

CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

QC METAL LL1

ELEMENTS TRACES/MÉTAUX

SÉRIE: VKI-12-5-0908

INSTRUCTIONS D'UTILISATION DU MATÉRIAU DE REFERENCE

Description

Ce matériau de référence est constitué d'une ampoule de solution concentrée permettant la préparation par dilution dans l'eau, d'échantillons de référence pour le contrôle de qualité. Le matériau est certifié au niveau des paramètres d'analyse suivants: Al, As, Cr, Cu, Mo, Ni, Sn, V et Zn.

Quantité

Le QC METAL LL1 est constitué d'une ampoule contenant environ 15 ml de solution concentrée conservée en milieu acide nitrique, 5% et acide chlorhydrique, 5%. Un Litre d'échantillon de référence est obtenu par dilution de 10 mL de solution concentrée QC METAL LL1.

Utilisation

Le matériau de référence est prévu pour le contrôle de la qualité de la mesure, 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 traces/métaux dans l'eau. L'échantillon de référence peut aussi être utilisé pour le contrôle de la qualité de l'analyse d'autres types d'échantillons et pour la qualification et la validation 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 de l'ampoule 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 au 100^{ème} avec de l'eau exempte en éléments trace/métaux après ajout d'acide de même pureté pour la conservation de la solution. Par exemple, ajouter 3 ml d'acide nitrique concentré à 10,0 ml de solution concentrée et diluer jusqu'à 1000 ml avec de l'eau. Pour l'analyse de Sn, par exemple ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré à 10,0 ml de solution concentrée et diluer jusqu'à 1000 ml avec de l'eau. Les concentrations certifiées sont données à la page 3.

Attention : la solution concentrée doit être prélevée à la pipette et non pas versée directement de l'ampoule. De plus il est important que le degré de pureté de l'eau et de l'acide soit contrôlé avant l'usage. Utiliser par exemple des produits de qualité analytique, suprapur ou distillés sur quartz pour éviter toute contamination extérieure.

Si le QC METAL LL1 est utilisé à d'autres fins que le contrôle de la qualité des analyses de l'eau, le rapport de dilution à l'eau distillée peut être différent. Merci de noter que les valeurs de référence et les intervalles de confiance indiqués ne sont valables que pour la dilution recommandée au 1/100^{ème}.

Analyses

Pour le contrôle de la qualité, il est recommandé d'analyser l'échantillon de référence 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, à température ambiante ou au réfrigérateur. Ce certificat est valable jusqu'au **1er 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 Environment DK A/S, visant à garantir la qualité recherchée du produit.

Information sur les concentrations

Contrôle interne

La qualité analytique d'Eurofins Environment DK A/S a été documentée et estimée satisfaisante par des participations régulières à des circuits de tests inter-laboratoires.

Homogénéité:

L'homogénéité des ampoules a été vérifiée par la mesure des concentrations en des neuf éléments traces/métaux (Al, As, Cr, Cu, Mo, Ni, Sn, V et Zn) dans des ampoules de QC METAL LL1, prélevés au hasard. Des tests d'homogénéité ont été effectués en comparant l'écart type entre différentes unités du matériau de référence à l'écart type au sein d'un lot obtenu par analyses en double du matériau de référence de la même ampoule (test F, 95%). De plus l'homogénéité a été testée selon le ISO Guide 35 avec la contrôle externe. Aucune indication d'hétérogénéité n'a été observée.

Stabilité:

La stabilité du matériau de référence est testée régulièrement par l'analyse du Cu et du Zn sur des ampoules stockées à 20°C et 37°C. A la date de production de ce certificat aucun signe d'instabilité n'a été observé.

Documentation externe

Le contrôle externe est basé sur les résultats de laboratoires nordiques et allemands. Il a été demandé aux laboratoires d'analyser quatre ampoules différentes: analyse de deux ampoules en double dans la même série analytique; et analyse de deux ampoules en simple dans deux séries d'analyse différentes. De plus, il a été demandé aux laboratoires d'analyser un échantillon de contrôle qui a été envoyé avec le matériau de référence. 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 valeurs de référence certifiées sont déterminées à partir des résultats de laboratoires sélectionnés. Le premier critère de sélection des laboratoires est que le laboratoire réalise les analyses en routine.

Les critères de sélection des laboratoires allemands, danois, norvégiens et suédois 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 laboratoires finlandais de cette certification ont été sélectionnés par Le laboratoire de Référence de Finlande.

