



MOOS-1

Matériau de référence certifié d'eau de mer pour les éléments nutritifs

Ce matériau de référence est destiné principalement à l'étalonnage de procédures et le développement de méthodes utilisées pour analyser les éléments nutritifs dans l'eau de mer.

Le tableau suivant contient les éléments pour lesquels on a établi des valeurs certifiées dans le matériau MOOS-1.

Élément nutritif (micromole/litre)	
Orthophosphate	1.56 ± 0.07
Silicate	26.0 ± 1.0
Nitrite	3.06 ± 0.15
Nitrite et nitrate	23.7 ± 0.9

Les valeurs certifiées sont basées sur la moyenne non pondérée des résultats de données soumises par les laboratoires participant à une comparaison annuelle d'analyse d'éléments nutritifs, ainsi que sur les résultats du CNRC obtenus par deux méthodes analytiques indépendantes. 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 déterminée à partir des incertitudes combinées des différentes méthodes (u_{char}) ainsi que des incertitudes liées à l'homogénéité (u_{hom}) et la stabilité (u_{stab}).

Il est prévu que l'incertitude U_{CRM} englobe tous les aspects pouvant raisonnablement contribuer à l'incertitude de la quantité mesurée [2,3]. Un facteur de couverture de 2 a été appliqué à toutes les espèces analysées.

Entreposage et prélèvement d'échantillons

Ce matériau doit être entreposé dans sa bouteille d'origine dans un réfrigérateur (4 °C), même si des échantillons entreposés à +20 °C ou +40 °C pendant une période d'un ou de deux mois n'ont montré aucun changement détectable.

Une fois que la bouteille est ouverte, la contamination peut causer des changements dans les espèces analysées. On doit traiter soigneusement l'échantillon si on a l'intention d'en enlever seulement une petite portion et d'entreposer le reste pour usage ultérieur. La bouteille doit être ouverte le moins longtemps possible dans un endroit propre et rester bien fermée le reste du temps.

Prélèvement de l'eau pour le matériau MOOS-1

Le matériau MOOS-1 a été prélevé à une latitude de 47,062833 °N, et à une longitude de 59,982333 °W, au large de l'extrémité nord de l'île du Cap-Breton, en Nouvelle-Écosse (Canada). L'eau a été prélevée à une profondeur d'environ 200 mètres à l'aide d'une rosette contenant 22 bouteilles Niskin, chacune ayant un volume approximatif de 10 litres. Le contenu de chaque bouteille Niskin a été transféré dans une bonbonne de 50 litres à travers un filtre à cartouche de 0,05 µm à l'aide d'une pompe péristaltique. L'eau a été homogénéisée dans un réservoir de 400 litres et transférée à des bouteilles de 60 mL en aliquotes de 50 mL, qui ont ensuite été scellées et irradiées. L'eau a été prélevée le 24 juin, embouteillée les 11 et 12 juillet et irradiée le 16 juillet 1996. On a par la suite découvert que l'irradiation était une source de variance dans les échantillons embouteillés, et une partie de l'échantillon d'origine a été mélangée de nouveau et embouteillée le 3 avril 2001, sans irradiation subséquente.

Valeur certifiée

Les lignes directrices destinées aux producteurs de MRC proposent toutes les sources pertinentes pour l'utilisateur de ce matériau contribuant à l'incertitude de la

valeur certifiée [2,3]. L'incertitude générale estimée comprend les incertitudes attribuables à la caractérisation du lot (u_{char}), les incertitudes attribuables aux variations entre les bouteilles (u_{hom}) ainsi que l'instabilité attribuable aux effets de l'entreposage à long terme ou au transport à court terme (u_{stab}). Ces éléments (exprimés sous forme d'incertitudes normalisées, peuvent être combinés ainsi :

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

Le résumé des résultats des différentes statistiques utilisées pour calculer les valeurs certifiées est présenté au tableau 2.

Caractérisation

Le matériau MOOS-1 a été analysé par plusieurs laboratoires experts participant à une comparaison annuelle pour les éléments nutritifs organisée par la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) [4]. Les données produites au CNRC selon deux méthodes d'analyse indépendantes font également partie des résultats de la comparaison.

On avait demandé aux laboratoires de fournir les résultats en double, en employant une méthode analytique de leur choix.

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 MOOS-1. Ces laboratoires ont été choisis en fonction de leur performance lors d'une comparaison antérieure.

Les valeurs certifiées ont été calculées à partir des moyennes non pondérées des résultats des laboratoires participants [3,5-7]. Les données ont d'abord été examinées pour déterminer les données discordantes à l'aide du test de Grubb.

