



GUIDE 35

**Certification des matériaux de
référence —
Principes généraux et statistiques**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO Guide 35:1989](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2512bdf3-28d5-489e-a09e-f33084630731/iso-guide-35-1989)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2512bdf3-28d5-489e-a09e-f33084630731/iso-guide-35-1989>



Sommaire

Page

Avant-propos	ii
Introduction	1
1 Domaine d'application	1
2 Définitions	2
3 Rôle des matériaux de référence en métrologie	2
4 Incertitude de mesure	4
5 Homogénéité des matériaux	8
6 Principes généraux de la certification	11
7 Certification par une méthode selon définition	12
8 Certification par essai interlaboratoire	14
9 Certification fondée sur une approche métrologique ...	21
Annexe A : Bibliographie	32

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les guides ISO sont destinés essentiellement à l'usage interne des comités ISO ou, dans certains cas, ils peuvent servir de guides aux comités membres s'occupant de questions qui ne feraient pas normalement l'objet d'une Norme internationale.

Le Guide ISO 35 a été établi par le Comité de l'ISO pour les matériaux de référence (REMCO) et a été soumis directement au Conseil de l'ISO pour approbation. Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (Guide ISO 35 : 1985), à laquelle un nouveau chapitre 9 a été ajouté.

© ISO 1989

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Certification des matériaux de référence

— Principes généraux et statistiques

Introduction

Le Comité du Conseil de l'ISO pour les matériaux de référence (REMCO) est concerné par l'élaboration des directives pour la préparation, la certification et l'emploi des matériaux de référence. Le présent Guide a pour objet d'exposer les principes généraux et statistiques de la certification des matériaux de référence.

Diverses sections de ce Guide sont l'œuvre de différents délégués auprès du REMCO, la coordination du projet ayant été assurée avec la collaboration de représentants de l'ISO/TC 69, *Application des méthodes statistiques*.

Il convient de remercier M. J.D. Cox (BSI, Royaume-Uni) qui a élaboré le chapitre 3 sur le rôle des matériaux de référence dans les systèmes de mesurage. Les chapitres 4, 5 et 6 s'appuient largement sur les matériaux contenus dans trois sources publiées antérieurement, à savoir :

- a) CALI, J.P. *et al.* The role of standard reference materials in measurement systems, *NBS Monograph 148*, Washington, DC, National Bureau of Standards, 1975 (notamment chapitre 3, par H.H. Ku);
- b) URIANO, G.A. et GRAVATT, C.C. The role of reference materials and reference methods in chemical analysis. *Crit. Rev. in Anal. Chem.* **6** 1977 : 361;
- c) MARSCHAL, A. *Matériaux de référence*. Bureau national de métrologie, Laboratoire national d'essais, Paris.

Il convient également de remercier MM. K.R. Eberhardt (ANSI, USA) qui a préparé le chapitre 7 sur l'emploi d'une méthode selon la définition de certification des matériaux de référence, R. Sutarno et H. Steger (SCC, Canada), auteurs du chapitre 8 sur l'emploi d'un programme d'essais interlaboratoires de certification des matériaux de référence, H. Marchandise (Bureau communautaire de référence, Commission des Communautés européennes) qui a préparé le chapitre 9 sur une approche métrologique de la certification, inclus pour la première fois dans la deuxième édition du présent Guide, et G. Uriano (ANSI, USA) en tant que rédacteur du Guide.

Des remerciements sont spécialement adressés aux membres et au secrétaire K. Petrik (DIN, Allemagne, R.F.) du sous-comité ISO/TC 69/SC 6 pour leur collaboration à l'élaboration

des sections du document traitant de l'analyse statistique des données. Sont plus particulièrement remerciés Prof. P.T. Wilrich (DIN, Allemagne, R.F.) et Dr. T. Miyazu (JISC, Japon) de l'ISO/TC 69/SC 6 qui ont abondamment contribué à l'examen et à la rédaction du présent Guide.

Les précédents Guides¹⁾⁻³⁾ élaborés par le REMCO traitaient des aspects des matériaux de référence suivants :

- a) mention des matériaux de référence dans les Normes internationales;
- b) termes et définitions utilisés en rapport avec les matériaux de référence;
- c) contenu des certificats des matériaux de référence.

Le présent Guide se propose de servir d'introduction fondamentale aux concepts et aspects pratiques relatifs à la certification des matériaux de référence. Le Guide ISO 33¹⁾²⁾ est consacré plus particulièrement aux concepts et aspects pratiques propres à l'emploi des matériaux de référence.

1 Domaine d'application

Selon la définition donnée en 2.1, les matériaux de référence (MR) peuvent être employés à des fins de mesurage relatives à l'étalonnage d'instruments, l'évaluation des méthodes et l'attribution des valeurs des propriétés. Le chapitre 3 traite de ces fonctions de mesurage, et tente de montrer comment la traçabilité¹⁾ de celui-ci peut être obtenue, lui assurant ainsi une compatibilité mondiale.

De même qu'il est préférable de citer les matériaux de référence certifiés (MRC) dans les Normes internationales¹⁾¹⁾ plutôt que d'autres classes de MR, il convient aussi et d'une manière générale d'adopter les MRC de préférence aux autres classes de MR en métrologie, pour autant que les MR requis pour un type de mesurage donné existent. Le *Répertoire ISO des matériaux de référence certifiés (MRC)*¹⁾⁴⁾ aide à retrouver les fournisseurs de MRC dans divers domaines techniques.

Bien entendu, la qualité d'un mesurage s'appuyant sur un MRC dépend en partie des efforts et de l'application de l'organisme de certification pour déterminer la (les) valeur(s) des propriétés du MRC en question. Aussi, la certification¹⁾²⁾ devrait-elle s'appuyer sur des méthodes de mesurages bien caractérisées,

1) Une définition internationalement agréée de la « traçabilité » en métrologie est donnée dans la référence [5] :

traçabilité : Propriété d'un résultat de mesure consistant à pouvoir le relier à des étalons appropriés, généralement internationaux ou nationaux, par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons.

très précises et fidèles qui donnent des valeurs des propriétés en rapport avec les unités fondamentales de mesurage. Ces méthodes devraient donner aussi des valeurs avec des incertitudes convenant à l'utilisation finale envisagée du MRC. Les chapitres 4 et 5 traitent de deux des plus importants aspects techniques de la certification des MR : incertitudes de mesure et homogénéité des matériaux. Le chapitre 6 établit les principes généraux de la certification des MR.

Deux approches générales couramment utilisées pour assurer la validité technique de la certification des MR sont examinées dans les chapitres 7 et 8. Le chapitre 7 traite de l'emploi d'une méthode unique de très haute exactitude (appelée aussi parfois méthode selon définition, ou fondamentale) utilisée généralement par un seul laboratoire pour la certification des MR. Le chapitre 8 concerne l'approche de la certification des MR par des essais interlaboratoires, laquelle pourrait comporter plus d'une méthode.

L'approche métrologique examinée dans le chapitre 9 a pour objectif la production de valeurs certifiées dont l'exactitude et l'incertitude sont démontrées expérimentalement.

