

## CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

### QC METAL HL1

#### METAUX

**SÉRIE:** VKI-14-3-0899

## INSTRUCTIONS D'UTILISATION DU MATÉRIAU DE REFERENCE

### Description

Ce matériau de référence est constitué d'une ampoule de solution concentrée contenant les éléments traces d'aluminium, de plomb, de fer, de manganèse, de molybdène, d'étain et de zinc permettant la préparation d'un échantillon de référence pour le contrôle de qualité après dilution dans l'eau.

### Quantite et conservation

Le QC METAL HL1 est constitué d'une ampoule, contenant un minimum de 15 ml de solution concentrée. 250 ml d'échantillon de référence sont obtenus par dilution de 10 ml de solution concentrée. Le concentré est conservé en milieu acide nitrique suprapur, 5% (v/v), et acide chlorhydrique suprapur, 5% (v/v).

### Utilisation

L'échantillon de référence est prévu pour le contrôle de qualité, i.e. la mesure et le contrôle de la justesse et de la fidélité des analyses. Il est usuellement prévu pour l'analyse des métaux dans l'eau. 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 peuvent être appropriées. Il est important que les numéros de série du matériau de référence et du certificat soient identiques.

### Préparation pour utilisation

Stabiliser l'ampoule à la température ambiante. Casser l'extrémité de l'ampoule à l'emplacement de la marque afin d'éviter la contamination de la solution concentrée par des particules de verre. Soutirer la solution concentrée à l'aide d'une pipette, diluer avec de l'eau et préserver avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique. Par exemple: diluer 10,0 ml de solution concentrée avec de l'eau jusqu'à un volume final de 250 ml, y-compris l'addition de 3,5 ml d'acide chlorhydrique et 3,5 ml d'acide nitrique.

Le QC METAL HL1 peut être utilisé à d'autres dilutions selon l'usage prévu.

Remarque: Le matériau de référence ne doit pas être versé de l'ampoule. Il est important de s'assurer de la qualité de l'eau et de l'acide utilisés pour la préparation. Utiliser par exemple des produits de qualité analytique, suprapurs ou distillés sur quartz.

### 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<sup>er</sup> avril 2021**, pourvu que le matériau de référence soit conservé dans les conditions recommandées.

## PRODUCTION DU MATÉRIAU DE REFERENCE ET DOCUMENTATION

### Production

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

### Information sur les concentrations

#### Contrôle interne

La qualité analytique du VKI a été documentée et estimée satisfaisante par des participations régulières à des exercices de comparaisons inter-laboratoires avec la Suède, la Finlande et la Hollande, incluant la certification des matériaux de référence du BCR, les CRM 398 et 399 /3/.

#### Homogénéité:

L'homogénéité des ampoules a été analysée pour tous les paramètres du matériau de référence QC METAL HL1 par mesure des concentrations de trois métaux (Al, Pb et Sn) dans 12-15 ampoules choisies au hasard. Les tests d'homogénéité ont été effectués en comparant l'écart type des échantillons de référence à l'écart type des échantillons destinés au contrôle de qualité interne de VKI au dedans des séries analytiques et également à l'écart type de détermination double du matériau de référence (test F, 95%). De plus, l'homogénéité a été analysée pour tous les paramètres conformément à la norme ISO Guide 35 faisant part du contrôle externe. Aucune indication de non-homogénéité n'a été observée.

#### Stabilité:

La stabilité du matériau de référence est testée régulièrement par des contrôles de routine du Pb et du Sn dans des ampoules conservés aux températures de 20°C et de 37°C respectivement. Aucun signe d'instabilité n'a été observé à la date de production de ce certificat dont les analyses de contrôle ont été effectuées en automne 1999.

