



DOLT-3

Foie de chien-de-mer, matériau de référence certifié pour le dosage des métaux traces

Le tableau suivant montre les éléments pour lesquels des valeurs certifiées ont été établies pour ce matériau de référence certifié (CRM) de foie de chien-de-mer (*Squalus acanthias*). Ces valeurs sont la moyenne non pondérée des résultats des laboratoires ayant participé à cette comparaison annuelle. L'incertitude totale (U_{CRM}) de la valeur certifiée est $U_{CRM} = k u_c$, où u_c est la déviation standard calculée suivant le guide ISO [1] et k est le facteur de couverture. La valeur de u_c est obtenue en combinant les incertitudes des différentes méthodes (u_{char}) avec les incertitudes associées à l'homogénéité (u_{hom}).

On s'attend à ce que U_{CRM} inclue tous les aspects pouvant raisonnablement contribuer à l'incertitude de la mesure [2,3]. Un facteur de couverture de 2 a été appliqué à tous les éléments. Le tableau ci-dessous liste les valeurs certifiées pour DOLT-3.

Métaux Trace (milligrammes/kilogramme)

Arsenic (d,g,h)*	10.2	±	0.5
Cadmium (d,f,g,i,p)	19.4	±	0.6
Cuivre (d,i,p)	31.2	±	1.0
Fer (d,f,i)	1484	±	57
Plomb (d,g,p)	0.319	±	0.045
Mercure (d,c,p)	3.37	±	0.14
Nickel (g,i,p)	2.72	±	0.35
Sélénium (g,h,j)	7.06	±	0.48
Argent (f,g,i,p)	1.20	±	0.07
Zinc (d,i,p)	86.6	±	2.4
Méthylmercure (en Hg) (s,t)	1.59	±	0.12

* - Voir les codes à la page suivante

Codes

Les codes font référence exclusivement à la méthode instrumentale de dosage de l'analyte.

- c - Spectrométrie d'absorption atomique de la vapeur froide.
- d - Spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence.
- f - Spectrométrie d'absorption atomique de flamme.
- g - Spectrométrie d'absorption atomique par vaporisation électrothermique (ETAAS).
- h - Spectrométrie d'absorption atomique après production d'hydrure.
- i - Spectrométrie d'émission atomique à plasma induit par haute fréquence.
- j - Spectrométrie de fluorescence atomique après production d'hydrure.
- p - Spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence avec dilution isotopique.
- s - Microextraction sur phase solide (SPME) chromatographie en phase gazeuse spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence avec dilution isotopique.
- t - Spectrométrie de fluorescence atomique de la vapeur froide par ethylation.

Usage prévu

Ce matériau de référence a été prévu pour être utilisé dans la calibration et le développement des méthodes d'analyse de la faune marine et des matériaux dont la matrice est analogue.

Instructions de séchage

DOLT-3 peut être séché à poids constant comme suit:

- (1) séchage à pression réduite (par exemple 50 mm Hg) à température ambiante dans un dessiccateur à vide contenant du perchlorate de magnésium pendant 24 heures;
- (2) séchage sous vide (par exemple 0.5 mm Hg) à température ambiante pendant 24 heures.

Stockage et Échantillonnage

Ce matériau doit être conservé au frais dans son contenant d'origine bien fermé. Éviter les sources de radiation telles que le soleil et les lampes à ultraviolets. Bien mélanger le contenu en tournant et en secouant le contenant avant usage. Bien refermer immédiatement après usage.

Stabilité

DOLT-2, le CRM qui a précédé DOLT-3 a été analysé périodiquement pendant plus de neuf ans, période durant laquelle il a été physiquement et chimiquement stable. DOLT-3 devrait se comporter de façon analogue. Nous continuerons à analyser périodiquement ce CRM et nous aviserons les utilisateurs de toute irrégularité significative antérieure à la date d'expiration.

Expiration

En conformité avec le suivi de stabilité noté ci-dessus, les valeurs certifiées de DOLT-3 devraient rester valides jusqu'en Septembre 2011 à condition que le CRM soit stocké et manipulé conformément aux instructions incluses.

