

LES GUIDES TECHNIQUES  
DU COLLÈGE FRANÇAIS DE MÉTROLOGIE



# GUIDE D'ÉTALONNAGE DES SPECTROPHOTOMÈTRES



**LES GUIDES TECHNIQUES**  
DU COLLÈGE FRANÇAIS DE MÉTROLOGIE

# **GUIDE D'ÉTALONNAGE** **DES SPECTROPHOTOMÈTRES**



LES GUIDES TECHNIQUES  
DU COLLÈGE FRANÇAIS DE MÉTROLOGIE



# GUIDE D'ÉTALONNAGE DES SPECTROPHOTOMÈTRES

© CFM et AFNOR Éditions 2017

Couverture : création AFNOR Éditions – Exécution : Atelier du Livre (Caroline Joubert)

Crédit photo © 2017 Adobe Stock

ISBN 978-2-12-465605-9



Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (loi du 1<sup>er</sup> juillet 1992, art. L 122-4 et L 122-5, et Code pénal, art. 425).

Collège Français de Métrologie  
1, rue Gaston Boissier  
75724 Paris Cedex 15  
Tél. : + 33 (0) 4 67 06 20 36  
[www.cfmetrologie.com/fr/bibliotheque](http://www.cfmetrologie.com/fr/bibliotheque)

AFNOR  
11, rue Francis de Pressensé  
93571 La Plaine Saint-Denis Cedex  
Tél. : + 33 (0) 1 41 62 80 00  
[www.afnor.org/editions](http://www.afnor.org/editions)



COLLÈGE FRANÇAIS DE  
**MÉTROLOGIE**

Le Collège Français de Métrologie (CFM) est une association à vocation industrielle qui rassemble tous les acteurs du monde de la mesure : utilisateurs de moyens de mesure dans l'industrie et les laboratoires, responsables de laboratoires et de centres techniques, fabricants et prestataires, universitaires et autres.

Fondé avec le soutien du Ministère chargé de l'Industrie, du Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE), du Centre Technique des Industries Aéronautiques et Thermiques (CETIAT) et de Peugeot Citroën Automobiles (PSA), le CFM rassemble aujourd'hui près de 500 adhérents.

Apporteur d'informations et de contenu technique, notre mission est de vous permettre d'améliorer et d'optimiser vos processus de mesure. Les professionnels de tous niveaux et de tous les secteurs d'activités sont concernés.

Le but est de vous faire gagner du temps et de vous permettre de répondre au plus vite à vos interrogations.

Grâce à sa bibliothèque technique et notamment à ses Guides, le CFM est devenu la référence de la documentation dans le monde de la mesure.

Le rapprochement avec AFNOR Éditions, qui est lui aussi est un autre référent mais de la Norme, permettra aux deux entités de se compléter l'un et l'autre tout en gardant leurs niveaux d'exigence et tout en continuant d'améliorer les connaissances.

Véritable pôle d'échange qui facilite les rencontres et le partage d'expériences, intégrez vous aussi notre réseau en devenant l'un de nos membres privilégiés !

Visitez notre site Internet et analysez toute notre offre sur [www.cfmometrologie.com](http://www.cfmometrologie.com).

**Prenez la mesure de votre avenir !  
Le CFM**

**afnor**  
ÉDITIONS

Vous ne connaissiez pas encore AFNOR en tant qu'éditeur ? Pourtant, depuis plusieurs années nous nous affirmons en tant qu'acteur de premier plan dans le paysage de la littérature professionnelle !

Face aux grandes tendances qui impactent votre environnement économique, nous vous offrons les meilleures solutions.

Dans un monde où les risques externes sont nombreux, AFNOR Éditions apporte de véritables solutions et méthodes pour aider les dirigeants dans leurs prises de décision.

Quels que soient votre secteur d'activité et votre fonction dans l'entreprise, nous vous proposons un ouvrage capable de satisfaire vos attentes. Pour répondre à vos problématiques, nous avons spécialement développé des collections pratiques. Celle coéditée avec le CFM est la dernière-née !

Cette collection vous assure les compétences des meilleurs experts et traite de l'ensemble des besoins auxquels vous êtes confrontés au quotidien.

Cette volonté d'accompagner votre développement et d'assurer votre pérennité est la marque de fabrique d'AFNOR Éditions. C'est notre mission.

Pour l'accomplir et la mener à bien, nous sélectionnons des auteurs experts et reconnus, ayant une véritable expérience de terrain.

Capables de transmettre simplement les outils, les méthodologies et les connaissances nécessaires, ils vous permettront d'aller de l'avant et d'améliorer vos performances.

Consultez sans tarder l'ensemble de notre catalogue de plus de 570 titres sur [www.boutique.afnor.org/livres](http://www.boutique.afnor.org/livres).

**Accédez au savoir en illimité !  
AFNOR Éditions**





# AVANT PROPOS

---

Plutôt que de rééditer son guide sur l'étalonnage des spectrophotomètres, dont le stock est épuisé, le Collège Français de Métrologie (CFM) a décidé de rédiger une nouvelle édition.

