



Étalonnage des instruments volumétriques à piston

LAB GTA 90 - Révision 02

LA VERSION ELECTRONIQUE FAIT FOI





SOMMAIRE

1. OBJET DU GUIDE	4
2. REFERENCES ET DEFINITIONS.....	4
2.1. REFERENCES DOCUMENTAIRES.....	4
2.2. DEFINITIONS LIEES AUX INSTRUMENTS VOLUMETRIQUES A PISTON.....	5
2.3. SYMBOLES ET ABREVIATIONS UTILISES	6
3. DOMAINE D'APPLICATION.....	8
4. MODALITE D'APPLICATION	8
5. MODIFICATIONS APPORTEES A L'EDITION PRECEDENTE	9
6. NOMENCLATURE DES ETALONNAGES ET EXPRESSION DES PORTEES D'ACCREDITATION	9
7. ETALONNAGE DES INSTRUMENTS VOLUMETRIQUES A PISTON	11
7.1. REFERENTIEL TECHNIQUE.....	11
7.2. RECOMMANDATIONS FABRICANT	11
7.3. RECOMMANDATIONS EMANANT DES PRATIQUES USUELLES ET LORS DE L'ETALONNAGE	11
7.3.1. <i>Acheminement de l'IVAP</i>	11
7.3.2. <i>Contenu du certificat d'étalonnage</i>	11
7.3.3. <i>Examen préliminaire</i>	12
7.3.4. <i>Traçabilité des IVAP</i>	12
7.4. REVUE DE CONTRAT	12
7.5. RISQUES SUR L'ACTIVITE DES IVAP.....	13
7.6. CONDITIONS AMBIANTES POUR L'ETALONNAGE.....	14
7.7. METHODE GRAVIMETRIQUE POUR L'ETALONNAGE DES IVAP	14
7.7.1. <i>Principe</i>	14
7.7.2. <i>Moyens</i>	14
7.7.3. <i>Opération de pipetage</i>	14
8. GESTION DES MOYENS ET TRAÇABILITE METROLOGIQUE.....	15
8.1. INSTRUMENTS DE PESAGES ET ETALONS DE MASSES	15
8.2. MASSE VOLUMIQUE DE L'EAU	15
9. ASSURER LA VALIDITE DES RESULTATS.....	15
9.1. SURVEILLANCE DE LA VALIDITE DES RESULTATS	15
9.2. SURVEILLANCE DE LA PERFORMANCE DU LABORATOIRE.....	16
10. INCERTITUDE D'ETALONNAGE DES IVAP	17
10.1. EXPRESSION DU MESURANDE.....	17
10.2. INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES SUR CERTAINES COMPOSANTES	18
10.2.1. <i>Incertitude de pesée</i>	18
10.2.2. <i>La perte de masse</i>	19
10.2.3. <i>Température de l'eau</i>	20
10.2.4. <i>Masse volumique de l'eau</i>	20
10.2.5. <i>Température de l'air</i>	20
10.2.6. <i>Masse volumique de l'air</i>	20
10.2.7. <i>Coefficient d'expansion cubique de l'instrument volumétrique à piston</i>	21
10.2.8. <i>Répétabilité des mesures, écart-type expérimental sur la moyenne des mesures</i>	21
10.2.9. <i>Effet opérateur</i>	22
10.2.10. <i>Effet dû à la mise en application de la méthode dans chaque laboratoire</i>	23
10.2.11. <i>Autres influences</i>	24



10.3. EXEMPLE SIMPLIFIE DE BILAN D'INCERTITUDES DE MESURE DES IVAP PAR LA METHODE GRAVIMETRIQUE.....	25
ANNEXE 1 : DECLARATION DE CONFORMITE ET NIVEAU DE RISQUE ASSOCIE	26
ANNEXE 2 : CALCUL DE LA MASSE VOLUMIQUE DE L'AIR ET DE SON INCERTITUDE ASSOCIEE.....	28
ANNEXE 3 : CALCUL DE LA MASSE VOLUMIQUE DE L'EAU ET DE SON INCERTITUDE ASSOCIEE ...	30
ANNEXE 4 : EXEMPLE DE CALCUL DE PERTE DE MASSE PAR EVAPORATION	31
ANNEXE 5 : EXEMPLE DE CALCUL DE L'INCERTITUDE ASSOCIEE A L'EFFET OPERATEUR	36
ANNEXE 6 : RECOMMANDATIONS POUR LES ETALONNAGES SUR SITE CLIENT	37
ANNEXE 7 : RECOMMANDATIONS POUR LA REALISATION DE COMPARAISON INTER- LABORATOIRES.....	38
ANNEXE 8 : BIBLIOGRAPHIE.....	40

LA VERSION ELECTRONIQUE FAIT FOI



1. OBJET DU GUIDE

La norme NF EN ISO/IEC 17025 définit les exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais. Au regard de certains documents internationaux (EA-4/02, ILAC P 9, ILAC P10, ILAC P14, etc.) le Cofrac s'attache à développer dans des guides techniques d'accréditation (GTA) qu'il publie, des recommandations spécifiques au domaine technique considéré, en vue de guider les organismes dans la mise en œuvre des exigences du référentiel d'accréditation et en vue d'harmoniser les approches.

Ce document vise à établir des recommandations issues des bonnes pratiques admises dans le domaine et de la normalisation en vigueur (cf. NF EN ISO 8655). Il constitue un guide de lecture des exigences de ladite norme pour le domaine de l'étalonnage des instruments volumétriques à piston (IVAP).

Ce guide ne se substitue pas aux exigences réglementaires et/ou aux normes applicables au sein du laboratoire. Les recommandations qu'il contient et que le laboratoire est libre d'appliquer sont celles reconnues comme étant les plus appropriées par le Cofrac pour répondre aux exigences de la norme NF EN ISO/IEC 17025 et notamment du document LAB REF 02. Dans tous les cas, il appartient au laboratoire de démontrer que les dispositions qu'il prend permettent de satisfaire pleinement les exigences de la norme citée ci-dessus.

2. REFERENCES ET DEFINITIONS

2.1. Références documentaires

Ce chapitre recense les documents cités dans le corps du document :

- la norme d'accréditation NF/EN ISO IEC 17025 ;
- les documents Cofrac :
 - LAB REF 05 : Règlement d'accréditation
 - LAB REF 02 : Exigences pour l'accréditation des laboratoires selon la norme NF EN ISO/IEC 17025 :2017
 - LAB REF 08 : Expression et évaluation des portées d'accréditation
 - GEN REF 11 : Règles générales pour la référence à l'accréditation et aux accords de reconnaissance internationaux
 - GEN REF 10 : Traçabilité des résultats de mesure – Politique du Cofrac et modalités d'évaluation
 - LAB GTA 22 : métrologie des masses
- les documents EA et ILAC opposables :
 - EA-4/02 : Evaluation of the uncertainty of measurements in calibration
 - ILAC P10 : ILAC policy on traceability of measurements results
 - ILAC P14 :ILAC policy for uncertainty in calibration

En complément de ces documents est fournie une liste non exhaustive dont l'utilisation peut s'avérer nécessaire.

- GUM (JCGM 100 (disponible sur le site du BIPM) ou NF ISO/IEC GUIDE 98-(3 juillet 2014) Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure ;
- GUM (JCGM 101 : 2008 (disponible sur le site du BIPM) Supplément 1 au guide pour l'expression de l'incertitude de mesure ;
- Fascicule de documentation FD X 07-023 décembre 2004 Métrologie et applications de la statistique - Utilisation des incertitudes de mesures : présentation de quelques cas et pratiques



usuelles ;

- V.I.M (JCGM 200 ou Guide ISO/CEI 99 :2007) Vocabulaire International de Métrologie - Concepts fondamentaux et généraux et termes associés ;
- NF EN ISO 8655-1 Appareils volumétriques à piston partie 1 : Définitions, exigences générales et recommandations pour l'utilisateur ;
- NF EN ISO 8655-2 Appareils volumétriques à piston partie 2 : Pipettes à piston ;
- NF EN ISO 8655-5 Appareils volumétriques à piston partie 5 : Dispenseurs ;
- NF EN ISO 8655-6 Appareils volumétriques à piston partie 6 : Méthode gravimétrique pour la détermination de l'erreur de mesure ;
- ISO/TR 20461 Détermination de l'incertitude de mesure pour les mesurages volumétriques effectués au moyen de la méthode gravimétrique ;
- ISO 3696 Eau pour laboratoire à usage analytique ;
- Tanaka, M., et. al; Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports, Metrologia, 2001, 38, 301-309 ;
- Recommandation Internationale OIML R111 2004 ;
- Norme NF ISO 5725-2 Aout 2020 Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.

Cette rubrique n'est pas dédiée à faire l'état de l'ensemble des références d'ouvrages ou d'autres documents, sur le sujet considéré. Une bibliographie est d'ailleurs présente en annexe 8 de ce guide.

2.2. Définitions liées aux instruments volumétriques à piston

Pour le présent guide, les termes et définitions données dans les parties 1, 2, 5 et 6 de la NF EN ISO 8655 s'appliquent.

Afin de faciliter la compréhension de certaines définitions, les précisions suivantes sont données :

Le terme métrologique générique communément utilisé pour une micropipette est un Instrument Volumétrique à Piston (IVAP). Le terme d'Appareil Volumétrique à Piston (AVAP) également utilisé est à éviter

Volume nominal : le volume nominal est le plus grand volume spécifié par le fabricant et utilisé pour l'identification et l'indication de la plage de mesure. Pour les pipettes à piston multicanaux, le volume nominal est spécifié pour un seul canal.

Volume nominal pour un distributeur répétitif : le plus grand volume sélectionnable de l'ensemble (distributeur + seringue) est à considérer comme le volume nominal. Ce volume n'est pas à confondre avec la capacité maximale de la seringue.

Robustesse d'une méthode : La robustesse d'une méthode est la capacité à maintenir ses performances lorsqu'elle est soumise à de petites variations des conditions expérimentales, telles celles susceptibles de se produire lors de sa mise en œuvre par un autre opérateur, sur un autre matériel ou dans un autre laboratoire. Cette caractéristique est mise en évidence, par exemple, lors des comparaisons interlaboratoires.

Effet opérateur : Effet lié à l'usage et au maniement de l'instrument volumétrique à piston. Ce phénomène peut être mis en évidence lors d'une comparaison d'un opérateur vis-à-vis d'un autre opérateur dans des conditions de répétabilité.



