



## Métrieologie Chimimétrie

### ETALONNAGE RACCORDEMENT METROLOGIQUE

## Etalonnage–Raccordement métrieologie

Raccordement métrieologie :

élément incontournable de la métrieologie

permet de valider les mesures effectuées

sans raccordement, qualité des résultats non garantie

existe depuis longtemps pour les mesures physiques

## I) Pourquoi "raccorder"?

**"Traçabilité"** : aptitude à retrouver l'historique, la mise en œuvre ou l'emplacement de ce qui a été examiné. Note : en métrieologie la définition du VIM:1993 paragraphe 6.10 est la définition reconnue." *ISO 9000:2000 principes essentiels et vocabulaire.*

## I) Pourquoi "raccorder"?

**"Traçabilité métrieologie"** : propriété d'un résultat de mesure selon laquelle ce résultat peut être relié à une référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue et documentée d'étalonnages dont chacun contribue à l'incertitude de mesure. NOTE 1 La référence mentionnée dans la définition peut être une définition d'une unité de mesure sous la forme de sa réalisation pratique, une procédure de mesure, qui indique l'unité de mesure dans le cas d'une grandeur autre qu'une grandeur ordinaire, ou un étalon. NOTE 2 La traçabilité métrieologie nécessite l'existence d'une hiérarchie d'étalonnage. NOTE 3 La spécification de la référence doit comprendre la date où cette référence a été utilisée dans l'établissement d'une hiérarchie d'étalonnage, ainsi que d'autres informations métrieologiques pertinentes concernant la référence, telles que la date où a été effectué le premier étalonnage de la hiérarchie. NOTE 7 L'ILAC considère que les éléments nécessaires pour confirmer la traçabilité métrieologie sont une chaîne de traçabilité métrieologie ininterrompue à un étalon international ou un étalon national, une incertitude de mesure documentée, une procédure de mesure documentée, une compétence technique reconnue, la traçabilité métrieologie au SI et des intervalles entre étalonnages (voir ILAC P-10:2002).

## II) Qu'est-ce qu'un raccordement du point de vue métrologique?

L'étalonnage permet le raccordement métrologique

**"Étalonnage** : opération qui, dans des conditions spécifiées, établit en une première étape une relation entre les valeurs et les incertitudes de mesure associées qui sont fournies par des étalons et les indications correspondantes avec les incertitudes associées, puis utilise en une seconde étape cette information pour établir une relation permettant d'obtenir un résultat de mesure à partir d'une indication NOTE 1 Un étalonnage peut être exprimé sous la forme d'un énoncé, d'une fonction d'étalonnage, d'un diagramme d'étalonnage, d'une courbe d'étalonnage ou d'une table d'étalonnage. Dans certains cas, il peut consister en une correction additive ou multiplicative de l'indication avec une incertitude de mesure associée. NOTE 2 Il convient de ne pas confondre l'étalonnage avec l'ajustage d'un système de mesure, souvent appelé improprement « auto-étalonnage », ni avec la vérification de l'étalonnage. NOTE 3 La seule première étape dans la définition est souvent perçue comme étant l'étalonnage. "

## II) Qu'est-ce qu'un raccordement du point de vue métrologique?

Raccordement métrologique :

→concept ancien en mesure physique

→concept récent en chimie analytique

## III) Raccordement métrologique : cas des mesures de grandeurs physiques

### III-1 Quelques définitions

**"Étalon** : réalisation de la définition d'une grandeur donnée, avec une valeur déterminée et une incertitude de mesure associée, utilisée comme référence. EXEMPLE 1 Étalon de masse de 1 kg avec une incertitude type associée de 3 µg. EXEMPLE 2 Résistance étalon de 100 Ω avec une incertitude type associée de 1 µΩ. EXEMPLE 3 Étalon de fréquence à césium avec une incertitude type associée de  $2 \times 10^{-15}$ . EXEMPLE 4 Électrode de référence à hydrogène avec une valeur associée de 7,072 et une incertitude type associée de 0,006. EXEMPLE 5 Série de solutions de référence de cortisol dans du sérum humain, dont chaque solution a une valeur certifiée avec une incertitude de mesure. EXEMPLE 6 Matériau de référence fournissant des valeurs avec les incertitudes de mesure associées pour la concentration en masse de dix protéines différentes. NOTE 1 La « réalisation de la définition d'une grandeur donnée » peut être fournie par un système de mesure, une mesure matérialisée ou un matériau de référence. NOTE 2 Un étalon sert souvent de référence dans l'obtention de valeurs mesurées et d'incertitudes de mesure associées pour d'autres grandeurs de même nature, établissant ainsi une traçabilité métrologique par l'intermédiaire de l'étalonnage d'autres étalons, instruments de mesure ou systèmes de mesure. "

## III) Raccordement métrologique : cas des mesures de grandeurs physiques

### III-1 Quelques définitions

**"Étalon international** : étalon reconnu par les signataires d'un accord international pour une utilisation mondiale EXEMPLE 1 Le prototype international du kilogramme. EXEMPLE 2 Gonadotrophine chorionique, 4<sup>e</sup>étalon international de l'Organisation mondiale de la santé (OMS), 1999, 75/589, 650 unités internationales par ampoule. EXEMPLE 3 Eau océanique moyenne normalisée de Vienne (VSMOW2), distribuée par l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA) pour des mesurages différentiels des rapports molaires d'isotopes stables. "

