

---

---

**Instruments volumétriques actionnés par  
piston — Détermination de l'incertitude  
de mesure pour les mesurages  
volumétriques au moyen de la méthode  
photométrique**

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
*Piston-operated volumetric instruments — Determination of uncertainty  
for volume measurements made using the photometric method*  
**(standards.iteh.ai)**

ISO/TR 16153:2004

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/22d84670-d243-42ea-bb42-9d00fd468ae8/iso-tr-16153-2004>



**PDF – Exonération de responsabilité**

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

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

[ISO/TR 16153:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/22d84670-d243-42ea-bb42-9d00fd468ae8/iso-tr-16153-2004)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/22d84670-d243-42ea-bb42-9d00fd468ae8/iso-tr-16153-2004>

© ISO 2004

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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20  
Tel. + 41 22 749 01 11  
Fax. + 41 22 749 09 47  
E-mail [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos .....	iv
<b>1</b> <b>Domaine d'application .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Analyse de l'incertitude pour la méthode photométrique à cellule interchangeable telle que décrite dans l'ISO 8655-7:—, Annexe A.....</b>	<b>1</b>
2.1 <b>Incertitudes des mesurandes .....</b>	<b>1</b>
2.2 <b>Modèle mathématique de la méthode .....</b>	<b>2</b>
2.3 <b>Coefficients de sensibilité.....</b>	<b>3</b>
2.4 <b>Bilan des incertitudes.....</b>	<b>14</b>
<b>3</b> <b>Analyse de l'incertitude pour la méthode photométrique à cellule d'écoulement telle que décrite dans l'ISO 8655-7:—, Annexe B .....</b>	<b>16</b>
3.1 <b>Incertitudes des mesurandes .....</b>	<b>16</b>
3.2 <b>Modèle mathématique de la méthode .....</b>	<b>16</b>
3.3 <b>Coefficients de sensibilité.....</b>	<b>16</b>
3.4 <b>Incertitude type composée.....</b>	<b>25</b>
<b>4</b> <b>Traçabilité de la méthode .....</b>	<b>25</b>
<b>5</b> <b>Validation de la méthode photométrique .....</b>	<b>26</b>
5.1 <b>Principe de validation .....</b>	<b>26</b>
5.2 <b>Équipement pour la validation .....</b>	<b>26</b>
5.3 <b>Masse volumique des solutions.....</b>	<b>26</b>
5.4 <b>Résultats expérimentaux.....</b>	<b>26</b>
5.5 <b>Études de validation supplémentaires de la méthode photométrique.....</b>	<b>27</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>28</b>

## 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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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.

Exceptionnellement, lorsqu'un comité technique a réuni des données de nature différente de celles qui sont normalement publiées comme Normes internationales (ceci pouvant comprendre des informations sur l'état de la technique par exemple), il peut décider, à la majorité simple de ses membres, de publier un Rapport technique. Les Rapports techniques sont de nature purement informative et ne doivent pas nécessairement être révisés avant que les données fournies ne soient plus jugées valables ou utiles.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO/TR 16153 a été élaboré par le comité technique ISO/TC 48, *Verrerie de laboratoire et appareils connexes*.

# Instruments volumétriques actionnés par piston — Détermination de l'incertitude de mesure pour les mesurages volumétriques au moyen de la méthode photométrique

## 1 Domaine d'application

Le présent Rapport technique fournit l'évaluation détaillée de l'incertitude pour les mesurages volumétriques conformément au *Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure* (GUM). L'ISO 8655-7:— couvre les méthodes non-gravimétriques du mesurage volumétrique. L'ISO 8655-7:—, Annexe A décrit les détails d'une méthode employant des cuves amovibles (flacons) dans un photomètre UV/VIS. L'ISO 8655-7:—, Annexe B décrit les détails d'une méthode qui utilise une cellule d'écoulement fixée dans un photomètre UV/VIS. Le présent Rapport technique couvre l'incertitude de mesure des deux méthodes.

