



---

## GUIDE 32

---

### Étalonnage en chimie analytique et utilisation de matériaux de référence certifiés

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO Guide 32:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd3be46-f0c5-4e53-a20b-9488af0447a1/iso-guide-32-1997)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd3be46-f0c5-4e53-a20b-9488af0447a1/iso-guide-32-1997>

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) et la CEI (Commission électrotechnique internationale) forment ensemble le système consacré à la normalisation internationale. Les organismes nationaux membres de l'ISO ou de la CEI participent au développement de Normes internationales par l'intermédiaire des comités techniques créés par l'organisation concernée afin de s'occuper des différents domaines particuliers de l'activité technique. Les comités techniques de l'ISO et de la CEI collaborent dans des domaines d'intérêt commun. D'autres organisations internationales, gouvernementales ou non gouvernementales, en liaison avec l'ISO et la CEI participent également aux travaux.

Les projets de Guides adoptés par le comité ou groupe responsable sont soumis aux organismes nationaux pour approbation, avant leur acceptation comme Guides. Les Guides sont approuvés conformément aux procédures qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des organismes nationaux votants.

Le Guide ISO 32 a été élaboré par le comité de l'ISO pour les matériaux de référence (REMCO).

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO Guide 32:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd3be46-f0c5-4e53-a20b-9488af0447a1/iso-guide-32-1997)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd3be46-f0c5-4e53-a20b-9488af0447a1/iso-guide-32-1997>

© 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](mailto:central@iso.ch)  
X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isocs; s=central

Imprimé en Suisse

## Introduction

Dans le cadre d'une Conférence Internationale sur l'Accréditation des Laboratoires (ILAC), tenue à Turin (Italie) en 1990, un séminaire technique d'une journée fut consacré aux divers aspects de la *traçabilité métrologique* dans les différents domaines des essais.

Par la suite, il fut demandé qu'un Guide ILAC ayant pour sujet l'*Étalonnage en chimie analytique et l'utilisation de matériaux de référence certifiés* soit élaboré afin de clarifier l'application des principes de la traçabilité métrologique en chimie.

Un projet fut établi, lequel, après amendements par un groupe de travail de l'ILAC, fut approuvé à la Conférence ILAC de 1992 à Ottawa (Canada). De plus, compte tenu d'un besoin mondial pour une information de cette nature, il fut recommandé de transmettre ce projet à l'ISO/REMCO pour servir de base au développement d'un Guide ISO. Cette proposition fut acceptée par l'ISO/REMCO.

La mise en forme définitive du Guide fut assurée par le groupe de travail 2, *Étalonnage*, de l'ISO/REMCO.

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

[ISO Guide 32:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd3be46-f0c5-4e53-a20b-9488af0447a1/iso-guide-32-1997)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd3be46-f0c5-4e53-a20b-9488af0447a1/iso-guide-32-1997>

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO Guide 32:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd3be46-f0c5-4e53-a20b-9488af0447a1/iso-guide-32-1997>

# Étalonnage en chimie analytique et utilisation de matériaux de référence certifiés

L'assurance de la qualité dans un laboratoire d'essais, dans la perspective notamment de son accréditation (voir Guide ISO 25), impose de considérer avec attention la question de l'exactitude de ses résultats de mesures et d'analyses et de s'assurer que les principes nécessaires pour établir une exactitude démontrée sont respectés.

L'étalonnage des paramètres associés aux analyses chimiques et les essais de matériaux justifie une attention particulière car des erreurs importantes peuvent être faites par ignorance ou négligence des principes fondamentaux de la métrologie qui s'appliquent aussi à ces domaines. Le présent Guide se propose de donner quelques recommandations générales à ceux, laboratoires ou auditeurs, qui s'attacheront à traiter ce problème.

## iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

### 2 Références

Guide ISO/CEI 25:1990, *Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais.*

[ISO Guide 32:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd3be46-f0c5-4e53-a20b-)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd3be46-f0c5-4e53-a20b->

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

Guide ISO 31: 1981, *Contenu des certificats des matériaux de référence.*

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

Guide ISO 34:1996, *Lignes directrices pour le système qualité en production de matériaux de référence.*

Guide ISO 35:—<sup>1)</sup>, *Certification des matériaux de référence — Principes généraux et statistiques.*

VIM:1993, *Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie.* BIPM, CEI, FICC, ISO, OIML, UICPA, UIPPA.

*Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure.* 1<sup>re</sup> édition 1995.

### 3 Considérations de base

Toute mesure et, en particulier, toute l'analyse chimique quantitative, doit mettre en œuvre des éléments de référence pour assurer une traçabilité démontrée aux grandeurs de base pertinentes. C'est une condition essentielle pour l'exactitude des résultats.

1) À publier. (Révision du Guide ISO 35: 1989.)

La qualité métrologique de l'étalonnage effectué dépend de

- l'incertitude de la référence utilisée (boîte de masses marquées, solutions tirées, mélanges de gaz, MRC de composition<sup>2</sup>), etc.);
- l'adéquation (ou aptitude à l'emploi) de cette référence dans les conditions pratiques d'usage prenant aussi en compte la méthode d'analyse utilisée et les échantillons testés.

L'incertitude d'étalonnage est la résultante de ces deux composantes, et son optimisation doit être effectuée sans négliger l'une ou l'autre.

L'utilisateur aura intérêt à comparer l'incertitude d'étalonnage à l'incertitude d'analyse revendiquée (cette dernière devant normalement être agréée entre le demandeur d'analyse et l'exécutant). Cette comparaison sera une base utile d'orientation sur les choix entre différentes procédures d'étalonnage possibles et, à plus long terme, sur les améliorations des méthodes et procédures.

Pour les essais fondés sur des mesurages de grandeurs physiques, on applique généralement le principe de la traçabilité des étalons et/ou des instruments de mesure du laboratoire accrédité à un étalon national primaire à travers un système national d'étalonnage. Ce document présente les principes convenables pour assurer la traçabilité des analyses chimiques; l'utilisation de MRC pour cet objectif a augmenté en importance pendant ces dernières décades et on peut s'attendre à ce que le développement s'accroisse encore plus en fonction de leur disponibilité.

## 4 Sélection des procédures d'étalonnage en analyse chimique

### 4.1 Méthodes d'analyse types (standards.iteh.ai)

La première étape consiste à classer la méthode d'analyse utilisée selon les catégories suivantes :

[ISO Guide 32:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd3be46-f0c5-4e53-a20b-9488af0447a1/iso-guide-32-1997)

- Type I <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3bd3be46-f0c5-4e53-a20b-9488af0447a1/iso-guide-32-1997>
- Type II
- Type III

à chacun de ces types étant associé

- un principe de base
- quelques conditions fondamentales qui doivent être obligatoirement remplies

#### 2) Remarques:

- a) Les définitions de MR et MRC peuvent être consultées dans le Guide ISO 30. Les MR peuvent être aussi utilisés pour la validation des méthodes (voir Guide ISO 33). Ils peuvent également être utilisés pour contrôler la dérive dans le temps et, éventuellement, procéder au recalage d'une dérive instrumentale. Ils servent aussi de base d'échelle conventionnelle (par exemple: indice d'octane). Ces aspects de l'usage des MRC ne sont pas traités dans ce Guide, sauf quelques remarques; le lecteur pourra se reporter au Guide ISO 33. On peut aussi se reporter à la documentation plus générale, telle que le VIM (*Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie*).
- b) Le chimiste analyste est souvent utilisateur de produits et réactifs analytiques. Ceux-ci ne doivent pas être confondus avec des MRC. En effet, un MRC correspond à un lot identifié de produit sur lequel les caractéristiques certifiées ont été déterminées avec une exactitude optimisée et définie. Un réactif analytique n'est caractérisé que par une valeur nominale, déterminée avec une grande incertitude; il appartient à l'utilisateur de prendre toute précaution utile pour s'assurer, lorsqu'il utilise un tel produit, qu'il répond à son besoin.

Lorsque l'utilisateur classe une méthode, il convient qu'il le fasse au moyen d'un examen détaillé et attentif de tous les paramètres de la procédure analytique. Il y a lieu que, en aucune façon, l'utilisateur se contente de simplifications qui ne seraient applicables qu'au principe de détection, mis en œuvre dans des conditions idéalisées. Cela a généralement pour effet de sous-estimer les conditions nécessaires à un étalonnage fiable et de générer des erreurs systématiques.

L'étalonnage n'a pas vocation de rendre juste une méthode fautive (par exemple : présence d'interférences majeures). La variabilité des facteurs d'influence ne devrait entraîner qu'une variation négligeable du signal d'analyse.

