
**Gaz naturel — Lignes directrices pour
la traçabilité en analyse**

iTeh STANDARD PREVIEW

Natural gas — Guidelines to traceability in analysis

(standards.iteh.ai)

ISO 14111:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3862d744-070c-4bfl-a4f8-23cbd14e4e38/iso-14111-1997>



Sommaire

Page

1	Domaine d'application	1
2	Références normatives	1
3	Définitions	2
4	Principes fondamentaux de la traçabilité métrologique	4
5	Élaboration du concept de traçabilité	6
6	Composition chimique et système SI	8
7	Traçabilité de l'analyse du gaz naturel	11
8	Hierarchie des mélanges gazeux de référence	14
9	Rôle de la traçabilité dans la détermination de l'incertitude	17
10	Application de la traçabilité dans les Normes internationales sur l'analyse du gaz naturel	18
11	Exemples	21
12	Résumé	23

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 14111:1997

Annexes

A	Termes et définitions supplémentaires	24
B	Exemple de résultats d'essai interlaboratoires types	27
C	Bibliographie	29

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3862d744-070c-4bfl-a4f8-23cbd14e4c38/iso-14111-1997>

© ISO 1997

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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

Internet central@iso.ch

X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isocs; s=central

Imprimé en Suisse

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 projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 14111 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 193, *Gaz naturel*, sous-comité SC 1, *Analyse du gaz naturel*.

Les annexes A à C de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

ISO 14111:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3862d744-070c-4bfl-a4f8-23cbd14e38/iso-14111-1997>

Introduction

À l'heure où les garanties en matière d'exactitude de mesure dans l'analyse du gaz naturel sont de plus en plus recherchées, les chimistes en analyse chargés de la conception et du fonctionnement des systèmes utilisés dans les analyses de ce type se doivent de connaître et d'adopter les moyens appropriés leur permettant de fournir ces garanties. Ils doivent par conséquent employer des méthodes validées, dans lesquelles chaque résultat est rattaché avec certitude, par une série de matériaux de référence (mélange gazeux de référence), à des normes métrologiques reconnues. La structure formelle créée dans ce but par les analystes s'appelle une chaîne d'étalonnage. Seule cette chaîne permet d'assurer et de soutenir une estimation correcte de l'exactitude de mesure (incertitude).

Ce concept en apparence simple fait l'objet d'une élaboration considérablement détaillée dans la présente Norme internationale. Les considérations pratiques rattachées à la mise en place d'une chaîne d'étalonnage satisfaisante donnent lieu à des problèmes délicats, notamment en ce qui concerne l'analyse du gaz naturel. La présente Norme internationale donne toutefois des conseils appropriés et utiles.

La traçabilité de mesure est actuellement universellement définie par l'existence d'une chaîne d'étalonnage ininterrompue, limitée par les étalons nationaux ou internationaux représentant les unités appropriées du SI. Le concept de traçabilité provient du domaine de la métrologie physique, où il a apparemment été mis en œuvre avec succès. Il est toutefois extrêmement difficile de transposer le schéma métrologique à l'analyse chimique et autres domaines relevant des essais, car il n'existe encore aucune méthode normalisée. C'est pourquoi il n'est pas possible de normaliser la mise en œuvre de la traçabilité de mesure dans l'analyse du gaz naturel ou dans d'autres domaines relevant de l'analyse chimique.

Pour les raisons indiquées plus haut, la présente Norme internationale n'indique aucun protocole spécifique à la traçabilité. Son propos porte plutôt sur les points suivants:

- clarifier les concepts fondamentaux utilisés dans la traçabilité chimique;
- identifier les problèmes de base dans l'application de la métrologie à la chimie;
- indiquer les solutions possibles à partir d'un matériau de référence;
- aider à la conception de mises en œuvre pratiques en utilisant des mélanges gazeux de référence;
- servir de référence dans l'application de la traçabilité à d'autres Normes internationales portant sur l'analyse du gaz naturel.

Gaz naturel — Lignes directrices pour la traçabilité en analyse

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale fournit des lignes directrices générales sur la mise en œuvre et l'application des concepts de traçabilité à l'analyse du gaz naturel. Son propos est d'établir les bases pour le développement de protocoles spécifiques sur la traçabilité dans d'autres Normes internationales portant sur l'analyse du gaz naturel.