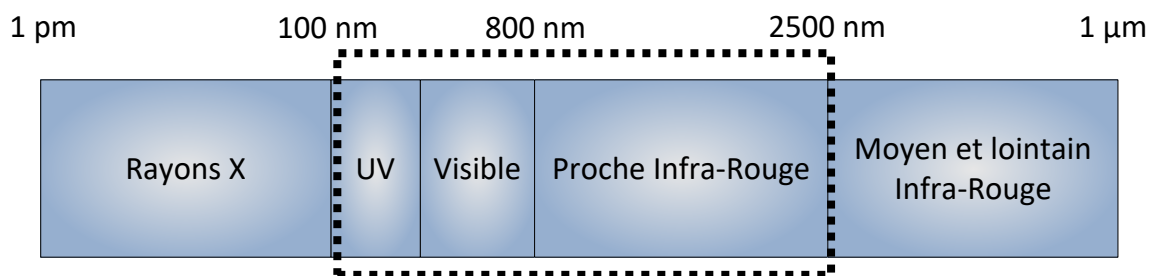
Un groupe de travail organisé par le CFM, constitué de fabricants, de prestataires, d'utilisateurs et de métrologues, a travaillé à sa rédaction lors de réunions mensuelles de 2012 à 2013.

Ce guide pratique s'adresse aux personnels des entreprises et des laboratoires d'analyses en charge du suivi métrologique des spectrophotomètres. Il a pour objectif d'aider à la compréhension du processus d'étalonnage et à l'exploitation du certificat d'étalonnage.

Le guide a été rédigé de manière à ce que tout lecteur, du non initié au spécialiste, puisse comprendre le processus d'étalonnage expliqué. Les auteurs rappellent les définitions des termes techniques en les commentant, ainsi que les principes physiques et les bonnes pratiques indispensables à la compréhension du raisonnement. Le processus d'étalonnage est décrit puis illustré par des exemples concrets.

En complément, ce document apporte aux lecteurs des recommandations sur les bonnes pratiques concernant l'étalonnage des spectrophotomètres, sur un domaine allant de l'ultraviolet (UV – depuis 190 nm) au proche infrarouge (PIR – jusqu'à 2500 nm), en passant par le visible (figure 1). Il ne se substitue pas aux exigences réglementaires ou normatives spécifiques à chaque domaine d'activité.

Ce guide aborde exclusivement le domaine de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire dispersive (UV-Visible, PIR) et ne traite pas des autres types de spectrophotométrie (colorimétrie, fluorescence, turbidimétrie, néphélométrie, spectrophotométrie d'absorption atomique...) qui pourront faire l'objet de guides spécifiques. De plus, le périmètre est volontairement limité à la partie instrumentale. Ainsi, nous n'abordons pas la qualification globale du système (logiciel, habilitation des opérateurs...), ni la validation des méthodes d'analyses qui devront être étudiées par ailleurs.



**Figure 1 : Illustration du domaine spectral concerné par ce guide**

La spectrophotométrie est utilisée dans de nombreux domaines d'applications parmi lesquels on peut citer les dosages biologiques, génétiques ou chimiques, les analyses de couleur, de textile ou de peinture, la caractérisation des matériaux...

La diversité professionnelle des différents acteurs de ce groupe a permis des échanges constructifs, permettant de comprendre les principes et le vocabulaire parfois hermétique de chaque domaine. Espérant que ce guide vous permettra aussi de comprendre le processus d'étalonnage des spectrophotomètres et de son exploitation.

Pour rédiger ce guide, les auteurs se sont appuyés sur de multiples documents de référence auxquels le lecteur pourra facilement se reporter (annexe 1).

## **Ont participé à la rédaction de ce guide :**

AURIOL Sandrine - SECOMAM

BENAZET Stéphane - HERAKLES - Groupe SAFRAN

BONNIERE Xavier - TRESICAL

CHEVALLIER Damien - IPSEN PHARMA BIOTECH

DAURANGEON Fabien - SHIMADZU

ERRAMI Abdel - Établissement Français du Sang

FAVREAU Jacques-Olivier - CFM

GAUDEMER Jean - LNE

LEBLOIS Patrick - COMMA CONSULTING (animateur du groupe de travail)

# SOMMAIRE

---

1	INTRODUCTION	1
2	VOCABULAIRE	3
2.1	VOCABULAIRE RELATIF À LA MÉTROLOGIE	3
2.1.1	Exactitude de mesure (VIM 2.13)	3
2.1.2	Justesse de mesure (VIM 2.14)	3
2.1.3	Fidélité de mesure (VIM 2.15)	4
2.1.4	Condition de répétabilité (VIM 2.20)	4
2.1.5	Répétabilité de mesure (VIM 2.21)	4
2.1.6	Condition de reproductibilité (VIM 2.24)	4
2.1.7	Reproductibilité de mesure (VIM 2.25)	5
2.1.8	Incertitude de mesure (VIM 2.26)	5
2.1.9	Étalonnage (VIM 2.39)	5
2.1.10	Traçabilité métrologique (VIM 2.41)	6
2.1.11	Chaîne de traçabilité métrologique (VIM 2.42)	8
2.1.12	Vérification (VIM 2.44)	8
2.1.13	Ajustage d'un système de mesure (VIM 3.11)	10
2.1.14	Résolution (VIM 4.14)	11
2.1.15	Limite de détection (VIM 4.18)	12
2.1.16	Dérive instrumentale (VIM 4.21)	13
2.1.17	Erreur maximale tolérée (VIM 4.26)	14
2.1.18	Étalon (VIM 5.1)	14
2.1.19	Étalon primaire (VIM 5.4)	15
2.1.20	Matériau de référence (VIM 5.13)	15
2.1.21	Matériau de référence certifié (VIM 5.14)	16
2.2	VOCABULAIRE SPÉCIFIQUE À LA SPECTROPHOTOMÉTRIE	16
2.2.1	Propriétés optiques des matériaux	16
2.2.2	Facteur de transmission – (Transmittance)	17
2.2.3	Absorbance – Densité optique	18
2.2.4	Facteur de réflexion – Réflectance (spéculaire et diffuse)	18
2.2.5	Bande passante	18
3	PRINCIPES GÉNÉRAUX ET BONNES PRATIQUES	21
3.1	PRINCIPES GÉNÉRAUX	21
3.2	BONNES PRATIQUES D'UTILISATION POUR L'ANALYSE ET L'ÉTALONNAGE	23
3.2.1	Conditions d'environnement et autres facteurs d'influence	23