Les critères de sélection des résultats des laboratoires au cours de cette certification furent les suivants :

- le résultat du laboratoire pour l'échantillon de contrôle lors de la certification est compris dans les tolérances de la valeur de référence (+ou-15%) ;
- les résultats du laboratoire sont considérés comme acceptable suite au test de Cochran et au test de Grubbs.

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 des laboratoires et du nombre de laboratoires est donné dans le tableau ci-dessous.

Valeurs certifiées

PARAMÈTRE	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
				$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{S_L}{\sqrt{p}}$ Inférieure	Supérieure		
		\bar{Y}	S_L			(p)	G : Grubbs C : Cochran
Aluminium	µg/L Al	204	10.4	197	212	3/D et 7/E	1C
Arsenic	µg/L As	29.1	0.85	28.5	29.6	1/A et 12/E	1C
Chrome	µg/L Cr	19.5	0.45	19.2	19.9	3/D et 8/E	2C, 1G
Cuivre	µg/L Cu	19.6	0.71	19.1	20.0	11/E	1C
Molybdène	µg/L Mo	19.3	0.95	18.6	19.9	1/D et 10/E	2C
Nickel	µg/L Ni	19.8	0.83	19.2	20.4	1/D et 10/E	4C
Etain	µg/L Sn	19.5	0.69	18.9	20.0	1/D et 8/E	
Vanadium	µg/L V	19.7	0.61	19.3	20.1	11/E	1C
Zinc	µg/L Zn	49.9	1.72	48.8	51.0	1/D et 11/E	2C

Méthodes

- A: ETAAS, HGA - Spectrométrie d'absorption atomique avec la technique four graphite, par exemple ISO 15586
- D: ICP-AES - Spectrométrie d'émission atomique avec torche à plasma à couplage inductif, par exemple ISO 11885
- E: ICP-MS - Spectrométrie de masse avec torche à plasma à couplage inductif, par exemple ISO 17294

Utilisation des valeurs certifiées

Les laboratoires pour lesquels la qualité analytique est comparable à celle des laboratoires qui ont contribué à la l'établissement 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 : 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 Vejle

Historique des révisions de ce certificat : Octobre 2018 (date d'expiration prolongée) ; Janvier 2014 (date d'expiration ajoutée) ; Août 2009 (date d'origine du certificat)

ANNEXE DU CERTIFICAT QC METAL LL1

Résultats des laboratoires

Aluminium					
Y _i µg/L	s _{ri} µg/L	n _{ri}	s _{Li} µg/L	n _{Li}	Méthod e
215	2,08	4	3,33	3	D
195	2,83	4	4,73	3	E
197	1,50	4	3,17	3	E
222	2,05	4	1,11	3	D
199	2,65	4	2,02	3	E
205	3,74	4	8,96	3	E
190	4,69	4	5,69	3	E
199	1,91	4	2,75	3	E
217	4,57	4	11,44	3	D
205	2,67	4	4,50	3	E

Arsenic					
Y _i µg/L	s _{ri} µg/L	n _{ri}	s _{Li} µg/L	n _{Li}	Méthod e
28,6	0,10	4	0,44	3	E
28,4	0,66	4	0,73	3	E
28,4	0,17	4	0,22	3	E
30,3	0,29	4	0,62	3	E
29,9	0,06	4	0,09	3	E
29,7	0,20	4	0,45	3	E
28,2	0,24	4	0,14	3	E
29,1	0,26	4	0,38	3	E
28,4	0,65	4	0,67	3	E
28,6	0,31	4	0,39	3	E
28,1	0,34	4			A
30,5	0,48	4	0,16	3	E
29,6	0,25	4	0,60	3	E

Chrome					
Y _i µg/L	s _{ri} µg/L	n _{ri}	s _{Li} µg/L	n _{Li}	Méthod e
19,7	0,58	4	0,29	3	D
20,4	0,20	4	0,21	3	E
19,8	0,13	4	0,34	3	E
19,0	0,38	4	0,40	3	E
19,8	0,35	4	0,26	3	E
19,6	0,98	2	0,07	3	D
19,4	0,35	4	0,21	3	E
19,0	0,42	4	0,46	3	E
18,9	0,24	4	0,54	3	E
20,0	1,00	4	0,87	3	D
19,5	0,41	4	0,15	3	E