NOTE — Outre le domaine de l'analyse du gaz naturel, il convient que la présente Norme internationale puisse également servir de document de référence dans d'autres domaines de l'analyse du gaz en général, ainsi que dans des domaines qui y sont liés, telles que la mesure de la qualité de l'air, la surveillance des émissions de polluants par les véhicules et la préparation des mélanges gazeux de référence.

(standards.iteh.ai)

2 Références normatives

ISO 14111:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3862d744-070c-4bfl-a4f8-237bd14e4a38/iso-14111-1997>

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 3534-1:1993, *Statistique — Vocabulaire et symboles — Partie 1: Probabilité et termes statistiques généraux*.

ISO 5168:—¹⁾, *Mesure de débit des fluides — Calcul de l'incertitude*.

ISO 5725-1:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 1: Principes généraux et définitions*.

ISO 5725-2:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 2: Méthodes de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée*.

ISO 5725-3:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 3: Mesures intermédiaires de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée*.

ISO 5725-4:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 4: Méthodes de base pour la détermination de la justesse d'une méthode de mesure normalisée*.

ISO 5725-6:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 6: Utilisation dans la pratique des valeurs d'exactitude*.

1) À publier. (Révision de l'ISO 5168:1978)

ISO 6142:1981, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes pondérales* (y compris l'Additif 1).

ISO 6143:1981, *Analyse des gaz — Détermination de la composition de mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes par comparaison.*

ISO 6711:1981, *Analyse des gaz — Vérification des mélanges de gaz pour étalonnage par une méthode de comparaison.*

ISO 6974-1:— 2), *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — Partie 1: Lignes directrices pour l'analyse spéciale.*

ISO 6974-2:— 2), *Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse — Partie 2: Caractéristiques de système de mesure et statistiques pour le traitement des données.*

ISO 6976:1995, *Gaz naturel — Calcul du pouvoir calorifique, de la masse volumique, de la densité relative et de l'indice de Wobbe à partir de la composition.*

ISO 9001:1994, *Systèmes qualité — Modèle pour l'assurance de la qualité en conception, développement, production, installation et prestations associées.*

ISO 10012-1:1992, *Exigences d'assurance de la qualité des équipements de mesure — Partie 1: Confirmation métrologique de l'équipement de mesure.*

ISO 10723:1995, *Gaz naturel — Évaluation des performances des systèmes d'analyse en ligne.*

ISO Guide 30:1992, *Termes et définitions utilisés en rapport avec les matériaux de référence.*

ISO Guide 33:1989, *Utilisation de matériaux de référence certifiés.*

ISO Guide 35:1989, *Certification des matériaux de référence — Principes généraux et statistiques.*

BIPM/CEI/ISO/OIML/FICC/UICPA. Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie (VIM), deuxième édition, 1993.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3862d744-070c-4bfl-a4f8-23cbd14e38/iso-14111-1997>

3 Définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les définitions suivantes s'appliquent.

3.1 traçabilité: Propriété du résultat d'une mesure ou d'un étalon tel qu'il puisse être relié à des références déterminées, généralement des étalons nationaux ou internationaux, par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons ayant toutes des incertitudes déterminées. [VIM]

NOTES

- 1 Ce concept est souvent exprimé par l'adjectif «traçable».
- 2 La chaîne ininterrompue de comparaisons est appelée «chaîne d'étalonnage».

3.2 étalon: Mesure matérialisée, appareil de mesure, matériau de référence ou système de mesure destiné à définir, réaliser, conserver ou reproduire une unité ou une ou plusieurs valeurs d'une grandeur pour servir de référence. [VIM]

EXEMPLES

- a) étalon de masse de 1 kg;
- b) résistance étalon de 100 Ω ;
- c) ampèremètre étalon;

2) À publier. (Révision, en parties, de l'ISO 6974:1984)

- d) étalon de référence à césium;
- e) électrode de référence à hydrogène;
- f) solution de référence de cortisol dans le sérum humain, de concentration certifiée.

