Certificat d'analyse

Matériau de référence certifié

ROCA-1

Matériau de référence certifié de poudre de cacao pour les métaux traces et le delta isotopique du carbone

ROCA-1 est un matériau de référence certifié (MRC) de poudre de cacao, prépare au Conseil national de recherches du Canada (CNRC), caractérisé pour la teneur en éléments toxiques et le delta isotopique du carbone. Chaque unité de ROCA-1 contient environ quinze (15) grammes de poudre de cacao homogénéisée, embouteillée dans un flacon en verre ambré et scellée dans un sachet en aluminium tri laminé. Ce matériau est principalement destiné à être utilisé pour du développement de méthodes, de la validation et du contrôle qualité pour la détermination des éléments toxiques (arsenic, cadmium, plomb et mercure) et du delta isotopique du carbone dans la poudre de cacao et des matrices similaires.

Le tableau 1 présente les valeurs certifiées et de référence établies pour la fraction massique des éléments toxiques, exprimée sur la base de la masse sèche, et les valeurs certifiées du delta isotopique du carbone sur les échelles Vienna Peedee Belemnite (VPDB) et VPDB-LSVEC (carbonate de lithium préparé par H. J. Svec) [1]. Les incertitudes élargies associées à ces valeurs ont été calculées conformément au guide du JCGM [2] et correspondent à un niveau de confiance d'environ 95 % (k = 2).

Tableau 1 : Valeurs quantitatives et incertitudes élargies (k = 2) pour ROCA-1

Analyte	Quantité	Valeur	Type de valeur
arsenic (b)*	fraction massique	0,022 ± 0,004 mg/kg	certifiée
cadmium (a)*	fraction massique	0,137 ± 0,014 mg/kg	certifiée
plomb (a,b)*	fraction massique	0,084 ± 0,010 mg/kg	certifiée
mercure (c)*	fraction massique	0,0039 ± 0,0006 mg/kg	référence
$^{13}C/^{12}C$ (d)	delta isotopique vs VPDB-LSVEC	−30,50 ± 0,06 ‰	certifiée
$^{13}C/^{12}C$ (d)	delta isotopique vs VPDB	−30,37 ± 0,06 ‰	certifiée

Veuillez consulter les sections ci-dessous pour obtenir des explications supplémentaires
*les valeurs indiquées sont exprimées pour la masse sèche

Période de validité: jusqu'à février 2030
Conditions d'entreposage: à environ −20 °C ou moins, dans des conditions de congélation normales

DOI : doi.org/10.4224/crm.2026.roca-1

Utilisation prévue

ROCA-1 est principalement destiné à être utilisé pour du développement de méthodes, de la validation et du contrôle qualité pour l'analyse d'arsenic (As), du cadmium (Cd), du plomb (Pb) et du mercure (Hg), ainsi que des valeurs delta des isotopes du carbone, dans la poudre de cacao et les matrices similaires.

Préparation du matériau

Ce matériau de référence certifié a été obtenu à partir de poudre de cacao commerciale. Il a été tamisé à l'aide d'un tamis en nylon de 850 µm, soigneusement mélangé, puis embouteillé dans des flacons en verre ambré. Après l'embouteillage, le matériau a été stérilisé par irradiation gamma à une dose minimale de 25 kGy.

Caractérisation du matériau

La liste explicative des lettres figurant à côté de chaque composé (tableau 1) renvoie à la méthode instrumentale utilisée pour obtenir les mesures :

a) Spectrométrie de masse à plasma induit à dilution isotopique (ID-ICP-MS) [3]
b) Spectrométrie de masse à plasma induit par ajout dosé d'étalons (SA-ICP-MS)
c) Spectrométrie d'absorption atomique par décomposition thermique (SAA-DT)
d) Analyse élémentaire par spectrométrie de masse pour rapport isotopique (AE-SMRI)

ROCA-1 a également été utilisé dans le cadre de la comparaison complémentaire SIM, SIM.QM-S18 « Éléments toxiques naturels (Cd, Pb) dans la poudre de cacao » [4]. Les valeurs certifiées présentées ici concordent bien avec les résultats communiqués par les quatorze instituts nationaux de métrologie ayant participé à la comparaison SIM.QM-S18.