En résumé, le présent Guide a pour objet de faciliter la compréhension des méthodes valides de certification des MR et d'aider les utilisateurs éventuels à mieux définir leurs exigences techniques. Il devrait contribuer à mieux faire apprécier les possibilités des MRC en tant qu'outil pour garantir l'exactitude et la compatibilité interlaboratoires des mesurages au plan national ou international.

2 Définitions

Les définitions des termes fondamentaux, à savoir « matériaux de référence » et « matériaux de référence certifiés », établies pour la première fois en 1977^[1], puis légèrement modifiées^[2], s'énoncent comme suit.

2.1 matériau de référence; MR : Matériau ou substance dont une ou plusieurs propriété(s) est (sont) suffisamment bien définie(s) pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution de valeurs aux méthodes.

NOTE — Un matériau de référence peut se présenter sous la forme d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide, pur ou composé, ou même d'un simple objet manufacturé. Certains MR sont certifiés en lot; toute partie raisonnablement petite de ce lot doit indiquer la (les) valeur(s) de la (des) propriété(s) établie(s) pour le lot entier dans les limites d'incertitude indiquées. D'autres MR existent en tant qu'objets manufacturés individuellement qui sont également certifiés individuellement. De nombreux MR ont des propriétés qui, parce qu'elles ne peuvent être rapportées à une structure chimique établie, ou pour d'autres raisons, ne peuvent être mesurées en unités de masse ou de grandeur de matière ou déterminées par des méthodes de mesurage physiques ou chimiques exactement définies. De tels MR comprennent certains MR biologiques (par exemple un vaccin auquel une unité internationale a

été attribuée par l'Organisation mondiale de la santé) et certains MR technologiques (par exemple les blocs de caoutchouc pour la détermination des propriétés abrasives ou les tôles d'acier pour la détermination de la dureté). Il est reconnu que la définition donnée ci-dessus pour « matériau de référence » pourrait recouvrir en partie le terme « mesure matérialisée » tel qu'il est défini dans le *Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie légale*^[5]; en conséquence, quelques matériaux peuvent être répertoriés soit comme matériaux de référence, soit comme mesure matérialisée.

2.2 matériau de référence certifié; MRC : Matériau de référence dont une (ou plusieurs) valeur(s) de la (des) propriété(s) est (sont) certifiée(s) par une procédure techniquement valide, ayant un certificat ou un autre document à cet effet, qui l'accompagne ou qui peut lui être rapporté, qui est délivré par un organisme de certification.

NOTE — Un MRC peut se composer d'unités qui sont certifiées individuellement ou par l'examen d'échantillons représentatifs d'un lot.

3 Rôle des matériaux de référence en métrologie

La métrologie est le domaine des connaissances relative aux mesurages. La métrologie, ou science des mesurages¹⁾, embrasse tous les aspects aussi bien théoriques que pratiques relatifs aux mesurages quel que soit le niveau de précision de ceux-ci et dans tous les domaines scientifiques ou technologiques^[6]. Ce chapitre décrit le rôle des matériaux de référence dans les mesurages des grandeurs.

3.1 Rôle des matériaux de référence dans le stockage et le transfert des données ou des valeurs des propriétés

Par définition (2.1), un matériau de référence a une ou plusieurs propriétés dont les valeurs sont bien établies par mesurage. Dès la détermination des valeurs des propriétés d'un MR donné, celles-ci sont stockées par le MR (jusqu'à sa date de péremption), puis transférées lorsque le MR lui-même passe d'un point à un autre. Dans la mesure où la valeur de la propriété d'un MR peut être déterminée avec une incertitude bien définie, cette valeur de la propriété peut être utilisée comme valeur de référence aux fins de comparaison ou de transfert. Aussi les MR contribuent-ils au transfert du mesurage dans le temps et l'espace, tout comme les instruments de mesure²⁾ et les mesures matérialisées^[6].

Un schéma général d'élaboration d'un système hiérarchique de mesurage est présenté dans la section 6.5 du *Vocabulaire de métrologie légale*^[6]. La liaison des divers niveaux et éléments dans un système de mesurage par des étalons de référence peut en principe être réalisée par des instruments de mesure, des mesures matérialisées ou des MR.

1) La « science des mesurages » est donc synonyme de « métrologie » selon la définition internationale de ce terme^[6]. Il convient cependant de noter que, dans l'usage courant, le terme « métrologie » est généralement réservé aux mesurages physiques de haute exactitude. Mais il est de plus en plus utilisé dans le contexte des mesurages chimiques, mécaniques, biologiques et médicaux.

2) Certains instruments de mesure ne sont pas aisément déplaçables (à cause des dimensions, de la masse, de la fragilité, de l'instabilité ou du coût). Dans ce cas, il faut déplacer la grandeur à mesurer vers l'instrument aux fins du mesurage. Mais tous les MR et les mesures matérialisées peuvent être aisément déplacés et, par conséquent, transportés vers la grandeur à mesurer.

Un MR doit convenir rigoureusement à sa fonction de stockage et de transfert des données pour les valeurs des propriétés mesurées. Les critères techniques ci-après (et éventuellement les critères juridiques ou commerciaux) s'appliquent à l'aptitude à l'emploi des MR en général :

- a) le MR lui-même et les valeurs des propriétés qu'il représente devraient être stables pour une durée acceptable, dans des conditions raisonnables de stockage, de transport et d'emploi;
- b) le MR devrait être suffisamment homogène afin que la (les) valeur(s) de la (des) propriété(s) sur une portion du lot puisse(nt) s'appliquer à toute portion quelle qu'elle soit de ce lot dans des limites d'incertitude acceptables; si l'ensemble du lot est hétérogène, il conviendrait de certifier séparément chacune de ces unités;
- c) les valeurs des propriétés du MR devraient être établies avec une fidélité et une exactitude suffisantes pour satisfaire à (aux) l'(e)mploi(s) du MR;
- d) une documentation précise sur le MR et les valeurs déterminées de ses propriétés devrait être disponible. Les valeurs des propriétés devraient être certifiées de préférence, ainsi la documentation devrait contenir un certificat établi conformément au Guide 31 de l'ISO^[3].

Le terme «exactitude» en c) est utilisé délibérément pour indiquer que le mesurage d'une valeur de propriété donnée devrait autant que possible procéder d'une méthode ayant une erreur systématique, ou un biais, négligeable par rapport aux exigences finales (ou dans laquelle le résultat a été corrigé en fonction d'un biais connu), et à l'aide d'instruments de mesure, ou de mesures matérialisées, qui peuvent être rapportés aux étalons nationaux. L'utilisation d'un MR ayant de telles valeurs de propriétés assure la transmission de la traçabilité jusqu'à l'utilisateur. Vu que la plupart des étalons nationaux sont eux-mêmes harmonisés au niveau international, il en résulte que les étalons d'un pays donné devraient être compatibles avec les mesures identiques en vigueur dans un autre pays. Dans de nombreux cas, les MRC conviennent aux opérations de comparaison des étalons nationaux.