## 2 Analyse de l'incertitude pour la méthode photométrique à cellule interchangeable telle que décrite dans l'ISO 8655-7:—, Annexe A

### 2.1 Incertitudes des mesurages

Dans le but de créer un bilan des incertitudes, l'incertitude de chaque dispositif utilisé pour déterminer le volume inconnu est extraite de la littérature fournie par les fabricants. L'incertitude pour la linéarité du système a été mesurée au moyen d'un photomètre UV/VIS de référence. Les incertitudes photométriques UV/VIS sont fondées sur l'ISO 8655-7:—, Tableau A.1.

Tableau 1 — Incertitudes des dispositifs analytiques utilisés

Dispositif	Photomètre UV/VIS de laboratoire type	Photomètre UV/VIS de niveau de référence	Type d'incertitude
Fiole jaugée de Classe A, 1 000 ml	0,4 ml		B
Pipette volumétrique de Classe A, 100 ml	0,08 ml		B
Pipette volumétrique de Classe A, 10 ml	0,02 ml		B
Pipette volumétrique de Classe A, 5 ml	0,015 ml		B
Pipette volumétrique de Classe A, 2 ml	0,010 ml		B
Mesurage photométrique à $A = 0$	0,001 0	0,000 3	A
Mesurage photométrique à $A = 0,5$	0,001 5	0,000 5	A
Mesurage photométrique à $A = 1,0$	0,001 5	0,000 5	A
Mesurage photométrique à $A = 1,5$	0,002 0	0,000 7	A
Température de l'échantillon	0,2 °C		B
Reproductibilité de longueur d'onde du photomètre UV/VIS	0,5 nm	0,2 nm	B
Non-linéarité de la réponse photométrique par rapport à l'étendue dynamique 2:1	—	0,14 %	A
Non-linéarité de la réponse photométrique par rapport à l'étendue dynamique 8:1	—	0,63 %	A

## 2.2 Modèle mathématique de la méthode

Le volume inconnu est calculé à l'aide de la loi de Beer-Lambert. Si le colorant utilisé est le Ponceau S, la solution mère a un coefficient d'extinction  $\varepsilon_1$  à 520 nm et une absorbance nulle à 730 nm. La concentration de la solution mère est  $C_S$ . Le diluant présente le coefficient d'extinction  $\varepsilon_2$  à son pic de longueur d'onde à 730 nm et une concentration  $C_D$ .

Un étalon est préparé en diluant avec exactitude de larges volumes de solution mère et de diluant. Un flacon vide est placé dans le support de cellule; il est rempli d'un tampon et le photomètre UV/VIS est mis à zéro aux deux longueurs d'onde. Le tampon est retiré sans déplacer le flacon et il est rincé et rempli de solution étalon. L'absorbance de l'étalon est mesurée aux deux longueurs d'onde, respectivement à 520 nm et 730 nm:

$$A_{S1} = \varepsilon_1 C_S R l_{SV} \quad (1)$$

$$A_{S2} = \varepsilon_2 C_D (1 - R) l_{SV} \quad (2)$$

où  $R$  est le taux de dilution de la solution mère par rapport au diluant, utilisé pour créer l'étalon et  $l_{SV}$  est la longueur de parcours du flacon contenant la partie aliquote de la solution étalon.

Dans un second temps, un nouveau flacon contenant un volume mesuré  $V_D$  de diluant est placé dans le photomètre UV/VIS et un relevé est effectué aux deux longueurs d'onde. Le relevé à 520 nm,  $A_{D1}$ , permet d'établir la valeur zéro qui peut varier de celle d'un flacon contenant un tampon en raison des imperfections du flacon. Ce relevé à 520 nm est soustrait du relevé à 730 nm,  $A_{D2}$ , pour réaliser une correction des écarts de zéro:

$$\text{Absorbance du diluant} = A_{D2} - A_{D1} = \varepsilon_2 C_D l_S \quad (3)$$

La longueur de parcours de ce flacon est  $l_S$ . Le dispositif soumis à l'essai est alors utilisé pour distribuer une partie aliquote de solution mère dans le diluant. Le contenu est mélangé et l'absorbance est mesurée à 520 nm. L'absorbance corrigée du mélange inconnu mesurée à 520 nm est:

$$\text{Absorbance de l'inconnu} = A_U - A_{D1} + \varepsilon_1 C_S \left( \frac{V_U}{V_U + V_D} \right) l_S \quad (4)$$