3.2.2	Surveillance intermédiaire	24
3.2.3	Détermination des périodicités d'étalonnage	24
3.2.4	Grandeurs à étalonner et paramètres d'influence	25
4	ETALONNAGE SPECTRAL (LONGUEUR D'ONDE)	31
4.1	GÉNÉRALITÉS	31
4.2	PROGRAMME D'ÉTALONNAGE EN LONGUEUR D'ONDE	31
4.2.1	Moyens disponibles	31
4.2.2	Étalonnage à l'aide d'une source de rayonnement	32
4.2.3	Étalonnage à l'aide d'un filtre liquide ou solide	36
4.2.4	Étalonnage dans la gamme proche infra rouge	39
5	PROGRAMME D'ÉTALONNAGE DE L'ÉCHELLE PHOTOMÉTRIQUE :	
	ABSORBANCE – TRANSMISSION -RÉFLECTANCE - RAPPORT $I/I_0$	43
5.1	GÉNÉRALITÉS	43
5.2	CONDITIONS D'ENVIRONNEMENT :	43
5.2.1	Exemple de la dérive des étalons avec la température :	43
5.2.2	Remarque sur l'étalonnage :	44
5.3	PROGRAMME D'ÉTALONNAGE:	44
5.3.1	Justesse et fidélité des points du domaine d'utilisation	44
5.3.2	Linéarité	47
5.4	VÉRIFICATION DU RAYONNEMENT PARASITE	49
5.4.1	Définition	49
5.4.2	Méthode et mesure du rayonnement parasite hétérochromatique	50
5.4.3	Méthode et mesure du rayonnement parasite isochromatique	52
5.5	QUANTIFICATION DU BRUIT DE FOND	52
5.5.1	Méthode et mesure du bruit de fond optique à une longueur d'onde donnée	52
5.5.2	Méthode et mesure du bruit de fond optique de la ligne de base	53
5.6	ÉTUDE DE LA STABILITÉ	54
5.6.1	Moyen de test utilisé	54
5.6.2	Méthode et mesure	54
5.6.4	Exemple de résultats	55
6	ESTIMATION DES INCERTITUDES D'ÉTALONNAGE D'UN	
	SPECTROPHOTOMÈTRE	57
6.1	L'INCERTITUDE DE MESURE, À QUOI ÇA SERT ?	57
6.1.1	Signification de l'incertitude	57
6.1.2	Incertitude de mesure et déclaration de conformité	57

6.1.3	Incertitude et traçabilité métrologique	58
6.2	TECHNIQUE D'ESTIMATION DES INCERTITUDES	59
6.2.1	Les principales méthodes	59
6.2.2	Développement de la méthode GUM	59
6.3	APPLICATION À L'ÉTALONNAGE D'UN SPECTROPHOTOMÈTRE	62
6.3.1	Généralités	62
6.3.2	Etalonnage en longueur d'onde	62
6.3.3	Etalonnage en absorbance	66
ANNEXE 1 – RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		72
DOCUMENTS NORMATIFS		72
AUTRES DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE		73
ANNEXE 2 – EXEMPLE D'APPLICATION EN CHIMIE		74
ANNEXE 3 – EXEMPLE DE CERTIFICAT D'ÉTALONNAGE D'UN FILTRE		75
ANNEXE 4 – TABLE DES ILLUSTRATIONS		79

# 1 INTRODUCTION

Quel que soit le domaine d'application, la méthode d'étalonnage d'un spectrophotomètre est globalement la même, l'objectif étant la détermination du rapport « intensité reçue sur intensité transmise (ou réfléchi) » ( $I/I_0$ ) et de la justesse de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) à laquelle ce rapport est mesuré. Ces résultats doivent être fournis avec toutes les informations permettant leur exploitation (incertitudes d'étalonnage, conditions ambiantes...). Lors de l'opération d'étalonnage, les accessoires en place sur l'équipement ainsi que le choix des étalons doivent être adaptés à l'utilisation prévue du spectrophotomètre. En effet la configuration du spectrophotomètre a un impact sur les résultats de mesure.

## **Définition du besoin :**

Le spectrophotomètre doit être étalonné pour les deux grandeurs mesurées : d'abord en longueur d'onde ( $\lambda$ ) et ensuite pour le rapport photométrique ( $I/I_0$ ).

