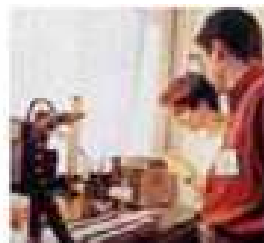



Laboratoire national de métrologie et d'essais





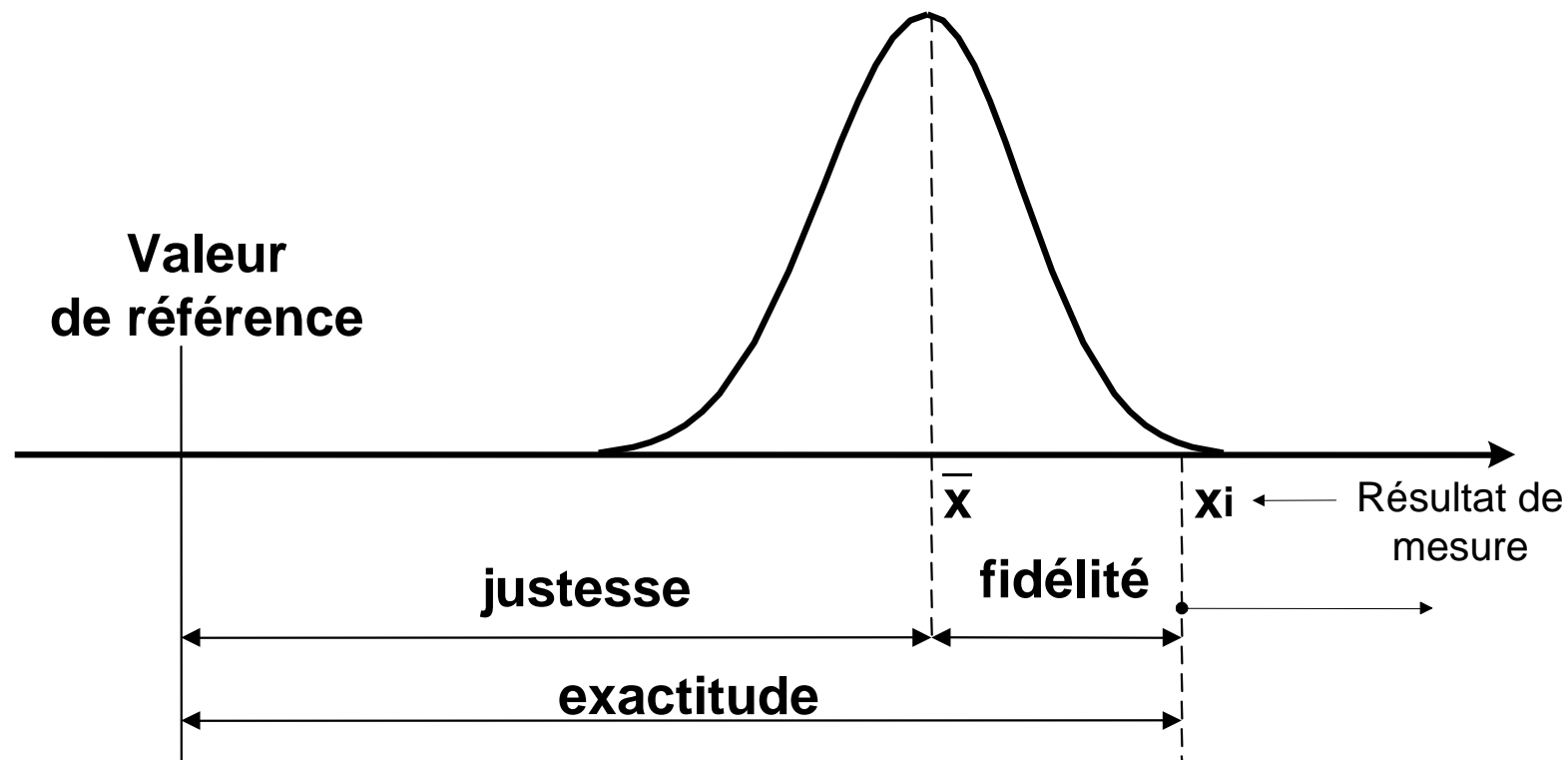
Justesse des analyses : utilisation des matériaux de référence certifiés et des essais d'aptitude

Cédric Rivier

Justesse - Définition

« Etroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée » (NF ISO 3534-1:1993)

Une note précise : « La mesure de la justesse est généralement exprimée en termes de biais »



Le rôle de l'étalonnage

La réduction des biais passe par l'application de corrections.