Valeurs à titre d'information

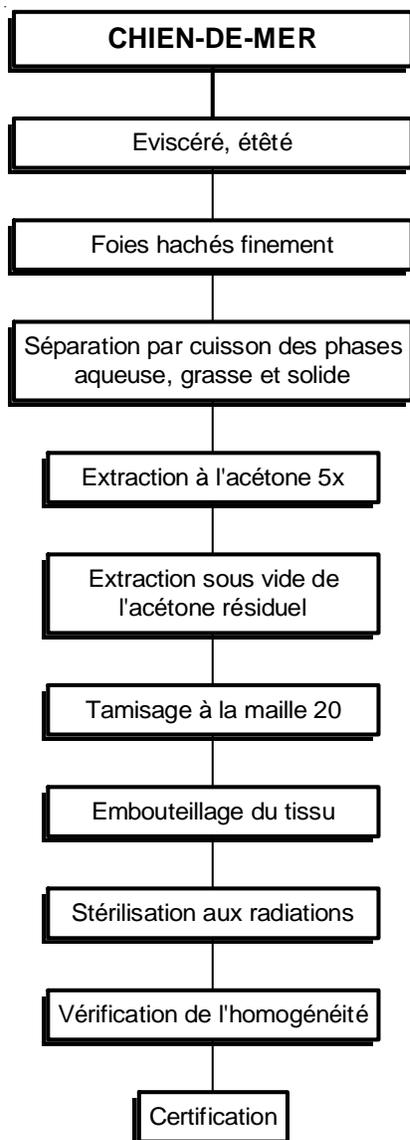
En raison de résultats variables, il n'a pas été possible d'inclure une valeur certifiée pour Cr. Le manque de valeurs de recoupement indépendantes a empêché la certification de Sn et du méthylmercure. Les dosages ci-dessous pour ces analytes sont données à titre d'information.

Al	25	mg/kg
Cr	3.5	mg/kg
Sn	0.4	mg/kg

Les résultats indiqués dans ce certificat sont traçables au Système International par l'entremise d'étalons préparés gravimétriquement, de pureté établie, et au moyen de comparaisons corrélatives internationales de mesures. En tant que tel, comme le mentionne la norme ISO/CEI, 17025, ils servent de matériaux de référence adéquats pour les programmes d'assurance de la qualité des laboratoires. Ce MRC est inscrit auprès du Bureau international des poids et mesures (BIPM) à l'annexe C de la base de données des capacités en étalonnage et en mesure du Comité international des poids et mesures, acceptée par les signataires de l'Arrangement de reconnaissance mutuelle de la Convention du mètre.

Préparation de DOLT-3

Ce matériau de référence a été produit au Guelph Food Technology Center, Guelph Ontario. La séquence de préparation est illustrée ci-dessous.



Valeur certifiée

DOLT-3 a été présenté comme un échantillon inconnu à un groupe de laboratoires participant à une comparaison annuelle parrainée par le CNRC pour les métaux-trace dans les échantillons marins. Le précédent CRM DOLT-2 a été fourni à titre d'échantillon servant de contrôle de qualité. Les dosages effectués au CNRC ont été également inclus pour les comparaisons.

Les laboratoires devaient fournir trois dosages en valeur sèche utilisant la méthode analytique de leur choix après digestion totale de l'échantillon. Diverses méthodes de dissolution ont été utilisées, incluant un récipient fermé avec chauffage micro-ondes et un récipient ouvert sur une plaque chauffante. Les laboratoires ont utilisé HNO_3 ou une combinaison de H_2O_2 et HNO_3 . Plusieurs participants ont également inclus HF ou HCl dans le mélange acide.

Les résultats ont été envoyés au CNRC pour évaluation. Les résultats soumis par un sous-groupe choisi parmi les participants ont été utilisés pour la certification de DOLT-3. Le critère de sélection a été basé sur leurs performances passées lors de comparaisons similaires. Les données sur DOLT-3 provenant de laboratoires dont les résultats sur DOLT-2 se sont avérés insatisfaisants ont également été rejetées.

Les valeurs certifiées sont la moyenne non-pondérée des résultats soumis par les laboratoires retenus [5,6]. Les données ont été scrutées pour la présence de mesures aberrantes en utilisant le test de Grubb; aucune mesure aberrante n'a été détectée.

Les nouvelles directives pour les producteurs de CRM suggèrent que toutes les sources d'erreur pertinentes pour l'utilisateur du matériau doivent contribuer à l'incertitude de la valeur certifiée [2-4]. Ces sources incluent l'incertitude dans la caractérisation de l'échantillon global (u_{char}), celle ayant trait à de possibles variations de contenant à contenant (u_{hom}) et celles dues à des effets d'instabilité lors du stockage et du transport (u_{stab}). Exprimées sous forme d'incertitude standard, ces composantes se combinent suivant l'équation (1).

$$u_{\text{c(CRM)}}^2 = u_{\text{char}}^2 + u_{\text{hom}}^2 + u_{\text{stab}}^2 \quad (1)$$

Les résultats correspondant à diverses valeurs statistiques utilisées dans le calcul de la valeur certifiée sont rapportés au tableau (2).

