

CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

QC METAL HL2

ELEMENTS TRACES

SÉRIE: VKI-15-3-1203

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 de l'analyse des éléments traces (Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni et Sr) dans l'eau.

Quantité

Le QC METAL HL2 est constitué d'ampoules contenant un minimum de 15 mL de solution concentrée. 250 mL d'échantillon de référence est obtenu par dilution de 10 mL de solution concentrée QC METAL HL2. Le concentré est conservé en milieu acide nitrique suprapur 5%(v/v).

Utilisation

L'échantillon de référence est prévu pour le contrôle de la qualité de la mesure, c'est à dire le contrôle de la justesse et de la fidélité des analyses. Il est usuellement prévu pour le contrôle de la qualité de la mesure la détermination des éléments traces dans les eaux. 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. 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 l'utilisation

Stabiliser les ampoules à la température ambiante (à approximativement 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.

Prélever la solution concentrée à l'aide d'une pipette, diluer avec de l'eau (ultrapure) exempte de métaux et conserver avec de l'acide nitrique. Par exemple à 10,00 mL de concentré ajouter 750 µL d'acide nitrique et diluer jusqu'à 250 mL avec de l'eau. Les concentrations certifiées sont données à page 3.

Si le matériau de référence QC METAL HL2 est utilisé à d'autres fins, le rapport de dilution entre la solution concentré et l'eau peut être différent.

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, suprapur, distillés sur quartz.

Analyses

Pour le contrôle de la qualité de l'analyse, 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.

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.

Documentation du contenu

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 de tous les paramètres dans le matériau de référence QC METAL HL2 a été vérifiée par la mesure des concentrations de Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni et Sr dans des ampoules 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%). Aucune indication de non-homogénéité n'a été observée.

Stabilité:

La stabilité du matériau de référence est testée régulièrement par des contrôles de routine normale d'Eurofins A/S. A la date de production de ce certificat aucun signe d'instabilité n'a été observé.

Documentation externe

La documentation externe est basée sur les résultats de laboratoires danois, finlandais, norvégiens et suédois. Il fut demandé aux laboratoires d'analyser quatre ampoules différentes : deux ampoules dans une même série analytique, avec une ampoule analysée en double et l'autre analysée en simple ; deux ampoules analysées en simple dans deux séries d'analyse différentes. Un échantillon de contrôle, à analyser dans la même série que les échantillons de référence, fut envoyé aux laboratoires. 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:

m : 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.

Le premier critère de sélection des laboratoires danois, norvégiens et suédois fut leur expérience dans la pratique de l'analyse, (par exemple analyse en routine d'une quarantaine d'échantillons par an.

Les laboratoires sélectionnés pour la certification ont prouvé leur qualité analytique au cours des tests de compétence récents dans lesquels leurs résultats se sont écartés de la valeur moyenne de moins de 2 x écart type

Les laboratoires finlandais de cette certification ont été sélectionnés par Le laboratoire de Référence de Finlande.

Les critères de sélection des résultats des laboratoires lors de cette certification furent :

- les résultats du laboratoire lors du contrôle se sont écartés de la valeur nominale de moins de 15% ;
- les résultats du laboratoire sont considérés comme acceptable suite au tests de Cochran, et au test de Grubbs, et ils ne sont pas non plus considérés comme des tests irréguliers selon une évaluation scientifique.

La décision finale d'exclusion des résultats aberrants a été basée sur des demandes supplémentaires aux laboratoires concernant ces résultats. Un résumé des calculs statistiques, des méthodes des laboratoires et du nombre de laboratoires participant est donné dans le tableau ci-dessous.

Les données provenant de ce contrôle externe et les laboratoires participants sont fournies dans les annexes de ce certificat.