En divisant les deux dernières équations, on obtient:

$$\frac{A_U - A_{D1}}{A_{D2} - A_{D1}} = \left( \frac{\varepsilon_1 C_S}{\varepsilon_2 C_D} \right) \left( \frac{V_U}{V_U + V_D} \right) \quad (5)$$

Les deux équations issues de l'étalon peuvent également être divisées:

$$\frac{A_{S1}}{A_{S2}} = \left( \frac{\varepsilon_1 C_S}{\varepsilon_2 C_D} \right) \left( \frac{R}{1 - R} \right) \quad (6)$$

Entre ces deux équations, les coefficients d'extinction et les concentrations peuvent être éliminés:

$$\frac{A_U - A_{D1}}{A_{D2} - A_{D1}} = \left( \frac{1 - R}{R} \right) \left( \frac{V_U}{V_U + V_D} \right) \frac{A_{S1}}{A_{S2}} \quad (7)$$

Toutes ces grandeurs ont été mesurées, à l'exception de  $V_U$ . Cette équation peut être résolue pour  $V_U$  avec le résultat suivant:

$$V_U = V_D \left[ \frac{\frac{A_U - A_{D1}}{A_{D2} - A_{D1}}}{\left( \frac{1-R}{R} \right) \frac{A_{S1}}{A_{S2}} - \left( \frac{A_U - A_{D1}}{A_{D2} - A_{D1}} \right)} \right] \quad (8)$$

Cette équation permet de calculer la valeur  $V_U$  à partir de grandeurs mesurées. Il est à noter que les longueurs de parcours des flacons n'entrent pas dans le résultat, même si deux flacons de longueurs de parcours différentes ont été utilisés. De même, toute variation par rapport à zéro due aux imperfections des flacons a été entièrement corrigée. Les absorbances mesurées apparaissent comme des taux, ce qui signifie que le photomètre UV/VIS n'a pas besoin d'être précis mais uniquement linéaire. Aucune information n'est requise concernant les coefficients d'extinction ou les concentrations de la solution mère ou du diluant.

### 2.3 Coefficients de sensibilité

Les coefficients de sensibilité sont obtenus à partir de dérivées partielles de l'Équation (8) correspondant à chaque mesurande ou autre paramètre du système dont les éventuelles variations peuvent entraîner des incertitudes dans les résultats.

Pour obtenir aisément ces dérivées partielles, il est possible de simplifier l'Équation (8) en utilisant les approximations suivantes:

$$R \ll 1 \quad \text{iTeh STANDARD PREVIEW} \quad (9)$$

$$\frac{A_U - A_{D1}}{A_{D2} - A_{D1}} < 1 \quad \text{(standards.iteh.ai)} \quad (10)$$

$$A_{D1} \approx 0 \quad \text{ISO/TR 16153:2004} \quad (11)$$

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/22d84670-d243-42ea-bb42-9d00fd468ae8/iso-tr-16153-2004>

Les concentrations des solutions mères, les taux de dilution et le diluant ont été créés de sorte que ces approximations soient valides. En utilisant ces approximations, l'Équation (8) devient:

$$V_U \approx V_D \frac{A_{S2} R}{A_{S1}} \left( \frac{A_U - A_{D1}}{A_{D2} - A_{D1}} \right) \quad (12)$$

Cette simplification génère une erreur inférieure à 4 % dans les coefficients de sensibilité. Ces coefficients sont quoi qu'il en soit des estimations et cette erreur est faible par rapport à d'autres sources d'erreur possibles. Afin d'illustrer la méthode d'analyse, les valeurs suivantes liées à l'étalonnage d'une pipette de 0,5 µl sont utilisées:

