



RÉPUBLIQUE  
FRANÇAISE

*Liberté  
Égalité  
Fraternité*

LABORATOIRE  
NATIONAL  
DE MÉTROLOGIE  
ET D'ESSAIS



MODULE UE2 / EC521

MÉTROLOGIE EN CHIMIE

MÉTROLOGIE CHIMIQUE  
& NUCLÉAIRE DATE

Dr BÉATRICE LALÈRE

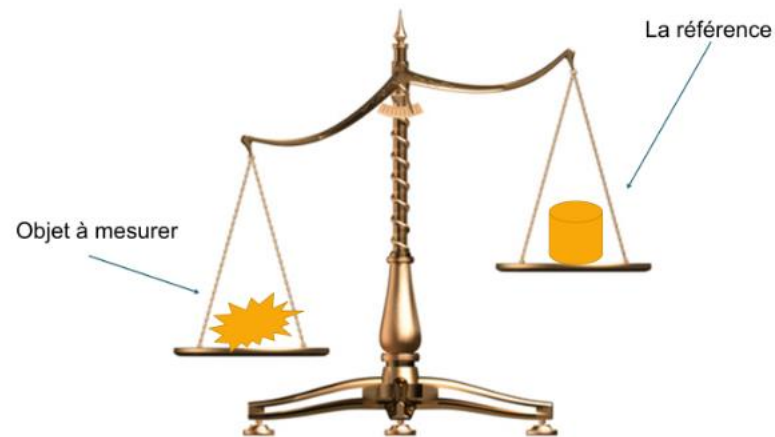
DÉPARTEMENT ENVIRONNEMENT ET CHANGEMENT CLIMATIQUE  
DIRECTION MÉTROLOGIE SCIENTIFIQUE ET INDUSTRIELLE

# AVANT-PROPOS - MÉTROLOGIE

Le sens étymologique du mot « métrologie » vient du grec ancien « mètre » et « traité ». Par extension, cela correspond à la science de la mesure.

La question posée revient donc à « qu'est-ce que mesurer ? ».

***MESURER, C'EST COMPARER***



# INTÉRÊT DE LA MÉTROLOGIE

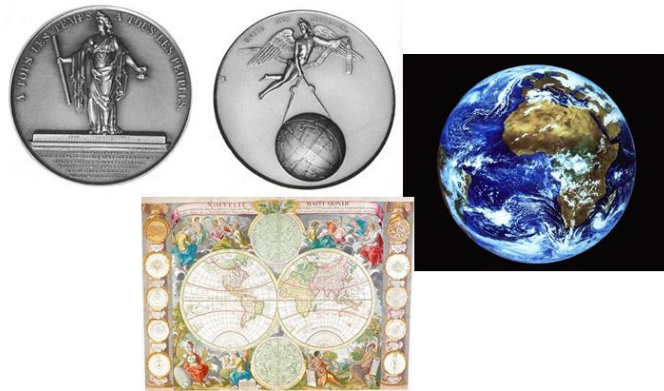
La mesure accroît la connaissance.

La mesure protège les personnes.

La mesure régit les transactions.

La mesure permet l'innovation et la compétitivité de nos industries.

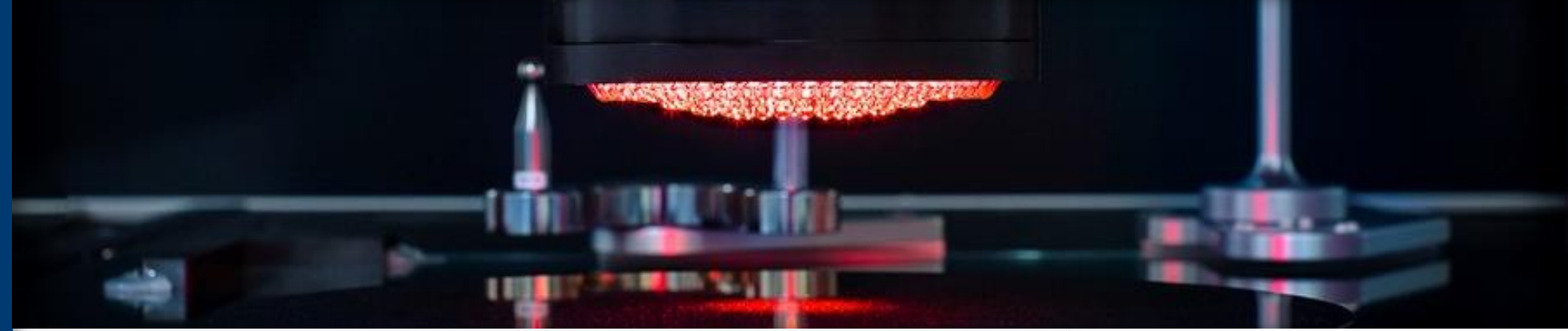
La métrologie scientifique, industrielle et légale au niveau international



# MÉTROLOGIE EN CHIMIE

# SOMMAIRE

1. L'ORGANISATION DE LA MÉTROLOGIE INTERNATIONALE
2. LES MISSIONS D'UN LABORATOIRE NATIONAL OU DÉSIGNÉ
3. LES CONCEPTS DE TRAÇABILITÉ ET D'ÉVALUATION DES INCERTITUDES DE MESURE EN MÉTROLOGIE EN CHIMIE



# 1 – L'ORGANISATION DE LA MÉTROLOGIE INTERNATIONALE

**La « Convention  
du mètre »**

**Organisations  
régionales de  
métrologie  
(RMO)**

**EURAMET**

**Arrangements de  
reconnaissance  
mutuelle**

**Métrologie légale**

# LA CONVENTION DU MÈTRE

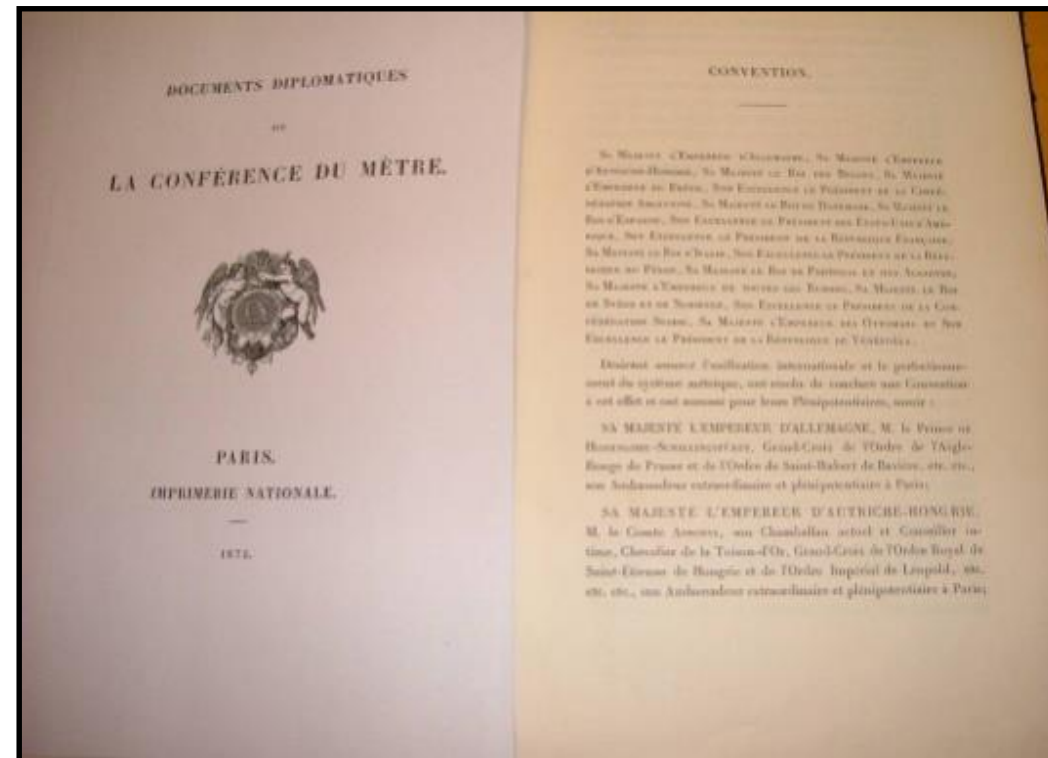


## TRAITÉ DIPLOMATIQUE

### ■ Dépositaire : la France

SA MAJESTÉ L'EMPEREUR D'ALLEMAGNE, SA MAJESTÉ L'EMPEREUR D'AUTRICHE-HONGRIE, SA MAJESTÉ LE ROI DES BELGES, SA MAJESTÉ L'EMPEREUR DU BRÉSIL, SON EXCELLENCE LE PRÉSIDENT DE LA CONFÉDÉRATION ARGENTINE, SA MAJESTÉ LE ROI DE DANEMARK, SA MAJESTÉ LE ROI D'ESPAGNE, SON EXCELLENCE LE PRÉSIDENT DES ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE, SON EXCELLENCE LE PRÉSIDENT DE LA RÉPUBLIQUE FRANÇAISE, SA MAJESTÉ LE ROI D'ITALIE, SON EXCELLENCE LE PRÉSIDENT DE LA RÉPUBLIQUE DU PÉROU, SA MAJESTÉ LE ROI DE PORTUGAL ET DES ALGARVES, SA MAJESTÉ L'EMPEREUR DE TOUTES LES RUSSIES, SA MAJESTÉ LE ROI DE SUÈDE ET DE NORWÈGE, SON EXCELLENCE LE PRÉSIDENT DE LA CONFÉDÉRATION SUISSE, SA MAJESTÉ L'EMPEREUR DES OTTOMANS ET SON EXCELLENCE LE PRÉSIDENT DE LA RÉPUBLIQUE DE VÉNÉZUÉLA,

Désirant assurer l'unification internationale et le perfectionnement du système métrique, ont résolu de conclure une Convention à cet effet et ont nommé pour leurs Plénipotentiaires, savoir :



■ 17 signataires le 20 Mai 1875

**2025 : 150 ans de la convention**

# LA CONVENTION DU MÈTRE



## ARTICLE PREMIER.

Les Hautes Parties contractantes s'engagent à fonder et entretenir, à frais communs, un *Bureau international des poids et mesures*, scientifique et permanent, dont le siège est à Paris.

## ART. 2.

Le Gouvernement français prendra les dispositions nécessaires pour faciliter l'acquisition ou, s'il y a lieu, la construction d'un bâtiment spécialement affecté à cette destination, dans les conditions déterminées par le Règlement annexé à la présente Convention.

## ART. 3.

Le Bureau international fonctionnera sous la direction et la surveillance exclusives d'un *Comité international des poids et mesures*, placé lui-même sous l'autorité d'une *Conférence générale des poids et mesures* formée de délégués de tous les Gouvernements contractants.

- 64 états membres en 2025 (dont 25 pour l'Europe « géographique » + la Turquie ), 36 membres associés à la CGPM (dont 8 pour l'Europe) et 4 organisations internationales

**CONFÉRENCE GÉNÉRALE DES POIDS ET MESURES - CGPM**

**COMITÉ INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES - CIPM**

**COMITÉS CONSULTATIFS - CC**

**BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES - BIPM**

# SCEAU DU BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES

*Sciences*



*Commerce*

*Industrie*



# MÉDAILLE COMMÉMORATIVE DES TRAVAUX DE LA COMMISSION INTERNATIONALE DU MÈTRE (1873)

Cette médaille, dessinée par Chaplain, a 10 cm de diamètre et pèse 500 grammes.

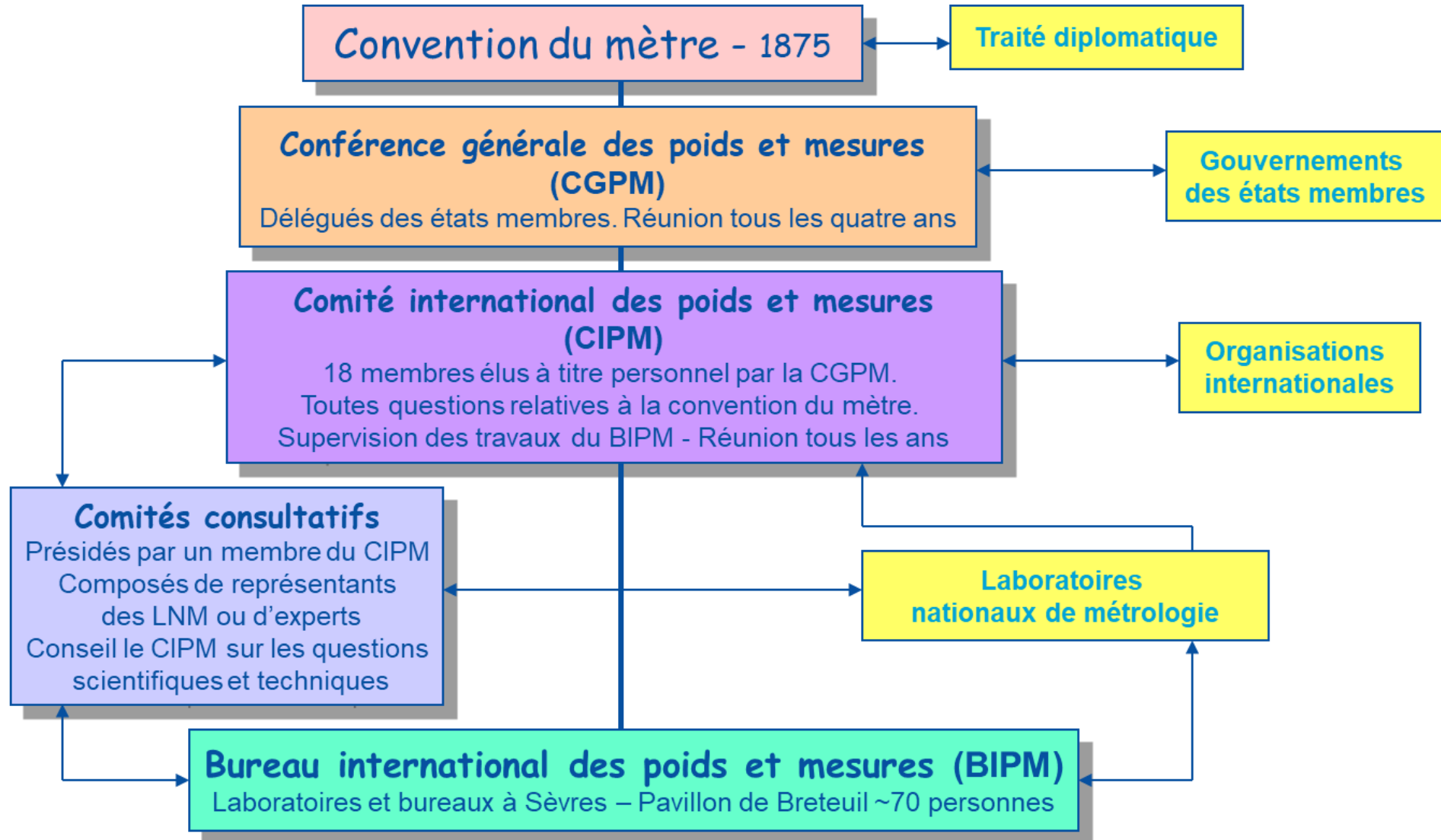
L'une des faces est décorée de figures allégoriques (la Science tenant le nouveau mètre étalon, entourée de l'Europe, de l'Amérique et de l'Asie, et d'instruments ayant servi à fabriquer les étalons) et du texte latin **Populorum concordia sacrum** (Témoignage de la concorde des peuples ; Paris 1872).



Sur l'autre face : Aux hommes savants choisis pour établir le modèle du mètre ; à tous, à chacun, la France reconnaissante offrit publiquement le souvenir de l'oeuvre résoluement et heureusement accomplie. (1874)

Et en exergue :Nouvel étalon des poids et mesures adopté en France, au mois de Germinal de l'an 3 de la fondation de la République.

# LA CONVENTION DU MÈTRE



# LA CGPM : CONFÉRENCE GÉNÉRALE DES POIDS ET MESURES

**Une réunion diplomatique des Etats membres : environ toutes les 4 années**

**L'autorité ultime pour le monde de la métrologie**

**Résolutions adressées aux états membres et recommandations**

**❖ diplomatiques**

- relations avec les autres organismes internationaux (ISO, ILAC, ..)

**❖ scientifiques**

- nouvelles définitions des unités
- nouvelles réalisations, étalons de référence
- créations de groupes travail spécifiques en fonction des besoins de la société, par exemple : JCTLM (Joint Committee on Traceability for Laboratory in Medicine)

**Approuve et met en œuvre les résolutions pour le SI**

**Vote la dotation du BIPM (environ 11 M€ par an)**

# LE CIPM : COMITÉ INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES

## **18 personnes élues à titre personnel (de nationalités différentes)**

bureau du CIPM (le Président du CIPM, un Secrétaire, et deux Vice-présidents)

- **supervise les travaux du BIPM**
- **examine les questions relatives au SI, aux échanges commerciaux, aux problèmes sociétaux où la métrologie peut apporter son expertise, ...**
- **le CIPM est conseillé par 10 Comités Consultatifs spécifiques**
- **effectue les visites officielles des prototypes du système métrique déposés au BIPM**
- **le Président du CIPM, le Directeur du BIPM, et le Secrétaire du CIPM doivent être de nationalités différentes**

# LES COMITÉS CONSULTATIFS

**CCEM (1927) : Electricité – Magnétisme**

**CCPR (1933) : Photométrie – Radiométrie**

**CCT (1937) : Température**

**CCL (1952) : Longueur**

**CCTF (1956) : Temps – Fréquences**

**CCRI (1958) : Rayonnements Ionisants**

**CCU (1964) : Unités**

**CCM (1980) : Masse**

**CCQM (1993) : Quantité de Matière**

**CCAUV (1998) : Acoustique-Vibrations-Ultrasons**



<https://www.youtube.com/thebipm>

# LES COMITÉS CONSULTATIFS

- ❖ **réunion régulière d'experts des Laboratoires (ou Instituts) Nationaux de Métrologie (LNM) pour chacun des domaines**
  - Le nombre de membres dans les CC est limité, tous les membres de la Convention du Mètre ne sont pas représentés
  - Les CC sont obligatoirement présidés par un membre du CIPM
- ❖ **examine la possibilité de redéfinition de certaines unités**
- ❖ **se tient au courant des R&D réalisées dans les LNM et regarde les opportunités de collaborations**
- ❖ **recommande le développement de nouvelles recherches, organise des comparaisons internationales**
- ❖ **Les CC ont un rôle stratégique et scientifique important car de leurs travaux vont découler les résolutions sur le SI à la CGPM**
- ❖ **d'émettre des recommandations sur les travaux que pourrait effectuer le BIPM**

# LE CCQM

Il rassemble des experts internationaux dans des domaines spécifiques de la chimie et biologie

Depuis **2015**:

❖ 10 sous-groupes CCQM Working Group on:

- Inorganic Analysis
- Electrochemical Analysis
- Gas Analysis
- Organic Analysis
- Surface Analysis
- Cell Analysis
- Nucleic Acid Analysis
- Protein Analysis
- Strategic Planning
- Key Comparisons and CMC

❖ 2 adhoc groupes :

- Steering Group on Microbial Measurements
- Working Group on the Mole

Les WG se réunissent chaque année en avril au BIPM et selon les groupes, en automne dans une autre région du monde.

# LE BIPM



- laboratoires et bureaux sur un territoire international à Sèvres - France
- financés par les Etats membres
- est en charge de la coordination métrologique au niveau international
- effectue des recherches et propose des possibilités d'étalonnage dans les domaines :  
**masse, temps, électricité, rayonnements ionisants et chimie**
- environ 80 personnes, 20 nationalités. Possibilités d'accueillir des personnes pour un temps limité au BIPM (issues d'un NMI)





## *gardien et promoteur du SI*

- ✓ **maintien le kilogramme, détenteur du prototype international**
- ✓ **élaboration et dissémination du TAI et UTC (basé sur une moyenne pondérée d'horloges atomiques des LNM)**
- ✓ **maintien de références en rayonnements ionisants (Système International de Référence – SIR – concerne plus de 60 radio-nucléides)**
- ✓ **maintien des étalons voyageurs pour comparer des références nationales (QHE, EJ, laser femtoseconde, par exemple)**
- ✓ **coordonne des comparaisons inter-laboratoires (ILC)**



# LE SI

Lors de sa 25<sup>ème</sup> réunion (novembre 2014), la CGPM a adopté une Résolution sur la révision à venir du Système international d'unités, le SI.

Cette Résolution fait suite à la Résolution 1 adoptée par la CGPM en 2011 qui prenait acte de l'intention du CIPM de proposer une révision du SI et établissait une feuille de route détaillée pour la mise en œuvre des futurs changements.

Lors de sa 26<sup>ème</sup> réunion (novembre 2018) : adoption des unités révisées

<https://www.youtube.com/watch?v=bInHclEN6zQ>



# LE SI

Dans le nouvel SI, quatre des sept unités de base du SI – le **kilogramme**, **l'ampère**, le **kelvin** et **la mole** - seront redéfinies en s'appuyant sur des constantes de la nature.

Les nouvelles définitions seront établies à partir des valeurs numériques fixées de la constante de Planck ( **$h$** ), de la charge élémentaire ( **$e$** ), de la constante de Boltzmann ( **$k$** ) et de la constante d'Avogadro ( **$N_A$** ).

De plus, les définitions des sept unités de base du SI seront toutes exprimées de façon uniforme à l'aide d'une **formulation dite à « constante explicite »** et des **prises en pratique** spécifiques seront élaborées afin d'expliquer comment réaliser pratiquement la définition de chacune des unités de base.

Nom	Symbole	Valeur numérique	Unité
Constante de Planck	$h$	$6,626\ 070\ 15 \times 10^{-34}$	J·s
Charge élémentaire	$e$	$1,602\ 176\ 634 \times 10^{-19}$	C
Constante de Boltzmann	$k$	$1,380\ 649 \times 10^{-23}$	J·K <sup>-1</sup>
Constante d'Avogadro	$N_A$	$6,022\ 140\ 76 \times 10^{23}$	mol <sup>-1</sup>

# BASE QUANTITIES AND BASE UNITS: THE CURRENT SI

Quantity	symbol	Base unit	symbol	Present definition
time	$t$	second	$s$	fixes $\Delta\nu(\text{hfs Cs})$ , hyperfine splitting of caesium atom
length	$x$	metre	$m$	fixes $c_0$ , speed of light in vacuum
mass	$m$	kilogram	$kg$	fixes $m(\text{K})$ , the mass of the international prototype
electric current	$i$	ampere	$A$	fixes $\mu_0$ , the magnetic const
thermodynamic temperature	$T$	kelvin	$K$	fixes $T_{\text{TPW}}$ , temperature of the triple point of water
amount of substance	$n$	mole	$mol$	fixes $M(12\text{C})$ , the molar mass of carbon 12.
luminous intensity	$L$	candela	$cd$	fixes $L(\text{source})$ , luminous efficacy of specified source

Les définitions des unités de base du SI, votées à l'unanimité lors de la 26<sup>ème</sup> CGPM en novembre 2018, sont applicables depuis le 20 mai 2019. Les valeurs de chacune des sept constantes pour la définition des unités du SI sont également précisées dans les textes des définitions

# SECONDE



**Unité de base du SI :** seconde

**Symbole :** s

**Grandeur :** temps

**Définition :** La seconde, unité de temps du SI, est définie en prenant la valeur numérique de la fréquence du césium,  $\Delta\nu_{\text{Cs}}$ , la fréquence de transition hyperfine de l'état fondamental de césium 133 non perturbé, égale à 9 192 631 770 lorsqu'elle est exprimée avec l'unité Hz, qui est équivalente à  $\text{s}^{-1}$ .

# MÈTRE

**Unité de base du SI** : mètre

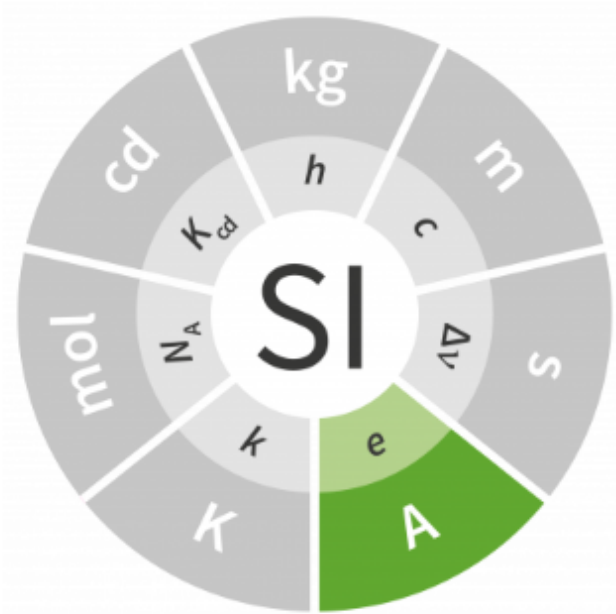
**Symbole** : m

**Grandeur** : longueur

**Définition** : Le mètre, unité de longueur du SI, est défini en prenant la valeur numérique fixée de la vitesse de la lumière dans le vide,  $c$ , à 299 792 458 lorsqu'elle est exprimée en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , la seconde étant définie en fonction de  $\Delta\nu_{\text{CS}}$ .



