



Certificat d'analyse

Matériau de référence certifié

MESS-4

Matériau de référence certifié pour la teneur en métaux totaux et extractibles des sédiments marins

MESS-4 est un matériau de référence certifié (MRC) pour les sédiments marins préparé au Conseil national de recherches Canada (CNRC). Il contient des informations sur la teneur en métaux totaux et extractibles. Une unité de MESS-4 consiste en environ 50 grammes des sédiments marins.

Les tableaux suivants montrent les valeurs certifiées, de référence et d'information pour MESS-4. Les incertitudes élargies associées aux valeurs certifiées et de référence ont été calculées selon le guide JCGM [1] et correspondent à environ 95 % de confiance ($k = 2$). Toutes les valeurs données sont exprimées sur la base de la masse sèche.

Tableau 1 : Fractions de masse et incertitude élargie ($k = 2$) pour les métaux totaux dans MESS-4

Analyte	Fraction massique, mg/kg	Type de valeur	Reconnaissance internationale de la capacité de mesure (CMC)
aluminium (c,d,e,h)	79 100 ± 2000	certifiée	MES24
antimoine (a,d,g)	1,07 ± 0,16	certifiée	TES01
arsenic (b,e,d,g)	21,7 ± 2,8	certifiée	TES02
baryum (d,g)	920	information	MYC01
béryllium (b,c,d)	2,09 ± 0,28	certifiée	TES03
bismuth (d)	2,7	information	MYC02
brome (g)	60	information	--
césium (d,g)	10	information	--
cadmium (a,d)	0,28 ± 0,04	certifiée	TES04
calcium (c,d,e,h)	13 100 ± 600	certifiée	MES25
carbone (i)	17 900	information	--
cérium (d,g)	72	information	MYC03
chlore (g,h)	13 100 ± 4400	certifiée	--
chrome (a,d,e,g)	94,3 ± 1,8	certifiée	TES05
cobalt (b,d,g)	13,0 ± 0,8	certifiée	TES06
cuivre (a,c,d,e)	32,9 ± 1,8	certifiée	TES07
dibutylétain (as Sn) (e,f)	< 0,005	information	TEOMS02
europium (g)	1,3	information	MYC06
gallium (d)	18	information	MYC08
germanium (d)	0,16	information	MYC09

Analyte	Fraction massique, mg/kg	Type de valeur	Reconnaissance internationale de la capacité de mesure (CMC)
hafnium (d,g)	3,0	information	--
indium (d)	0,10	information	MYC11
fer (d,e,g,h)	37 900 ± 1600	certifiée	MES26
lanthane (d,g)	35	information	MYC12
plomb (a,c,d,e)	21,5 ± 1,2	certifiée	TES08
lithium (a,c,d,e)	65,3 ± 6,8	certifiée	TES09
lutétium (g)	0,11	information	--
magnésium (c,d,e,h)	15 800 ± 1200	certifiée	MES28
manganèse (b,c,d,e)	298 ± 14	certifiée	TES10
mercure (a,f)	0,09 ± 0,04	référence	TES11
molybdène (a,c,d)	2,53 ± 0,12	référence	TES12
monobutylétain (as Sn)	< 0,05	information	TEOMS03
néodyme (g)	42	information	MYC14
nickel (a,c,d,e)	42,8 ± 1,6	certifiée	TES13
niobium (d)	12	information	MYC15
phosphore (c,d,h)	1040 ± 160	certifiée	MES30
potassium (c,d,e,h)	23 800 ± 1000	certifiée	MES27
rhénium (d)	0,004	information	MYC18
rubidium (d,g)	180	information	MYC17
samarium (g)	5,5	information	MYC19
scandium (d,g)	13,4	information	MYC20
sélénium (a,d)	1,5	information	TES14
silicium (c,h)	278 000 ± 20 000	certifiée	MES33
argent (a,c,d)	0,161 ± 0,024	certifiée	TES15
sodium (d,e,g)	12 600 ± 800	certifiée	MES29
strontium (a,c,d,e)	132 ± 8	certifiée	TES16
soufre (c,d,h,i)	1580 ± 200	certifiée	MES31
tantale (d)	1	information	MYC21
tellure (d)	0,1	information	MYC22
thallium (a,d)	0,85 ± 0,10	certifiée	TES17
thorium (d,g)	12	information	--
étain (a,d,g)	2,35 ± 0,12	certifiée	TES18
titane (c,d,e,h)	3840 ± 220	certifiée	MES32
tributylétain (as Sn) (e,f)	< 0,005	information	TEOMS01
tungstène (d)	1,3	information	MYC25
uranium (a,d,g)	3,4 ± 0,4	certifiée	--
vanadium (b,c,d,e)	216 ± 8	certifiée	TES19
ytterbium (g)	2	information	MYC26
yttrium (d,g)	20	information	MYC27