**Tableau 2 — Valeurs pour l'étalonnage d'une pipette de 0,5 µl en utilisant la méthode avec cellule interchangeable**

$l = 1,8 \text{ cm}$	longueur de parcours du flacon utilisé pour effectuer le relevé photométrique	
$V_S = 5 \text{ ml}$	volume de solution mère utilisé pour effectuer la première dilution pour l'étalon	
$V_{d1} = 1\ 000 \text{ ml}$	volume de diluant utilisé pour effectuer la première dilution pour l'étalon	
$V_{m1} = 5 \text{ ml}$	volume du premier mélange (dilution) utilisé pour effectuer la deuxième dilution	
$V_{d2} = 100 \text{ ml}$	volume de diluant utilisé pour effectuer la deuxième dilution	
$R = \left(\frac{5}{1\ 005}\right)\left(\frac{5}{105}\right) = 2,369 \times 10^{-4}$	taux de dilution de l'étalon	
$A_{SK} = 1\ 111 \text{ abs/cm}$	absorbance par unité de longueur de parcours de la solution mère non diluée à $\lambda_1$	
$A_D = 0,600\ 0 \text{ abs/cm}$	absorbance par unité de longueur de parcours du diluant à $\lambda_2$	
$A_{S1} = (1\ 111)(1,8)(2,369 \times 10^{-4}) = 0,473\ 8 \text{ abs}$	absorbance de l'étalon à $\lambda_1$	
$A_{S2} = (1 - 2,369 \times 10^{-4})(0,600)(1,8) = 1,079\ 7 \text{ abs}$	absorbance de l'étalon à $\lambda_2$	
$A_{D1} = 0$	absorbance du diluant à $\lambda_1$	
$A_{D2} = (0,600 \text{ abs/cm})(1,8 \text{ cm}) = 1,080 \text{ abs}$	absorbance du diluant à $\lambda_2$	
$V_D = 5\ 000 \text{ µl}$	volume de diluant utilisé pour diluer l'échantillon inconnu	
$A_U = (1\ 111 \text{ abs/cm})(1,8 \text{ cm})\left(\frac{0,5}{5\ 000,5}\right) = 0,200 \text{ abs}$	absorbance de l'inconnu à $\lambda_1$	
$V_U = 0,500 \text{ µl}$	ISO/TR 16153:2004	

Dans cet exemple, l'étalon est produit en diluant dans un premier temps 5 ml de solution mère avec 1 000 ml de diluant, puis 5 ml de ce mélange est ensuite dilué avec 100 ml de diluant.

**2.3.1 Incertitude de relevé de l'étalon due à l'imprécision de l'instrument à la longueur d'onde**

Dans tous les exemples suivants, les formules sont suivies d'une évaluation numérique utilisant les paramètres fournis ci-dessus pour une pipette de 0,5 µl.

La dérivée partielle de l'Équation (12) par rapport à  $A_{S1}$  est:

$$\frac{\partial V_U}{\partial A_{S1}} = \frac{V_D A_{S2} R}{A_{S1}^2} \left( \frac{A_U - A_{D1}}{A_{D2} - A_{D1}} \right) = -1,055 \text{ µl/abs} \tag{13}$$

Le signe n'est pas pertinent dans la mesure où tous les coefficients de sensibilité sont calculés au carré pour obtenir la variance pondérée.

L'incertitude type à l'absorbance  $A_{S1}$  provient de deux sources: le mesurage à l'absorbance zéro, dont l'incertitude est de 0,000 3, et le mesurage à l'absorbance 0,5 dont l'incertitude est de 0,000 5. On calcule la racine carrée de la somme de ces deux valeurs mises au carré:

$$U(A_{S1}) = \sqrt{0,000\ 3^2 + 0,000\ 5^2} \text{ abs} = 0,000\ 583 \text{ abs} \tag{14}$$



L'incertitude type de mesurage volumétrique due à l'incertitude à  $A_{S1}$  est le produit de l'incertitude de l'absorbance et du facteur de sensibilité:

$$U(V_{0,5})_{A_{S1}} = U(A_{S1}) \frac{\partial V_U}{\partial A_{S1}} = (0,000\ 583\ \text{abs})(1,055\ \mu\text{l}/\text{abs}) = 0,000\ 615\ \mu\text{l} = 6,15 \times 10^{-4}\ \mu\text{l} \quad (15)$$

### 2.3.2 Incertitude de relevé de l'étalon due à l'imprécision de l'instrument à la longueur d'onde $\lambda_2$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_U}{\partial A_{S2}} &= \frac{V_D R}{A_{S1}} \left( \frac{A_U - A_{D1}}{A_{D2} - A_{D1}} \right) \\ &= 0,463\ \mu\text{l}/\text{abs} \end{aligned} \quad (16)$$