3.2 Rôle des matériaux de référence dans le système international d'unités (SI)

3.2.1 Dépendance des unités de base SI des substances et matériaux

La plupart des mesurages réalisés dans le monde aujourd'hui s'inscrivent dans le cadre du Système international d'unités^[7]. Tel qu'il se présente, ce système reconnaît sept unités de base : unités de longueur (mètre, symbole m), de masse (kilogramme, kg), de temps (seconde, s), d'intensité de courant électrique (ampère, A), de température thermodynamique (kelvin, K), de quantité de matière (mole, mol) et d'intensité lumineuse (candela, cd). Leurs définitions^[7] citent les substances suivantes : le krypton-86^[1] (pour le mètre), le platine-iridium (pour le kilogramme) le césium-133 (pour la seconde), l'eau (pour le kelvin) et le carbone-12 (pour la mole). Les opinions divergent quant à

savoir si ces substances correspondent à la définition d'un matériau de référence (2.1). L'usage de ces substances en métrologie fondamentale est compatible avec l'emploi des matériaux de référence dans d'autres applications de mesurage. Ces matériaux ont certes un statut particulier en tant que substances définies sur lesquelles se base le système SI. La dépendance s'applique strictement à la définition de l'unité puisque la réalisation de ces unités peut inclure d'autres substances/matériaux. C'est particulièrement vrai dans le cas de la mole^[8] et du kilogramme.

3.2.2 Détermination des unités SI dérivées au moyen des matériaux de référence

À partir des sept unités de base, on peut obtenir un nombre illimité d'unités SI dérivées en combinant les unités de base comme facteurs et/ou quotients. Par exemple, la définition de l'unité dérivée de la densité est le $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, et celle de l'unité dérivée de la pression (appelée pascal, symbole Pa) le $\text{m}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$. En d'autres termes, les unités dérivées dépendent finalement des substances sur lesquelles s'appuient les unités de base elles-mêmes (voir 3.2.1). En pratique, les unités dérivées sont souvent obtenues non des unités de base, mais des MR ayant des valeurs de propriétés acceptées. Par conséquent, diverses substances/matériaux peuvent entrer dans la détermination d'unités dérivées (exemples 1 et 2 ci-dessous), ou même d'unités de base (exemples 3 et 4 ci-dessous).

Exemple 1: L'unité SI de la viscosité dynamique, le pascal seconde ($\text{Pa} \cdot \text{s} = \text{m}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), peut être obtenue^[9] en prenant la valeur 0,001 002 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ à 20 °C d'un échantillon d'eau bien purifiée.

Exemple 2: L'unité SI de la capacité thermique massique, le joule par mole kelvin ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), peut être obtenue^[10] en prenant 79,01 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 25 °C comme valeur de l'alumine- α purifiée.

Exemple 3: L'unité SI de la quantité de matière, la mole, peut être obtenue en prenant 0,069 72 kg de gallium hautement purifié^[11].

Exemple 4: L'unité SI de température, le kelvin, peut être obtenue à n'importe quelle température T_1 ($273,15 \text{ K} < T_1 < 903,89 \text{ K}$) par les mesurages de la résistance d'un fil de platine hautement pur à T_1 , au point triple de l'eau, au point de congélation de l'étain pur et au point de congélation du zinc pur, combinés avec une relation mathématique spécifiée^[12]. L'expression thermodynamique a été délibérément omise afin d'éviter toute controverse sur la similitude éventuelle entre les températures thermodynamiques et les températures internationales pratiques de 1968. Le but du Comité International des Poids et Mesures était d'harmoniser exactement les deux types de températures, compte tenu de l'état des connaissances dans la période de 1968 à 1975.

3.2.3 Rapport entre la chimie analytique et le Système international d'unités

Il convient de noter que, dans les exemples 1 à 4 (voir 3.2.2), il s'agit de substances chimiques de haute pureté (dites « pures »

1) Récemment, la Conférence Générale des Poids et Mesures a redéfini le mètre comme étant la distance parcourue sous vide par la lumière pendant $1/299\,792\,458$ de seconde.

le plus souvent). Le mesurage du degré de pureté, ou plus généralement de la composition chimique des matériaux, relève de la chimie analytique. Outre la dépendance des unités SI de substances chimiques, il convient d'examiner aussi le rapport entre la chimie analytique et les unités SI. Actuellement, la plupart des chimistes analystes utilisent les unités SI dans leurs mesurages (toutes les unités de base sauf le candela et aussi de nombreuses unités dérivées). Cependant, l'analyse des mélanges s'appuie sur un autre concept, en ce sens qu'il existe des substances chimiques pures auxquelles on rapporte la composition chimique des autres substances et matériaux selon les lois des réactions chimiques et de leur stœchiométrie.

D'une ou de plusieurs substances chimiques pures considérées comme étalons primaires, il est possible d'établir des hiérarchies de mesurage en chimie analytique analogues à celles du mesurage physique^[6]. Ci-après quelques exemples d'étalons de mesure :

- a) l'électron auquel on peut lier d'autres substances par analyse électrochimique^[13];
- b) le carbone-12 auquel on peut en principe lier d'autres substances par la spectrométrie de masse, les mesurages de Raoult, ou les mesurages volumétriques à l'aide de gaz de faible densité, etc.;
- c) un élément ou composant hautement pur auquel on peut rattacher d'autres substances par des méthodes électrochimiques, gravimétriques, titrimétriques, ou spectrométriques, etc.

Dans de nombreux cas, ces « autres substances » mentionnées dans ces exemples sont utilisées comme MR. Plusieurs substances peuvent servir de relais entre les étalons primaires et les étalons analytiques de travail par diverses techniques et réactions chimiques qu'un analyste peut employer. La notion de traçabilité s'applique à la chimie analytique autant qu'aux autres domaines de la métrologie. La qualité du résultat d'une analyse chimique est consolidée lorsque la traçabilité du résultat peut être clairement établie par rapport à celle des instruments, des mesures matérialisées et des MR utilisés. Souvent, la traçabilité peut également être fonction des valeurs des masses atomiques relatives (autrefois appelées « poids atomiques ») utilisées dans les calculs, et l'analyste devrait en enregistrer la source (par exemple : [11]).

3.2.4 Rôle des matériaux de référence dans la matérialisation des unités étrangères au SI

Lorsque les éléments d'un système de mesure (par exemple le Système impérial) peuvent être rapportés exactement aux éléments correspondants du SI, il est inutile de matérialiser indépendamment le système de mesure non-SI. Par contre, si tel n'est pas le cas, il convient en principe de procéder à la matérialisation des unités non-SI. Mais dans la pratique, peu de ces systèmes sont encore en usage et ne constituent, pour la plupart, que des curiosités historiques.