**"Étalon national** : étalon reconnu par une autorité nationale pour servir, dans un état ou une économie, comme base à l'attribution de valeurs à d'autres étalons de grandeurs de la même nature. "

**"Étalon de référence** : étalon conçu pour l'étalonnage d'autres étalons de grandeurs de même nature dans une organisation donnée ou en un lieu donné. "

### III) Raccordement métrologique : cas des mesures de grandeurs physiques

#### III-1 Quelques définitions

**"Etalon de travail :** étalon qui est utilisé couramment pour étalonner ou contrôler des instruments de mesure ou des systèmes de mesure  
 NOTE 1 Un étalon de travail est habituellement étalonné par rapport à un étalon de référence. NOTE 2 Un étalon de travail servant à la vérification est aussi désigné comme « étalon de vérification » ou « étalon de contrôle »."

**"Etalon voyageur :** étalon, parfois de construction spéciale, destiné au transport en des lieux différents. EXEMPLE Étalon de fréquence à césium 133, portable et fonctionnant sur accumulateur. "

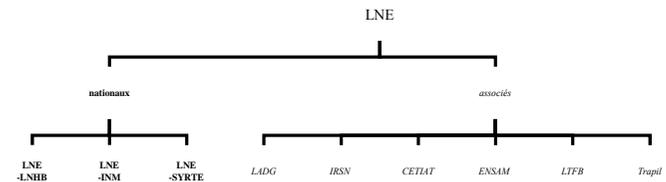
**"Dispositif de transfert :** dispositif utilisé comme intermédiaire pour comparer entre eux des **étalons** NOTE Des étalons peuvent parfois servir de dispositifs de transfert. "

### III) Raccordement métrologique : cas des mesures de grandeurs physiques

#### III-2 Organisation du raccordement métrologique au niveau national

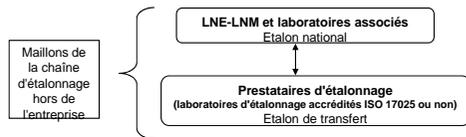
LNE-LNM et laboratoires associés  
Etalon national

25 janvier 2005 BNM → LNE laboratoire national de métrologie et d'essais  
 LNE + 3 autres laboratoires nationaux + 7 laboratoires associés



### III) Raccordement métrologique : cas des mesures de grandeurs physiques

#### III-2 Organisation du raccordement métrologique au niveau national



### Recherche d'un laboratoire accrédité NF EN ISO/CEI 17025

www.cofrac.fr



## Recherche d'un laboratoire accrédité NF EN ISO/CEI 17025



MIS2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – RACCORDEMENT METROLOGIQUE

13

## Recherche d'un laboratoire accrédité NF EN ISO/CEI 17025



MIS2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – RACCORDEMENT METROLOGIQUE

14

## Recherche d'un laboratoire accrédité NF EN ISO/CEI 17025

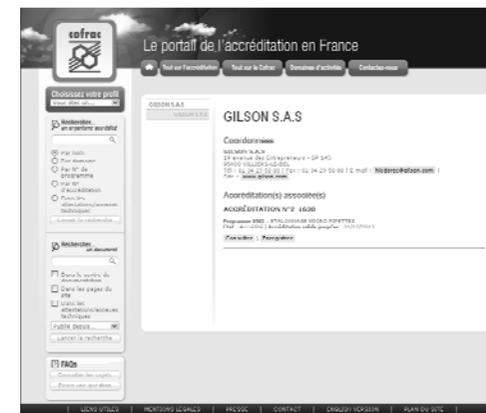


MIS2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – RACCORDEMENT METROLOGIQUE

15

## Recherche d'un laboratoire accrédité NF EN ISO/CEI 17025



MIS2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – RACCORDEMENT METROLOGIQUE

16

## Exemple d'accréditation NF EN ISO/CEI 17025

Section Laboratoires – *Accréditation n° 2-1630*

**ANNEXE TECHNIQUE**  
à l'attestation d'accréditation (convention n° 1495)  
Norme NF EN ISO/CEI 17025 v2005

L'entité juridique ci-dessous désignée :

**RSU :** GILSON S.A.S.  
Adresse : 19, avenue des Entrepreneurs – BP 145  
95400 VILLIERS-LE-BEL.  
Tel : 01 34 29 50 00  
Fax : 01 34 29 50 00

est accréditée par le Cofrac – Section Laboratoires – pour son laboratoire, site et unité technique suivants :

**SITE CONCERNE :** GILSON S.A.S.  
19, avenue des Entrepreneurs – BP 145  
95400 VILLIERS-LE-BEL

**CONTACT :** Monsieur Hervé LE DORCE  
Tel : 01 34 29 50 00  
Fax : 01 34 29 50 00  
Email : herve@gilson.com

Unité technique : Laboratoire SAV micropipettes

L'accréditation est accordée selon la norme suivant :  
**ETALONNAGE DE MICRO PIPETTES**

Elle porte sur les étalonnages suivants :  
(voir pages suivantes)

Date de prise d'effet : 1<sup>er</sup> janvier 2009  
L'AS 10116 – Rev. 04 – Juin 2005 Page 2/2

MIS2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – RACCORDEMENT METROLOGIQUE