# AMPERE



**Unité de base du SI :** ampère

**Symbole :** A

**Grandeur :** intensité de courant électrique

**Définition :** L'ampère, unité de courant électrique du SI, est défini en prenant la valeur numérique fixée de la charge élémentaire,  $e$ , égale à  $1,602\,176\,634 \times 10^{-19}$  lorsqu'elle est exprimée en C, unité égale à A·s, la seconde étant définie en fonction de  $\Delta\nu_{\text{CS}}$ .

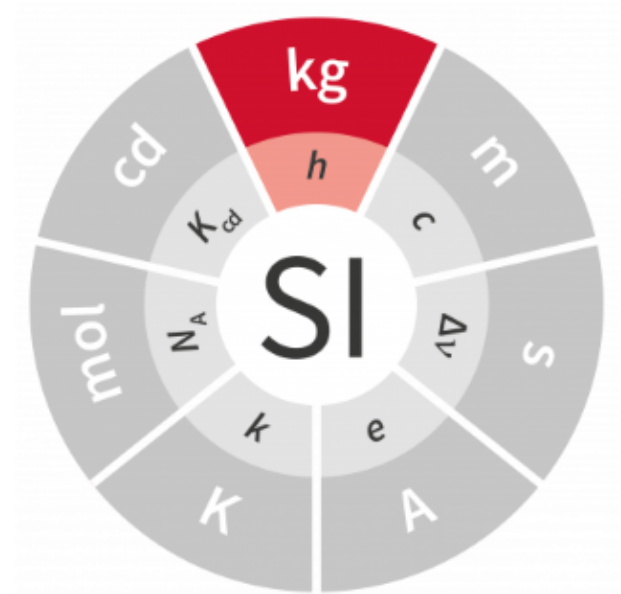
# KILOGRAMME

Unité de base du SI : kilogramme

Symbole : kg

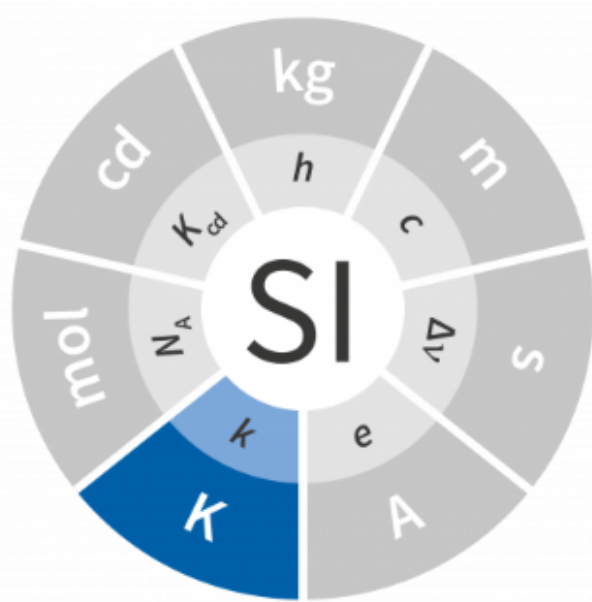
Grandeur : masse

**Définition** : Le kilogramme, unité de masse du SI, est défini en prenant la valeur numérique fixée de la constante de Planck,  $h$ , égale à  $6,626\,070\,15 \times 10^{-34}$  lorsqu'elle est exprimée en J·s, unité égale à  $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , le mètre et la seconde étant définis en fonction de  $c$  et de  $\Delta\nu_{\text{CS}}$ .





# KELVIN



**Unité de base du SI :** kelvin

**Symbole :** K

**Grandeur :** température

**Définition :** Le kelvin, unité de température thermodynamique du SI, est défini en prenant la valeur numérique fixée de la constante de Boltzmann,  $k$ , égale à  $1,380\,649 \times 10^{-23}$  lorsqu'elle est exprimée en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ , unité égale à  $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ , le kilogramme, le mètre et la seconde étant définis en fonction de  $h$ ,  $c$  et  $\Delta\nu_{\text{CS}}$ .

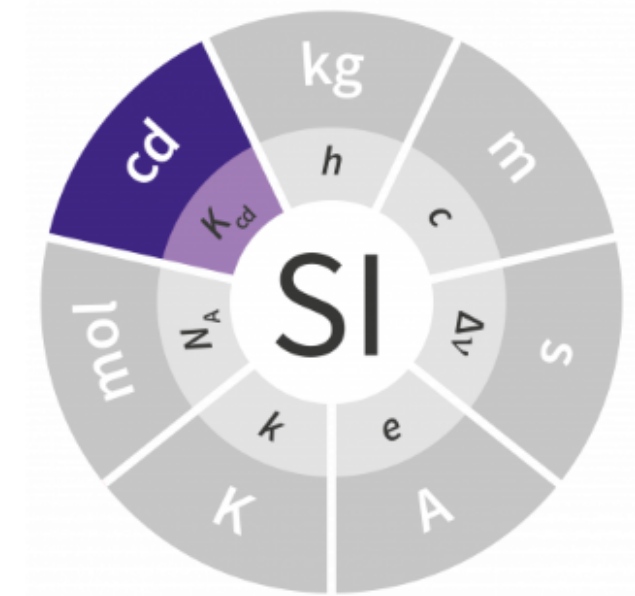
# CANDELA

**Unité de base du SI :** candela

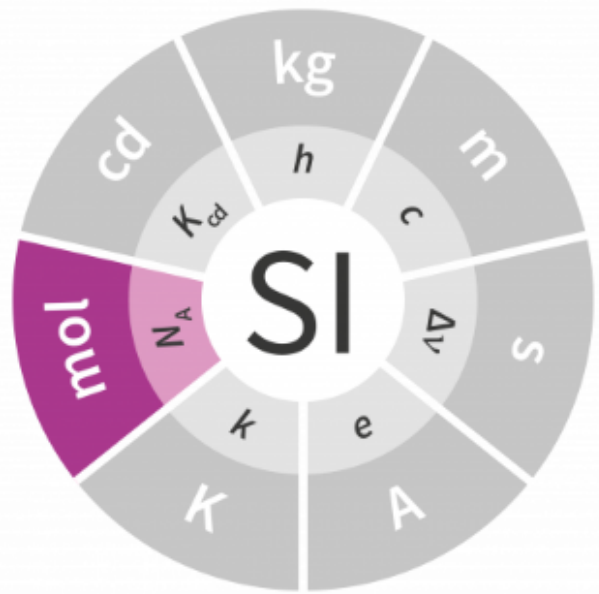
**Symbole :** cd

**Grandeur :** intensité lumineuse

**Définition :** La candela, unité du SI d'intensité lumineuse dans une direction donnée, est définie en prenant la valeur numérique fixée de l'efficacité lumineuse d'un rayonnement monochromatique de fréquence  $540 \times 10^{12}$  Hz,  $K_{cd}$ , égale à 683 lorsqu'elle est exprimée en  $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ , unité égale à  $\text{cd}\cdot\text{sr}\cdot\text{W}^{-1}$ , ou  $\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^3\cdot\text{cd}\cdot\text{sr}$ , le kilogramme, le mètre et la seconde définis en fonction de  $h$ ,  $c$  et  $\Delta\nu_{Cs}$ .



# MOLE



**Unité de base du SI :** mole

**Symbole :** mol

**Grandeur :** quantité de matière

**Définition :** La mole est l'unité de quantité de matière du SI. Une mole contient exactement  $6,022\,140\,76 \times 10^{23}$  entités élémentaires. Ce nombre, appelé « nombre d'Avogadro », correspond à la valeur numérique fixée de la constante d'Avogadro  $N_A$  lorsqu'elle est exprimée en  $\text{mol}^{-1}$ .

# RMO (REGIONAL METROLOGY ORGANISATION)

**Organisations régionales de Métrologie : associations pour la collaboration volontaire en métrologie scientifique et industrielle entre laboratoires nationaux de métrologie (inclus un certain nombre de laboratoires dit associés – Designated Institutes) sur financements propres des états participants ou avec une contribution des Etats membres pour le fonctionnement**



# RMO (REGIONAL METROLOGY ORGANISATION)

## 6 associations régionales

➤ Europe occidentale



➤ Europe centrale et de l'est & Cuba



➤ Amérique



➤ Asie, Pacifique et Océanie



➤ Afrique



➤ Les pays du Golf



## **AFRIMETS (Intra-African Metrology System) 44 pays & 6 sous-régions**

- Magmet (4), Soamet (9), Cemacmet (6), Eamet (4), Sadcmet (15), Newmet (6)

## **APMP (Asia Pacific Metrology Programme)**

- ▶ 59 instituts de 40 économies

## **COOMET (Euro-Asian Cooperation of National Metrology Institutions)**

- ▶ 12 pays

## **EURAMET (European Association of National Metrology Institutes)**

- ▶ 37 pays

## **SIM (Sistema Interamericano de Metrologia)**

- ▶ 34 pays & 5 sous-régions

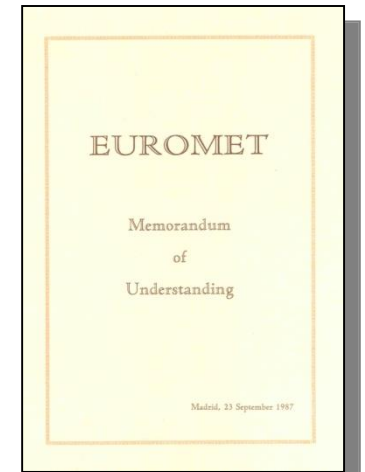
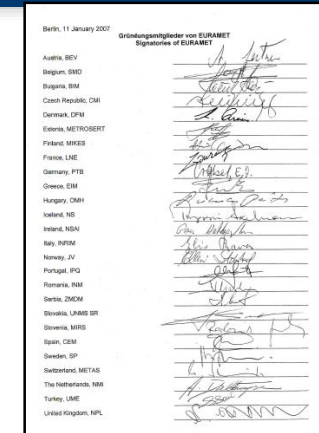
- Noramet (3), Carimet (14), Suramet (5), Andimet (5), Camet (7)

## **GULFMET (Gulf Association for Metrology)**

- ▶ 6 pays

# EUROMET VERS EURAMET

- 1987** : création d'Euromet « European Collaboration in Measurement Standards »: LNM de l'EU et pays de l'EFTA
- 1996** : Extension aux LNM en accession vers l'EU ; pays de l'Europe centrale et orientale
- 2001** : 25 membres à part entière et 21 organisations correspondantes
- 2005** : 34 membres à part entière (33 pays + CEC)
- 2007** : 11 janvier transformation d'Euromet en EURAMET, entité légale. 30 juin, dissolution d'Euromet. 1<sup>er</sup> juillet, Euramet (RMO Européenne)



## Objectifs de la collaboration dans EURAMET

- **promouvoir la métrologie européenne et ses résultats scientifiques**
- **développer une véritable collaboration entre les membres sur des projets de recherche relatifs aux étalons de mesures, des projets de comparaisons inter-laboratoires, dans une structure européenne**
  - ✓ optimisation des ressources utilisées, particulièrement pour les nouveaux besoins de la Société
  - ✓ participation des pays, inclus les non membres de la Convention du mètre aux ILC
  - ✓ création de l'EMRP (*European Research Metrology Programme*), vrai programme de R&D, finançable en partie par l'UE
- **soutenir les pays qui mettent en place des références**
  - ✓ groupe de travail d'experts
  - ✓ échanges de personnels
- **améliorer les possibilités d'étalonnage et donner l'accessibilité à tous les membres**
- **donner une visibilité des possibilités d'étalonnage des LNM**
  - ✓ CMC, à inclure dans la KCDB du BIPM



## ACTIVITÉS D'EURAMET

- 12 comités techniques
- projets
  - ✓ tout pays membre peut y participer
  - ✓ base de données des projets
- site internet
- participation au JCRB
- représentation dans les instances internationales
- rémunération pour le secrétariat et le président

## ACTIVITÉS DE EURAMET/EMRP → EMPIR → EPM :

- European Partnership on Metrology :
- définition des thèmes des appels à projets
  - ✓ préparation des appels, gestion des JRP, ...
- Rémunération pour le EMIR-MSU, gestion des JRP



**Ce programme doit permettre une meilleure collaboration entre LNMs, les académiques & industriels**  
**Les objectifs:**

- accélérateur d'innovation,
- éviter toute duplication des efforts de R&D
- augmenter l'impact

# LES COMITÉS TECHNIQUES

## 12 comités techniques (TC)

- 10 pour les activités « plus techniques »
  - ✓ AUV, EM, F, IR, L, M, MC, PR, T, TF
- 2 pour des activités « plus transverses »
  - ✓ IM - « Interdisciplinary Metrology », pour des sujets transversaux
  - ✓ Q - « Quality », relatif à l'examen des QS des NMI
- Élaboration de tous projets communs entre les différents pays pour un domaine considéré, hors EMPIR

## Participants

- 1 représentant par pays dans chaque comité technique (si le pays le considère comme utile)
  - ✓ Contact Persons (CP)
- TC Chair : président de chaque groupe (parmi les CP)
  - ✓ Élu pour deux ans par les CP du TC concerné, renouvelable 1 fois
  - ✓ Participation à l'assemblée générale d'EURAMET
- Rapport chaque année à l'assemblée d'EURAMET de l'activité du groupe

AUV	Acoustics, Ultrasound and Vibration
EM	Electricity and Magnetism
F	Flow
IM	Interdisciplinary Metrology
IR	Ionising Radiation
L	Length
M	Mass and Related Quantities
MC	Metrology in Chemistry
PR	Photometry and Radiometry
Q	Quality
T	Thermometry
TF	Time and Frequency

# LE CIPM-MRA

## Reconnaissance mutuelle

des étalons nationaux de mesure  
et des certificats d'étalonnage et de mesurage  
émis par les laboratoires nationaux de métrologie

Paris, le 14 octobre 1999



**Mutual recognition**  
of national measurement standards  
and of calibration and measurement certificates  
issued by national metrology institutes

Paris, 14 October 1999

Comité international des poids et mesures

Bureau  
international  
des poids  
et mesures

Organisation  
intergouvernementale  
de la Convention  
du Mètre

Elaboration par le CIPM  
Signé en 1999

## Objectifs

- Améliorer la traçabilité des mesures
- Eviter des barrières techniques pour les échanges commerciaux

**Certificats d'étalonnage  
(CIPM-MRA) reconnus et  
acceptés partout**



# LE CIPM-MRA

- **Signé en 1999** par 38 Etats et 2 Organisations internationales (AIEA et IRMM)
- Actuellement : 64 États Membres et 36 États et entités économiques associés - **251 laboratoires participant au CIPM MRA : 97 laboratoires nationaux de métrologie, 4 organisations internationales et 150 laboratoires désignés**
- Base de donnée disponible sur le site internet du BIPM (**KCDB** = Key Comparison DataBase) qui inclut
  - ✓ plus de 20 000 possibilités d'étalonnage validées et internationalement acceptées par les Etats ou laboratoires signataires du CIPM-MRA
    - les **CMC** (*Calibration and Measurement Capabilities*)
    - données montrant l'équivalence entre les étalons nationaux
  - ✓ La KCDB est la seule base de données existante sur les possibilités d'étalonnage des LNM et autres signataires qui démontre la traçabilité des mesures au SI
- Le CIPM-MRA couvre environ **250 laboratoires** dans le monde (LNMs et laboratoires désignés – DI)
- Le statut de « **membre associé à la CGPM** » a été créé pour impliquer des Etats (et économies) non membres de la Convention du mètre.

# LE CIPM-MRA

En participant au CIPM-MRA, les NMIs ont leurs **aptitudes de mesure et d'étalonnage (CMC)** validées par des pairs et publiées dans la KCDB

Les **CMC** sont validées à partir de

- **résultats**
  - ✓ de comparaisons clés ou comparaisons supplémentaires
  - ✓ ou de résultats documentés (comparaisons organisées par les CC antérieures à 1999, comparaisons des RMO, autres comparaisons (bilatérales, par exemple))
- **connaissance des activités techniques des autres LNMs**
  - ✓ publications
  - ✓ rapports d'évaluation par des pairs
  - ✓ participation active dans des projets, organisés dans le cadre des RMO
  - ✓ toute autre connaissance et expérience dans le domaine de la métrologie

Par ailleurs le LNM doit avoir un **système qualité** mis en œuvre et approuvé par la RMO dont il fait partie

# MISE EN ŒUVRE DU CIPM-MRA



« Ce certificat est en accord avec les aptitudes en matière de mesures et d'étalonnages (CMCs) figurant dans l'annexe C de l'arrangement de reconnaissance mutuelle (MRA) rédigé par le Comité international des poids et mesures (CIPM). D'après les termes du MRA, tous les laboratoires participants reconnaissent réciproquement la validité des certificats d'étalonnage et de mesurage pour les grandeurs, domaines et incertitudes de mesure mentionnés dans l'annexe C »

(pour plus de détails, voir <http://www.bipm.org> ).

# MISE EN ŒUVRE DU CIPM-MRA

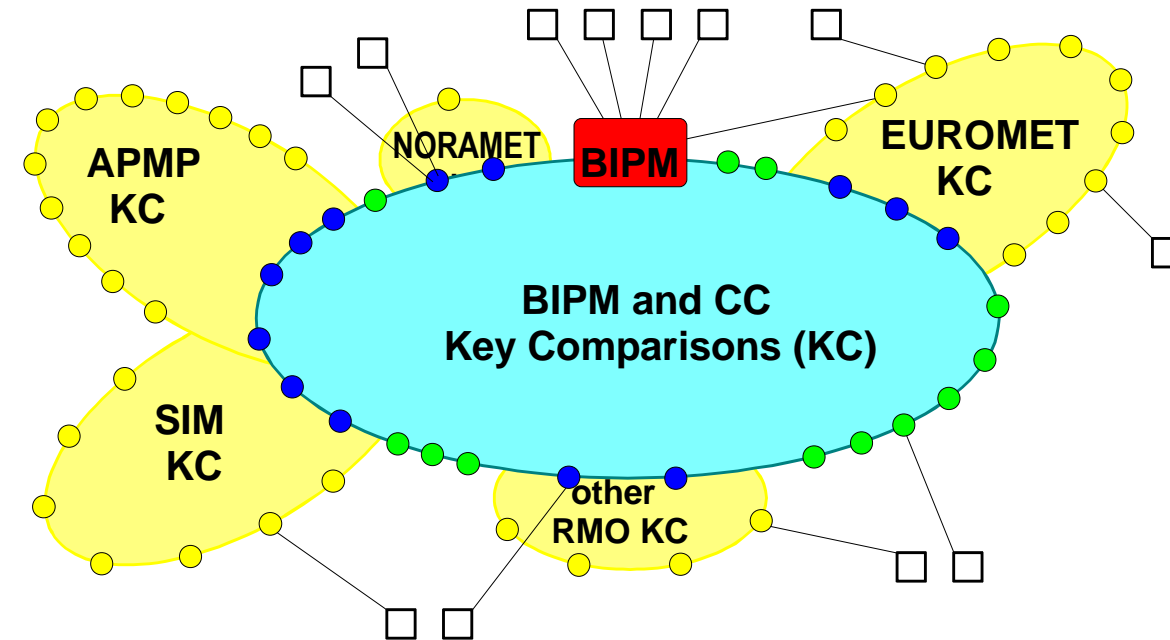
## Rôle des RMOs dans le cadre du MRA

### ✓ Les comparaisons

- clés (KC)
- supplémentaires (SC)
  - Coordination des comparaisons clés et supplémentaires des RMOs
  - Validation des résultats au sein des CC
- ✓ Revue des systèmes qualités des LNM (QS)
- ✓ Revue (examen) des possibilité d'étalonnage des LNM (CMC – Calibration Measurement Capabilities)

## Mise en oeuvre au sein d'EURAMET

- ✓ Création d'un QS forum dès 2000 transformé en TC-QS
- ✓ revue par les TC des possibilités d'étalonnages
  - toutes CMCs relatives à un laboratoire de la RMO
  - échantillons de CMC de laboratoires d'une autre RMO



- NMI participating at BIPM/CC KC (●), RMO KC (●) or both (●).
- NMI participating in a bilateral KC

# MISE EN ŒUVRE DU CIPM-MRA

## Procedure/documentation

CIPM and EURAMET  
Key comparisons

EUROMET supplementary  
comparison

Accreditation of NMI  
calibration services or  
self-declaration of NMI QS

Accreditation of  
calibration laboratory

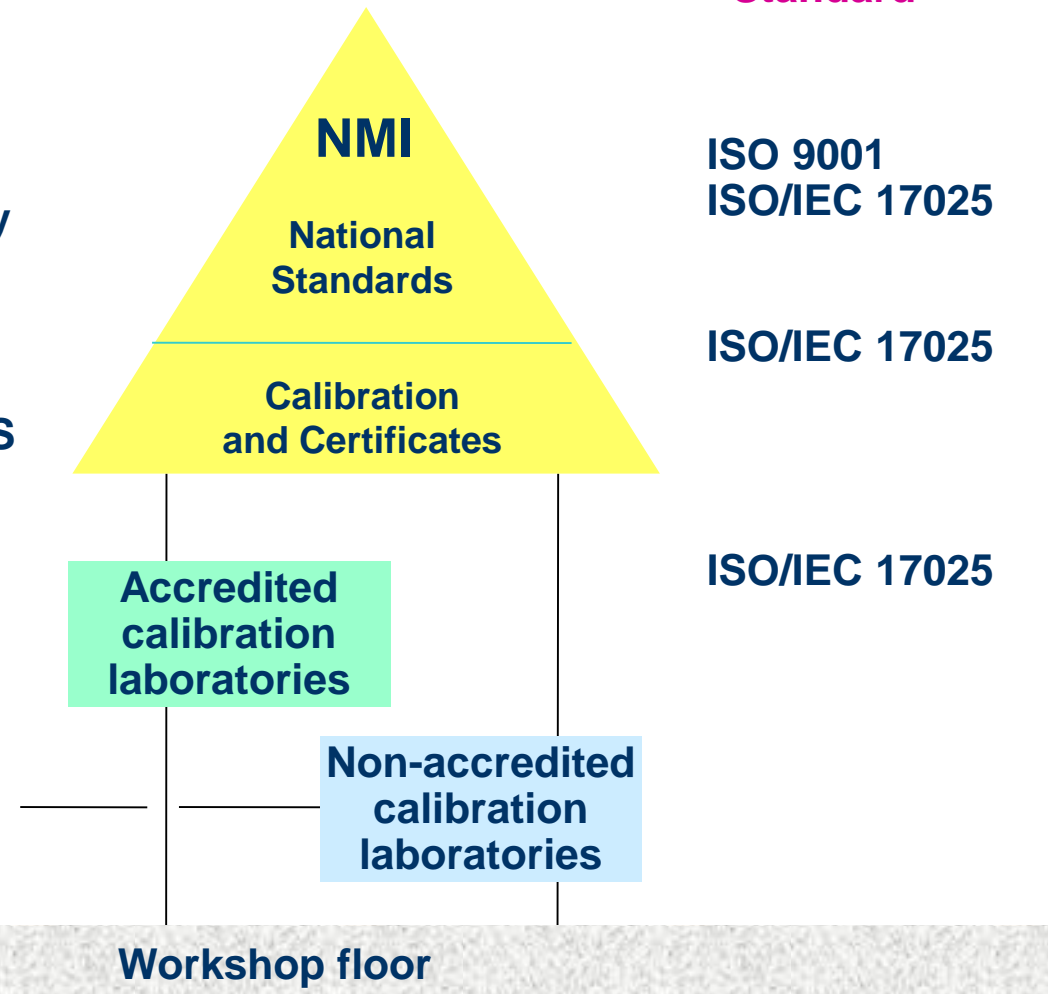
Quality system and  
technical procedures  
relevant to the activity

