

MÉTROLOGIE EN CHIMIE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La métrologie est la science des mesures. Si ce terme a été traditionnellement utilisé dans le domaine des mesures de paramètres physiques (par exemple température, pression, dimensions, temps, etc.), il est de plus en plus fréquemment employé dans le secteur des mesures physico-chimiques (par exemple calculs de constantes d'équilibre), chimiques (identification/quantification d'éléments ou composés) ou biologiques (par exemple comptage d'organismes microbiens). En parallèle des études théoriques, la chimie analytique représente une des pierres de base de la chimie et englobe le concept récent de « métrologie chimique » (Valcárcel *et al.*, 1998)

dont les principes ont été trop souvent sous-estimés par les analystes.

La qualité des données analytiques est intimement liée aux principes de la métrologie, et génère un intérêt croissant de la part des laboratoires et des utilisateurs de résultats d'analyses. Cette prise de conscience n'est pas nouvelle pour les analystes et rejoint les préoccupations majeures de cette fin de siècle dans le domaine de la science et de la technologie : atteindre l'excellence. Cette excellence s'associe à une prise de responsabilité grandissante de la part des laboratoires en matière de résultats de mesures, et dans de nombreux cas à des conséquences légales. Durant les dix dernières années, le concept de qualité dans les laboratoires d'analyses chimiques a été abordé d'une manière systématique comme une extension des systèmes de qualité déjà largement appliqués dans les secteurs de l'industrie et des services. Les laboratoires ont dû adapter les systèmes d'assurance qualité existants à leur propre initiative ou sous la pression de leurs « clients » ou des organismes dont ils dépendent. Les aspects de contrôle de qualité ou d'assurance qualité sont englobés dans la discipline plus vaste que constitue la métrologie.

Le développement de la métrologie en chimie se base sur des guides élaborés depuis plusieurs dizaines d'années dans le domaine de la physique. En fait, les normes et les guides internationaux existants (par exemple Guides ISO) ont été établis selon des principes généraux et ne font pas de différences marquées entre les mesures physiques, chimiques ou biologiques. Ces documents reflètent souvent l'approche traditionnelle des physiciens métrologistes qui est aux antipodes des besoins pratiques et de la réalité du travail routinier des laboratoires d'analyses chimiques ou microbiologiques. Au sens large, la métrologie dans le domaine de la physique n'est pas confrontée à des problèmes majeurs sur le plan de la traçabilité, mais est plutôt concernée par les efforts nécessaires pour diminuer l'incertitude des mesures. Par contraste, la traçabilité est le souci principal de la métrologie en biologie car elle est confrontée à un manque de références (étalons, matériaux de référence), alors que l'incertitude (en général très élevée) est un problème qui est, encore à ce jour, considéré comme secondaire. La métrologie en chimie se situe entre ces deux disciplines, disposant de moyens directs ou indirects pour démontrer la traça-

bilité des mesures, bien que cela soit difficile dans de nombreux cas.

Des efforts nombreux ont été faits par des groupes de chimistes issus d'organisations nationales ou internationales, avec pour objectif d'établir les bases de la métrologie chimique ; bien que ces approches soient plus théoriques que pratiques, elles sont très utiles pour progresser dans la voie de l'établissement d'un système cohérent qui pourra être appliqué, dans le futur, par les laboratoires d'analyses de routine.

L'objectif de cet ouvrage est de décrire les concepts de métrologie en chimie, en se focalisant sur les analyses de l'environnement, et de décrire tous les aspects qui ont un lien direct ou indirect avec les mesures réalisées dans le contexte de la surveillance de la qualité de l'environnement.