Rôle de l'étalonnage : déterminer la relation entre les indications d'un instrument de mesure et la valeur correspondante d'un étalon : application de corrections

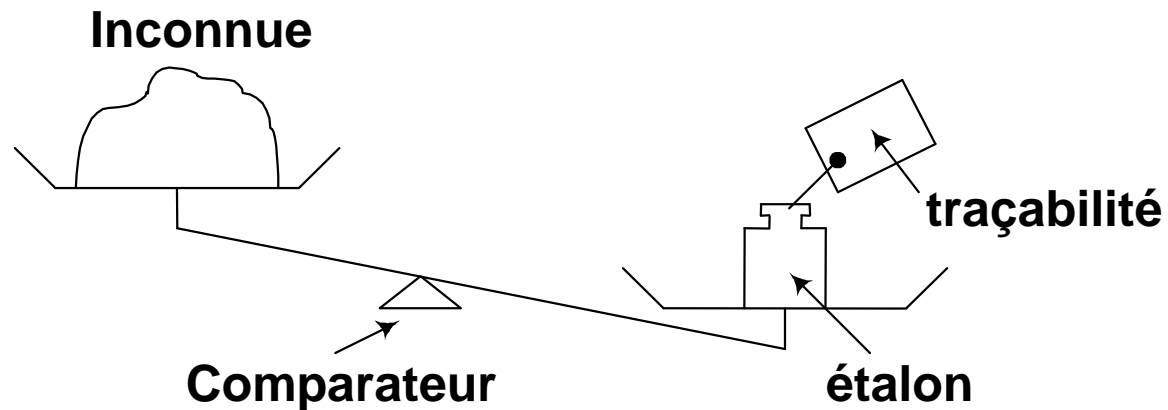
■ Etalonnage

étalon
 y

instrument
 x

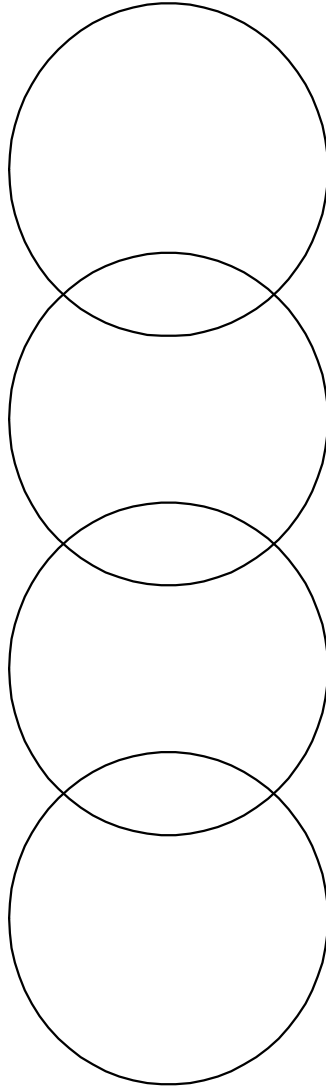
\Rightarrow *erreur*
 $(x - y)$

\Rightarrow *correction*
 $-(x - y)$



Traçabilité « métrologique »

Étalon
national



étalon de
référence

instrument

Propriété du résultat d'un mesurage 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 §6.10)

Traçabilité des analyses chimiques

Grandeurs physiques



L'étalonnage de l'instrument de mesure garantit la traçabilité

Grandeurs chimiques



L'étalonnage de l'instrument de mesure ne suffit généralement pas à garantir la traçabilité



Il faut, dans la plupart des cas, :

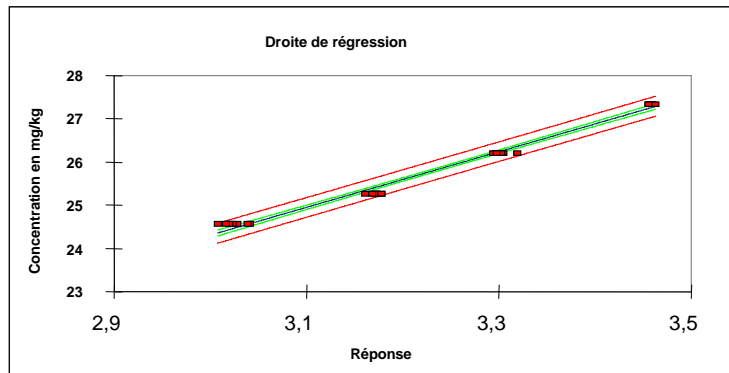
- régulièrement étalonner l'instrument
- périodiquement vérifier la justesse de la méthode