Traçabilité métrologique

Les résultats présentés dans le présent certificat sont traçables au Système international d'unités (SI) au moyen d'étalons de pureté établie, préparés par gravimétrie et de comparaisons internationales de mesures.

Le Comité international des poids et mesures a noté que les mesures de delta isotopique qui ne peuvent pas présentement être traçables au Système International d'unités (SI) devraient être traçables à des matériaux reconnus comme étalons internationaux par la Commission de l'UICPA sur les abondances isotopiques et les masses atomiques [5,6]. La valeur delta de l'isotope de carbone dans ROCA-1 est traçable aux matériaux de référence internationalement reconnus répertoriés dans le tableau 1 de Chartrand et al. [7] (à l'exception du NBS 19, qui n'a pas été utilisé).

Ainsi, ROCA-1 constitue un matériau de référence adéquat pour des programmes d'assurance de la qualité en laboratoire, conformément à la norme ISO/IEC 17025.

Homogénéité

L'homogénéité du matériau a été testée au CNRC en utilisant l'ICP-MS pour As, Cd, et Pb, le SAA-DT pour Hg, et l'AE-SMRI pour delta isotopique du carbone. Les résultats obtenus à partir de sous-échantillons d'un nombre représentatif de bouteilles sélectionnées aléatoirement ont été évalués en utilisant le modèle d'effets aléatoires Bayésien d'analyse de la variance (BANOVA) [8]. L'incertitude liée à l'homogénéité a été évaluée à l'aide d'un modèle Bayésien à effets aléatoires et est prise en compte dans le bilan d'incertitude.

Stabilité

La stabilité de ROCA-1 a été évaluée et jugée stable tant sur le plan physique que chimique pendant le transport et le stockage à long terme pour l'ensemble des paramètres mesurés.

L'évaluation de stabilité au transport a été réalisé selon une approche isochrone dans des conditions de température élevée (+40 °C) pendant au moins 6 semaines, afin de tenir compte d'éventuels retards d'expédition, tandis que la stabilité à long terme a été évaluée sur une période de plus d'un an.

De plus, des matériaux de référence certifiés du CNRC liés au domaine alimentaire et présentant une teneur en matières grasses comparable ou supérieure ont été analysés périodiquement pendant plus de quinze ans. Ces études ont démontré leur stabilité physique et chimique à long terme en ce qui concerne les concentrations en métaux traces. Des résultats similaires sont attendus pour ROCA-1. Par conséquent, les composantes d'incertitude associés à la stabilité durant le transport et à la stabilité à long terme ont été jugées négligeables et n'ont pas été incluses dans le bilan d'incertitude.

Incertitude

L'incertitude élargie (U) pour toutes les valeurs est égale à $U = ku_c$, u_c étant l'incertitude type composée calculée conformément au Comité commun pour les guides en métrologie (JCGM) [2] et k étant le facteur de couverture. Un facteur de couverture de $k = 2$ a été appliqué, ce qui correspond à un niveau de confiance d'environ 95 %.

Toutes les sources raisonnables d'incertitude liées aux valeurs certifiées et de référence du tableau 1 ont été prises en compte. L'estimation de l'incertitude combinée comprend les incertitudes dues à la caractérisation du lot, à la variation possible inter-unité et les incertitudes liées aux divergences entre les différentes méthodes de mesure [9].

Entreposage

Le matériau doit être entreposé à une température inférieure ou égale à −20 °C ou moins, dans des conditions de congélation normales.