En amont du processus d'étalonnage, pour ces deux grandeurs, il est d'usage de définir des Erreurs maximales tolérées (EMT) permettant de quantifier le niveau de performance nécessaire et suffisant pour garantir la qualité des résultats de mesures aux besoins. Ces EMT représentent l'intervalle dans lequel doivent se situer les résultats de l'étalonnage pour que l'instrument soit considéré conforme à l'application prévue. Ces critères de conformité permettent de réaliser une vérification sur la base des informations fournies par le certificat d'étalonnage. L'utilisateur valide si les erreurs de justesse trouvées lors de l'étalonnage sont compatibles avec le besoin de mesure souhaité. Après cette vérification l'appareil est soit conforme et remis en service, soit non-conforme et fait l'objet d'un questionnement pour sa future utilisation (ajustage, mise au rebut, déclassement...) ainsi que sur la qualité des résultats des mesures réalisées avant de constater la non-conformité.

En cas de non-conformité, avant remise en service, l'appareil devra être ajusté par un service compétent ou par le constructeur, puis à nouveau étalonné.

L'ajustage de la longueur d'onde d'un spectrophotomètre n'est pas directement accessible à l'utilisateur. Ce paramètre doit être mis en conformité avant d'effectuer l'étalonnage du rapport photométrique, basé sur une valeur de longueur d'onde. Cette opération nécessite en général une intervention de maintenance par un spécialiste agréé.

En ce qui concerne la grandeur photométrique, trois méthodes existent pour exploiter les résultats d'étalonnages :

- appliquer les corrections d'étalonnage lors des analyses (peu pratiqué),
- ne pas tenir compte des corrections lorsqu'elles sont inférieures aux EMT,
- intégrer ces corrections directement dans les spectrophotomètres lors d'une opération d'ajustage, validée par une vérification.

Ces informations constituent une partie des données d'entrées du processus de validation de méthode. Dans le cas de l'analyse chimique, il est introduit une méthode d'analyse basée sur un étalonnage du spectrophotomètre à l'aide de solutions de concentrations définies.

Cet « étalonnage » (voir annexe 2) ne doit pas être confondu avec l'étalonnage de l'instrument tel que présenté dans ce guide.



## 2 VOCABULAIRE

### 2.1 VOCABULAIRE RELATIF À LA MÉTROLOGIE

Les définitions ci-après sont extraites du Vocabulaire International de la Métrologie (VIM). Seul le vocabulaire directement nécessaire à la lecture du guide a été retenu. Les termes en caractères gras sont également définis dans le VIM.

Les auteurs n'ont conservé que les notes du VIM qui leur paraissent essentielles dans le cadre du guide et ils ont ajouté des notes complémentaires afin d'explicitier ces définitions au contexte de ce guide.

#### 2.1.1 Exactitude de mesure (VIM 2.13)

Étroitesse de l'accord entre une **valeur mesurée** et une **valeur vraie** d'un **mesurande**.

Note 1 : L'exactitude de mesure n'est pas une **grandeur** et ne s'exprime pas numériquement. Un **mesurage** est quelquefois dit plus exact s'il fournit une plus petite **incertitude de mesure**.

Note 2 : Il convient de ne pas utiliser le terme «exactitude de mesure» pour la **justesse de mesure** et le terme «**fidélité de mesure** » pour l'exactitude de mesure. Celle-ci est toutefois liée aux concepts de justesse et de fidélité.

Note 3 : L'exactitude de mesure est quelquefois interprétée comme l'étroitesse de l'accord entre les valeurs mesurées qui sont attribuées au mesurande.

#### Note des auteurs

L'exactitude correspond à la caractéristique d'un instrument à être juste et fidèle.

#### 2.1.2 Justesse de mesure (VIM 2.14)

Étroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de **valeurs mesurées** répétées et une **valeur de référence**.

Note 1 : La justesse de mesure n'est pas une **grandeur** et ne peut donc pas s'exprimer numériquement, mais l'ISO 5725 donne des caractéristiques pour l'étroitesse de l'accord.

Note 2 : La justesse de mesure varie en sens inverse de **l'erreur systématique** mais n'est pas liée à **l'erreur aléatoire**.

Note 3 : Il convient de ne pas utiliser «**exactitude de mesure**» pour la justesse de mesure.

### Note des auteurs

La notion de justesse est un concept théorique. Un instrument est juste s'il affiche la valeur «vraie» théorique de la grandeur mesurée (mesurande). L'étalonnage cherche à quantifier l'erreur de justesse.

#### **2.1.3 Fidélité de mesure (VIM 2.15)**

Etroitesse de l'accord entre les **indications** ou les **valeurs mesurées** obtenues par des **mesurages** répétés du même objet similaires dans des conditions spécifiées.

Note 1 : La fidélité est en général exprimée numériquement par des caractéristiques telles que l'écart-type, la variance ou le coefficient de variation dans les conditions spécifiées.

Note 3 : La fidélité sert à définir la **répétabilité de mesure**, la **fidélité intermédiaire de mesure** et la **reproductibilité de mesure**.

#### **2.1.4 Condition de répétabilité (VIM 2.20)**

Condition de **mesurage** dans un ensemble de conditions qui comprennent la même **procédure de mesure**, les mêmes opérateurs, le même **système de mesure**, les mêmes conditions de fonctionnement et le même lieu, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires pendant une courte période de temps.

Note 2 : En chimie, on utilise quelquefois le terme «condition de fidélité intra-série» pour désigner ce concept.

### Note des auteurs

Les conditions de répétabilité consistent à répéter l'intégralité du processus de mesure en ne changeant aucun paramètre.

#### **2.1.5 Répétabilité de mesure (VIM 2.21)**

**Fidélité de mesure** selon un ensemble de conditions de répétabilité.

#### **2.1.6 Condition de reproductibilité (VIM 2.24)**

Condition de **mesurage** dans un ensemble de conditions qui comprennent des lieux, des opérateurs et des **systèmes de mesure** différents, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires.