3.3 matériau de référence: Matériau ou substance dont une (ou plusieurs) valeur(s) de la (des) propriété(s) est (sont) suffisamment homogène(s) et bien définie(s) pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesure ou l'attribution de valeurs aux matériaux.

NOTE — Un matériau de référence peut se présenter sous la forme d'un gaz pur ou d'un mélange de gaz, d'un liquide ou d'un solide. Des exemples sont l'eau pour l'étalonnage des viscosimètres, le saphir qui permet d'étalonner la capacité thermique en calorimétrie et les solutions utilisées pour l'étalonnage dans l'analyse chimique. [Guide ISO 30]

3.4 Termes liés à l'exactitude et à l'incertitude

NOTE — Dans la mesure où la traçabilité permet avant tout d'évaluer et de contrôler l'exactitude de la mesure, c'est-à-dire son incertitude, les termes suivants relatifs à l'exactitude et à l'incertitude sont également les mots-clés de la présente Norme internationale. Les définitions, tirées de l'ISO 3534-1, ont été adaptées pour un usage dans le domaine de la mesure et non des essais, par substitution des termes correspondants («résultat de mesure» au lieu de «résultat d'essai», et «valeur vraie» au lieu de «valeur de référence acceptée»). Dans certains cas, les notes relatives aux définitions ont également été modifiées.

3.4.1 exactitude: Étroitesse de l'accord entre un résultat de mesure et la valeur vraie du mesurande.

NOTE — Le terme «exactitude», lorsqu'il est appliqué à un ensemble de résultats de mesure, décrit une combinaison faite de composantes aléatoires, ainsi qu'une erreur commune systématique ou l'erreur de justesse d'une composante. [Adaptée de l'ISO 3534-1]

3.4.2 justesse: Étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une série importante de résultats de mesure, et la valeur vraie du mesurande.

NOTES

- 1 La mesure de la justesse est généralement exprimée en termes d'erreur de justesse.
- 2 Il y a peu de temps, le terme «exactitude» était utilisé au sens de «justesse». Cet usage ne satisfait plus à la normalisation internationale. [Adaptée de l'ISO 3534-1]

3.4.3 fidélité: Étroitesse de l'accord entre des résultats de mesure indépendants obtenus dans des conditions spécifiées.

NOTES

- 1 La fidélité dépend uniquement de la distribution des erreurs aléatoires et ne se rapporte pas à la valeur vraie.
- 2 Le terme «fidélité» est un terme qualitatif relatif à la dispersion entre des résultats de mesure du même mesurande, réalisés dans des conditions de mesure spécifiées. Les mesures de fidélité quantitatives telles que les variations ou les écarts-types dépendent en grande partie de la variation due aux conditions de mesure spécifiées. La répétabilité et la reproductibilité sont deux concepts de précision particuliers se rapportant aux points limites sur l'échelle de la variabilité des conditions de mesure. [Adaptée de l'ISO 3534-1]

3.4.4 incertitude: Estimation liée à un résultat de mesure et qui caractérise la gamme des valeurs au sein desquelles la valeur vraie est supposée être.

NOTES

- 1 L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines peuvent être évaluées sur la base de la distribution statistique des résultats obtenus dans des séries de mesure, et peuvent être caractérisées par des écarts-types expérimentaux. Les estimations des autres composantes ne peuvent se faire que sur la base d'une expérience ou d'autres informations.
- 2 Il convient de distinguer l'incertitude de l'estimation rattachée à un résultat de mesure, et qui caractérise la gamme de valeurs au sein desquelles la valeur attendue est supposée être. Cette valeur attendue est une mesure de fidélité et non une exactitude, et il convient de l'utiliser uniquement lorsque la valeur vraie n'est pas définie. Lorsque la valeur attendue est utilisée à la place de la valeur vraie, l'expression «composante aléatoire de l'incertitude» est à employer. [Adaptée de l'ISO 3534-1]

Pour de plus amples détails, voir annexe C, référence [17].

3.4.5 Autre commentaire sur les termes principaux

La terminologie portant sur l'exactitude/l'incertitude de mesure ayant récemment subi des modifications substantielles, un bref commentaire sur la signification des termes principaux doit être fait.

