



CERTIFIKAT FOR

QC WW3

TOTAL NITROGEN OG TOTAL PHOSPHOR TIL SPILDEVANDSANALYSE

BATCH: VKI-7-8-0319

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 næringsalte 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.

Frengangsmåde

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 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 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 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 %). Herudover er homogeniteten efterkontrolleret for begge analyseparametre i henhold til ISO Guide 35 /1/ i forbindelse med den eksterne kontrol. Der er ikke fundet tegn på heterogenitet.

Stabilitet:

Stabiliteten følges ved 4 °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 december 2019 og januar 2020. 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:

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 præstationsprøvnings afveg mindre end 2 standardafvigelser fra den nominelle værdi,
- laboratoriet analyserer flere end 20 analyseserier per år eller er akkrediteret til pågældende parametre,
- 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 MELLEM DATASÆT	95 % KONFIDENS-GRÆNSER PÅ GENNEMSNIT		ANTAL DATASÆT I BEREKNINGERNE/METODE	UDELUKKEDE DATASÆT C: Cochran outlier G: Grubbs outlier
				$y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$			
		y_{char}	$s(y)$	Nedre	Øvre	(p)	
Total nitrogen	mg/L N	7,5	0,29	7,3	7,6	3/A 4/B 3/C 3/F 1/G 2/I 1/IA 3/X	3C
Total phosphor	mg/L P	1,56	0,059	1,53	1,59	1/A 8/B 1/DA 3/E 1/EA 6/X	3C

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.
- G Merck (Peroxodisulfat destruktion og bestemmelse af nitrat ved reaktion med 2,6-dimethylphenol og spektrofotometrisk måling). 0,5 – 15,0 mg/L N. (Merck 1.00613.0001)
- 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, analyserobot. (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)
- DA Lange (persulfatoplukning og molybdat/askorbinsyre metode). 0,5 – 5 mg/L P. (Lange APC 348)
- 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)

¹ SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

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 enkelbestemmelse 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); januar 2022 (dato for første udgave af certifikat)

BILAG TIL CERTIFIKAT QC WW3

Laboratoriemålinger

Total nitrogen						Total phosphor					
y_i mg/L N	s_{ri} mg/L N	n_{ri}	s_{Li} mg/L N	n_{Li}	Metode	y_i mg/L P	s_{ri} mg/L P	n_{ri}	s_{Li} mg/L P	n_{Li}	Metode
7,68	0,26	4	0,16	3	IA	1,53	0,01	4	0,02	3	B
7,40	0,04	4	0,10	3	C	1,50	0,04	4	0,06	3	X
7,60	0,06	4	0,03	3	X	1,67	0,05	4	0,05	3	DA
7,89	0,07	4	0,17	3	X	1,46	0,02	4	0,05	3	B
7,47	0,08	4	0,06	3	B	1,65	0,02	4	0,07	3	X
7,50	0,06	4	0,04	3	B	1,58	0,01	4	0,01	3	X
7,92	0,06	4	0,14	3	I	1,53	0,01	4	0,04	3	A
7,72	0,11	4	0,06	3	C	1,60	0,04	4	0,04	3	E
7,30	0,02	4	0,22	3	B	1,64	0,01	4	0,02	3	B
6,84	0,08	4	0,07	3	F	1,51	0,01	4	0,02	3	B
6,99	0,09	4	0,09	3	A	1,54	0,03	4	0,03	3	B
7,58	0,14	4	0,18	2	A	1,53	0,02	4	0,02	3	X
7,58	0,06	4	0,05	3	G	1,53	0,01	4	0,01	3	E
7,57	0,04	4	0,19	3	B	1,52	0,01	4	0,01	3	B
7,31	0,04	4	0,15	3	F	1,63	0,02	4	0,00	3	X
7,08	0,20	4	0,17	3	A	1,51	0,01	4	0,02	3	B
7,39	0,05	4	0,04	3	I	1,63	0,01	4	0,05	3	X
7,39	0,16	4	0,18	3	X	1,51	0,01	4	0,01	3	EA
7,86	0,14	4	0,05	3	F	1,60	0,01	4	0,02	3	E
7,32	0,07	4	0,11	3	C	1,55	0,01	4	0,01	3	B

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 3-4.

BILAG TIL CERTIFIKAT QC WW3

Certificerende laboratorier

Danmark

ALS Denmark A/S, Humlebæk
AnalyTech Miljølaboratorium A/S, Nørresundby
Eurofins Miljø A/S, Vejle
Hillerød Spildevand, Hillerød
Højvang Miljølaboratorium, Dianalund
Klarforsyning, Køge Egnens renselanlæg, Køge
RGS Nordic, Skælskør
Svendborg Spildevand A/S, Skårup Fyn
Vand Miljø Randers, Randers SØ
Vestforsyning, spildevand, Holstebro

Finland

SeiLab Oy, Haapavesi
Sydvästra Finlands vatten- och miljöundersökning Ab, Laboratorium, Åbo

Norge

Eurofins Environment Testing Norway AS, Moss
Labora AS, Bodø
Synlab AS, Hamar
TosLab AS, Tromsø

Sverige

Ernemar laboratorium, Oskarshamn
Gryaab AB, Göteborg
Laboratoriet vid Smedjeholms avloppsreningsverk, Falkenberg
Nordic Sugar AB, Eslöv
St1 Refinery AB, Laboratoriet, Göteborg
Södra Cell Värö, Väröbacka
VIVAB, Varberg

Åland

Ålands Miljö- och hälsoskyddsmyndighet Laboratoriet, Jomala-Åland