Les différents types de Matériaux de Référence

Substances de haute pureté et solutions étalons



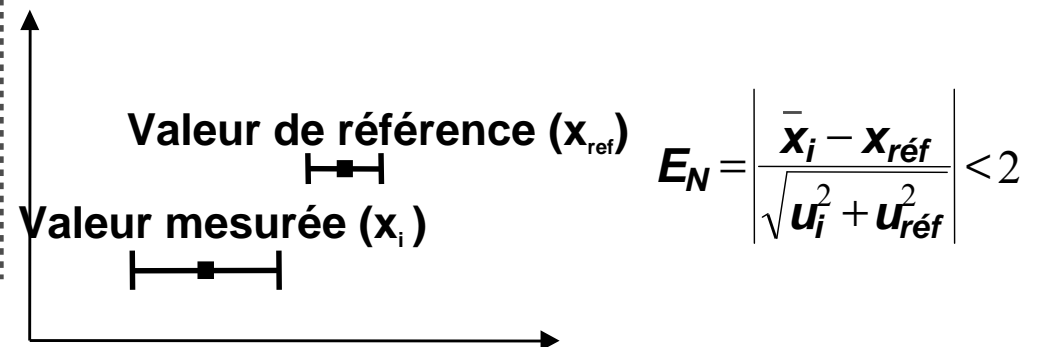
ETALONNAGE DE L'INSTRUMENT DE MESURE



Matériaux de Référence à matrice



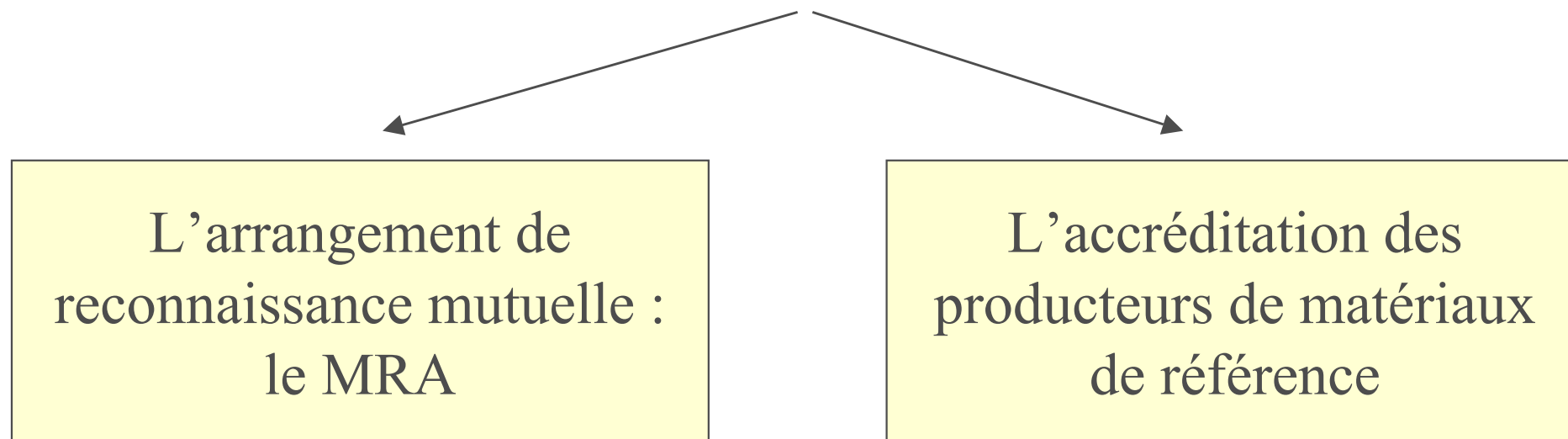
CARACTERISATION DE LA METHODE



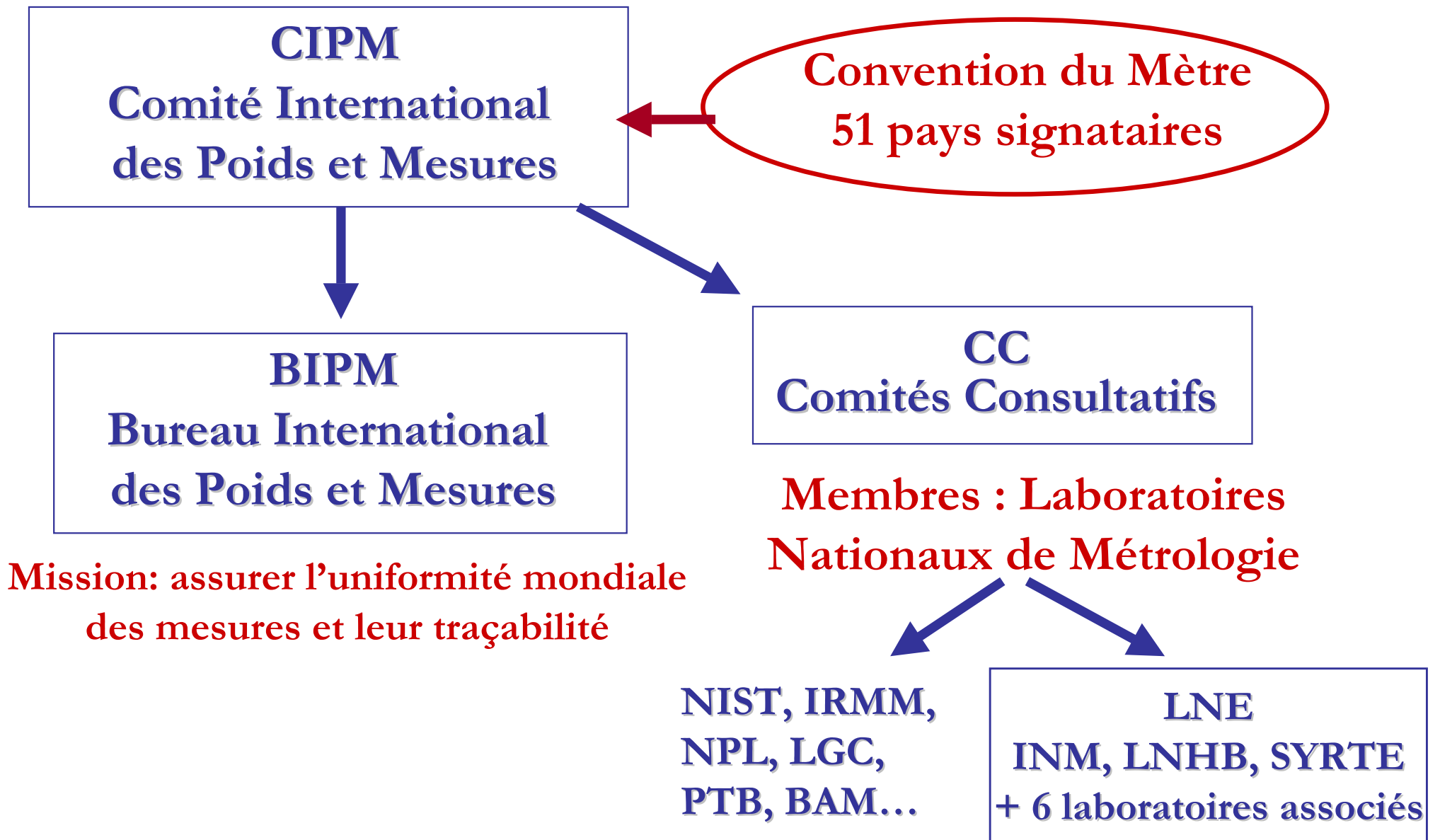
Reconnaissance des MRC

La mention « Traceable to X » dans un certificat ne suffit pas à garantir la qualité d'un MRC !

La qualité d'un MRC ne peut être démontrée qu'à partir d'une reconnaissance tierce partie



Organisation de la métrologie



MRA: Arrangement de Reconnaissance Mutuelle

Objectifs

Établir le degré d'équivalence entre les étalons nationaux de mesure conservés par les LNM pour voir à la reconnaissance mutuelle des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par les LNM

Fournir ainsi aux Gouvernements et aux autres parties un fondement technique solide à d'autres accords plus étendus liés au commerce international, au négoce et aux activités de réglementation.

Moyens mis en œuvre

Comparaisons internationales de mesurages, désignées comparaisons clés ; comparaisons internationales de mesurages supplémentaires ; établissement par les LNM de systèmes de qualité et démonstration de leurs compétences.

Résultat

Déclarations des possibilités en matière de mesures pour chaque laboratoire, inscrites dans la base de données gérée par le BIPM et accessible au public par le Web.

Aptitudes en matière de mesures et d'étalonnages (CMCs)

www.bipm.org

Matrix	Measurand				Dissemination range of measurement capability			Range of Expanded Uncertainties for Measurement Capability Uncertainty Range Convention 1		
	Analyte Group Identifier	Analyte or component	CAS Number	Quantity	From	To	Unit	From	To	Unit
Solid Foodstuffs		Cadmium	7440-43-9	Mass fraction	0.1	100	mg/kg	5	2	%
Solid Foodstuffs		Copper	7440-50-8	Mass fraction	0.1	100	mg/kg	5	2	%
Solid Foodstuffs		Lead	7439-92-1	Mass fraction	0.1	100	mg/kg	5	2	%
Solid Foodstuffs		Tin	7440-31-5	Mass fraction	0.1	100	mg/kg	5	2	%
Solid Foodstuffs		Zinc	7440-66-6	Mass fraction	0.1	100	mg/kg	5	2	%
