



DORM-3

Matériau de référence certifié de protéines de poissons pour l'analyse des métaux à l'état de traces

Le tableau suivant montre les éléments pour lesquels on a établi une valeur certifiée pour ce matériau de référence. Les valeurs certifiées sont basées sur les résultats moyens non pondérés de données produites au CNRC, ainsi que sur les résultats soumis par les laboratoires participant à une comparaison annuelle. L'incertitude élargie (U_{CRM}) de la valeur certifiée est égale à $U = k u_c$, où u_c est l'incertitude normalisée combinée, calculée selon le Guide [1] de l'ISO et k est le facteur de couverture. La valeur de u_c est calculée à partir des incertitudes combinées des différentes méthodes (u_{char}) et des incertitudes liées à l'homogénéité (u_{hom}).

L'incertitude U_{CRM} tient compte de tous les aspects qui contribuent raisonnablement à l'incertitude de la quantité mesurée [2]. Un facteur de couverture de 2 a été utilisé pour tous les éléments. Le tableau ci-dessous contient les valeurs certifiées pour DORM-3 exprimées pour la masse sèche.

ÉLÉMENTS À L'ÉTAT DE TRACES (milligramme/kilogramme)

Arsenic (d,g,h)	6.88 ± 0.30
Cadmium (d,g,i,p)	0.290 ± 0.020
Cuivre (d,i,p)	15.5 ± 0.63
Chrome (d,g,i)	1.89 ± 0.17
Fer (d,i)	347 ± 20
Plomb (d,g,p)	0.395 ± 0.050
Mercure (c,d,p)	0.409 ± 0.027
Nickel (d,g,i,p)	1.28 ± 0.24
Étain (d,p)	0.066 ± 0.012
Zinc (d,i,p)	51.3 ± 3.1

Codes

Les codes se rapportent aux méthodes instrumentales utilisées pour la quantification.

c – Spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide.

d – Spectrométrie de masse à plasma inductif.

g – Spectrométrie d'absorption atomique à vaporisation électrothermique.

h – Spectrométrie d'absorption atomique, de fluorescence ou d'émission à production hybride.

i – Spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif.

p – Spectrométrie de masse à plasma inductif à dilution isotopique.

Utilisation prévue

Ce matériau de référence est destiné principalement à l'étalonnage de procédures et au développement de méthodes d'analyse de la faune marine et de matières ayant une matrice semblable.

Entreposage et prélèvement d'échantillons

Ce matériau doit être entreposé dans un endroit frais et sombre. La bouteille doit être tournée et agitée avant son utilisation pour assurer que le contenu est bien mélangé. La bouteille doit être bien refermée par la suite. Les valeurs certifiées sont basées sur un sous-échantillon d'au moins 0,250 g prélevé de la bouteille.

Directives de séchage

La détermination de la masse sèche doit être effectuée avec un échantillon distinct afin d'éviter la contamination. On peut faire sécher le matériau DORM-3 à poids constant par la méthode suivante :

(1) sécher à pression réduite (p. ex., 50 mm Hg) à la température de la pièce dans un dessiccateur sous vide au-dessus du perchlorate de magnésium pendant 24 heures;

(2) sécher sous vide (environ 0,5 mm Hg) à la température de la pièce pendant 24 heures.

Expiration

En se basant sur la stabilité des échantillons notée à la page 3, les valeurs certifiées pour le matériau DORM-3 sont considérées valables jusqu'en septembre 2016, à condition que le MRC soit manipulé et entreposé selon les directives indiquées dans ce document.

Préparation du matériau DORM-3

Ce matériau de référence a été préparé à partir d'un mélange homogénéisé de protéines de poissons. On a produit un matériau uniforme à l'aide d'un procédé d'hydrolyse enzymatique après avoir retiré les os et la majeure partie des huiles. L'hydrolysate des protéines a été séché par pulvérisation, passé au tamis de 297 µm, mélangé, puis mis en bouteille.

Après l'avoir mis en bouteille, le matériau a été stérilisé en le soumettant à une dose de rayonnement gamma minimum de 25 kGy au Centre canadien d'irradiation, à Laval (Québec).

Valeurs d'information

En raison de la dispersion des résultats, les valeurs certifiées pour les éléments Ag et Se n'ont pas été calculées. Le manque de valeurs indépendantes fait qu'il est impossible de déterminer une valeur certifiée pour les éléments Al et Mn. Les valeurs d'information pour ces éléments sont donc présentées ci-dessous.

Ag	0.04	mg/kg
Se	3.3	mg/kg
Al	1700	mg/kg
Mn	4.6	mg/kg

Mises à jour

On prévoit pouvoir mettre à jour les valeurs établies et assigner des valeurs fiables à d'autres éléments à mesure que de nouvelles données sont disponibles.

Les nouveaux renseignements seront publiés dans notre site Web à l'adresse :

http://inms-ienm.nrc-cnrc.gc.ca/calserv/chemical_metrology_e.html.

Incertitudes

Les incertitudes attribuables aux différentes méthodes (u_{char}) ainsi que celles liées à l'homogénéité (u_{hom}) sont indiquées au tableau 2. Les principes suivis pour calculer ces valeurs sont décrits à la page 3.

