C	
Hydrogencarbonat (HCO <sub>3</sub> )	mg/L mmol/L*	65 1,07	2,9 0,048	63 1,03	67 1,10	3/B 4/C 1/D 2/X	1C
Konduktivitet (κ <sub>25</sub> )	mS/m	44,7	0,87	44,3	45,2	17/A	5C
pH (25°C)		9,13	0,047	9,11	9,16	6/A 13/B	1C
Tørstof	mg/L	246	9,9	237	256	7/A	

\* : Resultaterne er rapporteret i enheden mg/L HCO<sub>3</sub>, herudfra er koncentrationerne i mmol/L beregnet.

**Metoder****Natrium, kalium:**

- A F-AAS (DS 258:1985, SFS 3017, NS 4775, SS 02 81 60, SM 19. ed. 3500-Na D / 3500- K D)
- B ICP-AES (EN ISO 11885 og andre)
- C Ionchromatografi (EN ISO 14911 og andre)
- D ICP-MS (EN ISO 17294-2 og andre)

**Calcium, magnesium:**

- A F-AAS (DS 238:1985, SFS 3018, NS 4776, SS 02 81 61)
- B ICP-AES (EN ISO 11885 og andre)
- C Ionchromatografi (EN ISO 14911 og andre)
- D ICP-MS (EN ISO 17294-2 og andre)

**Chlorid:**

- A Potentiometrisk titrering med sølvnitrat (DS 239:1984, SFS 3006, NS 4756, SS 02 81 36)
- B Ionchromatografi (EN ISO 10304-1 og andre)
- C Flowanalyse med fotometrisk eller potentiometrisk detektion (EN ISO 15682, SM 17. ed. 4500Cl<sup>-</sup> E)

**Fluorid:**

- A Potentiometrisk måling med ionselektiv elektrode (DS 218, SFS 3037, NS 4740, SS 02 81 35)
- B Ionchromatografi (EN ISO 10304-1 og andre)

**Sulfat:**

- B Ionchromatografi (EN ISO 10304-1 og andre)
- C Måling af turbiditet efter udfældning med barium (SM 17. ed. 4500 F<sup>-</sup> E)

**Hydrogencarbonat:**

- B Potentiometrisk måling (EN ISO 9963-1)
- C Potentiometrisk måling (EN ISO 9963-2)
- D Titrimetrisk måling (SS 02 81 39)

**Konduktivitet:**

- A Elektrometrisk måling (EN 27888, ISO 7888)

**pH:**

- A Potentiometrisk måling (DS 287:1978, SFS 3021, NS 4720, SS 02 81 22)
- B Potentiometrisk måling (EN ISO 10523)

**Tørstof:**

- A Prøven inddampes og tørres derefter > 2 timer ved 105°C ± 3 °C (DS 204:1980, SFS 3008, NS 4764, SS 02 81 13)

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:

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

- 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 35:2017. Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability
- /2/ ISO Guide 31:2015. Reference materials - Contents of certificates, labels and accompanying documentation

Certifikat udgivet April 2021.

## **TEKNISK ANSVARLIG**

Rikke Mikkelsen  
Eurofins Miljø A/S  
DK-8464 Galten

Certifikatets revisionshistorie: April 2021 (forlænget udløbsdato); Juni 2020 (opdatering af referencer); Maj 2018 (dato for første udgave af certifikat)

## BILAG TIL CERTIFIKAT QC DWB

### Laboratoriemålinger

Natrium					
Y <sub>i</sub> mg/L	S <sub>ri</sub> mg/L	n <sub>ri</sub>	S <sub>Li</sub> mg/L	n <sub>Li</sub>	Metode
52,98	0,89	4			D
52,07	0,20	4	0,79	3	X
52,19	0,10	4	0,30	3	B
51,97	0,12	4	0,65	3	D
48,88	1,93	4	0,97	3	A
49,60	0,99	4	1,70	3	D
49,94	0,66	4	1,68	3	B
51,53	0,29	4	0,21	3	B
50,24	0,21	4	0,19	2	D
49,97	0,22	4	0,65	3	D
50,13	0,62	4	1,63	3	X
52,32	0,46	4	0,39	3	D
48,93	1,23	4	0,38	3	B
50,57	0,44	4	0,73	3	B
51,93	0,85	4	1,70	3	A
51,69	0,31	4	0,17	3	C