Note 1 : Les différents systèmes de mesure peuvent utiliser des **procédures de mesure** différentes.

Note 2 : Il convient qu'une spécification relative aux conditions contienne, dans la mesure du possible, les conditions que l'on fait varier et celles qui restent inchangées.

#### Note des auteurs

Contrairement à la répétabilité, les conditions de reproductibilité consistent à faire varier des paramètres lorsqu'on répète des mesurages, ces paramètres devant être connus et maîtrisés. Lorsque seuls des paramètres intralaboratoire varient (personnel, durée sur laquelle s'étalent les mesurent...), on parle de fidélité intermédiaire. L'exploitation de résultats de comparaisons interlaboratoires permet de déterminer la reproductibilité dans sa dimension la plus complète.

### 2.1.7 Reproductibilité de mesure (VIM 2.25)

Fidélité de mesure selon un ensemble de **conditions de reproductibilité**.

### 2.1.8 Incertitude de mesure (VIM 2.26)

Paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des **valeurs** attribuées à un **mesurande**, à partir des informations utilisées.

Note 2 : Le paramètre peut être, par exemple, un écart-type appelé incertitude-type (ou un de ses multiples) ou la demi-étendue d'un intervalle ayant une probabilité de couverture déterminée.

Note 3 : L'incertitude comprend en général de nombreuses composantes.

#### Note des auteurs

L'incertitude de mesure permet de quantifier la qualité d'un résultat ; c'est le doute sur ce résultat.

### 2.1.9 Étalonnage (VIM 2.39)

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 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.

### Note des auteurs

- Dans la définition, le terme « indication » est à considérer comme étant la valeur indiquée par l'instrument de mesure.
- Il y a parfois confusion entre les termes « étalonnage », « calibrage » et « calibration ». Le mot « calibration » n'existe pas dans le vocabulaire français. Il s'agit d'un mot anglais dont la traduction est « étalonnage ». Ainsi, bien qu'il faille être prudent dans la lecture, lorsqu'il apparaît dans des documents en français, ce terme peut souvent être considéré comme étant l'étalonnage. En ce qui concerne le calibrage, au sens strict du terme, il s'agit d'une forme d'ajustage.
- L'opération d'étalonnage consiste souvent à connaître la justesse d'un instrument. Pour ce faire, on compare l'indication fournie par l'instrument à celle d'un étalon servant de référence. L'étalonnage permet d'établir une correspondance entre les valeurs de référence et celles délivrées par l'instrument. La première étape fournit, aux incertitudes près, les valeurs de correction à appliquer aux points où sont réalisées les mesures. Il s'agit d'une opération technique (voir exemple de certificat d'étalonnage en annexe 3). La deuxième étape revient à déterminer la courbe d'étalonnage sur l'ensemble du domaine (droite de régression par exemple) et à déterminer l'incertitude associée (figure 2). Le guide « Application du nouveau concept d'étalonnage du VIM 3 » publié par le Collège Français de métrologie décrit les principes et les outils nécessaires à la réalisation de cette deuxième étape. ce guide est complété par le logiciel de modélisation M-CARE téléchargeable gratuitement sur le site Internet [www.cfmetrologie.com](http://www.cfmetrologie.com). Il a fait l'objet d'une action collective pilotée par le CFM et financée par la DGCIS (Direction générale de la compétitivité, de l'industrie et des services).

Dans l'exemple d'étalonnage d'un spectrophotomètre, en absorbance pour une longueur d'onde de 440 nm (la figure 2) les valeurs de correction d'étalonnage sont négligeables devant les incertitudes. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer ces corrections.

Dans l'exemple d'étalonnage d'un spectrophotomètre, en absorbance, de la figure 2, les valeurs de correction d'étalonnage sont négligeables devant les incertitudes. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer ces corrections.

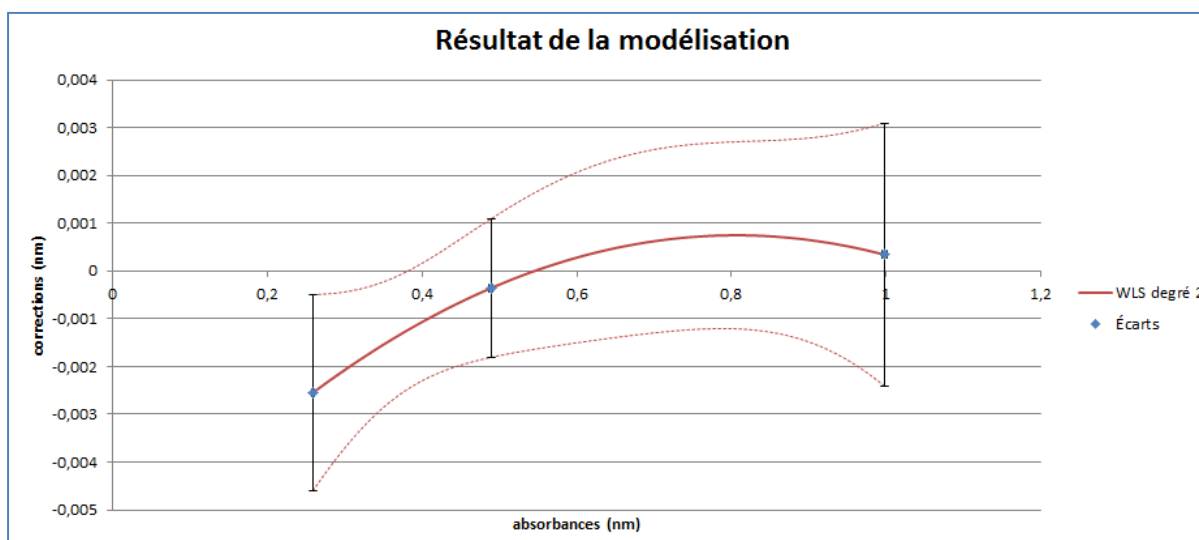
#### **2.1.10 Traçabilité métrologique (VIM 2.41)**

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 ordinale**, ou un **étalon**.

