

## CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

### QC WW3

### AZOTE TOTALE ET PHOSPHORE TOTALE DANS LES EAUX USÉES

**SÉRIE:** VKI-7-7-0113

## 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 totale (NT) et phosphore totale (PT).

### Quantité

Le QC WW3 est constitué d'ampoules contenant chacune minimum 10 mL de solution concentrée. 1 L d'échantillon de référence sont obtenu par dilution de 10 mL de solution concentrée QC WW3. 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 MATÉRIAU DE REFERENCE ET DOCUMENTATION

### Production

La production de ce matériau 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 matériau 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 NT et PT dans des ampoules de QC WW3, échantillonnées au hasard. Des tests d'homogénéité ont été effectués en comparant l'écart type entre les unités de matériau de référence à l'écart type au sein du lot obtenu par analyses en double du matériau de référence de la même ampoule (test F, 95%). L'homogénéité a été confirmée pour tous les paramètres, excepté pour le phosphore total lors du contrôle externe. Pour ce paramètre, 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. A la date de production de ce certificat aucun signe d'instabilité n'a été observé.

#### Documentation externe

Les concentrations de NT et PT 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 WW3 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	UNITÉ	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
				$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{p}}$ Inférieur	Supérieur		
Azote totale	mg/L N	7,5	0,28	7,4	7,6	4/A 9/B 2/C 4/F 4/I 1/IA 3/X	2C
Phosphore totale	mg/L P	1,51	0,048	1,48	1,55	1/A 13/B 8/E 1/EA 3/X	4C

### Méthodes

#### Azote totale :

- A Digestion au peroxydisulfate et méthode spectrophotométrique. (DS 221; SFS 3031; NS 4743; SS 28131)
- B Qualité de l'eau - Dosage de l'azote - Partie 1 : méthode par minéralisation oxydante au Peroxydisulfate. (EN ISO 11905-1)
- C Digestion au peroxydisulfate et méthode spectrophotométrique. (DS 221; SFS 3031 and SM<sup>1</sup> 4500 NO3-B 19 ed.)
- F Qualité de l'eau - Dosage de l'azote - Dosage de l'azote lié (TN sub b), après oxydation en oxydes d'azote, NF EN 12260
- I HACH-LANGE (Digestion au peroxydisulfate et méthode spectrophotométrique), 1-16 mg/L N (LCK 138)
- IA HACH-LANGE (Digestion au peroxydisulfate et méthode spectrophotométrique), 1-16 mg/L N, Robot de laboratoire (APC 138)
- X Autres méthodes

#### Phosphore totale :

- A Digestion au peroxydisulfate et méthode spectrophotométrique. (DS 292; SFS 3026; NS 4725; SS 028127)
- B Qualité de l'eau - Dosage du phosphore - Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium. (EN ISO 6878, partie 7)
- E Digestion au peroxydisulfate et méthode spectrophotométrique d'analyse du complexe bleu phosphomolybdique. 0,05 - 1,5 mg/L P. (Lange LCK 349)
- EA Digestion au peroxydisulfate et méthode spectrophotométrique d'analyse du complexe bleu phosphomolybdique. 0,05 - 1,5 mg/L P. Robot de laboratoire (Lange APC 349)
- X Autres méthodes

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

DS = Norme danoise

EN = Norme européenne

<sup>1</sup> SM: Méthode de référence pour les éléments de l'eau et des eaux usées.