Tableau 2. Données statistiques pour le matériau DORM-3

	Ensemble de données	u_{char} , (mg/kg)	u_{hom} , (mg/kg)
As	6	0.05	0.14
Cd	8	0.006	0.008
Cu	7	0.20	0.26
Cr	5	0.04	0.07
Fe	5	5	9
Pb	5	0.015	0.020
Hg	4	0.006	0.012
Ni	6	0.08	0.08
Sn	5	0.004	0.005
Zn	7	1.1	1.0

Valeur certifiée

Le matériau DORM-3 a été fourni comme échantillon inconnu à un groupe de laboratoires participant à une comparaison annuelle pour l'analyse de métaux à l'état de traces dans les échantillons marins, organisée par le CNRC [3]. Les données produites par le CNRC font également partie de l'ensemble des résultats de la comparaison.

On avait demandé aux laboratoires de fournir des valeurs pour poids sec en triple, en employant une méthode analytique de leur choix, basée sur la digestion totale de l'échantillon.

Les données ont été retournées au CNRC pour être évaluées. Les résultats d'un sous-groupe choisi de participants ont été utilisés pour la certification du matériau DORM-3. Ces laboratoires ont été choisis en fonction de leur rendement lors de comparaisons antérieures. Le tissu de moules SRM 2976 du NIST a servi d'échantillon de contrôle de la qualité.

Les valeurs certifiées ont été calculées à partir des moyennes non pondérées des résultats des laboratoires choisis [4]. Les données ont d'abord été examinées pour y déceler les points discordants à l'aide du test statistique de Dixon et Grubb. Les variances ont été évaluées à l'aide des tests statistiques de Cochran et Bartlett.

L'incertitude globale contient les incertitudes de caractérisation des lots (u_{char}), les incertitudes attribuables aux différences entre les bouteilles (u_{hom}) ainsi que l'instabilité dérivée d'effets liés à l'entreposage à long terme et au transport (u_{stab}). Ces composantes peuvent être exprimées sous forme d'incertitudes normalisées et combinées ainsi :

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

Les résultats des différentes statistiques utilisées pour calculer les valeurs certifiées sont présentés au tableau 2.

Caractérisation

Les incertitudes de caractérisation (u_{char}) ont été calculées à l'aide de l'équation 2, où s est l'écart type des moyennes et p est le nombre de résultats moyens compris dans le calcul [4].

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

Homogénéité

Les incertitudes des valeurs certifiées liées à l'homogénéité ont été dérivées selon la recommandation d'un groupe d'étude international [4]. L'homogénéité du matériau a été analysée au CNRC à l'aide d'ICP-MS. Les résultats de sous-échantillons (0,250 g) prélevés de douze bouteilles ont été analysés par ANOVA.

Dans certains cas, la composante de l'incertitude attribuable à la non homogénéité, u_{hom} , a été définie comme étant l'écart type expérimental entre les différentes unités (s_{between}) comme meilleure évaluation de l'incertitude attribuable à l'hétérogénéité entre les unités. Cependant, dans le cas de la situation illustrée par l'équation 3 :

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

où s_{meas} est l'écart type de répétabilité pour la méthode utilisée pour évaluer l'homogénéité et n est le nombre d'analyses répétées par unité, u_{hom} a été calculé selon :

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

On reconnaît que cette situation n'est pas idéale, car elle représente le pire scénario possible en suggérant que l'homogénéité pourrait être aussi mauvaise que la précision de la technique de mesure choisie pour évaluer l'homogénéité.

Stabilité

Le MRC prédécesseur, DORM-2, avait été analysé périodiquement pendant plus de neuf ans et on avait déterminé qu'il était physiquement et chimiquement stable pendant cette période de temps. Nous prévoyons que les résultats pour le matériau DORM-3 seront semblables. La stabilité de ce MRC continuera à être contrôlée et les clients seront avisés s'il se produit une irrégularité importante avant sa date d'expiration. Les composants de l'incertitude attribuables à la stabilité à long et à court terme sont considérés négligeables et ne font donc pas partie du budget des incertitudes.

Remerciements

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

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

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

Australian Nuclear Science and Technology
Organisation
Environment Laboratory
Lucas Heights, NSW, Australia
David Hill, Henri Wong

Battelle Pacific Northwest
Sequim, WA
Eric Crecelius, Laurie Niewolny, Mary Ann
Deuth, and Brenda Lasorsa

NOAA, National Ocean Service
Hollings Marine Laboratory
Charleston, SC
Dan Bearden, Aaron Dias

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

Texas Parks and Wildlife
Environmental Contaminants Laboratory
San Marcos, TX
Gary Steinmetz

U.S. Customs Laboratory
Savannah, GA
Ralph Smith

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] S. Willie, Fifteenth Intercomparison for Trace Elements in Marine Sediments and Biological Tissues, NRC No. 46670, June 2004.

[4] 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.
Accred Qual Assur (2001) 6:274-277.

Certificat délivré en février 2007.

Les résultats indiqués dans ce certificat sont traçables au Système international par l'entremise d'étalons de pureté établie, préparés gravimétriquement, et de comparaisons de mesures internationales. En tant que tel, ils servent de matériaux de référence convenables pour les programmes d'assurance de la qualité de laboratoires, tel que précisé dans la norme ISO/CEI 17025.

Les commentaires, renseignements et demandes de renseignements doivent être envoyés à :

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

Tél. (613) 993-2359
Télec. (613) 993-2451
Courriel crm.inms@nrc-cnrc.gc.ca

Also available in English on request.