#### Documentation externe

La documentation sur les contrôles externes a été effectuée par des laboratoires intéressés à participer, dont les laboratoires danois avaient participé aux comparaisons interlaboratoires danois PP 1994:3 /5/ et PP 1997:4 /6/, les laboratoires norvégiens avaient participé à la comparaison interlaboratoire norvégienne Ringtest 9818 /7/, tandis que les laboratoires finlandais avaient été sélectionnés par le laboratoire de référence finlandais. Les laboratoires furent requis d'analyser deux ampoules de QC METAL HL1 dans la même série analytique, dont l'une fut analysée en double, et d'analyser le matériau de référence en deux séries analytiques supplémentaires.

Les valeurs de contrôle externes ont été calculées en utilisant les procédures statistiques de la norme ISO Guide 35 /1/. Les calculs suivants ont été basés sur les résultats analytiques présentés par les laboratoires:

$\bar{Y}$  : moyenne, calculée selon la norme ISO Guide 35, 10.5.2

$s_L$  : écart type entre les laboratoires, calculé selon la norme ISO Guide 35, 10.5.2:

$$\frac{1}{p-1} \sqrt{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}$$

Intervalle de confiance de 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 de 0,025 pour v degrés de liberté.

Les critères de rejet de résultats sont déterminés par tests de Grubb (Gr), en ce qui concerne les résultats de laboratoires, et par tests de Cochran (Co), en ce qui concerne les résultats d'analyse au dedans des mêmes séries analytiques et les résultats de la comparaison entre de différentes séries analytiques. Les résultats sont également rejetés s'ils dépassent la valeur nominale par  $\pm 2$  fois l'écart type (Ex) pour un des échantillons de contrôle ou pour les deux. Finalement, les laboratoires ne disposant pas des routines suffisantes sont exclus de la certification.

Les laboratoires sélectionnés pour la certification et les données incluses dans la présente certification sont fournis dans les annexes de ce certificat.

### Valeurs certifiées

PARAMÈTRE	UNITÉ	MOYENNE	ECART TYPE ENTRE LES LABORATOIRES	LIMITE DE L'INTERVALLE DE CONFIANCE (95%) DE LA VALEUR MOYENNE		NOMBRE DE LABORATOIRES POUR LE CALCUL/METHODE	LABORATOIRES EXCLUS Co: Par test de Cochran Gr: Par test de Grubb Ex: D'autres exclus
				$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{p}}$			
		$\bar{Y}$	$s_L$	Inférieure	Supérieure	(p)	
Aluminium	mg/l Al	2,07	0,14	2,00	2,14	B/3 C/12 D/1 H/2	Ex:4
Fer	mg/l Fe	3,03	0,061	3,00	3,05	A/9 C/10 F/1 H/2	Ex:5 Gr:2
Manganèse	mg/l Mn	1,98	0,051	1,96	2,00	A/9 C/10 F/1 H/2	Ex:5 Co:1
Molybdène	mg/l Mo	9,96	0,38	9,74	10,19	A/9 C/11 D/2 H/1	Ex:3
Plomb	mg/l Pb	10,02	0,34	9,88	10,16	B/1 C/8 D/3 H/1	Ex:3 Gr:1
Etain	mg/l Sn	10,33	0,43	10,08	10,58	B/1 C/8 D/3 H/1	Ex:3
Zinc	mg/l Zn	0,492	0,022	0,482	0,502	A/9 C/12 D/2 E/1 H/1 B/1 C/10 D/2 E/1 A/9 C/12 D/1 H/1	Ex:5

### Méthodes

- A: Spectrométrie d'absorption atomique avec flamme air-acétylène (FAAS)
- B: Spectrométrie d'absorption atomique avec flamme nitreuse oxyde-acétylène (FAAS)
- C: Spectrométrie d'émission atomique avec torche à plasma (ICP-AES)
- D: Spectrométrie de masse avec torche à plasma (ICP-MS)
- E: Spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite (ETAAS)
- F: Norme danoise DS 219, Norme finlandaise SFS 3028, Norme norvégienne 4741
- G: Norme danoise DS 220, Norme finlandaise SFS 3033, Norme norvégienne 4742
- H: Autres

