



FEBS-1

Matériau de référence certifié d'otolithe pour les métaux à l'état de traces

FEBS-1 est un matériau de référence à otolithe sagittal produit à partir du sébaste aux yeux jaunes (*Lutjanus campechanus*).

Les valeurs certifiées sont basées sur les résultats de moyennes non pondérées de données soumises par des laboratoires participants. 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 de l'ISO [1] et k est le facteur de couverture. La valeur de u_c est déterminée à partir des incertitudes combinées des différentes méthodes analytiques (u_{char}) ainsi que des incertitudes attribuables à l'homogénéité (u_{hom}).

On veut que U_{CRM} englobe tous les aspects pouvant raisonnablement contribuer à l'incertitude de la quantité mesurée [2]. Un facteur de couverture de 2 a été appliqué à tous les éléments. Le tableau suivant contient les quantités mesurées certifiées dans le matériau FEBS-1.

VALEURS CERTIFIÉES (milligramme/kilogramme)

Baryum (d,i,p)	5,09	±	0,23
Lithium (d,i,n,p)	0,305	±	0,044
Magnésium (d,i,n,p)	23,6	±	1,3
Manganèse (d,n)	0,686	±	0,016
Sodium (d,i,n)	2594	±	161
Strontium (d,i,p)	2055	±	79

(pour cent)

Calcium (d,i,n,x)	38,3	±	1,4
-------------------	------	---	-----

Codage

Le codage fait référence seulement à la méthode instrumentale de la détermination de l'espèce analysée.

d – Spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS)

i – Spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-OES)

n – Activation de neutrons (INAA)

p – Spectrométrie de masse à plasma inductif à dilution isotopique (ID-ICP-MS)

x – Spectrométrie de fluorescence de rayons X (XRF).

Utilisation visée

Ce matériau de référence vise principalement l'étalonnage de marches à suivre et l'élaboration de méthodes utilisées pour analyser la composition élémentaire en volume d'otolithes et d'autres aragonites marins.

Entreposage et prélèvement d'échantillons

Ce matériau doit être conservé hermétiquement dans sa bouteille d'origine et entreposé dans un lieu frais. Le contenu doit être bien mélangé par rotation ou agitation de la bouteille avant l'usage. La bouteille doit être fermée hermétiquement immédiatement après l'usage.

Directives de séchage

On peut faire sécher le matériau FEBS-1 jusqu'à un poids constant dans un four pendant 3 heures à 105 °C.

Préparation du matériau FEBS-1

Les otolithes ont été extraits des poissons, rincés avec de l'eau ultrapure, séchés à l'air et entreposés dans des bouteilles de polyéthylène. La contamination de surface a par la suite été éliminée dans une salle propre de catégorie 100 en rinçant de nouveau tous les otolithes dans une solution de HNO₃ (2 %) ultrapure pendant 5 minutes, suivi par un rinçage triple dans de l'eau ultrapure. Les otolithes ont ensuite été traités pendant 10 minutes dans un bain d'ultrasons à eau ultrapure, suivi par un autre rinçage triple dans de l'eau ultrapure, et séchés dans une hotte à écoulement d'air laminaire pendant 72 heures.

Les otolithes ont été broyés à l'aide d'un broyeur à boulets et la poudre résultante a été passée dans des cribles à maille 100 et 200 en acier inoxydable (grandeurs de particules de 150 µm et 75 µm, respectivement). Les fractions 100+ et 200+ ont été retournées au broyeur et broyées jusqu'à ce que tout le matériau ait passé par le crible à maille 200. Le matériau a ensuite été stérilisé par irradiation à une dose minimale de 25 kGy (Neutron Products Inc., Dickerson (Maryland) États-Unis).

Stabilité

Les essais de stabilité rigoureux de ce matériau étaient inutiles en raison de l'intérêt seulement de connaître la teneur totale en éléments majeurs, mineurs et à l'état de traces, ainsi que les propriétés chimiques et physiques de la matrice, dans les conditions d'entreposage recommandées, et, par conséquent, les contributions à l'incertitude attribuables à la stabilité à long terme du matériau ne font pas partie de l'incertitude combinée présentée au tableau 2.

Date d'expiration

Les valeurs certifiées pour le matériau FEBS-1 sont considérées valables jusqu'en avril 2015, à condition que le MRC soit manipulé et entreposé conformément aux directives ci-incluses.

Valeurs d'information

Plusieurs éléments n'ont pas été certifiés en raison de leur importante hétérogénéité. Une plage de concentrations est présentée au tableau 1 qui résume simplement les concentrations minimum et maximum de l'élément déterminées dans tout sous-échantillon déterminées par la méthode ID-ICP-MS, ainsi que la confirmation par une autre méthodologie. Ces données pourraient intéresser les utilisateurs et lecteurs et sont donc présentées dans ce rapport.

Tableau 1

Élément	Portée*	Technique
Cd, µg/kg	1.4 - 3.2	ID-ICP-MS, ICP-MS
Cu, mg/kg	4.2 - 6.8	ID-ICP-MS, ICP-MS
Ni, µg/kg	16 - 29	ID-ICP-MS
Pb, mg/kg	0.40 - 0.77	ID-ICP-MS, ICP-MS
Zn, mg/kg	3.2 - 6.3	ID-ICP-MS, INAA

*Valeurs extrêmes de la plage de concentrations obtenues durant la caractérisation des échantillons.