Analyte	Fraction massique, mg/kg	Type de valeur	Reconnaissance internationale de la capacité de mesure (CMC)
zinc (a,c,d,e)	147 ± 6	certifiée	TES20
zirconium (d)	96	information	MYC28

Codes

Les codes font référence aux méthodes expérimentales utilisées pour le dosage de l'analyte.

- a spectrométrie de masse à plasma induit à dilution isotopique (ID-ICP-MS)
- b spectrométrie de masse à plasma induit par ajout dosé d'étalons (SA-ICP-MS)
- c spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS)
- d spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES)
- e spectrométrie d'émission atomique à plasma induit par ajout dosé d'étalons (SA-ICP-AES)
- f spectroscopie d'absorption atomique en vapeur froide (CV-AAS)
- g analyse par activation neutronique (INAA)
- h spectrométrie par fluorescence de rayons X à fusion (XRF)
- i spectroscopie infrarouge à combustion (LECO)
- j chromatographie en phase gazeuse ICPMS à dilution isotopique (ID-GC-ICP-MS)
- k décomposition thermique spectroscopie d'absorption atomique (TD-AAS)

Tableau 2: Valeurs de référence et incertitude élargie ($k = 2$) pour la fraction de masse extractible basée sur l'extraction séquentielle BCR [2] dans MESS-4*

Analyte	BCR étape 1, mg/kg	BCR étape 2, mg/kg	BCR étape 3, mg/kg	Résidu BCR, mg/kg
aluminium	140 ± 73	1315 ± 3	1204 ± 628	59 762 ± 12 617
antimoine	0,037 ± 0,030	0,016 ± 0,001	0,003 ± 0,002	0,980 ± 0,434
arsenic	0,687 ± 0,121	3,52 ± 0,79	1,17 ± 0,28	15,9 ± 1,7
béryllium	0,132 ± 0,087	0,334 ± 0,053	0,148 ± 0,067	1,19 ± 0,12
cadmium	0,140 ± 0,015	0,045 ± 0,013	0,043 ± 0,023	0,068 ± 0,002
calcium	11 000 ± 280	1994 ± 12	186 ± 32	814 ± 424
chrome	0,305 ± 0,072	1,98 ± 0,23	3,86 ± 0,67	80,5 ± 8,0
cobalt	1,05 ± 0,08	2,61 ± 0,15	1,84 ± 0,04	10,0 ± 0,2
cuivre	2,01 ± 0,24	6,76 ± 0,88	9,41 ± 2,31	12,3 ± 2,7
fer	599 ± 92	6632 ± 1005	1837 ± 973	22 729 ± 704
plomb	0,688 ± 0,268	11,4 ± 0,4	0,663 ± 0,425	7,37 ± 1,56
lithium	2,45 ± 1,8	3,43 ± 1,48	6,61 ± 5,34	46,3 ± 5,4
magnésium	5947 ± 691	921 ± 1	562 ± 178	6659 ± 1461
manganèse	109 ± 9	45,6 ± 2,1	23,0 ± 3,9	113 ± 8
molybdène	0,015 ± 0,019	0,028 ± 0,002	0,064 ± 0,071	2,24 ± 0,83