2.3. Symboles et abréviations utilisés

(Non compris certains symboles de variables et de constantes utilisés dans les annexes)

a	Coefficient de pente du polynôme d'étalonnage de l'instrument de pesage.
b	Valeur à l'origine du polynôme d'étalonnage de l'instrument de pesage.
C_{ev}	Correction de la perte de masse liée à l'évaporation (exprimée en volume).
CPA_w	Facteur de correction sur la poussée d'air sur le liquide pesé.
EMT	Erreur maximale systématique tolérée pour l'IVAP considéré.
e_j	Erreur de justesse (erreur systématique) de l'IVAP.
e_v	Perte de masse par évaporation d'eau.
$ e_v _{MAX}$	Valeur absolue de la perte maximale de masse déterminée/estimée dans des conditions définies d'étalonnage.
$ e_v _{MIN}$	Valeur absolue de la perte minimale de masse déterminée/estimée dans des conditions définies d'étalonnage.
hr	Taux d'humidité relative de l'air.
m	Valeur lue de la masse du volume délivré sur l'instrument de pesage.
m_0	Tare de l'instrument de pesage.
n	Nombre de déterminations de masse ou de volume.
p	Pression atmosphérique.
PA_w	Poussée d'air (exprimée en masse) sur l'eau délivrée.
s_r	Écart-type d'échantillon de n déterminations de masse ou de volume.
t_0	Température de référence qui est, pour le mesurande considéré généralement de 20 °C.
t_a	Température de l'instrument en cours d'étalonnage, cette température est supposée égale à la température de l'air.
T_w	Température de l'eau
t_{MAX}	Valeur maximale de la température ambiante.
u_b	Incertitude-type (exprimée en volume) de l'instrument de pesage en utilisation.
$u(C_{ev})$	Incertitude-type (exprimée en volume) associée à la correction de perte de masse.
$u_{C\alpha}$	Incertitude-type (exprimée en volume) associée à la correction de dilatation.
u_{IP}	Incertitude-type de l'instrument de pesage en utilisation.
U_{IP}	Incertitude élargie ($k = 2$) de l'instrument de pesage en utilisation.
u_L	Incertitude-type liée à l'effet dû à la mise en application de la méthode dans le laboratoire
u_{Op}	Incertitude-type liée à l'effet opérateur.
u_t	Incertitude-type (exprimée en volume) associée au coefficient d'expansion cubique α , dépendant de l'incertitude de mesure de la température ambiante $u(t_a)$.
$u(t_a)$	Incertitude-type de mesure de la température de l'air.
$u_c(V_{20})$	Incertitude-type composée d'étalonnage du volume de l'IVAP à la température de référence ($t_0 = 20$ °C).
$U_c(V_{20})$	Incertitude élargie ($k=2$) d'étalonnage du volume de l'IVAP à la température de référence ($t_0 = 20$ °C).
$U'_{V(tréf)}$	Incertitude composée élargie ($k=2$) d'étalonnage du volume de l'IVAP à la température de référence sans application de la correction d'évaporation.



u_x	Incertitude-type de répétabilité de n déterminations de masse ou de volume (écart-type de la moyenne).
u_{Xi}	Incertitude-type (exprimée en volume) associée à d'autres phénomènes d'influence
u_α	Incertitude-type (exprimée en volume) associée à l'incertitude $u(\alpha)$ sur la connaissance du coefficient d'expansion cubique α .
$u(\alpha)$	Incertitude-type sur la connaissance du coefficient d'expansion cubique α .
u_{DCPAw}	Incertitude-type (exprimée en volume) de correction de la masse volumique de l'air.
$u(\rho_a)$	Incertitude-type associée à la détermination de la masse volumique de l'air.
u_{ρ_a}	Incertitude-type (exprimée en volume) associée à l'incertitude $u(\rho_a)$ de la détermination de la masse volumique de l'air.
$u(\rho_w)$	Incertitude-type associée à la détermination de la masse volumique de l'eau.
u_{ρ_w}	Incertitude-type (exprimée en volume) associée à l'incertitude $u(\rho_w)$ de la détermination de la masse volumique de l'eau.
V_L	Valeur de volume attribuée à l'IVAP au volume considéré par le laboratoire lors d'une comparaison interlaboratoires.
V_{moy}	Moyenne des résultats d'étalonnage d'un IVAP obtenus par un opérateur.
V_n	Volume nominal de l'IVAP.
$V_{réf}$	Valeur de référence au volume considéré, attribuée à l'IVAP à l'issue d'une comparaison Interlaboratoires.
V_{ta}	Volume à la température ambiante t_a .
V_{t0}	Volume à la température de référence $t_0 = 20$ °C.
x_i	$i^{\text{ème}}$ détermination de masse ou de volume.
x	Moyenne des n déterminations de masse ou de volume.
Y	Facteur de correction de la dilatation thermique de l'IVAP.
Z	Facteur de conversion masse/volume.
α	Coefficient de dilatation cubique des matériaux constituant l'IVAP et qui déterminent le volume délivré (cylindre, piston).
α_{MAX}	Valeur maximale du coefficient de dilatation cubique des matériaux constituant l'IVAP.
ΔCPA_w	Correction résiduelle liée à l'écart de la masse volumique de l'air au moment des pesées et de la masse volumique conventionnelle.
ρ_w	Masse volumique de l'eau.
ρ_a	Masse volumique de l'air
ρ_{a0}	Valeur conventionnelle de la masse volumique de l'air ($\rho_{a0} = 1,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$).
ρ_b	Masse volumique de la masse utilisée pour la déclaration de conformité de l'instrument de pesage (ou son étalonnage si les corrections de justesse sont prises en compte

Les masses étalons concernées étant conformes à l'OIML R111 ($\rho_b = 8\,000 \text{ g/mL}$)



3. DOMAINE D'APPLICATION

Le présent guide technique s'adresse :

- à l'ensemble des laboratoires accrédités ou candidats à une accréditation dans le domaine de l'étalonnage des instruments volumétriques à piston ;
- aux évaluateurs techniques du Cofrac, et constitue en outre une base d'harmonisation pour l'évaluation ;
- aux membres des instances décisionnelles du Cofrac (Comité de section, Commission d'Accréditation),
- aux membres de la structure permanente du Cofrac,
- aux laboratoires d'essais, souhaitant étalonner en interne leurs IVAP
- aux clients des laboratoires d'étalonnage.

Le présent guide s'applique à l'étalonnage des instruments volumétriques à piston (IVAP), selon la méthode gravimétrique (méthode de référence) :

- Type A (NF EN ISO 8655-2) pipette à piston à déplacement d'air monocanal à volume fixe, pipette à piston monocanal à volume variable, pipette à piston multicanaux ;
- Type D1 et D2 (NF EN ISO 8655-2) pipette à piston à déplacement positif monocanal à volume variable ;
- Dispenseur : distributeur répétitif et mono-distributeur.

Note : l'IVAP peut être à fonctionnement manuel, appelé usuellement pipette mécanique car le piston est manœuvré par l'utilisateur, ou à fonctionnement automatique, appelé usuellement IVAP électronique car le piston est motorisé.

4. MODALITE D'APPLICATION

Le présent document est applicable à compter du **24 avril 2023**.

Dans ce document, les formes verbales suivantes sont utilisées.

Le terme « doit » exprime une exigence. Les exigences correspondent à la retranscription des exigences de la norme d'accréditation, du prescripteur ou de la réglementation, ou relèvent des règles d'évaluation et d'accréditation du Cofrac. Ainsi, dès lors que le texte reprend des exigences, elles sont surlignées en gris.

Le terme « devrait » exprime une recommandation de bonne pratique. L'organisme est libre de ne pas suivre la recommandation s'il peut démontrer que les dispositions alternatives qu'il met en œuvre satisfont les exigences d'accréditation.

Le terme « peut » exprime une permission ou une possibilité. La possibilité est généralement employée pour indiquer des moyens de satisfaire une exigence donnée, que l'organisme est libre d'appliquer ou non.



5. MODIFICATIONS APPORTEES A L'EDITION PRECEDENTE

Du fait de la refonte du document et par souci de lisibilité, les modifications n'y sont pas repérées.

Cette révision prend en compte la parution de la norme NF EN ISO/IEC 17025 :2017, les évolutions des techniques et les bonnes pratiques des domaines concernés par ce guide. En outre, plusieurs annexes ont été ajoutées afin de fournir des exemples d'application des recommandations indiquées dans ce guide.

Les principaux changements portent sur :

- l'alignement du contenu de ce guide aux exigences de la nouvelle version 2017 de la norme NF EN ISO/IEC 17025 ;
- la mise à jour des références du document ;
- la mise à jour de l'expression des portées d'accréditations dans ce domaine ;
- des précisions apportées dans la plupart des chapitres du document ;
- la création de paragraphes relatifs à la revue de contrat (§ 7.4) et aux risques (§ 7.5) ;
- l'intégration de cinq annexes illustrant, par des exemples, les déclarations de conformité et le niveau de risque associé, le calcul de la masse volumique de l'air et de son incertitude associée, le calcul de la masse volumique de l'eau et de son incertitude associée, le calcul de perte de masse par évaporation, le calcul de l'incertitude associée à l'effet opérateur ;
- L'intégration de deux annexes présentant des recommandations pour les étalonnages sur site client et pour la réalisation des comparaisons inter-laboratoires.

6. NOMENCLATURE DES ETALONNAGES ET EXPRESSION DES PORTEES D'ACCREDITATION

L'expression de la compétence d'un organisme est décrite dans sa portée d'accréditation conformément au LAB REF 08.

La portée d'accréditation est présentée selon les modèles proposés (exemple : pipettes à piston monocal et distributeurs). Des exemples de portée se trouvent également dans le document LAB INF 28.

La portée d'accréditation peut être décrite selon une méthode interne car le respect stricto sensu de la norme ISO 8655-6 n'est pas toujours approprié (exemple : changement de cône). Le laboratoire, s'il le souhaite, peut utiliser d'autres méthodes dérivées ou d'autres références dès lors qu'il justifie son choix et qu'il valide les méthodes et les performances métrologiques associées.



MASSE ET VOLUME / VOLUME / Micropipette						
Objet	Mesurande	Etendue de mesure	Incertitude élargie	Référence de la méthode	Remarques	Lieu de réalisation
Pipettes à piston de type monocanal	Volume	■	(Nominal / 50% / 10%)	Méthode interne XXX	Principe de la méthode Equipement utilisé (résolution) n déterminations en simple pesée	En laboratoire Sur site client
Pipettes à piston de type multicanaux	Volume	■	(Nominal / 50% / 10%)	Méthode interne XXX	Principe de la méthode Equipement utilisé (résolution) n déterminations en simple pesée (Canal par canal ou tous les canaux simultanément)	En laboratoire Sur site client
Mono distributeurs	Volume	■	Valeur en μL (Nominal / 50% / 10%)	Méthode interne XXX	Principe de la méthode Equipement utilisé (résolution) n déterminations en simple pesée	En laboratoire Sur site client
Distributeurs répétitifs	Volume	■	Valeur en μL	Méthode interne XXX	Principe de la méthode Equipement utilisé (résolution) n déterminations en simple pesée	En laboratoire Sur site client

■ valeur ponctuelle

Portée FIXE : le laboratoire est reconnu compétent pour pratiquer les étalonnages en respectant strictement les méthodes mentionnées dans la portée d'accréditation. Les modifications techniques du mode opératoire ne sont pas autorisées.

CONDITIONS PARTICULIERES :

Dans le cas des pipettes à piston, les incertitudes élargies mentionnées correspondent à : volume nominal / 50 % du volume nominal / 10 % du volume nominal.

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 distributeurs répétitifs à volume variable, l'incertitude du volume nominal s'applique à tous les volumes choisis à travers la gamme du distributeur.

Les incertitudes élargies correspondent aux aptitudes en matière de mesures et d'étalonnages (CMC) du laboratoire pour une probabilité de couverture de 95%.



