

CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

QC WW2.2

NITRATE POUR DES ANALYSES D'EAU

SÉRIE: VKI-6-6-0698

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 destinés au contrôle de qualité.

Quantite

Le QC WW2.2 consiste en des ampoules contenant chacune un minimum de 10 ml de solution concentrée. 1 l d'échantillon de référence contenant du nitrate est obtenu par dilution de 10 ml de solution concentrée QC WW2.2. Le concentré ont été traités en autoclave pour préservation.

Utilisation

L'échantillon de référence est prévu pour le contrôle de qualité, c'est-à-dire la mesure et le contrôle de la justesse et de la fidélité des analyses. Il est usuellement prévu pour l'analyse de nitrate dans les échantillons d'eaux usées. L'échantillon de référence peut aussi être utilisé pour le contrôle de 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. Pour ces usages d'autres dilutions que celles destinées au contrôle de qualité des eaux usées peuvent être appropriées. Il est important que les numéros de série du matériau de référence et du certificat soient identiques.

Preparation pour utilisation

Stabiliser l'ampoule à la température ambiante (approximativement à 20°C). Casser l'extrémité de l'ampoule à l'emplacement de la marque pour éviter la contamination de la solution concentrée. Soutirer la solution concentrée à l'aide d'une pipette, diluer au 100^{ème} avec de l'eau exempte de nitrate en quantités discernables, par exemple 2,00 ml de concentré dilués à 200 ml avec de l'eau. La concentration certifiée ressort du tableau de la page 3 du présent certificat.

Si le QC WW2.2 est utilisé à d'autres fins que le contrôle de qualité des analyses d'eaux usées, le rapport de dilution à l'eau distillée peut être différent.

Analyses

Pour le contrôle de 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^{er} avril 2021**, pourvu que le matériau de référence soit conservé dans les conditions recommandées.

Ce certificat a été délivré sur la base des directives internationales ISO pour la certification des matériaux de référence /1/ et /2/.

Après ouverture d'ampoule le temps de conservation est de 24 h.

PRODUCTION DU MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE ET DOCUMENTATION

Production

La production de ce matériau de référence est conforme aux principes d'assurance de la qualité du VKI, visant à garantir la qualité recherchée du produit.

Information sur les concentrations

Toutes les procédures de contrôle du matériau de référence ont été effectuées après dilution au 100^{ème} des ampoules pour utilisation en tant que contrôle de qualité des analyses d'eaux usées.

Contrôle interne

La qualité analytique du VKI a été documentée et estimée satisfaisante par des participations régulières à des études collaboratives suédoises, néerlandaises et finlandaises de comparaisons inter-laboratoires ainsi que par des participations aux certifications internationales, comme par exemple la certification des CRM 479, 480 et 481 /3/, le CRM 616 et le CRM 617 /5/.

Niveaux de concentration:

Les contrôles de VKI du niveau de concentration de nitrate n'ont pas montré de différence significative entre les valeurs mesurées de cette série et les valeurs moyennes de la série précédente, VKI-6-4-1193.

Homogénéité:

L'homogénéité des ampoules a été vérifiée par mesure des concentrations de nitrate dans 12 ampoules, choisies au hasard. Des tests d'homogénéité ont été effectués en comparant l'écart type entre les ampoules à l'écart type à au sein de la même série, obtenu des mesures doubles du matériau de référence effectuées sur la même ampoule (test F, 95%). Aucune indication de non-homogénéité n'a été observée.

Stabilité:

La vérification de la stabilité du matériau de référence est régulièrement effectuée à une température de 5°C, de 20°C et de 37°C respectivement. A la date de production de ce certificat aucun signe d'instabilité n'a été observé, les derniers résultats d'analyses de contrôle datent de novembre 1998.