## Standard

ISO 9001  
ISO/IEC 17025

ISO/IEC 17025

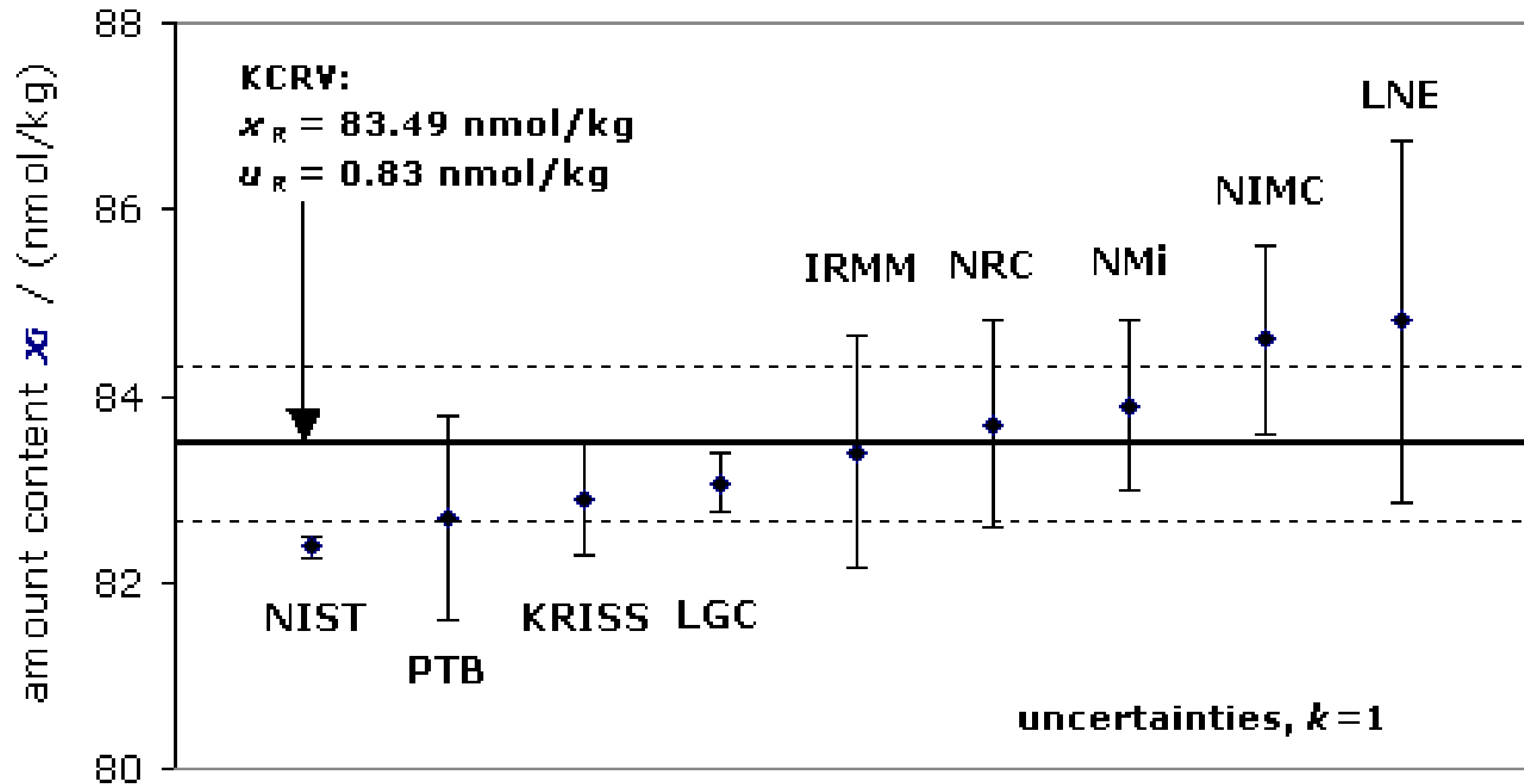
ISO/IEC 17025





# COMPARAISONS

## CADMIUM DANS L'EAU



# MISE EN ŒUVRE DU CIPM-MRA

Calibration and Measurement Capabilities

## Amount of substance, food, France, LNE (Laboratoire national de métrologie et d'essais)



No range of certified values in reference materials declared by France.  
In the case where an uncertainty range is given, the expanded uncertainty range is expressed as the uncertainty of the smallest value of the quantity to the uncertainty of the largest value of the quantity.

**CMCs**  
(aptitude de mesure et d'étalonnage)

NMI Service Identifier	Measurement Service Sub-Category	Matrix	Measurand		Dissemination Range of Measurement Capability			Range of Expanded Uncertainties as Disseminated						Mechanism(s) for Measurement Service Delivery	Comments
			Analyte or Component	Quantity	From	To	Unit	From	To	Unit	Coverage factor	Level of confidence	Is the expanded uncertainty a relative one?		
CMI-37-128	Contaminants	solid food	cadmium	Mass fraction	0.1	100	mg/kg	5	2	%	2	95%	Yes	Calibration	
CMI-37-129	Contaminants	solid food	copper	Mass fraction	0.1	100	mg/kg	5	2	%	2	95%	Yes	Calibration	
CMI-37-130	Contaminants	solid food	lead	Mass fraction	0.1	100	mg/kg	5	2	%	2	95%	Yes	Calibration	
CMI-37-131	Contaminants	solid food	silver	Mass fraction	0.1	100	mg/kg	5	2	%	2	95%	Yes	Calibration	
CMI-37-132	Contaminants	solid food	tin	Mass fraction	0.1	100	mg/kg	5	2	%	2	95%	Yes	Calibration	
CMI-37-133	Contaminants	solid food	zinc	Mass fraction	0.1	100	mg/kg	5	2	%	2	95%	Yes	Calibration	
CMI-37-134	Contaminants	liquid food	cadmium	Mass fraction	10	1000	µg/kg	5	2	%	2	95%	Yes	Calibration	
CMI-37-135	Contaminants	liquid food	copper	Mass fraction	10	1000	µg/kg	5	2	%	2	95%	Yes	Calibration	
CMI-37-136	Contaminants	liquid food	lead	Mass fraction	10	1000	µg/kg	5	2	%	2	95%	Yes	Calibration	
CMI-37-137	Contaminants	liquid food	silver	Mass fraction	10	1000	µg/kg	5	2	%	2	95%	Yes	Calibration	
CMI-37-138	Contaminants	liquid food	tin	Mass fraction	10	1000	µg/kg	5	2	%	2	95%	Yes	Calibration	
CMI-37-139	Contaminants	liquid food	zinc	Mass fraction	10	1000	µg/kg	5	2	%	2	95%	Yes	Calibration	
CMI-37-140	Contaminants	solid food	arsenic	Mass fraction	1	100	mg/kg	6	4	%	2	95%	Yes	Calibration	

The BIPM key comparison database, November 2006

1/2

# MISE EN ŒUVRE DU CIPM-MRA

Amount of substance, sediments, soils, ores, and particulates, France, LNE (Laboratoire national de métrologie et d'essais)



The expanded uncertainty ranges given in the following CMCs may be expressed according to two conventions.

For 'Uncertainty convention 1', the expanded uncertainty range spans from the smallest numerical value of the uncertainty to the largest numerical value of the uncertainty found within the quantity range.

For 'Uncertainty convention 2', the expanded uncertainty range is expressed as the uncertainty of the smallest value of the quantity to the uncertainty of the largest value of the quantity.

**CMCs**  
(aptitude de mesure et d'étalonnage)

NMI Service Identifier	Measurement Service Sub-Category	Matrix	Measurand		Dissemination Range of Measurement Capability			Range of Expanded Uncertainties as Disseminated						Range of Certified Values in Reference Materials			Range of Expanded Uncertainties for Certified Value						Mechanism(s) for Measurement Service Delivery	Comments
			Analyte or Component	Quantity	From	To	Unit	From	To	Unit	k	level of confidence	Is the expanded uncertainty a relative one?	From	To	Unit	From	To	Unit	k	level of confidence	Is the expanded uncertainty a relative one?		
CMI-37-104-10	Other than sediments, soils, ores and particulates	sewage sludge	zinc	Mass fraction	900	3000	mg/kg	5.0	5.0	%	2	95%	Yes										Calibration	Approved on 23 November 2009
CMI-37-104-7	Other than sediments, soils, ores and particulates	sewage sludge	copper	Mass fraction	300	1000	mg/kg	5.0	5.0	%	2	95%	Yes										Calibration	Approved on 23 November 2009
CMI-37-104-11	Particulates	atmospheric particles	arsenic	Mass fraction	1	50	mg/kg	5.0	10.0	%	2	95%	Yes	0.47	0.47	µg/filter	10	10	%	2	95%	Yes	Calibration and CRM providing (CRM SL-MR-2-PSF-01)	Uncertainty convention 1. Approved on 08 July 2015
CMI-37-104-12	Particulates	atmospheric particles	nickel	Mass fraction	1	50	mg/kg	6.0	10.0	%	2	95%	Yes	0.49	0.49	µg/filter	16	16	%	2	95%	Yes	Calibration and CRM providing (CRM SL-MR-2-PSF-01)	Uncertainty convention 1. Approved on 08 July 2015
CMI-37-104-13	Particulates	atmospheric particles	cadmium	Mass fraction	1	200	mg/kg	1.0	4.0	%	2	95%	Yes	2.95	2.95	µg/filter	4	4	%	2	95%	Yes	Calibration and CRM providing (CRM SL-MR-2-PSF-01)	Uncertainty convention 1. Approved on 08 July 2015
CMI-37-104-14	Particulates	atmospheric particles	lead	Mass fraction	10	3000	mg/kg	2.0	5.0	%	2	95%	Yes	38.48	38.48	µg/filter	5	5	%	2	95%	Yes	Calibration and CRM providing (CRM SL-MR-2-PSF-01)	Uncertainty convention 1. Approved on 08 July 2015

## Quelles preuves pour le dépôt de CMCs?

1. Résultats des comparaisons clés et subsidiaires
2. Résultats documentés d'anciennes CC, RMO ou autres (incluant comparaisons bilatérales)
3. Reconnaissance des activités scientifiques et techniques par les pairs
4. Rapports des évaluations pas les pairs
5. Participation active dans les projets du RMO
6. Tout autre compétence et / ou expérience

# EXEMPLES DE BÉNÉFICES DU CIPM-MRA

## Korean Air – US/FAA\*

\* Federal Aviation Administration

réclamation

au regard du « *US repair station act* »  
- US/FAA requiert auprès de KA d'assurer que les certificats d'étalonnage soient traçables au NIST

solution

- Le KRISS et le NIST participent au CIPM-MRA  
- La US/FAA a accepté que tous les instruments de mesure de la KA soient raccordés au KRISS, et par conséquence sont traçables au NIST

effet

9.4 M\$ de dépenses en moins  
40 k\$ de dépenses pour les étalonnages

x 235



*Sans le CIPM-MRA,  
ou ILAC-MRA, ...*



- **Suspension des services pendant 3 mois pendant que le NIST étalonne les instrumentations**

ou

- **Coût additionnel pour des instrumentations de substitution utilisé, et pour établir la traçabilité au NIST**

# EXEMPLES DE BÉNÉFICES DU CIPM-MRA

## SHI/Corée – SEIC/Russie

réclamation

SHI / Corée construit une plate-forme « off-shore » pour la société SEIC / Russe  
- une exigence est que tous les instruments de mesure de la plate-forme soient raccordés au NMS Russe

solution

- Le KRIS et le VNIIM participent au CIPM-MRA  
- Le KRIS et le VNIIM scellent un protocole d'accord reconnaissant l'équivalence des 2 NMS  
- La SEIC approuve que toute instrumentation raccordée au KRIS est équivalente à la traçabilité au VNIIM.

effet

16 M\$ de dépenses en moins  
150 k\$ de dépenses pour les étalonnages

x 107

\* Samsung Heavy Industry

\* Sakhalin Energy Investment Company

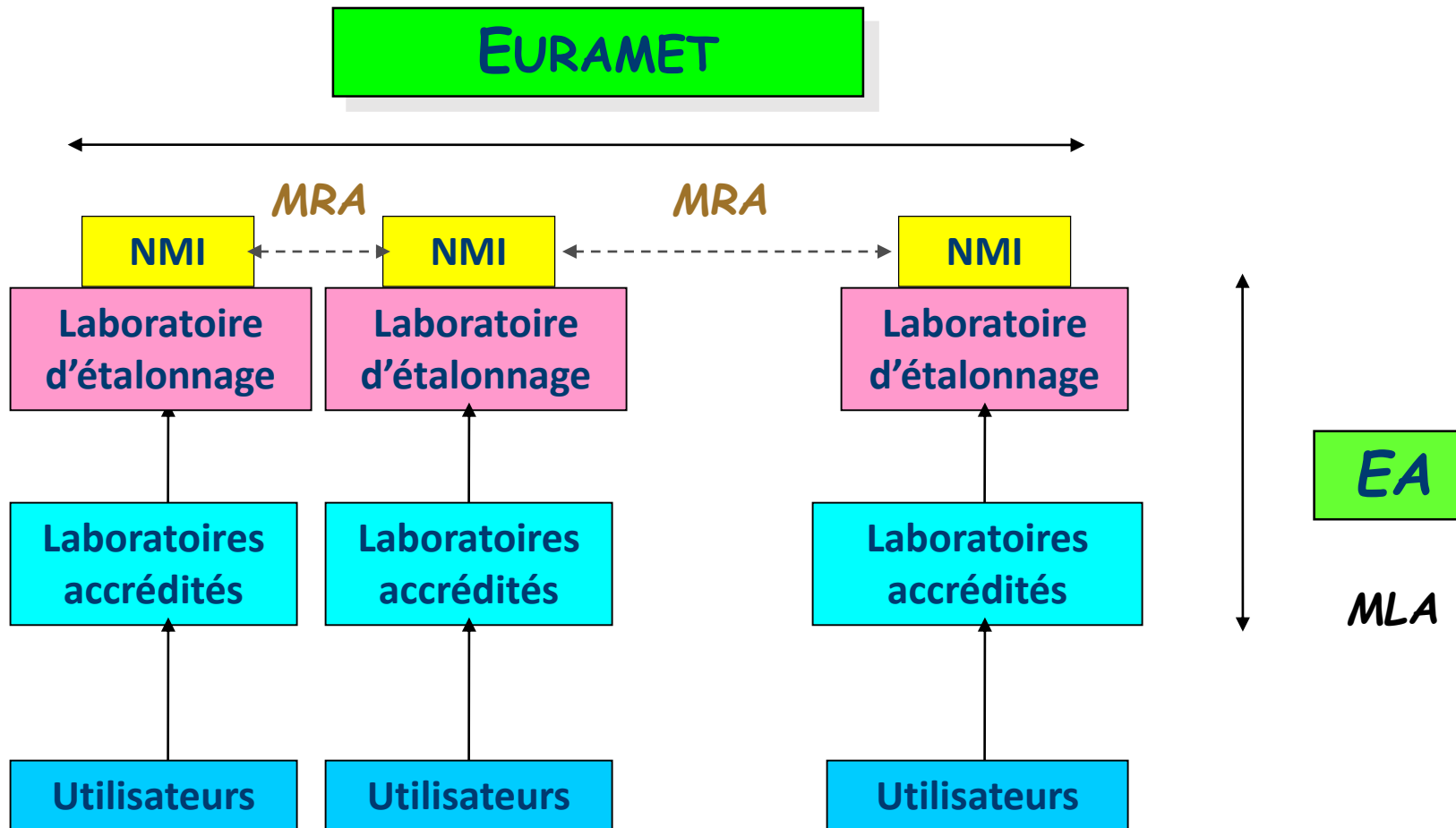


Sans le CIPM-MRA,  
ou ILAC-MRA, ...



- 3 mois de délais supplémentaires pour raccordement des instrumentations
- pénalités possible dues au délais de livraison

# MISE EN ŒUVRE DU CIPM-MRA



# LA MÉTROLOGIE LÉGALE

**La métrologie légale désigne l'application d'exigences réglementaires à des mesurages et à des instruments de mesure.**

**Au niveau international, elle est pilotée par l'Organisation Internationale de Métrologie Légale (OIML) en relation avec le BIPM.**

**La métrologie légale inclut quatre activités principales :**

- **l'établissement des exigences légales**
- **le contrôle/l'évaluation de la conformité de produits réglementés et d'activités réglementées**
- **la supervision des produits réglementés et des activités réglementés**
- **la mise en place des infrastructures nécessaires à la traçabilité des mesures réglementées et des instruments de mesure**



**WELMEC** est un organisme de coopération créé en 1989 entre les autorités nationales de métrologie légale des pays d'Europe de l'ouest (Union européenne et Espace économique européen).

Depuis cette création, WELMEC s'est élargi en acceptant comme membres correspondants les pays d'Europe centrale engagés dans un processus d'accession à l'Union européenne.

L'objectif de WELMEC est de faciliter les échanges d'information et la connaissance mutuelle entre ses pays membres, d'harmoniser les réglementations et les méthodes de contrôle, et de promouvoir des reconnaissances mutuelles.

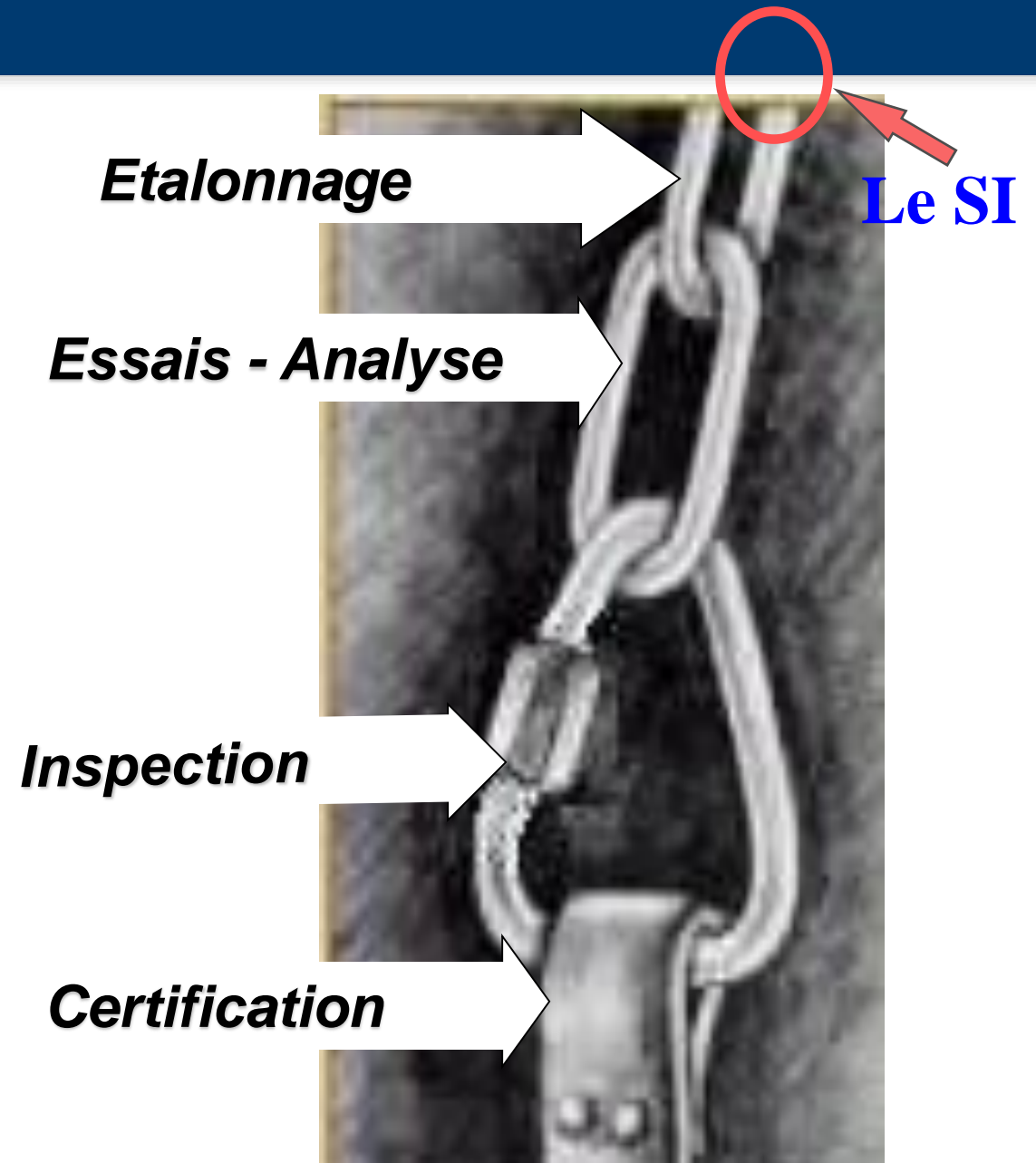
**Les organes de WELMEC sont les suivants :**

- le Comité de WELMEC, qui se réunit tous les 8 mois
- le "Chairman's group" de WELMEC
- les groupes de travail de WELMEC

# ACCRÉDITATION

L'accréditation:

- une **reconnaissance** par un organisme tiers de la compétence d'un organisme dans un domaine donné.
- elle peut être **volontaire**, pour mettre en valeur sa compétence ou **obligatoire** dans le cadre de certaines réglementations.
- Elle s'appuie sur un **référentiel** définissant des exigences en termes de compétence technique et de mise en œuvre d'un système de management de la qualité



# QUELQUES DOCUMENTS NORMATIFS SERVANT DE RÉFÉRENTIEL D'ACCREDITATION

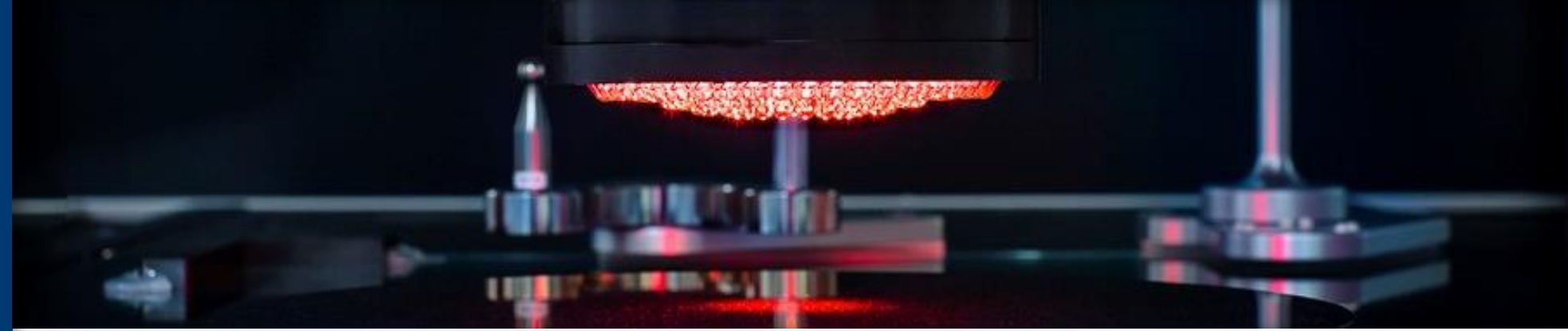
**ISO/CEI 17025** : Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et des laboratoires d'essais

**ISO 15189** : Laboratoires d'analyses de biologie médicale - Exigences particulières concernant la qualité et la compétence

**ISO 15195** : Biologie médicale -- Exigences requises à l'égard de laboratoires réalisant des mesures de référence

**ISO/CEI 17020** : Critères généraux pour le fonctionnement des différents types d'organismes procédant à l'inspection

**NF EN ISO 17034** : Exigences générales pour la compétence des producteurs de matériaux de référence



# — LES MISSIONS D'UN LABORATOIRE NATIONAL OU DÉSIGNÉ

LES MISSIONS  
GÉNÉRALES D'UN  
LNM OU DI

EXEMPLE DU LNE

LES MISSIONS D'UN  
LNM EN CHIMIE (LNE)

# LES MISSIONS GÉNÉRALES D'UN LNM OU DI

## Mise en œuvre et amélioration du SI

- **recherche fondamentale et appliquée**
  - développement de nouveaux étalons et méthodes de mesures & amélioration des références existantes
  - participation à la définition de nouvelles unités
- **comparaisons internationales** : EURAMET, CIPM, autres

## Support pour l'industrie et la Société

- **transfert aux utilisateurs** : permettre le raccordement des références des utilisateurs aux étalons nationaux
- **recherches et développements** : réalisation d'instrumentations spécifiques pour le transfert aux utilisateurs formations, expertises

## Comment :

- **la garantie nationale et internationale de leur traçabilité** : MRA; CMCs
- **le souci permanent de favoriser et d'améliorer le transfert aux utilisateurs par la mise au point et la caractérisation de démarches instrumentales innovantes** : Étalons de transfert; étalonnage; CILs
- **elles comprennent aussi la mise en œuvre d'un programme de développement situé au niveau le plus en amont de l'activité scientifique engagée dans les laboratoires nationaux étrangers de métrologie homologues pour préfigurer l'évolution du système international d'unités.**

# PILOTAGE DE LA MÉTROLOGIE FRANÇAISE

Depuis le 25 janvier 2005, le LNE coordonne et anime la métrologie française et la représente à l'international. Il est l'homologue des plus grands instituts nationaux de métrologie (PTB, NPL, NIST).