7. ETALONNAGE DES INSTRUMENTS VOLUMETRIQUES A PISTON

7.1. Référentiel technique

Le référentiel technique pour l'étalonnage des IVAP est la norme NF EN ISO 8655, plus particulièrement la méthode gravimétrique utilisée pour la détermination de l'erreur de justesse.

7.2. Recommandations fabricant

Le laboratoire se reporte, si cela est nécessaire, aux spécifications du fabricant, notamment pour les informations suivantes :

- sélection du volume sur les instruments volumétriques à piston mécanique analogique (rattrapage du jeu),
- modalités d'ajustage.

D'une manière générale, le laboratoire maîtrise le mode d'utilisation des IVAP qui lui sont confiés.

7.3. Recommandations émanant des pratiques usuelles et lors de l'étalonnage

7.3.1. Acheminement de l'IVAP

NF EN ISO / IEC 17025 § 7.4

Compte-tenu de la fragilité des IVAP, l'acheminement entre le client et le laboratoire est un risque avéré. Dans ce cadre, le laboratoire s'assure de la pertinence de l'emballage (immobilisation des IVAP) et des conditions de transports employés afin de garantir le maintien des caractéristiques des instruments durant l'acheminement, aussi bien à l'aller qu'au retour. A réception d'un emballage inadapté, le laboratoire devrait en informer son client.

7.3.2. Contenu du certificat d'étalonnage

NF EN ISO / IEC 17025 § 7.8

Afin de limiter les risques d'ambiguïté sur les certificats d'étalonnage pour le client, les informations pertinentes minimales à exprimer dans le certificat sont :

- la plage de volume et notamment le volume nominal ;
- le type d'IVAP (Type A/D1/D2 pour les pipettes à piston et distributeurs répétitifs/mono-distributeurs pour les dispenseurs) ;
- la provenance (client ou laboratoire) et l'identification des consommables utilisés lors de l'étalonnage (seringue, cône, capillaire), par exemple le modèle/référence et/ou numéro de lot ;
- le volume de la seringue (capacité maximale) pour les distributeurs répétitifs,
- l'opération réalisée avant étalonnage le cas échéant (exemple : maintenance, ajustage, ...),
- une information sur les changements du cône, réalisés ou non, entre chaque mesure.

Compte-tenu de la particularité de certains IVAP, par exemple la pipette à piston de type A, le mode de pipetage utilisé lors de l'étalonnage devrait être identifié (direct, inverse, distribution, etc....).

Compte-tenu de la particularité des distributeurs répétitifs, l'enregistrement du numéro du lot de la seringue s'avère pertinent, ainsi que l'identification de la seringue utilisée lors de l'étalonnage.



D'une manière générale et afin d'assurer que les résultats ne valent que pour l'objet soumis à étalonnage, le certificat doit comporter une mention telle que : « les résultats ne se rapportent qu'aux objets soumis à l'étalonnage. L'objet étant dans ce cas la partie mécanique + consommable (cône, seringue, capillaire...) »

La conformité est déclarée sur les volumes soumis à étalonnage. De ce fait, le laboratoire doit être vigilant sur la manière de déclarer la conformité de l'instrument dans le certificat.

7.3.3. Examen préliminaire

NF EN ISO /IEC 17025 § 7.4.1

Il s'agit de s'assurer à réception que l'IVAP ne présente pas de défaut apparent tel qu'un encrassement, un défaut d'étanchéité ou de fonctionnement (affichage, piston, hystérésis des IVAP à volume variable).

Les recommandations s'appliquent également aux consommables (cône, seringue...) des IVAP employés en routine qui sont à fournir de préférence par l'utilisateur (la qualité du consommable a une influence significative sur le volume délivré).

7.3.4. Traçabilité des IVAP

NF EN ISO /IEC 17025 § 7.8.4 d)

Pour assurer le suivi de traçabilité, le laboratoire réalise « en l'état » un étalonnage, même simplifié, avant toute intervention de maintenance ou de réparation. Le résultat de cet étalonnage est à indiquer de manière non ambiguë dans le certificat pour ne pas induire de confusion lors de l'exploitation du certificat.

Cette prestation devrait être proposée systématiquement à l'utilisateur.

7.4. Revue de contrat

NF EN ISO /IEC 17025 § 7.1 et § 6.3.5

Dans le cadre de la coopération avec son client, le laboratoire s'assure lui transmettre les avertissements suivants:

- L'absence d'étalonnage préalable à une maintenance ou un ajustage induit une perte de l'information sur les performances de l'instrument, et entraîne une rupture de traçabilité de l'IVAP au système international d'unités (SI) ;
- Le certificat ne s'entend que pour le type de consommable utilisé lors de l'étalonnage, ce qui induit de recommander d'étalonner l'IVAP avec le même consommable que celui prévu en routine ;
- Le cas échéant, la règle de décision choisie pour une demande de déclaration de conformité associée à un niveau de risque (un exemple est illustré en Annexe 1 du présent document).

A défaut d'indication de la part du client, la règle de décision recommandée pour l'erreur de justesse est la suivante :

$$|e_j| + U_c(V_{20}) \leq \text{EMT} \quad (7.4-1)$$

e_j : Erreur de justesse déterminée lors de l'étalonnage

$U_c(V_{20})$: Incertitude élargie d'étalonnage

EMT : Erreur maximale systématique tolérée

La règle de décision sur la répétabilité est définie dans la norme ISO 8655-6.



$$s_r \leq \text{EMTs} \quad (7.4-2)$$

où EMTs est l'erreur aléatoire maximale tolérée pour les pipettes.

Dans le cadre des essais de conformité, et conformément à la norme NF EN ISO 8655-6, le calcul de l'écart-type s_r devrait s'appuyer sur un nombre n minimum de 10 mesurages.

Si le laboratoire choisit d'effectuer un nombre de mesurages inférieur à 10, il serait pertinent qu'il multiplie s_r par un facteur t , par exemple basé sur la loi de Student avec un niveau de confiance de 68% tel que :

n	t (à 68,27 %)
3	1,32
4	1,20
5	1,14
6	1,11
7	1,09
8	1,08
9	1,07

Le laboratoire devrait alors mentionner dans le rapport sur les résultats le risque induit vis-à-vis de la conformité aux EMT de la norme NF EN ISO 8655-6. Il serait donc pertinent que le client en soit informé dès la revue de contrat. Cette remarque revêt une importance particulière dans le cas où le client du laboratoire prévoit de comparer les résultats d'un étalonnage effectué avec 10 mesurages avec les résultats d'un étalonnage effectué avec $n < 10$ mesurages.

Si le laboratoire choisit d'appliquer un facteur t , il pourrait être pertinent d'en expliquer le bien-fondé lors de la revue de contrat.

Compte tenu des spécificités de l'étalonnage des IVAP, avant de s'engager à réaliser une prestation sur site, le laboratoire doit s'assurer auprès de son client qu'il sera en mesure de lui fournir un local ainsi que des équipements appropriés (voir annexe 6).

7.5. Risques sur l'activité des IVAP

Les risques identifiés ci-dessous ne sont pas exhaustifs mais permettent de donner des pistes de réflexion aux laboratoires.

- Etalonnage de l'instrument de pesage (étalonnage en interne, étalonnage en externe, étendue de mesure étalonnée, prise en compte d'une tare, etc.) ;
- Etalons de masse pour l'étalonnage de l'instrument de pesage ou son suivi ;
- Gestion de l'eau (qualité métrologique, pureté, dates de 1^{ère} utilisation et de fin d'utilisation, etc..) ;
- Environnement (température du local, humidité relative, flux d'air, etc..) ;
- Compétence de l'opérateur (manipulation et bonne utilisation de l'IVAP, répétabilité du geste, mise en œuvre et dérive dans l'application du mode opératoire, etc..) ;
- Méthode (changement de cône, prérinçage à chaque volume, etc..) ;
- Etalonnage sur site (qualification de la salle de pesée, déplacement de l'instrument de pesage, etc..) ;
- Transport des IVAP.



7.6. Conditions ambiantes pour l'étalonnage

NF EN ISO IEC 17025 § 6.3

Les conditions ambiantes (température de l'air, de l'eau, humidité relative et pression atmosphérique) exercent une influence sur le pesage, l'IVAP et le liquide de test, donc sur le résultat d'étalonnage des instruments volumétriques à piston. L'étalonnage est effectué dans un environnement maîtrisé (température et humidité relative de l'air). La quantification de la perte de masse due à l'évaporation de l'eau en fonction de la température et de l'humidité relative de l'air est à réaliser dans les conditions d'étalonnage.

Compte tenu de l'incidence de l'effet d'évaporation de l'eau sur le résultat des mesures, il est préconisé de maintenir l'humidité relative à un seuil minimum défini et justifié par le laboratoire ou préconisé par les références normatives.

Avant d'effectuer l'étalonnage, le laboratoire devrait s'assurer que la température de l'instrument volumétrique à piston a atteint la température ambiante du laboratoire. Un temps de mise en température de 2 heures au minimum est recommandé, y compris après un remontage.

Il en est de même pour les consommables associés et l'eau de test utilisée.

Lors d'étalonnages réalisés sur un site client le laboratoire doit être particulièrement vigilant à la maîtrise des conditions ambiantes tout au long de l'étalonnage. Voir annexe 6

7.7. Méthode gravimétrique pour l'étalonnage des IVAP

7.7.1. Principe

Les IVAP sont étalonnés par la méthode gravimétrique.

Le principe consiste à déterminer la masse du volume de liquide à l'aide de l'indication fournie par un instrument de pesage, puis à la convertir en un volume, en s'appuyant sur la masse volumique du liquide étalon utilisé qui est de l'eau d'une pureté maîtrisée. La traçabilité métrologique du volume est réalisée par l'intermédiaire des grandeurs physiques « masse » et « masse volumique ».

Un étalonnage complet comprend la répétition de 10 mesures par volume étalonné. Un nombre inférieur de mesures correspond à un étalonnage simplifié—qui est susceptible d'impacter le bilan d'incertitude.

Compte tenu de l'impact sur le résultat de mesure, le laboratoire devrait définir le nombre de mesures et le nombre minimum de cônes utilisés lors des répétitions.

7.7.2. Moyens

NF EN ISO IEC 17025 § 6.4 et § 6.5

Les instruments de pesage sont des balances analytiques équipées des accessoires nécessaires (tels que réservoir avec une contenance adaptée au volume étalonné, système anti-évaporation, dispositif de protection contre les courants d'air). Le liquide étalon à utiliser pour la méthode gravimétrique est de l'eau au minimum de qualité 3 selon la norme NF EN ISO 3696.

7.7.3. Opération de pipetage

NF EN ISO IEC 17025 § 7.2

La phase de remplissage est réalisée avec grand soin : l'IVAP est tenu verticalement et le geste est doux et lent, l'extrémité ne touchant pas la paroi intérieure du réservoir contenant l'eau prélevée. Pour certains types d'IVAP, il convient de respecter un temps d'attente en fin de remplissage selon le volume prélevé, ainsi qu'une valeur de profondeur d'immersion adaptée à l'IVAP concerné.

A titre d'exemple, la norme 8655-6 préconise des fourchettes de profondeur d'immersion et des temps d'attente raisonnables. Par ailleurs, les recommandations du fournisseur devraient être suivies.