Solid Foodstuffs		Mercury	7439-97-6	Mass fraction	0.1	100	mg/kg	7	2	%
Solid Foodstuffs		Selenium	7782-49-2	Mass fraction	1	100	mg/kg	5	2	%

Accréditation des producteurs de MR

Actuellement : 11 laboratoires d'étalonnage accrédités Cofrac pour le domaine « Chimie et matériaux de référence » dont 9 dans le domaine de l'analyse des gaz

Parmi ces 11 laboratoires, 3 produisent des matériaux de référence (Air Liquide, Radiometer Analytical, LNE)

Ces laboratoires sont accrédités pour **l'étalonnage** de Matériaux de Référence. Il n'existe pas encore de document Cofrac prenant en compte la partie production.

Cependant, il a été décidé au niveau international que les exigences sur lesquelles doivent se fonder les systèmes qualité des producteurs de matériaux de référence sont celles décrites dans **l'ISO 17025 + guide ISO 34**

Série des guides ISO 30

Guide ISO 30:1992 : Termes et définitions utilisés en rapport avec les MR

Guide ISO 31:2000 : MR – Contenu des certificats et étiquettes

Guide ISO 32:1997 : Etalonnage en chimie analytique et utilisation de MRC

Guide ISO 33:2000 : Utilisation des MRC

Guide ISO 34:2000 : General requirements for the competence of RM producers

Guide ISO 35:2006 : RM – General and statistical principles for certification

Structure du guide ISO 34:2000

Structure identique à celle de l'ISO 17025 : une partie qui concerne les exigences relatives à l'organisation et au management et une seconde partie qui décrit les exigences techniques

1. Scope
2. Normative references
3. Terms and definitions
- 4. Organization and management requirements**
- 5. Technical and production requirements**



Nombreuses redondances avec l'ISO 17025

Exigences du guide ISO 34

Principales exigences techniques du guide ISO 34 non prises en compte par l'ISO 17025 :

- Planification, suivi et contrôle de production des MR
- Tests de stabilité et d'homogénéité
- Stockage et transport des MR
- Dispositions concernant la présentation des certificats sont différentes de celles prévues par l'ISO 17025 et par le Cofrac