Kalium					
Y <sub>i</sub> mg/L	S <sub>ri</sub> mg/L	n <sub>ri</sub>	S <sub>Li</sub> mg/L	n <sub>Li</sub>	Metode
5,308	0,096	4			D
4,875	0,010	4	0,037	3	X
5,034	0,018	4	0,057	3	B
4,833	0,017	4	0,077	3	D
4,822	0,068	4	0,143	3	D
5,114	0,077	4	0,197	3	B
4,748	0,060	4	0,084	3	B
5,096	0,020	4	0,034	3	B
5,000	0,204	4	0,028	2	D
4,770	0,023	4	0,053	3	D
4,938	0,057	4	0,175	3	X
4,957	0,055	4	0,055	3	B
5,118	0,110	4	0,071	3	B
5,082	0,224	4	0,090	3	C

Calcium					
Y <sub>i</sub> mg/L	S <sub>ri</sub> mg/L	n <sub>ri</sub>	S <sub>Li</sub> mg/L	n <sub>Li</sub>	Metode
26,35	0,26	4			D
26,38	0,15	4	0,58	3	A
25,45	0,14	4	0,12	3	B
24,65	0,10	4	0,33	3	D
24,47	0,59	4	0,86	3	B
24,84	0,34	4	0,92	3	B
26,39	0,06	4	0,20	3	B
25,49	1,21	4	0,08	2	D
24,53	0,16	4	0,46	3	D
25,10	0,99	4	0,96	3	B
24,93	0,79	4	0,37	3	B
24,77	0,23	4	0,24	3	B
25,17	0,10	4	0,25	3	B
25,77	0,30	4	0,20	3	C

Magnesium					
Y <sub>i</sub> mg/L	S <sub>ri</sub> mg/L	n <sub>ri</sub>	S <sub>Li</sub> mg/L	n <sub>Li</sub>	Metode
5,070	0,020	4	0,043	3	D
4,987	0,025	4	0,045	3	A
4,949	0,035	4	0,024	3	B
5,022	0,030	4	0,219	3	A
4,817	0,026	4	0,080	3	B
4,722	0,042	4	0,162	3	B
5,019	0,021	4	0,049	3	B
4,831	0,177	4	0,049	2	D
4,828	0,013	4	0,129	3	D
4,875	0,071	4	0,232	3	X
4,845	0,111	4	0,084	3	D
4,868	0,217	4	0,159	3	B
4,981	0,097	4	0,190	3	B
4,883	0,031	4	0,003	3	B
5,015	0,015	4	0,071	3	B
5,182	0,061	4	0,096	3	C

Fluorid					
Y <sub>i</sub> mg/L	S <sub>ri</sub> mg/L	n <sub>ri</sub>	S <sub>Li</sub> mg/L	n <sub>Li</sub>	Metode
0,989	0,005	4	0,003	3	B
0,971	0,005	4	0,003	3	B
1,028	0,024	4	0,008	3	B
1,011	0,014	4	0,019	3	A
1,008	0,013	4	0,006	3	B
1,033	0,011	6	0,004	2	X
1,073	0,021	4	0,011	3	X
0,960	0,005	4	0,025	3	A
0,996	0,007	4	0,008	3	B
0,984	0,005	4	0,030	2	X
0,983	0,021	4	0,035	3	B

Chlorid					
Y <sub>i</sub> mg/L	S <sub>ri</sub> mg/L	n <sub>ri</sub>	S <sub>Li</sub> mg/L	n <sub>Li</sub>	Metode
59,4	0,2	4	0,3	3	B
57,2	0,4	4	0,4	3	B
58,8	0,1	4	0,1	3	B
60,4	0,3	4	0,1	3	B
65,3	0,3	4	0,03	3	B
57,9	0,3	4	0,7	3	C
63,2	1,0	4	0,3	2	B
60,1	0,2	4	0,4	3	B
58,7	0,2	4	0,7	3	A
61,3	0,6	6	0,6	2	X
60,7	0,2	4	0,4	3	B
60,4	0,2	4	1,0	3	C
59,3	0,3	4	0,1	3	B
60,5	0,2	4	0,4	3	B

Sulfat					
Y <sub>i</sub> mg/L	S <sub>ri</sub> mg/L	n <sub>ri</sub>	S <sub>Li</sub> mg/L	n <sub>Li</sub>	Metode
57,0	0,2	4	1,0	3	B
58,1	0,5	4	0,3	3	B
59,6	0,1	4	0,1	3	B
66,1	0,7	4	0,5	3	B
58,2	0,7	4	1,9	3	C
64,7	0,7	4	0,2	2	B
60,4	0,1	4	0,2	3	B
65,5	0,3	4	0,7	3	B
61,1	0,4	4	0,5	3	B
59,1	0,2	4	1,9	3	C
61,1	1,5	4	0,5	3	B
58,7	0,1	4	0,1	3	B
60,8	0,5	4	0,3	3	B