Caractérisation

L'incertitude de caractérisation (u_{char}) a été calculée au moyen de l'équation (2) où s'est la déviation standard de la moyenne et p le nombre de résultats inclus dans le calcul de la moyenne [6].

$$u_{\text{char}} = \frac{s}{\sqrt{p}} \quad (2)$$

Homogénéité

La composante de l'incertitude sur la valeur certifiée due à l'homogénéité a été dérivée suivant la recommandation d'un groupe d'étude international [7]. L'homogénéité du matériau a été testée au CNRC par ETAAS. Les résultats de triplets d'échantillons de 0.150 g provenant de dix contenants différents ont été évalués par ANOVA.

Pour Cd, Ni, Al, Pb et Zn, la contribution de l'inhomogénéité à l'incertitude, μ_{hom} , a été calculée comme la déviation standard des dosages effectués sur des contenants différents (s_{between}). Cette valeur a été retenue comme le meilleur estimé de l'incertitude due à l'hétérogénéité de flacons différents.

Par contre, pour As, Cu, Fe, Hg, Se et Ag, ceci a mené à la situation décrite par l'équation 3:

$$s_{\text{between}}^2 < \frac{s_{\text{meas}}^2}{n} \quad (3)$$

où s_{meas} est la déviation standard de la reproductibilité pour la méthode utilisée pour établir l'homogénéité et n est le nombre de dosages effectués sur un contenant donné.

Dans ces cas, μ_{hom} a été calculé à l'aide de:

$$u_{\text{hom}} = \sqrt{\frac{s_{\text{meas}}^2}{n}} \quad (4)$$

Il appert que cette situation n'est pas idéale et correspond au pire scénario où l'inhomogénéité serait égale à la précision de la technique de mesure choisie pour établir l'homogénéité.

Stabilité

Comme mentionné plus haut, et suivant l'expérience du CNRC basée sur des matériaux analogues, la composante de l'incertitude correspondant à la stabilité à court terme et à long terme a été jugée négligeable et n'a donc pas été incluse dans le calcul de l'incertitude totale.

Tableau 2. Données Statistiques pour DOLT-3

	components for u_{char} , (mg/kg)			data sets	u_{char} , (mg/kg)	u_{hom} , (mg/kg)
	S_L	S_w	s of means			
As	0.62	0.26	0.64	12	0.18	0.14
Cd	0.80	0.34	0.82	16	0.21	0.23
Cu	1.6	0.78	1.6	16	0.41	0.24
Fe	59	26	61	13	17	23
Pb	0.036	0.015	0.037	12	0.011	0.020
Hg	0.15	0.090	0.16	14	0.042	0.059
Ni	0.27	0.15	0.29	13	0.079	0.077
Se	0.59	0.44	0.64	9	0.22	0.11
Ag	0.10	0.070	0.11	13	0.029	0.016
Zn	3.9	1.3	3.9	15	1.0	0.62
CH ₃ Hg	0.070	0.050	0.052	2	0.052	0.026

s_L – Déviation standard entre laboratoires tirée de la comparaison inter-laboratoires

s_w - Déviation standard intra-laboratoire tirée de la comparaison interne pour chaque laboratoire

Critères d'acceptabilité

Les valeurs des propriétés mentionnées dans ce certificat sont les meilleurs estimés qui puissent être proposés pour les valeurs correctes suite à l'exercice de certification. L'analyste a la responsabilité d'évaluer si ce CRM convient à ses besoins et d'interpréter ses propres résultats d'analyse [8].

L'utilisateur peut évaluer l'erreur systématique de son laboratoire comme la différence entre la moyenne calculée de mesures multiples (\bar{x}) et la moyenne certifiée (μ): $\bar{x} - \mu$. Suivant le guide ISO 33: *Uses of Certified Reference Materials*, le critère d'acceptabilité est:

$$-a_2 - 2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_D \quad (5)$$

où a_1 et a_2 sont des paramètres choisis par le laboratoire pour des raisons d'économie, des limitations techniques ou autres critères et σ_D est la déviation standard associée au procédé de mesure. La valeur de σ_D peut être calculée à partir des données de contrôle de la qualité du laboratoire lui-même et par estimé de deux composantes correspondant à l'équation (6):

$$\sigma_D = \sqrt{s_b^2 + \frac{s_w^2}{n}} \quad (6)$$

où s_b est la composante de la déviation standard inter-laboratoires associée à la méthode de mesure (idéalement, ceci devrait inclure la déviation standard à long terme de la méthode de l'utilisateur ou sinon, s_L tiré du Tableau 2), s_w la déviation standard intra-laboratoire (ou déviation standard de la reproductibilité) et n le nombre d'analyses analogues effectuées sur le matériau de référence. Des méthodes alternatives pour le calcul de s_b sont discutées dans la référence 8.

Remerciements

Les membres suivants du personnel de l'Institut des étalons nationaux de mesure du CNRC ont participé à la certification: V.J. Boyko, C. Scriver, P. Maxwell, L. Yang et S. Willie.