440 nm	Étalon (réf)	U réf (k = 2)	Instrument (indications)	Ecart-type sur 10 valeurs
Filtre 2	0,2588	0,0024	0,2563	0,0010
Filtre 3	0,4891	0,0028	0,4887	0,0007
Filtre 4	0,9977	0,0034	0,9980	0,0014

**Résultat des mesures**



Résultats	
Coefficients :	b0 : -0,00639663, b1 : 1,017731698, b2 : -0,011000384
Variance résiduelle :	3,46565E-30
Significativité des résidus :	Non significative
Normalité des résidus :	Oui
Conclusion :	L'instrument ne nécessite pas de correction

$$y = -0,011x^2 + 0,0177x - 0,0064$$

**Figure 2 : Application des 2 étapes pour l'étalonnage<sup>1</sup> en absorbance d'un spectrophotomètre.**

Note 2 : La traçabilité métrologique nécessite l'existence d'une **hiérarchie d'étalonnage**.

Note 8 : Le terme abrégé «traçabilité» est quelquefois employé pour désigner la traçabilité métrologique, ainsi que d'autres concepts tels que la traçabilité d'un spécimen, d'un document, d'un

<sup>1</sup> Modélisation réalisée avec le logiciel M-CARE disponible sous : <http://cfmetrologie.com/>

instrument ou d'un matériau, où intervient l'historique (la trace) d'une entité. Il est donc préférable d'utiliser le terme complet « traçabilité métrologique » s'il y a risque de confusion.

#### Note des auteurs

La traçabilité des résultats de mesure nécessite :

- l'existence d'une chaîne de traçabilité métrologique (voir ci-après) ;
- la conservation des enregistrements permettant d'apporter la preuve de cette traçabilité (dossier d'estimation des incertitudes, certificats d'étalonnage et constats de vérification, données brutes de mesure...).
- la connaissance de l'incertitude sur le résultat de mesure implique que la traçabilité a été établie.

#### **2.1.11 Chaîne de traçabilité métrologique (VIM 2.42)**

Succession **d'étalons** et **d'étalonnages** qui est utilisée pour relier un **résultat de mesure** à une référence.

Note 1 : Une chaîne de traçabilité métrologique est définie par l'intermédiaire d'une **hiérarchie d'étalonnage**.

#### Note des auteurs :

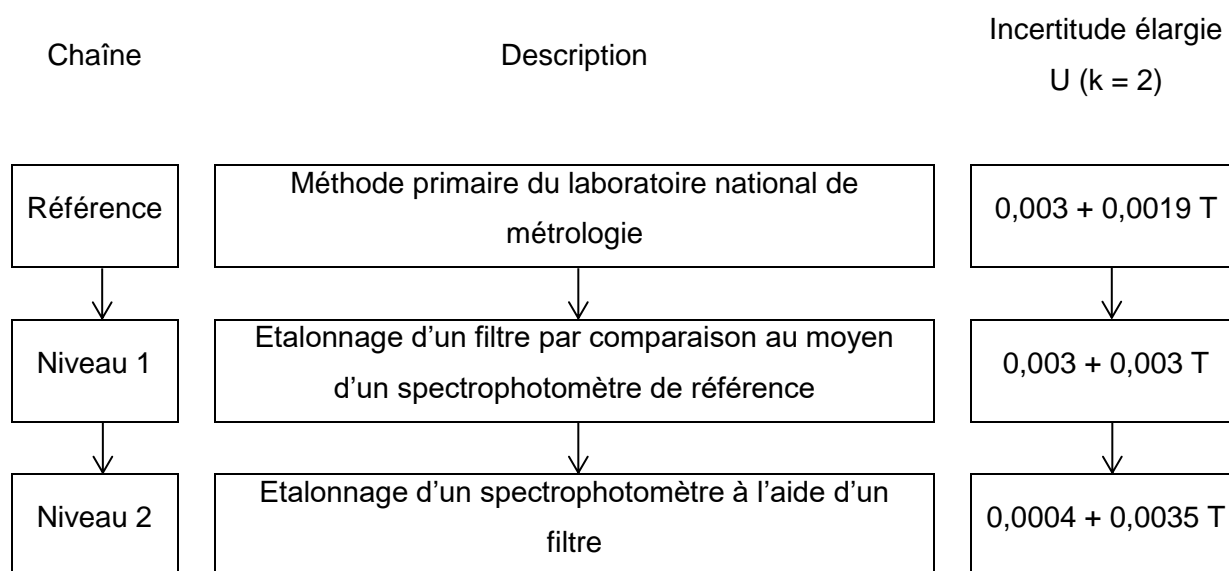
La notion de chaîne de traçabilité métrologique peut être représentée par une succession de maillons depuis un étalon de référence du système international d'unités (SI) jusqu'à la mesure dans l'atelier (figure 3) ; il existe autant de chaînes de traçabilité métrologique que de grandeurs mesurables.