Le LNE regroupe en son sein d'importants moyens scientifiques et techniques couvrant une part importante des besoins en étalons du Système International d'unités (SI). Les domaines couverts par le LNE sont : électricité-magnétisme, longueur et métrologie dimensionnelle, masse et grandeurs apparentées (pression, force, couple, acoustique, accélérométrie), quantité de matière (métrologie chimique), radiométrie-photométrie, température et grandeurs thermiques.

Il comprend ainsi près de **250 ingénieurs et techniciens en métrologie**, dont plus de la moitié est affectée aux activités de recherche scientifique et technologique.

# ORGANISME DE RÉFÉRENCE

Les principales missions du LNE en tant qu'organisme de référence :

- définir et coordonner les travaux des laboratoires nationaux de métrologie et leurs programmes pluriannuels d'études et de recherches,
- répartir entre les laboratoires les missions dont ils sont chargés au nom de la métrologie française pour assurer aux utilisateurs la disponibilité et l'accès à des références métrologiques adaptées à leur besoin,
- apporter son concours financier ou technique pour des études et recherches utiles dans le domaine de la métrologie,
- susciter toutes études ou recherches nécessaires, dans les domaines de la métrologie fondamentale et de la métrologie appliquée,
- assurer la représentation de la France auprès de la Conférence générale des poids et mesures et, en général, des organisations internationales et européennes dans le domaine de la métrologie fondamentale et appliquée,
- diffuser les informations traitant des développements de la métrologie,
- organiser le raccordement de toute mesure aux étalons nationaux, et conduire les actions appropriées pour aboutir aux reconnaissances internationales nécessaires

# LES ACTEURS

## **Le Comité de la métrologie :**

- émet des recommandations sur les orientations scientifiques et stratégiques au Conseil d'Administration du LNE
- est composé de 14 personnalités du milieu scientifique, industriel et des représentants des ministères concernés (industrie et recherche)
- oriente les travaux dans les domaines jugés prioritaires
- unités mixtes de chercheurs.

## **Les conseils scientifiques**

- En charge de l'évaluation de la qualité scientifique des programmes de R&D
- Constitués de scientifiques et d'industriels
- 8 CS (chimie; dosimétrie; temps/fréquence; température; longueur; masse... )

**Le « pilote »** : LNE/DRST - Direction de la Recherche Scientifique et Technologique : assiste le Comité de la Métrologie et les Conseils Scientifiques dans la préparation des réunions, le suivi et les propositions des différents programmes et travaux à réaliser.



# LES LABORATOIRES



LNE - Trappes / Maxwell

CNAM-Saint Denis/Landy



Observatoire de Paris

## Les laboratoires

Laboratoires Nationaux de Métrologie  
(LNM)

Laboratoires Associés  
(LA)



CEA-Saclay

# 4 LABORATOIRES DE MÉTROLOGIE

**LNE-DMSI:** Direction de la Métrologie Scientifique et Industrielle / Laboratoire national de métrologie et d'essais :

- électricité - magnétisme
- métrologie dimensionnelle, masse et grandeurs apparentées
- (pression, force, couple, acoustique, accélérométrie, viscosité)
- rayonnements optiques
- métrologie chimique et biologique
- température et grandeurs thermiques

**LNE-INM/CNAM:** Laboratoire Commun de Métrologie / Conservatoire national des arts et métiers :

- longueurs, masse
- rayonnements optiques
- température

**LNE- LNHB/CEA** Laboratoire National Henri Becquerel / Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives :

- rayonnements ionisants, i.e. la dosimétrie
- radioactivité

**LNE- SYRTE/OP:** Systèmes de Référence Temps-Espace / Observatoire de Paris

- En charge des domaines :
- temps et fréquences

# 6 LABORATOIRES ASSOCIÉS

- ✚ **Ecole National Supérieure d'Arts et Métiers de Paris**  
**LNE-ENSAM** (*pression dynamique*)
- ✚ **Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire**  
**LNE-IRSN** (*dosimétrie des neutrons*)
- ✚ **Centre Technique des Industries Aéronautiques et Thermiques**  
**LNE-CETIAT** (*hygrométrie, anémométrie, débitmétrie  
liquide eau*)
- ✚ **Ecole National Supérieure d'Arts et Métiers de Paris**  
**LNE-ENSAM** (*pression dynamique*)
- ✚ **Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire**  
**LNE-IRSN** (*dosimétrie des neutrons*)
- ✚ **Centre Technique des Industries Aéronautiques et Thermiques**  
**LNE-CETIAT** (*hygrométrie, anémométrie, débitmétrie  
liquide eau*)

# EN RÉSUMÉ

## La métrologie française c'est

- environ 120 projets de R&D (de 1 an à plus de 15 ans)
- des projets transverses en « math et stat »
- 20 % à 25 % des ressources pour le maintien à niveau des références



## Transfert : Publications

- Revue française de métrologie
- Monographies

## Transfert : Formation professionnelle

- Formation spécifique en métrologie
- Journées techniques

[www.metrologie-francaise.fr](http://www.metrologie-francaise.fr)



# LES MISSIONS D'UN LNM EN CHIMIE (LNE)

## Assurer la traçabilité des mesures en chimie en France

- Développer, améliorer et appliquer les méthodes primaires, ainsi que les matériaux de référence pour les mesures en chimie et en biologie tout en assurant le raccordement au SI si possible
- Contribuer à améliorer la traçabilité des mesures chimiques et à la prise en compte des incertitudes de mesure
- Assigner des valeurs de référence lors d'essais d'aptitude
- Participer à des campagnes de certification
- Réaliser des recherches en métrologie pour soutenir les activités industrielles et de service public
- Disséminer l'expertise et les connaissances en métrologie au travers de séminaires, guides, comparaisons, (C)RMs, normalisation, formation ...

# LES MISSIONS D'UN LNM EN CHIMIE (LNE)

## ***Développement de méthodes de référence :***

Dépôt de CMCs

Participation aux KC

Participation aux travaux du CCQM (Euramet)

Produire des MRCs

Implication dans les JRPs, projets R&D et dans des réseaux

## ***Dissémination des approches métrologiques***

Fournitures de guides d'utilisation, de notices techniques, accompagnement des laboratoires d'analyse par le biais de:

Journées techniques

Formations

Encadrements de thèse

Audits

Expertise....

## ***Disposer d'un système qualité***

Accréditation selon les normes:ISO EN 17025

ISO EN 15195....

Evaluation par les pairs « Peer review »

# NOTRE IMPLICATION DANS LES RÉSEAUX

## LCSQA (Laboratoire national de surveillance de la qualité de l'air)

- Raccorder les mesures des associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA)
- Apporter une aide au ministère de l'environnement
- Participer aux commissions de normalisation



## AQUAREF (Laboratoire de référence pour la surveillance des milieux aquatiques)

- Fournir des outils pour améliorer la qualité des mesures
- Assigner des valeurs de référence dans les circuits de CILs
- Apporter une aide au ministère de l'environnement notamment au regard des réglementations européennes
- Participer aux commissions de normalisation



# NOS ACTIVITÉS EN MÉTROLOGIE

## Domaines de compétences

- ❑ Electrochimie (pH, conductivité)
- ❑ Analyse élémentaire (ID-ICP-MS, titrimétrie) & analyse de spéciation (GC or LC-ID-ICP-MS)
- ❑ Préparation de bouteilles de gaz par gravimétrie & analyse de gaz (GC, QC laser, FTIR)
- ❑ Caractérisation de nanoparticules (SMPS, APS, CNC)
- ❑ Chimie organique (ID- GC-MS, ID-GC-MS<sup>2</sup>, ID- LC-MS, ID-LC-MS<sup>2</sup>, Karl Fischer titration)
- ❑ Détermination de la pureté

## Domaines d'applications

- ❑ Surveillance de l'environnement: qualité de l'air (ambient, intérieur & aérosols) and qualité de l'eau
- ❑ Chimie clinique & biomédical
- ❑ Analyse agro/agri: poissons, coquillages, céréales, fruits..
- ❑ Forensics: éthylomètres & éthylotests, tabac, drogues



# QUELQUES PROJETS EN ÉLECTROCHIMIE

## Etablir la traçabilité pour:

- Mesure du pHe pour le bioethanol
- Mesure du pH pour l'océan

## Aider les laboratoires sur les mesures en ligne

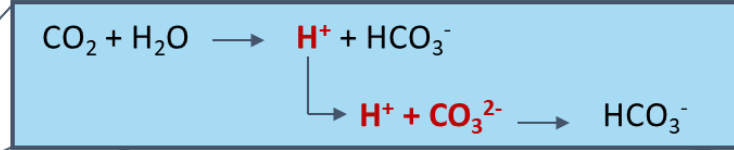
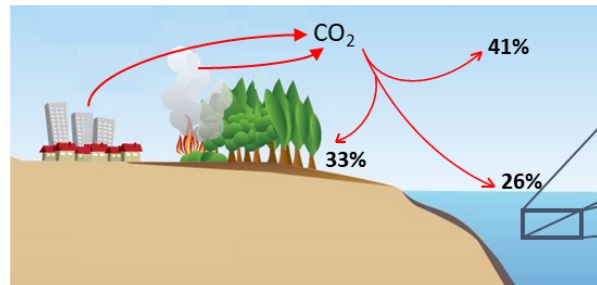
- Qualification d'instruments multi-paramètres (pH, conductivité, oxygène dissous, ...)
- Evaluation des incertitudes de mesure
- Etalonnages

## Certification de solutions monoélémentales par titrimétrie



# QUELQUES PROJETS EN ÉLECTROCHIMIE

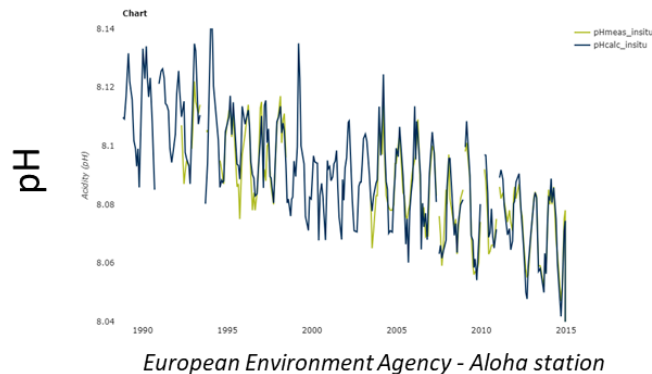
L'importance de la métrologie pour le suivi de l'acidification des océans



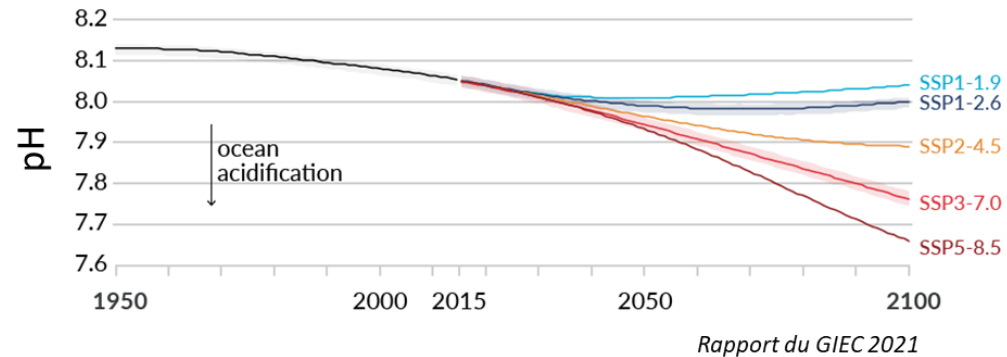
pH ↓ Phénomène chimique d'acidification des océans

[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] ↓ Limite le processus de biocalcification des organismes marins

## Observations et modèles



## Prédictions



Problématiques : - Forte variabilité intra-annuelle

- Phénomène climatique qui s'évalue sur des temps longs : sur les 100 dernières années baisse du pH de 0.1

➔ Besoin d'une **qualité des données** suffisante pour permettre d'évaluer des tendances à long terme avec un haut niveau de confiance

Recommandations internationales pour le suivi climatique du pH des eaux marines : incertitude standard < 0.003

# QUELQUES PROJETS EN ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

## Analyses de traces par dilution isotopique ICP-MS

✓ Récente campagne de certification pour des MRCs:

- Herbes ERM-CD281 (Pb,Ni,Cd,Cu,Zn,Se)
- Eaux souterraines ERM-615 (Hg,Cd)
- Rognons de cochon ERM BB186 (Fe,Hg,Se,Cd,Pb)
- Poisson ERM BB422 (Pb,Cd,Fe,Se,Hg)



✓ Récentes assignations de valeurs de référence:

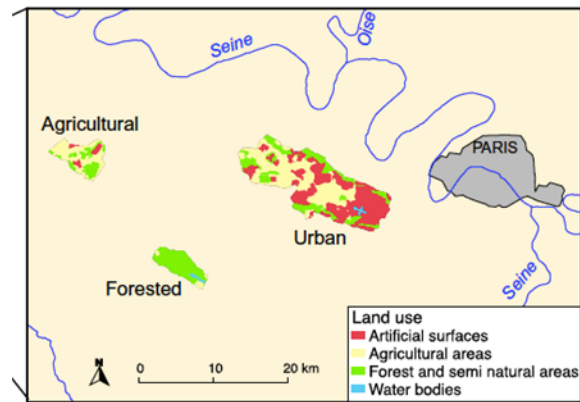
- Pulpe de pomme (Cd,Se,Hg,Pb)
- Eaux (Cd,Se,Cr,Pb,Ni,Hg)
- Poisson et viande (Cd,Pb, Hg)



# APPLICATION DE LA SP-ICPMS: EXEMPLE 1

## Analyse des NP comme traceur des contaminations anthropiques

Etude de la signature en nanoparticules de 3 bassins versants d'usage différents

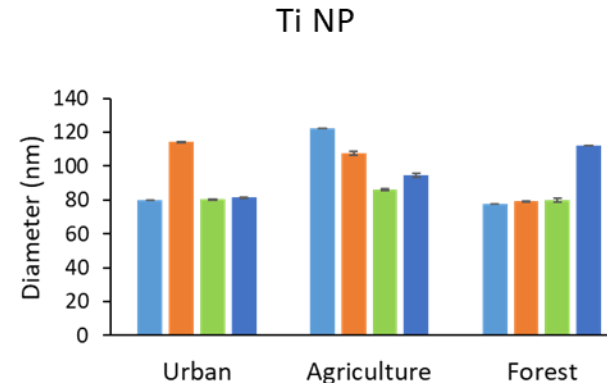
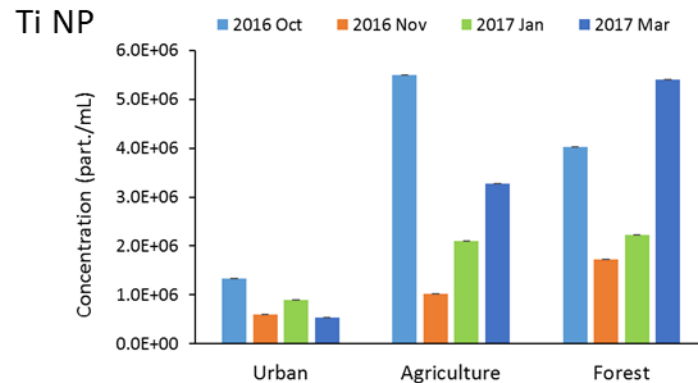


### Choix des nanoparticules

**Ag NPs** : anti-bactérien

**TiO<sub>2</sub> NPs**: peinture, cosmétiques /naturel

**CeO<sub>2</sub> NPs**: essence / naturel



# APPLICATION DE LA SP-ICPMS: EXEMPLE 2

## Présence de TiO<sub>2</sub> NP dans des aliments: décoration de gâteaux

Chewing gum

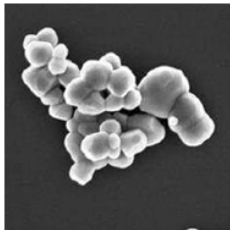


Image MEB  
(LNE Carmen)

Chocolate candy  
(M&M's)

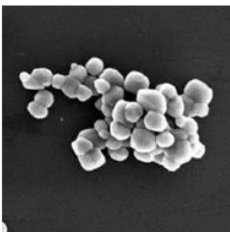
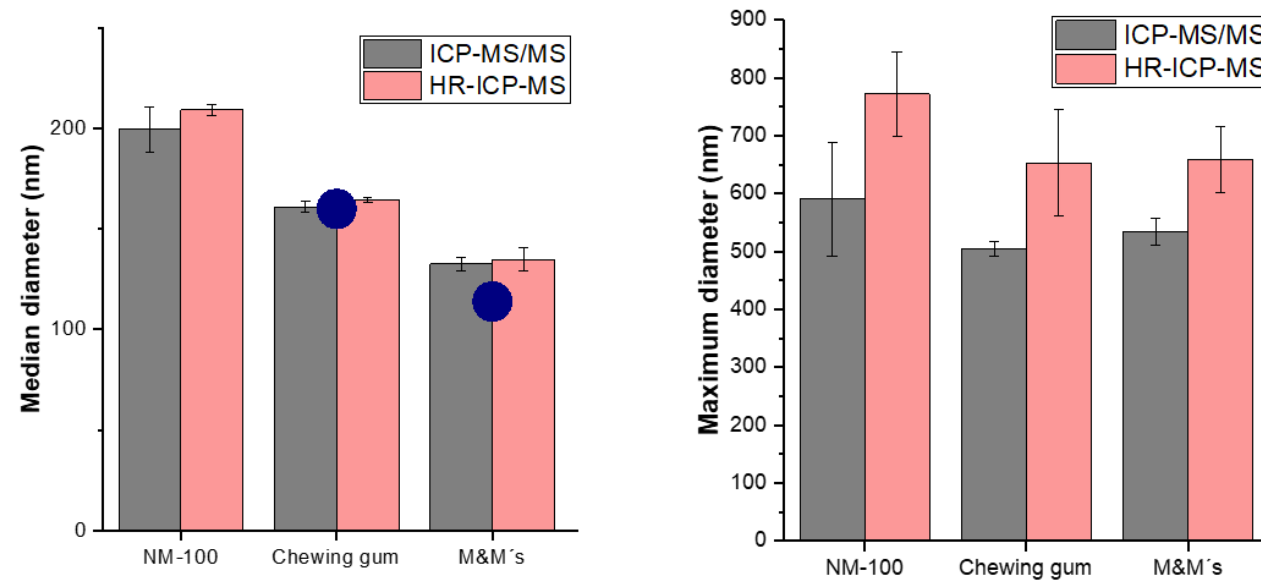


Image MEB  
(LNE Carmen)

### ICP-MS/MS VS. HR-ICP-MS

Minimum detectable size: 32 nm ICP-MS/MS; 51 nm HR-ICP-MS

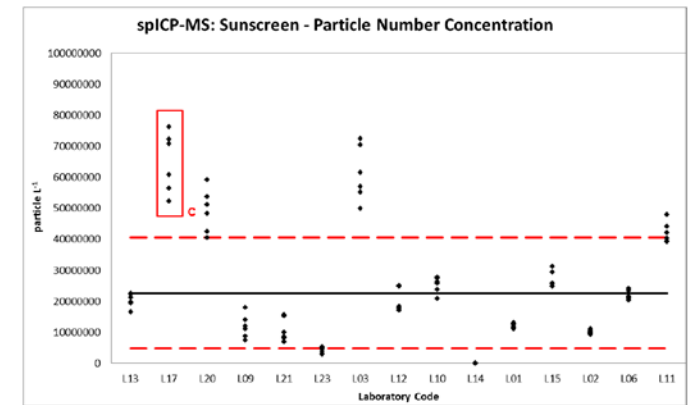
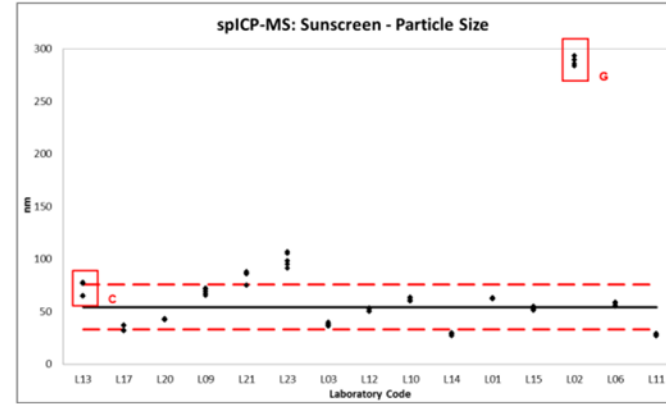
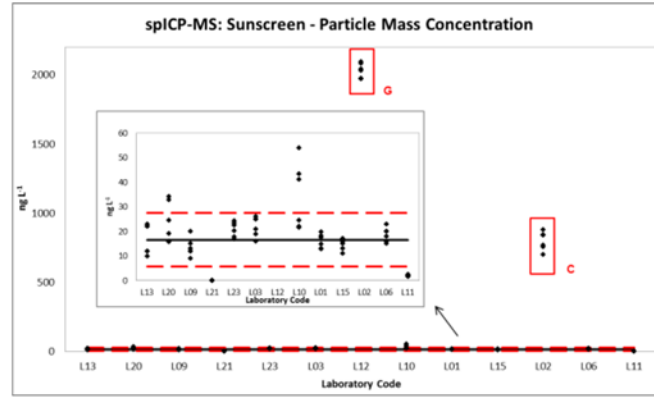
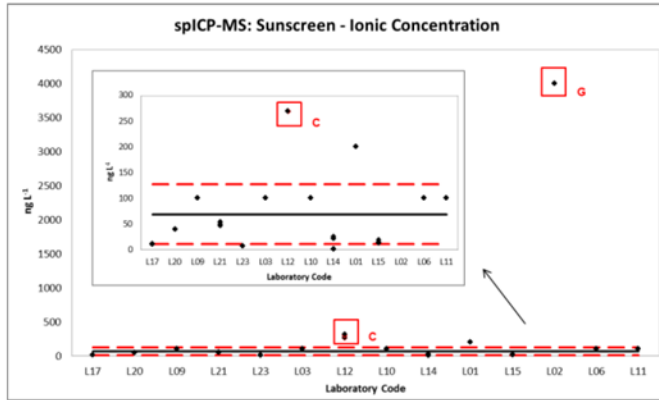


● Equivalent spherical diameter (SEM)

Noireaux, Johanna, et al. "Titanium dioxide nanoparticles in food: Comparison of detection by triple-quadrupole and high-resolution ICP-MS in single-particle mode." *Journal of Nanoparticle Research* 23.4 (2021): 102.