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 QUALITE

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 WW3

## Résultats des laboratoires

Azote totale					
Y <sub>i</sub> µg/L N	s <sub>ri</sub> µg/L N	n <sub>ri</sub>	s <sub>Li</sub> µg/L N	n <sub>Li</sub>	Métho d
7,53	0,036	4	0,149	3	F
7,46	0,031	4	0,114	3	B
7,29	0,040	4	0,046	3	C
7,62	0,131	4	0,079	3	B
7,20	0,088	4	0,130	3	B
7,49	0,084	4	0,161	3	F
7,39	0,079	4	0,166	3	F
7,52	0,025	4	0,028	3	B
7,82	0,117	4	0,100	3	A
7,46	0,068	4	0,135	3	B
6,82	0,127	4	0,106	3	IA
7,54	0,052	4	0,166	3	I
7,55	0,077	4	0,103	3	X
7,84	0,065	4	0,154	3	I
7,33	0,040	4	0,138	3	I
7,40	0,045	4	0,136	3	B
8,31	0,104	4	0,170	3	X
7,31	0,172	4	0,151	3	B
7,56	0,076	4	0,014	3	F
7,35	0,090	4	0,125	3	A
7,39	0,033	4	0,125	3	C
7,39	0,054	4	0,217	3	B
7,60	0,022	4	0,140	3	A
7,52	0,163	4	0,266	3	X
7,92	0,175	4	0,107	3	I
7,15	0,041	4	0,068	3	B
7,82	0,087	4	0,060	3	A

Phosphore totale					
Y <sub>i</sub> µg/L N	s <sub>ri</sub> µg/L N	n <sub>ri</sub>	s <sub>Li</sub> µg/L N	n <sub>Li</sub>	Métho d
1,49	0,007	4	0,023	3	E
1,45	0,015	4	0,035	3	B
1,56	0,056	4	0,012	3	B
1,60	0,018	4	0,026	3	E
1,48	0,008	4	0,015	3	E
1,53	0,037	4	0,035	3	B
1,53	0,000	4	0,025	3	X
1,57	0,040	3			B
1,51	0,007	4	0,002	3	X
1,43	0,019	4	0,025	3	EA
1,52	0,005	4	0,004	3	E
1,49	0,002	4	0,017	3	B
1,50	0,019	4	0,018	3	E
1,61	0,015	4	0,017	3	B
1,61	0,007	4	0,015	3	X
1,51	0,023	4	0,025	3	B
1,50	0,010	4	0,012	3	E
1,51	0,008	4	0,015	3	B
1,48	0,014	4	0,023	3	B
1,48	0,013	4	0,023	3	A
1,48	0,013	4	0,016	3	B
1,52	0,010	4	0,023	3	E
1,46	0,015	4	0,007	3	E
1,46	0,013	4	0,010	3	B
1,58	0,026	4	0,026	3	B
1,51	0,006	4	0,009	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 WW3

### Laboratoires certificateurs

#### *Danemark*

AnalyTech Miljølaboratorium A/S, Nørresundby  
Eurofins Miljø A/S, Vejle  
Højvang Miljølaboratorium, Dianalund  
Lynettefællesskabet I/S, København K  
R/A Bjergmarken, Roskilde  
Randers Spildevand, Randers SØ  
Sønderborg Renseanlæg, Sønderborg  
Vandsamarbejdet A/S, Holstebro

#### *Finlande*

Novalab Oy, Karkkila  
Ramboll Analytics, Lahti  
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, Linköping  
ALcontrol AB, Umeå  
Bravikens Pappersbruk, Norrköping  
Eurofins Environment Testing Sweden AB, Lidköping  
Iggesund Paperboard AB, Iggesund  
Kristianstad Kommun, C4-Teknik, VA-Lab, Kristianstad  
Ljungby Kommun, Avloppsreningsverk, Ljungby  
Motala Kommun, Tekniska Förvaltningen Vatten, Motala  
Norrköping Vatten AB, Laboratoriet Slottshagens Reningsverk, Norrköping  
Preemraff Lysekil, Lysekil  
Smurfit Kappa Kraftliner, Piteå  
St1 Refinery AB, Laboratoriet, Göteborg  
Stora Enso Printing and Reading, Hyltebruk  
Södra Cell Mönsterås AB, Mönsterås  
Uddebo Laboratorium, Luleå  
VA SYD DON, Malmö  
VA-avdelingen, Nynäshamns Kommun, Nynäshamn  
VIVAB, Varberg

#### *Åland*

Ålands Miljö- och hälsoskyddsmyndighet Laboratoriet, Jomala-Åland