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 G: Grubbs C: Cochran U: Autres
				$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{p}}$ Inférieure	Supérieure		
		\bar{Y}	s_L			(p)	
Argent	mg/L Ag	2,04	0,045	2,01	2,07	1/150, 1/162, 2/520, 2/550, 1/552, 3/562, 1/950	1U
Barium	mg/L Ba	2,04	0,033	2,01	2,07	2/550, 1/552, 3/562, 1/950	1C, 2U
Cadmium	mg/L Cd	1,02	0,025	1,00	1,04	1/550, 1/162, 1/520, 3/550, 1/552, 3/562, 1/950	1U
Cobalt	mg/L Co	0,512	0,011	0,503	0,521	1/150, 1/520, 2/550, 1/552, 3/562, 1/950	2C, 1U
Chrome	mg/L Cr	4,05	0,109	3,98	4,13	1/150, 1/520, 3/550, 1/552, 3/562, 1/950	1C, 1U
Cuivre	mg/L Cu	4,28	0,051	4,24	4,32	1/150, 3/550, 1/552, 3/562, 1/950	1C, 2G, 1U
Nickel	mg/L Ni	2,04	0,044	2,01	2,07	1/150, 1/520, 3/550, 1/552, 3/562, 1/950	1C, 1U
Strontium	mg/L Sr	5,08	0,21	4,87	5,30	1/150, 2/550, 1/552, 1/562, 1/950	2C, 1U

Méthodes

Méthodes de digestion, première chiffre du numéro de méthode

Méthode	Principe
1	Digestion avec HNO ₃ dans un autoclave (par exemple DS 259, DS 2210)
5	Aucune digestion
9	D'autres méthodes de digestion

Méthodes analytiques, seconde et troisième chiffre du numéro de méthodes

Méthode	Principe
20	Spectrométrie d'absorption atomique avec flamme air-acétylène
50	ICP-AES, courbe de calibration
52	ICP-AES, standard interne, courbe de calibration
62	ICP-MS, standard interne, courbe de calibration

ICP-AES: inductively coupled plasma - spectrométrie d'émission atomique à plasma induit

ICP-MS: inductively coupled plasma – spectrométrie de masse à plasma induit

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:

$$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{2}}$$

Paramètre	Seule détermination mg/L	Double détermination mg/L
Argent (Ag)	1,94 - 2,14	1,97 - 2,11
Barium (Ba)	1,95 - 2,12	1,98 - 2,09
Cadmium (Cd)	0,96 - 1,07	0,98 - 1,06
Cobalt (Co)	0,486 - 0,538	0,494 - 0,531
Chrome (Cr)	3,81 - 4,30	3,88 - 4,23
Cuivre (Cu)	4,16 - 4,40	4,20 - 4,36
Nickel (Ni)	1,94 - 2,14	1,97 - 2,11
Strontium (Sr)	4,55 - 5,62	4,71 - 5,46

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 : 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

RESPONSABLE 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) ;
Février 2005 (date d'origine du certificat)

ANNEXE DU CERTIFICAT QC METAL HL2

Résultats des laboratoires

Ag						Ba					
m_i mg/l	s_{ri} mg/l	n_{ri}	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Méthode	m_i mg/l	s_{ri} mg/l	n_{ri}	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Méthode
2,09	0,017	3	0,025	3	562	2,08	0,020	3	0,072	3	562
1,99	0,015	3			520	2,07	0,020	3	0,009	3	550
2,06	0,031	3	0,023	3	162	2,03	0,020	3	0,010	3	562
2,12	0,021	3	0,029	3	550	2,02	0,010	3	0,017	3	552
2,02	0,005	3	0,008	3	562	2,02	0,006	3	0,030	3	562
2,01	0,011	3	0,001	3	552	1,98	0,012	3	0,028	3	550
2,00	0,006	3	0,046	3	562	2,05	0,011	3	0,016	3	950
1,97	0,012	3	0,005	3	520						
2,07	0,030	3	0,062	3	550						
2,03	0,013	3	0,021	3	950						
2,06	0,006	3	0,027	3	150						