# INTERCOMPARAISON EUROPÉENNE NANODEFINE

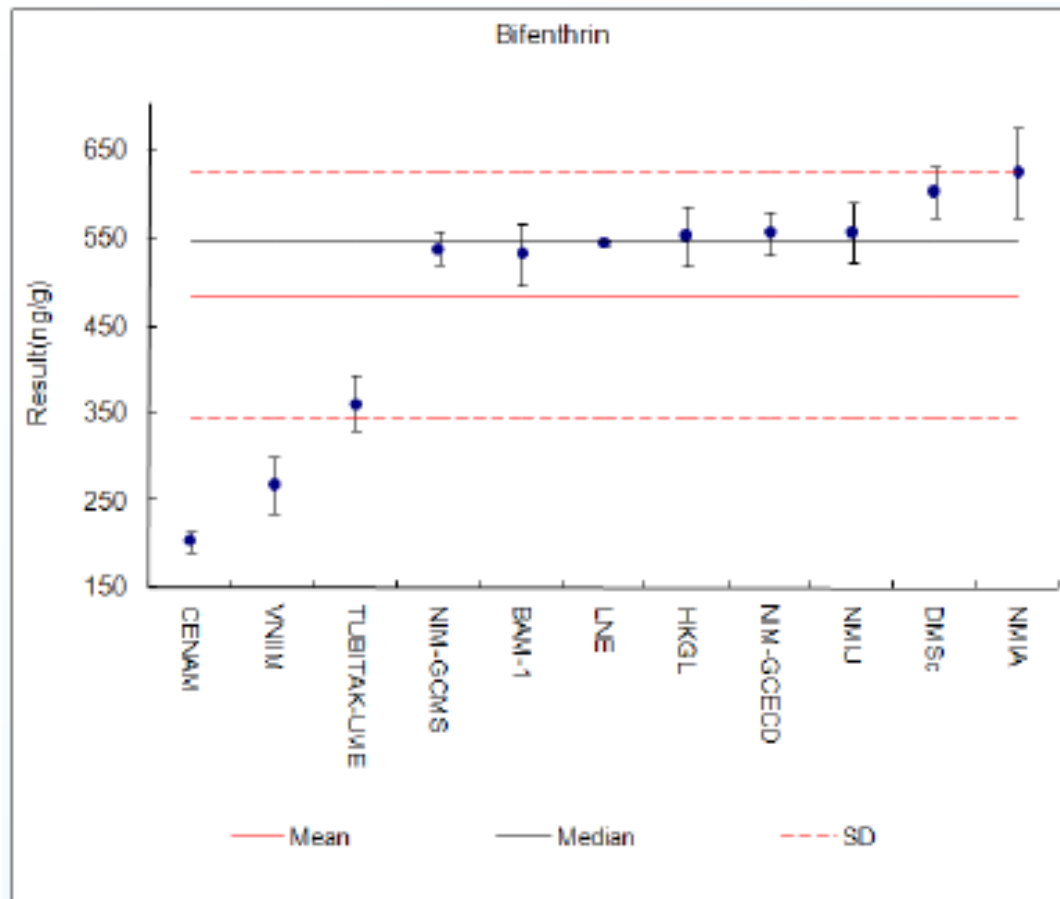
## Dioxyde de titane dans une crème solaire



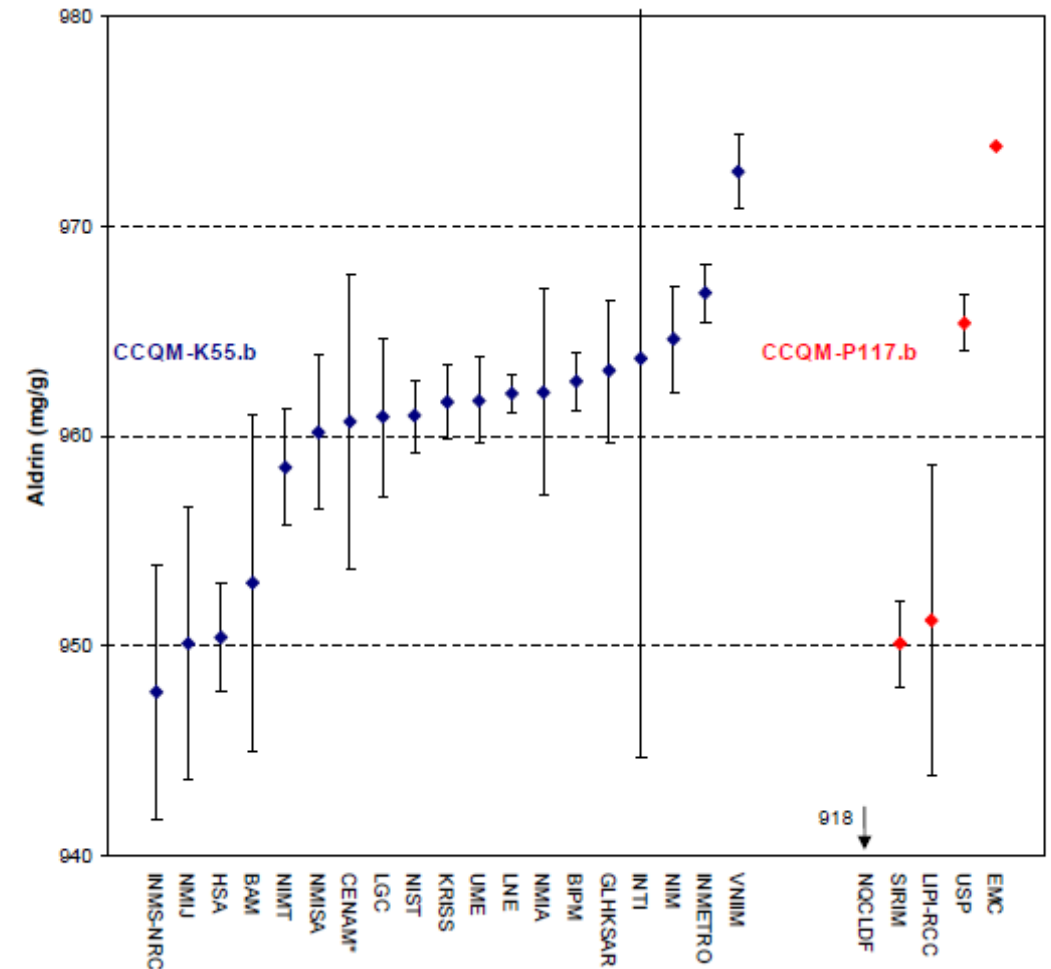
	Concentration ionique (ng/L)	Concentration en NP en masse (ng/L)	Concentration en NP en nombre (part/L)	Diamètre moyen (nm)
$S_r$	3,6	5,6	3829500	2,8
$RDS_r$	5,25%	34%	16,9%	5,2%
$S_R$	57,7	10,9	17828900	21,3
$RSD_R$	83%	65,6%	78,8%	39,3%

# EXEMPLE EN CHIMIE ORGANIQUE

## CCQM-P91 «PYRETHROIDS IN APPLE JUICE CONCENTRATE » (ID-SPE-GC-MS)

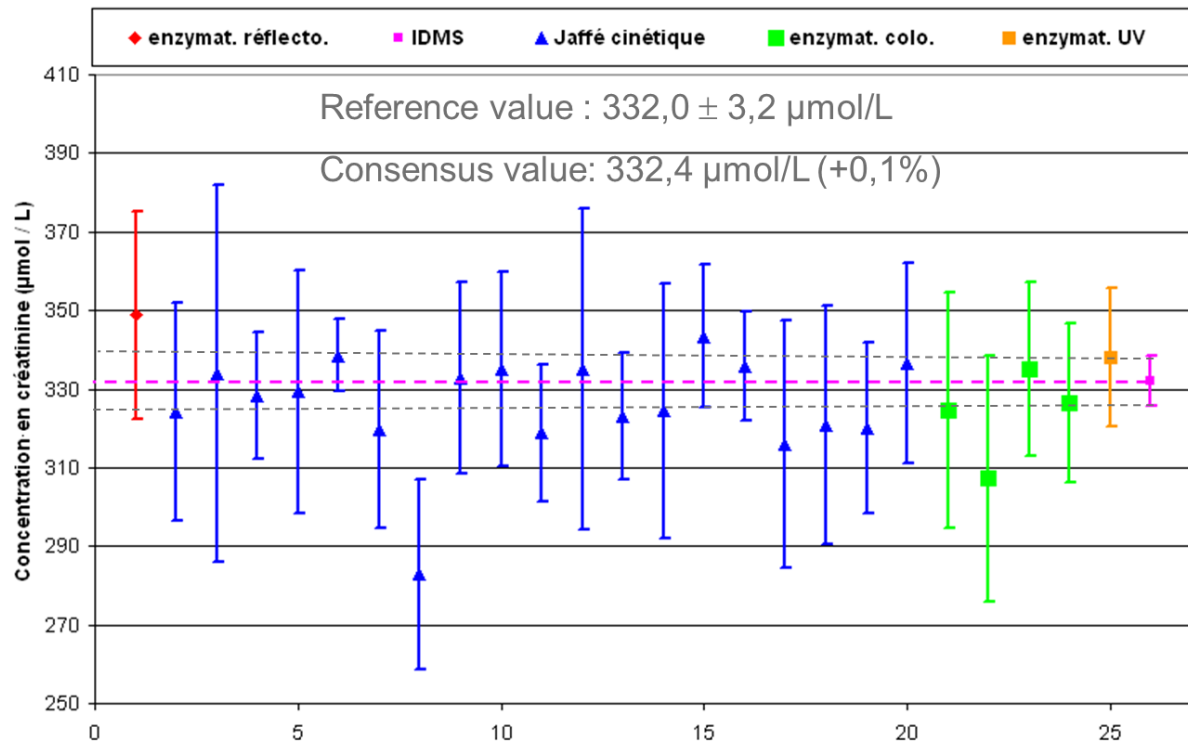


## CARACTÉRISATION DE LA PURETÉ D'UN PESTICIDE: CCQM-K55.B ALDRIN

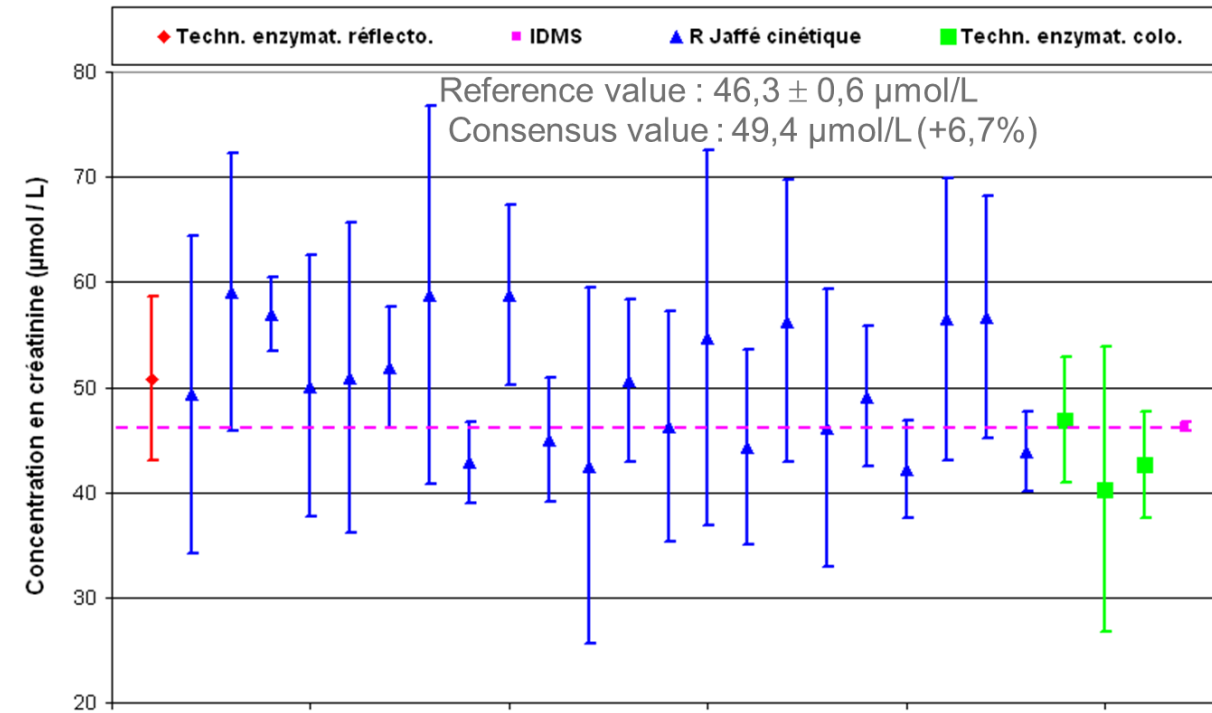


# ANALYSE BIOMÉDICALE

Assignation d'une valeur de référence à un "étalon" – CNQ AFSSAPS-  
(concentration élevée en créatinine)



Assignation d'une valeur de référence à un "étalon" – CNQ AFSSAPS-  
(concentration faible en créatinine)





# CONCEPTION D'UN BANC D'ESSAI POUR ÉVALUER LES PERFORMANCES DE CAPTEURS DANS LE DOMAINE DE L'EAU

## Depuis plusieurs années

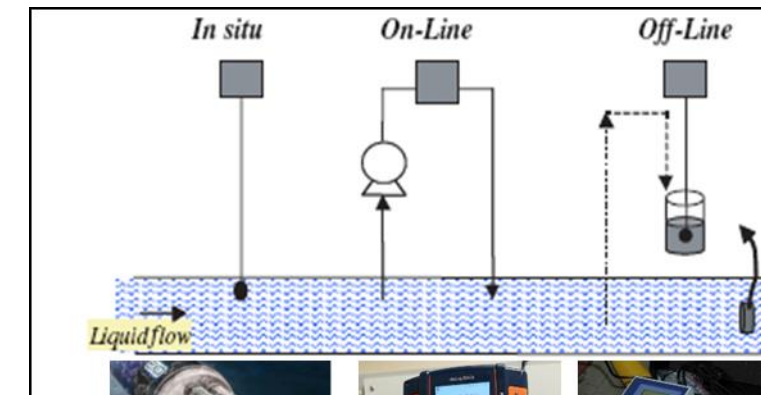
Large développement de capteurs et d'analyseurs en ligne pour la mesure en continu pour une application dans de nombreux secteurs d'activité :

- Stations d'alerte en amont de la ressource en eau potable
- Stations de surveillance (fonctionnement des milieux)
- Contrôle de procédés dans l'industrie
- Suivi des rejets (urbains et industriels)



## Les dispositifs / capteurs pour la mesure en continu peuvent être classés selon :

- Leur configuration (in situ / en ligne / sur site)
- Leur mode d'utilisation (en continu, ponctuel)
- Les paramètres suivis ou grandeurs mesurées (pH, T, EC, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, turbidité, nutriments, matière organique etc.)
- Le principe de mesure (électrochimie, optique, chimique)



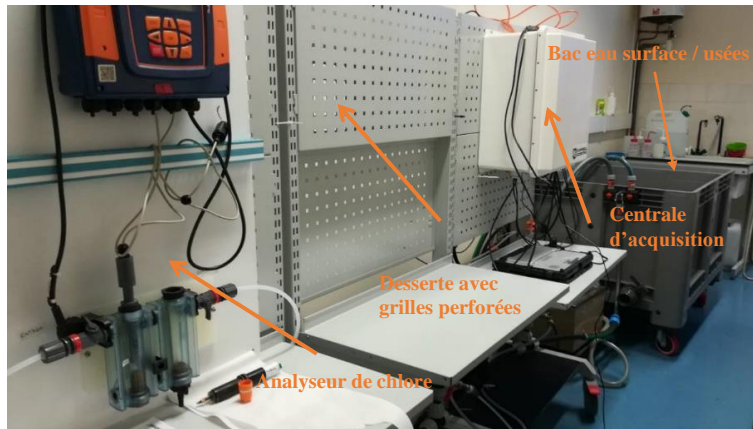
Sonde EXO2



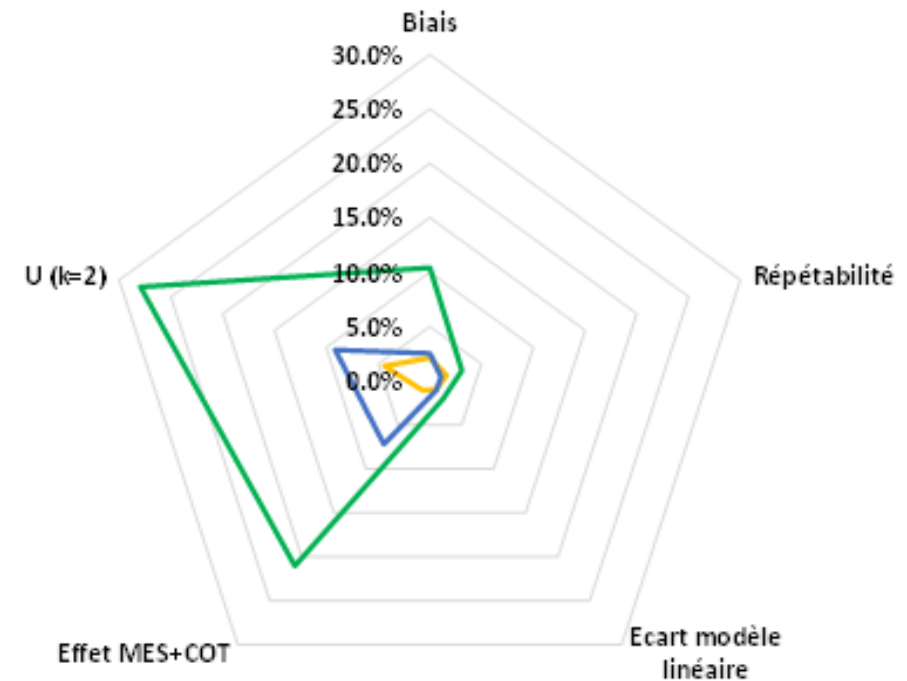
Pastel UV  
Secomam

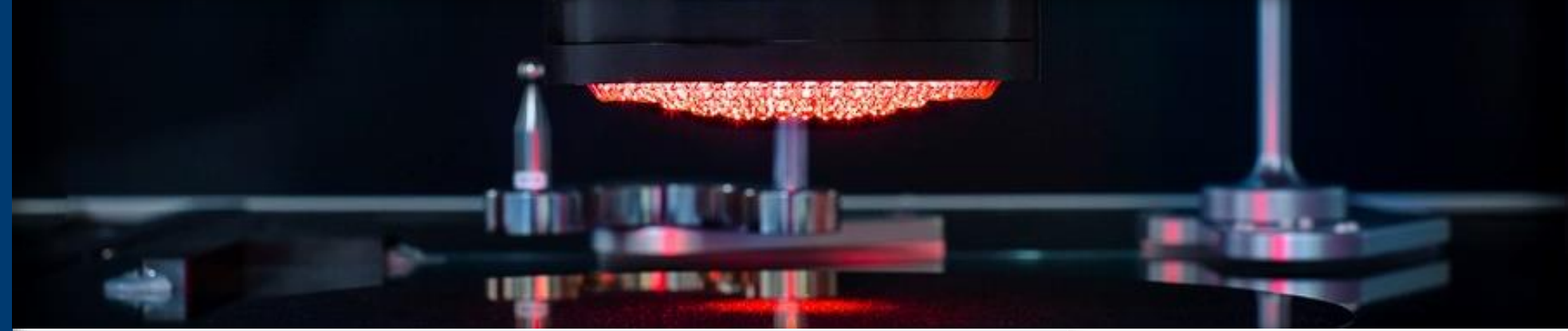
# CONCEPTION D'UN BANC D'ESSAI POUR ÉVALUER LES PERFORMANCES DE CAPTEURS DANS LE DOMAINE DE L'EAU

## BANC CAPTEURS EAU



1 paramètre  
3 appareils  
5 performances





# LES CONCEPTS DE TRAÇABILITÉ ET D'ÉVALUATION DES INCERTITUDES DE MESURE EN MÉTROLOGIE EN CHIMIE

TRAÇABILITÉ ET  
COMPARABILITÉ

DÉFINITIONS

EXEMPLES

# TRAÇABILITÉ MÉTROLOGIQUE DES MESURES

## Pourquoi ?

- ▶ Assurer des mesures exactes et non-dépendantes de la méthode analytique
- ▶ Assurer la comparabilité métrologique des résultats de mesure (au niveau de la planète)
  - Pouvoir comparer des résultats d'études dans différents pays
- ▶ Assurer la stabilité dans le temps des références
  - Surveiller les évolutions à long terme
- ▶ Eviter les duplications d'analyse inutiles en ayant confiance dans les résultats
- ▶ Répondre aux exigences réglementaires et normatives
  - Directive 98/79/CE de l'UE relative aux dispositifs médicaux de DIV
  - Normes ISO EN 17025, 15189 ...

# BESOINS DE MESURE ET D'ESSAIS EN CHIMIE

## Comment définir la mesure en métrologie en chimie ?

### Chimie Analytique : définition

« Branche de la chimie qui a pour but l'identification, la caractérisation et la quantification des substances chimiques ainsi que le développement des méthodes nécessaires à cette analyse. Elle s'intéresse également à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les processus et les techniques d'analyse afin de pouvoir sans cesse les améliorer »

*(Encyclopedia Universalis)*

- ❑ Les développements sont liés aux performances des appareils utilisés
- ❑ Les performances sont liées à une connaissance du comportement des composés dans leur environnement
- ❑ L'analyse dépend de l'état (soluble, associé à d'autres composés de la matrice, état adsorbé, colloïdal...), de la concentration et de la forme chimique
- ❑ La chimie analytique : partie intégrante de la métrologie puisque mesurer une concentration c'est réaliser une analyse
- ❑ Les instruments constituent son « moyen d'expression », science instrumentale

## *Pourquoi ?*

- Répondre à un besoin, une question, améliorer un produit, suivre un procédé...
- Etape clef : définir l'objet **grandeur** que l'on veut mesurer : **mesurande**

## *Qu'est qui peut faire l'objet de mesure ?*

- ◆ Propriété d'un phénomène, d'un corps ou d'une substance, que l'on peut exprimer quantitativement sous forme d'un nombre et d'une référence

La référence peut être une unité de mesure, une procédure de mesure, un matériau de référence ou une de leur combinaisons (note 2)

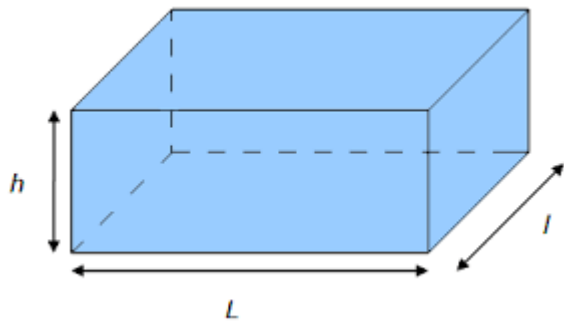
**nombre + référence**

# CONCEPTS DE BASE : MESURANDE

**mesurande** (VIM 3; § 2.3) (2.6)

- ▶ **Grandeur que l'on veut mesurer**  
Concentration d'atrazine en mole/l dans un échantillon d'eau de rivière
- ▶ **Attention : la grandeur mesurée peut différer du mesurande.**  
Dans ce cas, une correction appropriée est nécessaire

**Exemple longueur d'un étalon à 20°C mesuré à 23 °C**

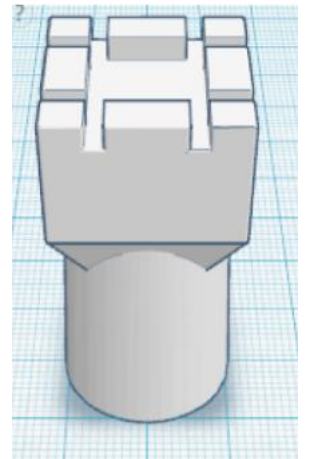


$$P \times V = n \times R \times T$$

$n$  : quantité de matière (mol)

$P$  : pression (Pa)       $T$  : température absolue (K)

$V$  : volume ( $m^3$ )       $R$  : constante des gaz parfaits  
 $R = 8,314 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$



# LES CONCEPTS DE BASE : TRAÇABILITÉ MÉTROLOGIQUE

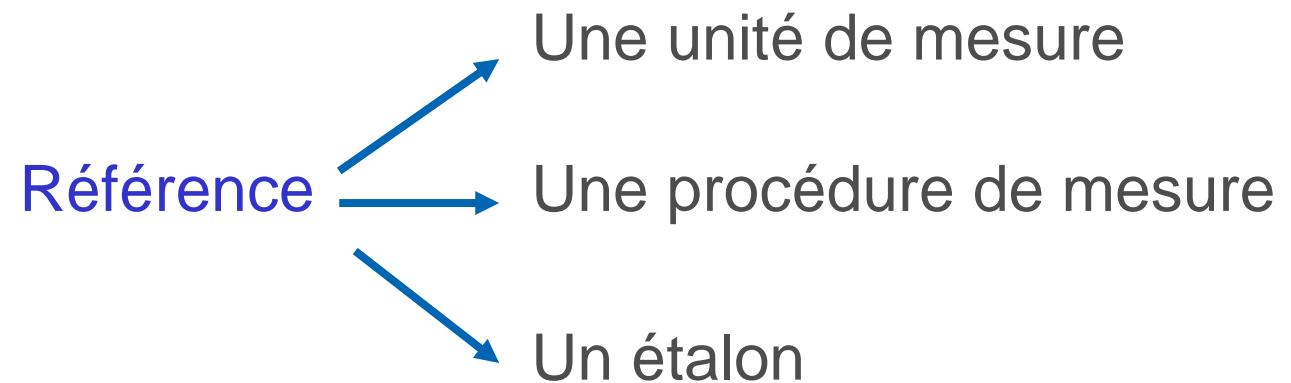
## Qu'est-ce que mesurer ?