«Exactitude», «justesse» et «fidélité» sont des termes qualitatifs utilisés pour exprimer la petitesse des valeurs de mesure attendues. Exactitude, en tant que terme le plus générique, se réfère ici à l'erreur de mesure totale, justesse à la (ou aux) composante(s) systématique(s) de l'erreur de mesure et fidélité à la (ou aux) composante(s) aléatoire(s) de l'erreur de mesure.

«Incertainité», «incertitude systématique» et «incertitude aléatoire (dispersion)» sont des termes qualitatifs utilisés pour exprimer la gamme des erreurs de mesure attendues et sont respectivement la contrepartie d'exactitude, de justesse et de fidélité. Exactitude et incertitude sont des termes réciproques, dans le sens où une exactitude élevée est l'équivalent d'une incertitude réduite. La même règle s'applique aux autres termes qui forment des couples de sens réciproque, soit justesse/incertitude systématique et fidélité/incertitude aléatoire (dispersion).

En ce qui concerne l'expression de l'exactitude ou de l'incertitude, les mesures courantes, dérivées des résultats de mesures répétées, sont les suivantes:

«erreur de justesse» pour une incertitude systématique

et

«écart-type» pour une incertitude aléatoire (dispersion).

NOTES

1 Le présent article indique les termes et définitions essentiels à la compréhension, avant de poursuivre plus avant le texte. Les autres termes et définitions utilisés dans le texte et pour lesquels il est inutile, pour l'instant, d'avoir une compréhension exacte, figurent dans l'annexe A.

2 La présente Norme internationale emploie surtout des termes ayant été définis au préalable par les comités ISO, OIML (Organisation internationale de métrologie légale), BIPM (Bureau international des poids et mesures) et CEI (Commission électrotechnique internationale), ainsi que des termes et définitions qui sont proposés et constituent une révision par d'autres Normes internationales ou Guides internationaux.

3 Lors de l'élaboration de la présente Norme internationale, il a été reconnu que l'application de certains termes issus de la métrologie physique au domaine de la métrologie chimique, pose de sérieux problèmes. En outre, il n'existe encore, pour la métrologie chimique aucun vocabulaire international sur les termes de base et les termes généraux. C'est pourquoi, dans un souci de clarification, des notes et des remarques supplémentaires sont données pour les définitions figurant dans le corps du document et dans l'annexe A.

4 Principes fondamentaux de la traçabilité métrologique

4.1 Traçabilité et exactitude

Ces dernières années, le terme «traçabilité» est devenu très à la mode. Ce phénomène a toutefois eu tendance à lui faire perdre (et de nombreux autres termes techniques ont subi le même sort) son vrai sens scientifique. C'est ainsi qu'il a été transformé en terme générique (mal) employé à tout propos dans de très nombreuses interprétations, et a fini par devenir un synonyme approximatif de fiabilité. Dans la présente Norme internationale, toutefois, il est uniquement utilisé dans son sens scientifique d'origine et désigne la traçabilité métrologique.

Ce sens de traçabilité est surtout un moyen de garantir que l'exactitude des résultats obtenus à partir d'un système ou d'une technique de mesure peut être reliée (transférée), par un moyen connu, aux résultats provenant d'un autre système ou d'une autre technique de mesure. Ainsi, il convient que le résultat d'une méthode de mesure (in situ) courante soit manifestement traçable au résultat d'une méthode définitive. La traçabilité est généralement légèrement modifiée par un objet ou un matériau (certifiés) de référence ayant des qualités métrologiques reconnues.

4.2 Structure des chaînes d'étalonnage

Il va de soi que le sens littéral de traçabilité est l'aptitude à tracer. En métrologie (science de la mesure), cela implique l'existence d'une trajectoire ininterrompue, identifiable et manifeste entre le procédé de mesure en question et une certaine grandeur ou un ensemble de grandeurs jugées «fondamentales» ou «indiscutables». Cette trajectoire est appelée une chaîne d'étalonnage. Les chaînes les plus complètes comportent des liens clairs que l'on peut faire remonter jusqu'aux unités SI.