1. Introduction

Il est désormais admis que l'établissement d'un système, clair et facile à mettre en œuvre, de métrologie en chimie représente la voie à suivre pour améliorer la qualité des données analytiques (Valcárcel

et al., 1998). Ce système englobe des concepts de base tels que la traçabilité, l'incertitude, l'étalonnage, la validation, etc. des mesures, qui sont définies ci-dessous. Le fait qu'un système métrologique cohérent soit nécessaire et qu'il doit être reconnu au niveau international a été démontré dès le XIX^e siècle. Les bénéficiaires directs d'un tel système sont, en premier lieu, les analystes qui ont besoin des bases de la métrologie pour travailler dans des conditions correctes et produire des données de qualité et, en second lieu, les utilisateurs des données (par exemple législateurs, organismes de surveillance, légistes, consommateurs, etc.) ; ce dernier point illustre l'aspect de service des sciences analytiques qui est trop souvent oublié ou méjugé : les sciences analytiques doivent répondre aux demandes des utilisateurs et délivrer des réponses réelles à ces demandes, et non pas seulement des résultats bruts ou autres données. En matière de métrologie, les mesures doivent donc être effectuées dans le cadre d'un système organisé garantissant que :

- L'information (données analytiques) est exprimée selon un système d'unités reconnu, en principe les unités du Système International (SI) ;

- Les résultats sont comparables à la fois dans le temps et entre laboratoires ;
- Les données sont fournies à l'utilisateur avec des informations claires quant à leur signification (« intervalles de confiance » ou incertitude).

Dans plusieurs secteurs de la chimie analytique, le manque de substances de référence (étalons et/ou matériaux de référence) ne permet pas d'établir clairement la traçabilité des résultats d'analyses à des unités ou références reconnues. Considérant l'unité SI en chimie (la mole), force est de constater que le concept de traçabilité en chimie analytique est loin d'être applicable et appliqué dans la pratique courante. Les paragraphes suivants discutent des écarts existants entre la théorie et la pratique.

2. Les utilisateurs

2.1. Dans l'industrie

Les activités industrielles ont besoin des sciences analytiques pour le contrôle des chaînes de production et de la qualité des produits finis. Dans ce contexte, une bonne reproductibilité des mesures dans le temps (voir définition dans le paragraphe 4.3.3) et

entre les instruments de mesures est exigée. Afin d'obtenir cette reproductibilité, l'industrie travaille selon des règles (adaptées selon les cas) de contrôle de qualité établis par des systèmes tels que les Bonnes Pratiques de Laboratoire (BPL) ou les normes de la série ISO-9000. La nécessité d'obtenir une bonne comparabilité des données n'intervient que lorsqu'un contrôle entre plusieurs laboratoires d'une même usine (par exemple contrôle de qualité entre plusieurs unités de production) s'avère nécessaire ; cette comparabilité avec des laboratoires extérieurs est également requise lorsque les mesures doivent répondre à des critères commerciaux ou légaux (par exemple respect de normes, contraintes légales, demandes de clients, etc.). Les aspects métrologiques concernent l'industrie qui doit mettre en œuvre des systèmes d'analyse aptes à s'adapter à des changements de procédures ou à une modernisation des instruments de mesure sans perturber la comparabilité interne.

2.2. Les laboratoires d'essais (non industriels)

Les laboratoires d'essais doivent fournir des résultats d'analyse à des tiers. Ce faisant, ils doivent

garantir que leur travail a été réalisé selon un système de qualité adéquat. La justesse des analyses est ici le facteur déterminant car les résultats doivent être comparables à ceux obtenus par d'autres laboratoires ayant analysé le même échantillon (en pratique, comme nous le verrons plus loin, cette comparabilité est souvent altérée par les sources d'erreurs dues à l'échantillonnage). La validation des méthodes implique également que les résultats soient comparables dans le temps (reproductibilité).

