

CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

QC WW4A

DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE (DCO) ET CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT (non volatil))

SÉRIE: VKI-23-3-0114

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 demande chimique en oxygene (DOC) et carbone organique total (COT (non volatil)).

Quantité et conservation

Le QC WW4A 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 WW4A. 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 de la DCO et du COT (non volatil) dans les 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.

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^{ème} avec de l'eau exempte de DCO et COT (non volatil), par exemple 2,00 mL de concentré dilués à 200 mL avec de l'eau distillée. Les concentrations approximatives correspondant à cette dilution sont 50 mg/L O₂ pour la DCO et 20 mg/l pour le COT (non volatil). Les concentrations certifiées sont données à page 3.

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.

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^{ème} 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 de la COT (non volatil) dans des ampoules de QC WW4A, 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 COT (non volatile) 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 DCO et du COT (non volatile) dans les échantillons de référence furent mesurées durant une certification au cours en mai 2014. 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 WW4A 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 35 /1/, (section 10.5.2).

s_L : déviation standard entre les laboratoires, calculée selon la norme: Lignes Directrices ISO 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'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% (DCO) et 15% (COT) 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/METHODE	LABORATOIRES EXCLUS
				$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{p}}$			
		\bar{Y}	s_L	Inférieure	Supérieure	(p)	
DCO	mg/L O ₂	50,0	1,6	49,4	50,7	1/G 3/H 3/I 5/K 2/L 1/O 9/X	13
COT (non volatile)	mg/L C	20,3	0,51	20,0	20,6	9/A 1/C 8/E 2/X	15

Méthodes

DCO

- G: Nanocolor COD 60, 5 – 60 mg/L O₂. (Macherey-Nagel 985 022)
H: Lange 5 - 60 mg/L. (Lange LCK 414)
I: Lange 15 - 150 mg/L. (Lange LCK 314)
K: Lange 0 - 150 mg/L. (ISO COD). (Lange LCI 500)
L: Hach 3 - 150 mg/L. (Hach metode 8000)
O: Merck 15 - 300 mg/L. (Merck 1.14895)
X: Autres méthodes

COT (non volatile)

- A: Le CO₂ minéral est purgé de l'échantillon acidifié. Les substances organiques sont oxydées catalytiquement à une température > 680°C. Le CO₂ produit est quantifié par spectrophotométrie IR. (SM 19-20^{ième}ed. method 5310 A + B, EN 1484)
C: Le CO₂ minéral est purgé de l'échantillon acidifié. Les substances organiques sont oxydées par K₂S₂O₈ sous UV. Le CO₂ produit est quantifié par spectrophotométrie IR. (SM 19-20^{ième}ed. method 5310 A + D, EN 1484)
E: Lange 3 - 30 mg/L. (Lange LCK 385)
X: 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:

- 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
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

RESPONSABLE QUALITÉ

Jette Groth
Eurofins Miljø A/S
DK-6600 Vejle

Historique des révisions de ce certificat : Juin 2018 (date d'expiration prolongée) ; Juillet 2015 (date d'origine du certificat)

ANNEXE DU CERTIFICAT QC WW4A

Résultats des laboratoires

DCO						COT (non volatile)					
Y _i mg/L O ₂	S _{ri} mg/L O ₂	n _{ri}	S _{Li} mg/L O ₂	n _{Li}	Méthode	Y _i mg/L C	S _{ri} mg/L C	n _{ri}	S _{Li} mg/L C	n _{Li}	Méthode
51,83	0,62	4	0,43	3	X	19,72	0,21	4	0,08	3	A
47,67	0,82	4	1,53	3	L	19,73	0,19	4	0,28	3	A
50,85	0,24	4	1,10	3	I	20,55	0,17	4	0,32	3	E
49,65	0,64	4	0,91	3	X	21,03	0,15	4	0,24	3	E
46,55	1,56	4	1,44	3	X	21,23	0,17	4	0,08	3	A
51,97	1,47	4	1,35	3	K	20,56	0,29	4	0,17	3	E
50,12	0,68	4	0,46	3	X	20,42	0,43	4	0,40	3	A
51,95	0,47	4	0,52	3	X	19,53	0,13	4	0,29	3	X
50,02	2,35	4	1,21	3	I	20,45	0,25	4	0,16	3	E
50,00	1,94	4	1,09	3	X	20,05	0,22	4	0,24	3	E
49,28	0,38	4	0,65	3	K	20,53	0,33	4	0,09	3	E
52,50	1,61	4	0,79	3	H	20,75	0,34	4	0,15	3	A
50,45	1,06	4	2,85	3	I	20,00	0,18	4	0,26	3	A
52,05	0,55	4	0,95	3	X	20,03	0,12	4	0,23	3	E
50,73	0,52	4	1,08	3	K	20,59	0,14	4	0,24	3	A
49,50	1,73	4	0,50	3	L	21,00	0,10	4	0,07	3	X
50,67	0,82	4	2,31	3	G	20,14	0,02	4	0,31	3	A
52,00	0,40	4	0,60	3	H	19,39	0,46	4	0,35	3	E
49,50	0,54	4	0,64	3	H	19,93	0,10	4	0,24	3	A
49,33	0,90	4	0,58	3	K	20,27	0,34	4	0,46	3	C
50,00	1,63	4	3,00	3	X						
47,00	2,06	4	1,39	3	O						
49,50	0,48	4	1,22	3	K						
47,98	0,49	4	1,41	3	X						

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 WW4A

Laboratoires certificateurs

Danemark

Analytech Miljølaboratorium A/S, Nørre Sundby
BIOFOS, København K
CP Kelco, Lille Skensved
Eurofins Miljø A/S, Vejle
Faxe Spildevand, Faxe
Force LabVest, Holstebro
Greve Solrød Forsyning, Greve
Kerteminde Forsyning-Spildevand A/S, Kerteminde
NORDs Laboratorium, Nyborg
Randers Spildevand A/S, Randers SØ
Ringsted Forsyning, Ringsted

Finlande

Eurofins Scientific Finland Oy, Kokkola Laboratory and Environmental Service unit, Kokkola
Finnish Environment Institute SYKE, Joensuu
Metropolilab Oy, Helsinki
Ramboll Analytics, Lahti

Norvége

Eurofins Environment Testing Norway A/S, Moss
Hardanger Miljøscenarier A/S, Odda
Nedre Romerike Vannverk IKS, Avd. Noranalyse, Strømmen

Suède

Ahlstrom Ställdalen AB, Ställdalen
Akzo Nobel Functional Chemicals AB, Domsjö
Eurofins Environment Testing Sweden A/S, Lidköping
GRYAAB, Göteborg
Gästrik Vatten AB, Skutskär
Hammargårds Avloppsreningsverk, Kungsbacka
Holmen Paper Braviken, Norrköping
Ineos Sverige AB, Stenungsund
Komlab, Örnsköldsviks kommun, Själevad
Ljungby Kommun, Avloppsreningsverk, Ljungby
Motala Kommun, Tekniska förvaltningen Vatten & Avfall, Motala
Nynäshamns Kommun, VA-avdelingen, Nynäshamn
Piteå Renhållning & Vatten AB, Hortlax
Uddebo laboratorium, Luleå
VIVAB, Varberg