

## CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

### QC METAL LL2

#### ELEMENTS TRACES

**SÉRIE:** VKI-13-3-0304

### 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, Fe, Mn, Pb, Sb, Se et Sr) dans l'eau.

#### Quantité

Le QC METAL LL2 est constitué d'ampoules contenant un minimum de 15 mL de solution concentrée. Un litre d'échantillon de référence est obtenu par dilution de 10 mL de solution concentrée QC METAL LL2. 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 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 3,00 mL d'acide nitrique et diluer jusqu'à 1000 mL avec de l'eau. Les concentrations certifiées sont données à page 3.

Si le matériau de référence QC METAL LL2 est utilisé à d'autres fins, le rapport de dilution entre la solution concentrée 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 **1er avril 2021**, pourvu que le matériau de référence soit conservé dans les conditions recommandées.

## PRODUCTION DU MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE 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

#### 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 LL2 a été vérifiée par la mesure des concentrations de Ag, Ba, Cd, Co, Fe, Mn, Pb, Se 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.

#### Contrôle 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:

$\bar{Y}$  : 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.

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	µg/L Ag	5,02	0,13	4,91	5,12	1/150, 7/562, 1/911	1C
Barium	µg/L Ba	101,5	2,8	99,1	103,8	1/150, 1/550, 5/562, 1/950	1C, 1U
Cadmium	µg/L Ca	1,99	0,033	1,96	2,02	1/510, 1/550, 3/562, 1/911	6U
Cobalt	µg/L Co	51,6	2,5	49,7	53,5	1/150, 1/510, 1/550, 5/562, 1/950	2C, 1U
Fer	µg/L Fe	200	4,7	195	205	5/562, 1/950	3C, 1U
Manganèse	µg/L Mn	50,0	1,1	49,2	50,7	1/150, 1/520, 1/550, 6/562, 1/950	1C, 1U
Plom	µg/L Pb	19,8	0,96	19,0	20,6	1/150, 1/510, 6/562	3C,1U
Antimoine	µg/L Sb	49,1	1,2	47,8	50,3	1/550, 4/562, 1/950	4U
Sélénium	µg/L Se	99,1	6,8	92,8	105,4	1/550, 5/562, 1/911	1C, 2U
Strontium	µg/L Sr	49,1	0,95	48,3	49,9	1/150, 1/550, 5/562, 1/950	1U

## Méthodes

### Méthodes de digestion, première chiffre du numéro de méthode

Méthode	Principe
1	Digestion avec HNO <sub>3</sub> 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
10	Spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite, courbe de calibration
11	Spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite, calibration par addition standard
20	Spectrométrie d'absorption atomique avec flamme air-acétylène
50	ICP-AES, 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	Double détermination
Argent (Ag)	4,71 – 5,32	4,80 – 5,23
Barium (Ba)	94,7 – 108,2	96,7 – 106,2
Cadmium (Cd)	1,91 – 2,08	1,93 – 2,05
Cobalt (Co)	45,9 – 57,3	47,6 – 55,7
Fer (Fe)	188 – 212	191 – 208
Manganèse (Mn)	47,6 – 52,4	48,3 – 51,7
Plomb (Pb)	17,5 – 22,1	18,2 – 21,4
Antimoine (Sb)	45,9 – 52,2	46,9 – 51,3
Sélénium (Se)	82,4 – 115,7	87,3 – 110,9
Strontium (Sr)	46,9 – 51,4	47,5 – 50,7

## 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) ; Février 2005 (date d'origine du certificat)
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

## ANNEXE DU CERTIFICAT QC METAL LL2

### Résultats des laboratoires

Ag						Ba					
$m_i$ $\mu\text{g/l}$	$s_{ri}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{ri}$	$s_{Li}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{Li}$	Méthode	$m_i$ $\mu\text{g/l}$	$s_{ri}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{ri}$	$s_{Li}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{Li}$	Méthode
5,08	0,12	3	0,29	3	562	104,0	0,00	3	1,53	3	562
5,18	0,12	3	0,08	3	562	102,0	2,52	3	1,58	3	562
5,01	0,10	3	0,05	3	562	100,7	0,51	3	0,99	3	562
5,10	0,00	3	0,00	3	562	100,5	1,12	3	1,05	3	562
5,03	0,02	3	0,05	3	562	97,1	0,52	3	2,75	3	562
4,89	0,04	3	0,07	3	562	99,7	0,57	3	1,38	3	550
5,00	0,03	3	0,27	3	562	101,1	0,40	3	1,97	3	950
4,74	0,03	3	0,27	3	911	106,6	1,53	3	2,52	3	150
5,12	0,10	3	0,30	3	150						