17

## Exemple d'accréditation NF EN ISO/CEI 17025

Section Laboratoires – *Accréditation n° 2-1630*

**Elabonage et vérification de micropipettes**

Objet soumis à étalonnage	Mesurande	Echelle de mesure	Meilleure incertitude d'étalonnage (normal : 50% à 15%)	Principe de mesure	Moyens d'étalonnage (Equipements, étalons)	Précision du Laboratoire (à étou sur site (s))
Micro-pipettes	Volume	10000 µl	5 µl / 3,2 µl / 2 µl	Méthode gravimétrique 10 opérations en simple pesée	Balance de pesée 210 g avec une résolution de 0,1 mg	L
		5000 µl	2,5 µl / 1,6 µl / 1,0 µl			
		1000 µl	0,5 µl / 0,5 µl / 0,5 µl			
		200 µl	100 µl / 45 µl / 10 µl			
		100 µl	50 µl / 50 µl / 45 µl			
		20 µl	10 µl / 20 µl / 18 µl			
		10 µl	22 µl / 13 µl / 14 µl			
		10000 µl	14 µl / 14 µl / 14 µl			
		1000 µl	3,5 µl / 3,5 µl / 3,5 µl			
		500 µl	5 µl / 3 µl / 2 µl			
		200 µl	100 µl / 100 µl / 100 µl			
		100 µl	50 µl / 45 µl / 10 µl			
20 µl	10 µl / 45 µl / 10 µl					
10 µl	35 µl / 30 µl / 18 µl					
2 µl	11 µl / 10 µl / 10 µl					

**CONDITIONS PARTICULIÈRES :**

- Pour les volumes ayant une valeur nominale intermédiaire aux valeurs citées dans le tableau, l'incertitude est celle du volume immédiatement supérieur.
- Dans le cas des instruments à volume variable, le volume le plus faible est limité minimum de la plage de volume ou 10% du volume nominal (la valeur la plus élevée des deux).

Date de prise d'effet : 1<sup>er</sup> janvier 2009  
L'AS 10116 – Rev. 04 – Juin 2005 Page 2/2

MIS2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – RACCORDEMENT METROLOGIQUE

18

## Exemple d'accréditation NF EN ISO/CEI 17025

Section Laboratoires – *Accréditation n° 2-1630*

**Elabonage et vérification de pipettes à piston (spécifiques)**  
(en fonction du matériel, sans intervention d'étalonnage de la chaîne)

Objet soumis à étalonnage	Mesurande	Echelle de mesure	Meilleure incertitude d'étalonnage (normal : 50% à 15%)	Principe de mesure	Moyens d'étalonnage (Equipements, étalons)	Précision du Laboratoire (à étou sur site (s))
Pipette à piston réglable	Volume	1000 µl	1,4 µl / 1,4 µl / 1,4 µl	Méthode gravimétrique 10 opérations en simple pesée	Balance de pesée 210 g avec une résolution de 0,1 mg	L
		100 µl	210 µl / 100 µl / 100 µl			

**CONDITIONS PARTICULIÈRES :**

- Pour les volumes ayant une valeur nominale intermédiaire aux valeurs citées dans le tableau, l'incertitude est celle du volume immédiatement supérieur.

**Pointe 6.6.1 :**  
Le laboratoire est accrédité pour pratiquer les étalonnages décrits en respectant strictement les méthodes internes utilisées. Il est accrédité suivant les révisions successives, dès lors que les révisions n'impliquent pas de modifications techniques du mode opératoire.

Fait à Paris le 16 décembre 2008  
Le Responsable d'accréditation : Antoine VERDIER

Date de prise d'effet : 1<sup>er</sup> janvier 2009  
L'AS 10116 – Rev. 04 – Juin 2005 Page 2/2

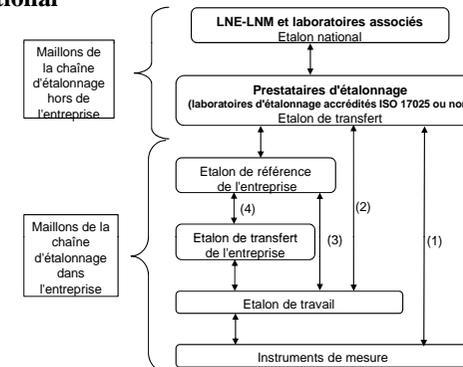
MIS2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – RACCORDEMENT METROLOGIQUE

19

## III) Raccordement métrologique : cas des mesures de grandeurs physiques

### III-2 Organisation du raccordement métrologique au niveau national



MIS2 SM-APC

Métrologie et chimimétrie – RACCORDEMENT METROLOGIQUE

20

### III) Raccordement métrologique : cas des mesures de grandeurs physiques

#### III-3 Maîtrise des incertitudes le long de la chaîne de mesure

"**Traçabilité métrologique** : propriété d'un résultat de mesure selon laquelle ce résultat peut être relié à une référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue et documentée d'étalonnages dont chacun contribue à l'incertitude de mesure. "

- Incertitudes choisies avec discernement tout au long de la chaîne d'étalonnage

### III) Raccordement métrologique : cas des mesures de grandeurs physiques

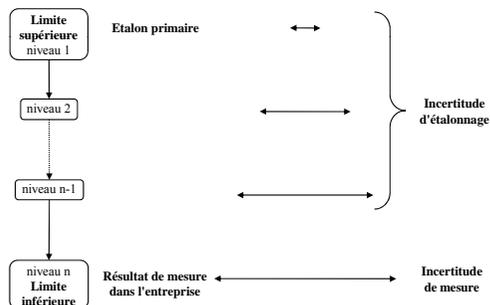
#### III-3 Maîtrise des incertitudes le long de la chaîne de mesure