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 [6].

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

Tableau 2. Données statistiques pour le matériau MOOS-1

Composantes d'incertitude, micromole/litre	Orthophosphate	Silicate	Nitrite	Nitrite et nitrate
par comparaison corrélatrice				
S_L	0.096	1.6	0.116	0.57
S_w	0.011	0.2	0.025	0.21
s de moyenne	0.096	1.6	0.118	0.59
ensembles de données, p	14	14	14	14
u_{char}	0.026	0.43	0.032	0.16
u_{hom}	0.011	0.17	0.029	0.31
u_{stab}	0.018	0.18	0.054	0.28

s_L – écart type interlaboratoire de la comparaison
s_w – écart type intralaboratoire de la comparaison

Méthodes analytiques

Les laboratoires ont surtout employé des méthodes basées sur les procédures colorimétriques traditionnelles de Strickland et Parsons [8] et de Morris et Riley [9] pour analyser les éléments nutritifs dans le matériau MOOS-1. L'EPA des États-Unis a récemment préparé des méthodes colorimétriques automatisées qui sont basées sur ces principes [10-12].

Des méthodes indépendantes basées sur la chromatographie ionique pour les nitrites et nitrates, et sur la spectroscopie de masse à plasma induit- chromatographie à exclusion ionique pour les silicates et phosphates, ont été développées au CNRC pour confirmer les résultats colorimétriques.

Homogénéité

Les composantes de l'incertitude des valeurs certifiées attribuables à l'homogénéité ont été dérivées selon la recommandation d'un groupe d'étude international [7]. L'homogénéité du matériau a été analysée au CNRC à l'aide de procédures colorimétriques normalisées. Les résultats de sous-échantillons analysés en triple provenant de dix bouteilles ont été évalués par ANOVA.

La contribution à l'incertitude attribuable à la non-homogénéité, u_{hom}, a été définie comme étant égale à l'écart type entre les unités (S_{between}), et est considéré le meilleur estimé de l'incertitude attribuable à l'homogénéité.

Stabilité

Les composantes de l'incertitude attribuables à la stabilité à court et à long terme ont été évaluées. Des échantillons de MOOS-1 ont été entreposés pendant un mois à +40 °C, +20 °C et -25 °C afin de déterminer la possibilité d'incertitude attribuable au transport ou à l'entreposage à court terme. Ces échantillons ont été analysés en même temps que plusieurs bouteilles qui avaient été entreposées à la température recommandée de +4 °C. On n'a observé aucune différence entre les bouteilles, par conséquent, la partie de l'incertitude attribuable à la stabilité à court terme a été fixée à zéro.

Les composantes de l'incertitude liées à la stabilité à long terme de ce MRC ont été calculées selon les recommandations d'un groupe d'étude international [7]. La pente et l'incertitude de l'analyse de régression des données de stabilité temporelle ont été utilisées pour calculer les valeurs indiquées au tableau 2, en se basant sur une durée de vie prévue de 60 mois.

Le matériau MOOS-1 a été contrôlé à plusieurs reprises depuis 1996 et les résultats des analyses de la concentration d'éléments nutritifs sont stables sur cette période. La stabilité de ce MRC continuera à être contrôlée et les clients seront avisés de toute irrégularité importante se produisant avant la date d'expiration du matériau.

Expiration

Selon la stabilité des échantillons, les valeurs certifiées pour le matériau MOOS-1 sont considérées valables jusqu'en décembre 2007, à condition que le MRC soit manipulé et entreposé selon les directives indiquées dans ce document.

Critères d'acceptation

Les valeurs des propriétés indiquées dans ce certificat sont les meilleures estimations des valeurs réelles pouvant être obtenues, en se basant sur l'exercice de certification. Il incombe à l'analyste d'évaluer si le MRC convient à l'usage envisagé et d'interpréter ses propres résultats d'analyses [13].

L'utilisateur peut évaluer l'erreur du laboratoire à partir de la différence entre la valeur moyenne calculée de mesures répétées (\bar{x}) et la valeur certifiée (μ) : $\bar{x} - \mu$. Selon le Guide 33 de l'ISO (Utilisation des matériaux de référence certifiés), le critère d'acceptation 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 valeurs d'ajustement choisies par le laboratoire en fonction de limites ou d'exigences économiques ou techniques, et σ_D est l'écart type de la méthode de mesure. On peut calculer la valeur de σ_D à partir des données de contrôle de la qualité du laboratoire de l'utilisateur et elle peut être estimée à partir de deux composantes, tel qu'illustré par l'équation 6 :

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

où s_b est la composante de l'écart type interlaboratoire attribuable à la méthode de mesure (idéalement, cette composante comprendrait l'écart type à long terme de la méthode de l'utilisateur, ou, comme alternative, la valeur de s_L du tableau 2), s_w est l'écart type intralaboratoire (ou l'écart type de répétabilité) et n est le nombre d'analyses répétées du matériau de référence. Le document de référence 13 traite d'autres méthodes de calcul de la valeur de s_b .