Cd						Co					
$m_i$ $\mu\text{g/l}$	$s_{ri}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{ri}$	$s_{Li}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{Li}$	Méthode	$m_i$ $\mu\text{g/l}$	$s_{ri}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{ri}$	$s_{Li}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{Li}$	Méthode
2,03	0,036	3	0,021	3	562	52,1	0,30	3	0,21	3	562
1,99	0,012	3	0,031	3	562	54,3	0,21	3	0,60	3	562
2,01	0,021	3	0,008	3	562	51,6	0,24	3	0,60	3	562
1,93	0,066	3	0,136	3	510	51,2	0,36	3	0,39	3	562
1,99	0,038	3	0,049	3	550	52,6	0,20	3	1,02	3	562
2,00	0,029	3	0,094	3	911	45,6	0,60	3	1,50	3	510
						52,1	0,21	3	1,23	3	550
						51,7	0,10	3	1,54	3	950
						53,4	0,76	3	1,29	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 LL2

### Résultats des laboratoires

Fe						Mn					
$m_i$ $\mu\text{g/l}$	$s_{ri}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{ri}$	$s_{Li}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{Li}$	Méthode	$m_i$ $\mu\text{g/l}$	$s_{ri}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{ri}$	$s_{Li}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{Li}$	Méthode
202,2	1,5	3	2,6	3	562	49,9	0,32	3	0,93	3	562
198,6	2,0	3	6,4	3	562	49,1	0,95	3	2,04	3	562
200,4	0,7	3	3,0	3	562	52,0	0,36	3	0,15	3	562
193,3	1,3	3	1,7	3	562	49,7	0,26	3	0,46	3	562
207,2	1,2	3	8,7	3	562	49,9	0,38	3	3,40	3	562
197,5	0,6	3	5,4	3	950	50,1	0,29	3	0,86	3	562
						51,2	0,58	3	2,27	3	520
						48,3	0,40	3	0,67	3	550
						49,1	0,10	3	1,34	3	950
						50,5	0,64	3	1,00	3	150

Pb						Sb					
$m_i$ $\mu\text{g/l}$	$s_{ri}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{ri}$	$s_{Li}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{Li}$	Méthode	$m_i$ $\mu\text{g/l}$	$s_{ri}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{ri}$	$s_{Li}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{Li}$	Méthode
19,9	0,12	3	0,88	3	562	48,8	2,84	3	0,89	3	562
20,2	0,17	3	0,15	3	562	49,3	1,37	3	0,98	3	562
20,1	0,15	3	0,25	3	562	47,3	0,23	3	0,85	3	562
19,8	0,08	3	0,19	3	562	48,6	1,21	3	1,25	3	562
18,7	0,29	3	0,21	3	562	49,4	0,93	3	1,77	3	550
19,9	0,15	3	0,32	3	562	51,0	0,35	3	0,85	3	950
18,4	0,10	3	1,31	3	510						
21,5	0,44	3	0,83	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 LL2

### Résultats des laboratoires

Se						Sr					
$m_i$ $\mu\text{g/l}$	$s_{ri}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{ri}$	$s_{Li}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{Li}$	Méthode	$m_i$ $\mu\text{g/l}$	$s_{ri}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{ri}$	$s_{Li}$ $\mu\text{g/l}$	$n_{Li}$	Méthode
87,0	0,66	3	8,37	3	562	49,7	0,32	3	0,88	3	562
100,7	1,87	3	0,89	3	562	49,3	0,95	3	1,36	3	562
98,7	0,78	3	0,62	3	562	50,1	0,27	3	0,41	3	562
98,8	0,25	3	0,57	3	562	48,2	0,17	3	1,61	3	562
110,4	0,58	3	4,35	3	562	48,0	0,20	3	0,15	3	562
99,2	1,65	3	2,82	3	550	50,4	0,25	3	0,25	3	550
99,0	0,53	3	2,08	3	911	49,4	0,15	3	1,49	3	950
						47,9	0,78	3	0,86	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 LL2

### 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
Helsinki City Environmental Laboratory	Helsingin Kaupunki
University of Jyväskylä, Institute for Environmental Research	Jyväskylä

#### *Norvège*

NIVA	Oslo
------	------

#### *Suède*

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