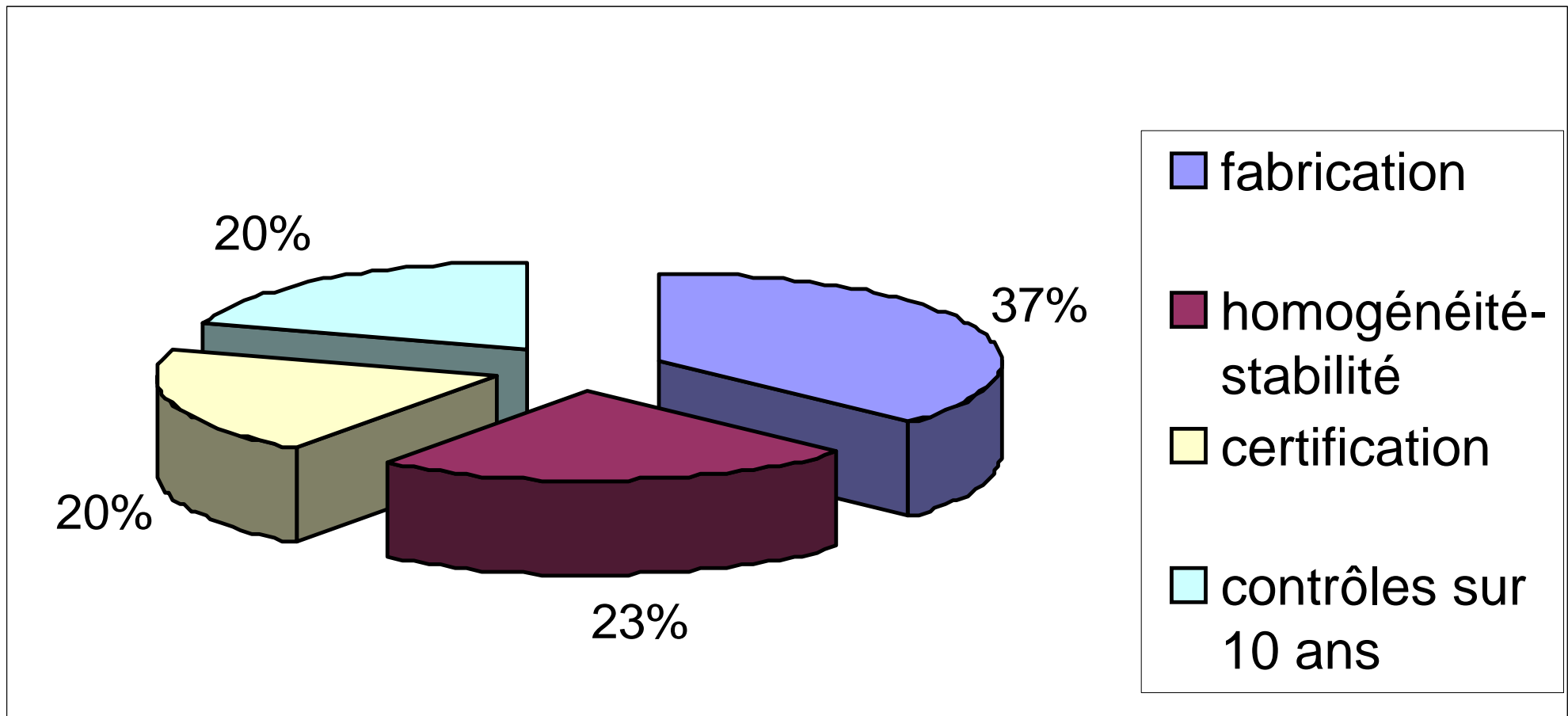
La disponibilité des Matériaux de Référence

- 20 000 matériaux de référence (MR ou MRC) au niveau mondial, produits par 250 sociétés. Plus de 10 000 matériaux recensés par les banques de données COMAR (www.comar.bam.de) et VIRM (www.virm.net)
- Les Laboratoires Nationaux de Métrologie sont des producteurs importants : LGC-Promochem (3000 références); NIST (2000 références); IRMM (500 références et 500 000 unités stockées)



Des manques en MRC ont été identifiés, essentiellement dans les secteurs émergents (environnement, agroalimentaire, biologie, biomédical...) où seuls 10 % des besoins sont couverts

MRC d'aflatoxine dans les cacahuètes



Le rôle des essais d'aptitude et leur utilisation

Définition guide ISO/CEI 2

« évaluation des performances d'un laboratoire en matière d'essais, au moyen de comparaisons interlaboratoires »

1- Valeur assignée

Exemple : X : moyenne robuste (NF ISO 13528)

2- Valeur de dispersion pour l'évaluation de l'aptitude

Exemple : écart-type robuste S^ des résultats des participants (NF ISO 13528)*

3- Statistiques de performance

Exemple : $z = (x_i - X) / S^ < 2$*

La disponibilité des essais d'aptitude

Plus de 800 essais d'aptitude, dans 19 pays, sont recensés dans la banque de données EPTIS du BAM (www.eptis.bam.de).