Classe	Valeur nominale	Tolérance ±	Prix
M <sub>3</sub>	1 g	10 mg	2,50 €
M <sub>1</sub>	1 g	1,0 mg	3,90 €
F <sub>2</sub>	1 g	0,30 mg	17 €
F <sub>1</sub>	1 g	0,10 mg	26 €
E <sub>2</sub>	1 g	0,030 mg	44 €
E <sub>1</sub>	1 g	0,010 mg	132 €

Classe des poids étalons (OIML)

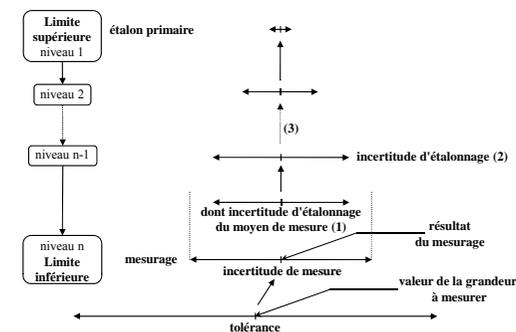
### III) Raccordement métrologique : cas des mesures de grandeurs physiques

#### III-3 Maîtrise des incertitudes le long de la chaîne de mesure



La dégradation de l'incertitude le long de la chaîne d'étalonnage

### III) Raccordement métrologique : cas des mesures de grandeurs physiques



Relation entre l'étalon primaire et la tolérance spécifiée

- (1) L'incertitude d'étalonnage est une des composantes de l'incertitude du mesurage.
- (2) Incertitude de l'opération d'étalonnage du moyen de mesure ; elle correspondra à l'incertitude d'étalonnage d'un instrument de mesure.
- (3) Le nombre de comparaisons intermédiaires est variable selon les cas.

### III) Raccordement métrologique : cas des mesures de grandeurs physiques

Exemple pratique :

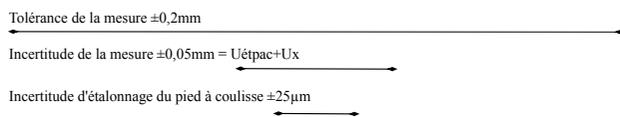
pied à coulisse → mesure longueur d'une pièce à  $\pm 0,2$  mm.

Quelle doit être l'incertitude d'étalonnage du pied à coulisse ( $U_{\text{étpac}}$ )?

Pour simplifier le problème, on considèrera que :

-La capabilité (rapport tolérance(T)/incertitude(U)) doit être de 4.

-L'incertitude introduite par le pied à coulisse est égale à celle introduite par les autres sources d'erreur ( $U_x$ ).



### IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

#### IV-1 Pourquoi est-il plus difficile de faire du raccordement métrologique en chimie?

	Méthode physique	Méthode chimique
Influence de la nature de l'échantillon?	non	oui
Diversité de mesurande	faible	oui
Opérations préliminaires	peu ou pas	très souvent
Importance de l'échantillonnage	rare	étape critique
Etalons/Matériaux de référence	90% des besoins	10% des besoins
Facteurs affectant les résultats	instruments	variés
Traçabilité des résultats	directe	parfois indirecte
Calcul d'incertitude : erreurs	-systématiques faciles à corriger -aléatoires faibles	-systématiques difficiles à identifier -aléatoires dominant

### IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

Approche analytique traditionnelle	Approche métrologique
Justesse	Erreur
Fidélité	Incertainitude
Méthodes normalisées	Méthodes traçables
Accent sur les méthodes d'analyse	Plus d'accent sur la qualité des résultats
Intérêt assez récent pour la qualité	Systèmes de qualité
Peu d'attention pour les autres laboratoires	Comparabilité et harmonisation laboratoires

### IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

#### IV-2 Comment ce raccordement métrologique est-il effectué en chimie?

Etalonnage classique insuffisant (signal = f(concentration))

Utilisation de méthodes normalisées (ex : [NF EN ISO 10301:1997](#) Qualité de l'eau - Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse).

Participation à des études interlaboratoires de type tests d'aptitude

Analyse simultanée d'échantillons de références

## IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

### IV-2 Comment ce raccordement métrologique est-il effectué en chimie?

Echantillons de références = substance de référence pure, MR, MRC  
Fournis par le NIST (SRM/RM), IRMM (CRM/RM).....

"**Matériau de référence, MR** : matériau suffisamment homogène et stable en ce qui concerne des propriétés spécifiées, qui a été préparé pour être adapté à son utilisation prévue pour un mesurage ou pour l'examen de propriétés qualitatives. NOTE 1 L'examen d'une propriété qualitative comprend l'attribution d'une valeur et de l'incertitude associée à un autre matériau. Cette incertitude n'est pas une incertitude de mesure. NOTE 2 Des matériaux de référence avec ou sans valeurs assignées peuvent servir à contrôler la fidélité de mesure, tandis que seuls des matériaux à valeurs assignées peuvent servir à l'étalonnage ou au contrôle de la justesse de mesure. NOTE 3 Les matériaux de référence comprennent des matériaux caractérisés par des grandeurs et des matériaux caractérisés par des propriétés qualitatives. EXEMPLE 1 *Exemples de matériaux de référence supports de grandeurs* : a) eau de pureté déterminée, dont la viscosité dynamique est utilisée pour l'étalonnage de viscosimètres ; b) sérum humain sans valeur assignée à la concentration de cholestérol intrinsèque, utilisé seulement pour le contrôle de la fidélité de mesure ; EXEMPLE 2 *Exemples de matériaux de référence supports de propriétés qualitatives* : a) nuancier de couleurs indiquant une ou plusieurs couleurs spécifiées ; b) ADN contenant une séquence spécifiée de nucléotides (VIM 2008)"

## IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

### IV-2 Comment ce raccordement métrologique est-il effectué en chimie?

"**Matériau de référence certifié, MRC** : matériau de référence, accompagné d'une documentation délivrée par un organisme faisant autorité et fournissant une ou plusieurs valeurs de propriétés spécifiées avec les incertitudes et les traçabilités associées, en utilisant des procédures valables. EXEMPLE Sérum humain dont la valeur assignée à la concentration de cholestérol et l'incertitude de mesure associée sont indiquées dans un certificat et qui sert d'étalon dans un étalonnage ou de matériau de contrôle de la justesse de mesure. (VIM 2008)"

## IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

### IV-2 Comment ce raccordement métrologique est-il effectué en chimie?

Cas particulier des substances de référence de la Pharmacopée Européenne :

SCR Substance chimique de référence, PBR préparation biologique de référence (CRS Chemical Reference Standards et BRP Biological Reference Preparations).

« Les étalons et les substances de référence des pharmacopées sont établis et distribués par les autorités de pharmacopée selon le principe général de ce guide. Il convient toutefois de noter que chaque autorité de pharmacopée adopte une approche différente pour transmettre aux utilisateurs les informations fournies par le certificat d'analyse et les dates d'expiration.

L'incertitude sur les valeurs assignées aux étalons et substances de référence est négligeable par rapport aux limites définies dans les dosages (méthodes spécifiques) des pharmacopées pour lesquelles elles sont utilisées. En conséquence, cette incertitude n'est pas mentionnée. » ISO 34:2000 "Exigences générales pour la compétence des producteurs de matériaux de référence"

## IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

The screenshot displays the NIST website interface for SRM 931g. The main content area is titled "Material Details" and includes the following information:

- SRM 931g - Liquid Absorbance Filters, UV-VIS**
- ADD MATERIAL TO CART** button
- Related Materials**: 2041 - Water-Lipid Absorption Dis. Filter, 2050 and related forms
- Quantity**: 1
- Material Details Table**:

Property	Value
Description	Liquid Absorbance Filters, UV-VIS
Unit Price*	\$657.00
Unit of Issue	each (1.2)
Status	Non-Stocking
Expiration Date	12/31/14
Lot	
Shipping Information	
Description	No
Hazardous	Yes
Hazardous Shipping Code	Corrosive
Documentation	
Certificate Date	12/20/04
MEDCO Date	3/21/05
- Shipping Information**: Description: No, Hazardous: Yes, Hazardous Shipping Code: Corrosive
- Documentation**: Certificate Date: 12/20/04, MEDCO Date: 3/21/05
- Footer**: NIST Privacy Statement, Security Notices, Accessibility Statement, Disclaimer, FOIA, SRS is an Agency of the U.S. Department of Commerce, Date created: 10/20/02, Last updated: 10/20/11

# IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques



## Certificate of Analysis Standard Reference Material® 931g

Liquid Absorbance Standard for  
Ultraviolet and Visible Spectrophotometry

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for critical evaluation of daily working standards used in spectrophotometry and for use as an accuracy check of the photometric scale of instruments that provide a narrow effective spectral bandpass suit to exceed the following: 2.2 nm at 302 nm, 2.9 nm at 395 nm, 4.1 nm at 512 nm, and 12.2 nm at 670 nm [1].

SRM 931g consists of three kits, each containing three ethanolic solutions (liquid filter) and a blank solution (13 replicates each). The three liquid filters, referred to as levels I, II, and III, have nominal absorbances of 0.1, 0.4, and 0.9 at three certification wavelengths. The SRM is certified for net absorbance at five specific wavelengths for a 10.00 mm measurement pathlength (see "SRM Film Preparation"). Approximately 10 mL of liquid is individually flame-sealed into each glass ampoule, which has been processed for assay purposes (see "Description of the SRM"). Each kit of three ampoules is packaged as a tray, with three trays in each box.

The certified net absorbances, corrected for the absorbance due to the blank solution, are given in Table 1 for the three liquid filters at five wavelengths for a 10.00 mm pathlength and at a temperature of 22 °C ± 1 °C. The uncertainties of the certified values include all known sources of random and possible systematic errors (see "Certification of the Absorbance").

Table 1. Certified Absorbances and Uncertainties for SRM 931g

Liquid Filter	Nominal Wavelength (nm)			
	302	395	512	670
Level I	0.2927 ± 0.0016	0.2108 ± 0.0017	0.2011 ± 0.0017	0.1149 ± 0.0012
Level II	0.2989 ± 0.0028	0.4212 ± 0.0029	0.2917 ± 0.0029	0.2344 ± 0.0018
Level III	0.2969 ± 0.0041	0.5128 ± 0.0042	0.3949 ± 0.0042	0.3117 ± 0.0024

Note: All certified values have been corrected for the absorbance due to the blank solution.