Cette classification est destinée à identifier le(s) mode(s) d'étalonnage pertinent(s). Elle ne doit pas être utilisée comme une échelle de valeur des méthodes.

#### 4.1.1 Type I

Ce type de méthode permet d'obtenir le résultat attendu en effectuant un calcul défini sur la base des lois régissant les phénomènes physiques et chimiques mis en œuvre, à partir des mesures faites lors de l'analyse, tels que

- masse de la prise d'essai, volume de réactif de titrage ;
- masse du précipité, volume de produit de titrage généré.

#### 4.1.2 Type II

Ce type de méthode consiste à comparer l'échantillon à analyser une gamme d'échantillons d'étalonnage à teneurs connues, au moyen d'un système de détection dont la réponse (idéalement linéaire) est reconnue dans le domaine de travail (sans être forcément calculable par la théorie). La valeur de l'échantillon est établie par interpolation du signal échantillon par rapport à la courbe de réponse des échantillons d'étalonnage.

Cela implique que toute autre différence de composition, de forme, etc., entre la gamme d'étalonnage et les différents échantillons analysés sera sans effet sur le signal, ou d'un effet négligeable par rapport à l'incertitude. Pour que cette condition soit remplie, la procédure d'analyse pourra inclure

- les moyens propres à réduire la sensibilité aux différences (par exemple : tampon spectral, traitement des échantillons avant analyse) ;
- une procédure pour symétriser gamme d'étalonnage et échantillons :
  - ramener l'échantillon complexe à un échantillon plus simple en procédant à une minéralisation, à l'élimination de grands interférents, ou à l'extraction sélective de l'analyse,
  - réaliser une gamme d'étalonnage plus complexe, par simulation de matrice multiélémentaire, ou utilisation d'un milieu spécial (par exemple : huiles) ;
- une limitation du domaine d'application.

#### 4.1.3 Type III

Pour ce type de méthode, l'échantillon à analyser est comparé à une gamme d'échantillons étalons en utilisant un système de détection qui doit être reconnu comme étant sensible non seulement à la teneur en éléments ou molécules à analyser, mais aussi aux différences de matrice (de quelque nature que ce soit). Pour être valablement mis en œuvre, ce type de méthode impliquera

- d'identifier le(s) type(s) d'échantillons couramment analysés (type de matrice, type de structure, etc.) puis de définir des procédures pour repérer l'introduction d'échantillons «anormaux» par rapport aux types identifiés ;
- de constituer une gamme de MRC adaptés à chaque type d'échantillons précédemment identifiés ;
- d'apprécier si les différences «intra-type» ne sont pas de nature à induire dans l'analyse un biais supérieur à celui tolérable.

## 4.2 Autres méthodes

Toute méthode d'analyse n'assurant pas la traçabilité aux grandeurs de base du Système International d'unités (SI) par une de ces approches ne pourra pas donner de résultat d'incertitude justifiée. Même si elle présente des qualités de répétabilité et de reproductibilité intéressantes, les résultats obtenus sont susceptibles d'être faussés par une erreur (un effet) systématique.

Si une telle méthode est utilisée par un seul laboratoire pour étudier une dérive, voire pour transférer une information dans un cercle restreint d'utilisateurs avertis du caractère conventionnel du résultat, il conviendra de veiller à ce que ces résultats ne risquent pas d'être présentés ou utilisés comme exacts à quelque moment ou lieu que ce soit.

Les auditeurs qui accréditent de telles méthodes doivent vérifier soigneusement que la méthode est utilisée de sorte que, par des procédures et moyens convenables, on puisse assurer une exactitude appropriée et, de préférence, que ces méthodes soient largement reconnues comme représentant l'état de l'art.

## 5 Procédures d'étalonnage

### 5.1 Méthode de type I

La procédure de base consistera à identifier toute grandeur dont la mesure est nécessaire pour établir par le calcul le résultat de l'analyse.

Il est recommandé d'établir un «budget prévisionnel d'incertitudes», qui évaluera l'incertitude sur chaque grandeur mesurée en tenant compte de l'incertitude d'étalonnage revendiquée. Cela permettra d'identifier les sources principales d'incertitude et de porter un soin particulier au choix des procédures d'étalonnage.