Nous sommes reconnaissants à I. Britt et A. Mannen du Guelph Food Technology Centre, Guelph, ON, Canada pour la préparation de ce matériau.

Les laboratoires suivants ont participé à la certification de DOLT-3:

ALS Environmental
1988 Triumph St.
Vancouver, B.C. V5L 1K5

Australian Institute of Marine Sciences
Townsville Mail Center
Queensland, 4810, Australia
Frank Tirendi, Cassie Payn and Stephen Boyle

Battelle Pacific Northwest
1529 W. Sequim Bay Road
Sequim, WA 98382
Eric Crecelius, Laurie Niewolny, Mary Ann Deuth,
and Brenda Lasorsa

CanTest Ltd.
4606 Canada Way
Burnaby, B.C. V5G 1K5
Richard Jorntitz, Lynn Yehle, Alex Wong and Greg Sparrow

Massachusetts Water Resources Authority
Central Laboratory
190 Taft Ave.
Winthrop, MA 02152
Patricia Sullivan, Maria Palumbo, Jun Wang, Ellen C. West and Larissa Zilitinkevitch

NOAA
National Marine Fisheries Service
Charleston Laboratory
217 Ft. Johnson Road
Charleston, SC 29412
Dan Bearden, Aaron Dias

Skidaway Institute of Oceanography
10 Ocean Science Circle
Savannah, GA 31411
Herb Windom, Debbie Wells and Lori Cowden

Texas A. & M.
College of Veterinary Medicine
Trace Element Research Laboratory
College Station, TX 77843-4458
Robert Taylor, Gerald Bratton and Bryan Brattin

Texas Parks and Wildlife
Environmental Contaminants Laboratory
505 Staples Road
San Marcos, TX 78666
Gary Steinmetz

U.S. Customs Laboratory
214 Bourne Boulevard
Savannah, GA 31408
Ralph Smith

USGS
National Water Quality Laboratory
P.O. Box 25046
Denver, Colorado 80225-0046

USGS-WRD
Peachtree Business Center
3039 Amwiler Road
Atlanta, GA 30360-2824
Kent Elrick, Arthur J. Horowitz and James J. Smetanka

WA State Dept. of Ecology
Manchester Environmental Laboratory
7411 Beach Drive East
Port Orchard, Washington 98366-8204
Randy Knox, Meredith Jones, Sally Cull and Karin Feddersen

Mises-à-jour

Au fur-et-à mesure de la disponibilité de nouvelles données, les valeurs établies pourraient être mises à jour et des valeurs certifiées pourraient devenir disponibles pour de nouveaux éléments.

Notre site Internet <http://www.cm.inms.nrc.ca> affichera toute nouvelle information.

Références

- [1] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISBN 92-67-10188-9, 1st ed. ISO, Geneva, Switzerland (1993).
- [2] J. Pauwels, A. van der Veen, A. Lamberty, H. Schimmel, Evaluation of uncertainty of reference materials. *Accred Qual Assur* (2000) 5:95-99.
- [3] J. Pauwels, A. Lamberty, H. Schimmel, The determination of the uncertainty of reference materials certified by laboratory intercomparison. *Accred Qual Assur* (1998) 3:180-184.
- [4] S. Willie, Fifteenth Intercomparison for Trace Elements in Marine Sediments and Biological Tissues, NRC No. 42768, May 2002.
- [5] A. M.H. van der Veen and J. Pauwels, Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 1. Principles of analysis of variance. *Accred Qual Assur* (2000) 5:464-469.
- [6] A. M.H. van der Veen, T. P.J. Linsinger, H. Schimmel, A. Lamberty and J. Pauwels, Uncertainty calculations in the certification of reference materials 4. Characterisation and certification. *Accred Qual Assur* (2001) 6:290-294.
- [7] S.L.R. Ellison, S. Burke, R.F. Walker, K. Heydorn, M. Månsson, J. Pauwels, W. Wegscheider, B. te Nijenhuis, Uncertainty for reference materials certified by interlaboratory study: Recommendations of an international study group. *Accred Qual Assur* (2001) 6:274-277.
- [8] R. Walker and I. Lumley, Pitfalls in terminology and use of reference materials, *Trends in Anal. Chem.*, (1999) 18: 594-616.

Adresser tout commentaire, information ou requête à:

Dr. R.E. Sturgeon
Conseil national de recherches Canada
Institut des étalons nationaux de mesure
1200, chemin de Montréal, Édifice M-12
Ottawa (Ontario)
Canada K1A 0R6

Téléphone 613 993 6395
Facsimile 613 993 2451
Courriel crm.inms@nrc-cnrc.gc.ca

Also available in English.

Date de délivrance: septembre 2002