Analyte	BCR étape 1, mg/kg	BCR étape 2, mg/kg	BCR étape 3, mg/kg	Résidu BCR, mg/kg
nickel	2,09 ± 0,35	5,70 ± 0,49	10,1 ± 1,8	20,8 ± 1,7
phosphore	6,46 ± 1,34	543 ± 81	88,5 ± 6,0	462 ± 12
potassium	1302 ± 92	614 ± 99	262 ± 37	18 210 ± 2895
sélénium	0,038 ± 0,024	0,027 ± 0,011	0,870 ± 0,232	0,251 ± 0,175
sodium	9057 ± 282	129 ± 30	39,7 ± 2,7	3669 ± 252
strontium	24,1 ± 3,8	14,0 ± 3,2	2,88 ± 0,46	85,8 ± 0,2
soufre	679 ± 19	48,4 ± 9,3	565 ± 47	152 ± 60
thallium	0,003 ± 0,001	0,022 ± 0,002	0,023 ± 0,003	0,745 ± 0,232
étain	<0,01	<0,01	0,015 ± 0,004	1,89 ± 0,05
uranium	0,121 ± 0,034	0,238 ± 0,144	0,593 ± 0,093	1,64 ± 0,04
vanadium	0,370 ± 0,175	18,1 ± 1,2	3,59 ± 1,72	176 ± 9
zinc	17,9 ± 0,4	29,4 ± 2,0	22,1 ± 4,9	74,7 ± 6,6

*BCR étape 1 : fraction échangeable; BCR étape 2 : fraction réductible; BCR étape 3 : fraction oxydable; BCR résidu : résidu de l'étape 3. Rapport complet et données de la réf [2].

Tableau 3: Valeurs de référence et incertitude élargie ($k = 2$) pour la fraction de masse extractible basée sur l'extraction séquentielle de Tessier [3] dans MESS-4*

Analyte	Tessier étape 1, mg/kg	Tessier étape 2, mg/kg	Tessier étape 3, mg/kg	Tessier étape 4, mg/kg	Résidu de Tessier, mg/kg
antimoine	0,020 ± 0,016	0,028 ± 0,002	0,011 ± 0,007	<0,01	1,11 ± 0,18
arsenic	0,102 ± 0,014	0,257 ± 0,050	2,57 ± 0,27	0,264 ± 0,060	18 ± 3,7
béryllium	<0,004	0,041 ± 0,024	0,472 ± 0,180	0,07 ± 0,01	1,72 ± 0,13
cadmium	<0,02	0,080 ± 0,025	0,049 ± 0,035	0,04 ± 0,072	0,072 ± 0,059
chrome	0,005 ± 0,001	0,159 ± 0,03	3,55 ± 0,69	1,84 ± 0,40	89,0 ± 10,4
cuivre	0,463 ± 0,015	1,44 ± 0,295	4,42 ± 0,27	7,13 ± 0,93	20,9 ± 2,7
fer	4,26 ± 1,23	327 ± 31	6152 ± 235	508 ± 108	27 826 ± 6756
plomb	0,014 ± 0,006	2,50 ± 0,34	8,33 ± 1,88	0,271 ± 0,025	10,2 ± 2,7
lithium	0,403 ± 0,086	0,486 ± 0,022	6,80 ± 1,51	2,35 ± 0,28	48,6 ± 7,7
manganèse	2,95 ± 0,26	75,7 ± 7,1	71,5 ± 10,4	11,4 ± 0,24	111 ± 16
nickel	0,055 ± 0,009	0,829 ± 0,067	12,3 ± 3,3	5,82 ± 0,89	26,8 ± 4,6
sélénium	0,025 ± 0,005	0,205 ± 0,138	0,099 ± 0,184	0,526 ± 0,125	0,219 ± 0,08
strontium	14,4 ± 0,2	10,7 ± 1,7	10,7 ± 2,0	2,38 ± 0,38	85,4 ± 13,3