C'est comparer une grandeur inconnue à une **référence** dont la traçabilité est établie

- ▶ Il faut donc disposer de références, d'étalons...
- ▶ Il faut également assurer la traçabilité métrologique de ces références à des unités, généralement le Système International d'unités (SI), ou à des références internationales comme les étalons de l'OIML

## Traçabilité métrologique (VIM 3; § 2.41) (6.10)

Propriété d'un résultat de mesure selon laquelle ce résultat peut être relié à une référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue et documentée d'étalonnages dont chacun contribue à l'incertitude de mesure





# LES CONCEPTS DE BASE : TRAÇABILITÉ MÉTROLOGIQUE

**Attention:** Ne pas confondre avec la traçabilité d'un spécimen ou d'un document qui est définie par l'aptitude à retrouver l'historique, la mise en œuvre ou l'emplacement de ce qui est examiné (NF EN ISO 9000).

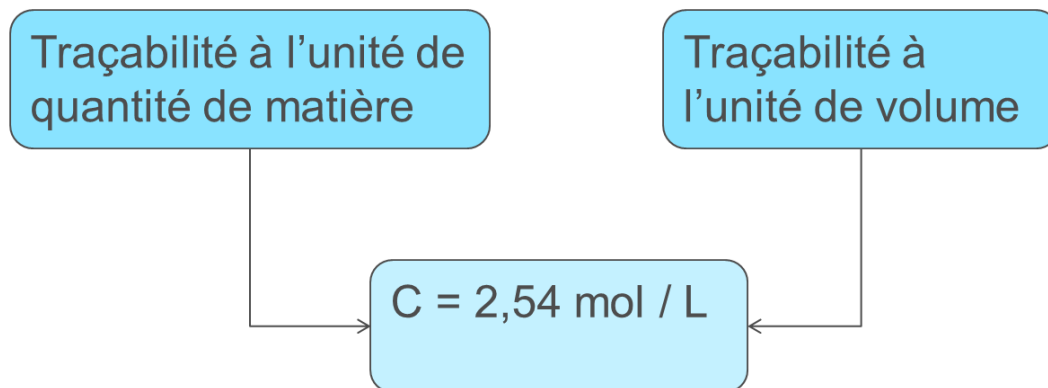
Dans le cas d'un produit, elle peut être liée à l'origine des matériaux et composants, l'historique de réalisation et la distribution et l'emplacement du produit après livraison

## chaîne de traçabilité métrologique (VIM 3; § 2.42)

Succession d'étalons et d'étalonnages qui est utilisée pour relier un résultat de mesure à une référence

- NOTE 1 Une chaîne de traçabilité métrologique est définie par l'intermédiaire d'une hiérarchie d'étalonnage.
- NOTE 2 La chaîne de traçabilité métrologique est utilisée pour établir la traçabilité métrologique du résultat de mesure.
- NOTE 3 Une comparaison entre deux étalons peut être considérée comme un étalonnage si elle sert à vérifier et, si nécessaire, à corriger la valeur et l'incertitude de mesure attribuées à l'un des étalons.

# ASSURER LA TRAÇABILITÉ



**Il faut assurer la traçabilité métrologique pour toutes les grandeurs qui interviennent dans le processus de mesure**

**2 cas :**

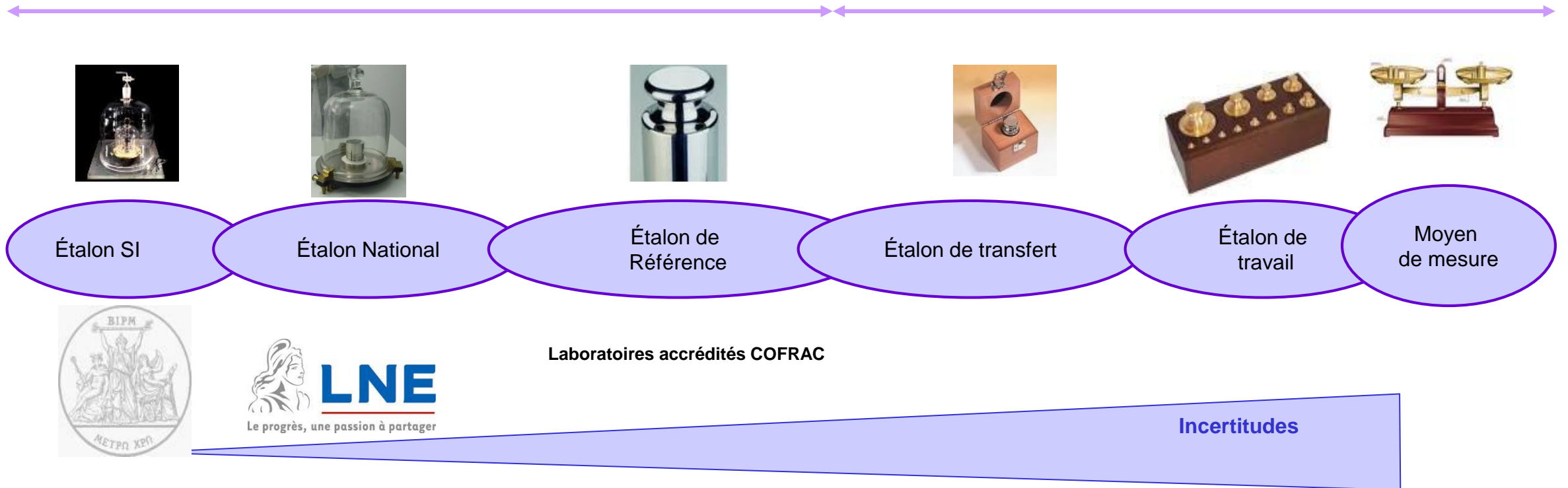
**Lecture directe de la valeur d'une grandeur (par ex en physique)**

**Analyse du processus de mesure (cas de la chimie)**

# CHAÎNE DE TRAÇABILITÉ : EXEMPLE DES MASSES

Chaîne de raccordement à l'unité de masse (S.I.) : le kilogramme

Maillons de la chaîne d'étalonnage d'un laboratoire



# LES CONCEPTS DE BASE: LES ÉTALONS

**étalon**, m (VIM 3; § 5.1) (6.1)

Réalisation de la définition d'une grandeur donnée, avec une valeur déterminée et une incertitude de mesure associée, utilisée comme référence

- Exemple 5 série de solutions de référence de cortisol dans du sérum humain, dont chaque solution a une valeur certifiée avec une incertitude de mesure
- Exemple 6 matériau de référence fournissant des valeurs avec les incertitudes de mesure associées pour la concentration en masse de dix protéines différentes

# LES CONCEPTS DE BASE: LES MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE

**matériau de référence**, m (VIM 3; § 5.13) (6.13)

Matériau suffisamment homogène et stable en ce qui concerne des propriétés spécifiées, qui a été préparé pour être adapté à son utilisation prévue pour un mesurage ou pour l'examen de propriétés qualitatives

**matériau de référence certifié**, m (VIM 3; § 5.14) (6.14)

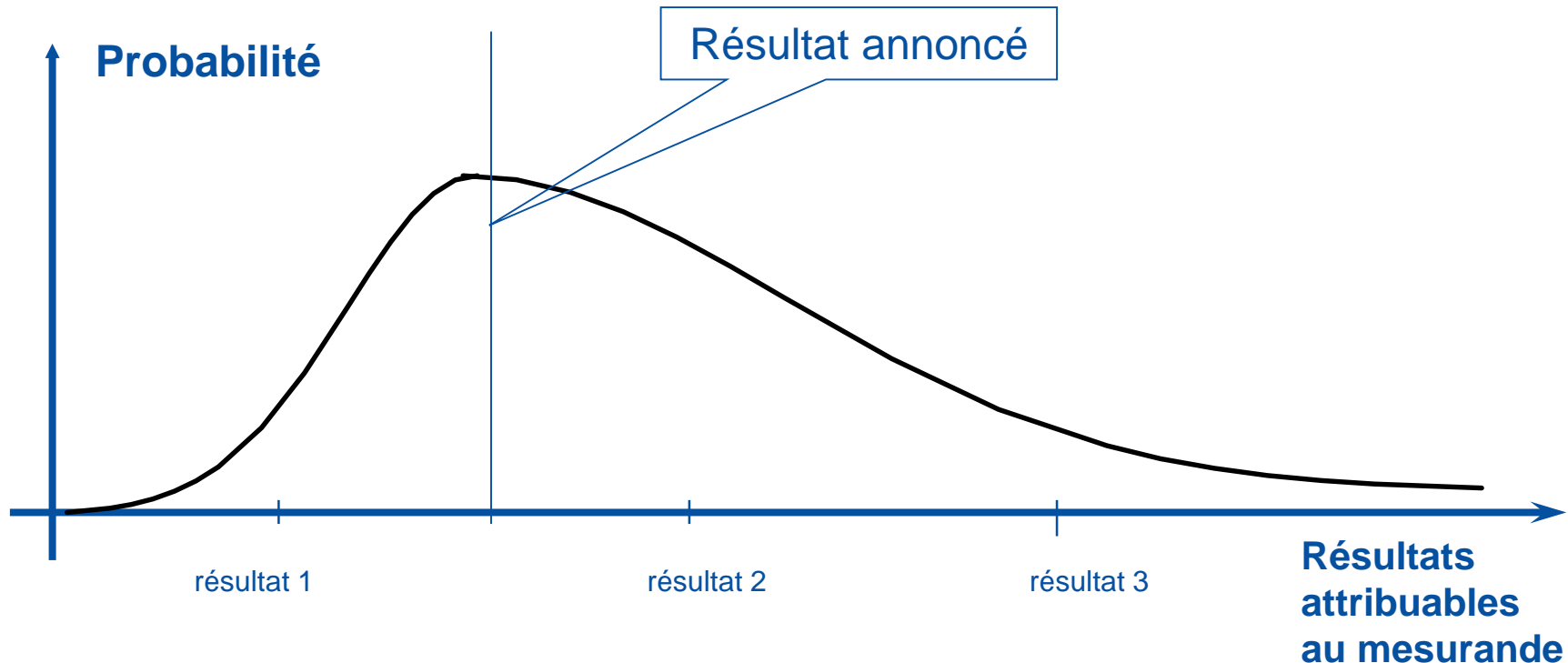
Matériau de référence, accompagné d'une documentation délivrée par un organisme faisant autorité et fournissant une ou plusieurs valeurs de propriétés spécifiées avec les incertitudes et les traçabilités associées, en utilisant des procédures valables

# LES CONCEPTS DE BASE: RÉSULTAT DE MESURE

**résultat de mesure  $m$**  (VIM 3; § 2.9) (3.1)

Ensemble de valeurs attribuées à un mesurande complétée par toute autre information pertinente disponible

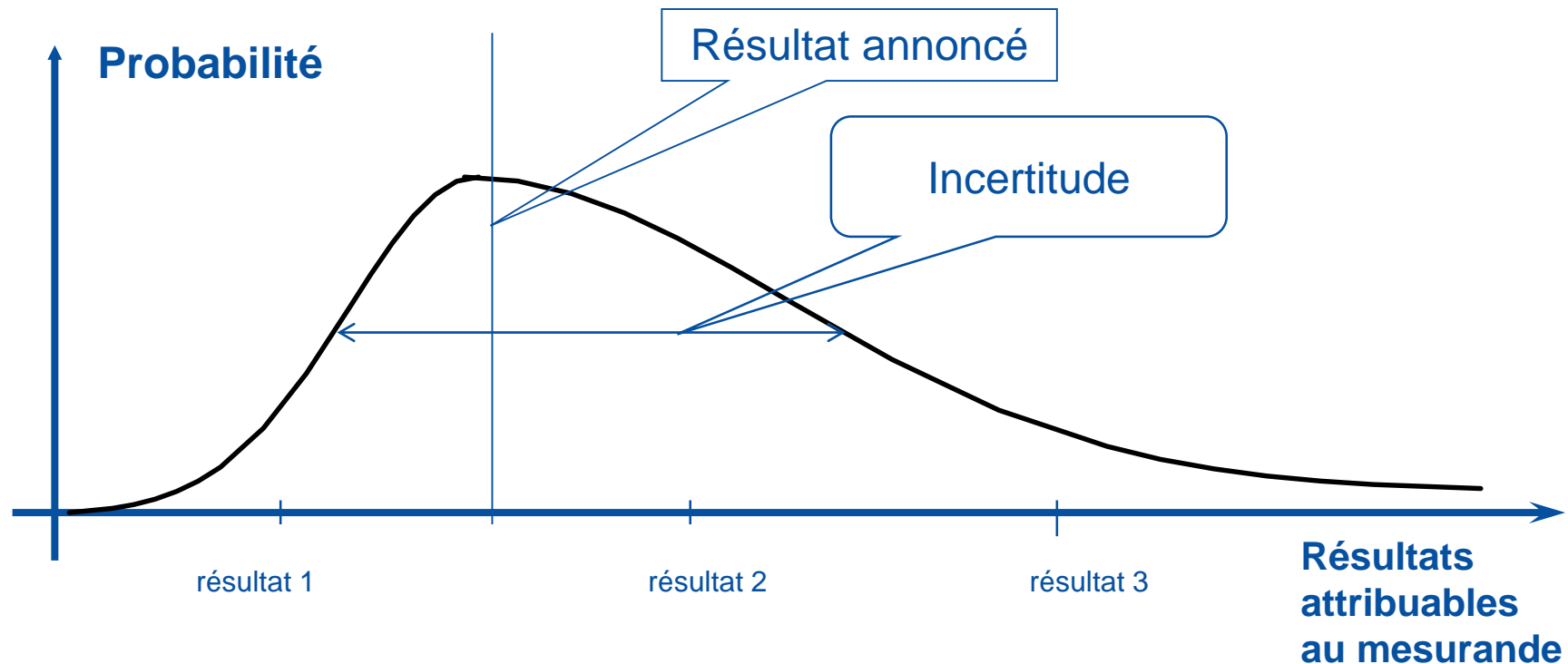
Ce n'est pas une valeur unique, mais une distribution de valeurs



# LES CONCEPTS DE BASE: LE CONCEPT D'INCERTITUDE DE MESURE

**incertitude des mesure**  $f$ , (VIM 3; § 2.26) (3.9)

Paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées



# POURQUOI FAUT-IL ANNONCER UNE INCERTITUDE AVEC LES RÉSULTATS DE MESURE ?

Lorsque l'on rend compte du résultat d'un mesurage d'une grandeur physique, il faut obligatoirement donner une **indication quantitative** sur la qualité du résultat pour que ceux qui l'utiliseront puissent estimer sa **fiabilité**.

En l'absence d'une telle indication, les résultats de mesure ne peuvent plus être **comparés** entre eux, ou par rapport à des **valeurs de référence** données dans une spécification ou une norme... (Extrait de l'introduction du GUM)



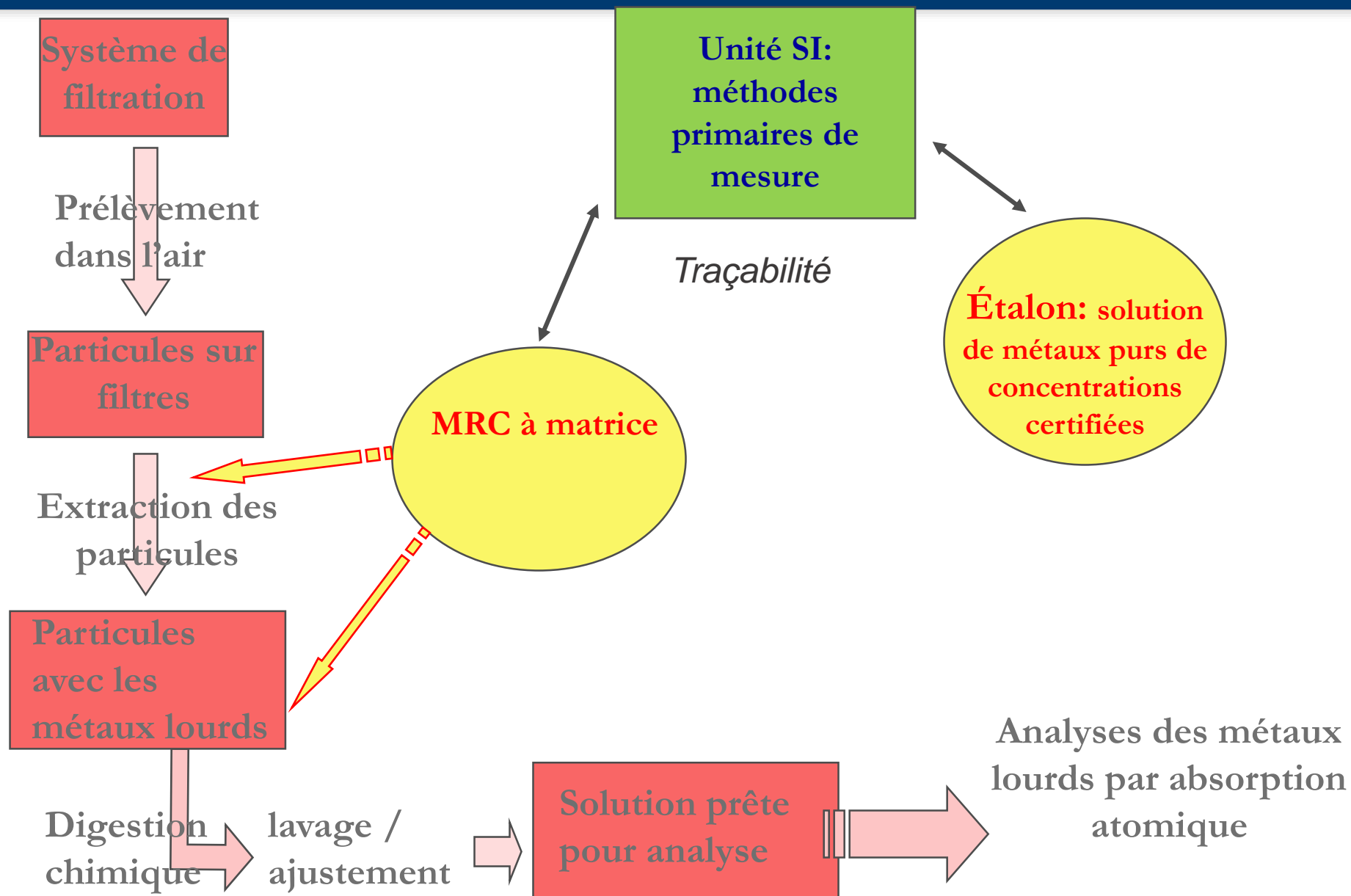


# EXEMPLE DE TRAÇABILITÉ (1/2)

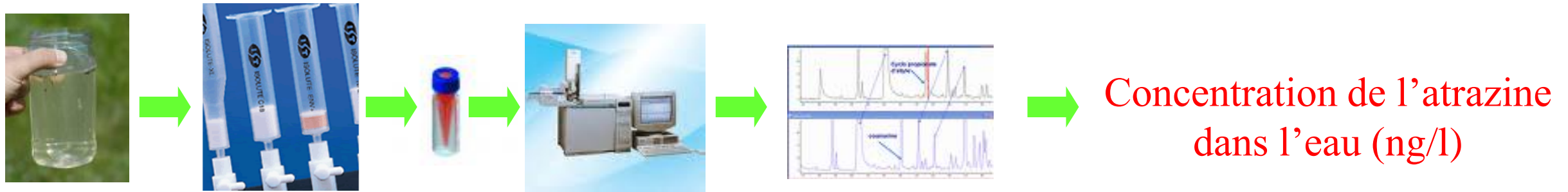
## Analyse de métaux lourds dans l'air



# EXEMPLE DE TRAÇABILITÉ (2/2)

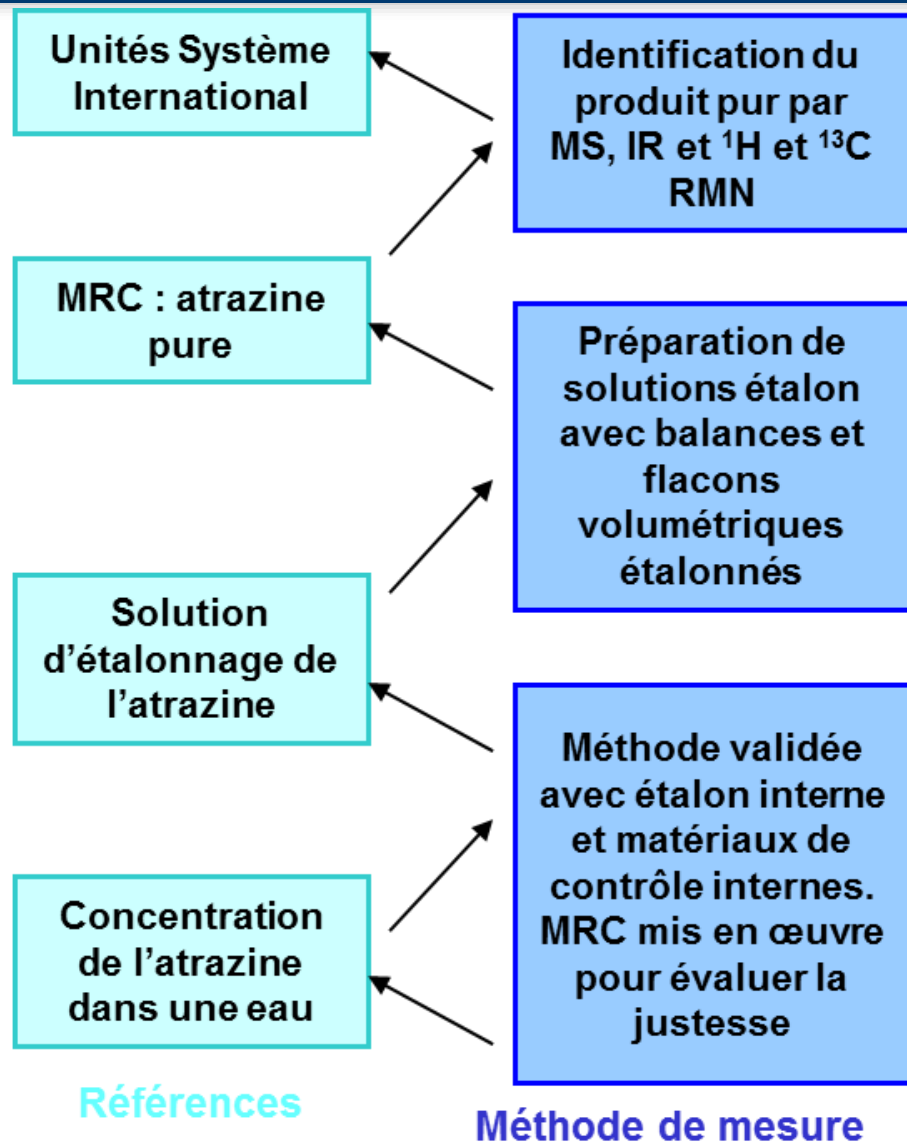


# EXEMPLE DE L'ANALYSE DE L'ATRAZINE DANS UNE EAU

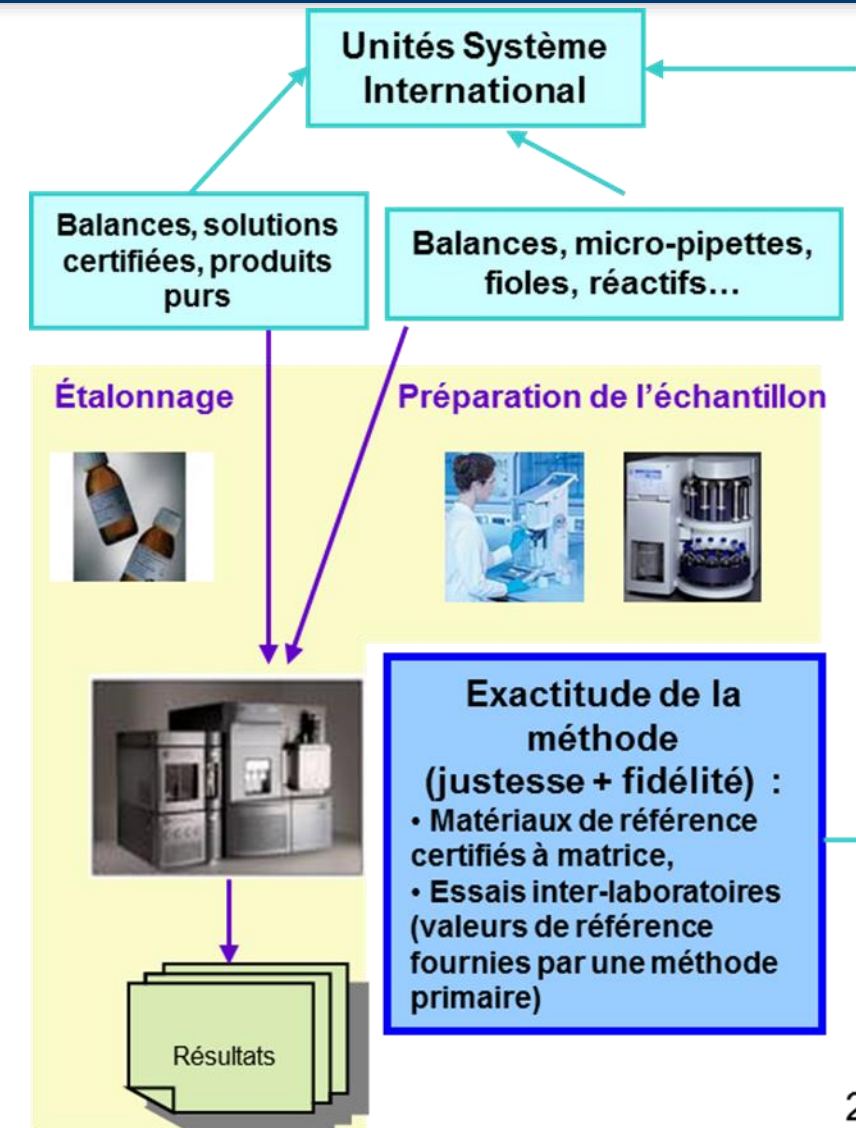


- Préparation des solutions étalon
- Etalonnage du chromatographe
- Préparation de l'échantillon : extraction, concentration...
- Analyse
- Résultat

# EXEMPLE DE L'ANALYSE DE L'ATRAZINE DANS UNE EAU



Traçabilité  
+  
Vérification de  
l'exactitude



# QUEL RÔLE POUR LES INSTITUTS NATIONAUX DE MÉTROLOGIE ?

- Mettre en place des méthodes de référence traçables au SI pour les substances prioritaires: « méthodes primaires »
- Développer des **MRCs**
- Fournir des **valeurs de référence** traçables au SI pour les **essais d'aptitude**
- Validation de nos aptitudes en participant aux **comparaisons clés du CIPM**

## Définition méthode primaire en chimie donnée par le CCQM (1995)

*« Une méthode de mesure primaire est une méthode présentant les plus hautes qualités métrologiques, dont la **mise en œuvre peut être entièrement décrite par une équation reliant la quantité mesurée à la quantité de matière, pour laquelle une incertitude exprimée en unités SI peut être entièrement évaluée, en particulier en ce qui concerne les contributions éventuelles dépendant d'autres espèces ou de la matrice contenant la substance et dont les résultats sont par conséquent obtenus sans référence à un étalon de la substance en question** ».*

# MÉTHODES DE MESURE PRIMAIRES

Le CCQM a étendu cette définition en 1998 en introduisant une distinction entre méthode de mesure primaire **directe** et méthode de mesure primaire **de rapports**.