The overall evaluation of reduced measurements leading to certification of this SRM was performed by G. S. Egan of the NIST Analytical Chemistry Division.

The film solution preparation and original transmittance measurements leading to certification of the SRM were performed by S.Y. Smith and J.C. Travis of the NIST Analytical Chemistry Division.

Statistical consultation was provided by W.A. Liu of the NIST Statistical Engineering Division.

William E. May, Chief  
Analytical Chemistry Division  
Rainer L. Watan, Sr., Chief  
Measurement Services Division

Gaithersburg, MD 20899  
Certification Date: 08 December 2004

SRM 931g

Page 1 of 6

# IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

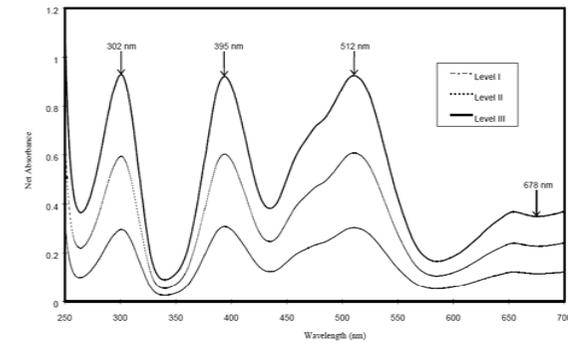


Figure 1. Nominal Absorbance Spectrum of SRM 931

# IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques



LUXEMBOURG COMMISSION  
Joint Research Centre

IRMM

## CERTIFIED REFERENCE MATERIALS 2011

Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)  
Reference Materials Unit  
Ridgestown 111  
PT - 24400 Creml, Belgium  
T: +32 (0) 47 53 60 500  
Tel: +32 (0) 47 53 71 705  
e-mail: jrc-irmm@ec.europa.eu  
Information on CRMs and on IRMM in general: <http://irmm.jrc.ec.europa.eu>

# IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

## TABLE OF CONTENTS

INTRODUCTION .....	V
<b>1 MATERIALS RELATED TO ENVIRONMENTAL ANALYSIS .....</b>	<b>1</b>
1.1 PURE MATERIALS AND SYNTHETIC MIXTURES .....	1
1.2 MATRIX MATERIALS .....	10
1.2.1 CERTIFIED FOR THE TOTAL ELEMENT CONTENT .....	10
1.2.2 CERTIFIED FOR THE EXTRACTABLE ELEMENT CONTENT AND SPECIES .....	19
1.2.3 CERTIFIED FOR ORGANIC POLLUTANTS .....	21
1.2.4 OTHERS .....	25
<b>2 MATERIALS RELATED TO THE ANALYSIS OF FOOD AND FEEDING STUFF .....</b>	<b>25</b>
2.1 PURE MATERIALS AND SYNTHETIC MIXTURES .....	25
2.2 MATRIX MATERIALS .....	28
2.2.1 CERTIFIED FOR GMO CONTENT .....	28
2.2.2 CERTIFIED FOR NATURAL TOXINS AND XENOBIOTICS .....	34
2.2.3 CERTIFIED FOR THE TOTAL ELEMENT CONTENT .....	38
2.2.4 CERTIFIED FOR PROXIMATES AND CONVENTIONAL PROPERTIES .....	40
2.2.5 CERTIFIED FOR MICROBIOLOGICAL PROPERTIES .....	45
2.2.6 CERTIFIED FOR VETERINARY DRUGS .....	49
2.2.7 CERTIFIED FOR IDENTITY .....	50
2.2.8 OTHERS .....	51
<b>3 MATERIALS RELATED TO CLINICAL CHEMISTRY .....</b>	<b>51</b>
3.1 PURE STANDARDS AND SYNTHETIC MATERIALS .....	51
3.2 MATRIX MATERIALS .....	53
3.2.1 CERTIFIED FOR THE HORMONE CONTENT .....	53
3.2.2 CERTIFIED FOR THE TOTAL ELEMENT CONTENT AND OTHER PROPERTIES .....	54
3.2.3 CERTIFIED FOR PROTEIN CONTENT .....	55
3.2.4 CERTIFIED FOR CATALYTIC ACTIVITY .....	57
3.2.5 CERTIFIED FOR DNA SEQUENCE .....	57
3.2.6 OTHERS .....	58
<b>4 MATERIALS CERTIFIED FOR PHYSICAL PROPERTIES .....</b>	<b>59</b>
4.1 CERTIFIED FOR THERMAL PROPERTIES .....	59
4.2 CERTIFIED FOR MECHANICAL PROPERTIES .....	60
4.3 CERTIFIED FOR MORPHOLOGICAL PROPERTIES .....	62
4.4 CERTIFIED FOR OPTICAL PROPERTIES .....	64

## IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

5 MATERIALS RELATED TO INDUSTRIAL APPLICATIONS .....	64
5.1 CERTIFIED FOR COMPOSITION .....	64
5.2 CERTIFIED FOR TRACE ELEMENT CONTENT .....	66
5.3 OTHERS .....	73
6 MATERIALS RELATED TO ISOTOPIC MEASUREMENTS .....	73
6.1 CERTIFIED FOR ISOTOPE ABUNDANCE RATIO (AMOUNT RATIO) .....	73
6.2 CERTIFIED FOR ISOTOPE AMOUNT CONTENT .....	75
INDEX .....	77
NUMERICAL LIST .....	77
ALPHABETICAL LIST .....	80

## IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

	BCR-121 Wholemeal flour (mg/kg)	BCR-122 Margarine (mg/kg)	BCR-431 Brussels sprouts (mg/kg)	BCR-485 Mixed vegetables (mg/kg)	BCR-487 Pig's liver (mg/kg)
B <sub>1</sub> (thiamin)	4.63 ± 0.39			3.07 ± 0.34	8.6 ± 1.1
B <sub>2</sub> (riboflavin)					106.8 ± 5.6
B <sub>6</sub> (total pyridoxine)	4.10 ± 1.02			4.8 ± 0.8	19.3 ± 2.9
B <sub>12</sub>					1.12 ± 0.09
C (total ascorbate)			4830 ± 240		
D <sub>3</sub> (cholecalciferol)		0.125 ± 0.007			
E (tocopherol)		241 ± 12			
Folate (total)	0.50 ± 0.07			3.15 ± 0.28	13.3 ± 1.3
Niacin			43 ± 3		
Trans- $\alpha$ -carotene				10.5 ± 0.6	
Trans- $\beta$ -carotene				23.7 ± 1.5	
Total- $\alpha$ -carotene				9.8 ± 0.7	
Total- $\beta$ -carotene				25.6 ± 1.2	
Lutein				12.5 ± 0.8	
Lutein + zeaxanthin				22.3 ± 1.3	
5-methyltetrahydrofolic acid (5-MTHF)	151€/50g	151€/200g	120€/20g	235€/25g (2.14 ± 0.42)	160€/15g

Values in brackets are not certified;  
 Availability: BCR-121: about 50 g unit size.  
 BCR-122: can filled with about 200 g.  
 BCR-431: about 20 g lyophilised and powdered material in food grade plastic/aluminium laminated sachets under nitrogen.  
 BCR-485: about 25 g unit size.  
 BCR-487: about 15 g unit size.

## IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques



### CERTIFIED REFERENCE MATERIAL BCR<sup>®</sup> - 485

#### CERTIFICATE OF ANALYSIS

Vitamin	Mass fraction (dry matter)		Number of accepted sets of results p
	Certified value <sup>1)</sup> (mg/kg)	Uncertainty <sup>2)</sup> (mg/kg)	
B <sub>1</sub> (thiamin) <sup>3)</sup>	3.07	0.34	16
B <sub>6</sub> (total pyridoxine) <sup>4)</sup>	4.8	0.8	10
Folate (total)	0.50	0.08	12
Trans- $\alpha$ -carotene	10.5	0.6	6
Trans- $\beta$ -carotene	23.7	1.5	14
Total- $\alpha$ -carotene	9.8	0.7	12
Total- $\beta$ -carotene	25.6	1.2	15
Lutein	12.5	0.8	13
Lutein + Zeaxanthin <sup>5)</sup>	22.3	1.3	14

<sup>1)</sup> This value is the unweighted mean of the means of 3 sets of results obtained by different sample preparation procedures and analytical techniques. The value was based on the reference system of units.  
<sup>2)</sup> The uncertainty is taken as the half-width of the 95 % confidence interval of the mean defined in (1).  
<sup>3)</sup> Expressed as trans-cis-isomer mixture.  
<sup>4)</sup> Expressed as pyridoxine hydrochloride.  
<sup>5)</sup> Quotient equal value.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 2.5 g for vitamins B<sub>1</sub>, B<sub>6</sub> and total folate, and 2 g for the carotenoids.

#### NOTE

This material has been certified by BCR (Community Bureau of Reference, the former reference materials programme of the European Commission). The certificate has been revised under the responsibility of IIR.

Brussels, March 1998  
 Revised February 2007

Signature:

Prof. Dr. Harald Emons  
 Unit for Reference Materials  
 EC-JRC/IIR/IMM  
 Retiesweg 111  
 2400 Geel, Belgium

## IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

5-methyltetrahydrofolic acid (5-MTHF)	Indicative Values	
	Mass fraction (dry matter) Indicative value <sup>1)</sup> (mg/kg)	Uncertainty <sup>2)</sup> (mg/kg)
	2.14	0.42

<sup>1)</sup> This value is the unweighted mean of the means of 3 sets of results obtained by a common sample preparation procedure (sample digestion with hot nitric acid) followed by individual extraction and analysis (indicated in the Certificate of Analysis). The value was based on the reference system of units.  
<sup>2)</sup> The uncertainty is taken as the half-width of the 95 % confidence interval of the mean defined in (1).

Trans-Lycopodium trans-Lycopodium Zeaxanthin	Additional Material Information	
	Mass fraction (dry matter) Value <sup>1)</sup> (mg/kg)	Uncertainty <sup>2)</sup> (mg/kg)
	13.8	1.2
	1.8	0.2
	0.7	0.1

<sup>1)</sup> This value is the unweighted mean of the means of 11, 17 and 12 sets of results obtained for lycopodium, lycopodium and zeaxanthin, respectively. The same methods as used for the determination of folic acid derivatives were applied.

#### DESCRIPTION OF THE SAMPLE

BCR-485 is a lyophilized mixed vegetable preparation (containing certified chopped tomatoes, frozen potato and sweetcorn) which has been packaged into nitrogen-flushed, aluminium laminated sachets under an inert atmosphere (each sachet contains approximately 25 g of material).