Analyte	Tessier étape 1, mg/kg	Tessier étape 2, mg/kg	Tessier étape 3, mg/kg	Tessier étape 4, mg/kg	Résidu de Tessier, mg/kg
étain	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	3,23 ± 0,48
uranium	0,055 ± 0,003	0,237 ± 0,0312	0,353 ± 0,224	0,162 ± 0,004	2,28 ± 0,93
vanadium	0,276 ± 0,044	0,471 ± 0,121	21,9 ± 2,3	0,764 ± 0,205	199 ± 25
zinc	0,101 ± 0,044	11,7 ± 0,491	49,4 ± 10,4	13,6 ± 2,1	81,8 ± 8,1

*Tessier étape 1 : fraction échangeable; Tessier étape 2 : fraction liée aux carbonates; Tessier étape 3 : fraction liée aux oxydes de Fe-Mn; Tessier étape 4 : fraction liée aux matières organiques et aux sulfures; Tessier résidu : résidu de l'étape 4. Rapport complet et données de la réf [3].

Reconnaissance internationale des aptitudes en matière de mesure

Les capacités de mesure sur lesquelles reposent les présents résultats sont enregistrées dans la base de données des Capacités de mesure et d'étalonnage (CMC) du Bureau international des poids et mesures (BIPM), signifiant la reconnaissance des certificats de mesure des instituts nationaux de métrologie (INM) participant à l'Arrangement de reconnaissance mutuelle (ARM) avec les identifiants correspondants. La liste de toutes les capacités de mesures enregistrées pour les matrices de sédiments peut être consultée dans la base de données du BIPM, à l'adresse suivante: <https://www.bipm.org/kcdb/>.

Valeurs certifiées

Les valeurs certifiées sont celles que le CNRC considère comme les plus fiables en ce qui a trait à l'exactitude. Pour les établir, toutes les sources connues ou présumées d'erreur systématique et on les a incluses dans les incertitudes élargies rapportées. Les valeurs certifiées sont la meilleure estimation de la valeur réelle et de l'incertitude.

Valeurs de référence

Les valeurs de référence sont des valeurs non certifiées pour lesquelles il n'y a pas suffisamment de données disponibles pour fournir une estimation exhaustive de l'incertitude permettant leur certification complète.

Valeurs informatives

Les valeurs informatives sont celles pour lesquelles il n'y a pas suffisamment de données disponibles pour fournir une estimation de l'incertitude.

Utilisation prévue

Le présent matériau de référence est destiné à être utilisé pour le développement de méthodes, la validation et le contrôle de qualité pour la teneur en métaux totaux et extractibles dans des sédiments marins ou des matériaux contenant des matrices similaires.

Entreposage et prélèvement d'échantillons

Il est recommandé de stocker le matériau dans un endroit frais et propre. Chaque bouteille est emballée dans une pochette en aluminium trilaminée.

Avant l'utilisation, le contenu du flacon doit être bien mélangé, puis fermé hermétiquement. Les valeurs certifiées sont basées sur un sous-échantillon de 250 mg minimum prélevé dans le flacon.

Directives de séchage

Bien qu'initialement exempts d'humidité suite à la lyophilisation, les matériaux ont adsorbé de l'humidité au cours des opérations ultérieures. Une aliquote de l'échantillon désigné doit être séchée à masse constante pour la détermination de l'humidité. Il est recommandé de procéder à un séchage pendant plusieurs heures à 105 °C, ce qui est une méthode relativement simple pour obtenir à une masse sèche pour la plupart des usages. La teneur en humidité du MESS-4 est d'environ 0,019 g/g.

Préparation du matériau

Le matériau MESS-4 a été prélevé sur la mer Beufort (Arctique canadien). Tous les matériaux ont été séchés à froid, passés au crible no. 120 (125 µm), mélangés, puis embouteillés par des employés du CNRC aux installations du Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie, à Ottawa. Après avoir été mis en bouteille, les échantillons ont été stérilisés par irradiation avec une dose minimale de 25 kGy, afin de réduire au minimum tout effet d'une activité biologique.