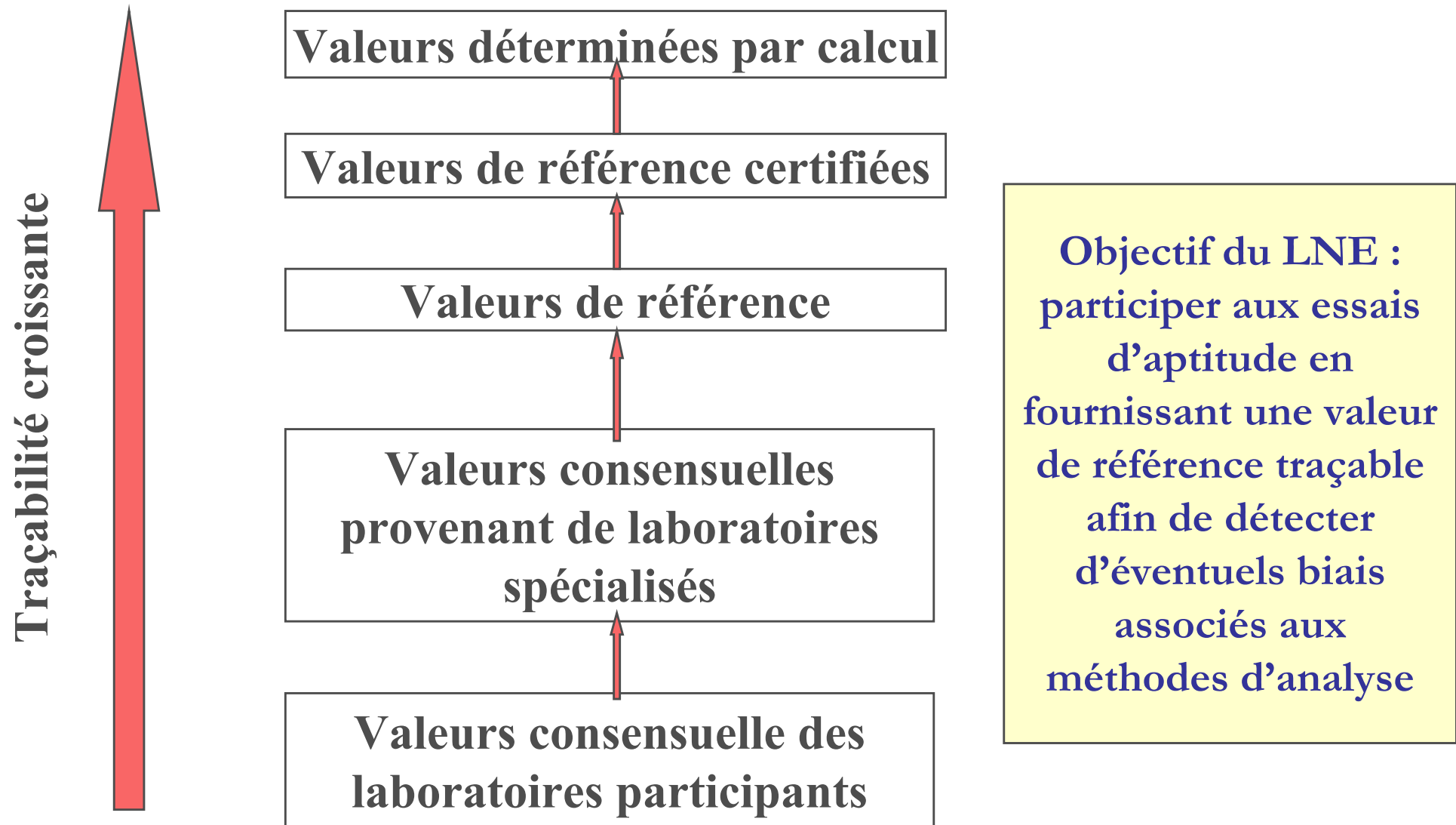
Dans les secteurs émergents, le nombre de paramètres et de matrices couverts par les essais d'aptitude est bien plus important que le nombre de paramètres et matrices couverts par des MRC

Exemple : Analyses d'eaux

Essais d'aptitude
Paramètres : 250
(pesticides : 40%)