3.3 Utilisation des matériaux de référence

Le REMCO envisage de publier un guide séparé traitant des principes généraux et statistiques gouvernant l'utilisation des matériaux de référence. Il existe très peu de documents sur les

problèmes généraux que pose cette utilisation. Le lecteur est renvoyé aux documents et recommandations publiés par la Commission 1.4 de l'UICPA sur les matériaux de référence et les étalons physico-chimiques, qui traitent essentiellement de l'utilisation des matériaux de référence pour la matérialisation des propriétés physiques. Les publications de la Commission 1.4 de l'UICPA en *Chimie pure et appliquée* sont concernées par la certification et l'emploi des matériaux de référence pour les propriétés physiques :

Propriété physique	Volume, date de publication et numéro de page
Enthalpie	40 1974 : 399
Rotation optique	40 1974 : 451
Réfraction optique	40 1974 : 463
Masse volumique	45 1976 : 1
Masse moléculaire relative	48 1976 : 241
Absorbance et longueur d'onde	49 1977 : 661
Réflectance	50 1978 : 1 477
Activités ioniques potentiométriques	50 1978 : 1 485
Viscosité	52 1980 : 2 393
Permittivité	53 1981 : 1 847
Conductivité thermique	53 1981 : 1 863

4 Incertitude de mesure

À propos des incertitudes de mesure, on utilise couramment les expressions « fidélité », « erreur systématique ou biais » et « exactitude », dont le sens n'est pas strictement établi mais qui est fonction, dans une large mesure, de l'interprétation et de l'utilisation des données^[14, 15].

4.1 Exemple

Soit deux opérateurs A et B de même formation effectuant chacun et chaque jour quatre répétitions d'un mesurage sur un matériau uniforme pendant 4 jours à l'aide d'un instrument, puis pendant 4 autres jours avec un instrument analogue. Les résultats, soit 16 séries de quatre mesures, peuvent se présenter comme à la figure 1. Que peut-on constater sur ce graphe ?

- a) les dispersions dans chaque série de quatre valeurs sont comparables, peut-être légèrement plus petites pour l'instrument 2 que pour l'instrument 1;
- b) la variabilité semble plus grande entre les résultats quotidiens que dans les séries de résultats quotidiens, particulièrement pour l'instrument 1;
- c) les résultats de l'opérateur B sont inférieurs à ceux de l'opérateur A;
- d) les résultats de l'instrument 1 sont inférieurs à ceux de l'instrument 2.

La figure 1 constitue un exemple; en réalité, les mesurages peuvent être meilleurs ou pires. Cependant, ce graphe montre quelques quatre facteurs qui affectent la variabilité totale de ces mesurages :

- 1) pendant les jours;
- 2) entre les jours;
- 3) les instruments;
- 4) les opérateurs.

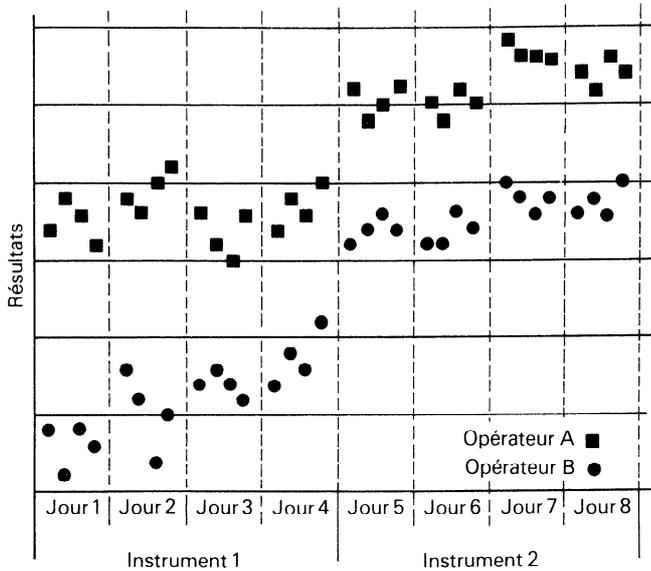


Figure 1 — Exemple de résultats de mesurage obtenus par deux opérateurs utilisant deux instruments pendant 8 jours

Il existe des techniques convenant à l'évaluation séparée des effets de ces quatre facteurs, et on peut calculer les écarts-types correspondants. Toutefois, le nombre restreint d'opérateurs et d'instruments ne permet pas de calculer aussi sûrement les écarts-types pour les facteurs 3) et 4) que pour les facteurs 1) et 2). Le temps et le travail que cela requiert constituent un obstacle certain à cet exercice.

Cette difficulté liée aux facteurs instruments et opérateurs est l'une des principales causes des différences excessives habituellement rencontrées dans les essais interlaboratoires ou dans les séries d'essais^[16]. Vu que les instruments varient de temps à autre, et que les opérateurs changent, le résultat d'un laboratoire à un moment donné n'est qu'un parmi tant d'autres résultats potentiels. Il faut considérer, par conséquent, que la variabilité due à ces deux sources doit être prise en compte comme élément de la fidélité du laboratoire. L'écart-type calculé sans tenir compte de ces effets sous-estimerait la variabilité vraie.

Si l'utilisation correcte des étalons et des méthodes de référence^[17] permet ces deux sources d'erreur, l'écart-type calculé à partir des 16 moyennes des séries de quatre mesures serait la mesure correcte de la fidélité, et la moyenne générale des 16 valeurs probablement indiquée.

La moyenne de plusieurs valeurs est plus stable que des mesures individuelles. Lorsqu'on élimine les sources extérieures de variation, telles que les facteurs instruments ou opérateurs, la relation entre l'écart-type des mesures individuelles et l'écart-type de la moyenne de n mesures peut être exprimée comme suit :

$$\sigma(\bar{X}_n) = \frac{\sigma(X)}{\sqrt{n}} \quad \dots (1)$$

En d'autres termes, l'écart-type de la moyenne est inférieur à celui des mesures individuelles multiplié par un facteur de $1/\sqrt{n}$. Cependant, pour que cette relation soit vraie, il faut absolument que les n mesures soient indépendantes les unes

des autres. L'indépendance peut être définie en termes de probabilité, mais dans le cas présent, les mesures peuvent être considérées indépendantes si elles n'indiquent aucune tendance ni modèle. Ce n'est certes pas le cas dans la figure 1 et affirmer que l'écart-type de la moyenne des 64 valeurs est $1/8$ ($= 1/\sqrt{64}$) de l'écart-type des mesures indépendantes sous-estimerait sérieusement sa variabilité vraie. De plus, la relation dans l'équation (1) est exprimée en termes de valeur vraie de l'écart-type, σ , qui n'est en principe pas connu. Vu que l'écart-type calculé, s , est lui-même une estimation de σ tirée de la série des valeurs mesurées, l'écart-type de la moyenne dans l'équation (1) est seulement approché lorsque s est utilisé à la place de σ .

Il est préférable d'utiliser l'écart-type calculé sur les moyennes quotidiennes plutôt que les valeurs individuelles, car il reflète correctement un facteur de variabilité entre les jours, ou par rapport au temps, qui est habituellement inhérent au mesurage de la fidélité.

4.2 Quelques notions statistiques fondamentales

Les données fondamentales traitant des erreurs de mesure se résument par

- a) le nombre des déterminations indépendantes, ou le nombre à partir duquel une moyenne est calculée puis indiquée,
- b) une estimation de l'écart-type, s , définie par

$$s = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2}$$

où les résultats de n mesurages sont indiqués par x_1, x_2, \dots, x_n , et leur moyenne est

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

De a) et b) plusieurs données statistiques dérivées utiles peuvent être calculées :

- c) l'écart-type de la moyenne de n mesures

$$s(\bar{x}_n) = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

On l'appelle aussi parfois l'«erreur-type de la moyenne» pour la différencier de l'écart-type des déterminations individuelles.

