

## Mise en place d'un laboratoire de production de matériaux de référence certifiés

Lucie Bothorel<sup>1,a</sup> et Rachel Champion<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Manumasure, Ingénieur chimiste chargé de projet, 69330 Meyzieu, France

<sup>2</sup>Laboratoire National de métrologie et d'Essai, Responsable technique électrochimique, 75524 Paris, France

**Résumé.** Les difficultés de traçabilité rencontrées actuellement dans l'industrie exposent un problème de fond : le **manque de fiabilité des contrôles**. L'utilisation d'instruments d'analyses de plus en plus précis est inutile sans l'emploi d'étalons de référence permettant de certifier la qualité et l'exactitude d'une mesure. Sans une référence fiable, aucune traçabilité n'est envisageable. C'est dans ce contexte que la société MANUMESURE a décidé de créer le premier laboratoire français accrédité producteur de matériaux de référence certifiés COFRAC pour des étalons de référence en pH-métrie. Cette présentation se propose de rappeler les enjeux de la traçabilité métrologique, afin de mieux appréhender l'importance de l'emploi de matériaux de référence certifiés. Nous aborderons ensuite les spécifications de la récente accréditation COFRAC des producteurs de matériaux de références (PMR). Enfin, la mise en place du laboratoire PMR de MANUMESURE sera présentée d'un point de vue technique et organisationnel.

**Abstract.** The traceability difficulties currently encountered in industry reveal a fundamental problem: the **unreliability of the tests**. There is no point in using increasingly precise analytical instruments if there are no references standards implemented so that the quality and accuracy of a measurement can be certified. Without a reliable reference, traceability is impossible. In this context, MANUMESURE has decided to set up the first French laboratory accredited as Reference Material Producer by COFRAC for pH measurement reference standards. This presentation proposes to review the stakes involved in metrological traceability in order to highlight the importance of using certified reference materials. We will then deal with the specifications of the recent COFRAC accreditation of Reference Material Producers (RMPs). Finally, we will examine the technical and organizational aspects of setting up MANUMESURE's RMP laboratory.

### 1 La traçabilité métrologique

#### 1.1 Intérêts de la traçabilité métrologique

La métrologie, science de la mesure, permet de donner du sens à l'action de mesurer. Elle ne permet pas d'obtenir la valeur vraie de la grandeur mais de comparer cette grandeur à une référence, communément appelée étalon primaire. Cette relation permet de transposer une mesure dans le temps et l'espace par utilisation d'une référence unique et pérenne.

Cependant, toute mesure n'est qu'une approximation de la réalité, car elle est obligatoirement entachée d'erreurs. La figure 1 schématise les composantes de l'erreur de mesure, appelée également incertitude, attribuable à une mesure de pH.

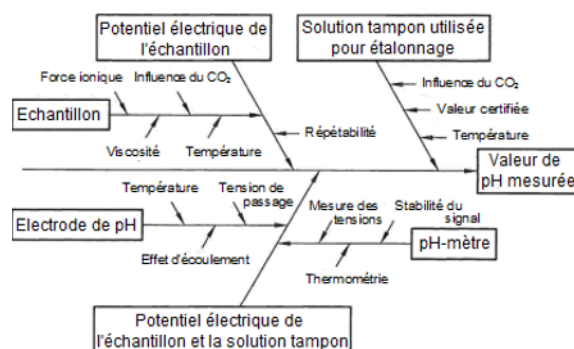


Figure 1. Composantes de l'incertitude de mesure de pH [1]

L'incertitude de mesure est un indicateur de la qualité d'un résultat et de la fiabilité qu'on peut lui accorder [2]. Cette incertitude, plus importante encore que la valeur à laquelle elle se rapporte, permet de ne plus viser la

<sup>a</sup> Corresponding author: lucie.bothorel@manumasure.fr

« mesure exacte » mais seulement la « mesure maîtrisée ».

## 1.2 Une mesure maîtrisée

Réaliser une mesure maîtrisée, revient à faire des choix et évaluer leurs conséquences.

### 1.2.1 Choix préalables à la mesure

Ces choix se basent sur l'**analyse du processus**, étape déterminante permettant d'identifier les facteurs d'influences susceptibles d'introduire une variation sur le résultat. Le diagramme des 5 M (cf. figure 1) peut être utilisé afin de réaliser l'analyse du processus et effectuer les choix suivants :

- Quelle sensibilité de l'appareil de mesure ?
- Quelle fiabilité du matériau de référence (MR) ?
- Quelles conditions expérimentales ?
- Quelle procédure de mesure ?