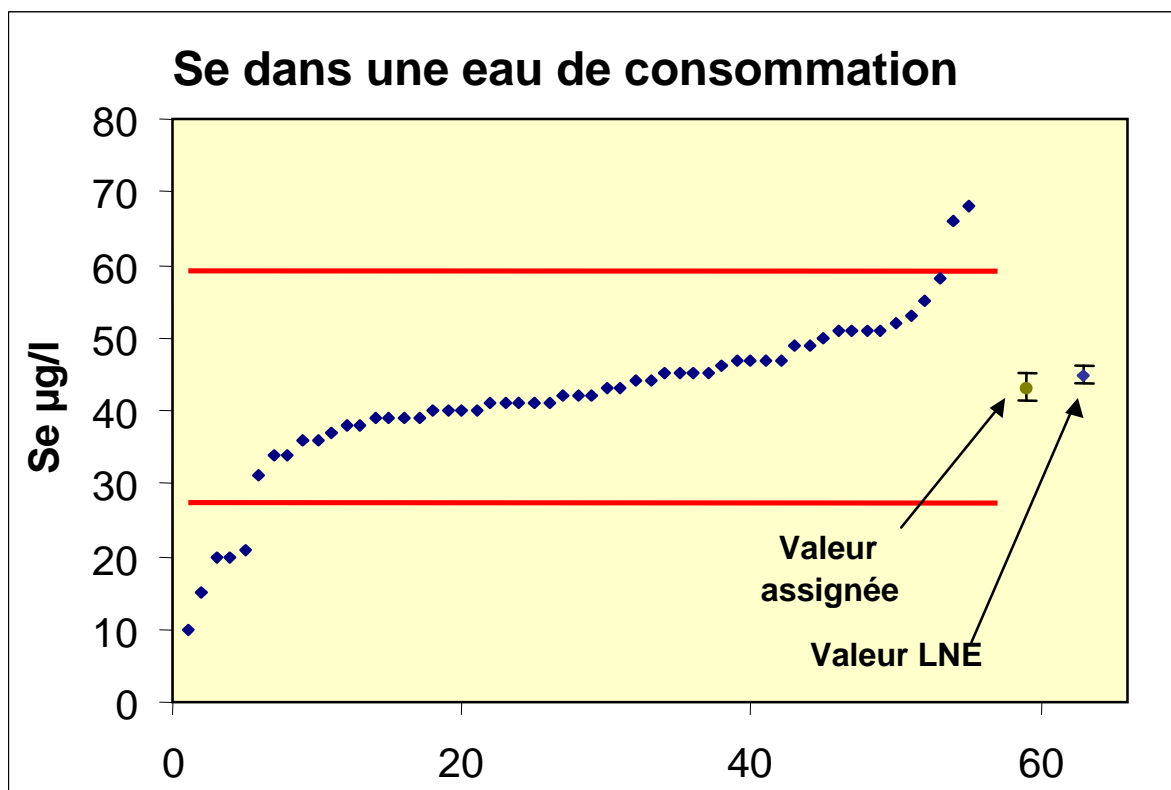
MRC
Paramètres : 40
(métaux : 65%)

La traçabilité des valeurs assignées



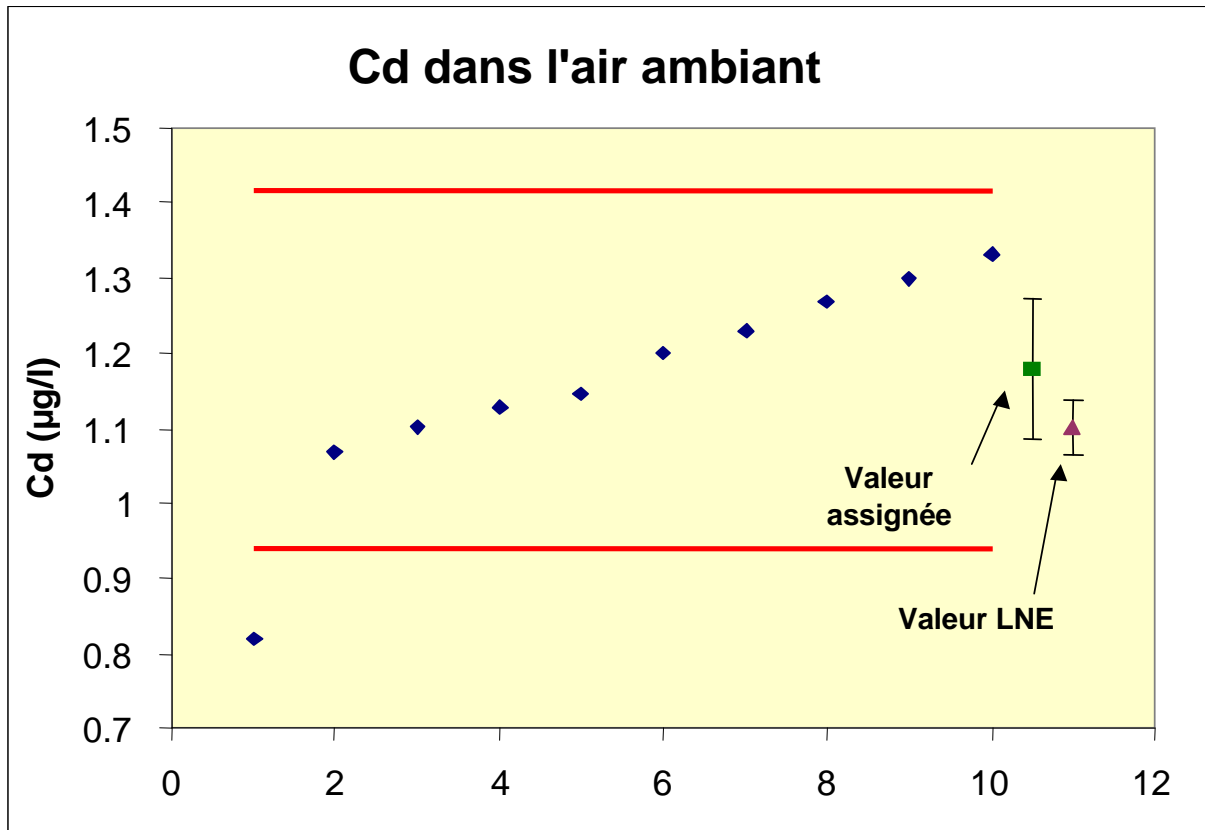
(Guide ISO 43 + NF ISO 13528)