NOTE — La valeur de $s(\bar{x}_n)$ devient très petite quand n augmente; il en résulte que la moyenne d'un grand nombre de mesures tend vers une constante μ qui constitue normalement le but du processus de mesurage.

- d) l'intervalle de confiance de la moyenne (distribution normale). Tous les n mesurages, une valeur de la moyenne des mesures est indiquée. Ces moyennes varieront de temps à autre dans des limites données. Soit une distribution normale, un intervalle du type $\bar{x} \pm \delta$ peut être établi^[18] tel

qu'on est pratiquement certain que la valeur μ souhaitée sera comprise dans l'intervalle $\bar{x} - \delta$ à $\bar{x} + \delta$. Cet intervalle est donné par

$$\delta = t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \dots (2)$$

où t est une valeur tabulée de la loi de Student, et dépend du niveau de confiance et du nombre de degrés de liberté de s ;

e) les limites 2-sigma (ou 2s), 3-sigma (ou 3s). Ces limites décrivent la distribution de l'erreur de mesure. Si un mesurage est fait par l'utilisateur d'un MRC disposant de la même fidélité (c'est à dire, même σ) que celle obtenue par le laboratoire certificateur, ses mesures s'inscriraient (avec une probabilité d'environ 0,95 à 0,997) dans ces limites lorsque σ est bien déterminé, sinon c'est la preuve qu'une différence systématique existe.

4.3 Erreurs dues à l'instrument et à l'opérateur

Ce type d'erreurs n'a pas encore été considéré. L'idéal serait de les éliminer du processus de mesurage, ou d'utiliser autant d'instruments et d'opérateurs que possible, puis d'estimer les écarts-types par rapport à ces sources. Ceci n'étant ni possible ni pratique, il conviendrait d'utiliser au minimum deux instruments et/ou deux opérateurs. Si les intervalles de confiance des résultats moyens des deux instruments ne se chevauchent pas, il est donc bien évident qu'il y a une différence d'instrument.

De par son expérience et son jugement, le scientifique du mesurage peut maîtriser ce type d'erreurs dans des limites raisonnables. Si la limite n'est pas calculée sur la base de données de mesurages, sa validité ne peut par conséquent être confirmée par une analyse statistique. Dans ces cas, ces limites sont appelées « approximations », et il convient de les considérer uniquement comme limites aux erreurs systématiques.

La détection des différences et la répartition de la variabilité totale en éléments identifiables peuvent être facilitées par une planification et une conception statistique judicieuses de l'expérience.

4.4 Différences entre les méthodes de mesurage

Toute méthode de mesurage a pour but de mesurer la propriété souhaitée d'un matériau, mais il est rare qu'une méthode permette de mesurer directement une propriété. Souvent, elle permet en fait de mesurer une autre propriété qui se rapporte théoriquement, pratiquement, ou normalement à la propriété en question, et d'en déduire la valeur de celle-ci. Les écarts entre les résultats de différentes méthodes de mesurage sont courants, même dans le cas de la détermination de constantes physiques fondamentales^[19].

La préparation d'un MRC requiert normalement deux ou plusieurs méthodes de mesurage pour chaque propriété mesurée. Si ces méthodes sont consacrées par l'expérience, leurs résultats concordent normalement dans les limites d'incertitude attribuées à chacune d'elles.

Parfois, ces différences sont si grandes que les résultats ne peuvent être conciliés et sont par conséquent enregistrés séparément pour chacune des méthodes employées. Soit le MR n'est pas certifié, ou alors, il l'est sur la base d'une méthode donnée. Le MRC 1091 du NBS, Acier inoxydable, en est un exemple historique. La teneur en azote a été mesurée par fusion sous vide et par distillation en bombe haute pression, les résultats étant 861 et 945 mg/kg, avec des écarts-types de 3 et 20 mg/kg, respectivement. L'une ou l'autre, ou les deux méthodes ensemble, ont évidemment une erreur systématique plus importante par rapport à la variabilité du matériau ou à l'incertitude de mesure. L'enregistrement de la moyenne des deux méthodes serait totalement erroné.

L'exactitude de mesure au sens absolu est irréalisable. En pratique, les valeurs certifiées de certains matériaux de référence sont déterminées par une méthode arbitrale ou en leur attribuant une valeur par un procédé bien défini afin que, dans le domaine en question, on puisse au moins utiliser le même repère. L'importance des méthodes de référence pour renforcer l'emploi des étalons de mesurage est également soulignée^[17]. À cet égard, la méthode de référence pour l'hémoglobine du sang et la valeur attribuée comme repère au matériau de référence établi par le Comité international de normalisation en hématologie^[20, 21] constituent un bon exemple.

4.5 Incertitudes des valeurs certifiées

L'incertitude de la valeur d'un MRC se compose normalement de plusieurs éléments, certains s'appuyant sur des données et d'autres pas :

- a) un intervalle statistique de tolérance fixant des limites à l'hétérogénéité d'un matériau en fonction de données et de calculs statistiques;
- b) un intervalle de confiance pour la moyenne fixant des limites à l'erreur de mesure en fonction de données et de calculs statistiques;
- c) des éléments de l'incertitude de mesure due à la variation entre les laboratoires et/ou les opérateurs et les méthodes de mesurage;
- d) une combinaison (addition des valeurs absolues, ou la racine carrée de la somme des carrés) des limites estimées de sources « connues » d'erreur systématique éventuelle, selon l'expérience et l'appréciation (en d'autres termes, il n'y a pas, ou il y a un nombre insuffisant de données pour effectuer un calcul statistique).

Le terme « connues » est souligné par opposition aux erreurs systématiques qui sont « inconnues » ou inattendues. Ces erreurs pourraient avoir plusieurs origines : un composant dans le système physique, une théorie imparfaite, ou une erreur d'arrondissement dans les calculs. Les matériaux homogènes étant de plus en plus disponibles, et les méthodes de mesurage de plus en plus précises, ces types d'erreurs sont détectés soit par le calcul, soit fortuitement, et sont heureusement éliminés. La recherche d'une exactitude accrue dans le mesurage d'une propriété est un exercice généralement onéreux. Aussi, l'exigence d'une exactitude qui ne se justifie pas signifierait-elle un gaspillage de ressources.

4.6 Déclaration de l'incertitude sur les certificats des MRC

Diverses déclarations d'incertitudes ont de tout temps figuré sur les certificats établis pour des MRC dans le monde. Certaines sont bien formulées et confirmées par des données, d'autres pas, ou elles contiennent une multitude de données utiles aux utilisateurs exigeants certes, mais exténuantes pour d'autres. Certaines déclarations sont trop simplifiées, d'où une perte d'information. L'auteur d'un MRC étant tenu d'avoir à l'esprit toutes les catégories d'utilisateurs, il ne lui est donc pas possible d'utiliser une seule forme de déclaration. Ces déclarations doivent être claires, significatives, et contenir toutes les données nécessaires aux utilisateurs potentiels.