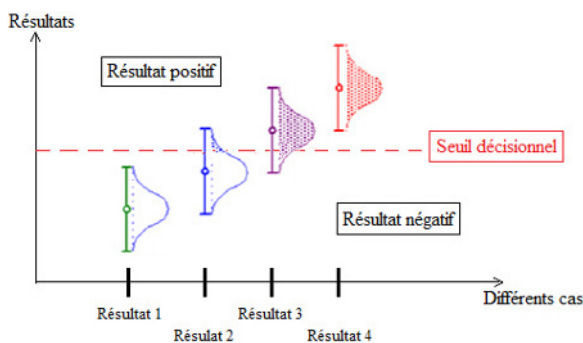
Ces choix, déterminants l'incertitude de la mesure, permettent de ne pas réaliser de surqualité, synonyme de dépenses inappropriées et surdimensionnées.

### 1.2.2 Choix post mesure

- La valeur mesurée est-elle conforme aux attentes ?

Ce choix, dépendant directement de l'incertitude de mesure, permet de donner un résultat de mesure dont le risque est évalué. La mesure ainsi maîtrisée permet de prendre des décisions justifiées et argumentées, avec un risque connu.

Exemple : la maîtrise de la mesure dans un diagnostic médical. La figure 2 permet d'appréhender les notions de risque, d'incertitude et de mesure maîtrisée. Différents résultats d'analyses (rond) associés à leurs incertitudes (barre d'erreur) sont positionnés par rapport à un seuil décisionnel. La prise de risque dans la décision médicale dépend du chevauchement du résultat avec le seuil décisionnel.



**Figure 2.** Exploitation de l'incertitude de mesure comme outil d'aide à la décision [3]

Commentaires : Pour le résultat 2, le risque de dépassement du seuil décisionnel existe (risque de faux négatif). Pour le résultat 3, le risque d'une non-atteinte du seuil décisionnel existe (risque de faux positif). Sans estimation de l'incertitude de mesure, ces résultats d'analyse deviendraient inexploitables.

## 1.3 L'importance du matériau de référence en analyse

Trop souvent considéré comme moins important que les capacités de l'instrument de mesure (sa limite de

détection), le matériau de référence utilisé pour étalonner l'appareil entre directement dans l'évaluation de l'**incertitude** de la mesure. Ce matériau de référence permet également d'évaluer la **justesse** d'un résultat et d'une méthode de mesure, en évaluant le **biais** : l'écart entre la réponse de l'instrument de mesure et la valeur certifiée du matériau de référence, dans la limite de l'incertitude attribuée au MR. Enfin, dans le cas des substances pures, le matériau de référence est utilisé pour confirmer l'**identité d'un analyte**. Son choix est donc primordial pour obtenir une mesure exploitable.

Outre ces aspects techniques, le matériau de référence permet d'établir la **traçabilité métrologique** de la mesure, afin d'assurer que l'unité du résultat soit universelle.

Deux types de matériaux de référence sont reconnus par le COFRAC, les matériaux de références certifiés et les matériaux de références non certifiés [4].

## 1.4 Matériaux de référence certifiés et matériaux de référence non certifiés

Le Guide ISO 30 [5] donne pour définition de ces deux types de matériaux :

- Matériau de référence (MR) non certifié : « matériau ou substance dont une valeur de la propriété est **suffisamment homogène** et **bien définie** pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution de valeurs aux matériaux. ».
- Matériau de référence certifié (MRC) : « matériau de référence, accompagné d'un **certificat**, dont une valeur de la propriété est certifiée par une procédure qui établit son **raccordement** à une réalisation exacte de l'unité dans laquelle les valeurs de propriété sont exprimées et pour laquelle **chaque valeur certifiée** est accompagnée d'une **incertitude** à un **niveau de confiance** indiqué ».

Malgré ces différences de fiabilité, les producteurs peuvent être accrédités pour la fabrication de matériaux de référence certifiés et de matériaux de référence non certifiés. La qualité métrologique d'un matériau de référence non certifié reste cependant souvent insuffisante dans le cas d'une analyse quantitative.

## 2 Accréditation d'un laboratoire de production de matériaux de référence certifiés

La nécessité des laboratoires d'essais d'utiliser des matériaux de référence pour estimer l'incertitude de leurs mesures a cependant entraîné des dérives. Depuis quelques années, des matériaux de référence sans de réelles garanties de qualité pour leurs utilisateurs, se multiplient. Ainsi, certains fabricants commercialisent des étalons pH « haute résolution » et certifient à leurs clients une incertitude de pH inférieure à celle qu'attribuent les laboratoires nationaux de métrologie à leurs étalons primaires.