8. GESTION DES MOYENS ET TRAÇABILITE METROLOGIQUE

NF EN ISO IEC 17025 § 6.4 et § 6.5

8.1. Instruments de pesages et étalons de masses

L'instrument de pesage et ses accessoires constituent un système complet de mesure qu'il est recommandé de considérer comme tel afin d'assurer la complétude de la qualification de l'instrument avant sa mise en service.

Ceux-ci peuvent être étalonnés selon les différentes voies présentées dans le GEN REF 10 : Dans le cas d'étalonnage en interne, le laboratoire peut s'appuyer sur les préconisations du document LAB GTA 95. L'instrument de pesage devrait être étalonné sur sa plage d'utilisation, en prenant en compte une éventuelle tare.

Lorsque les masses sont étalonnées en interne par comparaison à des masses de référence, le laboratoire peut se référer au document LAB GTA 22.

8.2. Masse volumique de l'eau

L'eau utilisée pour l'étalonnage des IVAP est un étalon de conversion masse/volume. Il est à ce titre suivi métrologiquement comme un étalon. C'est un consommable dont les caractéristiques peuvent se dégrader ; il est à usage unique.

L'eau peut être soit fournie par un prestataire externe, ou produite par le laboratoire lui-même au moyen d'un dispositif approprié. Quelle que soit l'origine de l'eau, le laboratoire devrait s'assurer que cette dernière est bien de la qualité requise (pureté suffisante) soit en recueillant les éléments de preuves factuelles (certificat de conformité et/ou d'analyses du lot considéré) soit en réalisant lui-même cette vérification à partir de moyens dont il dispose (par exemple conductimètre ou résistivimètre). Dans ce dernier cas, le laboratoire doit s'assurer que l'instrument de vérification de la qualité de l'eau est étalonné de façon pertinente au regard du besoin (GEN REF 10).

Dans le cas d'une production interne (bi-distillation ou filtration), la procédure de fabrication et les dispositions pour s'assurer de sa qualité sont à formaliser.

Dans tous les cas, le laboratoire doit définir sa façon de gérer ce consommable (par exemple, sa péremption et son numéro de lot).

9. ASSURER LA VALIDITE DES RESULTATS

NF EN ISO IEC 17025 § 7.7

9.1. Surveillance de la validité des résultats

Dans le domaine, les pratiques suivantes sont recommandées pour surveiller la validité des résultats :

Pratique	Objectif
Comparaison inter-opérateurs	Confirmation/Infirmer des valeurs des composantes prises en compte dans le calcul d'incertitude
Étalonnage de pipettes témoins	Détecter une dérive de la méthode
Étalonnage d'une même pipette sur deux bancs	S'assurer de la cohérence des bancs
Déterminer la perte de masse due à l'évaporation	Confirmation/Infirmer des valeurs des composantes prises en compte dans le calcul d'incertitude



Pratique	Objectif
Pesée de masses de surveillance	Détecter une dérive des caractéristiques métrologiques de l'instrument de pesage
Comparaison de la sonde de température de l'eau avec un autre moyen	Détecter une dérive de l'équipement
Surveillance des caractéristiques de la qualité de l'eau	S'assurer de la conformité de l'eau

9.2. Surveillance de la performance du laboratoire

La performance du laboratoire est associée aux niveaux d'incertitudes qu'il revendique dans sa portée d'accréditation. A cet effet, et compte tenu de la variabilité des facteurs d'influences dans le domaine des IVAP, le laboratoire devrait avoir un système robuste permettant de valider ou d'invalider ses niveaux d'incertitudes dès lors que des changements significatifs peuvent remettre en cause les incertitudes revendiquées. Il est donc rappelé que le laboratoire est tenu de se maintenir en capacité de justifier ses niveaux d'incertitudes lors des évaluations. (Cf. § 7.2.1.1 et § 7.6 de la norme NF EN ISO/IEC 17025).

Il n'existe pas de laboratoire de référence dans le domaine de la métrologie des IVAP. La comparaison inter-laboratoires, avec un nombre de participants suffisant pour déterminer des valeurs de référence et un nombre d'IVAP représentatif de la portée d'accréditation, est recommandée pour surveiller la performance du laboratoire. (Voir annexe 7)

Dans le cas où l'un des laboratoires pilote la campagne de comparaison, un protocole définissant les règles applicables (notamment en matière de confidentialité) devrait être établi et approuvé par l'ensemble des participants. L'objectivité devrait être garantie par l'absence de divulgation anticipée de résultats.

Cas particulier des comparaisons bilatérales :

Certaines pratiques peuvent être justifiées occasionnellement, mais ne devraient pas être appliquées systématiquement, comme par exemple, réaliser des comparaisons bilatérales :

- en utilisant toujours les mêmes IVAP ;
- avec un seul et même laboratoire accrédité ;
- « non réciproques » qui consistent à comparer les résultats des certificats d'étalonnage des IVAP émis par un laboratoire « de référence » avec ses propres résultats d'étalonnage (souvent à l'insu du laboratoire prestataire).

En corolaire, une comparaisons bilatérale unique ne permet pas de statuer sur la performance du laboratoire. En effet, si la mesure pour les deux participants est décalée dans le même sens (faible ou fort), le résultat peut apparaître néanmoins satisfaisant car celui-ci paraît cohérent.



10. INCERTITUDE D'ÉTALONNAGE DES IVAP

NF EN ISO IEC 17025 § 7.6

Cette section fournit une aide à l'évaluation des incertitudes par la méthode de composition des incertitudes (basée sur la propagation des variances) qui découle de l'application du "Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure" (« GUM » ou JCGM 100 ou NF ISO/IEC GUIDE 98-3).

Nota bene : Un laboratoire qui dispose d'un logiciel de calcul statistique basé sur la méthode de simulation de Monte Carlo peut appliquer cette méthode numérique de propagation des distributions pour l'étalonnage de IVAP (voir GUM-S1 ou JCGM 101 et fascicule de documentation FD X 07-023).

10.1. Expression du mesurande

La méthode d'étalonnage par gravimétrie peut être modélisée, pour un volume délivré avec une température de référence de 20 °C, par la formule suivante :

$$V_{t_a} = \left[\frac{1}{\rho_w} \right] \left[\frac{(m-m_0) \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b} \right)}{\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_w} \right)} \right] \quad (10.1-1)$$

$$V_{t_0} = \left[\frac{1}{\rho_w} \right] \left[\frac{(m-m_0) \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b} \right)}{\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_w} \right)} \right] [1 - \alpha (t_a - t_0)] \quad (10.1-2)$$

$$V_{t_0} = \frac{(m-m_0)}{(\rho_w - \rho_a)} \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b} \right) (1 - \alpha (t_a - t_0)) \quad (10.1-3)$$

$$V_{t_0} \cong \frac{(m-m_0) \left[1 + \rho_a \left(\frac{1}{\rho_w} - \frac{1}{\rho_b} \right) \right] (1 - \alpha (t_a - t_0))}{\rho_w} \quad (10.1-4)$$

On définit les facteurs Z et Y comme étant les suivants :

$$Z = \left[\frac{1}{\rho_w - \rho_a} \right] \left[1 - \frac{\rho_a}{\rho_b} \right] \quad Y = (1 - \alpha (t_a - t_0)) \quad (10.1-5)$$

Et le terme de correction de poussée d'air lors de la pesée du liquide :

$$CPA_w = (m - m_0) \left[\rho_a \left(\frac{1}{\rho_w} - \frac{1}{\rho_b} \right) \right] \quad (10.1-6)$$

Avec :

V_{t_0}	volume à la température de référence de $t_0 = 20$ °C	ml
m	valeur lue de la masse du volume délivré sur l'instrument de pesage	g
m_0	tare de l'instrument de pesage	g
ρ_w	masse volumique de l'eau	g/ml
ρ_a	masse volumique de l'air	g/ml
ρ_b	masse volumique de la masse utilisée pour l'étalonnage de l'instrument	g/ml de pesage

Les masses étalons concernées étant conformes à l'OIML R111 $\rho_b = 8\,000$ g/ml

t_0	température de référence qui est pour le mesurande considéré de 20 °C	°C
t_a	température de l'instrument en cours d'étalonnage, cette température est supposée égale à la température de l'air	



α	coefficient de dilatation cubique des matériaux (cf § 11.2.7)	$^{\circ}\text{C}^{-1}$
Z	facteur de conversion masse/volume	ml/g
Y	facteur de correction de la dilatation thermique de l'IVAP	/
CPAw	facteur de correction sur la poussée d'air sur le liquide pesé	/

Le rapport technique ISO/TR 20461 décrit l'évaluation de l'incertitude du volume délivré en détaillant un certain nombre de composantes influençant le résultat, qui sont complétées dans la suite de ce guide. La liste n'étant pas exhaustive, chaque laboratoire d'étalonnage est invité à la compléter suivant sa propre méthode. D'autre part, le laboratoire est invité à adapter son bilan d'incertitude selon le modèle utilisé pour calculer le mesurande (volume délivré par l'IVAP). Par exemple, si le laboratoire a recours au facteur Z extrait du tableau de la norme NF EN ISO 8655-6, une incertitude type devrait alors être estimée.

Au regard de l'état de l'art dans le domaine, il a été démontré que l'effet inter-opérateurs et de l'influence de celui-ci dans la mise en application de la méthode (*) sont les sources d'incertitudes, dans la plupart des cas, prépondérantes dans l'incertitude finale. Par conséquent, il est indispensable de les estimer de manière appropriée (voir § 10.2.9).

(*) Par exemple la manière propre à un laboratoire d'enseigner le geste de pipetage peut induire un biais non révélé par les comparaisons entre opérateurs de ce laboratoire et n'apparaître que lors de comparaisons inter-laboratoires.

10.2. Informations complémentaires sur certaines composantes

Dans ce guide, des informations complémentaires sont fournies afin d'apporter une aide à l'évaluation des incertitudes de ces composantes. Celles-ci étant exprimées dans l'unité de leur grandeur, elles devront être assorties du coefficient de sensibilité adéquat. Ces coefficients sont définis dans le rapport technique ISO/TR 20461. Dans le présent guide, tenant compte du fait que ces coefficients sont utilisés pour calculer des composantes d'incertitudes au pour cent près en valeur relative, ils sont proposés sous une forme simplifiée (la formulation complète de leur expression n'apportant pas de modification significative du résultat du calcul d'incertitudes).

Pour l'évaluation des incertitudes, le laboratoire prend en compte le type d'IVAP.

10.2.1. Incertitude de pesée

Le certificat d'étalonnage de la balance fournit l'incertitude élargie de l'instrument de pesage en utilisation U_{IP} . Cette incertitude est souvent exprimée par un polynôme de degré 1, fonction de la charge appliquée sur la balance :

$$\text{Incertitude type : } u_{IP} = \frac{U_{IP}}{2} = \frac{a \cdot (m - m_0) + b}{2} \quad (10.2-1)$$

On en déduit l'incertitude u_b sur le volume en multipliant u_{IP} par le coefficient de sensibilité simplifié $\frac{1}{(\rho_w - \rho_a)}$, d'où :

$$u_b = \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)} \frac{U_{IP}}{2} = \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)} \left[\frac{a \cdot (m - m_0) + b}{2} \right] \quad (10.2-2)$$

Pour prendre en compte la nature du corps pesé (ici de l'eau), une correction due à la poussée d'air sur l'eau délivrée est prise en compte dans le calcul du volume (cf. 10.1-6).