Quelques exemples de déclarations couramment utilisées dans des certificats de MRC existants sont donnés en 4.6.1 à 4.6.4.

4.6.1 Exemple 1: Limites de confiance 95 % de la moyenne

Chlorure de rubidium

Rapport isotopique absolu 2,593 ± 0,002

« Les incertitudes indiquées sont les limites générales d'erreur basées sur des limites de confiance 95 % de la moyenne et des tolérances des effets de sources connues d'erreur systématique éventuelle. »

Le rapport isotopique étant une constante d'un lot de matériaux donné, et n'étant pas fonction des erreurs inhérentes à l'hétérogénéité du matériau, les limites de confiance 95 % de la moyenne ne se rapportent donc qu'à l'erreur de mesure, soit :

$$t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

comme décrit dans l'équation (2).

Les effets de sources connues d'erreur systématique éventuelle sont traités en profondeur dans « Absolute isotopic abundance ratio and atomic weight of terrestrial rubidium » [22].

4.6.2 Exemple 2: Limites 2-sigma ou 3-sigma

Filtres en verre pour spectrométrie d'absorption moléculaire

Absorbance 0,500 0 ± 0,002 5

« Cette incertitude est la somme de l'erreur aléatoire de ± 0,1 % relatif (limite 2σ) et des biais estimés qui sont ± 0,4 % relatif. »

Chaque filtre en verre a été étalonné individuellement, et l'écart-type se rapporte à l'erreur de mesure, y compris la netteté de la surface. Étant donné que ces filtres en verre seront constamment utilisés, un multiple de l'écart-type est une mesure correcte de la variabilité.

4.6.3 Exemple 3: Incertitude exprimée en chiffres significatifs

Acier AISI 4340

Fraction massique élémentaire

Carbone 3,8₂ × 10⁻³

Manganèse 6,6 × 10⁻³

Selon l'explication donnée dans le texte : « La valeur inscrite ne peut s'écarter de la valeur vraie de plus de ± 1 par rapport au dernier chiffre significatif enregistré, et pour l'indice inférieur, l'écart ne dépassera pas ± 5. » Donc, la fraction massique du carbone, exprimée en pourcentage, se situe entre 0,377 et 0,387, et celle du manganèse entre 0,65 et 0,67. Ces incertitudes comprennent l'hétérogénéité du matériau, l'inexactitude de mesure, le biais possible interlaboratoire et l'arrondissement implicite, car ces valeurs sont « ... actuellement la meilleure estimation de la valeur vraie fondée sur les résultats d'analyses d'un programme de coopération interlaboratoire ».

Lorsqu'il faut certifier 20 à 30 éléments d'un matériau, cette méthode donne un procès-verbal des résultats précis et approprié. Ces limites étant exprimées en unités de 5 et 10, des données sont inévitablement perdues pour certains éléments. Cependant, lorsque la valeur certifiée est utilisée, il est important de tenir compte de tous les chiffres donnés, y compris des indices. L'incertitude établie dans ce certificat dépend fortement de l'appréciation du chimiste.

4.6.4 Exemple 4: Écarts-types et nombre de déterminations

Méthode	Oxygène dans les métaux ferreux (µg/g)		
	MRC A (Fer doux)	MRC B (Acier inoxydable : AISI 431)	MRC C (Acier fondu sous vide)
Fusion sous vide	\bar{x}	484	131
	s	14	8
	n	216	286
Activation neutronique	\bar{x}	492	132
	s	28	7
	n	6	6
Fusion en atmosphère inerte	\bar{x}	497	129
	s	13	8
	n	12	11

où

\bar{x} est la valeur moyenne de l'oxygène;

s est l'écart-type d'une détermination individuelle;

n est le nombre de déterminations.

NOTE — L'écart-type comporte l'erreur due aussi bien à l'inexactitude de la méthode d'analyse qu'à l'hétérogénéité éventuelle du matériau analysé.

Cette présentation est critiquable car l'utilisateur doit lui-même calculer l'incertitude en fonction de sa compréhension des relations.

5 Homogénéité des matériaux

La plupart des MR sont soumis à un procédé préparatoire qui consiste en définitive à les répartir en unités utilisables. Un sous-groupe d'unités individuelles du lot est choisi pour le mesurage selon un programme d'échantillonnage statistiquement valide. Une incertitude de mesure est calculée en tenant compte de l'hétérogénéité du matériau ainsi que d'autres facteurs (voir chapitre 4). D'autres types de MR sont élaborés individuellement, et la certification se fonde sur le mesurage séparé de chaque unité plutôt que sur l'échantillonnage statistique de l'ensemble du lot. La seconde approche est utilisable lorsqu'on peut mesurer le MR de façon non destructive.

5.1 Matériaux

Les MR préparés comme solutions ou composés purs doivent être homogènes sur des bases physiques (thermodynamiques). Le but de l'essai d'homogénéité est essentiellement de déceler toute impureté, interférence ou irrégularité.

Les matériaux tels que les mélanges pulvérulents, les minerais, les alliages, etc. sont naturellement hétérogènes. Les MR à base de ces matériaux doivent donc être testés pour évaluer leur degré d'homogénéité.

5.2 Notion d'homogénéité

En théorie, un matériau est parfaitement homogène par rapport à une caractéristique donnée s'il n'existe aucune différence entre les valeurs de cette caractéristique d'une partie (ou unité) à l'autre. Cependant, en réalité un matériau est considéré comme homogène par rapport à une caractéristique donnée, si aucune différence entre les valeurs de cette caractéristique d'une partie (ou unité) à l'autre ne peut être détectée expérimentalement. Le concept pratique d'homogénéité comporte donc une spécificité de la caractéristique et un paramètre de mesure (normalement l'écart-type) de la méthode de mesurage employée, y compris l'effectif défini de la prise d'essai.

5.2.1 Caractérisation

Un matériau peut être suffisamment homogène en ce qui concerne sa caractérisation pour être utilisé comme MR même si, pour d'autres caractéristiques, il est hétérogène, pour autant que cette hétérogénéité n'affecte pas sensiblement l'exactitude et la fidélité de la plupart des méthodes couramment utilisées pour déterminer la caractéristique d'intérêt.

5.2.2 Méthode de mesurage de l'homogénéité

Le degré d'homogénéité qu'un matériau doit avoir pour servir de MR est en rapport avec la fidélité des meilleures méthodes disponibles de détermination de la caractéristique pour laquelle le MR est prévu. Par conséquent, plus la fidélité de la méthode de mesurage est grande, plus le degré d'homogénéité requis pour le matériau est élevé.

La fidélité obtenue par la méthode de mesurage de l'homogénéité varie en fonction de la caractéristique mesurée et de sa valeur pour le MR. Un MR prévu pour plus d'une caractéristique est déterminé par un nombre correspondant de déclarations d'homogénéité, chacune devant être liée à une fidélité

déterminée expérimentalement. L'amplitude de la fidélité peut varier considérablement.

Dans de nombreux cas, la fidélité établie par une méthode de mesurage dépend de l'effectif de la prise d'essai prélevée du MR. Le degré d'homogénéité d'un MR est donc défini pour un effectif donné de prise d'essai.

