

## CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

### QC WW2.1

### ELEMENTS NUTRIFS DANS LES EAUX USÉES

**SÉRIE:** VKI-6-6-0113

## INSTRUCTIONS D'UTILISATION DU MATÉRIAU DE REFERENCE

### Description

Ce matériau de référence est constitué d'ampoules de solution concentrée permettant la préparation par dilution avec de l'eau d'échantillons de référence pour le contrôle de la qualité. Le certificat contient la documentation pour les paramètres azote-ammonium (N-NH<sub>4</sub>) et phosphore-orthophosphate (P-PO<sub>4</sub>).

### Quantité

Le QC WW2.1 est constitué d'ampoules contenant chacune minimum 10 mL de solution concentrée. Un Litre d'échantillon de référence sont obtenu par dilution de 10 mL de solution concentrée QC WW2.1. Les concentrés ont été traités en autoclave pour leur préservation.

### Utilisation

L'échantillon de référence est prévu pour le contrôle de la qualité des mesures, 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 au cours 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 afin d'éviter la contamination de la solution concentrée par des particules. Pipeter la solution concentrée, 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 page 3.

### Analyses

Pour le contrôle de la qualité, l'échantillon de référence est analysé 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 **1<sup>er</sup> avril 2021**, 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 MATÉRIEL DE REFERENCE ET DOCUMENTATION

## Production

La production de ce matériel de référence est conforme aux principes d'assurance de la qualité d'Eurofins 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 la qualité des analyses d'eaux usées.

### Contrôle interne

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

### Homogénéité:

L'homogénéité des ampoules a été vérifiée par la mesure des concentrations en N-NH<sub>4</sub> et P-PO<sub>4</sub> dans des ampoules de QC WW2.1, échantillonnées au hasard. Des tests d'homogénéité ont été effectués en comparant l'écart type entre les unités de matériel de référence à l'écart type au sein du lot obtenu par analyses en double du matériel de référence de la même ampoule (test F, 95%). De plus l'homogénéité a été testée suivant les Lignes Directrices ISO Guide 35 /1/ en relation avec la documentation externe. Aucune indication de non-homogénéité n'a été observée.

### Stabilité:

La stabilité du matériel 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 N-NH<sub>4</sub> et P-PO<sub>4</sub> dans les échantillons de référence furent mesurées durant une certification au cours en avril/mai 2013. Les laboratoires sélectionnés sont expérimentés et ont démontré de bons résultats analytiques au cours des circuits internationaux d'intercomparaisons, des certifications antérieures et par l'analyse de l'échantillon de contrôle inclus. Il a été demandé aux laboratoires d'analyser cinq échantillons de QC WW2.1 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

v p-1, degrés de liberté

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

Les critères de sélection des laboratoires ont été les suivants :

- les résultats obtenus par les laboratoires dans les circuits internationaux d'intercomparaisons 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 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 de laboratoires et du nombre de laboratoires utilisant est donné dans le tableau ci-dessous.

### Valeurs certifiées

PARAMETRE	UNITÉE	MOYENNE	ECART TYPE ENTRE LES LABORATOIRES	LIMITES DE L'INTERVALLE DE CONFIANCE (95%) DE LA VALEUR MOYENNE		NOMBRE DE LABORATOIRES POUR LE CALCUL/ MÉTHODE	LABORATOIRES EXCLUS  G : Grubbs C : Cochran
				$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{p}}$ Inférieure	Supérieure		
Azote-ammonium (N-NH <sub>4</sub> )	mg/L N	9,9	0,34	9,8	10,0	4/A 2/B 1/D 7/E 3/I 5/J 1/JA 5/X	3C
Phosphore-orthophosphate (P-PO <sub>4</sub> )	mg/L P	4,97	0,16	4,90	5,04	4/A 8/B 5/E 2/H 1/HA 1/I 2/X	1C

### Méthodes

#### Azote-ammonium:

- A Réaction avec hypochlorite/phenol dans un milieu alcalic pour la production de bleu d'indophénol et détermination spectrophotométrique. (DS 224; SFS 3032; NS 4746; SS 28134)
- B Qualité de l'eau – Dosage de l'ammonium – Partie 1: Méthode spectrométrique manuelle (ISO 7150-1)
- D Méthode FUA avec diffusion de gaz – Méthode de Tecator
- E Dosage de l'azote ammoniacal - Méthode par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique (EN ISO 11732)
- I Tests en cuves de Hach-Lange. 1-12 mg/L NH<sub>4</sub>-N. (LCK 305)
- J Tests en cuves de Hach-Lange. 2,0-47 mg/L NH<sub>4</sub>-N. (LCK 303)
- JA Tests en cuves de Hach-Lange. 2,0-47 mg/L NH<sub>4</sub>-N. Robot de laboratoire (APC 303)
- X Autres méthodes

#### Phosphore-orthophosphate:

- A Réaction avec ammonium molybdate et réduction avec acide ascorbique à bleu molybdique (DS 291; SFS 3025; NS 4724; SS 028126)
- B Analyse spectrophotométrique au molybdate d'ammonium (EN ISO 6878, partie 4)
- E Dosage des orthophosphates et du phosphore total par analyse en flux (FIA et CFA) - Partie 2 : méthode par analyse en flux continu (CFA). (EN ISO 15681-2)
- H Tests en cuves de Hach-Lange. 2,0-20 mg/L P-PO<sub>4</sub>. (LCK 350)
- HA Tests en cuves de Hach-Lange. 2,0-20 mg/L P-PO<sub>4</sub>. Robot de laboratoire (APC 350)
- I Tests en cuves de Hach-Lange. 0,5-25 mg/L P-PO<sub>4</sub>. (LCK 348)
- X Autres méthodes