Instructions de manipulation et d'utilisation

Avant utilisation, le flacon doit être décongelé et laissé à température ambiante jusqu'à ce qu'il atteigne l'équilibre thermique. Avant son ouverture, son contenu doit être soigneusement mélangé afin d'assurer son homogénéité. Il est recommandé d'ouvrir le flacon uniquement dans un environnement propre. Après le prélèvement, le flacon doit être immédiatement refermé hermétiquement, puis replacé dans son sachet en aluminium trilaminé afin de minimiser le risque de contamination ou d'absorption d'humidité. Le matériau doit ensuite être entreposé conformément aux conditions de conservation spécifiées dans les instructions de stockage.

Le prélèvement de sous-échantillonnages répétés est autorisé, à condition que des précautions appropriées soient prises pour éviter toute contamination et préserver l'intégrité du matériau. Les valeurs certifiées sont basées sur une masse minimale de sous-échantillon de 250 mg pour l'arsenic (As), le cadmium (Cd) et le plomb (Pb), de 75 mg pour le mercure (Hg) et de 0,9 mg pour le delta des isotopes du carbone. Il incombe à l'utilisateur de s'assurer que les sous-échantillonnages inférieurs aux masses d'échantillon recommandées ou le recours à des conditions de stockage différentes n'altèrent ni l'intégrité du matériau ni la validité des valeurs certifiées.

Instructions de séchage

Pour déterminer la masse sèche, une aliquote représentative de l'échantillon doit être séchée jusqu'à masse constante dans un dessiccateur contenant du sulfate de calcium anhydre ou du perchlorate de magnésium. L'échantillon doit rester dans le dessiccateur pendant au moins 10 jours ou jusqu'à ce qu'une masse constante soit atteinte. La teneur en humidité estimée de ROCA-1 est d'environ 4,0 %.

Renseignements sur la santé et la sécurité

Seul du personnel qualifié devrait manipuler ce matériau, et son élimination doit être effectuée conformément aux procédures appropriées. Une fiche de données de sécurité (FDS) est disponible à l'adresse doi.org/10.4224/crm.2026.roca-1. Ce matériau est réservé à l'usage en laboratoire uniquement et n'est pas destiné à la consommation humaine, aux usages thérapeutiques, aux médicaments, aux usages domestiques ou à tout autre fin.

Période de validité

Les valeurs certifiées et de référence sont valides jusqu'à février 2030, pourvu que les conditions d'entreposage ainsi que les instructions de manipulation et d'utilisation précisées dans le présent certificat soient respectées.

Système de gestion de la qualité

Le CNRC est l'institut national de métrologie (INM) du Canada et est signataire de l'Arrangement de reconnaissance mutuelle du Comité international des poids et mesures (CIPM MRA). Le CIPM MRA a été développé en réponse à un besoin croissant d'un système ouvert, transparent et complet pour donner aux utilisateurs des informations quantitatives fiables sur la comparabilité des services nationaux de métrologie et de fournir la base technique des accords plus larges négociés pour les échanges internationaux, le commerce et les affaires réglementaires. Notre Système de gestion de la qualité pour les services de mesure et les matériaux de référence certifiés est conforme aux exigences des normes ISO/IEC 17025 et ISO 17034.

Les Aptitudes en matière de mesures et d'étalonnages (CMC) qui étayent les résultats du tableau 1 sont indiquées dans la Base de données des comparaisons clés du Bureau international des poids et mesures (BIPM) (https://www.bipm.org/kcdb), qui reconnaît la validité des mesures effectuées par INMs participant au CIPM MRA. Le CNRC a les CMC suivantes pour ce matériau : mesures appliquées pour déterminer les valeurs certifiées d'As (SIM-QM-CA-000001E8-1), de Cd (SIM-QM-CA-000001EA-1), et de Pb (SIM-QM-CA-000001EG-1) dans les matrices alimentaires, et du delta isotopique du carbone (SIM-QM-CA-00000O95-1) dans les composés organiques.

Description de la terminologie

Les valeurs certifiées sont celles en lesquelles le CNRC a le plus haut degré de confiance et pour lesquelles toutes les sources connues et présumées d'erreur systématique ont été prises en compte et incluses dans les incertitudes élargies rapportées.