5.2.3 Pratique

Théoriquement, un MR devrait être caractérisé par rapport au degré d'homogénéité de chaque caractéristique d'intérêt. Quant aux MR pour un nombre assez important de caractéristiques, l'évaluation du degré d'homogénéité de toutes les caractéristiques est économiquement et physiquement onéreuse et dans certains cas irréalisable. Dans la pratique, le degré d'homogénéité de ces MR est donc évalué uniquement pour des caractéristiques choisies. Il est recommandé que celles-ci soient correctement sélectionnées en s'appuyant sur des relations chimiques ou physiques; par exemple, une concomitance interélémentaire dans les phases minérales d'un MR constitue une hypothèse raisonnable selon laquelle le MR a également un degré d'homogénéité acceptable vis-à-vis des éléments non sélectionnés.

5.3 Conception expérimentale

5.3.1 Objectifs

Le but essentiel de l'essai d'homogénéité, en ce qui concerne les matériaux de référence supposés physiquement homogènes, est de détecter tous problèmes imprévus; en voici quelques exemples: contamination différentielle pendant l'emballage final en unités individuelles, ou dissolution incomplète ou équilibre d'un élément dans un solvant (ce qui conduirait à une modification régulière des concentrations de la première à la dernière fiole). Une analyse statistique de la tendance serait intéressante dans ce dernier cas. Si le matériau est produit en plusieurs lots, il convient de vérifier leur équivalence (ou de les certifier séparément).

Si la nature d'un matériau de référence laisse supposer une certaine hétérogénéité, le programme d'essai ne consiste pas simplement à détecter l'hétérogénéité, mais plutôt à évaluer son amplitude, ce qui exigerait un programme d'essai plus étendu comparativement à la détection.

L'hétérogénéité peut avoir au moins deux sources:

- différents sous-échantillons d'une unité de MR peuvent diverger sur la propriété d'intérêt;
- des différences peuvent apparaître entre des unités du MR.

Normalement, les différences entre les sous-échantillons peuvent être réduites ou maintenues à un niveau bas satisfaisant grâce à un accroissement suffisant de l'effectif du sous-échantillon. Souvent une étude est entreprise pour déterminer l'effectif approprié du sous-échantillon avant d'entamer les expériences de certification. Les différences entre des unités individuelles du MR proposé doivent être prises en compte dans la déclaration d'incertitude figurant sur le certificat.

En termes statistiques, la conception expérimentale doit répondre aux objectifs suivants :

- 1) déterminer si la variation intra-unités (étendue courte) est statistiquement significative par rapport à la variation connue de la méthode de mesurage;
- 2) déterminer si la variation inter-unités (étendue large) est statistiquement significative par rapport à la variation intra-unités;
- 3) déduire si une signification statistique détectée pour l'une ou pour les deux variations intra-unités et inter-unités indique une signification physique correspondante assez grande pour écarter le MR proposé de l'usage envisagé.

Le degré d'homogénéité d'un MR proposé dans sa forme finale devrait être connu. L'évaluation de l'homogénéité peut cependant être effectuée en plusieurs étapes.

5.3.2 Essai préliminaire d'homogénéité

Une première évaluation de l'homogénéité du MR proposé peut être effectuée après homogénéisation, en tant que partie intégrante du procédé préparatoire. Les propriétés physiques d'un MR qui peuvent donner lieu à une ségrégation influent fortement sur l'échantillonnage (par exemple le type de mélangeur). Les échantillons devraient être prélevés dans des régions où les différences physiques sont probables. L'échantillonnage au hasard devrait être adopté uniquement lorsque les causes des différences physiques sont inconnues ou supposées inexistantes.

Les nombres d'échantillons prélevés et de déterminations répétées devraient être tels que l'essai statistique approprié puisse identifier l'existence éventuelle d'une hétérogénéité à un niveau préétabli.

NOTE — La norme ASTM E 826-81, *Standard practice for testing homogeneity of materials for the development of reference materials* (Pratique normalisée d'essai d'homogénéité des matériaux pour l'élaboration des matériaux de référence), donne une méthode d'essai détaillée de l'homogénéité d'un matériau en vrac. Cette pratique normalisée est spécialement conçue pour l'essai d'homogénéité des métaux, sous forme solide ou pulvérulente, des oxydes de matériaux pulvérisés destinés à être utilisés comme matériaux de référence pour la fluorescence de rayons X, ou la spectroscopie d'émission optique, ou pour ces deux cas. La plupart des programmes de certification des MR peuvent disposer d'un essai préliminaire d'homogénéité approprié en adaptant directement la pratique offerte dans l'ASTM E 626-81.

5.3.3 Essai principal d'homogénéité

Cet essai doit être effectué après que le MR proposé aura été mis dans son emballage définitif, sans se préoccuper de savoir si un essai préliminaire d'homogénéité a été, ou non, effectué. Il a pour but de confirmer que la variation inter-unités n'est ni statistiquement ni pratiquement significative.

Les unités devraient être prélevées au hasard dans le stock afin que chaque unité ait une chance égale d'être sélectionnée. Il convient ensuite de procéder à une classification expérimentale dans laquelle k unités du matériau sont sélectionnées et n déterminations répétées sont effectuées par unité. Il est recommandé d'établir ces déterminations dans un ordre aléatoire afin d'éviter d'éventuelles variations systématiques dans le temps. k et n devraient être suffisamment grands pour identifier l'existence éventuelle d'une hétérogénéité à un niveau préétabli.

Pour certains MR, des déterminations répétées intra-unités sont irréalisables car le producteur prescrit l'emploi de la totalité de l'unité. Dans ce cas, la variance inter-unités doit être comparée à la fidélité estimée de la méthode de mesurage pour évaluer le degré d'homogénéité du MR.

5.4 Résultats possibles de l'essai d'homogénéité

Le choix des échantillons et l'analyse des données sont normalement effectués en consultation avec un statisticien. Selon la forme du matériau, on peut, soit déterminer les tendances ou modèles (par exemple d'un bout à l'autre d'une tige en acier, du centre jusqu'au bord d'une plaque, du sommet jusqu'au fond d'une portion d'un matériau en vrac placé dans un cylindre), soit vérifier la variabilité du matériau lorsqu'il s'agit d'ampoules ou de fioles. Une expérience correcte et statistiquement bien conçue permet d'assurer la validité des résultats et de réduire le nombre de mesurages nécessaires pour atteindre ces résultats.

Les résultats possibles de l'essai d'homogénéité sont décrits en 5.4.1 à 5.4.3.

5.4.1 Matériau très homogène

L'homogénéité n'est pas un problème, ou la variabilité du matériau est négligeable par rapport aux erreurs de mesure ou à l'utilisation du MRC. Dans ce cas, la valeur certifiée est la meilleure estimation de la valeur moyenne de la propriété pour le lot en question, et la tolérance pour l'incertitude donne l'erreur de mesure éventuelle liée à cette estimation.

5.4.2 Matériau très hétérogène

La variabilité du matériau est un facteur important de l'incertitude totale. Dans ce cas, le lot entier de matériau est rejeté ou retiré, et alors chaque éprouvette est mesurée et certifiée individuellement.