Documentation externe

La concentration en N-NO₃ dans les échantillons de référence fut mesurée par une sélection de laboratoires au cours de l'automne de 1998. Les laboratoires ont été demandés d'analyser le contenu de nitrate dans quatre ampoules: deux ampoules de la même série analytique – l'une comme une détermination double, l'autre comme une détermination simple – et deux ampoules comme des déterminations simples de deux séries analytiques différentes. Les statistiques sont conformes au standard international: Lignes Directrices ISO 35 /1/. Sur la base des résultats analytiques obtenus au cours de cet exercice, les paramètres statistiques suivants ont été calculés:

\bar{Y} : moyenne, calculée conformément aux Lignes Directrices ISO 35 (10.5.2).

s_L : écart type entre les laboratoires, calculé conformément aux Lignes Directrices ISO 35 (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 séries de résultats comprises dans les calculs

v: p-1, degrés de liberté

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

Tous les laboratoires sélectionnés ont de l'expérience en effectuant des analyses. Les laboratoires danois et suédois sélectionnés pour la certification ont documenté leur qualité analytique en participant dans une étude collaborative récente où l'écart de leurs résultats n'a pas dépassé 2 x l'écart type de la valeur moyenne. Les laboratoires finlandais participant à la présente certification ont été sélectionnés par le Laboratoire de Référence Finlandais. D'autres résultats ont été exclus de la certification finale sur la base des critères de rejet par tests de Grubbs et de Cochran /4/ ainsi qu'un questionnaire suivant adressé à ces laboratoires concernant leur qualité analytique. Un résumé des calculs statistiques, des méthodes analytiques et du nombre les utilisant est donné dans le tableau ci-dessous.

Valeurs certifiées

CONSTITUANT	UNITÉ	MOYENNE	ECART TYPE ENTRE LES LABORATOIRE S	LIMITES DE L'INTERVALLE DE CONFIANCE (95%) DE LA VALEUR MOYENNE		METHODE/ NOMBRE DE SERIE DE RESULTATS POUR LE CALCUL	SERIES DE RESULTATS EXCLUS U: Autres C: Par test de Cochran G: Par test de Grubb
				$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{p}}$			
Nitrate-N (N-NO ₃)	mg/l N	1.00	0.02	0.99	1.01	A/31 G/2 H/4 I/1	C:5 C + G:1 U:1

Méthodes

- A: Méthode spectrophotométrique d'analyse, réduction par cadmium. Méthode manuelle ou méthode modifiée pour des analyses automatisées par FIA, Autoanalyzer ou TRAACS. Méthodes Norme danoise DS 223/Norme suédoise SS 028133/Norme finlandaise SFS 3030, équivalent à EN ISO 13395.
- G: Même principe que la méthode A, Lachat: QuichChem method No. 10-107-04-1-C, No. 10-107-06-3-A, No. 31-107-06-1-A, No. 10-115-01-1-B, No. 31-115-01-3-A.
- H: Chromatographie des ions en phase liquide, EN ISO 10304-1, AM 3003-3004.
- I: D'autres 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:

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

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

- 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.

- /3/ BCR project, Nitrate in fresh water. Candidate CRM's 479, 480 and 481.
- /4/ NF ISO 5725-2, 1994, Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure. Partie 2: Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.
- /5/ BCR Project MAT1-CT93-0012 (CRM 616 and CRM 617). Reference materials for analysis of ground water. (Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, Cl, SO₄, NO₃, NH₄, PO₄, and pH).

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 DE LA QUALITÉ

Jette Groth
Eurofins Miljø A/S
DK-6600 Vejle
Avril 1999

Historique des révisions de ce certificat : Juin 2018 (date d'expiration prolongée) ; Janvier 2014 (date d'expiration ajoutée) ; Avril 1999 (date d'origine du certificat)