L'incertitude type à l'absorbance  $A_{S2}$  provient de deux sources: le mesurage à l'absorbance zéro, dont l'incertitude est de 0,000 3, et le mesurage à l'absorbance 1,08 dont l'incertitude est de 0,000 5. On calcule la racine carrée de la somme de ces deux valeurs mises au carré:

$$U(A_{S1}) = \sqrt{0,000\ 3^2 + 0,000\ 5^2}\ \text{abs} = 0,000\ 583\ \text{abs} \quad (17)$$

L'incertitude type de mesurage volumétrique due à l'incertitude à  $A_{S2}$  est le produit de l'incertitude de l'absorbance et du facteur de sensibilité:

$$U(V_{0,5})_{A_{S2}} = U(A_{S2}) \frac{\partial V_U}{\partial A_{S2}} = (0,000\ 583\ \text{abs})(0,463\ \mu\text{l}/\text{abs}) = 2,70 \times 10^{-4}\ \mu\text{l} \quad (18)$$

### 2.3.3 Incertitude de relevé de l'absorbance $A_U$ due à l'imprécision de l'instrument à $\lambda_1$ (520 nm)

La dérivée partielle de l'Équation (12) par rapport à  $A_U$  est:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_U}{\partial A_U} &= V_D \frac{A_{S2} R}{A_{S1} (A_{D2} - A_{D1})} \\ &= 2,50\ \mu\text{l}/\text{abs} \end{aligned} \quad (19)$$

La valeur de l'incertitude type à l'absorbance  $A_U$  à 0,2 unité d'absorbance est de 0,000 5 (dans ce cas, la spécification du spectrophotomètre ne comprend pas de spécification à 0,2, il est donc formulé l'hypothèse selon laquelle l'incertitude est celle spécifiée à l'absorbance suivante la plus grande). Le mesurage à l'absorbance zéro est traité en 2.3.4. Ainsi:

$$U(A_U) = 0,000\ 5\ \text{abs} \quad (20)$$

L'incertitude type de mesurage volumétrique due à l'incertitude à  $A_U$  est le produit de l'incertitude de l'absorbance et du facteur de sensibilité:

$$U(V_{0,5})_{A_U} = U(A_U) \frac{\partial V_U}{\partial A_U} = (0,000\ 5\ \text{abs})(2,50\ \mu\text{l}/\text{abs}) = 1,25 \times 10^{-3}\ \mu\text{l} \quad (21)$$

### 2.3.4 Incertitude de relevé de l'absorbance du diluant $A_{D1}$ due à l'imprécision de l'instrument à $\lambda_1$ (520 nm)

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_U}{\partial A_{D1}} &= \frac{V_D A_{S2} R}{A_{S1}} \left[ \left( \frac{1}{A_{D2} - A_{D1}} \right) + \left( \frac{A_U - A_{D1}}{(A_{D2} - A_{D1})^2} \right) \right] \\ &= 2,04\ \mu\text{l}/\text{abs} \end{aligned} \quad (22)$$

L'absorbance du diluant à 520 nm est proche de zéro, de sorte que l'imprécision du relevé de  $A_{D1}$  est 0,000 3. Il s'agit de la seule source d'incertitude à ce stade initial de la détermination de l'absorbance. Cette valeur est utilisée en deux endroits, pour fournir un zéro pour l'absorbance de l'inconnu  $A_U$  et l'absorbance du diluant à 730 nm  $A_{D1}$ .

$$U(A_{D1}) = 0,000\ 3\ \text{abs} \tag{23}$$

L'incertitude de mesurage volumétrique en résultant est:

$$U(V_{0,5})_{A_{D1}} = U(A_{D1}) \frac{\partial V_U}{\partial A_{D1}} = (0,000\ 3\ \text{abs})(2,04\ \mu\text{l}/\text{abs}) = 6,12 \times 10^{-4}\ \mu\text{l} \tag{24}$$

**2.3.5 Incertitude de relevé de l'absorbance du diluant  $A_{D2}$  due à l'imprécision de l'instrument à  $\lambda_2$  (730 nm)**

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_U}{\partial A_{D2}} &= \left( \frac{V_D A_{S2} R}{A_{S1}} \right) \left\{ - \left[ \frac{A_U - A_{D1}}{(A_{D2} - A_{D1})^2} \right] \right\} \\ &= 0,463\ \mu\text{l}/\text{abs} \end{aligned} \tag{25}$$