Le retraitement du matériau est une mesure raisonnable lorsqu'il y a lieu de penser que la source d'hétérogénéité peut être éliminée par la préparation d'un nouveau lot au moyen de méthodes améliorées. Mais ce n'est pas toujours le cas, et il est parfois nécessaire d'admettre une quantité minimale d'hétérogénéité inter-unités lorsque le matériau ne peut être pratiquement amélioré.

5.4.3 Matériau modérément homogène

La variabilité du matériau est de même amplitude que l'erreur de mesure et doit être prise aussi comme élément de l'incertitude. Ce cas est discuté en 5.5.

5.5 Quelques exemples d'essais d'homogénéité

Des trois cas (5.4.1 à 5.4.3), le dernier est le plus fréquent. Deux sous-classes apparaissent, l'une avec tendance et l'autre sans tendance.

Dans la première, comme par exemple le long d'une tige en acier à couper en pièces, la portion inutilisable est éliminée et, probablement, la tendance dans la portion restante est linéaire ou peut être établie mathématiquement. Dans ces cas, une droite (ou toute autre expression mathématique appropriée)

peut être corrélée aux valeurs mesurées le long de la tige. L'écart maximal des points moyens de la courbe est pris comme mesure de l'hétérogénéité, en supposant que l'erreur de mesure est petite par rapport à la tendance.

Si aucune tendance n'est détectée, mais si les résultats des mesurages font apparaître une variabilité non négligeable, on peut utiliser une notion statistique appelée «intervalle statistique de dispersion». Pour illustrer cette notion, soit une solution préparée et emballée en 1 000 ampoules, dont 30 sont mesurées pour une certaine propriété. Dans cet exemple, la notion de la limite de dispersion⁽¹⁸⁾ établit essentiellement que, sur la base des valeurs mesurées des 30 ampoules, la plupart des 1 000 ampoules ne s'écarteront pas de la moyenne des 30 ampoules de plus que la limite établie. En termes statistiques, cette notion s'énoncerait: «L'intervalle de dispersion (moyenne ± Δ) est tel qu'il couvrira au moins 95 % de la population avec une probabilité de 0,99».¹⁾

Cet énoncé ne garantit pas que l'intervalle de dispersion comportera toutes les ampoules. Il dit que, dans 99 % des fois, l'intervalle de dispersion contiendra au moins 95 % des ampoules. Le «99 % des fois» identifie cet intervalle de dispersion, c'est-à-dire, si 30 ampoules sont choisies de façon répétitive dans la population, et si les mêmes expériences sont répétées, 99 % des intervalles de dispersion ainsi établis couvriraient au moins la proportion (95 %) de la population totale ainsi spécifiée, et 1 % des intervalles de dispersion couvriraient moins de 95 % de la population totale.

Comment cet intervalle est-il établi? Premièrement, la moyenne [équation (3)] et l'écart-type [équation (4)] des 30 ampoules sont calculés:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \dots (3)$$

$$s = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \quad \dots (4)$$

où

$x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ sont les valeurs mesurées, avec $n = 30$;

\bar{x} est une estimation de la moyenne, μ , des 1 000 ampoules;

s est une estimation de la mesure de la dispersion, σ , au sein de ces ampoules.

Les valeurs \bar{x} et s contiennent pratiquement toutes les données disponibles sur les 1 000 ampoules et peuvent être utilisées pour calculer l'intervalle de dispersion, $\bar{x} \pm \Delta$.

La valeur de Δ est calculée comme un multiple de s , soit $\Delta = k'_2 s$. La valeur de k'_2 est fonction de trois paramètres:

- a) le nombre, n , d'échantillons mesurés (30);
- b) la proportion, p , de la population totale à couvrir (0,95);
- c) le niveau de probabilité, $1 - \alpha$, spécifié (0,99).

Une table des facteurs des limites statistiques de dispersion bilatérale pour distribution normale donne la valeur pour k'_2 , soit 2,841 pour $n = 30$, $1 - \alpha = 0,99$ et $p = 0,95$. L'ISO 3207⁽²⁾ et de nombreux documents normatifs statistiques⁽¹⁸⁾ donnent les tables de ces facteurs.

Le terme «bilatérale» signifie que nous nous intéressons aux limites supérieure et inférieure de la moyenne. La «distribution normale» se rapporte à la distribution de toutes les valeurs d'intérêt. Elle est symétrique et en cloche, propre aux mesures de haute précision.

La figure 2 est un histogramme des rapports du taux d'émission du ¹³⁷Cs dans un matériau de référence combustible nucléaire ¹³⁷Cs, par rapport à un étalon de radium. La courbe de fréquence d'une distribution normale peut s'appliquer à ces données. Il s'agissait de 98 ampoules de ¹³⁷Cs, chacune ayant été mesurée en avril, septembre et novembre 1972. En faisant la moyenne des trois mesures, l'erreur de mesure était nettement plus petite que la différence de masse des solutions actives entre ces ampoules. Le graphe de la figure 2 montre essentiellement l'hétérogénéité de la masse de solution contenue dans les ampoules.

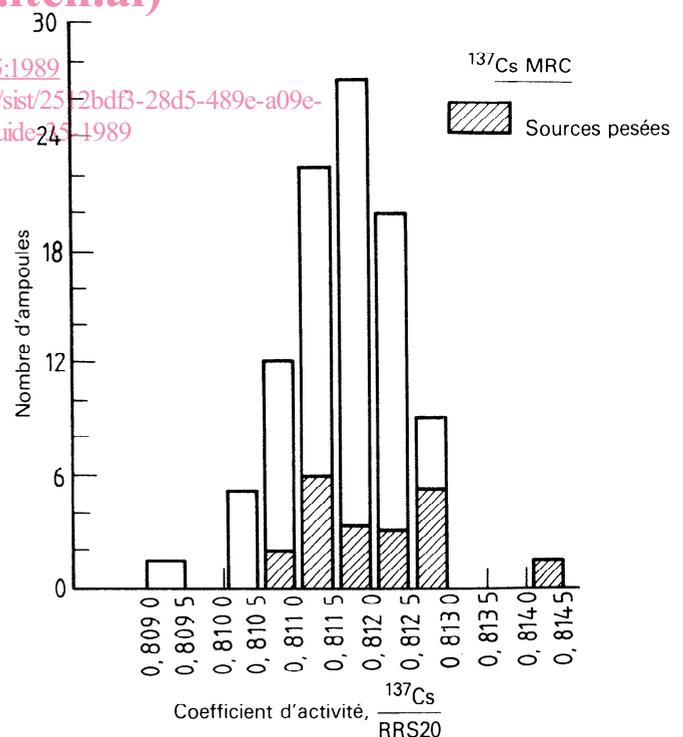


Figure 2 — Histogramme de la fréquence (nombre d'ampoules) par rapport au coefficient d'activité du ¹³⁷Cs, comparé à un étalon de radium (RRS20)

1) Cet énoncé n'est vrai que pour une population d'effectif infini; cependant, la correction pour une population finie est négligeable si l'effectif fini est élevé.

2) ISO 3207, *Interprétation statistique des données — Détermination d'un intervalle statistique de dispersion.*