Avec ce type de méthode, les MRC sont utilisés pour la validation (voir Guide ISO 33). Il est rappelé que, dans ce cas, les MRC doivent être analysés comme présumés inconnus. Le résultat obtenu est comparé à la valeur certifiée. Si une divergence anormale est constatée, le laboratoire devra en chercher la cause et la corriger. Il n'est pas recommandé (sauf cas particulier de l'état de l'art) de déduire une correction de la différence entre valeur trouvée et valeur certifiée.

### 5.2 Méthode de type II

Pour ce type de méthode, les étalons de travail sont généralement constitués par une quantité déterminée de l'analyte «dilué» dans une quantité plus importante de «diluant». Ils sont obtenus par mesure des masses ou volumes des différents produits purs, dilués et diluants.

La traçabilité métrologique impliquera selon les cas

- un étalonnage des mesures de masse, par étalonnage ou vérification des balances et/ou un étalonnage du système de mesure des volumes ;
- un étalonnage du système de mesure des paramètres de correction effectués sur les mesures précédentes (par exemple : température, pression, humidité relative). Les incertitudes sur ces grandeurs étant généralement de deuxième ordre sur l'incertitude d'étalonnage, une procédure d'étalonnage simplifiée sera souvent suffisante ;
- une connaissance de la pureté des produits de base utilisés avec leurs incertitudes.

Pour le corps dilué, il conviendra de s'assurer que

- le composé est bien celui attendu ;
- la nature des impuretés est identifiée (par exemple : inorganiques dans un produit organique) ;

- la stœchiométrie est correcte.

Pour les corps diluants, on portera une attention particulière au niveau résiduel en impuretés, telles que

- le corps dilué lui-même ;
- toute substance présentant une réponse analytique similaire ;
- toute substance susceptible de réagir avec le corps dilué.

Pour des raisons pratiques ou économiques, les laboratoires peuvent choisir l'utilisation de solutions titrées commerciales. Il convient alors de s'assurer que l'incertitude sur leur titre est connue, conforme aux besoins, et que les règles de base indiquées ci-dessus sont respectées par le producteur, ce dont une documentation appropriée permet de s'assurer.

Pour ce type de méthode, les MRC sont principalement utilisés comme moyen de validation.

On constate parfois l'utilisation de MRC pour la préparation de solutions d'étalonnage par simple mise en solution d'une prise d'essai connue de MRC. Cette pratique peut être assimilée à celle de l'usage de solutions titrées commerciales et doit être examinée comme telle.

### 5.3 Méthode de type II

Ces méthodes étant par nature sensibles aux effets de matrice, les moyens d'étalonnage mis en œuvre doivent tenir compte de ces effets. L'utilisation de MRC appropriés constitue la méthode d'étalonnage à privilégier. Le choix des MRC à utiliser doit donc satisfaire deux types de conditions nécessaires :

- que la propriété certifiée soit connue avec une fiabilité suffisante ;
- que la matrice de l'étalon soit suffisamment similaire aux échantillons analysés et que les différences existantes ne soient pas de nature à induire un biais dans les résultats, incompatible avec l'incertitude d'étalonnage revendiquée.

Il convient que la sélection d'un MRC convenable permette d'atteindre un optimum entre ces deux types de nécessités.

Dans un premier temps, le MRC doit être défini sous forme d'un cahier des charges prévisionnel ; parmi les points à prendre en considération, on se préoccupera de savoir

- Quels sont les éléments dont la teneur doit être connue avec une exactitude suffisante pour permettre l'établissement de l'étalonnage ? Dans quelle gamme de concentration ? Avec quelle incertitude ? Pour quelle taille d'échantillon ?
- Quel devrait être le type de matrice : type de matériau et principaux constituants (ceux-ci pouvant avoir une influence « chimique » ou « physique » sur la réponse de l'analyseur) ?
- Quelles autres propriétés ou caractéristiques des échantillons et des étalons devraient être similaires pour ne pas induire un biais dans les réponses de l'analyseur ? Par exemple: forme, viscosité, granulométrie, structure métallurgique, etc.

### 5.4 Remarques générales

L'étalonnage fait partie intégrante de l'analyse et son coût fait partie intégrante du coût de l'analyse. Il doit être prévu et provisionné, en particulier lorsqu'il s'agit de l'achat de MRC ou du développement de MR internes. Une sous-estimation de ces coûts ne constitue pas une justification d'une procédure d'étalonnage insuffisante.