La figure 3 présente un exemple de la chaîne de traçabilité métrologique française en photométrie, dans le domaine spectral de 360 nm à 780 nm. Les incertitudes sont proportionnelles au facteur de transmission T. La méthode de référence et le niveau 1 sont mis en œuvre au sein du laboratoire national de métrologie.

#### **2.1.12 Vérification (VIM 2.44)**

Fourniture de preuves tangibles qu'une entité donnée satisfait à des exigences spécifiées.

Note 3 : Les exigences spécifiées peuvent être, par exemple, les spécifications d'un fabricant.



**Figure 3 : Exemple de chaîne de traçabilité métrologique en photométrie, dans le domaine visible, pour des valeurs du facteur de transmission comprises entre 0,03 et 1.**

#### Note des auteurs

La remise en service d'un équipement de mesure après étalonnage nécessite que l'on effectue une vérification de l'équipement pour s'assurer que les résultats d'étalonnage restent à l'intérieur de critères d'acceptation définis. Ces critères sont fonction du mode d'utilisation de l'équipement, des besoins en termes d'incertitude sur les résultats de mesure et d'éventuelles exigences extérieures (normatives, réglementaires, client...).

L'utilisateur définit des EMT à ne pas dépasser (voir définition plus loin dans le texte) ; la vérification consiste alors à comparer les résultats d'étalonnage avec ces valeurs limites (figure 4). C'est généralement dans ce sens que les métrologues utilisent le terme de vérification. Dans le cas d'une telle vérification, il convient de préciser les règles appliquées pour prononcer la conformité. Les deux règles les plus couramment utilisées consistent soit à déclarer la conformité sans tenir compte des incertitudes ( $|\text{Erreur}| < \text{EMT}$ ), soit à déclarer la conformité en tenant compte des incertitudes ( $|\text{Erreur}| < [\text{EMT} + U]$  où U est l'incertitude élargie du résultat de l'étalonnage). Une règle plus raisonnable consiste à définir les limites d'acceptation en fonction du niveau de risque que l'on peut accepter de prendre.

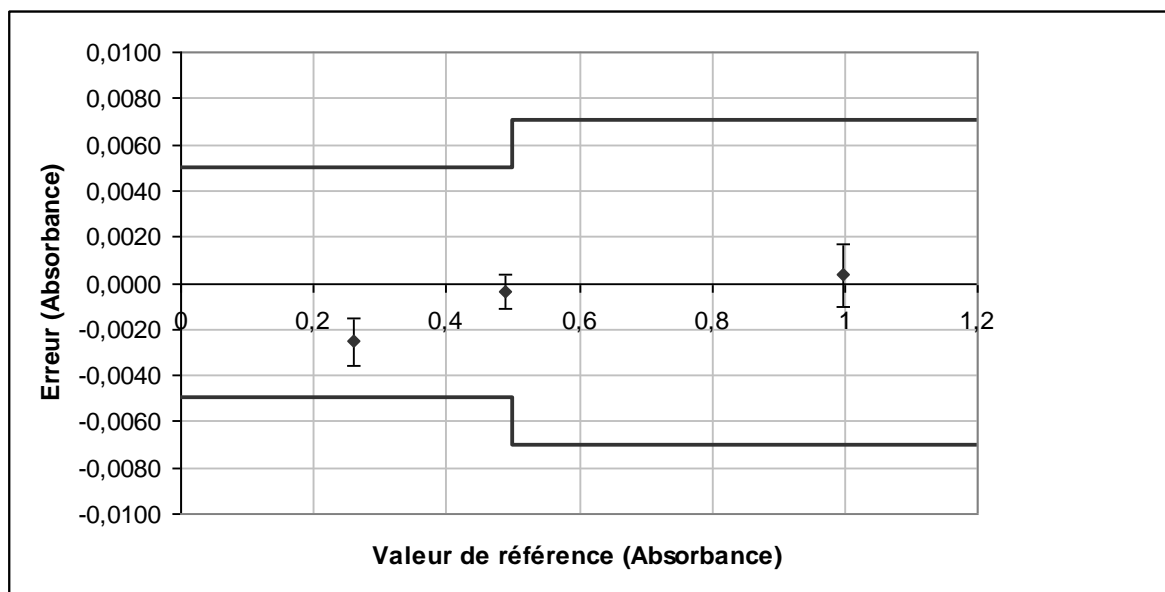
Lorsque l'on n'applique pas de correction d'étalonnage, celles-ci sont ajoutées à l'incertitude d'étalonnage. Cette façon de faire conduit à une incertitude plus grande que si l'on applique les corrections d'étalonnage, mais suffisante pour un grand nombre d'applications.

Enfin, dans le domaine de l'analyse, il est courant d'effectuer des contrôles qualité internes en analysant régulièrement des « témoins ». Cette pratique permet de surveiller la stabilité du

processus de mesure in situ et très régulièrement. Il s'agit là aussi d'une vérification, on parle parfois de vérification intermédiaire. Ce contrôle permet, entre autres, d'anticiper un problème de mesure survenant entre deux étalonnages.