C'est en constatant le besoin de réglementer l'emploi des MR et dans le but de protéger le consommateur, que la section laboratoire du COFRAC décida dès 2011 de

mettre en place l'accréditation des producteurs de matériaux de référence (PMR).

## 2.1 Référentiels et historique

La série des 6 guides ISO, traitant des différents aspects des matériaux de référence, commença à être rédigée dès 1992[6]. Les 4 premiers guides (Guide ISO 30 à 33), formalisent les termes et définitions en rapport avec les matériaux de référence, le contenu de leurs certificats et étiquettes et les bonnes pratiques de leurs utilisations. Ce n'est qu'à partir de 2000 que les guides ISO (34 et 35) commencèrent à traiter des aspects techniques et statistiques liés à la fabrication des matériaux de référence. Il fallut cependant attendre novembre 2009 pour que la nouvelle version du Guide ISO 34 « Exigences générales pour la compétence des producteurs de matériaux de référence » paraisse, permettant au PMR d'accéder à l'accréditation.

En 2011, le COFRAC mit en place la commission technique d'accréditation des PMR et en 2012, il accrédita le premier producteur de matériaux de référence français. Aujourd'hui, seul le Laboratoire National de métrologie et d'Essais est accrédité par le COFRAC pour la production de 2 matériaux de référence certifiés : des mélanges gazeux et des éprouvettes de référence Charpy.

## 2.2 Exigences techniques et organisationnelles, application du Guide ISO 34

Le terme matériau de référence certifié englobe des composés très différents de par leurs propriétés certifiées (propriété chimique, optique, mécanique...), et leurs caractéristiques propres (type de matrice...). Le Guide ISO 34 exprime les exigences qu'un laboratoire doit satisfaire pour être accrédité en tant que producteur de matériaux de référence (PMR). Ces exigences sont classées en deux catégories.

### 2.2.1 Exigences relatives à l'organisation et au management

Ces exigences sont similaires à celles de la norme ISO 17025.

### 2.2.2 Exigences techniques liées à la fabrication d'un MRC

Globalement, les exigences techniques que doivent satisfaire un PMR sont les suivantes :

- Caractérisation des propriétés du MRC par méthodes de mesures validées,
- Contrôle des équipements de mesures, des conditions de production et de stockage,
- Etude de la stabilité et de l'homogénéité du MRC,
- Attribution de la (des) valeur(s) de propriété(s) et de(s) l'incertitude(s) liée(s),
- Planification et maîtrise de la production,
- Emissions de supports conformes aux exigences du Guide ISO 31 (étiquettes et certificats),
- Evaluation des compétences du personnel et des sous-traitants,
- Traçabilité au système international.

Lorsque les matériaux de référence sont commercialisés, le producteur de matériau de référence est encore responsable de ces productions. Il doit réaliser

la surveillance de la stabilité des matériaux de référence après certification, selon l'étendue de la période de validité attribuée du certificat du matériau de référence.

L'ensemble de ces points sont évalués lors de l'audit initial du producteur de matériaux de référence.

## 2.3 Les étapes de l'accréditation

La demande initiale d'accréditation d'un producteur de matériaux de référence suit les 5 phases suivantes :

- 1° Dépôt du dossier de demande initiale,
- 2° Sélection d'un expert technique spécialisé dans le domaine de mesure du MRC, par la section PMR du COFRAC,
- 3° Dossier examiné par une commission technique d'accréditation consacrée au PMR,
- 4° Remise du dossier à l'expert technique qui évaluera les modalités de production, de caractérisation, d'étude de stabilité,
- 5° Audit COFRAC initial en présence d'un expert technique, d'un statisticien et d'un qualitatif.

A la suite de cet audit initial, l'évaluation des compétences du PMR sont évaluées régulièrement selon le cycle d'accréditation présenté en figure 3.

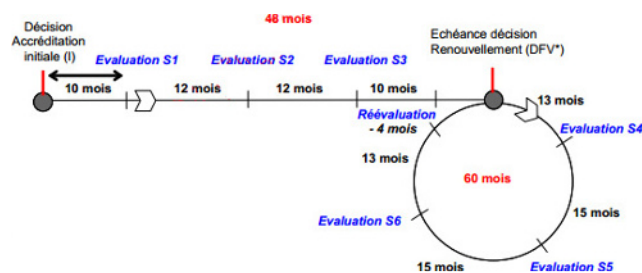


Figure 3. Cycle de vie d'une accréditation de producteur de matériaux de référence [7]

Ces audits réguliers permettent de s'assurer que le producteur réalise le suivi de la qualité métrologique des matériaux même lorsque ceux-ci sont commercialisés.

