

CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

QC WW4

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

SÉRIE: VKI-8-6-0115

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 (DCO) et carbone organique total (COT (non volatile)).

Quantité

Le QC WW4 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 WW4. 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 volatile) dans les eaux usées. 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.

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 matières organiques, par exemple 2,00 mL de concentré dilués à 200 mL avec de l'eau distillée. Les concentrations approximatives correspondant à cette dilution sont 500 mg/L O₂ pour la DCO et 200 mg/l pour le COT (non volatile). Les concentrations certifiées sont données à page 3.

Analyses

Pour le contrôle de la 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 **1er avril 2025**, 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 Miljø 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 Miljø 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 DCO dans des ampoules de QC WW4, 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%). De plus l'homogénéité a été testée suivant les Lignes Directrices ISO Guide 35 /1/ en relation avec la documentation externe. Aucune indication de d'hétérogénéité n'a été observée.

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 avril/mai 2015. 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 WW4 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 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 critères de sélection des laboratoires ont été les suivants :

- les résultats obtenus par les laboratoires dans les circuits internationaux d'intercomparaisons 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 20% (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/ MÉTHODE	LABORATOIRES EXCLUS
				$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{p}}$ Inférieure	Supérieure		
		\bar{Y}	s_L			(p)	
DCO	mg/L O ₂	507	7,9	504	510	7/G 4/H 1/HB 5/I 1/IA 1/L 4/O 4/X	4
COT (non volatile)	mg/L C	202	4,2	200	203	18/A 9/F	7

Méthodes

DCO:

- G Lange 150 - 1000 mg/L. (Lange LCK 114)
- H Lange 100 - 2000 mg/L. (Lange LCK 514)
- HB Lange 100 - 2000 mg/L, oxidation à 170°C pendant 15 minutes. (Lange LCK 514, HT)
- I Lange 0 - 1000 mg/L (ISO COD). (Lange LCI 400)
- IA Lange 0 - 1000 mg/L (ISO COD), robot de laboratoire. (Lange APC 400)

- L Merck 50 - 500 mg/L. (Merck 1.14690) O Merck 25 - 1500 mg/L. (Merck 1.14541)
- 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)
- F Lange 30 - 300 mg/L. (Lange LCK 386)

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

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

- 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/ ISO guide 31:2000. Matériaux de référence - Contenu des certificats et étiquettes.

Date de publication : Avril 2019

DIRECTEUR

Jesper Gamst
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

RESPONSABLE SCIENTIFIQUE

Rikke L. Mikkelsen, MSc
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

RESPONSABLE QUALITE

Jette Groth
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

Historique des révisions de ce certificat : Avril 2019 (date d'expiration prolongée); Janvier 2016 (date d'origine du certificat)

ANNEXE DU CERTIFICAT QC WW4

Résultats des laboratoires

DCO					
Y _i mg/L O ₂	s _{ri} mg/L O ₂	n _{ri}	s _{Li} mg/L O ₂	n _{Li}	Méthode
509,2	0,5	4	1,0	3	I
498,5	11,2	4	3,0	3	G
507,3	3,7	4	1,2	3	G
499,8	3,4	4	1,0	3	I
512,2	4,1	4	8,2	3	IA
509,8	2,2	4	2,1	3	I
509,8	3,2	4	3,2	3	H
502	4,8	4	3,6	3	I
502,3	2,6	4	3,0	3	G
504,2	3,9	4	2,9	3	G
506,7	1,2	4	3,1	3	G
494,2	4,7	4	0,8	3	L
531,8	2,6	4	8,2	3	H
516	1,9	4	0,7	3	X
495	2,3	4	7,2	3	O
508,2	5,5	4	3,5	3	O
502,7	1,4	4	3,1	3	X
506,5	7,0	4	3,0	3	O
500	3,7	4	0,7	3	HB
516,2	2,8	4	1,6	3	G
511,3	2,6	4	8,3	3	X
497,7	4,7	4	2,3	3	I
508,3	2,5	4	1,7	3	G
504,3	5,4	4	3,0	3	H
516,2	2,1	4	2,9	3	H
512	3,1	4	4,0	3	X
502	9,7	4	3,5	3	O