Remerciements

Les membres suivant de l'Institut des étalons nationaux de mesure, Conseil national de recherche Canada, ont participé à la certification : V.P. Clancy, J.W. McLaren, L. Yang and S. Willie.

La coopération et les conseils de M. Peter Strain, Ph. D., (Bedford Institute of Oceanography, Dartmouth, Nouvelle-Écosse) sur la préparation de ce matériau ont été beaucoup appréciés.

Centre pour contrôle et évaluation côtier de NOAA, Silver Spring, pour avoir commandité la comparaison corrélative.
La laboratoires suivants on participé à la certification de MOOS-1 :

Fisheries and Oceans Canada
Bedford Institute of Oceanography
Marine Nutrient Lab
Dartmouth, N.S. B2Y 4A2
Peter Strain, Pierre Clement and Carol Anstey

Fisheries and Oceans Canada
Institute of Ocean Sciences
9860 West Saanich Rd.
Sidney, B.C. V8L 4B2
Janet Barwell Clarke

Fisheries and Oceans Canada
Institut Maurice Lamontagne
850, route de la Mer, C.P. 1000
MontJoli, Québec, Canada
Alain Gagné

King County Environmental Laboratory
Conventionals Unit
322 West Ewing St
Seattle, WA 98119
Despina Strong

Louisiana Universities Marine Consortium
8124 Highway 56
Chauvin, LA 70344
Grady Hanrahan, Rodney Powell, Sheryl Bell and Amy Wilson-Finelli.

Miami Dade DERM Laboratory
211 West Flagler Street
Miami, FL 33130
Jana Bares, Dora Magrisso and Julio Lopez

NOAA
4301 Rickenbacker Causeway
Miami, FL 33149
Jia-Zhong Zhang

U.S. EPA
Atlantic Ecology Division
27 Tarzwell Dr.
Narragansett, RI 02882
Marnita Chintala

University of California
Marine Science Institute
Santa Barbara, CA 93106
Robert Petty, William Clinton and Anya Engen

University of Connecticut
Environmental Research Institute
Storrs, CT 062695210
Christopher Perkins, Stephanie Bayer and Elizabeth Fumal

University of Louisiana at Lafayette
Center for Ecology and Environmental
Technology
Lafayette, LA 70504
Robert Twilley

University of Plymouth
School of Environmental Sciences,
Plymouth Environmental Research Centre,
Plymouth, PL48AA UK
Paul Worsfold, Paulo Gardolinski and Utra Mankasingh

University of Washington
School of Oceanography
Seattle, WA 981957940
Katherine Kroglund

Scripps Institution of Oceanography
8855 Biological Grade
La Jolla, CA 92037
Doug Masten

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.N. Willie and V.P. Clancy, Second Intercomparison for Nutrients in Seawater, NOAA Technical Memorandum 158, October 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] J.D. Strickland and T. R. Parsons. 1972. A practical handbook of seawater analysis. Bull. Fish. Res. Board Can. 167: 310p.

[9] A.W. Morris and J.P. Riley, Determination of nitrate in sea water. Anal. Chim. Acta. (1963) 29:272-279.

[10] J. Zhang and G. Berberian, EPA Method 366.0, Determination of dissolved silicate in estuarine and coastal waters by gas segmented continuous flow colorimetric analysis. Sept., 1997. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

[11] C.F. Zimmermann and C.W. Keefe, EPA Method 365.5, Determination of orthophosphate in estuarine and coastal waters by automated colorimetric analysis. Sept., 1997. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

[12] J. Zhang, P.B. Ortner and C.J. Fischer, EPA Method 353.4, Determination of Nitrate and Nitrite in Estuarine and Coastal Waters by Gas Segmented Continuous Flow Colorimetric Analysis. Sept., 1997. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

[13] R. Walker and I. Lumley, Pitfalls in terminology and use of reference materials, Trends in Anal. Chem., (1999) 18: 594-616.

Mises à jour

Notre site web va contenir toutes les nouvelles informations.

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

Mars 2003

Date d'expiration : Novembre 2007

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.