

## CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

### QC WW1B

### ELEMENTS NUTRITIFS DANS L'EAU

**SÉRIE:** VKI-5-5-0310

## INSTRUCTIONS D'UTILISATION DU MATÉRIAU DE REFERENCE

### Description

Ce matériau de référence est constitué d'ampoules de solution concentrée permettant la préparation par dilution dans l'eau, d'échantillons de référence pour le contrôle de qualité. Le certificat contient la documentation pour les paramètres azote-nitrate (N-NO<sub>3</sub>), azote-ammonium (N-NH<sub>4</sub>) et phosphore-orthophosphate (P-PO<sub>4</sub>).

### Quantité

Le QC WW1B est constitué d'ampoules contenant minimum 10 mL de solution concentrée. Un Litre d'échantillon de référence est obtenu par dilution de 10 mL de solution concentrée QC WW1B. Les concentrés ont été traités en autoclave pour leur conservation.

### Utilisation

Le matériau de référence est prévu pour le contrôle de la qualité de la mesure, c'est à dire pour le contrôle de la justesse et de la fidélité des analyses. Il est usuellement prévu pour la détermination des éléments nutritifs dans les eaux usées. L'échantillon de référence peut aussi être utilisé pour le contrôle de la qualité de l'analyse d'autres types d'échantillons et pour la mise au point et l'optimisation d'instruments et de méthodes analytiques.

Il est important que les numéros de série du matériau de référence et du certificat soient identiques.

### Préparation pour l'utilisation

Stabiliser les ampoules à la température ambiante (approximativement à 20°C). Casser l'extrémité des ampoules à l'emplacement de la marque. Prélever la solution concentrée à l'aide d'une pipette, diluer au 100<sup>ème</sup> avec de l'eau exempte en éléments nutritifs, par exemple 2,00 mL de concentré dilués à 200 mL avec de l'eau distillée. Les concentrations certifiées sont données à la page 3.

Si le QC WW1B est utilisé à d'autres fins que le contrôle de la qualité des analyses d'eaux usées, le rapport de dilution à l'eau distillée peut être différent.

Merci de noter que les valeurs de référence et les intervalles de confiance indiqués ne sont valables que pour la dilution recommandée au 1/100<sup>ème</sup>.

### Analyses

Pour le contrôle de la qualité, il est recommandé d'analyser l'échantillon de référence simultanément et de la même manière que les autres échantillons.

### Stockage et conservation

Les ampoules doivent être stockées à l'abri de la lumière, dans leur boîte d'origine, à température ambiante ou

au réfrigérateur. Ce certificat est valable jusqu'au **1er avril 2020**, pourvu que le matériau de référence soit conservé dans les conditions recommandées.

Après l'utilisation des ampoules et la préparation du matériau de référence le temps de conservation prévu est de 24 h.

## PRODUCTION DU MATÉRIAU DE REFERENCE ET DOCUMENTATION

### Production

La production de ce matériau de référence est conforme aux principes d'assurance de la qualité d'Eurofins Environment DK A/S, visant à garantir la qualité recherchée du produit.

### Information sur les concentrations

Toutes les procédures de contrôle du matériel de référence ont été effectuées après dilution au 100<sup>ème</sup> des ampoules pour leur utilisation en tant que contrôle de qualité des analyses d'eaux usées.

#### Contrôle interne

La qualité analytique d'Eurofins Environment DK A/S a été documentée et estimée satisfaisante par des participations régulières à des circuits de tests inter-laboratoires.

#### Homogénéité:

L'homogénéité des ampoules a été vérifiée par la mesure des concentrations en N-NO<sub>3</sub>, N-NH<sub>4</sub> et P-PO<sub>4</sub> dans des ampoules de QC WW1B, échantillonnées au hasard. Des tests d'homogénéité ont été effectués en comparant l'écart type entre différentes unités du matériau de référence à l'écart type au sein d'un lot obtenu par analyses en double du matériau de référence de la même ampoule (test F, 95%). De plus l'homogénéité a été testée en relation avec la documentation externe. Aucune indication d'hétérogénéité n'a été observée.

