

CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

QC DWB

CONSTITUANTS MAJEURS DES EAUX DE BOISSON

SÉRIE: VKI-16-10-0117 et VKI-16-11-0117

INSTRUCTIONS D'UTILISATION DU MATÉRIAU DE REFERENCE

Description

Ce matériau de référence est constitué de deux ampoules de solutions concentrées permettant la préparation, par dilution avec de l'eau, d'un échantillon de référence pour le contrôle de qualité. Le certificat contient la documentation pour les paramètres sodium, potassium, calcium, magnésium, chlorures, fluorures, sulfates, hydrogène carbonate, conductivité, pH et matière sèche.

Quantité

Pour raisons pratiques, le QC DWB consiste en deux ampoules emballées séparément : QC DW1B et QC DW2B. Chaque ampoule contient environ 15 ml de solution concentrée. Un Litre d'échantillon de référence unique est obtenu par le mélange de 10 ml de chacune des 2 ampoules concentrées QC DWB. 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 constituants majeurs des eaux de boisson. 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 (DW1B et DW2B) à l'emplacement de la marque. Prélever la solution concentrée à l'aide d'une pipette, mélanger et diluer ainsi que suit:

De l'eau distillée (ou de l'eau de pureté équivalente)	500	ml
QC DW1B	10,0	ml
QC DW2B	10,0	ml
Compléter avec de l'eau distillée (ou de l'eau de pureté équivalente) jusqu'à	1000	ml

Le matériel de référence n'est certifié qu'après la préparation en utilisant les deux ampoules concentrées. Les concentrations certifiées sont données à la page 3.

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 par exemple, à température ambiante ou au réfrigérateur. Ce certificat est valable jusqu'au **1er avril 2022**, 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 Miljø 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 comme décrit ci-dessus pour leur utilisation en tant que contrôle de la qualité des analyses d'eaux de boisson.

Contrôle interne

La qualité analytique d'Eurofins Miljø A/S a été documentée et estimée satisfaisante par des participations régulières à des circuits internationaux d'intercomparisons.

Homogénéité:

L'homogénéité des ampoules a été vérifiée par la mesure des concentrations en sodium, potassium, calcium, magnésium, chlorures, fluorures, sulfates, hydrogène carbonate et pH dans des ampoules de QC DWB, échantillonnées au hasard. Des tests d'homogénéité ont été effectués en comparant l'écart type entre les unités du matériau de référence à l'écart type au sein du lot obtenu par analyses en double du matériau de référence de les mêmes ampoules (test F, 95%). De plus l'homogénéité a été testée suivant les Lignes Directrices ISO Guide 35 /1/ en relation avec la documentation externe. L'homogénéité a été confirmée pour tous les paramètres, excepté pour chlorures et hydrogène carbonate lors du contrôle externe. Pour ces paramètres, l'écart-type de variabilité entre les bouteilles a été pris en compte dans l'incertitude des valeurs certifiées.

Stabilité:

La stabilité du matériau de référence est testée régulièrement sur des ampoules stockées à 5°C, 20°C et 37°C.

Documentation externe

Les concentrations des constituants majeurs dans les échantillons de référence furent mesurées durant une certification au cours en Août-Septembre 2017. Les laboratoires sélectionnés sont expérimentés et ont démontré de bons résultats analytiques au cours des circuits internationaux d'intercomparisons, des certifications antérieures et par l'analyse de l'échantillon de contrôle inclus. La documentation externe est basée sur les résultats de laboratoires nordiques. Il a été demandé aux laboratoires d'analyser cinq échantillons de QC-DWB différentes: trois échantillons dans la même série analytique, avec une d'eux analysée en double et l'autre analysée en simple; deux échantillons 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

ν $p-1$, degrés de liberté

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

Les critères de sélection des laboratoires 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 résultats des laboratoires pour le contrôle se sont écartés de moins de 10% (0,2 unités pH) 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 G : Grubbs C : Cochran
				$\bar{Y} \pm t_{0,025}(\nu) \cdot \frac{S_L}{\sqrt{p}}$ Inférieure	Supérieure		
		\bar{Y}	S_L			(p)	
Sodium	mg/L	50,9	1,29	50,2	51,6	2/A 5/B 1/C 6/D 2/X	
Potassium	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
Magnésium	mg/l	4,94	0,115	4,88	5,00	2/A 8/B 1/C 5/D 1/X	
Chlorures	mg/L	60	2,1	59	62	1/A 10/B 2/C 1/X	1C
Fluorures	mg/L	1,00	0,032	0,98	1,03	2/A 6/B 3/X	2C
Sulfates	mg/L	61	2,9	59	63	11/B 2/C	
Hydrogène carbonate (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
Conductivité (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

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 G : Grubbs C : Cochran
				$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{S_L}{\sqrt{p}}$ Inférieure	Supérieure		
Matière sèche	mg/L	246	9,9	237	256	7/A	

* : Les résultats sont mesurés en mg/L, les concentrations en mmol/L sont calculées sur ces bases.