COT (non volatile)					
Y _i mg/L C	s _{ri} mg/L C	n _{ri}	s _{Li} mg/L C	n _{Li}	Méthode
200,0	0,8	4	0,6	3	F
204,5	1,3	4	0,5	3	A
205,3	1,3	4	1,2	3	F
201,0	0,9	4	0,8	3	A
205,8	3,2	4	1,9	3	F
204,2	3,8	4	1,4	3	F
199,7	6,3	4	3,3	3	A
199,7	1,5	4	3,1	3	A
201,1	1,7	4	1,2	3	A
210,2	5,4	4	3,2	3	A
197,9	1,6	4	0,9	3	A
196,3	1,3	4	1,5	3	A
197,2	4,0	4	2,6	3	F
203,8	0,5	4	7,0	3	A
198,2	1,0	4	1,7	3	F
205,7	0,8	4	1,2	3	A
196,5	2,2	4	2,0	3	F
200,4	1,2	4	2,7	3	A
199,2	1,0	4	1,0	3	A
196,7	1,7	4	0,9	3	F
211,7	1,5	4	0,2	3	A
199	0,8	4	2,0	3	A
206,7	3,9	4	7,0	3	A
197,2	2,1	4	2,9	3	A
204	1,3	4	1,4	3	F
199,8	1,1	4	3,4	3	A
199,1	1,6	4	1,8	3	A

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 WW4

Laboratoires certificateurs

Danemark

ALS Denmark, Humlebæk
AnalyTech Miljølaboratorium, Nørresundby
BIOFOS A/S, København K
Eurofins Miljø A/S, Vejen
FORCE Technology, Holstebro
Kerteminde Forsyning - Spildevand A/S, Kerteminde
Kolding Spildevand A/S, Kolding
Provas, Haderslev Forsyningservice, Haderslev
Randers Spildevand A/S, Randers SØ
Svendborg Spildevand A/S, Svendborg Centralrenseanlæg, Skårup Fyn

Finlande

KVVY, Tampere
Nab Labs Ltd / Ambiotica, Jyväskylä
Ramboll Analytics, Lahti
Water and Environment Research of South-West Finland, Turku

Norvège

Toslab A/S, Tromsø
Vestfoldlab A/S, Sem

Suède

Ahlstrom Stålldalen AB, Stålldalen
AkzoNobel Functional Chemicals AB, Örnsköldsvik
Alcontrol AB Umeå, Umeå
ALcontrol Linköping AB, Linköping
Ernemar Laboratorium, Oskarshamn
Eurofins Environment Testing Sweden AS, Lidköping
Hammargårds Arv. Kungsbacka Kommun, Kungsbacka
Holmen Paper Braviken, Norrköping
Iggesund Paperboard AB, Cell o. Miljölab, Iggesund
INEOS Sverige AB, Stenungsund
Karlskrona Kommuns Laboratorium, Lyckeby
Laboratoriet vid Smedjeholms Arv, Falkenberg
Norrköping Vatten och Avfall AB, Laboratoriet Slottshagen Reningsverk, Norrköping
Nynäshamns kommun, VA-avdelingen, Nynäshamn
Piteå Renhållning & Vatten AB, Öjebyn
Preemraff Lysekil, Lysekil
St1 Refinery AB, Göteborg
Stora Enso Hylte AB, Hyltebruk
Södra Cell Värö, Väröbacka
Tekn. Förv., Verksamhetsstöd VA, Laboratoriet, Örebro
Trollhättan Energi AB, Arvidstorps Laboratorium, Trollhättan
VA SYD, Malmö
VIVAB, Varberg