Depuis 2 ans, Manumasure développe une série de 3 matériaux de référence en vue d'obtenir la première accréditation COFRAC de producteur de matériaux de référence, par un laboratoire privé.

## 3 Mise en place du laboratoire de production d'étalon pH Manumasure en vue d'une accréditation COFRAC

### 3.1. Contexte

Dans le domaine de la mesure électrochimique, de nombreux matériaux de référence sont disponibles. Il existe des étalons pH colorés, en sachet, en ampoule, en capsule à dissoudre soi-même... A contrario, seul quelques laboratoires au monde accrédités selon le guide ISO 34 produisent des étalons de référence certifiés, donnant aux consommateurs une réelle garantie de fiabilité.

Cette situation s'explique par une reconnaissance tardive des compétences de producteur de matériaux de référence par les organismes d'accréditation internationaux. La production d'étalon de référence, pour

être reconnue par les membres de l'ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation) doit depuis 2011 être réalisée dans un laboratoire producteur de matériaux de référence accrédité et non plus en laboratoire d'étalonnage.

C'est dans ce contexte que Manumasure, pour répondre aux besoins des laboratoires français et européen, souhaite lancer une gamme de trois étalons pH aux valeurs de 4,005, 6,865 et 9,180 reconnue par le COFRAC.

### 3.2 Les acteurs du projet

**Manumasure** est une société française spécialisée en métrologie dans le secteur de la mesure physique (pression, température, volumétrie, dimensionnel). Son expertise est reconnue au travers de 10 accréditations COFRAC dans les domaines de l'étalonnage, des essais et de l'inspection. Afin d'étendre ses compétences métrologiques et répondre aux besoins de ces clients, cette PME a choisit de développer une nouvelle compétence : la production de matériaux de référence électrochimiques certifiés. Manumasure souhaite ainsi créer une production française de matériaux de référence et devenir le premier industriel français accrédité COFRAC selon le Guide ISO 34.

**FABRILABO**, la chambre syndicale des fabricants et négociants de matériel de laboratoire, aide les PME française du secteur industriel à étendre leur réseau de partenaires, en France et à travers le monde. **FARILABO** œuvre pour le développement d'une production de matériel de laboratoire made in France vendu sur le territoire et dans l'international. **FABRILABO** a permis à Manumasure de se rapprocher du LNE pour développer son projet.

Le **Laboratoire National de métrologie et d'Essais** est accrédité par le COFRAC pour l'étalonnage de matériaux de référence pour la mesure de pH, aux valeurs de 4,005, 6,865, 9,180 et 10,012. Ces compétences techniques ont permises à Manumasure de débiter en 2011 le projet de production de solutions étalons pH reliées à l'électrode primaire à hydrogène, via les étalons primaires du LNE.

### 3.3 Le partenariat LNE-Manumasure

Cette collaboration a été primordiale pour le développement du laboratoire de production de matériaux de référence Manumasure. Depuis 2011, le département biomédical et chimie inorganique du LNE assiste Manumasure dans son projet de production d'étalon pH certifié COFRAC.

Cette collaboration, initiée par une assistance technique du LNE, a permis à Manumasure d'appréhender les principales attentes du COFRAC pour une accréditation de PMR. Les modalités de raccordement des étalons pH Manumasure, aux étalons primaires du LNE ont alors été déterminées. Depuis, le LNE fournit régulièrement le laboratoire de Manumasure en solution étalon pH primaire et permet à la PME de certifier la traçabilité métrologique de ces matériaux de référence certifiés.

Suite à ce développement technique, Manumasure et le LNE ont pérennisé leur collaboration en travaillant

ensemble au projet de sensibiliser et d'aider les utilisateurs, à l'emploi de matériaux de référence adaptés à leurs besoins. Ainsi, en novembre 2012, à l'occasion du salon Pollutec, les 2 partenaires ont présenté la conférence « Travaux sur les référentiels et la traçabilité dans le domaine de l'environnement et de la qualité », organisée par la chambre syndicale Fabrilabo.

### 3.4 Développement du laboratoire de production de matériaux de référence certifiés

La mise en place du laboratoire de production de matériaux de référence électrochimique Manumasure a été réalisée selon les étapes suivantes :

#### 1° Développement des moyens de production

Aucune norme ISO ne formalisant la fabrication de matériaux de référence pH, Manumasure a développé en partenariat avec le LNE les moyens de produire des lots d'étalons dans des conditions de reproductibilité.