#### ANALYTICAL METHOD USED FOR CERTIFICATION

- Total B<sub>1</sub> as water-soluble B<sub>1</sub> with biotinylated thiamin (thiamin B<sub>1</sub> B<sub>1</sub>)
- HPLC with UV detection
- Microbiological assay using biotinylated thiamin (ATCC 9104) & biotinylated riboflavin (ATCC 9104) (method B)
- Microbiological assay using biotinylated pyridoxine (ATCC 9104) or biotinylated folic acid (ATCC 9104) (method C)
- Microbiological assay using biotinylated folic acid (ATCC 9104) (method D)
- Reverse phase HPLC with UV or diode array detector (method E)

A detailed description of the analytical methods can be found in the certification report.

#### PARTICIPANTS

- National Research Centre of Food, Ankara (TR)
- Aspern & Jarma, Charters (GD)
- Centre Analytique Chimique, Luxembourg (LU)
- Central Analytical Laboratory, London (UK)
- CASC, Curtin University, Australia (AU)
- Reproductie- en Referentie Laboratorium, Rijswijk (NL)

## IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

- Department of Applied Chemistry & Microbiology, University of Helsinki (FI)
- Department of Applied Nutrition & Food Chemistry, Linköping (SE)
- Department of Food Nutrition, Wageningen Agricultural University, Wageningen (NL)
- Department of Nutrition, University College Cork (IE)
- Division of Food Quality, University of Arba (SE)
- B. Borsari, University of Turin (IT)
- Institute of Food Research, University of Warwick (UK)
- IZM (Institut für Lebensmittelkunde), Universität Wien (Austria)
- Institute of Food Research, Norwich (UK)
- Institut für Lebensmittelkunde, Köln (DE)
- Institute of Food Research, Norwich (UK)
- Laboratory of the Government Chemist, Tetbury (UK)
- National Food Administration, Uppsala (SE)
- National Food Agency of Denmark, Søborg (DK)
- Procter & Gamble, Laboratory of Food Science, Cincinnati (USA)
- Institute of Food Research, Norwich (UK)
- Schweizerische Eidgenossenschaft, Basel (CH)
- Servicio de Nutrición, Ciencia y Tecnología de Alimentos, Madrid (ES)
- THO Nutrition & Food Research Institute, Zurich (NL)
- Universitat de València, Valencia (ES)
- University College, Cork (IE)
- University Louis Pasteur, Strasbourg (FR)

### SAFETY INFORMATION

The usual laboratory safety measures apply.

### INSTRUCTIONS FOR USE

- The material is intended to be used for verification and for performance verification of an analytical method.
1. Samples should be allowed to equilibrate to room temperature before opening. Containers should be used at the time of analysis only.
  2. Before opening a sample for analysis, the material in the sachet should be thoroughly mixed. The recommended sample volume (2 g) of the sachets (code 25) is for the following elements:
  3. Multiple use for the determination of vitamin B<sub>12</sub> should include calibration with standards with known B<sub>12</sub> concentrations and a suitable detection system and identification with either a microbiological assay, or HPLC with fluorescent detection (after pre- or post-column conversion to propionamide).
  4. Multiple use for the determination of vitamin B<sub>12</sub> should include calibration with other stable salts with known B<sub>12</sub> concentrations and a suitable detection system. Followed by derivatization with suitable reagents and subsequent analysis and determination using either a microbiological assay, or HPLC with fluorescent detection. For microbiological procedures, an extraction time of 4 h at 32 °C is required to give maximum yields to the HPLC procedure.
  5. Multiple use for the determination of total biotin should include calibration using buffer and feeding supplementation with a high purity biotin standard or any other suitable biotin standard (such as biotin, biotins or biotin precursors), and determination using a microbiological assay. A media pH of 6.2 should be used for optimum growth and a suitable antioxidant (such as ascorbic acid).
  6. Multiple use for the determination of vanadate ions should include calibration and determination using ICP-MS with vanilic or cobaltic detection. A common extraction procedure or in-house procedure (such as nitric acid digestion) together with a suitable internal standard (such as niacinamide or 2-propanolol) will be used.
  7. The certified values are expressed on dry matter bases. The dry matter correction must be made on a regular basis (one of the contents of the same sachet level for vitamin analyses, and should be made in parallel to the other level Certification Report for drying).
  8. The exact laboratory system when the reference material is used for calibration, or for verifying the validity of a calibration curve, should be used to assess the performance of an analytical method; the user may refer to the recommendations in the chapter "Instructions for Use" of the certification report.

## IV) Le raccordement métrologique dans le cas de méthodes d'analyses chimiques

### STORAGE

Each sample should be stored unopened, and at temperatures not exceeding -30 °C. However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

### LEGAL NOTICE

Neither IZM, its subsidiaries, its contractors nor any person acting on their behalf:  
 (a) make any warranty or representation, express or implied that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights;  
 or  
 (b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence or fraud or any of its subsidiaries.

### NOTE

A technical report on the production of BCR-485 is available on the internet (<http://www.izm.nl>). A paper copy can be obtained from IRMM on request.

European Commission – Joint Research Centre  
 Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)  
 Geel, Belgium B-2140  
 Telephone +32(0)14 571 722 • Telex 3203144 480 408

# Métrologie Chimimétrie

## FIN DE ETALONNAGE RACCORDEMENT METROLOGIQUE