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

- DS = Norme danoise
- EN = Norme européenne
- NS = Norme norvégien

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: Juin 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 : Juin 2018 (date d'expiration prolongée) ; Juillet 2014 (date d'origine du certificat)

# ANNEXE DU CERTIFICAT QC WW2.1

## Résultats des laboratoires

Azote-ammonium					
$Y_i$ mg/L N	$s_{ri}$ mg/L N	$n_{ri}$	$s_{Li}$ mg/L N	$n_{Li}$	Méthode
10,01	0,174	4	0,095	3	J
10,51	0,086	4	0,105	3	E
10,38	0,050	4	0,142	3	I
9,93	0,034	4	0,070	3	E
9,93	0,039	4	0,137	3	E
9,79	0,049	4	0,036	3	B
9,48	0,050	4	0,292	3	E
9,66	0,100	4	0,299	3	J
10,50	0,016	4	0,281	3	X
9,90	0,065	4	0,071	3	E
9,71	0,060	4	0,137	3	JA
9,64	0,024	4	0,066	3	B
9,42	0,058	4	0,346	3	D
9,60	0,050	4	0,126	3	I
10,28	0,096	4	0,245	3	E
9,82	0,096	4	0,056	3	X
9,56	0,042	4	0,140	3	E
9,75	0,106	4	0,090	3	J
9,67	0,050	4	0,032	3	J
10,31	0,000	4	0,242	3	X
10,65	0,358	4	0,158	3	X
9,55	0,082	4	0,014	3	A
9,70	0,237	4	0,161	3	J
9,53	0,187	4	0,106	3	I
10,30	0,058	4	0,087	3	A
9,94	0,052	4	0,011	3	A
9,89	0,156	4	0,195	3	X
9,77	0,149	4	0,355	3	A

Phosphore-orthophosphate					
$Y_i$ mg/L P	$s_{ri}$ mg/L P	$n_{ri}$	$s_{Li}$ mg/L P	$n_{Li}$	Méthode
5,06	0,034	4	0,040	3	A
5,07	0,148	4	0,020	3	H
5,04	0,021	4	0,184	3	B
5,05	0,049	4	0,034	3	B
4,63	0,050	4	0,052	3	E
4,98	0,025	4	0,024	3	H
5,03	0,022	4	0,184	3	E
5,09	0,006	4	0,098	3	X
5,02	0,042	4	0,015	3	B
4,94	0,013	4	0,078	3	HA
5,00	0,059	4	0,069	3	E
4,65	0,024	3			E
4,64	0,051	4	0,196	3	B
4,84	0,005	4	0,005	3	A
5,08	0,082	4	0,058	3	X
4,95	0,142	4	0,132	3	E
4,80	0,043	4	0,131	3	B
5,17	0,010	4	0,012	3	B
5,03	0,026	4	0,024	3	B
5,12	0,025	4	0,060	3	B
5,20	0,104	4	0,104	3	A
4,91	0,020	4	0,006	3	A
5,08	0,030	4	0,045	3	I

### 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 3

## ANNEXE DU CERTIFICAT QC WW2.1

### Laboratoires certificateurs

#### *Danemark*

Analyseenheden, Inst. Agroøkologi, Aarhus Universitet, Tjele  
Eurofins Miljø A/S, Vejen  
Force Technology, Brøndby  
Højvang Miljølaboratorium, Dianalund  
Lynettefællesskabet I/S, København K  
R/A Bjergmarken, Roskilde  
Randers Spildevand, Randers  
Sønderborg Renseanlæg, Sønderborg  
Vandsamarbejdet A/S, Holstebro

#### *Finlande*

Boliden Kokkola, Kokkola  
Metropolilab Oy, Helsinki  
Novalab Oy, Karkkila  
Ramboll Analytics, Lahti  
University of Jyväskylä, Institute for Environmental Research, Jyväskylä  
Water and Environment Research of South-West Finland, Turku

#### *Norvège*

Eurofins Environment Testing Norway AS, Bergen  
Eurofins Environment Testing Norway AS, Moss  
TosLab AS, Tromsø

#### *Suède*

ALcontrol AB, Karlstad  
ALcontrol AB, Linköping  
ALcontrol AB, Umeå  
Bravikens Pappersbruk, Norrköping  
Eurofins Environment Testing Sweden AB, Lidköping  
Kristianstad Kommun, C4-Teknik, VA-Lab, Kristianstad  
Ineos Sverige AB, Stenungsund  
Ljungby Kommun, Avloppsreningsverk, Ljungby  
Motala Kommun, Tekniska Förvaltningen Vatten & Återvinning, Motala  
Nyköping kommun, Vattenlaboratoriet, Nyköping  
Preemraff, Lysekil  
St1 Refinery AB, Göteborg  
Uddebo Laboratorium, Luleå  
VA-avdelingen, Nynäshamns Kommun, Nynäshamn  
VIVAB, Varberg