### 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:

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

### REFERENCES

- /1/ ISO Guide 35, 1989. Certification of reference materials - General and statistical principles.
- /2/ FD ISO Guide 31:2015. Matériaux de référence - Contenu des certificats, des étiquettes et de la documentation d'accompagnement.
- /3/ BCR project RM 297 (CRM 398 and CRM 399). Reference materials for the analysis of fresh water (Al, Ca, Cl, Fe, Mg, Mn, P, K, Na and S).
- /4/ NF ISO 5725-2, 1994, Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure
- /5/ Proficiency Test 1994:3, Nordic Proficiency Test Scheme on Chemical Drinking Water Analyses, Metals, VKI
- /6/ Proficiency Test 1997:4, Metals in Waste Water and Leachate, VKI (en danois)
- /7/ Ringtest 9818, NIVA, Rapport LNR 4015-99, Ringtest – Industrial Wastewater.

Date de publication : Octobre 2018

### DIRECTEUR

Dr. Jesper Gamst, PhD  
Eurofins Miljø A/S  
DK-8464 Galten

### RESPONSABLE SCIENTIFIQUE

Stine Ottsen MSc  
Eurofins Miljø A/S  
DK-8464 Galten

### DIRECTEUR QUALITÉ

Jette Groth  
Eurofins Miljø A/S  
DK-6600 Vejen

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

# ANNEXE DU CERTIFICAT QC METAL HL1

## Resultats des laboratoires

Aluminium					
$m_i$	$s_i$	$n_i$	$s_{Li}$	$n_{Li}$	Méthode
2,36	0,01	3	0,09	3	C
2,11	0,04	3			B
2,13	0,02	3	0,05	3	C
1,89	0,07	3	0,01	3	B
2,03	0,01	3	0,01	3	C
2,15	0,04	3	0,03	3	C
2,19	0,01	3	0,02	3	C
1,98	0,04	3	0,07	3	C
2,12	0,01	3	0,11	3	C
2,06	0,01	3	0,01	3	B
2,29	0,02	3	0,07	3	C
1,84	0,01	3	0,02	3	C
2,00	0,05	3	0,07	3	C
2,03	0,00	3	0,04	3	C
2,16	0,03	3	0,19	3	C
1,88	0,01	3	0,07	3	H
1,93	0,01	3	0,05	3	D
2,15	0,00	2			H

Fer					
$m_i$	$s_i$	$n_i$	$s_{Li}$	$n_{Li}$	Méthode
3,01	0,02	3	0,03	3	A
3,04	0,02	3	0,06	3	C
2,97	0,05	3	0,01	3	A
3,06	0,03	3	0,07	3	A
3,14	0,02	3	0,26	3	A
2,98	0,01	3	0,01	3	H
2,99	0,02	3	0,02	3	C
3,07	0,09	3	0,06	3	A
2,94	0,02	3	0,04	3	C
3,09	0,03	3	0,09	3	A
2,99	0,01	3	0,01	3	C
2,92	0,07	3	0,21	3	C
3,02	0,01	3	0,02	3	C
3,02	0,01	3	0,00	3	A
2,99	0,03	3	0,05	3	F
3,10	0,03	3	0,03	3	C
3,11	0,01	3	0,01	3	C
2,97	0,06	3	0,02	3	C
3,04	0,01	3	0,05	3	C
3,07	0,06	3	0,02	2	A
3,09	0,05	3	0,07	3	A
2,95	0,00	2			H

- $m_i$  : moyenne du laboratoire i  
 $s_i$  : écart type du laboratoire i au cours d'une série d'analyses  
 $n_i$  : nombre de résultats pour la détermination de  $s_i$   
 $s_{Li}$  : écart type du laboratoire i entre les séries d'analyses  
 $n_{Li}$  : nombre de résultats pour la détermination de  $s_{Li}$   
 Méthodes : Voir explication à la page 3