Compte tenu de l'ordre de grandeur des termes ρ_w et ρ_a , ce dernier peut être négligé devant ρ_w dans la suite des calculs.

Le laboratoire détermine l'incertitude u_{ρ_a} associée à cette correction à partir de l'incertitude $u(\rho_a)$ de la détermination de la masse volumique de l'air.



La masse volumique de l'air n'étant pas toujours mesurée, la correction appliquée est alors calculée avec la valeur conventionnelle de l'air. La correction résiduelle liée à l'écart de la masse volumique de l'air au moment des pesées et de la masse volumique conventionnelle s'exprime ainsi :

$$\Delta CPA_w = (m - m_0)(\rho_a - \rho_{a0}) \left(\frac{1}{\rho_w} - \frac{1}{\rho_b} \right) \quad \text{avec} \quad \rho_{a0} = 1,2 \text{ kg/m}^3 \quad (10.2-3)$$

Dans ce cas, il y a lieu de tenir compte d'une composante déterminée à partir de la plus grande valeur de cette correction résiduelle, à laquelle une loi de probabilité uniforme est associée :

$$u_{\Delta CPA_w} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\frac{\Delta CPA_w}{\rho_w} \right]_{MAX} \quad (10.2-4)$$

10.2.2. La perte de masse

Lors de l'opération de distribution réalisée avec l'instrument volumétrique à piston, la surface de l'eau est en contact avec l'air. Il est important de prendre en compte les pertes par évaporation, tout particulièrement pour des volumes inférieurs à 50 microlitres car la composante d'incertitude devient significative. Les pertes par évaporation (e_v) peuvent être soit déterminées expérimentalement, soit estimées sur la base de l'expérience personnelle, tout en tenant compte du volume étalonné et du mode opératoire de la méthode d'étalonnage mise en œuvre. La vitesse de cette évaporation peut se mesurer dans des configurations variées de pesée, tenant compte des différents instruments de pesages et de leurs conditions de mise en œuvre (piège à humidité et environnement), des différents volumes étalonnés, aux configurations extrêmes de température et d'humidité relative du local. La détermination de la masse d'eau évaporée peut être entachée d'une erreur liée à une dérive éventuelle de l'affichage (due à un effet thermique sur l'instrument de pesage par exemple). Pour réduire cet effet, une pesée avant et après chaque mesure d'évaporation peut être faite à l'aide d'une masse étalon pour valider le résultat obtenu. La masse d'eau évaporée durant l'essai est rapportée à une durée standard du cycle de l'essai.

Une correction moyenne peut alors être appliquée.

$$C_{e_v} = \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)} \frac{|e_v|_{MAX} + |e_v|_{MIN}}{2} \quad (10.2-5)$$

L'incertitude-type sur la correction de perte de masse s'établit alors :

$$u(C_{e_v}) = \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)} \frac{|e_v|_{MAX} - |e_v|_{MIN}}{2\sqrt{3}} \quad (10.2-6)$$

Si la correction n'est pas appliquée,

$$\text{Alors } u(C_{e_v}) = \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)} \frac{|e_v|_{MAX}}{\sqrt{3}} \quad (10.2-7)$$

Où

$|e_v|_{MAX}$ = valeur absolue de la perte maximale de masse déterminée/estimée dans des conditions définies d'étalonnage* ;

$|e_v|_{MIN}$ = valeur absolue de la perte minimale de masse déterminée/estimée dans des conditions définies d'étalonnage* ;

(*) pour certaines méthodes d'estimation de la perte de masse par évaporation, le laboratoire peut choisir les conditions en termes de température et d'humidité relative les plus défavorables ou les plus favorables, respectivement (voir exemple de la méthode 2 de l'annexe 4).

Afin de minimiser l'influence de l'évaporation, les instruments de pesage peuvent être équipés d'un système anti-évaporation.



Il est à noter que la perte de masse nécessite une attention plus grande lors des étalonnages réalisés sur site dans un environnement non maîtrisé.

Un exemple est présenté en annexe 4 du présent document.

10.2.3. Température de l'eau

La température de l'eau est utilisée pour calculer à l'aide d'une formule appropriée la valeur de la masse volumique de l'eau à considérer.

L'incertitude sur la mesure de la température de l'eau doit prendre en compte les différentes composantes liées à la sonde de température elle-même et à sa mise en œuvre. Afin de réduire cette composante, le laboratoire devrait mesurer la température au plus près du point de prélèvement.

10.2.4. Masse volumique de l'eau

L'eau est réputée d'une pureté minimale (grade 3 selon la norme NF EN ISO 3696) pour que l'on puisse calculer sa valeur à partir de la connaissance de sa température. L'incertitude u_{ρ_w} sur cette composante est liée à la mesure de la température, à la représentativité du point de mesure par rapport à celui du prélèvement et enfin à la formule de modélisation. Un détail de ce calcul est donné à titre d'exemple en Annexe 3.

10.2.5. Température de l'air

La température de l'IVAP est assimilée à celle de l'air (t_a) pour ramener le volume calculé à la valeur de référence (20°C). Ceci se justifie car pour la grande majorité des IVAP en circulation, l'aspiration se fait par déplacement d'air : ni le piston, ni le cylindre dans lequel il évolue, ne sont en contact avec le liquide prélevé. Le laboratoire devrait déterminer l'incertitude $u(t_a)$ de mesure de la température de l'air. Deux cas de figure principaux sont cependant à considérer, pouvant donner lieu à une majoration de l'incertitude sur la détermination de la température de l'instrument :

- Les IVAP à déplacement positif (cf. la norme 8655) utilisés principalement pour éviter une contamination par l'IVAP lui-même, l'aspiration se faisant par le piston placé dans le cône ou la seringue, l'écart entre la température de l'air et celle de l'eau est alors à considérer pour cette majoration,
- Les IVAP qui sont plus susceptibles de s'échauffer dans la main de l'opérateur, ils peuvent générer une dérive des valeurs de pesée.

Ce point est à prendre en compte, soit en prenant des précautions pour limiter la conduction de la main vers l'IVAP (par exemple réduction du cycle d'essai, modification du séquençage, usage d'isolant comme des gants...) soit en déterminant une composante d'effet opérateur propre à ce type d'IVAP.

10.2.6. Masse volumique de l'air

La masse volumique de l'air ρ_a que le laboratoire détermine, en général, par méthode indirecte en mesurant la température de l'air t_a , la pression atmosphérique p et le taux d'humidité relative hr , peut être calculée en utilisant l'expression approchée de la formule du CIPM donnée en Annexe 2. Le détail du calcul d'incertitudes associé est donné à titre d'exemple dans cette même annexe.



10.2.7. Coefficient d'expansion cubique de l'instrument volumétrique à piston

La température de référence pour l'étalonnage des IVAP est 20 °C, conformément au rapport technique ISO/TR 20461. Si l'étalonnage est effectué à une autre température, cet écart est à prendre en compte en appliquant un facteur de correction :

$$Y = [1 - \alpha(t_a - t_0)] \quad \text{avec } t_0 = 20^\circ\text{C} \quad (10.2-8)$$

En raison des différents types et variantes des instruments volumétriques à piston, le coefficient de dilatation cubique (α) ne peut pas être déterminé de manière universelle. Ce coefficient (α) dépend des matériaux constitutifs du piston, du cylindre, du joint d'étanchéité et des butées du piston.

Les propriétés des matériaux, les combinaisons de matériaux ainsi que les différentes géométries et réalisations sont tous des paramètres exerçant une influence. Toutefois, ces influences sont difficiles à déterminer. Le laboratoire devrait ainsi s'appuyer sur les données des constructeurs ou sur la bibliographie existante.

- Soit le laboratoire applique une correction de dilatation thermique dont l'incertitude a une composante u_t qui dépend de l'incertitude de mesure de la température ambiante $u(t_a)$ et une composante u_α associée à l'incertitude sur la connaissance du coefficient de dilatation cubique (α) ;
- Ou bien le laboratoire n'a pas les éléments pour déterminer la correction de dilatation thermique. Dans ce cas, il devrait estimer l'incertitude $u_{C\alpha}$ due à cette non-corréction à partir de valeurs maximales de la température ambiante t_{MAX} et du coefficient de dilatation cubique α_{MAX} .

Du point de vue de la dilatation, ce qui va impacter le volume est principalement le cylindre de la pipette dans lequel se déplace le piston, et dans une moindre mesure le piston lui-même. Dans certaines pipettes, le cylindre est réalisé en plastique Polyfluorure de Vinylidène (PVDF) ou Polyphénylène Sulfure (PPS). Dans ce cas, le coefficient de dilution volumique peut être pris comme étant de l'ordre de $1,6 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour le premier matériau et de $3,6 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour le second. L'incertitude-type relative sur ce coefficient peut être raisonnablement prise égale à 5 %.

Il est indispensable de conserver les instruments volumétriques à piston, comme cela est fait par ailleurs pour l'eau de prélèvement, dans la pièce où la mesure est effectuée, pendant une période suffisamment longue (au minimum 2 heures). Étant donné qu'il n'est pas possible de mesurer la température des IVAP directement, leur température est assimilée à la température de l'air. La contribution à l'incertitude de mesure qui en découle est à estimer.

10.2.8. Répétabilité des mesures, écart-type expérimental sur la moyenne des mesures

L'écart-type expérimental de la valeur moyenne x d'une série de n mesures individuelles x_i (soit en masse, soit en volume) est appliqué en tant qu'écart-type de répétabilité. L'écart-type expérimental caractérise la dispersion des données mesurées dans les mêmes conditions que lors de l'étalonnage de l'IVAP.

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - x)^2}{n-1}} \quad (10.2-9)$$

L'incertitude-type de la valeur moyenne est déterminée conformément à "l'évaluation de type A de l'incertitude" (GUM), en appliquant la formule suivante :

$$u_x = \frac{s_r}{\sqrt{n}} \quad (10.2-10)$$

avec n déterminations de masse ou de volume



10.2.9. Effet opérateur

La contribution liée à l'usage et au maniement de l'instrument volumétrique à piston est une valeur à prendre en considération au niveau du bilan des incertitudes. Cette valeur inclut les influences sur le volume distribué pendant l'étalonnage. Elle dépend notamment des points suivants :

- le temps d'attente après l'aspiration ;
- la régularité du cycle d'essai ;
- l'angle d'inclinaison pendant l'aspiration/distribution ;
- la force d'opération (ne s'applique pas aux pipettes électroniques) ;
- la profondeur d'immersion du cône dans le récipient de prélèvement ;
- la chaleur transmise par la main, en fonction de l'opérateur et du type de l'IVAP ;
- l'expérience et l'habileté de l'opérateur.

Ces facteurs ont une incidence sur la répétabilité du processus de mesure mais également sur la reproductibilité inter-opérateurs, la moyenne obtenue par un opérateur pouvant être notablement différente de celle obtenue par un autre opérateur.

L'effet opérateur a une incidence qui peut varier selon le volume de l'IVAP étalonné et le type d'IVAP :

- pipette à piston mécanique à déplacement d'air monocanal à volume fixe, pipette à piston monocanal à volume variable, pipette à piston multicanaux ;
- pipette à piston à déplacement positif monocanal à volume variable ;
- distributeurs : distributeur répétitif et mono-distributeur ;
- pipette à piston électronique à déplacement d'air à volume variable, pipette à piston multicanaux.