Lorsque l'on applique des corrections d'étalonnage il n'y a pas lieu de définir des EMT. Par contre, il est nécessaire de vérifier la stabilité de l'équipement de mesure entre deux étalonnages, la valeur limite de dérive constituant l'une des composantes de l'incertitude de mesure associée à l'utilisation de l'équipement. Le critère d'acceptation de l'équipement est alors cette valeur de dérive maximale que l'on accepte.

L'exemple présenté en figure 4 correspond à l'étalonnage en absorbance d'un spectrophotomètre, pour une longueur d'onde de 440 nm. Les EMT sont définies par l'utilisateur à 0,005 pour les absorbances inférieures à 0,5 et à 0,007 au-delà. Dans le cas présent, même en tenant compte des incertitudes de mesure, les erreurs sont à l'intérieur des limites de spécification, ce qui permet de conclure à la conformité du spectrophotomètre.



**Figure 4 : Résultats d'étalonnage et de vérification d'un spectrophotomètre en absorbance**

### 2.1.13 Ajustage d'un système de mesure (VIM 3.11)

Ensemble d'opérations réalisées sur un **système de mesure** pour qu'il fournisse des **indications** prescrites correspondant à des **valeurs** données des grandeurs à mesurer.

Note 1 : Divers types d'ajustage d'un système de mesure sont le **réglage du zéro**, le réglage de décalage, le réglage d'étendue (appelé aussi réglage de gain).



Note 2 : Il convient de ne pas confondre l'ajustage d'un système de mesure avec son **étalonnage**, qui est un préalable à l'ajustage.

Note 3 : Après un ajustage d'un système de mesure, le système demande généralement à être ré-étalonné.

#### 2.1.14 Résolution (VIM 4.14)

Plus petite variation de la **grandeur** mesurée qui produit une variation perceptible de l'**indication** correspondante.

##### Note des auteurs

Sur un spectrophotomètre, on distingue deux types de résolution : la résolution spectrale et la résolution photométrique.

La résolution spectrale ( $\delta\lambda$ ) d'un spectrophotomètre, également appelée limite de résolution ou pouvoir de résolution, est définie conventionnellement comme étant la largeur à mi-hauteur de la bande spectrale de rayonnement filtrée par l'instrument (figure 5). Ainsi, on pourra distinguer deux pics monochromatiques d'intensité égale si leur écart de longueur d'onde est supérieur ou égal à  $\delta\lambda$ .

La figure 5 est un exemple de mesure de la raie d'émission à 656,1 nm d'une source deutérium en utilisant une bande passante de 0,5 nm.

La résolution ( $\delta\lambda$ ) est indiquée en unité de la longueur d'onde ( $\lambda$ ), c'est-à-dire en nm. Généralement, on préfère caractériser le spectrophotomètre par son pouvoir de résolution  $R = \lambda / \delta\lambda$  qui est une grandeur sans dimension.

En ce qui concerne la résolution photométrique, il s'agit de la plus petite variation du rayonnement transmis ou réfléchi que le spectrophotomètre arrive à détecter.

La notion de pouvoir de résolution correspond à la capacité à différencier deux composés (figure 6). Sur cette figure, avec une bande passante de 0,1 nm, il est possible de détecter deux pics sur la raie d'émission du deutérium à 656,1 nm, ce que ne permet pas une bande passante de 0,5 nm.

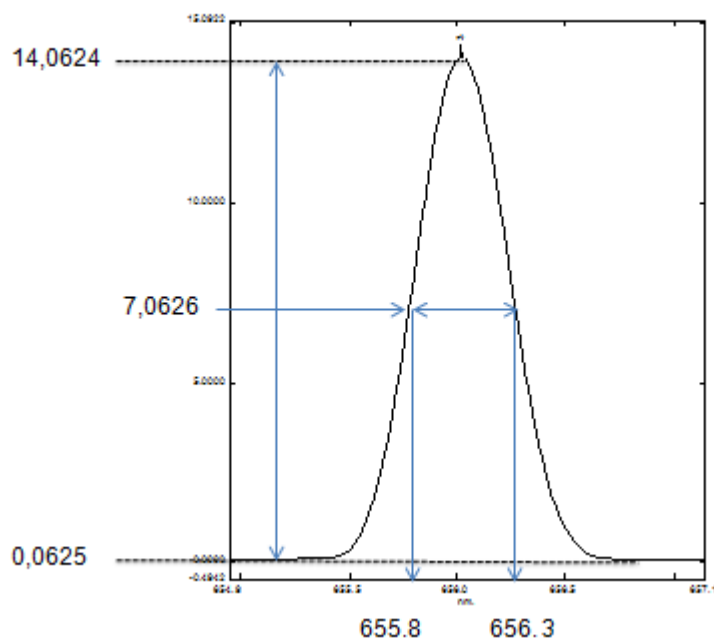


Figure 5 : Mesure d'une raie spectrale avec une bande passante est de 0,5 nm.

### 2.1.15 Limite de détection (VIM 4.18)

**Valeur mesurée**, obtenue par une **procédure de mesure** donnée, pour laquelle la probabilité de déclarer faussement l'absence d'un constituant dans un matériau est  $\beta$ , étant donnée la probabilité  $\alpha$  de déclarer faussement sa présence.

Note 1 : L'UICPA recommande des valeurs par défaut de  $\alpha$  et  $\beta$  égales à 0,05.

Note 3 : Le terme «sensibilité» est à proscrire au sens de limite de détection.

#### Note des auteurs

Pour un spectrophotomètre la limite de détection est la plus petite valeur significative du rapport photométrique ( $I/I_0$ ).