Méthodes

[l'explication des abréviations de Normes internationales et nationales se trouve au fond de la liste] :

Sodium, potassium :

- A Spectrométrie d'émission atomique par flamme (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 et autres)
- C Chromatographie des ions en phase liquide (EN ISO 14911 et autres)
- D ICP-MS (EN ISO 17294-2 et autres)

Calcium, magnésium :

- A Spectrométrie d'émission atomique par flamme (DS 238:1985, SFS 3018, NS 4776, SS 02 81 61)
- B ICP-AES (EN ISO 11885 et autres)
- C Chromatographie des ions en phase liquide (EN ISO 14911 et autres)
- D ICP-MS (EN ISO 17294-2 et autres)

Chlorures :

- A Titration potentiométrique (DS 239:1984, SFS 3006, NS 4756, SS 02 81 36)
- B Chromatographie des ions en phase liquide (EN ISO 10304-1 et autres)
- C Analyse en flux et détection photométrique ou potentiométrique (EN ISO 15682, SM 17. ed. 4500Cl⁻ E)

Fluorures :

- A Méthode de la sonde électrochimique (DS 218, SFS 3037, NS 4740, SS 02 81 35)
- B Chromatographie des ions en phase liquide (EN ISO 10304-1 et autres)

Sulfates :

- B Chromatographie des ions en phase liquide (EN ISO 10304-1 et autres)
- C Turbidimétrie après précipitation au baryum (SM 17. ed. 4500 F⁻ E)

Hydrogène carbonate :

- B Mesure potentiométrique (EN ISO 9963-1)
- C Mesure potentiométrique (EN ISO 9963-2)
- D Méthode titrimétrique, (SS 02 81 39)

Conductivité :

- A Electrométrie (EN 27888, ISO 7888)

pH :

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

Matière sèche :

- A Détermination gravimétrique après séchage à 105°C pour 2 heures. (DS 204:1980, SFS 3008, NS 4764, SS 02 81 13)
- X Autres méthodes

[L'explication des abréviations de Normes internationales et nationales:]

DS = Norme danoise

EN = Norme européenne

ISO = Norme internationale
NS = Norme norvégienne
SFS = Norme finlandaise
SS = Norme suédoise

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 : Mai 2018

DIRECTEUR

Dr. Jesper Gamst Ph.D.
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 Vejen

Historique des révisions de ce certificat : Mai 2018 (date d'origine du certificat)

ANNEXE DU CERTIFICAT QC DWB

Résultats des laboratoires

Sodium					
Y _i mg/L	S _{ri} mg/L	n _{ri}	S _{Li} mg/L	n _{Li}	Méthode
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

Potassium					
Y _i mg/L	S _{ri} mg/L	n _{ri}	S _{Li} mg/L	n _{Li}	Méthode
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}	Méthode
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

Magnésium					
Y _i mg/L	S _{ri} mg/L	n _{ri}	S _{Li} mg/L	n _{Li}	Méthode
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

Fluorures					
Y _i mg/L	S _{ri} mg/L	n _{ri}	S _{Li} mg/L	n _{Li}	Méthode
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

Chlorures					
Y _i mg/L	S _{ri} mg/L	n _{ri}	S _{Li} mg/L	n _{Li}	Méthode
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

Sulfates					
Y _i mg/L	S _{ri} mg/L	n _{ri}	S _{Li} mg/L	n _{Li}	Méthode
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

Hydrogène carbonate					
Y _i mg/L	s _{ri} mg/L	n _{ri}	s _{Li} mg/L	n _{Li}	Méthode
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

Conductivité					
Y _i mS/m	s _{ri} mS/m	n _{ri}	s _{Li} mS/m	n _{Li}	Méthode
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}	Méthode
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

Matière sèche					
Y _i mg/L	s _{ri} mg/L	n _{ri}	s _{Li} mg/L	n _{Li}	Méthode
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

Valeurs de contrôle externe

Y_i : moyenne du laboratoire i
s_{ri} : écart type du laboratoire i, au sein des séries d'analyse
n_{ri} : nombre de résultats du laboratoire i, pour la détermination de s_{ri}

s_{Li} : écart type du laboratoire i, entre les séries d'analyse
n_{Li} : nombre de résultats du laboratoire i, pour la détermination de s_{Li}

Méthodes: voir description page 4

ANNEXE DU CERTIFICAT QC DWB

Laboratoires certificateurs

Danemark

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

Finlande

Water and Environment Research of South-West Finland, Turku

Îles Féroé

Heilsufrøðiliga Starvsstovan, Tórshavn

Norvège

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

Suède

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