Ces dernières représentent en fait les méthodes qui mesurent des rapports de quantité de matière et dont l'opération peut être « complètement décrite et interprétée ».

$$I_2/I_1 = G(K, n_2/n_1)$$

Gravimétrie

$$n = m/M$$

Titrimétrie

$$n = C_t V_t$$

Coulométrie

$$n = It/F$$

Mesure de  
l'abaissement  
cryoscopique

$$n = K_f [m_{\text{soluté}} / (M_{\text{solvant}} \times M_{\text{soluté}})] \Delta T_f$$

# MÉTHODES DE MESURE PRIMAIRE DIRECTES : EXEMPLES

## **Gravimétrie** $n = m/M$

- La mesure est réalisée au moyen d'une balance qui est étalonnée avec des étalons de masse eux-mêmes traçables au prototype international du kilogramme
- Le facteur limitant de la méthode en termes d'incertitudes vient principalement des opérations de pesée et des interrogations sur la pureté de l'échantillon



## **Titrimétrie** $n = C_t V_t$

- Quantité de l'analyte déterminée via la mesure d'un volume équivalent  $V_t$  d'une solution titrante de concentration  $C_t$  connue
- Les points de référence ultime pour la titrimétrie sont les substances de haute pureté utilisées pour la préparation de la solution titrante
- Cette méthode ne fait donc pas appel à un étalon de la quantité de la substance mesurée, mais nécessite d'avoir recours à des étalons de masse et de volume, chacun d'eux étant traçable à l'unité SI qui lui correspond (kg et m).
- La principale source d'incertitude vient par ailleurs de la détermination du point d'équivalence

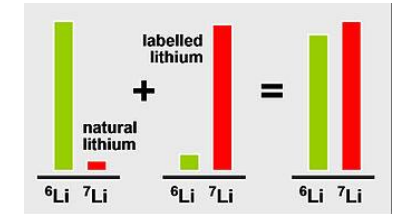


# MÉTHODES DE MESURE PRIMAIRE DE RAPPORTS

## *Dilution Isotopique associée à la spectrométrie de masse*

La DI-MS entre donc dans la classe des méthodes de mesure primaire de rapports puisque la quantité de matière  $n$  dans l'échantillon de départ est obtenue uniquement à partir des rapports isotopiques mesurés et de la quantité d'étalon marqué  $n_s$  ajoutée

La quantité d'étalon marqué ajoutée est bien évidemment caractérisée par gravimétrie et seul un étalon de masse traçable au kilogramme s'avère donc requis.





# DILUTION ISOTOPIQUE

## Principe:

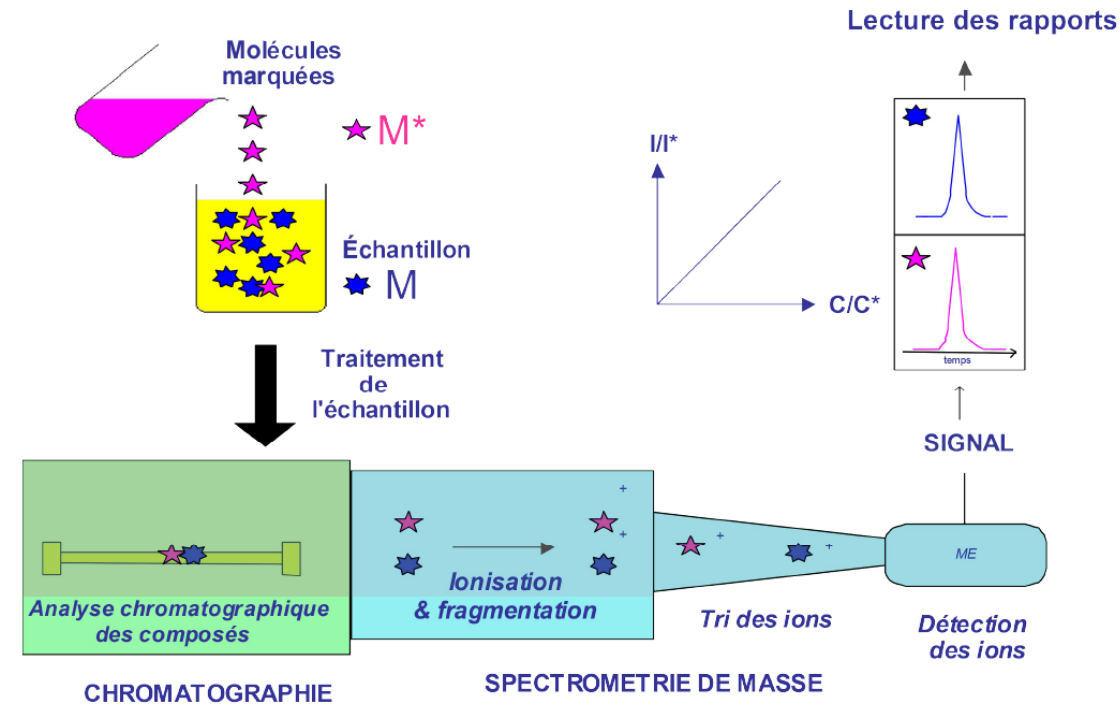
À une solution contenant une quantité inconnue d'un élément, on ajoute une quantité connue du même élément marqué par l'un de ses isotopes (« spike »).

L'addition de l'élément marqué se fait en amont du processus analytique afin d'atteindre l'équilibre avec le milieu. Aucun effet de matrice n'est observé.

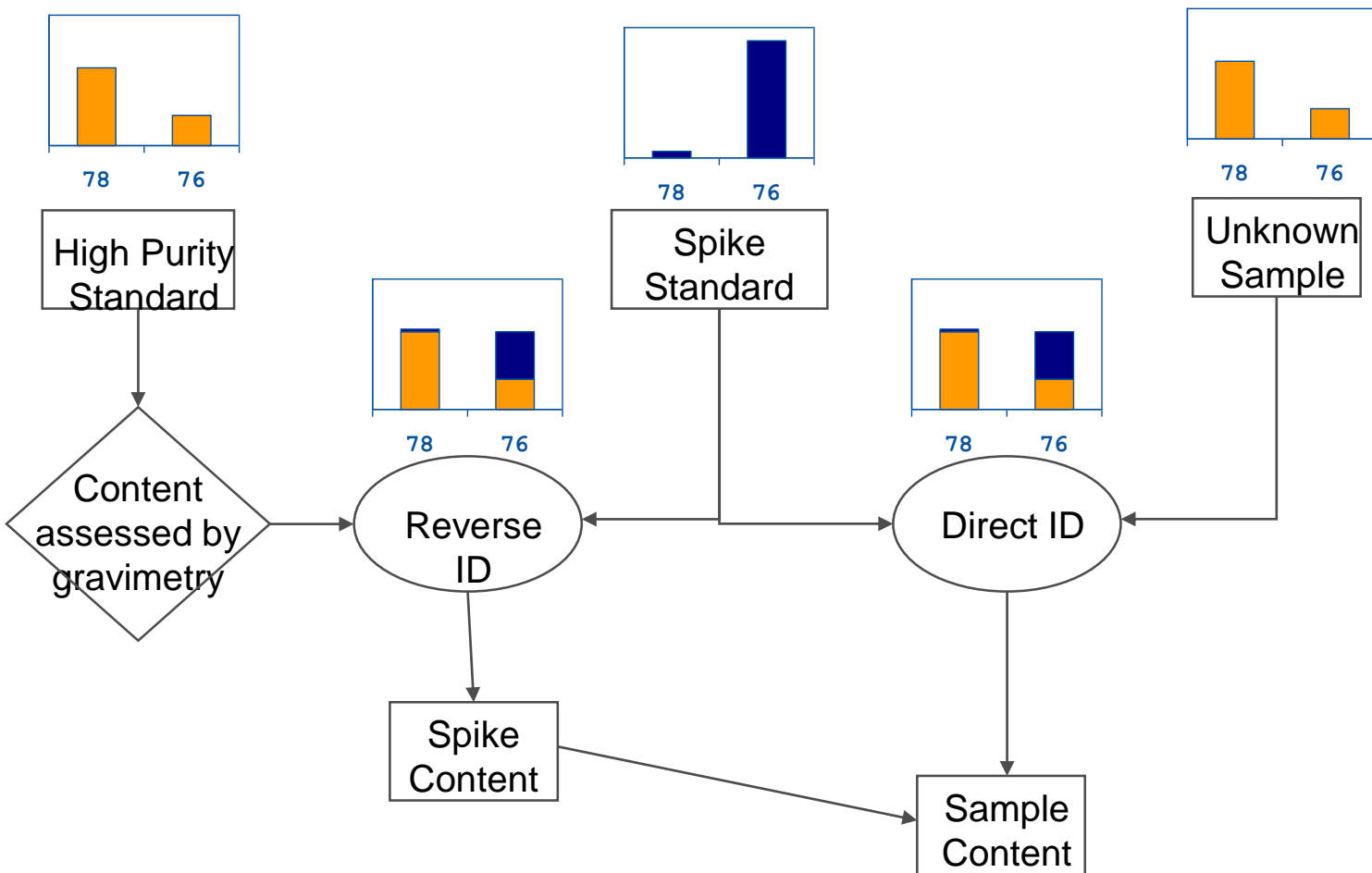
Le principe de la méthode repose sur la mesure du ratio.

Cette technique est considérée comme méthode primaire et permet la certification de MR.

Une double DI peut être réalisée sur des analytes inorganiques



# DOUBLE DILUTION ISOTOPIQUE



EQUATION DE LA DI:

$$C_{smp} = \frac{m_{sp} \cdot C_{sp} \cdot (Ab_{sp}^{78} - R_{78/76} \cdot Ab_{sp}^{76})}{m_{smp} \cdot (1-h) \cdot (R_{78/76} \cdot Ab_{smp}^{76} - Ab_{smp}^{78})}$$

AB: ABONDANCE ISOTOPIQUE

R78/76: RATIO ISOTOPIQUE

H: HUMIDITÉ

M: MASSE

C: QUANTITÉ

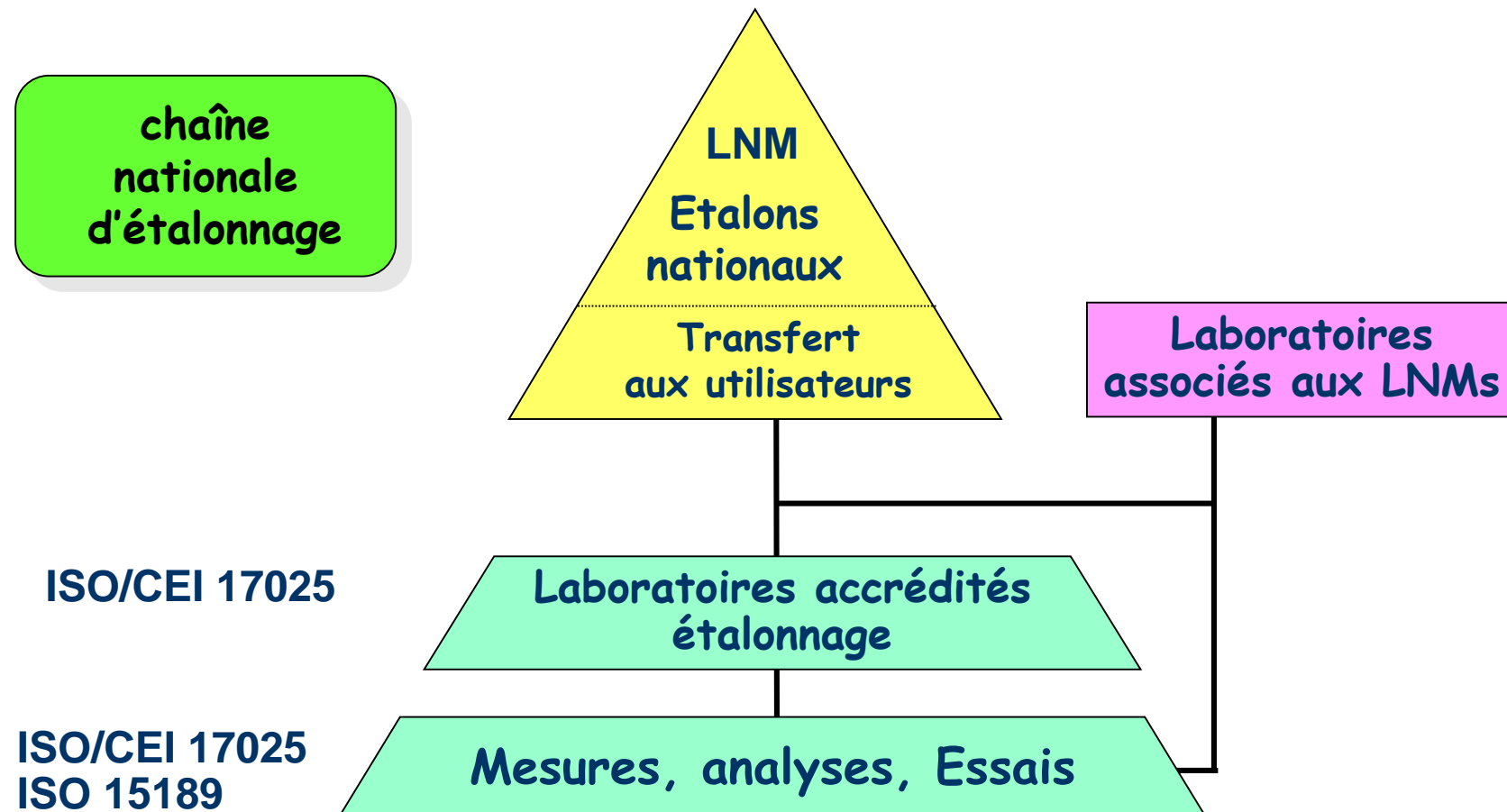
SP: SPIKE

SMP: ÉCHANTILLON

# QUEL RÔLE POUR LES INSTITUTS NATIONAUX DE MÉTROLOGIE ?

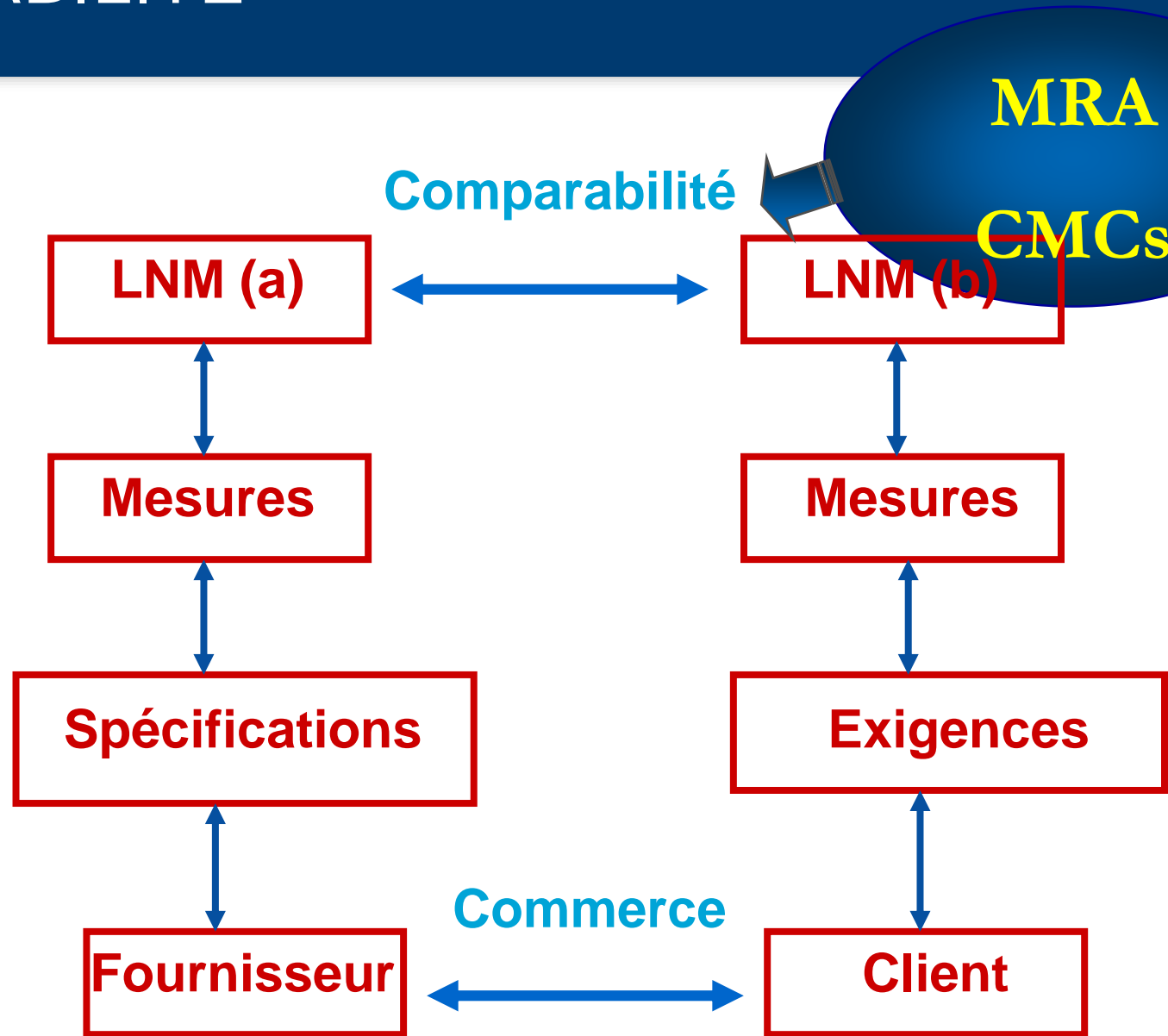
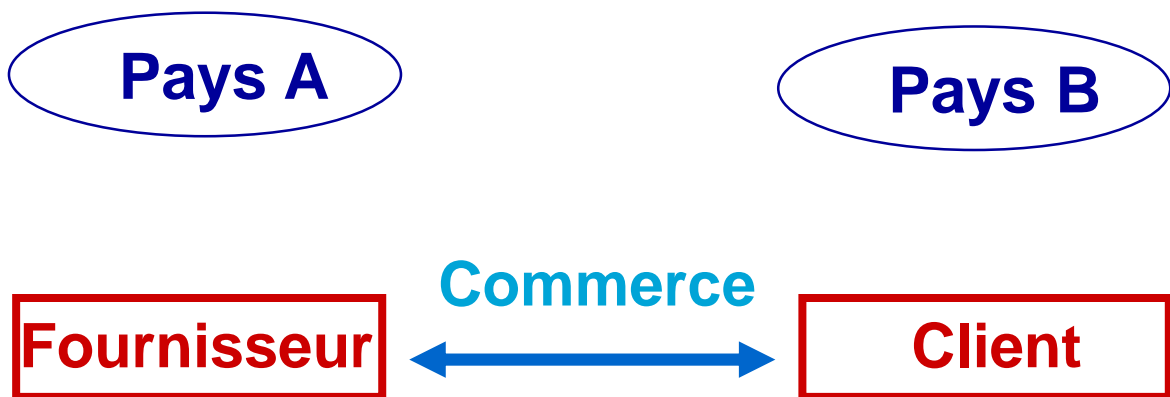
- Mettre en place des **méthodes de référence traçables au SI** pour les substances prioritaires: « méthodes primaires »
- Développer des **MRCs**
- Fournir des **valeurs de référence** traçables au SI pour les **essais d'aptitude**
- Validation des aptitudes en participant aux **comparaisons clés du CIPM**

