

CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

QC METAL LL3

MERCURE

SÉRIE: VKI-22-2-0300

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 LL3 est constitué d'une ampoule, contenant environ 15 mL de solution contenant 5% d'acide nitrique, et 0,5% chlorure de sodium. On obtient 1000 mL d'échantillon de référence en prélevant exactement 10 mL de concentré et en portant au volume.

Utilisation

L'échantillon de référence est prévu pour le contrôle de qualité, c'est-à-dire pour la mesure et 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. Soutirer la quantité appropriée de solution concentrée à l'aide d'une pipette, conserver selon la méthode habituelle de laboratoire avec des agents sans contenu mesurable de mercure et diluer 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 HNO₃ 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 que 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 LL3 choisies 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 les analyses en double du matériau 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 de 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 simples déterminations. 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: Lignes Directrices ISO 35 /1/. Sur la base des résultats analytiques reçus des laboratoires, les paramètres statistiques suivants ont été calculés:

\bar{Y} : moyenne, calculée selon les Lignes Directrices ISO 35 (section 10.5.2).

s_L : écart type entre les laboratoires, calculé selon les Lignes Directrices ISO Guide 35 (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 de laboratoires danois, norvégiens et suédois a été leur réalisation routinière d'analyses. 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 Metal LL3.

Les critères de sélection de résultats de laboratoire ont été les suivants:

- les résultats de laboratoire se sont écartés de moins de 20% de la valeur nominale en ce qui concerne 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 LL3.

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

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 en ce qui concerne l'échantillon de contrôle de la certification, et
- les résultats du laboratoire de la certification ne correspondent pas aux tests de Cochran, ni à ceux de Grubb, et ils ne sont pas non plus considérés comme des tests irréguliers 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 constatés des résultats déviants.

Les données incluses dans le contrôle externe ainsi que les noms des laboratoires participants ressortent de l'annexe joint au présent certificat. Basé sur les résultats sélectionnés, des 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	7,36	0,32	7,18	7,55	7/A 2/B 3/E 2/H	Co: 1 Ex: 8

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.
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
- /3/ «Kvikksølv i Vann 1996», Norsk Institutt for Vannforskning (NIVA).
- /4/ NF ISO 5725-2, 1994, Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure.

Date de publication : Mars 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 Vejen

Historique des révisions de ce certificat : Mars 2015 (date d'expiration prolongée) ; Janvier 2014 (date d'expiration ajoutée) ; Janvier 2004 (date d'origine du certificat)
--

ANNEXE DU CERTIFICAT QC METAL LL3

Résultats des laboratoires

Mercure					
m_i µg/L	s_{ri} µg/L	n_{ri}	s_{Li} µg/L	n_{Li}	Méthode
6,86	0,03	3	0,08	3	A
7,54	0,20	3	0,22	3	E
7,09	0,05	3	0,03	3	H
7,28	0,16	3	0,08	3	B
7,20	0,04	3	0,05	3	A
7,39	0,25	3	0,44	2	E
6,91	0,02	3	0,22	3	A
7,28	0,30	3	0,09	3	A
7,89	0,13	3	0,14	3	B
7,76	0,08	3	0,43	3	E
7,08	0,08	3	0,05	3	A
7,67	0,18	3	0,21	3	A
7,75	0,08	3	0,03	3	H
7,38	0,31	3	0,48	3	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 DU CERTIFICAT QC METAL LL3

Laboratoires certificateurs

Laboratoires danois

A/S AnalyCen, Fredericia

FORCE Instituttet, Brøndby

ELSAM A/S, Skødstrup

KK-Laboratoriet, Nyborg

ROVESTA Miljø I/S, Holbæk

MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S, Viborg

Steins Laboratorium A/S, Brørup

ELSAM, Åbenrå

Laboratoires norvégiens

Folkehelse, Oslo

A/S Sentranrenseanlegget RA-2, Strømmen

Norges Geologiske Undersøkelse, Trondheim

RF-Rogalandsforsk., Stavanger

Laboratoires suédois

Stockholm Vatten AB, Stockholm

Vattenlaboratoriet, Uppsala