



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 fortynding 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 ampul indeholder ca. 15 ml koncentrat. Fra 10 mL af hver af disse to koncentreter 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 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

Ampullerne stabiliseres ved stuetemperatur (ca. 20°C). Hver ampul (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 koncentreter 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 2028** 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 kvalitetskontrollen heraf giver den ønskede kvalitet af referencematerialet.

Dokumentation for indhold

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

Intern kontrol

Eurofins Miljø's 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 4°C, 20°C og 37°C.

Ekstern dokumentation

Referencematerialets indhold af hovedkomponenter er bestemt ved en certificeringsundersøgelse, som er gennemført 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:

y_{char} : gennemsnit, beregnet i henhold til ISO Guide 35 (afsnit A.2.4.).

$s(y)$: standardafvigelse mellem laboratorierne, beregnet i henhold til ISO Guide 35 (afsnit A.2.5.):

$$\sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{char})^2}{p-1}}$$

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

$$y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$$

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	GENNEMSNIT	STANDARD-AFVIGELSE MELLEM DATASÆT	95 % KONFIDENS-GRÆNSER PÅ GENNEMSNIT		ANTAL DATASÆT I BEREGNINGERNE/METODE	UDELUKKEDE DATASÆT C: Cochran outlier G: Grubbs outlier
				$y_{char} \pm t_{0,025}(\nu) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$ Nedre	Øvre		
		y_{char}	$s(y)$			(p)	
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 ₃)	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 ₂₅)	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 HCO₃, 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⁻ 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⁻ 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 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:

$$y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot s(y)$$

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

$$y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{2}}$$

Metrologisk sporbarhed

Dette certificerede referencemateriale (CRM) er dokumenteret metrologisk sporbart gennem en sporbarhedskæde, der involverer flere deltagende laboratorier. Den metrologiske sporbarhed for den certificerede værdi er etableret i overensstemmelse med de angivne krav i DS/EN ISO/EIC 17025:2017.

Den certificerede værdi opnås ved at kombinere forskellige måleprocedurer og laboratorier, der er akkrediterede i henhold til DS/EN ISO/EIC 17025:2017 eller opererer under et kvalitetsstyringsystem med sammenlignelige krav. De enkelte værdier, der bidrager til den certificerede værdi, betragtes som selvstændigt metrologisk sporbare.

Eurofins Miljø A/S er akkrediteret efter DS/EN ISO 17034:2016 af DANAK med akkrediteringsnummer 535, og akkrediteringsomfanget inkluderer certificering af referencematerialer med bidrag fra flere laboratorier.

REFERENCER

- /1/ ISO guide 35:2017. Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability
- /2/ ISO 33401:2024. Reference materials - Contents of certificates, labels and accompanying documentation

Certifikat udgivet april 2024.

TEKNISK ANSVARLIG



Rikke Mikkelsen, MSc
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

Certifikatets revisionshistorie: April 2024 (udløbsdato forlænget, opdatering til gældende ISO standard); 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_i mg/L	s_{ri} mg/L	n_{ri}	s_{Li} mg/L	n_{Li}	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_i mg/L	s_{ri} mg/L	n_{ri}	s_{Li} mg/L	n_{Li}	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_i mg/L	s_{ri} mg/L	n_{ri}	s_{Li} mg/L	n_{Li}	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_i mg/L	S_{ri} mg/L	n_{ri}	S_{Li} mg/L	n_{Li}	Metode
5,070	0,020	4			D
4,987	0,025	4	0,043	3	A
4,949	0,035	4	0,045	3	B
5,022	0,030	4	0,024	3	D
4,817	0,026	4	0,219	3	A
4,722	0,042	4	0,080	3	B
5,020	0,052	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_i mg/L	S_{ri} mg/L	n_{ri}	S_{Li} mg/L	n_{Li}	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

Sulfat					
y_i mg/L	S_{ri} mg/L	n_{ri}	S_{Li} mg/L	n_{Li}	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

Chlorid					
y_i mg/L	S_{ri} mg/L	n_{ri}	S_{Li} mg/L	n_{Li}	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

Hydrogencarbonat					
y_i mg/L	s_{ri} mg/L	n_{ri}	s_{Li} mg/L	n_{Li}	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

Konduktivitet					
y_i mS/m	s_{ri} mS/m	n_{ri}	s_{Li} mS/m	n_{Li}	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

pH					
y_i	s_{ri}	n_{ri}	s_{Li}	n_{Li}	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

Tørstof					
y_i mg/L	s_{ri} mg/L	n_{ri}	s_{Li} mg/L	n_{Li}	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_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 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

Heilsufrøðiliga Starvsstovan, 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 kommuns Laboratorium, Lyckeby
Tekniska verken i Linköping AB, Linköping
VA Syd, Malmö

Åland

ÅMHM Laboratoriet, Jomala