# ANNEXE DU CERTIFICAT QC METAL HL1

## Resultats des laboratoires

Manganèse					
$m_i$	$s_i$	$n_i$	$s_{Li}$	$n_{Li}$	Méthode
1,99	0,01	3	0,14	3	A
1,86	0,02	3	0,06	3	C
1,99	0,01	3	0,02	3	A
2,01	0,01	3	0,01	3	C
2,00	0,02	3	0,04	3	A
2,00	0,02	3	0,09	3	A
1,98	0,01	3	0,02	2	A
2,00	0,01	3	0,01	3	C
1,85	0,03	3	0,03	3	D
1,92	0,01	3	0,02	3	C
1,96	0,01	3	0,02	3	A
1,99	0,01	3	0,01	3	C
1,93	0,05	3	0,13	3	C
1,99	0,02	3	0,03	3	D
2,03	0,00	3	0,03	3	C
2,00	0,01	3	0,00	3	A
2,02	0,02	3	0,01	3	C
2,09	0,01	3	0,00	3	C
1,97	0,01	3			A
1,98	0,02	3	0,02	3	C
2,00	0,00	3	0,02	3	C
1,95	0,02	3	0,05	2	A
2,02	0,00	2			H

Molybdène					
$m_i$	$s_i$	$n_i$	$s_{Li}$	$n_{Li}$	Méthode
10,50	0,06	3	0,07	3	C
9,83	0,07	3	0,22	3	C
9,26	0,21	3	0,31	3	D
9,94	0,04	3	0,04	3	C
9,92	0,29	3	0,50	3	C
10,44	0,15	3	0,27	3	D
10,15	0,03	3	0,32	3	C
9,49	0,05	3	0,05	3	B
10,47	0,03	3	0,02	3	C
9,87	0,27	3	0,22	3	C
9,99	0,04	3	0,11	3	C
9,60	0,08	3	0,26	3	D
10,08	0,00	2			H

$m_i$  : moyenne du laboratoire i  
 $s_i$  : écart type du laboratoire i au cours d'une série d'analyses  
 $n_i$  : nombre de résultats pour la détermination de  $s_i$   
 $s_{Li}$  : écart type du laboratoire i entre les séries d'analyses  
 $n_{Li}$  : nombre de résultats pour la détermination de  $s_{Li}$   
 Méthodes : Voir explication à la page 3

# ANNEXE DU CERTIFICAT QC METAL HL1

## Resultats des laboratoires

Plomb					
$m_i$	$s_i$	$n_i$	$s_{Li}$	$n_{Li}$	Méthode
9,72	0,09	3	0,04	3	A
9,97	0,08	3	0,74	3	C
10,03	0,08	3	0,02	3	A
9,93	0,06	3	0,05	3	C
10,44	0,06	3	0,34	3	E
10,09	0,15	3	0,53	3	A
9,89	0,05	3	0,12	2	A
9,74	0,06	3	0,04	3	C
9,16	0,04	3	0,43	3	D
10,14	0,04	3	0,01	3	A
9,79	0,03	3	0,04	3	C
9,82	0,26	3	0,63	3	C
10,74	0,06	3	0,15	3	A
10,51	0,04	3	0,23	3	C
10,10	0,05	3	0,20	3	C
10,11	0,08	3	0,05	3	A
10,00	0,07	3	0,10	3	C
10,57	0,01	3	0,02	3	C
9,92	0,17	3			A
10,23	0,07	3	0,32	3	C
10,10	0,05	3	0,06	3	C
10,04	0,27	3			C
9,69	0,06	3	0,50	2	A
9,46	0,17	3	0,02	3	D
10,30	0,00	2			H

Etain					
$m_i$	$s_i$	$n_i$	$s_{Li}$	$n_{Li}$	Méthode
11,06	0,06	3	0,40	3	C
10,61	0,12	3			C
9,63	0,05	3	1,24	3	C
10,35	0,07	3	0,11	3	C
10,57	0,31	3	0,81	3	C
10,42	0,45	3	0,23	3	E
10,88	0,15	3	0,80	3	D
10,33	0,04	3	0,27	3	C
10,41	0,07	3	0,08	3	B
10,45	0,04	3	0,03	3	C
10,22	0,21	3	0,35	3	C
10,34	0,08	3	0,09	3	C
9,53	0,08	3	0,25	3	C
9,81	0,08	3	0,15	3	D

