



Qu'est ce qu'un matériau de référence ?

Guide ISO 30 :

Matériau de référence (ou MR) = Matériau ou substance dont certaines propriétés sont suffisamment **homogènes** et bien **définies** pour permettre **de les utiliser** pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution de valeurs aux matériaux

Guide ISO 30 :

Matériau de référence certifié (ou MRC) = Matériau accompagné d'un **certificat** dont les propriétés sont certifiées par une procédure validée avec **incertitude** à un **niveau de confiance connu**

Différence entre un MR et un MRC :

Simplement : la différence réside dans le niveau de fiabilité qu'on peut leur accorder sachant que pour les MRC on s'efforce de réaliser la **traçabilité** (raccordement) des valeurs certifiées aux unités de base (en chimie la **mole** et le **kg**)

Calibres ou pions de calibrages = Ces échantillons servent à observer s'il y a dérive des réponses sur des appareils de mesure basés sur des principes physiques ou physico-chimiques et à compenser quantitativement ces dérives par repositionnement de l'étalonnage.

On utilise ces « pions » quand l'équation d'étalonnage est mémorisée habituellement, on utilise soit un point « haut » seul s'il suffit de compenser un écart multiplicateur, soit un point « haut » et un point « bas » s'il est nécessaire de compenser également un écart additif.

La qualité primordiale de ce type d'échantillon est la garantie qu'il fournisse une réponse constante (donc une bonne homogénéité) pour la caractéristique considérée et pour la nature de méthodes de mesure mises en oeuvre.

Il n'est pas du tout nécessaire que la valeur de la caractéristique soit connue avec précision, et ce type d'échantillon peut même être de nature différente de celle des étalons et des échantillons inconnus à analyser ou mesurer.

Différence entre étalon primaire et secondaire

Etalon primaire

Qui est désigné ou largement reconnu comme ayant les plus hautes qualités métrologiques et dont la valeur est acceptée sans référence à d'autres étalons de la même grandeur, dans un contexte spécifié.

Etalon secondaire

Dont la valeur est attribuée par comparaison avec un étalon primaire de la même grandeur.

Choisir un matériau de référence

La performance analytique, apparaît plus que jamais comme une des préoccupations essentielles du monde industriel, pour l'amélioration de la qualité. Les matériaux de Référence Certifiés (MRC) jouent un rôle indispensable pour donner aux analystes l'assurance que leurs mesures sont fiables car ils forment une correspondance fiable avec le système international. De cette façon, ils assurent la comparabilité des données entre les laboratoires. Au fur et à mesure de la diffusion de ce principe dans le secteur analytique mondial, on a assisté à une augmentation sensible en MRC fiables. La quantité mais également la diversité de la gamme de matériaux demandés a augmenté.

Etablir l'existence d'un certain "MRC", trouver une source d'approvisionnement appropriée pour ce matériau et définir s'il convient à l'application prévue, est parfois une tâche fastidieuse. Même lorsqu'on parvient à identifier une source d'approvisionnement, lorsqu'une gamme de Matériaux de Référence est requise, cela se traduit souvent par la nécessité de s'approvisionner auprès d'un certain nombre de producteurs internationaux. Les coûts de la recherche de sources d'approvisionnement appropriées, les frais de passation de commandes multiples et les formalités d'importation de "MRC" en provenance de différentes parties du monde, sont souvent importants.

Avec plus de 1200 clients en France, la société TechLab gère au niveau international plus de **35000 références**, permettant l'étalonnage et le calibrage de spectromètres (**SEO, Fluo X, SAA, ICP, GC, HPLC...**) et l'ensemble des méthodes d'analyse chimique. Bien implanté dans le domaine de la métallurgie (métaux ferreux et non ferreux), nous avons entrepris depuis plusieurs années une diversification de notre gamme dans le domaine de l'environnement (sols, sédiments, eaux, poussières, cendres, inorganiques et organiques, tels que les pesticides, herbicides pour les méthodes EPA, MISA...), ainsi que dans celui de la Chimie de base et de la Pétrochimie.