Le propos de toutes les opérations de traçabilité est d'établir ou de garantir l'exactitude de mesure. La mesure consiste presque invariablement à comparer une inconnue, dont on désire connaître la valeur, avec un étalon, dont la valeur est connue. Dans les mesures physiques, l'inconnue est souvent un objet étalonné (au moyen d'une méthode définie) par rapport à un étalon de valeur supérieure, au sein d'une structure hiérarchique. En remontant les différents niveaux d'une telle hiérarchie, la traçabilité aux étalons primaires peut être obtenue.

Les principaux éléments conceptuels, normalement présents dans une hiérarchie de traçabilité type, sont indiqués à la figure 1. Afin d'aborder les vraies questions métrologiques, il est indispensable d'avoir, à chaque niveau, l'existence d'objets ou de matériaux de référence pouvant être utilisés dans la réalisation de l'étalon représenté par chaque niveau.

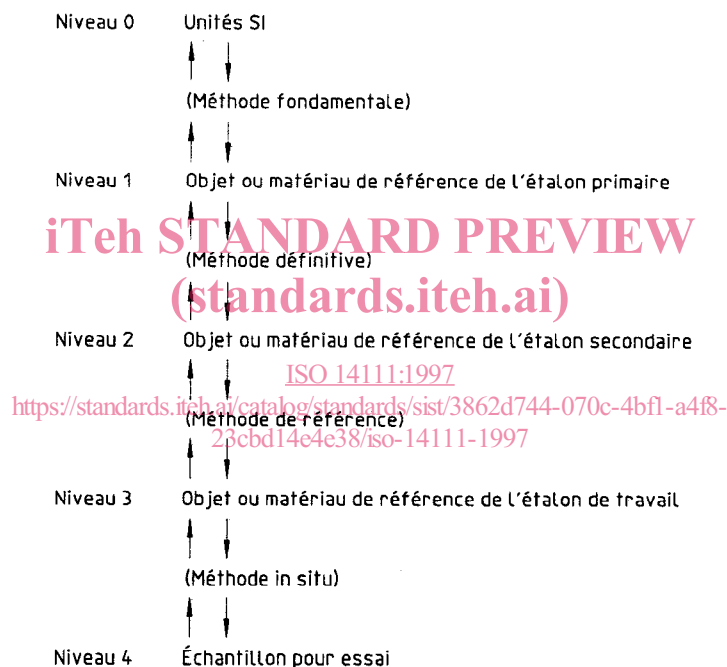


Figure 1 — Hiérarchie conceptuelle de traçabilité

Le transfert d'information entre les différents niveaux de la hiérarchie est effectué par des interconnexions méthodologiques qui créent la chaîne d'étalonnage. Chaque lien est formé par l'ensemble ou, plus fréquemment, par certains sous-systèmes ou une partie de la méthode définie. Ces liens intègrent selon toute probabilité des objets ou matériaux étalons auxiliaires (par exemple des thermomètres ou des pièces en masse) qui permettent d'obtenir des valeurs ou des échelles de propriétés physiques subsidiaires ou subordonnées.

Dans une analogie pertinente intégrant une chaîne mécanique, il est clair qu'une chaîne d'étalonnage n'est pas plus solide que ne l'est son lien le plus faible. Les meilleures chaînes comportent peu de liens, qui sont tous très solides. Lorsque la démarche est entièrement définie et documentée, une déclaration d'incertitude peut être faite en tout point de la chaîne et à tous les niveaux de la hiérarchie. Si la démarche est interrompue, c'est-à-dire s'il manque l'information de liaison, les incertitudes de mesure ne peuvent être déclarées à chaque point et une traçabilité complète ne peut être obtenue. Il s'ensuit que la valeur mesurée n'est pas traçable aux unités SI, ni non plus, peut-être, aux étalons primaire et secondaire, mais qu'elle l'est uniquement au point de rupture. Une traçabilité déclarée sans faire référence au point limite de la chaîne n'est pas valide.

4.3 Traçabilité en analyse chimique

On peut conclure de ce qui précède que la traçabilité est un procédé de récupération des informations. En analyse chimique, les informations nécessaires à la validation des résultats comprennent des détails sur les méthodes analytiques et les matériaux de référence utilisés, ainsi que toutes les incertitudes associées.