Quantification de cet effet :

Pour déterminer l'effet opérateur, on peut utiliser un traitement statistique de séries de données, chaque opérateur produisant une série de données (analyse des variances adaptée de la norme NF ISO 5725-2, appliquée en interne au laboratoire.

Deux cas peuvent être considérés :

Cas 1 : le nombre n_{op} d'opérateurs est suffisamment grand ($n_{op} \geq 3$)

Le laboratoire peut effectuer une analyse des variances qui permet d'extraire une composante d'incertitude u_{op} de l'effet opérateur que l'on peut ensuite sommer quadratiquement aux autres composantes d'incertitude.

Chaque opérateur effectue le même nombre n de mesures effectuées avec un IVAP et pour des volumes d'essai définis. On calcule la moyenne des mesures V_i et l'écart-type expérimental s_i donné par l'expression (10.2-9) pour chaque opérateur i .

On détermine :

- la variance de répétabilité (variance moyenne) de l'ensemble des mesures des opérateurs:

$$s_r^2 = \frac{\sum_i s_i^2}{n_{op}} \quad (10.2-11)$$

- la moyenne générale des opérateurs :

$$V_{moy} = \frac{\sum_i V_i}{n_{op}} \quad (10.2-12)$$



- la variance associée à la dispersion des moyennes :

$$s_{moy}^2 = \frac{\sum_i (V_i - V_{moy})^2}{n_{op} - 1} \quad (10.2-13)$$

- la variance de l'effet opérateur :

$$s_{op}^2 = s_{moy}^2 - \frac{s_r^2}{n} \quad (10.2-14)$$

Si $s_r^2/n > s_{moy}^2$ alors $s_{op}^2 = s_{moy}^2$

Sinon $s_{op}^2 = s_{moy}^2 - \frac{s_r^2}{n}$

On obtient ainsi la composante d'incertitude associée à l'effet « opérateur » :

$$U_{Op} = S_{Op} \quad (10.2-15)$$

Note : Cette approche permet de distinguer deux effets : la répétabilité des mesures d'une part et l'effet opérateur d'autre part. Il peut également être pertinent d'évaluer la répétabilité des étalonnages par un même opérateur (un étalonnage étant la moyenne de n mesures). Dans ce cas, le laboratoire peut demander à chaque opérateur d'étalonner $n_{sér}$ fois un IVAP (un minimum de 3 séries de mesures est recommandé) puis de calculer la moyenne des volumes V_{ij} obtenus pour chaque série j et chaque opérateur i . Il est alors possible de comparer la variabilité obtenue en considérant :

- les étalonnages réalisés par un même opérateur ;
- les étalonnages réalisés par des opérateurs différents.

Cas 2 : le laboratoire ne dispose que de 1 ou 2 opérateurs

Il est recommandé que l'opérateur unique ou chacun des deux opérateurs réalise plusieurs séries de mesures (au moins 3 séries pour deux opérateurs et 5 pour un seul opérateur). On peut ensuite appliquer une analyse des variances.

Ces suggestions pour estimer l'effet opérateur ne sont que des exemples ; elles ne sont pas exhaustives. Un exemple d'application de cette méthode est illustré en annexe 5.

Il peut être judicieux, surtout dans le cas où le laboratoire ne dispose que d'un seul opérateur, de profiter d'une comparaison inter laboratoire pour évaluer en même temps l'effet inter opérateurs (si le nombre de cônes fournis le permet).

10.2.10. Effet dû à la mise en application de la méthode dans chaque laboratoire

Les comparaisons interlaboratoires organisées entre laboratoires accrédités en 2008 et 2011 ont mis en évidence un effet systématique propre à certains laboratoires, qualifié d'effet « méthode » [1], [2].

Cet effet de stabilité et/ou de robustesse de la méthode est a priori principalement lié aux différences dans les pratiques des opérateurs et n'est pas forcément détecté par les essais inter-opérateurs réalisés au sein d'un laboratoire selon les méthodes proposées au § 10.2.9, en particulier pour les laboratoires ayant peu de techniciens et/ou peu de retour d'expérience.

Cet effet peut conduire le laboratoire à sous-évaluer son incertitude et, par conséquent, obtenir des résultats non satisfaisants lors des comparaisons interlaboratoires auxquelles il participe pour démontrer son aptitude, au titre du § 7.7.2 de la norme NF EN ISO/IEC 17025.

Généralement, les écarts du laboratoire observés lors de l'essai d'aptitude sont entachés de l'ensemble des sources d'erreur du laboratoire, d'une part, et des sources d'erreur des autres



laboratoires participants, d'autre part. Ces essais d'aptitude ne sont donc pas directement exploitables pour déterminer la composante d'incertitude recherchée.

Dans de tels cas, le laboratoire est invité à revoir son estimation des incertitudes, à s'assurer que toutes les composantes ont bien été prises en compte, y compris pour cet éventuel effet systématique.

En conclusion, pour un laboratoire qui a pu estimer correctement toutes ses composantes influençant son résultat de mesure (en particulier la représentativité de sa population d'opérateurs lui ayant permis de ne pas sous-estimer son effet opérateurs), il n'y a pas lieu de prendre en compte un effet « méthode ». Les comparaisons inter laboratoires sont le moyen de s'en assurer.

À défaut d'y parvenir, une composante méthode peut être estimée dans l'attente d'investigations complémentaires et d'exploitation de retours d'expériences.

10.2.11. Autres influences

D'autres facteurs d'influence affectent le résultat de mesure, comme le maniement de l'instrument volumétrique à piston ou encore les influences mécaniques qui incluent, en particulier :

- l'hystérésis de l'indicateur numérique (dans le cas des instruments volumétriques à piston à volume variable (rattrapage du jeu), mais pas dans le cas des instruments volumétriques électroniques à piston) ;
- la reproductibilité de la course du piston ;
- La résolution de l'IVAP.

LA VERSION ELECTRONIQUE FAIT FOI



10.3. Exemple simplifié de bilan d'incertitudes de mesure des IVAP par la méthode gravimétrique

Dans le tableau ci-dessous, le laboratoire fait le choix de calculer le coefficient de conversion masse/volume sur la base de la masse volumique de l'eau et de l'air.

Tableau 1
(Les coefficients de sensibilité sont présentés sous leur forme simplifiée cf. § 10.2)

Paramètre	Composante d'incertitude-type
Pesée balance	$u_b = \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)} \frac{U_{IP}}{2}$
Correction poussée d'air avec $\rho_a = \rho_{a0} = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$ sans détermination de la masse volumique de l'air au moment des pesées	$u_{\Delta CPA_w} = \frac{(m - m_0)}{\sqrt{3} \cdot \rho_w} \left(\frac{1}{\rho_w} - \frac{1}{\rho_b} \right) [\rho_a - \rho_{a0}]_{MAX}$
Correction poussée d'air avec détermination de la masse volumique de l'air au moment des pesées ρ_a	$u_{\rho_a} = \frac{(m - m_0)}{(\rho_w - \rho_a)^2} u(\rho_a)$
Correction de la perte masse par évaporation (sans application de la correction)	$u(C_{ev}) = \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)} \frac{ e_v _{MAX}}{\sqrt{3}}$
Masse volumique de l'eau	$u_{\rho_w} = \frac{(m - m_0)}{(\rho_w - \rho_a)^2} \cdot u(\rho_w)$
Correction de dilatation faite	Température de l'air $u_t = \alpha \cdot V_n \cdot u(t_a)$
(Volume ramené à la température de référence)	Coefficient de dilatation pipette $u_\alpha = t_a \cdot V_n \cdot u(\alpha)$
Correction de dilatation non faite	$u_{C\alpha} = \frac{\alpha_{MAX} \cdot t_{MAX} - t_0 }{\sqrt{3}} \cdot V_n$
Répétabilité (n déterminations de volume)	$u_x = \frac{s_r}{\sqrt{n}}$
Effet opérateur	$u_{Op} \text{ (cf. § 11.2.9)}$
Effet dû à la mise en application de la méthode (si approprié cf. § 11.2.10)	u_L
Autres composantes	u_{xi}
Incertitude type composée de l'étalonnage	$u_c(V_{20}) = \sqrt{\sum u_i^2}$
Incertitude élargie ($k=2$)	$\rightarrow U_c(V_{20}) = 2 \cdot u_c(V_{20})$



Annexe 1 : Déclaration de conformité et niveau de risque associé

Dans le cadre de l'étalonnage des IVAP, l'incertitude de mesure doit être prise en compte pour déclarer la conformité.

Toutefois, si le client fait une demande expresse de ne pas tenir compte de l'incertitude de mesure dans la déclaration de conformité, ce choix devrait être clairement défini dans la revue de contrat. Le laboratoire est tenu d'informer du niveau de risque associé à la fiabilité de cette décision lors de la revue de demande/contrat et/ou sur le rapport de résultats en tant qu'information nécessaire à l'interprétation des résultats (cf. NF EN ISO/IEC 17025 § 7.8.1.2).

Une des manières d'évaluer la fiabilité d'une décision de conformité est présentée via l'exemple ci-après :

Prenons l'exemple d'une micropipette de type A et de volume fixe de 50 μl pour laquelle les tolérances de volume, issues de la norme NF ISO 8655, sont les suivantes :

- limite supérieure de tolérance : $V_{\text{max}} = 50,5 \mu\text{l}$
- limite inférieure de tolérance : $V_{\text{min}} = 49,5 \mu\text{l}$

La règle de décision est la suivante : la micropipette est déclarée conforme si la valeur mesurée se trouve dans l'intervalle de tolérance. La fiabilité de la décision est donnée par la probabilité de conformité calculée en tenant compte de l'incertitude de mesure.

Exemple numéro 1 : le volume est mesuré à 50,30 μl , avec une incertitude élargie $U = 0,19 \mu\text{l}$ ($k = 2$).

La règle de décision présentée en page 9 conclut à une pipette conforme ($50,30 + 0,19 = 50,49$ et $50,49 < 50,50$).

La micropipette est déclarée conforme alors qu'il existe une probabilité d'avoir le volume supérieur à la limite supérieure de tolérance, et par conséquent non conforme.