Cd						Co					
m_i mg/l	s_{ri} mg/l	n_{ri}	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Méthode	m_i mg/l	s_{ri} mg/l	n_{ri}	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Méthode
0,98	0,006	3	0,017	3	562	0,524	0,000	3	0,010	3	562
1,01	0,012	3	0,004	3	550	0,520	0,003	3	0,004	3	550
1,02	0,006	3	0,013	3	162	0,501	0,004	3	0,002	3	562
1,08	0,010	3	0,015	3	550	0,501	0,001	3	0,003	3	552
1,01	0,006	3	0,005	3	562	0,505	0,005	3	0,007	3	562
1,01	0,008	3	0,003	3	552	0,533	0,007	3	0,024	3	520
1,01	0,006	3	0,011	3	562	0,514	0,003	3	0,009	3	550
1,01	0,006	3	0,023	3	520	0,508	0,003	3	0,006	3	950
1,02	0,000	3	0,012	3	550	0,503	0,007	3	0,012	3	150
1,01	0,006	3	0,015	3	950						
1,04	0,000	3	0,017	3	150						

Valeurs de contrôle externe

- m_i : moyenne du laboratoire i
 s_i : écart type du laboratoire i, au sein des séries d'analyse
 n_i : nombre de résultats du laboratoire i, pour la détermination de s_i
 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 et 4

ANNEXE DU CERTIFICAT QC METAL HL2

Résultats des laboratoires

Cr						Cu					
m_i mg/l	s_{ri} mg/l	n_{ri}	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Méthode	m_i mg/l	s_{ri} mg/l	n_{ri}	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Méthode
3,87	0,030	3	0,079	3	562	4,28	0,026	3	0,142	3	562
4,14	0,039	3	0,031	3	550	4,24	0,034	3	0,020	3	550
4,21	0,015	3	0,074	3	550	4,26	0,029	3	0,040	3	550
4,01	0,019	3	0,021	3	562	4,20	0,049	3	0,027	3	562
4,01	0,020	3	0,028	3	552	4,28	0,056	3	0,034	3	552
4,13	0,036	3	0,092	3	562	4,27	0,045	3	0,088	3	562
3,92	0,015	3	0,096	3	520	4,31	0,023	3	0,143	3	550
4,02	0,038	3	0,065	3	550	4,38	0,017	3	0,019	3	950
4,07	0,014	3	0,039	3	950	4,30	0,021	3	0,070	3	150
4,15	0,012	3	0,022	3	150						

Ni						Sr					
m_i mg/l	s_{ri} mg/l	n_{ri}	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Méthode	m_i mg/l	s_{ri} mg/l	n_{ri}	s_{Li} mg/l	n_{Li}	Méthode
2,00	0,015	3	0,038	3	562	5,08	0,060	3			550
2,09	0,045	3	0,025	3	550	4,92	0,026	3	0,016	3	562
2,10	0,006	3	0,048	3	550	4,96	0,012	3	0,023	3	552
1,99	0,010	3	0,007	3	562	5,49	0,030	3	0,050	3	550
2,03	0,020	3	0,025	3	552	5,02	0,007	3	0,023	3	950
2,05	0,021	3	0,037	3	562	5,04	0,070	3	0,012	3	150
1,98	0,020	3	0,057	3	520						
2,04	0,010	3	0,075	3	550						
2,07	0,009	3	0,029	3	950						
2,08	0,010	3	0,010	3	150						

Valeurs de contrôle externe

- m_i : moyenne du laboratoire i
 s_i : écart type du laboratoire i, au sein des séries d'analyse
 n_i : nombre de résultats du laboratoire i, pour la détermination de si
 s_{Li} : écart type du laboratoire i, entre les séries d'analyse
 n_{Li} : nombre de résultats du laboratoire i, pour la détermination de sLi

Méthodes: voir description page 3 et 4

ANNEXE DU CERTIFICAT QC METAL HL2

Laboratoires certificateurs

Danemark

AnalyCen A/S	Fredericia
Elsam Kraft A/S, Enstedværket	Åbenrå
Højvang Miljølaboratorium	Dianalund
Miljølaboratoriet Storkøbenhavn I/S	Glostrup

Finlande

Consulting Engineers Paavo Ristola Ltd.	Hollola
Finnish Environment Institute	Helsinki
University of Jyväskylä, Institute for Environmental Research	Jyväskylä

Norvège

AnalyCen	Moss
NIVA	Oslo

Suède

Stockholm Vatten AB, Vattenvård	Stockholm
Tekniska Verken i Linköping AB, Avloppsreningsverket, Laboratoriet VPP	Linköping