Ainsi que le Guide ISO 35 l'explique en détail, la traçabilité est beaucoup plus difficile à réaliser en analyse chimique quantitative (métrologie chimique) qu'en métrologie physique. Cela est dû, notamment, à la complexité du procédé analytique général. Néanmoins, le concept de traçabilité est similaire, du moins dans son principe.

Les analyses doivent être effectuées en comparant les attributs appropriés de l'échantillon avec les attributs connus des matériaux de référence. Cette opération peut se faire soit directement, soit indirectement, au moyen d'échelles ou d'instruments ayant été étalonnés et utilisant une ou plusieurs valeurs de référence acceptées.

Les autres complexités proviennent de la difficulté éventuelle à établir, pour de nombreuses raisons, la correspondance exacte entre l'échantillon et le matériau de référence.

En effet, plusieurs matériaux de référence permettant de réaliser divers niveaux de composition pour chaque composante cible peuvent être prescrits pour un échantillon à composantes multiples. La matrice contenant l'échantillon analysé peut également avoir un effet considérablement perturbateur sur l'analyse. De la même façon, toute autre composante chimique présente dans l'échantillon peut perturber la détermination du mélange cible. Enfin, le mode opératoire d'échantillonnage est en lui-même une source d'erreur non négligeable, compte tenu, par exemple, du manque d'homogénéité du matériau d'origine sur lequel l'échantillon est prélevé, ainsi que de la contamination et de la dégradation de l'échantillon.

Les prescriptions et les modes opératoires exacts (protocoles) nécessaires pour permettre la traçabilité doivent, par conséquent, se faire en fonction du problème spécifique traité. En métrologie chimique, le transfert correct d'exactitude ne peut être obtenu que par des protocoles très détaillés. Il convient que tout protocole de ce type soit considéré comme un élément fondamental de la méthode analytique particulière et puisse ainsi devenir partie intégrante d'une méthode d'étalonnage internationale.

5 Élaboration du concept de traçabilité ISO 14111:1997

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3862d744-070c-4bfl-a4f8-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3862d744-070c-4bfl-a4f8-23cbd14e4e38/iso-14111-1997)

5.1 Distinction par rapport aux concepts associés

En dépit de ce qui a été dit plus haut et qui peut apparaître comme une identification claire de ce qui est entendu par traçabilité, différentes interprétations demeurent toutefois sur ce que ce concept implique réellement. Ces différences semblent provenir d'un usage de ce terme non par une seule discipline, mais par des sources aussi diverses que les règlements légaux sur les pratiques opérationnelles, la surveillance des normes de performance des instruments ou machines, la garantie de qualité dans les procédés de fabrication et la science métrologique pure.

Les principales interprétations courantes du concept de traçabilité, définies par les auteurs de la présente Norme internationale, sont donc les suivantes:

- la traçabilité est l'aptitude à fournir des informations complètes sur toutes les étapes permettant de parvenir à un résultat de mesure, au moyen d'enregistrements documentés;
- la traçabilité est l'aptitude à prouver que les résultats de mesure sont équivalents aux résultats obtenus par un laboratoire reconnu;
- la traçabilité est l'aptitude à démontrer qu'un système de mesure produit régulièrement des résultats précis sur des mesurands choisis;
- la traçabilité est l'aptitude à prouver la validité de résultats de mesure individuels en les ramenant entièrement, par exemple, à des valeurs de propriétés obtenues à partir d'étalons ou de matériaux de référence, ou à des valeurs acceptées de constantes physiques.

La traçabilité définie par ces concepts est respectivement appelée «administrative», «autoritaire», «démonstrative» et «définitive». La précision de ces termes va croissant, dans l'ordre donné.

Le concept de traçabilité administrative (a) a peu d'intérêt pour le domaine scientifique, car, même si cela mériterait d'être développé, il ne suffit pas à obtenir la traçabilité voulue, c'est-à-dire la garantie d'une exactitude de mesure exacte. C'est pour cette dernière raison, également, que la traçabilité autoritaire (b) est aussi peu satisfaisante, car elle ne porte que sur des résultats en apparence corrects, au lieu de s'intéresser à la correction du mode opératoire (c'est-à-dire la présence de liens métrologiques clairs).