ANNEXE DU CERTIFICAT QC WW2.2

Résultats des laboratoires

N-NO ₃					
m _i mg/l	S _{ri} mg/l	n _{ri}	S _{Li} mg/l	n _{Li}	Méthode
0,992	0,006	3	0,002	3	A
0,990	0,010	3	0,006	3	A
0,987	0,001	3	0,027	3	G
1,030	0,006	3	0,010	3	A
1,012	0,006	3	0,020	3	H
1,014	0,000	3	0,006	3	A
0,974	0,019	3	0,027	3	A
0,990	0,005	3	0,008	3	A
0,994	0,010	3	0,010	3	A
0,985	0,011	3	0,027	3	A
1,006	0,005	3	0,012	3	A
1,006	0,001	3	0,001	3	I
0,992	0,002	3	0,002	3	A
0,970	0,004	2	0,032	3	A
1,000	0,006	3	0,007	3	A
1,003	0,000	3	0,010	3	A
1,002	0,003	3	0,001	3	A
0,998	0,010	3	0,015	3	A
1,042	0,017	3	0,041	3	H
0,998	0,010	3	0,006	3	A
1,016	0,010	3	0,021	3	A
1,005	0,017	3	0,007	3	A
0,993	0,014	3	0,008	3	A
1,028	0,010	3	0,006	3	A
1,023	0,013	3	0,005	3	A
1,029	0,005	3	0,010	3	H
1,010	0,006	3	0,014	3	A
0,967	0,007	3	0,028	3	G
1,006	0,003	3	0,010	3	A
0,998	0,007	3	0,008	3	A
0,985	0,008	3	0,003	3	A
0,988	0,001	3	0,004	3	A
0,988	0,010	3	0,013	3	A
0,992	0,000	3	0,006	3	A
0,986	0,003	3	0,005	3	H
1,029	0,011	3	0,011	3	A
1,048	0,009	3	0,021	3	A
0,994	0,006	3	0,006	3	A

Valeurs de contrôle externe

- m_i : moyenne du laboratoire i.
 S_{ri} : écart type du laboratoire i au sein de la même série d'analyse.
 n_{ri} : nombre de résultats pour détermination de s_{ri}.
 S_{Li} : écart type du laboratoire i entre les séries d'analyse.
 n_{Li} : nombre de résultats pour détermination de s_{Li}

Méthodes: Voir description page 3.

ANNEXE DU CERTIFICAT QC WW2.2

Laboratoires certificateurs

Danemark

A/S Analycen, Fredericia
DIFTA, Hirtshals
Hedeselskabets Laboratorium, Viborg
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Hjørring
Miljø- og Levnedsmiddelcentret, Holbæk
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Ribe
Miljø- og Levnedsmiddelcentret (MLC), Slagelse
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Lolland, Falster og Møn
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Hillerød
Levnedsmiddelkontrollen I/S, Frederiksborg Amt Vest, Frederikssund
Fælleskommunal Levnedsmiddelkontrol, Københavns Amt Vest, Glostrup
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Helsingør
Københavns Miljølaboratorium, København SV
Miljø- og Levnedsmiddelcenter Sjælland Øst I/S, Køge
MLK-Fyn I/S, Odense SØ
Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Randers
Levnedsmiddelkontrollen I/S, Skovlunde
Hygiejnelaboratoriet A/S, Tønder
MiljøLaboratoriet Østjylland A/S, Vejle
Hygiejnisk Forvaltning, Ålborg
KK-Laboratoriet A/S, Nyborg

Suède

Cenox AB, Lund
Hydro Agri AB, Köping
Klagshamn Avr., Klagshamn
Nordic Synthesis AB, Karlskoga
Svelab Miljölaboratorier AB, Västerås
Tekn. Förvaltningen, Lund
VA-Verket, Mölndal

Finlande

Central Finland Regional Environment Centre, Jyväskylä
North Karelia Regional Environment Centre, Joensuu
University of Jyväskylä, Jyväskylä
Kokemäenjoen visistön vesiensuojeluyhdistys, ry., Tampere
Savo-karjalan Vesien suojeluyhdistys ry., Kuopio
Vasa Stads Miljölaboratorium, Vasa
Helsinki City Environmental Laboratory, Helsinki
PSV-Maaja Vesi Oy, Oulu
Lapin ympäristökeskus, Rovaniemi
Pohjois-Savon ympäristökeskus, Kuopio