Les valeurs de référence sont celles pour lesquelles l'estimation de toutes les sources d'incertitudes n'est pas exhaustive ou pour lesquelles la traçabilité métrologique n'a pas été entièrement établie par le CNRC.

Informations supplémentaires

Les renseignements bibliographiques et toute autre information technique complémentaire sont disponibles à l'adresse doi.org/10.4224/crm.2026.roca-1.

Références

1) Camin, F., et al. (2025). Stable Isotope Reference Materials and Scale Definitions—Outcomes of the 2024 IAEA Experts Meeting. *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 39(14): e10018. doi.org/10.1002/rcm.10018

2) JCGM-100:2008 (2008) Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement. Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). doi.org/10.59161/JCGM100-2008E

3) Pagliano, E., Nadeau, K., Yang, L., Grinberg, P., Meija, J. (2026). Accurate measurements of lead using isotope dilution calibration curve method with the accounting for natural isotopic variations. *Analytica Chimica Acta. 1408: 345550.* doi.org/10.1016/j.aca.2026.345550

4) Grinberg, P., et al. (2026). *CIPM MRA Comparison Reports* ***08005****.* doi.org/10.59161/CLPD8240

5) CIPM. (2015) Decision 104-26 –Traceability exception related to delta value isotope ratio measurements. https://www.bipm.org/documents/20126/48101963/Traceability-Exception

6) Brand, W. A., Coplen, T. B., Vogl, J., Rosner, M., and Prohaska, T. (2014). Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 86(3): 425-467. doi.org/10.1515/pac-2013-1023

7) Chartrand, M. M. G., Yang, L., Methven, B., Mihai, O., Hélie, J.-F., Adamowicz-Walczak, A., Middlestead, P., Mester, Z., and Meija, J. (2026). Characterization of trace element impurities and carbon isotope delta in HIPC-1, a high-purity graphite certified reference material. *Anal*. *Bioanal*. *Chem.* doi.org/10.1007/s00216-026-06428-y

8) van der Veen, A. M. H. (2017) Bayesian analysis of homogeneity studies in the production of reference materials. *Accred. Qual. Assur.* 22: 307-319. doi.org/10.1007/s00769-017-1292-6

9) Possolo, A., Meija, J. (2022) Measurement uncertainty: A Reintroduction, 2nd edition. *Sistema Interamericano de Metrologia*. doi.org/10.4224/1tqz-b038

Auteurs

Kenny Nadeau[1], Kelly L. LeBlanc[1], Calvin Palmer[1], Michelle Chartrand[1], Mitchell Bordash[1], Lu Yang[1], Enea Pagliano[1], Juris Meija[1], et Patricia Grinberg[1]

[1] Centre de recherche en métrologie, Conseil national de recherches du Canada, 1200, chemin Montréal, Ottawa (Ontario) K1A 0R6, Canada

Remerciements

Le CNRC tient également à remercier les personnes suivantes :

Heidi Amlund, Yuka Omura, Technical University of Denmark, Denmark

Date d’émission : septembre 2026

Version du document : 20260914

Approuvé par : Patricia Grinberg

Digitally signed by Grinberg, Patricia
DN: cn=Grinberg, Patricia, o=GC, ou=NRC-CNRC, email=patricia.grinberg@cnrc-nrc.gc.ca

Patricia Grinberg, Ph.D.
Chef d’équipe, Métrologie chimique – inorganique

Ce certificat est valide uniquement si le matériau correspondant a été obtenu directement auprès du CNRC ou d’un revendeur autorisé. Les utilisateurs doivent s’assurer que le certificat à leur disposition est à jour. Pour les mises à jour, veuillez consulter le site suivant : doi.org/10.4224/crm.2026.roca-1.

Veuillez adresser tout commentaire, renseignement ou demande au :

Conseil national de recherches du Canada
Centre de recherche en métrologie
1200, chemin Montréal
Bâtiment M-36, salle 1029
Ottawa (Ontario) K1A 0R6

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

Canada