#### Stabilité:

La stabilité du matériau de référence est testée régulièrement sur des ampoules stockées à 5°C, 20°C et 37°C. A la date de production de ce certificat aucun signe d'instabilité n'a été observé.

#### Documentation externe

Les concentrations de NO<sub>3</sub>-N, NH<sub>4</sub>-N et PO<sub>4</sub>-P dans les échantillons de référence furent mesurées au cours du printemps de 2011. Les laboratoires sélectionnés sont expérimentés et ont démontré de bons résultats analytiques au cours des exercices de comparaison en laboratoires. La documentation externe est basée sur les résultats de laboratoires nordiques. Il a été demandé aux laboratoires d'analyser cinq ampoules différentes: trois ampoules dans la même série analytique, une d'eux analysée en double; deux ampoules dans deux séries d'analyse différentes avec une simple détermination. Les statistiques sont conformes aux normes internationales: Lignes Directrices ISO Guide 35 /1/. Sur la base des résultats analytiques obtenus au cours de cet exercice, les paramètres statistiques suivants ont été calculés :

$\bar{Y}$  : moyenne, ainsi que définie dans la norme : Lignes Directrices ISO Guide 35 /1/, (section 10.5.2)

$s_L$  : déviation standard entre les laboratoires, calculée selon la norme: Lignes Directrices ISO Guide 35 /1/, (section 10.5.2)

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

Intervalle de confiance 95% de la valeur moyenne vraie des résultats analytiques:

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

où

p: nombre de laboratoires

v p-1, degrés de liberté

$t_{0,025}(v)$ : valeur de t au niveau 0,025 pour v degrés de liberté.

Le premier critère de sélection des laboratoires était que le laboratoire réalise les analyses en routine.

Les critères de sélection des laboratoires danois, norvégiens et suédois ont été les suivants :

- les résultats obtenus par les laboratoires dans les circuits internationaux d'intercomparisons concernés, devaient être corrects avec un z-score inférieur à 2 en valeur absolue
- les laboratoires devaient être accrédités pour les paramètres mesurés ou réaliser environ 20 sessions analytiques par an.

Les laboratoires finlandais de cette certification ont été sélectionnés par Le laboratoire de Référence de Finlande.

Les critères de sélection des résultats des laboratoires au cours de cette certification furent les suivants :

- les résultats des laboratoires pour le contrôle se sont écartés de moins de 15% de la valeur nominale, et
- les résultats du laboratoire sont considérés comme acceptable suite au test de Cochran et au test de Grubbs et ils ne sont pas non plus considérés comme des tests irréguliers selon une évaluation scientifique.

Les données provenant de ce contrôle externe et les laboratoires participants sont fournies dans les annexes de ce certificat. Un résumé des calculs statistiques, des méthodes des laboratoires et du nombre de laboratoires est donné dans le tableau ci-dessous.

### Valeurs certifiées

PARAMETRE	UNITÉ	MOYENNE	ECART TYPE ENTRE LES LABORATOIRES	LIMITES DE L'INTERVALLE DE CONFIANCE (95%) DE LA VALEUR MOYENNE		NOMBRE DE LABORATOIRES POUR LE CALCUL/ METHODE	LABORATOIRES EXCLUS
				$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{S_L}{\sqrt{p}}$ Inférieure	Supérieure		
Azote-nitrate (N-NO <sub>3</sub> )	mg/L N	4,96	0,127	4,90	5,02	10 / A 6 / E 5 / G	1 C
Azote-ammonium (N-NH <sub>4</sub> )	mg/L N	1,00	0,0276	0,98	1,01	2 / A 1 / B 1 / C 4 / D 7 / E 1 / G	2 C
Phosphore- orthophosphate (P-PO <sub>4</sub> )	mg/L P	0,498	0,0109	0,493	0,504	4 / A 9 / B 4 / E 2 / G	1 C