La définition de la traçabilité, donnée en 3.1 et adoptée à partir du Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie (VIM), permet l'interprétation de la métrologie selon les concepts (c) et (d). La différence principale entre les deux est que la traçabilité définitive (d) englobe des garanties de validité pour des résultats de mesure individuels, de sorte qu'elle est beaucoup plus exigeante que la traçabilité démonstrative (c) dont le but est de vérifier la performance totale du système de mesure.

5.2 Prescriptions pour des chaînes d'étalonnage solides

Les prescriptions premières en matière de traçabilité métrologique sont clairement définies en 3.1. Elles sont de même interprétées et illustrées en fonction du concept de traçabilité définitive (d) défini en 5.1. Les caractéristiques principales peuvent être énumérées plus en détail, comme suit:

- a) Il doit y avoir une chaîne ininterrompue entre l'objet ou l'échantillon pour essai et l'objet de référence étalon ou le matériau de référence auxquels doit se rattacher la traçabilité. Il convient que le matériau de référence soit en général un étalon national ou international, qui peut être une reproduction de l'unité SI appropriée.
- b) La chaîne d'étalonnage doit, en principe, comprendre des objets ou des matériaux d'étalons intermédiaires situés à l'intérieur d'une hiérarchie. Ces étalons intermédiaires doivent être d'origine métrologique établie.
- c) Les différents niveaux de la hiérarchie doivent être reliés par des méthodes d'essai spécifiées et validées qui, par comparaison entre les objets ou les matériaux, permettent le transfert d'informations sur l'exactitude, d'un niveau supérieur à un niveau inférieur. Les protocoles permettant de faire les comparaisons doivent être suffisamment bien définis afin que le résultat soit correctement reproductible.
- d) Pour chaque méthode d'essai, tous les objets ou matériaux d'étalons auxiliaires utilisés doivent être traçables aux étalons définitifs correspondants, en passant par une chaîne d'étalonnage auxiliaire.
- e) Il doit être possible de faire une estimation d'incertitude pour chaque mesure dans la chaîne d'étalonnage et de transférer ou de combiner toutes ces mesures de sorte que le résultat voulu soit une garantie d'exactitude prouvée.

5.3 Application à l'analyse chimique

En analyse chimique (quantitative), la traçabilité directe de résultats individuels aux unités fondamentales (réalisations d'unités fondamentales) est, en principe, interdite, en particulier dans le cas d'analyses in situ, pour les raisons expliquées en 6.4. Afin de faire face à cet état de fait, la traçabilité de la performance (voir 7.2.3), notamment de l'étalonnage mais aussi, par exemple, de la séparation ou de la spécificité, peut être établie au moyen soit de méthodes analytiques de référence dont les performances sont reconnues, soit de matériaux de référence d'une exactitude reconnue. Pour cette dernière solution, qui est la plus courante en analyse chimique, la traçabilité de la performance est surtout réduite à la traçabilité des matériaux de référence utilisés dans l'étalonnage. Ces matériaux doivent à leur tour être tracés en sens inverse le long d'une chaîne comprenant des matériaux de référence d'un plus haut niveau et des systèmes ou méthodes de mesure, jusqu'à parvenir à un étalon de référence d'une exactitude définitive. L'exactitude peut donc être évaluée à chaque niveau inférieur, jusqu'au système de mesure in situ.

Comme expliqué plus en détail en 6.3, la composition chimique peut, en principe, être retracée à une unité SI (réalisations primaires d'une unité SI) d'une grandeur physique de composition, ainsi qu'aux espèces chimiques concernées. Il peut heureusement arriver, comme dans la majeure partie de l'analyse des gaz, que la traçabilité du matériau de référence aux unités fondamentales puisse être établie (voir 7.2 et 8.3).

Toutefois, dans de nombreux autres domaines de l'analyse chimique, l'opération reliant la composition complexe du matériau aux unités fondamentales, au moyen d'une méthode fondamentale, est trop vaste pour être mise en

œuvre avec une maîtrise totale de l'exactitude. Les chaînes d'étalonnage se terminent donc nécessairement au niveau des matériaux primaires de référence, de composition complexe. Il s'ensuit que des méthodes alternatives sont nécessaires pour l'évaluation de l'exactitude de ces matériaux primaires de référence.