Essai d'aptitude Bipea - Se dans une eau de consommation



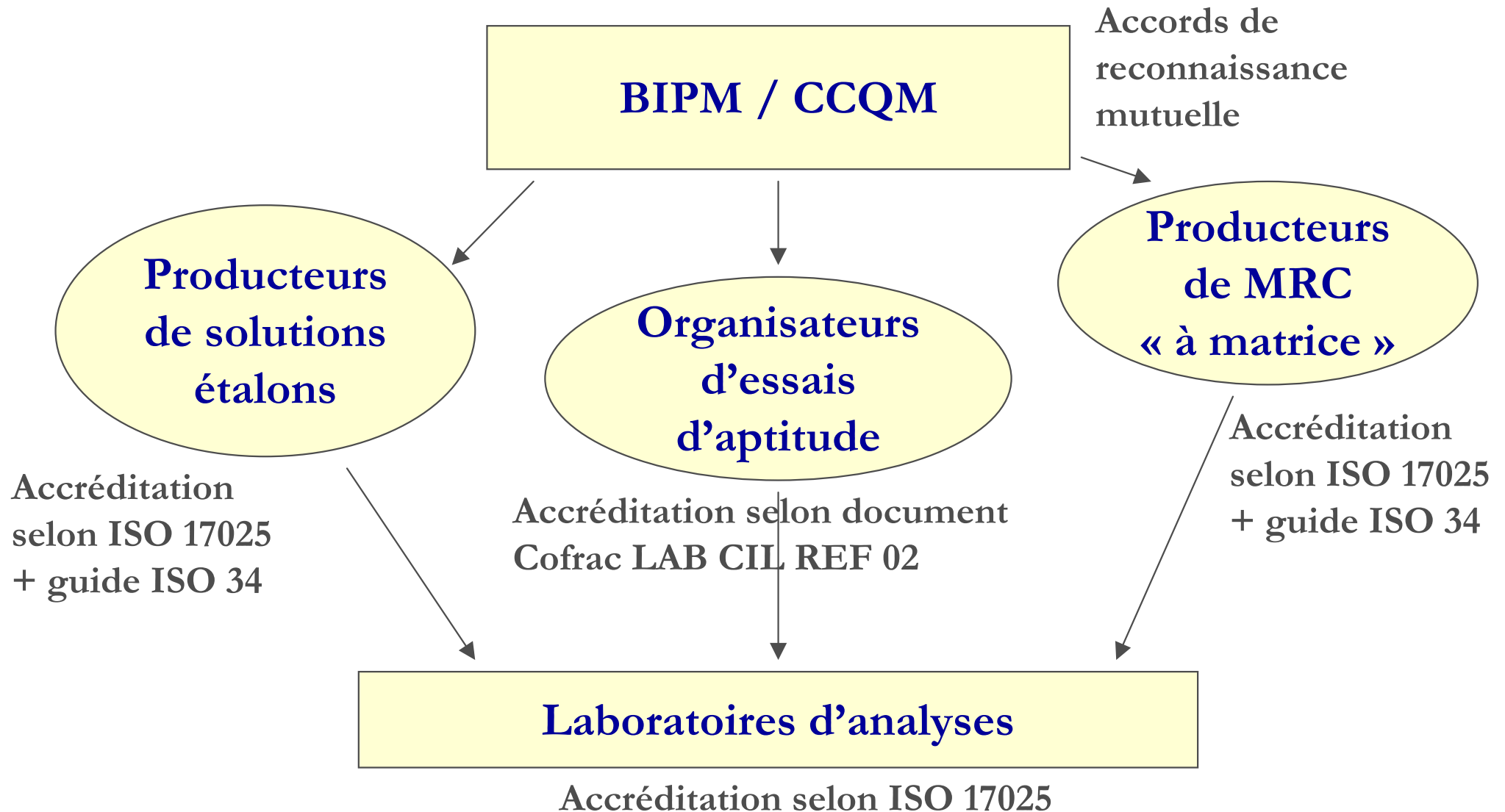
	SELENIUM (µg/l)	
	Bipea	LNE
Valeur moyenne	43.2	44.90
Incertitude type	1.4	0.54
Tolérance	± 16	
Nb labos	57	
Hors tolérance	9	

Essai d'aptitude EMD – Cd dans l'air ambiant



	CADMIUM (µg/l)	
	EMD	LNE
Valeur moyenne	1.179	1.102
Incertitude type	0.093	0.018
Tolérance	± 0.24	
Nb labos	10	
Hors tolérance	1	

Schéma de traçabilité pour les analyses chimiques



Matériaux de Référence

Pesticides (triazines et phénylurées) dans une eau de surface (ESPCI)

Métaux lourds dans une eau résiduaire (Bipea, CEA)

Solutions primaires mono-élémentaires (10 éléments disponibles)

Essais d'aptitude

Métaux toxiques dans le foie gras et le poisson (AFSSA)

Métaux lourds dans les boues d'épuration (AGLAE)

Métaux lourds dans l'air ambiant (EMD)

Métaux dans les céréales (Bipea)

Glucose et hémoglobine glyquée dans le sang (CTCB)