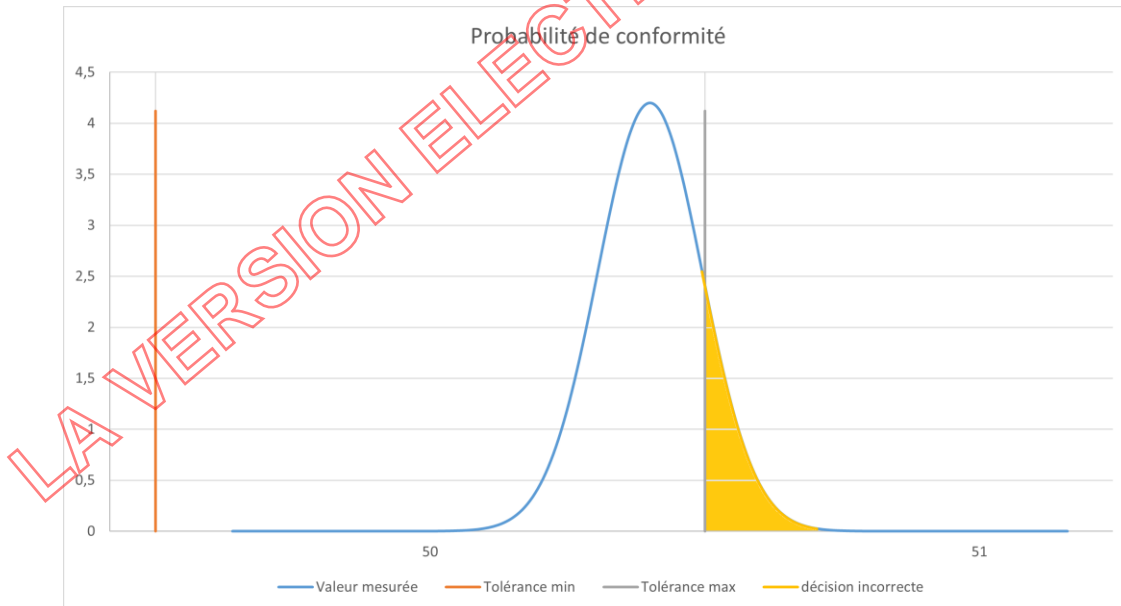


Figure 1 : Illustration de la probabilité de non-conformité de la pipette (le graphique n'est pas à l'échelle pour améliorer la lisibilité)

La probabilité de conformité est évaluée en considérant la loi normale de moyenne la valeur mesurée et d'écart-type l'incertitude-type. Cette probabilité est évaluée en regardant quelle proportion de l'aire sous la courbe est au-delà de la tolérance haute (cf figure 1). Dans ce cas, elle vaut 98,2%.

C'est-à-dire qu'il y a 1,8 % de probabilité que la valeur vraie soit supérieure à la tolérance, donc un risque de mauvaise décision de 1,8 %



Exemple numéro 2 : le volume est mesuré à 50,60 μl , avec une même incertitude élargie $U = 0,19 \mu\text{l}$ ($k = 2$).

La micropipette est déclarée non-conforme alors qu'il existe une probabilité pour que le volume soit inférieur à la limite supérieure de tolérance, et par conséquent qu'elle soit conforme.

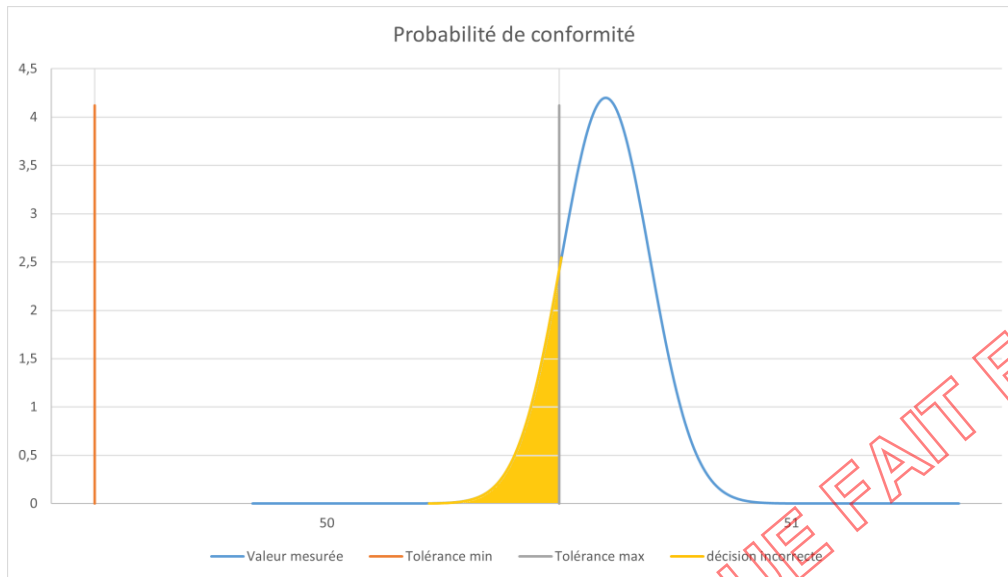


Figure 2 : Illustration de la probabilité de conformité de la pipette

Dans ce cas, la probabilité de conformité est de 14,6 %, évaluée en considérant comme précédemment le résultat de mesure comme une loi de probabilité gaussienne de moyenne 50,6 et d'écart-type 0,095. Le risque de mauvaise décision est donc de 14,6 %.

Dans la pratique, ces pourcentages pourraient être arrondis afin d'être exprimés sous forme de nombres entiers afin de faciliter la lecture.



Annexe 2 : Calcul de la masse volumique de l'air et de son incertitude associée

Pour le calcul de la masse volumique de l'air, le laboratoire mesure ou évalue les paramètres suivants : température, pression, humidité de l'air, masse volumique de l'étalon et de la masse étalonnée. Il estime leurs incertitudes et en déduit l'incertitude sur la correction effectuée.

La valeur de la masse volumique de l'air peut être calculée à partir de la formule proposée par la recommandation R 111 de l'OIML révision 2004 (E).

$$\rho_a = \frac{0,348\,48\,p - 0,009\,hr \cdot e^{0,061 \cdot t_a}}{t_a + 273,15} \quad (\text{A2.1})$$

Dans laquelle :

ρ_a masse volumique de l'air en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

p pression de l'air en hPa (comprise entre 900 et 1 100 hPa)

hr humidité relative de l'air en % (≤ 80 %) exprimée sous la forme 50 pour 50 %

t_a température de l'air en °C (comprise entre 10 et 30 °C)

$e = 2,718\,28$

L'incertitude relative de cette formule, donnée par l'OIML R111, est de 2×10^{-4} sur le domaine défini ci-dessus.

Température de l'air :

L'incertitude sur la mesure de la température de l'air doit prendre en compte les différentes composantes liées à la sonde de température elle-même et à sa mise en œuvre, notamment en tenant compte de l'influence de l'écart de température entre la position de l'élément sensible de la sonde et la température réelle de l'IVAP au moment de l'étalonnage.

Humidité de l'air :

L'incertitude sur la mesure de l'humidité de l'air doit prendre en compte les différentes composantes liées à la sonde elle-même et à sa mise en œuvre.

Lors de l'étalonnage, l'humidité relative est maintenue au-dessus d'une valeur minimale définie dans les dispositions du laboratoire.

Pression de l'air :

L'incertitude sur la mesure de pression doit prendre en compte les différentes composantes liées à la sonde elle-même et à sa mise en œuvre.

L'incertitude-type $u(\rho_a)$ de la masse volumique de l'air ρ_a donnée par l'expression (A2.1) s'écrit :

$$u(\rho_a) = \sqrt{\left[\frac{\partial \rho_a}{\partial p} u(p)\right]^2 + \left[\frac{\partial \rho_a}{\partial hr} u(hr)\right]^2 + \left[\frac{\partial \rho_a}{\partial t_a} u(t_a)\right]^2 + \rho_a^2 u_f^2} \quad (\text{A2.2})$$

$u(p)$ incertitude-type de la pression atmosphérique

$u(hr)$ incertitude-type du taux d'humidité relative

$u(t_a)$ incertitude-type de la température de l'air

u_f incertitude-type relative due à l'approximation de la formule = 2×10^{-4}

On obtient les expressions suivantes des coefficients de sensibilité de ρ_a :

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial p} = \frac{0,348\,48}{273,15 + t_a} \quad (\text{A2.3})$$

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial hr} = \frac{-0,009 \times \exp(0,061 \times t_a)}{273,15 + t_a} \quad (\text{A2.4})$$



$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t_a} = \frac{0,009 \times hr \times \exp(0,061 \times t_a) [1 - 0,061 \times (273,15 + t_a)] - 0,34848 \times p}{(273,15 + t_a)^2} \quad (\text{A2.5})$$

LA VERSION ELECTRONIQUE FAIT FOI



Annexe 3 : Calcul de la masse volumique de l'eau et de son incertitude associée

La masse volumique de l'eau dépend de la provenance de cette dernière, en particulier de sa pureté et de sa saturation. Elle est bien sûr fonction de sa température.

L'eau utilisée pour l'étalonnage des IVAP est de l'eau de qualité au moins égale à 3 qui peut être vérifiée par une mesure de conductivité $\leq 0,5$ mS/m à 25°C (cf. NF EN ISO 3696). La détermination de sa valeur peut être calculée à partir de la formule donnée par Tanaka.

$$\rho_w = a_5 \left[1 - \frac{(t_w + a_1)^2 (t_w + a_2)}{a_3 (t_w + a_4)} \right] + s_0 + s_1 t_w \text{ en g/ml} \quad (\text{A3.1})$$

Dans laquelle :

t_w = température de l'eau en °C

$a_1 = -3,983\ 035$ °C

$a_2 = 301,797$ °C

$a_3 = 522\ 528,9$ (°C)²

$a_4 = 69,34881$ °C

$a_5 = 0,999\ 974\ 950$ g/ml

$s_0 = -4,612 \times 10^{-6}$ g/ml

$s_1 = 0,106 \times 10^{-6}$ g/(ml°C)

L'incertitude-type $u(\rho_w)$ de la masse volumique de l'eau ρ_w donnée par l'expression (A3.1) s'écrit :

$$u(\rho_w) = \sqrt{\left[\frac{\partial \rho_w}{\partial t_w} u(t_w) \right]^2 + \rho_w^2 u_{fT}^2} \quad (\text{A3.2})$$

$u(t_w)$ incertitude-type de la température de l'eau

u_{fT} incertitude-type relative due à l'approximation de la formule = 1×10^{-5} (*)

(*) incertitude d'utilisation de la présente formule majorée, compte tenu de la pureté de l'eau qui n'est pas exigée ultra pure.

Le guide EURAMET n° 19 indique que la composante d'incertitude relative due à l'influence de la qualité de l'eau sur sa masse volumique serait de 10^{-5} pour une eau de qualité 3 compte tenu de la conductivité électrique maximale de 5 μ S/cm.

Soit : $u(\delta\rho_w) = \rho_w \times 10^{-5} \approx 0,010$ kg m⁻³

On obtient l'expression suivante du coefficient de sensibilité de ρ_w pour la température de l'eau :

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t_w} = 2,28 \times 10^{-4} \text{ g/(ml} \cdot \text{°C)} \quad (\text{A3.3})$$

$$\rho_w u_{fT} = 0,01 \text{ g/ml}$$



Annexe 4 : Exemple de calcul de perte de masse par évaporation

Pour l'étalonnage d'une micropipette à piston monocanal à volume fixe de 20 μL , un opérateur utilise une balance de résolution 0,001 mg et réalise une série de $n = 10$ cycles d'essai dans des conditions ambiantes dont il mesure les paramètres au cours de l'étalonnage :

température de l'air	$t_a = 21,1 \text{ }^\circ\text{C}$;
taux d'humidité relative	$hr = 58 \text{ \% HR}$;
pression atmosphérique	$p = 999 \text{ hPa}$.

Les incertitudes-types de mesure de ces paramètres lors de l'étalonnage sont les suivantes :

$$u(t_a) = 0,57 \text{ }^\circ\text{C} ;$$

$$u(hr) = 1,5 \text{ \%} ;$$

$$u(p) = 6,3 \text{ hPa}.$$

Les conditions préparatoires permettent d'admettre que la température de l'eau t_w et celle de la micropipette ne sont pas significativement différentes de celle de l'air.