6 Composition chimique et système SI

6.1 Grandeurs des portions de substances

En métrologie chimique, les relations entre les grandeurs relatives aux substances d'échantillon sont élaborées. Dans la mesure où la matière est définie comme «toute chose ayant une masse et remplissant un espace», les deux grandeurs physiques le plus souvent reconnues et désignant le volume de l'échantillon d'une matière sont la masse m (unité: kg) et le volume V (unité: m³).

Le nombre d'entités N (pas d'unité, pas de dimension) dans un échantillon de substance représente une autre grandeur de ce type. Ces entités peuvent être des atomes, des molécules, des ions, etc., ou une combinaison de ces éléments.

Une quatrième grandeur est la quantité de matière n (unité: mole). La mole repose directement sur un nombre d'entités, celui des atomes contenus dans 12 g de carbone 12. Lorsque la mole est appliquée comme grandeur, les entités élémentaires doivent être spécifiées. À l'heure actuelle, il n'est pas possible d'établir pour la mole un étalon précis. C'est pourquoi les étalons de grandeur molaire sont établis au moyen de l'étalon de masse et de valeurs de référence acceptées de masses atomiques/molaires constituant des constantes de proportionnalité.

6.2 Grandeurs et unités de composition chimique

La fonction de base de l'analyse chimique consiste à déterminer la composition de substances. Dans un cas extrême, l'analyse complète d'une substance entièrement inconnue se traduit par l'identification qualitative de tous ses constituants et par la détermination quantitative de leurs proportions. En général, cette fonction est de déterminer avec exactitude la teneur en un ou plusieurs constituants spécifiés d'une substance, dont la composition est approximativement connue. Le sens du terme «constituant» dépend énormément du contexte. S'il s'agit d'une substance pure, c'est-à-dire d'un composé chimique, la composition porte, en général, sur ses éléments constitutifs chimiques. La composition du mélange porte, en revanche, sur les substances constitutives pures.

Dans le domaine de la métrologie physique, il est souvent avancé que les analyses chimiques sont avant tout des mesures d'une seule grandeur physique, la quantité de matière n , et qu'en principe, il convient donc que ces analyses soient traçables à la mole représentant l'unité SI de la quantité de matière. Cette affirmation repose sur une méprise fondamentale. Dans l'analyse des mélanges, le mesurande n'est jamais représentatif de quantité de matière en tant que telle, mais est toujours lié aux espèces chimiques spécifiées, dont la teneur doit être déterminée dans un mélange donné. Cette méprise est due au fait que les espèces chimiques sont considérées à tort comme des objets de mesure. Dans l'analyse des mélanges, toutefois, les objets de mesure sont les mélanges à analyser, tandis que les espèces chimiques individuelles définissent les divers mesurandes, c'est-à-dire les grandeurs à mesurer. La détermination de la teneur en différentes espèces contenues dans un mélange, par exemple, la détermination de la teneur en eau et celle de la teneur en dioxyde de soufre dans l'air, sont deux opérations de mesure totalement différentes, tout comme la détermination de la masse et du volume d'un corps matériel.

Il est erroné d'affirmer que l'analyse chimique traite essentiellement de la mesure d'une seule grandeur de composition. Le domaine d'application de l'analyse chimique porte plutôt sur la mesure de grandeurs de composition aussi différentes les unes des autres qu'il y a différentes espèces chimiques pouvant faire l'objet d'une analyse.

Il existe différentes grandeurs utilisées pour exprimer la composition d'un mélange. Ces grandeurs sont des quotients de deux grandeurs pouvant être dissemblables et qui expriment la quantité d'un élément de mélange spécifié, ainsi que la quantité du mélange. Les grandeurs courantes de la composition sont la concentration en masse, la concentration en volume et la concentration en quantité de matière (concentration molaire), et la fraction massique, la fraction volumique et la fraction en quantité de matière (fraction molaire). La fraction massique et la