Valeur certifiée

Les résultats d'un sous-groupe de participants ont été utilisés pour la certification du matériau FEBS-1. Ces laboratoires ont été choisis en fonction de leur expérience en analyse d'échantillons d'otolithes.

Les valeurs certifiées ont été calculées à partir des moyennes non pondérées des résultats des laboratoires participants. [3,4]

Les nouvelles lignes directrices pour les producteurs de MRC laissent supposer que toutes les sources pertinentes pour l'utilisateur du matériau devraient contribuer à l'incertitude de la valeur certifiée [2-4]. L'évaluation de l'incertitude globale comprend les incertitudes attribuables à la caractérisation des lots (u_{char}), les incertitudes attribuables aux variations entre les bouteilles (u_{hom}) ainsi que l'instabilité dérivée des effets liés à l'entreposage à long terme et au transport (u_{stab}). Ces composants sont exprimés sous forme d'incertitudes normalisées et peuvent être combinés ainsi :

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

Les différentes statistiques utilisées pour calculer les valeurs certifiées sont indiquées dans le tableau 2.

Caractérisation

Les incertitudes de caractérisation (u_{char}) ont été calculées selon l'équation 2, où s est l'écart type des moyennes et p est le nombre de moyennes incluses dans le calcul [6].

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

Homogénéité

L'homogénéité du matériau a été analysée au CNRC par ICP-MS ou ICP-OES. Les résultats pour les sous-échantillons analysés en triple (0,250 g) provenant d'au moins 8 bouteilles ont été évalués par ANOVA.

Dans le cas des éléments Ba, Li, Mg, Sr et Ca, l'incertitude attribuable à l'inhomogénéité, u_{hom} , est égale à l'écart type entre les unités dérivé expérimentalement ($s_{between}$) comme meilleur estimé de l'incertitude attribuable à l'hétérogénéité entre les unités. Cependant, dans le cas des éléments Mn et Na, la situation illustrée par l'équation 3 s'est produite :

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

où s_{meas} est l'écart type de répétabilité de la méthode utilisée pour évaluer l'homogénéité et n est le nombre d'échantillons répétés par unité. Pour ces cas, u_{hom} a été calculé selon l'équation 4 :

$$u_{hom} = \sqrt{\frac{MS_{within}}{n}} \sqrt[4]{\frac{2}{v_{MS_{within}}}} \quad (4)$$

où MS_{within} représente la moyenne des carrés dans les groupes et $v_{MS_{within}}$ est le nombre de degrés de liberté. [5]

Le tableau 1 résume les composants de l'incertitude résultants pour l'homogénéité pour chaque élément pour les sous-échantillons de 250 mg utilisés pour faire l'analyse.

Stabilité

Tel que mentionné ci-dessus, les composants de l'incertitude attribuables à la stabilité à long terme et à court terme étaient considérés négligeables et ne sont donc pas inclus dans le budget des incertitudes.

Tableau 2. Composants de l'incertitude pour le matériau FEBS-1.

	Ba, mg/kg	Ca, %	Li, mg/kg	Mg, mg/kg	Mn, mg/kg	Na, mg/kg	Sr, mg/kg
u_{char}	0.039	0.62	0.0211	0.395	0.006	72.9	21
u_{hom}	0.108	0.35	0.0055	0.535	0.0055	23.5	34
u_c	0.115	0.717	0.022	0.665	0.0081	80.3	40
$U (k=2)$	0.23	1.4	0.044	1.33	0.016	161	79

Mises à jour

On prévoit que des valeurs établies soient mises à jour, et que des valeurs fiables soient assignées à d'autres éléments, quand on aura accès à d'autres données. La nouvelle information sera publiée dans notre site Web à l'adresse http://inms-ienm.nrc-cnrc.gc.ca/calserv/chemical_metrology_e.html.

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] 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.
- [4] 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.
- [5] T.P.J. Linsinger, J. Pauwels, A.M.H. van der Veen, H. Schimmel and A. Lamberty, *Accred. Qual. Assur.*, 2001, 6, 20 - 25.

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.

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 certification : V. Clancy, J. Lam, C. Scriver, R. Sturgeon, L. Yang et S. Willie.

Nous reconnaissons avec gratitude la coopération des personnes suivantes :

R. Greenberg, R.O. Spatz, R. Vocke, G. Turk et K. Murphy
National Institute for Standards and Technology, Chemical Science and Technology Laboratory, Gaithersburg (États-Unis)

Z. Chen
Laboratory for Isotope and Trace Element Research, Département de chimie et de Biochimie de l'Université Old Dominion, Norfolk (Virginie), 23529, États-Unis

S. Thorrold
Département de biologie, *Woods Hole Oceanographic Institution*, Woods Hole (Massachusetts), 02543, États-Unis.

Certificat délivré en août 2005.
Date d'expiration : Avril 2015.

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.