2.3. Les besoins spécifiques

Une chaîne de mesures (excluant les aspects d'échantillonnage) débute par le traitement de l'échantillon et se termine par le calcul des résultats et le rapport d'analyse pour l'utilisateur des données. De la première à la dernière étape, l'échantillon subit des altérations successives (par exemple minéralisation, extraction) qui vont modifier sa composition physico-chimique. En parallèle, les instruments de mesure (par exemple spectroscopie) requièrent une procédure d'étalonnage du signal final qui englobe également plusieurs étapes successives. Toutes ces interventions incluent le risque

d'une perte de l'information ou de contamination par des manipulations incorrectes. La validation des méthodes implique que toutes les sources éventuelles d'erreurs soient détectées et résolues, et qu'un système de contrôle de qualité soit mis en place pour détecter l'introduction de telles erreurs. Dans ce contexte, le concept de traçabilité diffère beaucoup d'un domaine analytique à un autre : il existe, par exemple, une énorme différence entre des analyses de gaz par des capteurs et des déterminations de composés organiques dans des boues résiduelles ; ces aspects seront discutés en détail dans les autres chapitres de cet ouvrage.

La surveillance continue (de procédés ou de la qualité de l'environnement) diffère des analyses chimiques classiques. L'industrie a compris depuis longtemps qu'il est plus effectif, en termes de coûts, de contrôler la qualité d'un procédé que celle du produit final. Ceci implique que les types de mesures soient très différents des techniques de laboratoires car ils reposent sur des paramètres mesurés en continu (par exemple chaîne de production, traitement des eaux résiduelles, contrôle des émissions de gaz toxiques, etc.) basés sur des systèmes automatisés et

auto-étalonnés pilotés par ordinateur. En plus de la vérification de la qualité de l'étalonnage, une garantie doit être donnée en termes de transmission et de traitement des données par les logiciels utilisés. Cette approche d'assurance qualité permet de s'affranchir des erreurs liées à l'échantillonnage et aux manipulations hasardeuses en laboratoire ; elle requiert des procédures de validation et de contrôle de qualité adaptées.

3. Les unités de référence : un peu d'histoire

Depuis toujours, les hommes ont eu besoin d'unités de référence (unités de temps, poids, volume, température, etc.). Les quantités fondamentales de longueur, masse et temps que nous connaissons ont déjà une longue histoire et correspondent souvent à une classification arbitraire. À titre d'exemple, l'origine de la mesure du yard anglais était la longueur du bras du roi de l'époque ; il était supposé correspondre à la distance entre le bout des doigts et le nez de Henri 1^{er} (1100-1137). L'utilisation de cette unité de mesure était surtout destinée à la vente de vêtements (Wilson et Weir, 1995). Le premier « Yard étalon », constitué d'une barre de

fer, a été établi sous le règne d'Édouard 1^{er} (1272-1307). Plus tard, d'autres yards étalons ont été constitués (en argent ou en bronze) et gardés en lieu sûr au cours des siècles suivants. Le Yard Impérial a été établi en 1878 par l'acte sur les Poids et Mesures avec des spécifications précises (alliage de bronze avec pour composition 16 Cu, 2 $\frac{1}{2}$ Sn, 1 Zn) ; il est défini comme la distance, à 62 °F, entre deux graduations transversales gravées sur la surface de bouchons en or insérés à chaque extrémité de la barre. L'acte de 1878 prescrit que les copies de ce yard devaient être vérifiées par comparaison entre les différentes copies tous les dix ans, et par comparaison avec le yard impérial tous les vingt ans. Une anecdote sur le développement de l'unité de mesure connue comme le pied illustre les problèmes de comparabilité existants au Moyen Âge : le pied correspondait à la longueur du pied du roi. À ce titre, la longueur intérieure de la cathédrale St-Paul a été établie à 690 pieds en 1313, alors qu'une mesure effectuée en 1657 indiquait 560 pieds, la taille de la cathédrale n'ayant bien évidemment pas réduite entre-temps ! Le pied est désormais établi comme un tiers de yard.