L'absorbance du diluant mesurée à 730 nm est d'environ 1, de sorte que:

$$U(A_{D2}) = 0,000\ 5\ \text{abs} \tag{26}$$

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

L'incertitude de  $V_U$  en résultant est:

$$U(V_{0,5})_{A_{D2}} = U(A_{D2}) \frac{\partial V_U}{\partial A_{D2}} = (0,000\ 5\ \text{abs})(0,463\ \mu\text{l}/\text{abs}) = 2,32 \times 10^{-4}\ \mu\text{l} \tag{27}$$

**2.3.6 Incertitude des relevés due à la dérive de longueur d'onde  $\lambda_1$  du photomètre entre le moment de relevé de l'étalon et le moment de relevé de l'inconnu**

L'amplitude de l'incertitude dépend de la pente de l'absorbance par rapport à la courbe de la longueur d'onde à la longueur d'onde choisie pour effectuer les relevés. Pour le chromophore choisi dans ce cas à 520 nm, la pente n'excède pas 0,1 % nm<sup>-1</sup>. Le relevé de l'étalon est considéré comme la longueur d'onde correcte et toute modification par rapport à cette valeur entraîne l'incertitude.

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_U}{\partial \lambda_1} &= \left( \frac{\partial V_U}{\partial A_U} \right) \left( \frac{\partial A_U}{\partial \lambda_1} \right) \\ &= \left( \frac{V_D A_{S2} R}{A_{S1} A_{D2}} \right) (0,001)\ \mu\text{l}/\text{nm} \\ &= 2,50 \times 10^{-3}\ \mu\text{l}/\text{nm} \end{aligned} \tag{28}$$

La spécification du photomètre est prévue pour une dérive n'excédant pas 0,2 nm. L'hypothèse d'une loi rectangulaire est formulée et l'incertitude obtenue est:

$$U(\lambda_1) = 0,2\ \text{nm}/\sqrt{3} = 0,115\ \text{nm} \tag{29}$$

La racine carrée de trois est la conversion d'une loi rectangulaire en une incertitude type, telle que spécifiée dans le GUM. L'incertitude de mesurage volumétrique qui en résulte due à l'incertitude de la longueur d'onde est:

$$U(V_{0,5})_{\lambda_1} = U(\lambda_1) \frac{\partial V_U}{\partial \lambda_1} = (0,115 \text{ nm})(0,002 5 \text{ } \mu\text{l/nm}) = 2,89 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{l} \quad (30)$$

### 2.3.7 Incertitude des relevés due à la dérive de longueur d'onde $\lambda_2$ du photomètre entre le moment de relevé de l'étalon et le moment de relevé de l'inconnu

L'amplitude de l'incertitude dépend de la pente de l'absorbance par rapport à la courbe de la longueur d'onde à 730 nm pour le chromophore dans le diluant, dans ce cas, elle n'excède pas 0,05 % nm<sup>-1</sup>. Le relevé de l'étalon est considéré comme la longueur d'onde correcte et toute modification par rapport à cette valeur entraîne l'incertitude.

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_U}{\partial \lambda_2} &= \left( \frac{\partial V_U}{\partial A_{D2}} \right) \left( \frac{\partial A_{D2}}{\partial \lambda_2} \right) \\ &= \left( -\frac{V_D A_{S2} R A_U}{A_{S1} A_{D2}^2} \right) (0,000 5) \text{ } \mu\text{l/nm} \\ &= 2,31 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{l/nm} \end{aligned} \quad (31)$$

La spécification du spectrophotomètre est prévue pour une dérive n'excédant pas 0,2 nm. L'hypothèse d'une loi rectangulaire est formulée et l'incertitude obtenue est:

$$U(\lambda_2) = 0,2 \text{ nm} / \sqrt{3} = 0,115 \text{ nm} \quad (32)$$

L'incertitude de mesurage volumétrique qui en résulte due à l'incertitude de la longueur d'onde est:

$$U(V_{0,5})_{\lambda_2} = U(\lambda_2) \frac{\partial V_U}{\partial \lambda_2} = (0,115 \text{ nm})(0,000 23 \text{ } \mu\text{l/nm}) = 2,67 \times 10^{-5} \text{ } \mu\text{l} \quad (33)$$