L'objectif de TechLab est d'offrir une **source unique** d'approvisionnement pour tous les "MRC", ainsi qu'une recherche personnalisée gratuite à l'aide d'une **banque de données** informatisée regroupant l'ensemble de la **production mondiale** de MRC. Il suffit alors de spécifier la matrice, la forme désirée (massive, divisée ou liquide) et les éléments souhaitant être analysés. TechLab propose également la possibilité de fabriquer des **étalons à façon** (inorganiques et organiques).

L'utilisateur doit choisir le matériau de référence en tenant compte :

De la propriété qui s'applique à son processus de mesure (un matériau de référence ne doit pas servir à d'autres fins que celles pour lesquelles il a été conçu)

Du niveau de cette propriété (par exemple la concentration)

De la matrice (aussi proche possible que celle des échantillons à mesurer)

De la forme (poudres, cylindres, liquides, gaz,...)

De la quantité

De la stabilité dans le temps (délai de validité, prescriptions de stockage du fabricant)

Des incertitudes de fidélité et de justesse annoncées par le fabricant.

(doc. Matériaux de référence, Alain Marschal, techniques de l'ingénieur R52)

Développement des matériaux de référence certifiés

Le nombre et la complexité des analyses chimiques effectuées tous les ans dans des laboratoires d'essai continuent de croître à une vitesse quasi exponentielle. Les produits chimiques analysés dans les matrices les plus diverses, se comptent par centaines de milliers. Chaque type d'échantillon présente ses propres difficultés pour l'analyste. En réussissant l'analyse du premier coup, on évite non seulement des coûts et la répétition de l'analyse - à condition que l'analyste s'aperçoive qu'une erreur a été commise - mais surtout on élimine les conséquences possibles de mauvaises décisions basées sur des données erronées.

L'utilisation un MRC comme échantillon de routine dans un lot de matériaux d'essai, la valeur certifiée peut confirmer ou réfuter la validité du système de mesure.

Un des principes de base adoptés pour s'assurer que les mesures chimiques conviennent à une certaine application est l'utilisation de Matériaux de Référence Certifiés (MRC). En utilisant des MRC pour la validation et le calibrage du système de mesure, l'analyste a l'assurance que ses mesures sont comparables et répétables.

Au cours des trente dernières années, les MRC ont acquis une importance croissante sous l'effet de l'évolution rapide de l'instrumentation analytique.

Les applications et développements initiaux des MRC ont porté sur le secteur du contrôle de la qualité dans l'industrie, en particulier dans la métallurgie et les alliages métalliques. Sous l'égide de la CECA, un groupe de producteurs comportant l'Allemagne, le Royaume-Uni et la France, s'est constitué pour la fabrication et l'utilisation d'EURONORM-MRC. L'expérience acquise à l'occasion de l'organisation de circuits d'analyses de comparaison d'abord par le Centre Technique des Industries de la Fonderie, le CTIF (une quarantaine de participants en 1946), puis un peu plus tard par l'Institut de la Sidérurgie Française, IRSID (en 1955), a permis à ces deux centres de recherches professionnels d'aborder l'élaboration des matériaux de référence et leur certification avec une objectivité certaine.

Critères pour le développement d'un MRC

Avant de produire un nouveau MRC, une des premières considérations est nécessairement l'évaluation des exigences techniques qui prescrivent son application. Cette évaluation déterminera, dans une grande mesure, les exigences de certification telle que la précision, la stabilité et l'aspect physique du matériau.

Si possible, le matériau de référence doit avoir une matrice identique ou presque identique à celle des échantillons à analyser. En outre, les MRC doivent être homogènes, autrement dit la différence entre les mesures d'échantillons représentatifs doit être inférieure aux limites d'incertitude générale des mesures. Avant de lancer le processus de certification, voire même une comparaison interlaboratoire, l'homogénéité doit être étudiée à différents niveaux d'admission des échantillons. Il est souvent inutile d'examiner tous les éléments traces qui doivent être analysés, mais des éléments traces, de préférence relatifs aux différentes phases de la matrice, doivent être sélectionnés pour cette étude.