### Méthodes

#### N-NO<sub>3</sub>:

- A: Analyse spectrophotométrie (Norme danoise DS 223, Norme finnoise SFS 3030, Norme norvégienne NS 4745, Norme suédoise SS 28133, NF EN ISO 13395)
- E: Tests en cuves de Hach-Lange (LCK 339)
- G: Autre méthodes

#### N-NH<sub>4</sub>:

- A: Analyse spectrophotométrique (Norme danoise DS 224, Norme finnoise SFS 3032, Norme norvégienne NS 4746, Norme suédoise SS 28134)
- B: Analyse spectrophotométrique automatisé (ISO 7150-1)
- C: Méthode FUA avec diffusion de gaz - Méthode de Tecator
- D: Analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique (NF EN ISO 11732)
- E: Tests en cuves de Hach-Lange (LCK 304)

G: Autre méthodes

**P-PO<sub>4</sub>:**

A: Analyse spectrophotométrique (Norme danoise DS 291)

B: Analyse spectrophotométrique au molybdate d'ammonium (NF EN ISO 6878, partie 4)

E: Tests en cuves Hach-Lange (LCK 349)

G: Autre méthodes

**Utilisation des valeurs certifiées**

Les laboratoires pour lesquels la qualité analytique est comparable à celle des laboratoires qui ont contribué à la production des données de contrôle de ce certificat, peuvent appliquer ce qui suit:

- 1) Pour une seule détermination, les résultats analytiques seront, avec une probabilité de 95%, compris dans l'intervalle

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

- 2) Les résultats analytiques, calculés sur la moyenne de deux déterminations, seront, avec une probabilité de 95%, compris dans l'intervalle:

$$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{2}}$$

**REFERENCES**

/1/ FD ISO Guide 35:2006. Matériaux de référence - Principes généraux et statistiques en vue de la certification.

/2/ FD ISO Guide 31:2015. Matériaux de référence - Contenu des certificats, des étiquettes et de la documentation d'accompagnement.

Date de publication : Avril 2017

**DIRECTEUR**

Brian Vangsgaard  
Eurofins Miljø A/S  
DK-8464 Galten

**RESPONSABLE SCIENTIFIQUE**

Stine Ottsen, MSc  
Eurofins Miljø A/S  
DK-8464 Galten

**RESPONSABLE QUALITÉ**

Jette Groth  
Eurofins Miljø A/S  
DK-6600 Vejle

Historique des révisions de ce certificat : Avril 2017 (date d'expiration prolongée); Avril 2015 (date d'expiration prolongée); Janvier 2014 (date d'expiration ajoutée) ; Décembre 2011 (date d'origine du certificat)

# ANNEXE DU CERTIFICAT QC WW1B

## Résultats des laboratoires

Azote-nitrate					
Y <sub>i</sub> mg/L N	S <sub>ri</sub> mg/L N	n <sub>ri</sub>	S <sub>Li</sub> mg/L N	n <sub>Li</sub>	Method e
5,00	0,065	4	0,075	3	A
5,06	0,014	4	0,030	3	A
5,02	0,081	4	0,048	3	A
4,87	0,032	3	0,013	3	A
4,89	0,161	4	0,091	3	G
4,85	0,015	4	0,026	3	G
5,08	0,017	4	0,015	3	G
4,90	0,033	4	0,019	3	E
5,12	0,029	4	0,040	3	A
4,86	0,036	4	0,089	3	A
4,93	0,022	4	0,032	3	A
5,24	0,015	4	0,091	3	G
5,15	0,015	4	0,123	3	A
4,98	0,013	4	0,171	3	A
4,85	0,050	4	0,035	3	E
4,79	0,013	4	0,038	3	E
5,09	0,035	4	0,010	3	E
4,91	0,034	4	0,072	3	E
5,00	0,050	4	0,066	3	G
4,76	0,041	4	0,085	3	E
4,86	0,127	4	0,031	3	A