### 2.3.8 Incertitude de volume de la solution mère utilisée pour créer l'étalon

Dans ce cas, une double dilution a été réalisée lors de la préparation de l'étalon. Nous traiterons dans un premier temps l'incertitude de  $V_U$  due à l'incertitude de volume de la solution mère utilisée pour créer la première dilution. Une incertitude de volume de la solution mère résulte en une incertitude du taux de dilution considéré pour l'étalon, qui entraîne à son tour une incertitude de détermination du volume inconnu. Dans l'analyse mentionnée ci-dessous,  $R_1$  est le taux de dilution dans le premier mélange et  $R_2$  est la dilution de ce mélange utilisé pour créer l'étalon final.

$V_{d1}$  est le volume de diluant utilisé pour préparer la première dilution.

$$R = R_1 R_2 \quad (34)$$

$$R_1 = \frac{V_S}{V_{d1} + V_S} \approx \frac{V_S}{V_{d1}} \quad (35)$$

$$\frac{\partial R}{\partial V_S} = R_2 \frac{\partial R_1}{\partial V_S} = R_2 \frac{1}{V_{d1}} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_U}{\partial V_S} &= \frac{\partial V_U}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial V_S} \\ &= \left( V_D \frac{A_{S2}}{A_{S1}} \frac{A_U}{A_{D2}} \right) \left( \frac{R_2}{V_{d1}} \right) \\ &= 1,00 \times 10^{-4} \mu\text{l}/\mu\text{l} \end{aligned} \quad (37)$$

L'incertitude de volume de la solution mère  $V_S$  fourni par une pipette en verre de Classe A de 5 ml est obtenue en divisant sa tolérance de 0,015 ml par le facteur pour convertir une loi rectangulaire en une loi normale:

$$U(V_S) = 0,015 \text{ ml} / \sqrt{3} = 8,66 \mu\text{l} \quad (38)$$

L'incertitude de volume inconnu  $V_U$  qui en résulte due à l'incertitude de volume de la solution mère est:

$$U(V_{0,5})_{V_S} = U(V_S) \frac{\partial V_U}{\partial V_S} = (8,66 \mu\text{l})(0,000 100 \mu\text{l}/\mu\text{l}) = 8,66 \times 10^{-4} \mu\text{l} \quad (39)$$

### 2.3.9 Incertitude de volume du mélange 1 ( $V_{m1}$ , résultant de la dilution 1) utilisé pour créer la deuxième dilution

L'analyse suit celle donnée en 2.3.8.

Le volume de diluant utilisé pour préparer la deuxième dilution est  $V_{d2}$ .

$$R = R_1 R_2 \quad (40)$$

$$R_2 = \frac{V_{m1}}{V_{d2} + V_{m1}} \approx \frac{V_{m1}}{V_{d2}} \quad (41)$$

ISO/TR 16153:2004  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/22d84670-d243-42ea-bb42-9d00fd468ae8/iso-tr-16153-2004>

$$\frac{\partial R}{\partial V_{m1}} = R_1 \frac{\partial R_2}{\partial V_{m1}} = R_1 \frac{1}{V_{d2}} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_U}{\partial V_{m1}} &= \frac{\partial V_U}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial V_{m1}} \\ &= \left( V_D \frac{A_{S2}}{A_{S1}} \frac{A_U}{A_{D2}} \right) \left( \frac{R_1}{V_{d2}} \right) \\ &= 1,05 \times 10^{-4} \mu\text{l}/\mu\text{l} \end{aligned} \quad (43)$$

Une partie du premier mélange,  $V_{m1}$ , est mesurée et distribuée en utilisant une pipette de Classe A de 5 ml. L'incertitude de ce volume est:

$$U(V_{m1}) = 0,015 \text{ ml} / \sqrt{3} = 8,66 \mu\text{l} \quad (44)$$

L'incertitude de volume inconnu  $V_U$  qui en résulte due à l'incertitude de volume du mélange 1 est:

$$U(V_{0,5})_{V_{m1}} = U(V_{m1}) \frac{\partial V_U}{\partial V_{m1}} = (8,66 \mu\text{l})(0,000 10 \mu\text{l}/\mu\text{l}) = 9,09 \times 10^{-4} \mu\text{l} \quad (45)$$