Un exemple récent d'erreur de mesure métrologique liée aux différences d'unité a été donné dans un secteur de haute technologie : La NASA a révélé que c'est l'omission de convertir en kilomètres des calculs faits en miles qui a été à l'origine de l'écrasement de Mars Climate Orbiter le 22 septembre 1999. Au moment de la programmation de la sonde pour qu'elle passe à une centaine de kilomètres de Mars lors de sa mise en orbite, un groupe d'ingénieurs utilisait dans ses calculs les unités anglaises alors qu'un autre travaillait en système métrique. La sonde est, par conséquent, passée à 60 kilomètres de la planète au lieu de 60 miles, si proche qu'elle a brûlée dans l'atmosphère martienne. Cette « erreur » a représenté une perte de 150 millions de dollars américains.

Source : Cybersciences.

En termes d'unités de poids, la livre britannique trouve ses origines dans la livre romaine (0,327 kg) utilisée dans tout l'empire romain. La livre a été définie par l'acte sur les Poids et Mesures de 1878 comme la masse d'un cylindre de platine maintenu à des conditions de stockage bien spécifiées. Les sous unités ont été décidées arbitrairement comme des multiples de six, huitaines, douzaines, etc. contrairement aux intervalles plus consistants des dizaines du système métrique.

3.1. Les unités du Système International (SI)

Les unités de longueur et de masse les plus communément utilisées sont dérivées du système métrique dont l'origine était au moins aussi arbitraire que celle du système britannique.

3.1.1. *Le mètre*

Le système métrique a été fondé en France durant la révolution. L'unité de longueur du mètre était alors dérivée d'une dimension particulière de la terre (égale à un dix millionième du quadrant du méridien de Paris). En 1790, Talleyrand a proposé une longueur de référence basée sur la longueur d'un pendule oscillant à intervalles d'une seconde (une définition similaire a été proposée pour le yard anglais en 1824). Le gouvernement français décida d'établir un mètre étalon, constitué d'une barre de platine à section rectangulaire de $(25,3 \times 4)$ mm. Cette barre, ainsi que le kilogramme étalon (également en platine), fut déposée aux Archives Nationales, créant ainsi le premier « mètre des archives ». En 1869, il fut décidé de procéder à l'établissement d'un nouveau mètre étalon, faisant suite à un mouvement international vers plus de justesse et de

pérennité des références ; cette décision fut la base de la fondation du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM).

En 1889, le nouveau mètre étalon a été constitué d'une barre d'alliage platine-iridium (90 Pt, 10 Ir) avec une section en forme de X. Tout comme le yard étalon, il est soutenu aux deux extrémités par deux cylindres assurant une stabilité parfaite. La longueur actuelle du mètre est définie comme la distance entre deux graduations transversales gravées aux extrémités et stabilisées à la température de fusion de la glace, 0 °C. La barre N° 6 a été sélectionnée comme le nouveau mètre étalon international ; cette barre, ainsi que ses copies agréées, est conservée au BIPM à Sèvres, près de Paris. À intervalles de dix ans, les étalons de travail sont vérifiés par comparaison avec les copies du mètre étalon fournies par les instituts nationaux de métrologie. Il est ainsi possible, par le biais d'étalons de travail, de démontrer la traçabilité d'une mesure de longueur à un étalon national, dans ce cas la copie d'un étalon national dont l'original se trouve à Sèvres.

La difficulté fondamentale de se référer à la mesure d'une pièce de métal est bien reconnue. De

ce fait, dans le cas du mètre, une longueur d'onde étalon de 1 mètre utilisant la ligne rouge du cadmium ($\lambda_R = 6\,438,4696 \times 10^{-10}$) a été définie. Le mètre a plus récemment été recommandé comme la valeur de 1 650 763,73 fois la longueur d'onde (dans le vide) de la radiation orange du krypton 86.