## Traçabilité au plan national

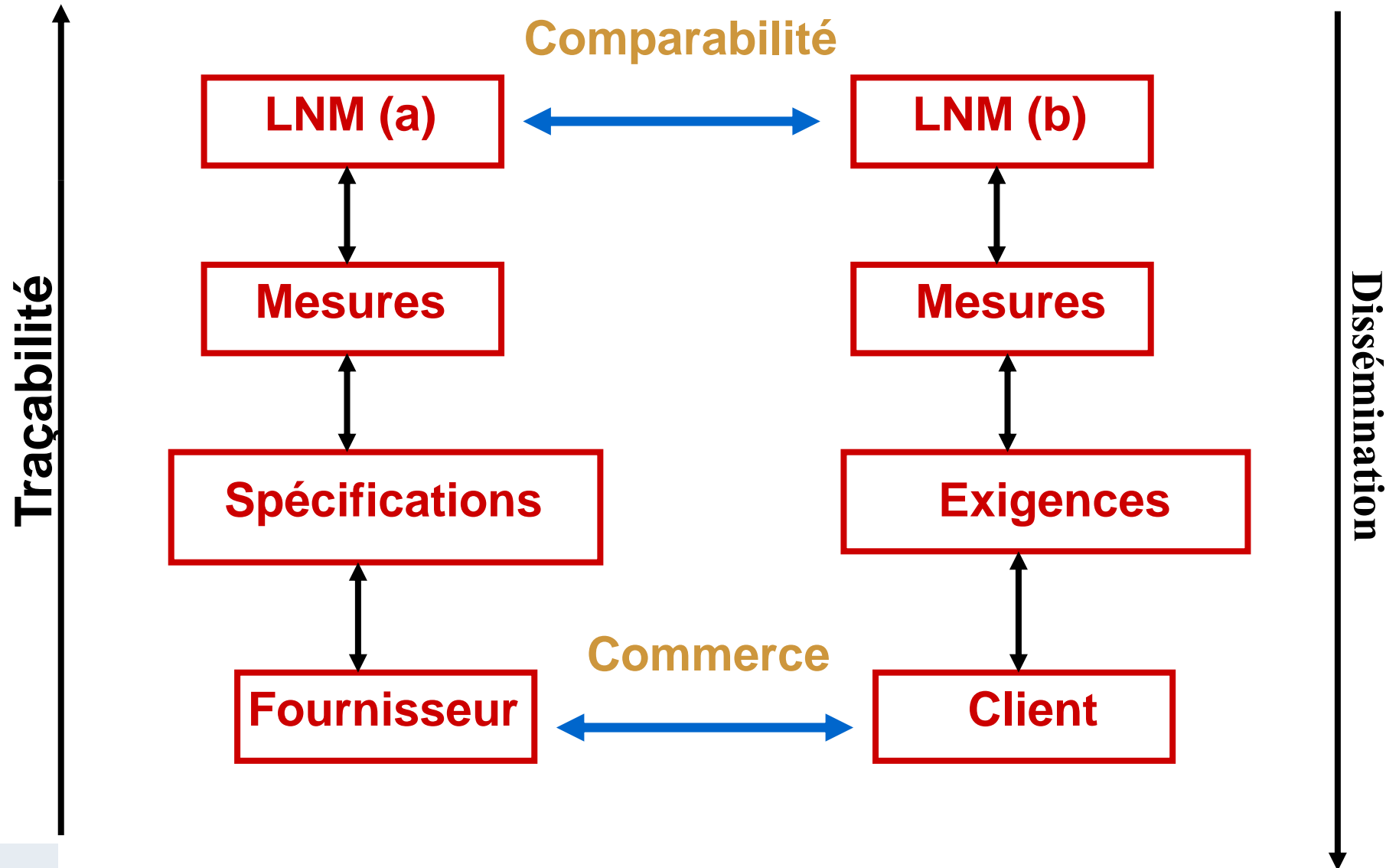


# TRAÇABILITÉ ET COMPARABILITÉ

Un produit est vendu par un fournisseur d'un pays à un client d'un autre pays :



# TRAÇABILITÉ ET COMPARABILITÉ



# RÉCAPITULATIF DU PROCÉDÉ DE MESURE

- Analyser la demande (comprendre le **besoin**)
- Traduire en termes de mesure (quel est le **mesurande?**, quelle **incertitude** souhaitée?)
- Développer une ou plusieurs méthodes normalisées ou internes (Laboratoires d'analyse) ou une méthode de référence (LNM)
- Choisir la plus **adaptée**
- Définir les différentes étapes
- Assurer la **traçabilité** du résultat de mesure
- Confirmer ou caractériser la **méthode**
- Evaluer les **incertitudes de mesure**

# LES CONSTATS DE CERTIFICATION OU DE VÉRIFICATIONS D'ÉTALONNAGE

Cf.exemples

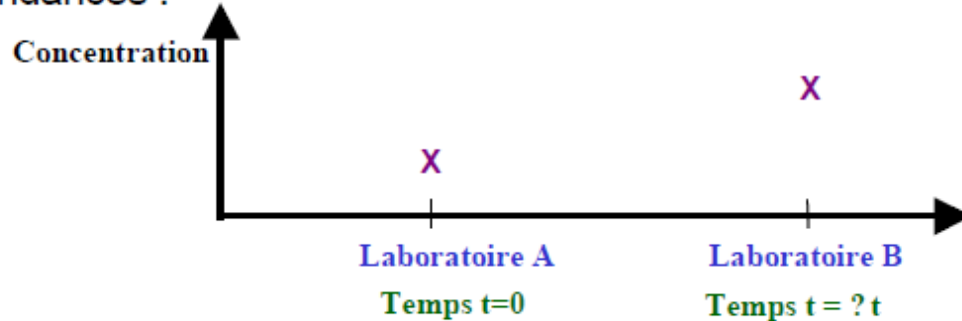
# ASSURER LA TRAÇABILITÉ D'UNE MESURE ANALYTIQUE

- « Méthodologie métrologique »
  - Mesurande et incertitude?
  - Analyse du processus
  - Traçabilité au SI: chaîne de traçabilité et justesse de la mesure
  - Evaluation des incertitudes de mesure
- Opérateurs qualifiés
- Système d'AQ

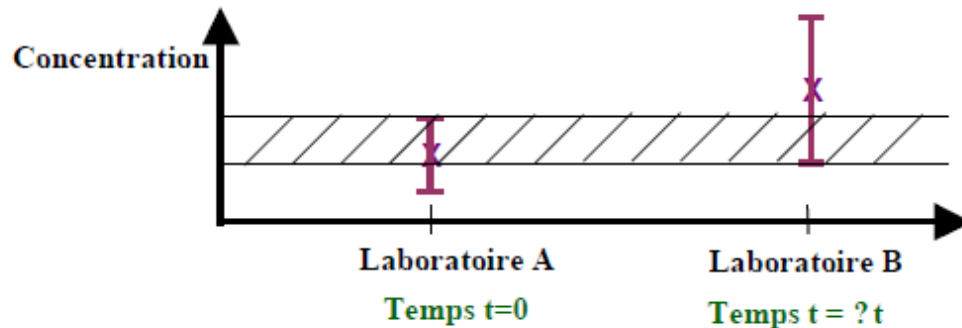


# A QUOI SERVENT LES INCERTITUDES ?

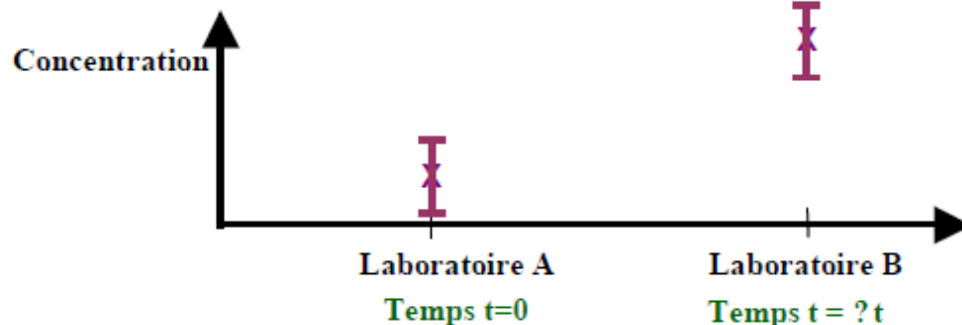
Elles sont indispensables pour évaluer des tendances d'évolution de concentration de polluants ou pour comparer deux résultats espacés dans le temps. Deux résultats fournis sans incertitudes ne permettent pas, en général, de déceler les tendances :



**Risque :** conclusion = résultats différents ou évolution de la concentration dans le temps



**Existence de valeurs communes =** résultats non statistiquement différents et pas d'évolution significative de la concentration dans le temps



**Pas de valeurs communes =** résultats statistiquement différents et évolution significative de la concentration dans le temps

# MÉTHODE DU GUM

- ETAPE 1 : calcul du 'meilleur estimateur' du résultat de mesure
  - ▶ définition du mesurande
  - ▶ analyse du processus de mesure
  - ▶ modèle mathématique du processus de mesure
- ETAPE 2 : estimation des incertitudes-types
  - ▶ méthodes d'évaluation de type A et de type B
- ETAPE 3 : détermination de l'incertitude-type composée
  - ▶ loi de propagation des incertitudes
- ETAPE 4 : détermination de l'incertitude élargie
  - ▶ choix du facteur d'élargissement

# PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE GUM – ETAPE 1 (1/2)

- Définir le mesurande avec suffisamment de détails :
  - ▶ éviter de perdre du temps (mauvaise compréhension...)
  - ▶ limiter les sources d'incertitude (définition « floue » du mesurande)
  - ▶ choix d'un processus de mesure adapté
- Analyser l'ensemble du processus de mesure
  - ▶ l'incertitude caractérise le résultat de mesure
  - ▶ ne pas se focaliser sur l'équipement
  - ▶ dans le processus de mesure, vont intervenir :
    - les équipements, les étalons
    - la méthode de mesure et le mode opératoire
    - les opérateurs
    - l'environnement de la mesure
    - l'objet mesuré

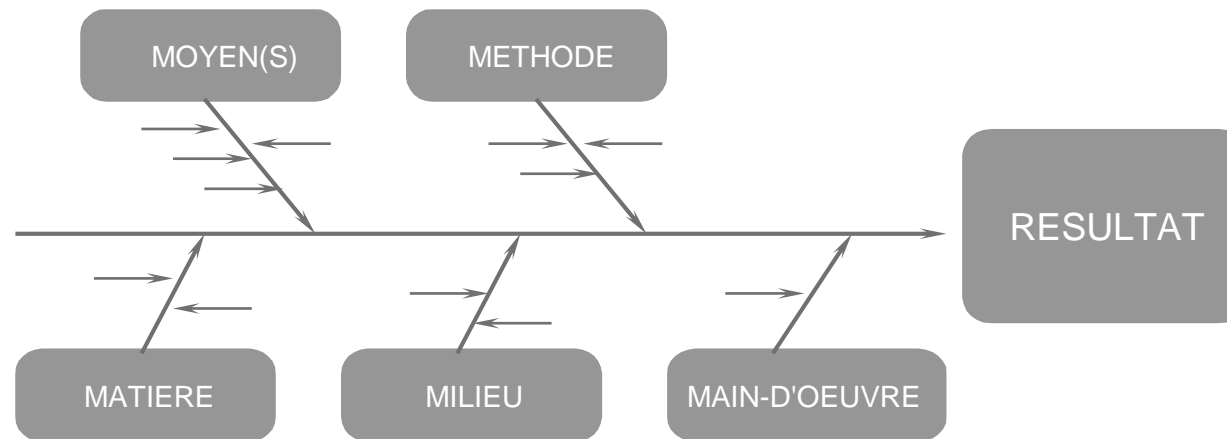
## ***Pourquoi faut-il analyser le processus de mesure ?***

Identifier les facteurs qui influencent le résultat de mesure (causes d'erreurs), en dresser une liste aussi exhaustive que possible :

- pour les maîtriser,
- pour en diminuer les effets :
  - soit par application de correction,
  - soit par répétition des mesures et calcul de moyennes arithmétiques de séries d'observations

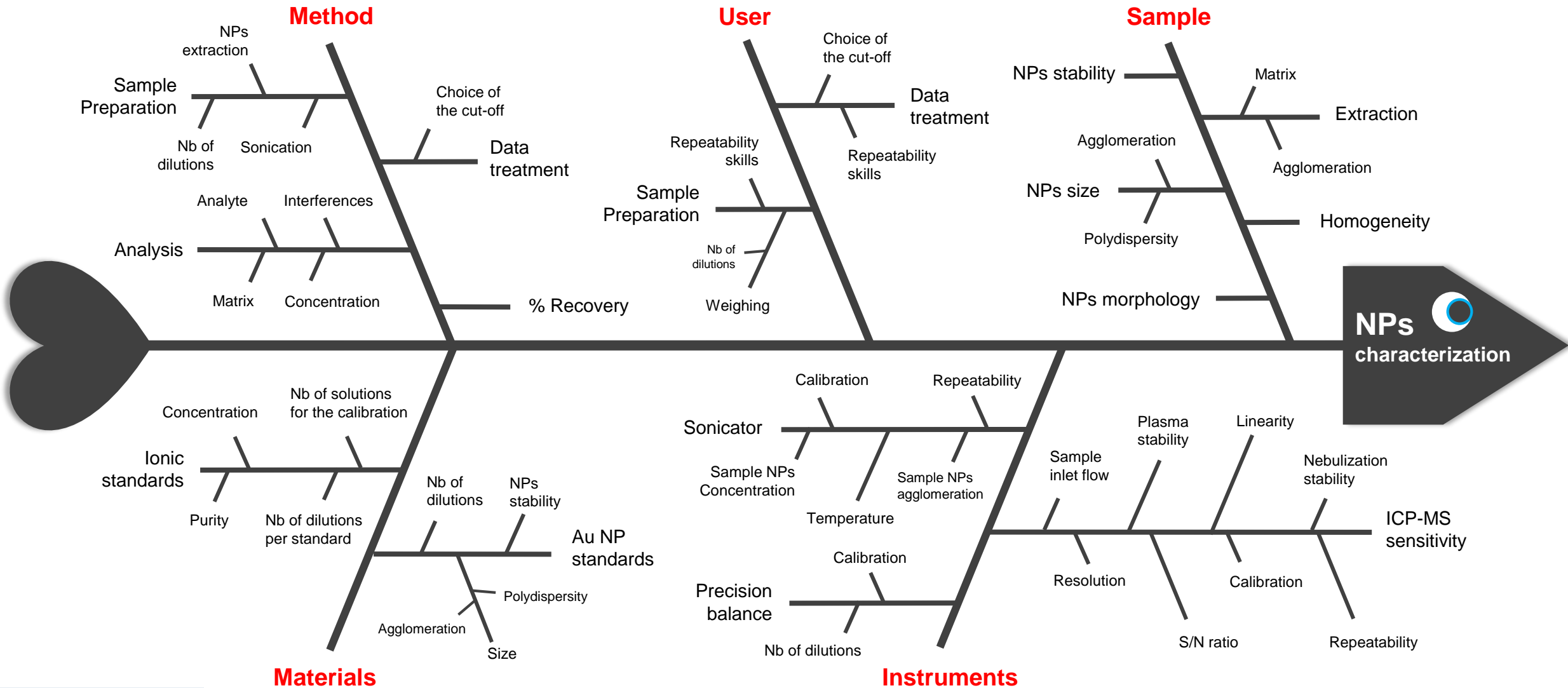
# PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE GUM – ETAPE 1 (2/2)

- Réflexion en remue-méninge : méthode des 5M



- Démarche de la méthode des 5M
  - ▶ identification des grandeurs d'entrée par famille
  - ▶ analyse du mode opératoire
  - ▶ écriture du modèle mathématique :  $y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$

# ISHIKAWA DIAGRAM (5M) FOR THE CALCULATION OF THE UNCERTAINTY RELATED TO THE CHARACTERIZATION OF NPS BY SP-ICP-MS



NPs characterization



# MODÈLE MATHÉMATIQUE

## Pour évaluer l'incertitude d'un résultat de mesure

- Il faut disposer d'un modèle mathématique basé :
  - fonction reliant les grandeurs d'entrée du modèle au mesurande
  - modèle statistique (groupant les effets de grandeurs d'entrées sous la forme de reproductibilité, justesse)...
- D'une estimation des variances, des grandeurs d'entrée ou des variances de reproductibilité ...
- Puis propager ces variances

## MODÈLE DE MESURE (VIM 3 § 2.48)

- Relation mathématique entre toutes les grandeurs qui interviennent dans un mesurage

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

## MODÈLE STATISTIQUE

$$C = C_{mesurée} + f_{Jus} + f_{Lin} + f_{Fidélité} + \dots$$

# PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE GUM – ETAPE 2 (1/2)

Deux méthodes pour estimer les incertitudes-types :

► Méthodes de type A :

- Évaluation à l'aide de méthodes statistiques
- Uniquement pour estimer la répétabilité ou la reproductibilité de tout ou partie d'un processus de mesure
- L'incertitude-type correspond à l'écart-type (s)

► Méthodes de type B :

- Évaluation par d'autres méthodes que statistiques
- Utilisation des informations disponibles

## Exemple d'estimation par la méthode de type A :

- Répétabilité de 10 mesures de longueur avec un micromètre

- Valeurs lues sur le micromètre :

- 90,040 mm    90,044 mm    90,049 mm    90,046 mm  
90,041 mm    90,054 mm    90,056 mm    90,052 mm  
90,063 mm    90,060 mm

- Incertitude-type :

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2} = 7,9 \mu\text{m}$$

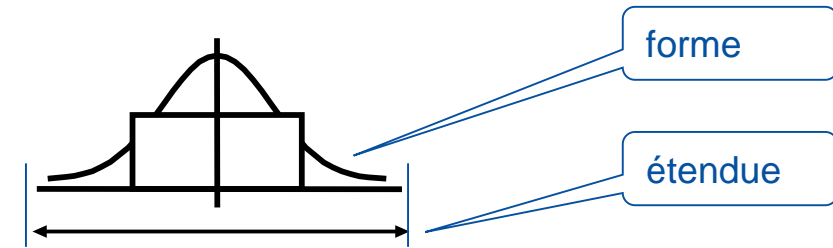
# PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE GUM – ETAPE 2 (2/2)

## Principe d'une estimation par la méthode de type B

- L'évaluation se fait par l'analyse scientifique fondée sur les informations disponibles sur la grandeur d'entrée :
  - données fournies par des certificats d'étalonnage et autres documents (incertitude connue) ;
  - des résultats de mesures antérieures ;
  - l'expérience ou la connaissance générale du comportement des matériaux, des instruments utilisés, des facteurs d'influence... ;
  - des spécifications de fabricants...

## Deux informations sont nécessaires

- L'étendue de variation de la grandeur considérée
- La forme de la distribution de probabilité de la grandeur considérée (normale, uniforme, U, ...)



Lois usuelles :

Loi	Forme	Incertitude-type
normale		$\frac{a}{3}$
uniforme (rectangle)		$\frac{a}{\sqrt{3}}$
dérivée d'arcsinus		$\frac{a}{\sqrt{2}}$



# PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE GUM – ETAPE 3

*Loi de propagation des incertitudes :*

- ▶ Pour un modèle mathématique du mesurande  $y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$
- ▶ Avec les incertitudes type  $u(x_1), u(x_2), u(x_3), \dots, u(x_n)$
- ▶ Écriture de la loi de propagation :

$$(u_c(y))^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times (u(x_i))^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \times \frac{\partial f}{\partial x_j} \times u(x_i, x_j)$$

- ▶ Lorsque les grandeurs d'entrées sont indépendantes :

$$(u_c(y))^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times (u(x_i))^2$$

# PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE GUM – ETAPE 4

## *Détermination de l'incertitude élargie :*

- ▶ Choix du facteur d'élargissement, généralement  $k = 2$ 
  - $k$  est choisi sur la base du niveau de confiance requis pour l'intervalle  $[y-U ; U+U]$
  - $k = 2$  correspond à une probabilité de couverture de 95,44% (99,73% à  $k = 3$ )
- ▶ Calcul de l'incertitude élargie :

$$U = k \times u_c(y)$$

- ▶ Recommandations :
  - 2 chiffres significatifs
  - arrondie au chiffre supérieur

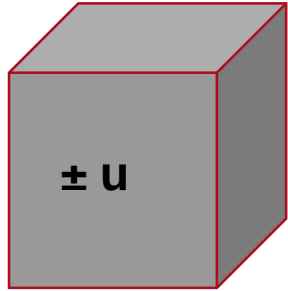
## *écriture d'un résultat de mesure, exemple :*

$$p_{atm} = (1013,2 \pm 1,3) \text{ hPa avec } k = 2$$

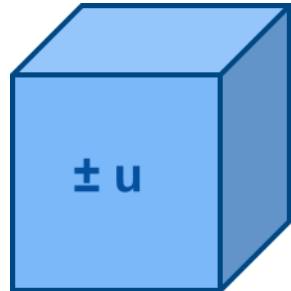
# EXEMPLE D'ÉVALUATION : PRÉPARATION D'UNE SOLUTION ÉTALON

# QUALITÉ DE L'EAU

Fidélité intermédiaire



Erreur systématique (laboratoire, méthode)

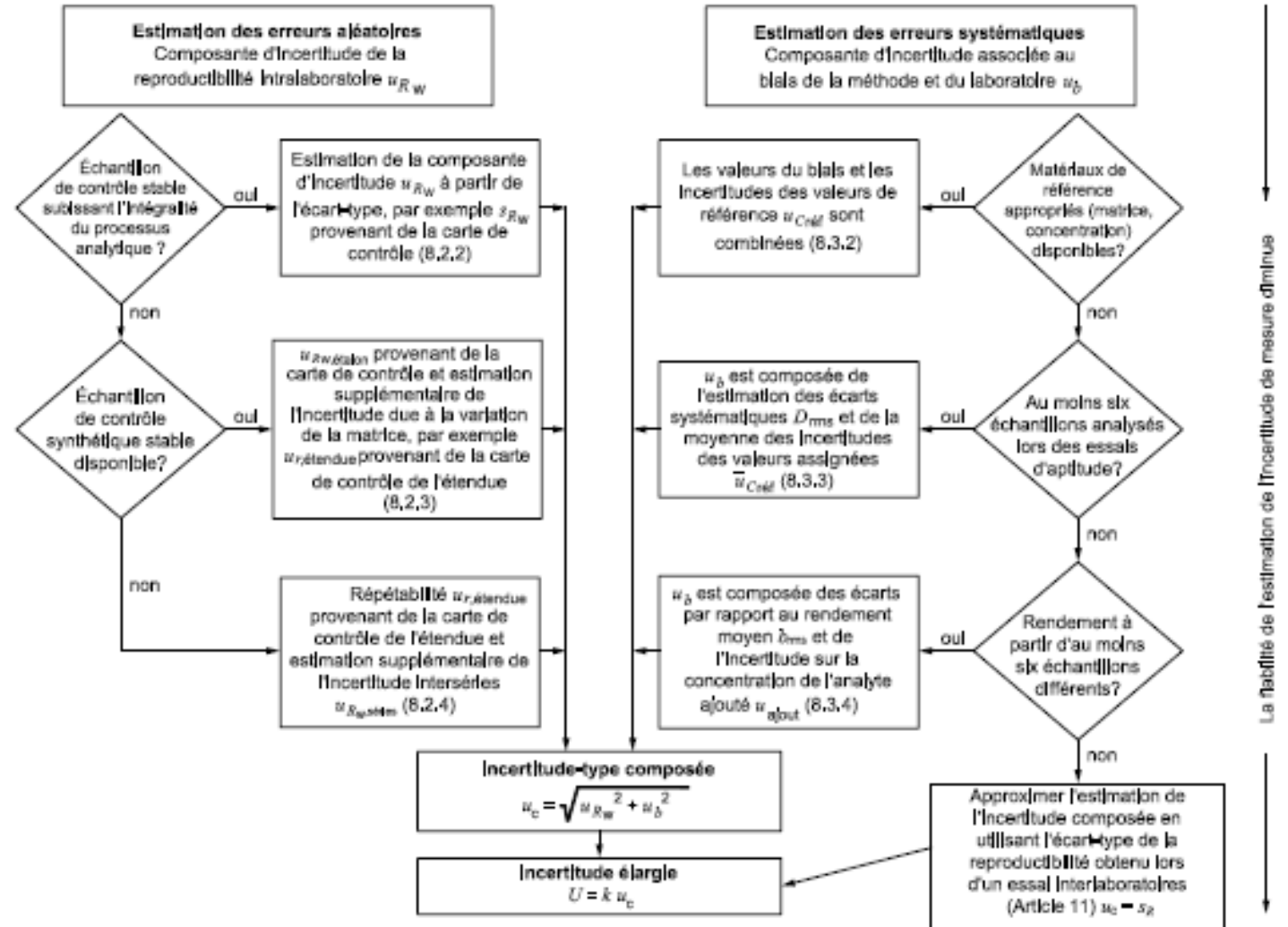


+

Cartes de contrôle

MRC, essai d'aptitude, rendement

Incertitude de mesure



NOTE Il est reconnu que, bien que l'analyse d'au moins six échantillons lors de l'estimation du biais puisse être appropriée dans la majorité des cas, elle ne l'est pas dans certaines situations. Plus le nombre de déterminations est élevé, plus le niveau de confiance dans l'estimation augmente.

Il est possible de dériver une fonction d'incertitude à partir du profil d'exactitude.

La fonction d'incertitude peut être construite entre les niveaux et l'incertitude type ou l'incertitude de mesure élargie relative estimée à chaque niveau. Il existe principalement 4 types de modèles :

- le modèle uniforme ou l'incertitude est décrit par une constante ;
- le modèle proportionnel ou l'incertitude dépend directement de  $Z$  ;
- le modèle linéaire de type  $a + bX$ ,
- la fonction puissance.

Nécessité de déterminer :

- Justesse (biais, MRC, essais interlaboratoires...),
- Répétabilité
- Fidélité intermédiaire
- Reproductibilité...

Définition et évaluation => module EC522 : validation de méthodes