Méthodes de certification

La fréquence croissante des audits d'évaluation par les clients et des audits par tierce-partie selon les normes ISO 9000 et ISO17025, conduit, de plus en plus, les producteurs de MRC à préciser les conditions de préparation, et plus particulièrement de certification, des matériaux de référence qu'ils élaborent.

Après avoir établi la représentativité et contrôlé la stabilité et l'homogénéité, la tâche la plus difficile reste à faire, à savoir la certification proprement dite, ce qui consiste à obtenir des données caractéristiques les plus proches possibles de la valeur effective ainsi qu'une marge d'incertitude.

Différents procédés sont utilisés pour la certification, mais la méthode la plus répandue est basée sur l'utilisation de différentes méthodes indépendantes exécutées en plus d'un seul laboratoire. L'utilisation d'un laboratoire unique risquerait d'influer sur une méthode analytique et il est important que participent à chaque méthode plusieurs laboratoires utilisant des analystes expérimentés et dûment formés, qui doivent travailler indépendamment et ne pas suivre un protocole détaillé unique.

Utilisation des matériaux de référence certifiés

Les Matériaux de Référence Certifiés (MRC) ont plusieurs rôles importants :

Etalonnage

Les MRC permettent d'étalonner. L'étalonnage est un ensemble d'opérations établissant dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs de la grandeur indiquée par un instrument de mesure et les valeurs correspondantes de la grandeur réalisée par des « étalons ». En spectrométrie, il s'agit de l'acquisition des courbes d'étalonnage.

Calibrage et vérification des procédés de mesure dans des conditions ordinaires

Pour certains types de mesure, il suffit de calibrer l'instrument en utilisant des étalons chimiques purs certifiés pour leurs propriétés physiques. Toutefois, de nombreuses méthodes analytiques se composent d'une suite complexe d'opérations, par conséquent, pour calibrer le système d'analyse total, on doit utiliser un MRC matriciel qui simule toutes les opérations et procédures qui seront effectuées sur un échantillon pour essais courants.

Contrôle de la qualité

L'inclusion d'un MRC dans un lot d'échantillons analysés est une méthode idéale pour contrôler le déroulement des analyses et s'assurer que le système de mesure utilisé soit soumis à un contrôle statistique.

Vérification de l'application correcte des méthodes normalisées

Au fur et à mesure de la publication et de l'introduction de nouvelles méthodes standard dans des applications de tous les jours, l'utilisation d'un MRC joue un rôle essentiel pour permettre à un laboratoire de contrôler sa réalisation.

Développement et validation de nouvelles méthodes de mesure

Les MRC jouent un rôle essentiel dans le développement des méthodes en démontrant si des méthodes nouvelles permettent d'obtenir des mesures analytiques valables.

Lorsqu'on utilise des MRC, on doit se souvenir que toutes les techniques analytiques présentent des erreurs inhérentes (aléatoires et systématiques). Il est par conséquent peu probable que les résultats obtenus avec une certaine méthode lors de la mesure d'un MRC soient exactement les mêmes que la valeur certifiée du MRC. Ce qui est important c'est que les résultats obtenus soient compris dans une tolérance admissible pour les exigences d'application de la méthode. En outre, la réalisation d'un rendement optimal des instruments nécessite la sélection et l'utilisation correctes des MRC.

Par exemple :

- Il est nécessaire d'examiner les effets possibles de la structure, de la préparation des échantillons et des interférences physico-chimiques.
- Le calibrage doit être sur des matériaux similaires et, si possible, des graphiques doivent être réalisés à partir de plus d'un Matériau de Référence, ce qui permet d'éliminer les risques de présence d'erreurs systématiques.