Stabilité

Le MRC précédent, MESS-3, a été analysé périodiquement pendant plus de dix ans, et il a été montré qu'il a été stable à la fois physiquement et chimiquement pendant ce laps de temps. Nous nous attendons à des résultats similaires pour le MESS-4. Des composantes de l'incertitude due à la stabilité à court et à long terme ont été jugées négligeables et ne sont donc pas incluses dans le bilan des incertitudes.

Homogénéité

Le MESS-4 a fait l'objet d'un essai d'homogénéité au CNRC. Les résultats obtenus sur des sous-échantillons (250 mg) ont été évalués en utilisant le modèle à effets aléatoires de DerSimonian-Laird et inclus dans le calcul des valeurs certifiées [4].

Incertitude

L'évaluation de l'incertitude associée aux valeurs certifiées et de référence a été réalisée. L'estimation de l'incertitude combinée (u_c) comprend les incertitudes dues à la caractérisation du lot (u_{car}), à la variation possible d'une bouteille à l'autre (u_{hom}) et aux variations entre les diverses méthodes de mesure ($u_{méthode}$). Cette dernière, estimée comme étant l'hétérogénéité du modèle des effets aléatoires ajusté aux résultats des méthodes individuelles, est également connue sous le nom d'incertitude noire. [5,6] Exprimées en termes d'incertitude-type, ces composantes sont données dans le tableau 4.

Tableau 4 : Composantes d'incertitude pour la fraction massique des métaux totaux métaux dans MESS-4

Analyte	U_c mg/kg	U_{car} mg/kg	U_{hom} mg/kg	$U_{méthode}$ mg/kg
aluminium	1000	600	800	0
antimoine	0,08	0,08	0,02	0,00
arsenic	1,4	1,0	1,0	0,0
béryllium	0,14	0,06	0,13	0,00
cadmium	0,02	0,02	0,01	0,00
calcium	300	300	100	0
chlore	2200	600	1200	1700
chrome	0,9	0,6	0,7	0,0
cobalt	0,4	0,2	0,3	0,0
cuivre	0,9	0,7	0,5	0,0
fer	800	400	700	0
plomb	0,6	0,5	0,3	0,0
lithium	3,4	0,9	0,6	3,2
magnésium	600	400	0	400
manganèse	7	6	4	0
nickel	0,8	0,6	0,6	0,0
phosphore	80	50	30	50
potassium	500	380	320	0
silicium	10 000	10 000	3000	0
argent	0,012	0,012	0,003	0,000
sodium	400	400	100	0
strontium	4	3	2	0
soufre	100	60	50	70
thallium	0,05	0,05	0,00	0,00
étain	0,06	0,04	0,05	0,00
titane	110	80	80	0
uranium	0,2	0,2	0,0	0,0
vanadium	4	3	2	0
zinc	3	2	2	0,0

Traçabilité métrologique

Les résultats présentés dans ce certificat d'analyse sont traçables au SI par le biais de MRC produits par les instituts nationaux de métrologie et d'étalons préparés par gravimétrie de pureté établie. À ce titre, le MESS-4 constitue un matériau de référence adéquat pour des programmes d'assurance de la qualité en laboratoire, conformément à la norme ISO/IEC 17025.

Système de gestion de la qualité (ISO 17034, ISO/IEC 17025)

Ce matériel a été produit conformément au Système de gestion de la qualité de Métrologie du CNRC, qui est conforme aux exigences des normes ISO 17034 et ISO/IEC 17025. Le Système de gestion de la qualité de Métrologie qui appuie les aptitudes en matière de mesures et d'étalonnages du CNRC, tel qu'il est indiqué dans la base de données des comparaisons clés du Bureau international des poids et mesures (BIPM) (http://kcdb.bipm.org/default_fr.asp), a été examiné et approuvé sous l'autorité du Système interaméricain de métrologie (SIM) et s'est avéré conforme aux attentes de l'Arrangement de reconnaissance mutuelle du Comité international des poids et mesures (CIPM). L'approbation SIM est disponible sur demande.