#### 2° Choix du mode de conditionnement en fonction des caractéristiques du matériau de référence

Le mode de conditionnement des matériaux de référence est une étape cruciale dans le processus de fabrication. Ce conditionnement doit être adapté au matériau de référence pour minimiser l'impact du stockage et du transport sur la qualité du MRC.

#### 3° Sélection de matériaux de référence de plus grand qualité métrologique

Manumasure emploie des matériaux de référence primaires pour assurer le raccordement de ces propres matériaux de référence à une référence internationalement reconnue : le banc de référence primaire pour les mesures de pH, développé par le LNE en 2002. L'incertitude liée à la valeur de propriété de l'étalon primaire produit par le LNE, contribue à l'incertitude liée aux MRC de Manumasure.

#### 4° Caractérisation des matériaux par l'attribution des valeurs de propriétés et la détermination des incertitudes des valeurs attribuées

Valeurs de propriété et incertitudes liées ont été déterminées par différentes études de stabilité.

#### 5° Evaluation de l'homogénéité des matériaux

Cette évaluation dépend principalement de la nature du matériau de référence, l'homogénéité d'un composé solide étant plus difficile à obtenir. Le producteur est tenu d'évaluer et d'indiquer dans la documentation d'accompagnement du matériau de référence, le degré d'homogénéité du MR.

#### 6° Evaluation de la stabilité des matériaux

En condition de stockage et en condition de transport.

#### 7° Définition du test de production

Le test réalisé à l'issue de la production d'un lot de MRC permet de certifier la qualité métrologique du lot. Il permet de vérifier que les valeurs de propriétés du MRC et les incertitudes liées s'appliquent au lot de remplacement.

Lors de ce développement, Manumasure s'est heurté au manque de référentiel dans le domaine des étalons électrochimiques. Ainsi, les protocoles de production, de contrôle, de caractérisation et d'étude de stabilité de ces matériaux de références ont été développés par le laboratoire de production d'étalon de référence Manumasure avec le soutien technique du Laboratoire National de métrologie et d'Essais.

## Conclusion : les producteurs de matériaux de référence en Europe

A l'heure actuelle, les accords multilatéraux (MLA) signés par les membres de l'European co-operation for Accreditation (EA) [8], afin de reconnaître et d'accepter l'équivalence et la fiabilité des accréditations délivrées, n'inclut pas l'accréditation des PMR. Les conditions pour introduire cette nouvelle accréditation dans les accords multilatéraux sont aujourd'hui en pourparler.

Cependant, 8 organismes d'accréditation membres de l'EA ont déjà accrédité des producteurs de matériaux de référence. Ces organismes sont présentés dans le tableau 1.

**Tableau 1** : les accréditations de producteur de matériaux de référence en Europe

Organisme d'accréditation	Pays	Nombre PMR accrédités
UKAS	Royaume Uni	10
SAS	Suisse	4
DAKKS	Allemagne	6
RvA	Pays Bas	2
COFRAC	France	2
DANAK	Danemark	1
BELAC	Belgique	1
SWEDAC	Suède	1

Le nombre de laboratoires accrédités en tant que producteur de matériaux de référence depuis la parution de la nouvelle version du guide ISO 34 en novembre 2009, exprime un intérêt important des laboratoires à utiliser des références fiables et reconnues.

## Références

1. Norme DIN (institut allemand de normalisation), DIN 19268-Mesure de pH, § 3, p.5, (Mai 2007).
2. [SH GTA 14, Guide technique d'accréditation pour l'évaluation des incertitudes de mesure en biologie médicale](#), révision 00, §6, p.5.
3. [SH GTA 14, Guide technique d'accréditation pour l'évaluation des incertitudes de mesure en biologie médicale](#), révision 00, §6, p.6.
4. Guide ISO 34:2009, Exigences générales pour la compétence des producteurs de matériaux de référence, §1.4, (2009).
5. Guide ISO 30:1995, termes et définitions utilisés en rapport avec les matériaux de référence, §.2, (1995).
6. Guide ISO 30:1992, termes et définitions utilisés en rapport avec les matériaux de référence, (1992).
7. [Document LAB MR REF 05 : règlement d'accréditation des producteurs de matériaux de référence](#), §.8, p.9.

8. <http://www.european-accreditation.org/mla-and-bla-signatories#1>, juillet 2013