$m_i$  : moyenne du laboratoire i  
 $s_i$  : écart type du laboratoire i au cours d'une série d'analyses  
 $n_i$  : nombre de résultats pour la détermination de  $s_i$   
 $s_{Li}$  : écart type du laboratoire i entre les séries d'analyses  
 $n_{Li}$  : nombre de résultats pour la détermination de  $s_{Li}$   
 Méthodes : Voir explication à la page 3

# ANNEXE DU CERTIFICAT QC METAL HL1

## Resultats des laboratoires

Zinc					
$m_i$	$s_i$	$n_i$	$s_{Li}$	$n_{Li}$	Méthode
0,50	0,01	3	0,00	3	A
0,51	0,00	3	0,04	3	C
0,48	0,00	3	0,01	3	A
0,50	0,00	3	0,01	3	C
0,50	0,01	3	0,00	3	A
0,54	0,01	3	0,01	3	A
0,47	0,00	3	0,01	3	C
0,50	0,00	3	0,01	3	C
0,50	0,01	3	0,01	3	A
0,47	0,00	3	0,00	3	C
0,45	0,01	3	0,03	3	C
0,50	0,00	3	0,01	3	A
0,49	0,00	3	0,01	3	C
0,49	0,00	3	0,00	3	A
0,48	0,01	3	0,00	3	C
0,51	0,00	3	0,00	3	C
0,49	0,00	3			A
0,49	0,00	3	0,01	3	C
0,48	0,00	3	0,00	3	C
0,43	0,01	3	0,01	3	C
0,50	0,00	3	0,00	2	A
0,51	0,05	3	0,01	3	D
0,50	0,00	2			H

- $m_i$  : moyenne du laboratoire i
- $s_i$  : écart type du laboratoire i au cours d'une série d'analyses
- $n_i$  : nombre de résultats pour la détermination de  $s_i$
- $s_{Li}$  : écart type du laboratoire i entre les séries d'analyses
- $n_{Li}$  : nombre de résultats pour la détermination de  $s_{Li}$
- Méthodes : Voir explication à la page 3



## ANNEXE DU CERTIFICAT QC METAL HL1

### Laboratoires certificateurs

#### *Danmark*

AnalyCen A/S, Fredericia  
Dansk Chemex, Kalundborg  
Fælleskommunal Levnedsmiddelkontrol, Glostrup  
Hygiejnelaboratoriet A/S, Tønder  
Institut for Geologi & Geoteknik DTU, Lyngby  
Miljø- og LevnedsmiddelCentret, Holbæk  
Miljøcentret I/S, Næstved  
Miljølaboratoriet Østjylland A/S, Vejle  
MLK Fyn I/S, Odense SØ  
MLK Vestjylland I/S, Holstebro  
MLK Østjylland I/S, Silkeborg  
R. Dons, Nærum  
SH Energi, Åbenrå  
Steins Laboratoruim, Brørup

#### *Norge*

AnalyCen A/S, Moss  
Hydro Aluminium Karmøy, Håvik  
Hydro Magnesium Norway Laboratorium, Porsgrunn  
Jordforsk. Lab, Ås  
KM Lab A/S, Grimstad  
Molab A/S, Mo i Rana  
Norcem A/S, Brevik  
Næringsmiddeltilsynet for Sogn, Sogndal  
Næringsmiddeltilsynet i Tønsberg  
Oslo Kommune, Oslo  
RF Miljølab, Stavanger  
Vest-Lab Services A/S, Tananger

#### *Finland*

Kokemäenjoen vesisstön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere  
Lahden Tutkimuslaboratorio, Lahti  
Metsäntutkimuslaitos (METLA), Vantaa  
Tampereen Vesilaitos Viemärlaitoksen laboratorio, Tampere