Cuivre					
Y _i µg/L	s _{ri} µg/L	n _{ri}	s _{Li} µg/L	n _{Li}	Méthod e
21,1	0,71	4	0,74	3	E
20,0	0,59	4	0,70	3	E
20,2	0,25	4	0,42	3	E
19,0	0,15	4	0,48	3	E
19,6	0,26	4	0,25	3	E
19,6	0,14	4	0,10	3	E
19,5	0,34	4	0,41	3	E
18,5	0,56	4	0,28	3	E
18,7	0,22	4	0,16	3	E
19,5	0,42	4	0,21	3	E
19,7	0,49	4	0,26	3	E

Molybdène					
Y _i µg/L	s _{ri} µg/L	n _{ri}	s _{Li} µg/L	n _{Li}	Méthod e
18,9	0,38	4	0,44	3	E
19,9	0,38	4	0,30	3	E
18,7	0,42	4	0,54	3	E
19,6	0,13	4	0,17	3	E
18,2	0,28	4	0,65	3	E
21,4	0,68	4	0,60	3	D
19,3	0,30	4	0,21	3	E
18,7	0,33	4	0,16	3	E
18,2	0,37	4	0,22	3	E
19,1	0,14	4	0,10	3	E
20,1	0,37	4	0,12	3	E

Nickel					
Y _i µg/L	s _{ri} µg/L	n _{ri}	s _{Li} µg/L	n _{Li}	Méthod e
20,7	0,50	4	0,52	3	D
20,1	0,34	4	0,08	3	E
20,8	0,42	4	0,40	3	E
19,8	0,26	4	0,21	3	E
19,4	0,15	4	0,16	3	E
21,2	0,30	4	0,16	3	E
19,4	0,29	4	0,01	3	E
18,9	0,31	4	0,20	3	E
18,5	0,19	4	0,43	3	E
19,8	0,40	4	0,32	3	E
19,4	0,19	4	0,22	3	E

Etain					
Y _i µg/L	s _{ri} µg/L	n _{ri}	s _{Li} µg/L	n _{Li}	Méthod e
19,7	0,13	4	0,44	3	E
19,3	0,21	4	0,28	3	E
20,1	0,19	4	0,16	3	E
20,7	0,64	4	0,66	3	D
18,4	0,13	4	0,12	3	E
19,0	0,50	4	0,26	3	E
19,0	0,27	4	0,53	3	E
19,3	0,21	4	0,17	3	E
19,8	0,24	4	0,63	3	E

Vanadium					
Y _i µg/L	s _{ri} µg/L	n _{ri}	s _{Li} µg/L	n _{Li}	Méthod e
20,9	0,22	4	0,51	3	E
19,4	0,48	4	0,29	3	E
20,5	0,50	4	0,51	3	E
19,2	0,38	4	0,44	3	E
19,8	0,17	4	0,10	3	E
19,3	0,33	4	0,11	3	E
20,2	0,31	4	0,68	3	E
19,1	0,26	4	0,26	3	E
19,2	0,33	4	0,36	3	E
19,4	0,39	4	0,17	3	E
19,6	0,22	4	0,35	3	E

Zinc					
Y_i µg/L	s_{ri} µg/L	n_{ri}	s_{Li} µg/L	n_{Li}	Méthod e
51,7	1,83	4	1,15	3	D
52,0	0,54	4	2,23	3	E
50,2	0,49	4	0,84	3	E
50,5	0,81	4	1,06	3	E
49,1	0,42	4	0,22	3	E
52,7	0,71	4	0,59	3	E
49,9	0,37	4	1,15	3	E
49,1	1,35	4	0,91	3	E
47,5	0,76	4	0,66	3	E
46,8	0,14	4	1,67	3	E
49,9	0,74	4	0,77	3	E
49,8	0,38	4	1,37	3	E

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 METAL LL1

Laboratoires certificateurs

Allemagne

Agrolab, Saarstedt

Danemark

Eurofins Miljø A/S, Vejle

FORCE Technology, Brøndby

MILANA A/S, Helsingør

Miljøcenter Vestjylland, Holstebro

Miljølaboratoriet I/S, Glostrup

Finlande

Finnish Environment Institute, Helsinki

Ramboll Analytics, Lahti

Norvège

Eurofins Norsk Miljøanalyse, Moss

Hardanger Miljøcenter AS, Odde

NIVA, Oslo

Suède

Alcontrol AB, Linköping

ALS Scandinavia AB, Luleå

Eurofins Environment Sweden AB, Lidköping