

CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

QC METAL LL3A

MERCURE

SÉRIE: VKI-28-1-0400

INSTRUCTIONS D'UTILISATION DU MATÉRIAU DE REFERENCE

Description

Ce matériau de référence est constitué d'une ampoule contenant une solution concentrée pour la préparation d'un échantillon de référence destiné au contrôle de qualité en le diluant dans l'eau. Le certificat comprend une documentation pour l'analyse du mercure (Hg).

Quantité

Le QC METAL LL3A est constitué d'une ampoule, contenant environ 15 mL de solution contenant 5% d'acide nitrique, et 0,5% de chlorure de sodium. On obtient 1000 mL d'échantillon de référence en prélevant exactement 10 mL de concentré et en complétant au volume.

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 reproductibilité des analyses. Il est usuellement prévu pour l'analyse du mercure 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 lot du matériau de référence et du certificat soient identiques.

Préparation pour l'utilisation

Stabiliser l'ampoule 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. Pipeter la quantité appropriée de solution concentrée, conserver selon la méthode habituelle de laboratoire avec des agents sans contenu mesurable de mercure et diluer au 1:100 avec de l'eau sans contenu mesurable de mercure. Diluer par exemple 5,0 mL de solution concentrée jusqu'à 500 mL.

Afin d'éviter des pertes de mercure par évaporation, il est recommandé pour la préparation et la conservation d'utiliser des récipients qui préviennent la diffusion, par exemple en verre boro-silicaté. Il est important de s'assurer, par exemple, en préparant le récipient, qu'il n'y ait pas de désorption/d'adsorption de mercure par la surface intérieure du récipient pendant la conservation. De plus, le matériau de référence dilué doit être conservé de telle manière que le mercure se trouve sous forme ionisée. Ceci peut être obtenu par addition d'un acide oxydant et, éventuellement, d'une matière oxydante. Le matériau de référence dilué n'est stable que pendant 24 heures suivant l'ouverture de l'ampoule, à moins que le laboratoire n'ait une procédure de conservation documentée. Dans ce cas l'échantillon peut être stable pendant une période plus longue.

La littérature propose une série de recommandations de conservation, et la sélection peut dépendre de la méthode d'analyse utilisée. Quelques exemples de conservation sont:

- Addition de 50 mg de $K_2Cr_2O_7$ et de 5,0 mL de HNO_3 concentré par litre d'échantillon pour la détermination par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) après réduction avec du chlorure d'étain (II) ou du sodium d'hydride borique (EN 1483:1997, EN 12338:1998, ISO/FDIS 5666:1999)
- Addition de 1 mL de HNO_3 concentré et de 1 g de NaCl par 100 mL d'échantillon (NIVA – Norsk Institut for Vannforskning).

Remarque: Le matériau de référence concentré ne doit pas être versé de l'ampoule. De plus, il est important de s'assurer de la qualité de l'eau et de l'acide utilisés pour la préparation. Utiliser par exemple les produits de qualité analytique, distillés sur quartz ou de qualité ultra pur équivalente.

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 **1er avril 2020**, 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 exercices de comparaisons inter-laboratoires internationaux.

Homogénéité:

L'homogénéité des ampoules de mercure a été vérifiée par l'analyse d'ampoules de QC METAL LL3A choisies au hasard. Des tests d'homogénéité ont été effectués en comparant l'écart type entre les unités de matériel de référence à l'écart type au sein du lot obtenu par les analyses en double du matériel de référence de la même ampoule (test F, 95%). De plus le contrôle d'homogénéité a été testé conformément à la Ligne Directrice ISO 35 /1/ en tenant compte 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 d'échantillons conservés à 20°C et 37°C. A la date de production de ce certificat aucun signe d'instabilité n'a été observé.

Documentation externe

La documentation externe du laboratoire a été effectuée par les laboratoires nordiques en 2000. Il a été demandé aux laboratoires d'analyser deux ampoules de la même série analytique, l'une en double détermination, l'autre en simple détermination, et d'analyser une ampoule de deux séries analytiques différentes en simple détermination. 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 sur ces valeurs de contrôle externe sont conformes les normes internationales: Guide ISO 35 /1/. Sur la base des résultats analytiques reçus des laboratoires, les paramètres statistiques suivants ont été calculés:

\bar{Y} : moyenne, calculée selon la norme: Guide ISO 35 /1/ (section 10.5.2).

s_L : écart type entre les laboratoires, calculé selon la norme: Guide 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:

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

ou

p: nombre de laboratoires considérés pour le calcul

v: p-1, degrés de liberté

$t_{0,025}(v)$: valeur de t au niveau 0,025 pour v degrés de liberté.

Le critère de sélection des laboratoires danois, norvégiens et suédois a été leur expérience dans la pratique de cette analyse (routine) De plus, les laboratoires ont été sélectionnés sur la base des résultats qu'ils ont obtenus lors de la comparaison inter-laboratoire Mercure dans l'Eau 1996, NIVA, /3/ ou sur la base de leur participation à la certification du lot précédent de QC Métal LL3A.