Azote-ammonium					
Y <sub>i</sub> mg/L N	S <sub>ri</sub> mg/L N	n <sub>ri</sub>	S <sub>Li</sub> mg/L N	n <sub>Li</sub>	Method e
1,02	0,0062	4	0,0067	3	A
0,99	0,0032	3	0,0028	3	D
0,97	0,0034	4	0,0005	3	E
0,97	0,0074	4	0,0030	3	E
1,04	0,0126	4	0,0139	3	D
0,97	0,0051	4	0,0135	3	B
1,00	0,0039	4	0,0188	3	D
1,05	0,0215	4	0,0197	3	G
1,02	0,0050	4	0,0331	3	C
1,00	0,0197	4	0,0115	3	A
0,98	0,0039	4	0,0229	3	E
1,02	0,0096	4	0,0166	3	E
0,96	0,0056	4	0,0105	3	E
0,97	0,0182	4	0,0115	3	E
0,97	0,0226	4	0,0279	3	D
0,98	0,0059	4	0,0086	3	E

Phosphore-orthophosphate					
Y <sub>i</sub> mg/L P	S <sub>ri</sub> mg/L P	n <sub>ri</sub>	S <sub>Li</sub> mg/L P	n <sub>Li</sub>	Method e
0,526	0,0123	4	0,0122	3	B
0,509	0,0021	4	0,0014	3	A
0,490	0,0036	3	0,0029	3	B
0,484	0,0176	4	0,0046	3	A
0,497	0,0017	4	0,0028	3	B
0,501	0,0010	4	0,0034	3	G
0,494	0,0029	4	0,0076	3	E
0,481	0,0154	4	0,0111	3	B
0,480	0,0049	4	0,0100	3	B
0,508	0,0049	4	0,0186	3	B
0,504	0,0087	4	0,0075	3	G
0,503	0,0027	4	0,0095	3	A
0,499	0,0035	4	0,0019	3	A
0,497	0,0027	4	0,0029	3	E
0,499	0,0005	4	0,0059	3	B
0,510	0,0041	4	0,0014	3	E
0,500	0,0100	4	0,0020	3	E
0,493	0,0030	4	0,0206	3	B
0,492	0,0066	4	0,0030	3	B

#### Valeurs de contrôle externe

Y<sub>i</sub> : moyenne du laboratoire i

S<sub>ri</sub> : écart type du laboratoire i, au sein des séries d'analyse

n<sub>ri</sub> : nombre de résultats du laboratoire i, pour la détermination de S<sub>ri</sub>

S<sub>Li</sub> : écart type du laboratoire i, entre les séries d'analyse

n<sub>Li</sub> : nombre de résultats du laboratoire i, pour la détermination de S<sub>Li</sub>

Méthodes: voir description page 3

## ANNEXE DU CERTIFICAT QC WW1B

### Laboratoires certificateurs

#### *Danemark*

Analytech Miljølaboratorium A/S, Nørresundby  
Bjergmarken R/A, Roskilde  
Danmarks Miljøundersøgelser, Silkeborg  
Eurofins Miljø A/S, Vejen  
LabVest I/S, Holstebro  
Lynettefællesskabet I/S, København K  
Randers Spildevand, Randers  
Vand og Affald, Svendborg

#### *Finlande*

Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku  
Metropolilab, Helsinki

#### *Norvège*

LabNett, Skien  
Mjøslab IKS, Gjøvik  
Nedre Romerike Vannverk IKS avd. NorAnalyse, Strømmen

#### *Suède*

ALcontrol AB, Karlstad  
ALcontrol AB, Linköping  
Ernemar Laboratorium, Oskarshamn  
Klippans reningsverk, Klippan  
Motala Kommun Tekniska förvaltningen Vatten, Motala  
Nynäshamns kommun VA-avdelningen Laboratoriet, Nynäshamn  
Shell Raffinaderi AB, Göteborg  
VIVAB, Varberg  
Örtofta Sockerbruk, Eslöv