3.1.2. *Le kilogramme*

L'étalon international du kilogramme est un cylindre solide de platine-iridium avec un diamètre égal à sa hauteur. L'alliage est le même que celui utilisé pour le mètre étalon, et il est également conservé au BIPM à Sèvres dans les mêmes conditions de stockage. Des copies de cet étalon sont conservées par les instituts de métrologie nationaux et vérifiées à intervalles réguliers (tous les dix ans). En 1901, la Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM) a déclaré que le kilogramme était l'unité de masse (égale à la masse de l'étalon) ; cette déclaration a été considérée nécessaire pour mettre fin à l'ambiguïté entre les termes « poids » et « masse » (Wilson et Weir, 1995).

3.1.3. *Le temps*

La mesure du temps a également varié en fonction des âges de l'humanité et a généré divers calen-

driers qu'il serait trop long de décrire dans cet ouvrage. À l'heure actuelle, la mesure du temps est toujours plus ou moins arbitraire. Le temps du méridien de Greenwich (GMT), comportant des zones de temps basées sur des mesures de longitudes, établit une ligne imaginaire entre les pôles passant par Greenwich (Londres) comme la base de mesure comparative du temps du jour. Alors, assez arbitrairement, le cycle du jour est divisé en heures, minutes et secondes. Les inexactitudes de ces mesures originales ont conduit à introduire un cycle quadriennal nécessitant un jour d'ajustement à but correctif. Avec la sophistication croissante des instruments, des ajustements très faibles sont faits de temps en temps pour faire coïncider le temps du calendrier avec le temps céleste mesuré par la rotation de la terre autour du soleil.

La mesure du jour moyen solaire a conduit, dans les premiers temps, à définir la seconde comme $1/86400^e$ du jour moyen solaire. Il existe, toutefois, des irrégularités dans la rotation de la terre et, de ce fait, des inexactitudes correspondantes dans la mesure de la seconde. En 1956, la seconde a donc été définie comme $1/31\,556\,925,9747$ de l'année tropicale

1900. Entre 1956 et 1968, cette mesure était connue comme la seconde éphéméride.

En 1968, la seconde éphéméride a été remplacée par une unité SI, la seconde atomique. Cette seconde est basée sur la radiation entre deux niveaux de l'état de base de l'atome de césium-133. Cette valeur est équivalente à 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les niveaux. Alors que la seconde est certainement l'unité la plus exactement connue des unités fondamentales, des ajustements doivent toutefois être faits au temps calendaire.

3.1.4. La température

De même que pour les autres unités, l'établissement d'unités de température a évolué au cours de l'histoire. Une unité couramment utilisée en Grande-Bretagne était, et est toujours, le degré Fahrenheit (F) qui est basé sur le point de congélation de l'eau pure égal à 32 °F et un point d'ébullition équivalent à 212 °F ; cette échelle comporte donc 180° entre les points de congélation et d'ébullition. L'échelle Fahrenheit a été supplantée par l'échelle centigrade ou Celsius (C) qui est basée sur

le même système de mesure, c'est-à-dire les points de congélation et d'ébullition de l'eau pure qui sont établis à 0° et 100 °C, respectivement.

Avec les connaissances croissantes et les mesures de températures de plus en plus basses, il a pu être prédit qu'il existe un zéro absolu pour la température, à environ -273 °C. Ce zéro est devenu le point de départ d'une échelle absolue de mesure de température : le zéro kelvin (0 °K) qui utilise des degrés Celsius comme unités mais mesure toutes les températures sur une échelle positive à partir du zéro absolu.

Au même titre que les autres unités, une définition acceptée au niveau international a été établie en 1954 : la définition de l'unité de température thermodynamique utilise le point triple de l'eau (la température à laquelle les états solide, liquide et gazeux coexistent à pression atmosphérique) comme point de référence. La température à ce point a été établie à 273,16 °K. En 1967, il a été décidé que l'unité kelvin de la température thermodynamique est donc égale à une fraction de $1/273,16$ de la température thermodynamique du point triple de l'eau.