Les critères de sélection des résultats des laboratoires ont été les suivants:

- les résultats des laboratoires se sont écartés de moins de 20% de la valeur nominale pour les paramètres en question dans les tests de niveau mentionnés ci-dessus ou
- le laboratoire a été sélectionné pour la certification du lot précédent de QC METAL LL3A.

En ce qui concerne les laboratoires finlandais, c'est le Laboratoire de Référence Finlandais qui a identifié les laboratoires comme étant qualifiés.

De plus, les critères de sélection ont été les suivants:

- le laboratoire a moins de deux jeux de résultats qui correspondent aux tests de Cochran ou à ceux de Grubb, et
- les résultats du laboratoire s'écartent de moins de 20% de la valeur nominale pour l'échantillon de contrôle de la certification, et
- les résultats du laboratoire de la certification ne sont pas rejetés aux tests de Cochran, ni à ceux de Grubb, et ils ne sont pas non plus considérés comme des tests aberrants selon une évaluation scientifiques.

La décision finale concernant l'exclusion des résultats déviants se base sur un questionnaire de suivi qui a été envoyé aux laboratoires ayant produits des résultats déviants.

Les données incluses dans le contrôle externe ainsi que les noms des laboratoires participants sont présentés dans l'annexe jointe au présent certificat. Basés sur les résultats sélectionnés, les calculs suivants ont été faits :

Valeurs certifiées

ELEMENT	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)	
Mercure	µg/L Hg	0,354	0,016	0,346	0,363	9/A 1/B 1/D 4/E 2/H	Co: 2 Gr: 1 Ex: 4

Méthodes

- A: CVAAS/Sn Absorption atomique avec la technique de vapeur froide, réduction par chlorure d'étain.
B: CVAAS/NaBH₄ Absorption atomique avec la technique de vapeur froide, réduction par tétrahydroborate
D: CVAAS/NaBH₄-Au Absorption atomique avec la technique de vapeur froide, réduction par tétrahydroborate et amalgamation d'or
E: AFS Fluorescence atomique.
H: D'autres méthodes

Utilisation des valeurs certifiées

Les laboratoires pour lesquels la qualité analytique est comparable à celle des laboratoires qui ont contribué au contrôle externe de ce certificat, peuvent appliquer ce qui suit:

Pour une seule détermination, les résultats analytiques seront compris, avec une probabilité de 95%, dans

l'intervalle

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

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
- «Kvikksølv in Vann 1996», Norsk Institutt for Vannforskning (NIVA).
- /3/ NF ISO 5725-2, 1994, Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure.

Date de publication : Avril 2015

DIRECTEUR

Karsten Jørgensen
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 : Avril 2015 (date d'expiration prolongée); Janvier 2014 (date d'expiration ajoutée) ; Avril 2005 (date d'origine du certificat)

ANNEXE AU CERTIFICAT DE QC METAL LL3A

Résultats des laboratoires

Mercure					
m_i µg/L	s_{ri} µg/L	n_{ri}	s_{Li} µg/L	n_{Li}	Méthode
0,342	0,001	3	0,013	3	A
0,326	0,007	3	0,001	3	A
0,346	0,010	3	0,006	3	H
0,370	0,014	2	0,010	3	D
0,360	0,030	3	0,046	3	A
0,376	0,002	3	0,011	2	E
0,338	0,015	3	0,021	3	A
0,355	0,004	3	0,004	3	E
0,344	0,017	3	0,011	3	B
0,356	0,012	3	0,004	3	A
0,337	0,037	3	0,030	3	E
0,379	0,010	3	0,026	3	E
0,340	0,010	3	0,029	3	A
0,347	0,026	3	0,019	3	A
0,380	0,017	3	0,021	3	A
0,368	0,010	3	0,006	3	H
0,365	0,006	3	0,024	2	A

m_i : moyenne du laboratoire i

s_{ri} : écart type du laboratoire i, au cours d'une série d'analyses

n_{ri} : nombre de résultats pour la détermination de s_{ri}

s_{Li} : écart type du laboratoire i, entre les séries d'analyses

n_{Li} : nombre de résultats pour la détermination de s_{Li}

Méthode: Voir explication page 3.

ANNEXE AU CERTIFICAT DE QC METAL LL3A

Laboratoires certificateurs

Laboratoires danois

FORCE Instituttet	Brøndby
ELSAM A/S	Skødstrup
ROVESTA Miljø I/S	Holbæk
MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S	Viborg
Miljøcenter Vestjylland I/S	Holstebro
Steins Laboratorium A/S	Brørup
ELSAM	Åbenrå

Laboratoires finlandais

Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry.	Tampere
Outokumpu Harjavalta Metals Oy	Harjavalta
EKA Chemicals Oy	Oulu

Laboratoires norvégiens

Folkehelse	Oslo
A/S Sentralrenseanlegget RA-2	Strømmen
Norges Geologiske Undersøkelse	Trondheim
RF-Rogalandforsk.	Stavanger
NIVA	Oslo

Laboratoires suédois

Akzo Nobel Base Chemicals AB	Skoghall
Vattenlaboratoriet	Uppsala