Mises à jour

Les utilisateurs devraient s'assurer que le certificat en leur possession est à jour. Tout nouveau renseignement sera affiché sur notre site Web, à l'adresse suivante : www.cnrc.gc.ca/mrc.

Références

1. Evaluation of measurement data: Guide to the expression of uncertainty in measurement, JCGM 100:2008. <https://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>
2. Kumkrong P, Mercier PHJ, Pihilligawa IG, Mihai O, Tyo DD, Cindy J, Kingston DM, Mester Z (2021) Determination of 27 metals in HISS-1, MESS-4 and MESS-4 marine sediment certified reference materials by the BCR sequential extraction. *Talanta*, 221: 121543 <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121543>
3. Kumkrong P, Mihai O, Mercier PHJ, Pihilligawa IG, Tyo DD, Mester Z (2021) Tessier sequential extraction on 17 elements from three marine sediment certified reference materials (HISS-1, MESS-4, and MESS-4). *Anal. Bioanal. Chem.* 413: 1047-1057 <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03063-z>
4. DerSimonian R, Laird N (1986) Meta-analysis in clinical trials. *Controlled Clinical Trials*, 7: 177-188. [https://doi.org/10.1016/0197-2456\(86\)90046-2](https://doi.org/10.1016/0197-2456(86)90046-2)
5. Possolo A, Toman B (2007) Assessment of measurement uncertainty via observation equations. *Metrologia*, 44: 464-475. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/44/6/005>
6. Thompson M, Ellison SLR (2011) Dark uncertainty. *Accred. Qual. Assur.*, 16: 483-487. <https://doi.org/10.1007/s00769-011-0803-0>

Cité par

Une liste de publications scientifiques citant le MESS-4 peut être obtenue à l'adresse suivante: doi.org/10.4224/crm.2014.mess-4.

Auteurs

Scott Willie¹, Kenny Nadeau¹, Indu Gedara Pihillagawa¹, Lu Yang¹, Vincent Clancy¹, Patricia Grinberg¹, Paramee Kumkrong¹, Patrick H.J. Mercier¹, Ovi Mihai¹, Daniel D. Tyo¹, Cindy Jiang¹, David M. Kingston¹, Juris Meija¹, Paulette Maxwell¹ et Zoltan Mester¹

¹ Conseil national de recherches Canada, 1200 chemin de Montréal, Ottawa (Ontario) K1A 0R6, Canada

Citation

Willie S, Nadeau K, et al. MESS-4: Matériau de référence certifié pour la teneur en métaux totaux et extractibles des sédiments marins. Ottawa: Conseil national de recherches Canada; 2013. Disponible à l'adresse suivante : doi.org/10.4224/crm.2014.mess-4.

Le texte anglais est la version définitive de ce document.

MESS-4

Date de publication : novembre 2014

Date d'expiration : novembre 2034

Date de révision : avril 2015 (correction typographique aux unités du tableau 3 et clarification des directives de séchage), mars 2016 (modifications rédactionnelles), novembre 2017 (valeur de Hg mise à jour, modifications rédactionnelles), juin 2019 (date d'expiration prolongée et modifications rédactionnelles), août 2021 (valeurs liées à l'extraction Tessier et BCR ajoutées, date d'expiration prolongée, modifications rédactionnelles)

Approuvée par :



Zoltan Mester, Ph.D.
Chef d'équipe, Métrologie chimique - Inorganique
Métrologie CNRC

Ce certificat n'est valide que si le matériau correspondant a été obtenu directement du CNRC ou d'un revendeur autorisé.

Conseil national de recherches Canada
Métrologie
1200 chemin de Montréal
Édifice M36, Pièce 1029
Ottawa (Ontario) K1A 0R6

Téléphone : 613-993-2359
Télécopieur : 613-993-8915
Courriel CRM-MRCOttawa@nrc-cnrc.gc.ca