Hydrogencarbonat					
Y <sub>i</sub> mg/L	s <sub>ri</sub> mg/L	n <sub>ri</sub>	s <sub>Li</sub> mg/L	n <sub>Li</sub>	Metode
66,4	0,3	4	0,1	3	D
64,7	0,4	4	0,5	3	X
64,0	1,3	4	0,2	3	B
66,0	0,2	4	0,2	3	C
70,6	0,5	4	1,3	3	C
62,9	1,7	4	0,7	3	B
67,0	0,1	4	0,5	3	C
60,0	0,8	6	0,6	2	B
65,8	1,0	4	0,2	3	C
63,1	0,4	4	0,4	3	X

pH					
Y <sub>i</sub>	s <sub>ri</sub>	n <sub>ri</sub>	s <sub>Li</sub>	n <sub>Li</sub>	Metode
9,110	0,016	4			B
9,218	0,005	4	0,012	3	A
9,155	0,028	4	0,026	3	A
9,107	0,039	4	0,011	3	B
9,015	0,049	4	0,036	3	A
9,187	0,015	4	0,009	3	B
9,130	0,005	4	0,014	3	A
9,113	0,025	4	0,035	3	B
9,110	0,014	4	0,020	3	B
9,183	0,011	6	0,009	2	A
9,097	0,022	4	0,076	3	B
9,118	0,029	4	0,006	3	B
9,123	0,010	4			B
9,195	0,013	4	0,005	3	B
9,075	0,022	4	0,029	3	B
9,167	0,013	4	0,015	3	B
9,160	0,045	4	0,020	3	A
9,152	0,013	4	0,025	3	B
9,135	0,062	4	0,042	3	B

Konduktivitet					
Y <sub>i</sub> mS/m	s <sub>ri</sub> mS/m	n <sub>ri</sub>	s <sub>Li</sub> mS/m	n <sub>Li</sub>	Metode
44,83	0,17	4			A
45,02	0,00	4	0,06	3	A
46,60	0,15	4	0,07	3	A
44,50	0,00	4	0,10	3	A
44,93	0,10	4	0,24	3	A
42,60	0,06	4	0,13	3	A
44,62	0,13	4	0,13	3	A
45,65	0,19	4	0,11	3	A
44,32	0,11	6	0,09	2	A
44,72	0,13	4	0,13	3	A
45,62	0,17	4	0,10	3	A
44,61	0,08	4	0,13	3	A
44,00	0,08	4	0,00	3	A
44,24	0,21	4	0,31	3	A
44,34	0,27	4	0,25	3	A
44,36	0,05	4	0,04	3	A
45,73	0,21	4	0,16	3	A

Tørstof					
Y <sub>i</sub> mg/L	s <sub>ri</sub> mg/L	n <sub>ri</sub>	s <sub>Li</sub> mg/L	n <sub>Li</sub>	Metode
228,0	2,8	4	11,3	3	A
240,0	3,8	4	10,0	3	A
256,0	6,9	4	4,6	3	A
246,3	1,0	4			A
252,8	8,4	4	4,1	3	A
254,8	7,4	4	1,5	3	A
247,2	8,7	4	7,2	3	A

#### 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 4.

## BILAG TIL CERTIFIKAT QC DWB

### Certificerende laboratorier

#### *Danmark*

ALS Denmark A/S, Humlebæk  
AnalyTech Miljølaboratorium A/S, Nørresundby  
Eurofins Miljø A/S, Vejen  
Force Technology, Brøndby  
Højvang Laboratorier A/S, Dianalund  
Højvang Laboratorier A/S, Holstebro  
R. Dons' Vandanalytisk Laboratorium A/S, Værløse

#### *Finland*

Water and Environment Research of South-West Finland, Turku

#### *Færøerne*

Heilsufrødiliga Starvstovan, Tórshavn

#### *Norge*

Eurofins Environment Testing Norway AS, Bergen  
Eurofins Environment Testing Norway AS, Moss  
Eurofins Food & Feed Testing, Alta  
Eurofins Food & Feed Testing, Leknes  
Eurofins Food & Feed Testing, Sortland  
Fjellab, Rjukan  
Nedre Romerike Vannverk IKS, avd. NorAnalyse, Strømmen  
TosLab A/S, Tromsø  
Vestfoldlab A/S, Sem

#### *Sverige*

ALcontrol AB, Linköping  
ALcontrol AB, Karlstad  
ALS Scandinavia, Luleå  
Eskilstuna Strängnäs Energi och Miljö AB, Eskilstuna  
Eurofins Environment Testing Sweden AB, Lidköping  
Karlskrona kommunens Laboratorium, Lyckeby  
Tekniska verken i Linköping AB, Linköping  
VA Syd, Malmö

#### *Åland*

ÄMHM Laboratoriet, Jomala