Le **cycle d'essai** commence par l'aspiration de l'eau et se termine par l'enregistrement de la valeur affichée sur la balance. Dans ce cycle est inclus le temps d'attente en fin d'aspiration, le déplacement vers la balance, l'ouverture de la porte de la cage, la distribution dans le récipient de la balance, la purge de la pipette, l'essuyage de l'extrémité du cône sur la paroi interne, le dégagement de la pipette, la fermeture de la porte, le temps de stabilité de la balance et le relevé de la valeur affichée.

Le **cycle de pesée** commence au tarage éventuel de la balance, la distribution dans le récipient de la balance, la purge de la pipette, l'essuyage de l'extrémité du cône sur la paroi interne, le dégagement de la pipette, la fermeture de la porte, le temps de stabilité de la balance et le relevé de la valeur affichée.

Pour chaque cycle d'essai et juste avant l'ouverture de la porte de la cage, la balance est tarée avec le réservoir contenant une certaine quantité d'eau. Dans notre exemple, le laboratoire n'utilise pas de système anti-évaporation. On admet que l'essentiel de l'évaporation se fait durant un cycle de pesée. Dans cet exemple, cette durée pour l'opérateur qui réalise l'étalonnage est $\tau = (20 \pm 2) \text{ s}$.

Méthode 1 :

Le laboratoire mesure l'évaporation pour chaque série de cycles d'essai et la prend en compte dans son résultat.

Dans ce cas, l'opérateur note la durée, à la seconde près, nécessaire pour exécuter les 10 cycles d'essai. Il réalise un essai d'évaporation au début de la série et un deuxième à la fin de la série.

- Soit l'opérateur suit les préconisations de la norme NF EN ISO 8655-6 : dans ce cas, il convient que les deux essais d'évaporation suivent le schéma d'une distribution, mais sans distribuer de liquide. L'opérateur respecte le cycle d'essai du laboratoire et enregistre la masse du récipient de pesée après chaque essai d'évaporation sous la forme m_{00} et m_{11} . Il calcule la perte de masse, en valeur absolue, par cycle en utilisant la formule suivante :

$$|e_v| = \frac{(m_{00} - m_0) + (m_{10} - m_{11})}{2}$$

Avec

m_{00} est le relevé indiqué par la balance lors du premier pesage (masse de départ);

m_0 est le relevé indiqué par la balance au terme du cycle d'essai;

m_{10} est le relevé indiqué par la balance après distribution du 10^{ème} réplikat;

m_{11} est le relevé indiqué par la balance après distribution du 10^{ème} réplikat au terme du cycle d'essai.



- Soit le laboratoire choisit une autre méthode appropriée pour réaliser un essai d'évaporation.

Dans l'exemple qui suit, c'est une méthode choisie par le laboratoire qui est appliquée. L'opérateur relève une première indication de masse du réservoir contenant une certaine quantité d'eau et déclenche le chronomètre, puis il relève une seconde valeur de masse au bout d'une minute. De plus, pour tenir compte de l'effet d'évaporation pendant le cycle de pipetage (partie du cycle d'essai se déroulant avant le cycle de pesée), le laboratoire estime qu'il y a une contribution d'évaporation qui correspond à 5 voire 10 % de la perte de masse observée durant le cycle de pesée.

L'opérateur a obtenu les résultats suivants :

numéro de cycle	indication de la balance (mg)	indication après 1 min (mg)	variation de masse (mg/min)
00	19,882	19,551	-0,331
1	19,901		
2	19,875		
3	19,856		
4	19,882		
5	19,887		
6	19,889		
7	19,882		
8	19,875		
9	19,902		
10	19,883		
11	19,889	19,62	-0,269
moyenne	19,883		-0,300
écart-type d'échantillon	0,01331		

La valeur moyenne m et l'écart-type d'échantillon s_m des 10 résultats de pesée (n° 1 à 10) sont :

$$m = 19,883 \text{ mg et } s_m = 0,01331 \text{ mg}$$

Le facteur de conversion Z est estimé à partir de l'extrait de la table de la norme NF EN ISO 8655-6 :

Température °C	Pression atmosphérique kPa	
	95	100
20,5	1,0029	1,0029
21,0	1,0030	1,0031
21,5	1,0031	1,0032

$$\text{d'où : } Z = (1,0031 \pm 0,0001) \mu\text{L/mg}$$

L'incertitude associée à Z est estimée à partir d'une loi de probabilité uniforme comme suit :

$$u(Z) = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 5,8 \times 10^{-5} \mu\text{L/mg}$$

Pour des valeurs de masse voisines de 20 mg, cette incertitude de Z entraîne une composante d'incertitude en volume de 0,0012 μL .



Le résultat en termes de volume est :

$$V = Z \times m = 19,945 \mu\text{L} \text{ et } s_X = 0,0133 \mu\text{L} \quad (u_X = \frac{s_X}{\sqrt{n}} = 0,0042 \mu\text{L})$$

Les valeurs de dérive de masse dues à l'évaporation sont :

$$dm_{\tau_{Max}} = -0,331 \text{ mg/min} \quad \text{et} \quad dm_{\tau_{Min}} = -0,269 \text{ mg/min}$$

Les valeurs absolues maximale et minimale de perte de masse par évaporation sont :

$$|e_v|_{MAX} = |dm_{\tau_{Max}}| \times \tau_{Max} \times (1+0,10) = (0,331/60) \times 22 \times 1,1 = 0,1335 \text{ mg}$$

$$|e_v|_{MIN} = |dm_{\tau_{Min}}| \times \tau_{Min} \times (1+0,05) = (0,269/60) \times 18 \times 1,05 = 0,0847 \text{ mg}$$

d'où une perte moyenne de masse en valeur absolue de :

$$|e_v| = \frac{|e_v|_{MAX} + |e_v|_{MIN}}{2} = 0,109 \text{ mg}$$

Notons que, sans barres de valeur absolue, e_v représente une erreur de valeur numérique négative qui correspond à la perte moyenne de masse.

Ce qui donne la correction de perte de masse, exprimée en volume :

$$C_{ev} = -e_v \times Z = |e_v| \times Z = +0,109 \mu\text{L}$$

L'incertitude-type sur cette correction est déduite à partir d'une loi de probabilité uniforme :

$$u(C_{ev}) = Z \times \frac{|e_v|_{MAX} - |e_v|_{MIN}}{2\sqrt{3}} = 1,0031 \times \frac{0,133 - 0,085}{2\sqrt{3}} = 0,014 \mu\text{L}$$

Dans cet exemple, le volume corrigé de l'effet d'évaporation a pour valeur :

$$V_{cev} = V + C_{ev} = 19,945 + 0,109 = 20,054 \mu\text{L}.$$

Notons que la masse volumique de l'air vaut $\rho_a = 1,1767 \text{ kg m}^{-3}$ avec $u(\rho_a) = 0,0080 \text{ kg m}^{-3}$, ce qui donne une correction de poussée de l'air de $0,023 \mu\text{L}$, soit un volume corrigé $V_c = 20,077 \mu\text{L}$.

Méthode 2 : Le laboratoire choisit de déterminer, une fois pour toute, une valeur de perte de masse qu'il utilisera systématiquement pour tous les étalonnages de micropipettes à piston monocal à volume fixe de $20 \mu\text{L}$.

Pour cela, l'opérateur a effectué plusieurs déterminations de variation de masse sur une minute avec la même balance, le même réservoir contenant un volume d'eau d'environ $20 \mu\text{L}$, mais en modifiant la consigne de régulation de température du laboratoire et à deux taux d'humidité relative très différentes : ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ et 50 \% HR) et ($18 \text{ }^\circ\text{C}$ et 70 \% HR). La pression atmosphérique lors de ces essais était voisine de 1000 hPa . Il a retenu la variation maximale de masse, en valeur absolue, obtenue pour ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ et 50 \% HR) et la variation minimale obtenue pour ($18 \text{ }^\circ\text{C}$ et 70 \% HR) :

Température de l'air ($^\circ\text{C}$)	Taux d'humidité relative (%)	Variation de masse (mg/min)
25	50	-0,393
18	70	-0,159



A partir de ces résultats, le laboratoire détermine les erreurs extrêmes en valeur absolue :

$$|e_v|_{MAX} = |dm_{\tau Max}| \times \tau_{Max} \times 1,1 = (0,393/60) \times 22 \times 1,1 = 0,1585 \text{ mg}$$

$$|e_v|_{MIN} = |dm_{\tau Min}| \times \tau_{Min} \times 1,05 = (0,159/60) \times 18 \times 1,05 = 0,0501 \text{ mg}$$

Puis, il détermine deux valeurs extrêmes de Z à partir de la table de la norme NF EN ISO 8655-6 :

Température (°C)	Pression atmosphérique kPa	
	95	105
18,0	1,0024	1,0025
25,0	1,0039	1,0040

$$Z_{MAX} = 1,0040 \text{ } \mu\text{L/mg}$$

$$Z_{MIN} = 1,0024 \text{ } \mu\text{L/mg}$$

Il en déduit les deux valeurs extrêmes de correction d'évaporation suivantes :

$$C_{evMAX} = |e_v|_{MAX} \times Z_{MAX} = + 0,1591 \text{ } \mu\text{L}$$

$$C_{evMIN} = |e_v|_{MIN} \times Z_{MIN} = + 0,0502 \text{ } \mu\text{L}$$

d'où une correction moyenne que le laboratoire utilisera systématiquement pour tous les étalonnages de micropipettes à piston monocanal à volume fixe de 20 μL :

$$C_{ev} = \frac{C_{evMAX} + C_{evMIN}}{2} = 0,105 \text{ } \mu\text{L}$$

L'incertitude-type sur cette correction est déduite à partir d'une loi de probabilité uniforme :

$$u(C_{ev}) = \frac{C_{evMAX} - C_{evMIN}}{2\sqrt{3}} = \frac{0,1591 - 0,0502}{2\sqrt{3}} = 0,031 \text{ } \mu\text{L}$$

Le volume corrigé de l'effet d'évaporation a pour valeur :

$$V_{cev} = V + C_{ev} = 19,945 + 0,105 = 20,050 \text{ } \mu\text{L}$$

Dans cet exemple, on constate que, par rapport à la méthode 1, la différence relative entre les corrections d'évaporation obtenues par ces deux méthodes n'est que de 4 %, elle n'est donc pas vraiment significative. En revanche, la différence relative entre les incertitudes-types associées à ces valeurs de correction est de 76 %, donc bien significative.

N.B. : Ceci n'est qu'un exemple où la perte de masse par évaporation correspond à une erreur relative de l'ordre de -0,53 % sur le volume nominal. Le laboratoire peut choisir d'appliquer toute autre méthode pour estimer la perte de masse par évaporation. Dans tous les cas, le laboratoire doit pouvoir justifier la méthode choisie, la valider et en formaliser la procédure. Pour les étalonnages sur site dans un environnement que le laboratoire ne maîtrise pas, une attention toute particulière à l'estimation de l'effet d'évaporation doit être portée.

Généralement, les laboratoires utilisent un système anti-évaporation qui réduit notablement la perte de masse. Le biais e dû à l'effet de la perte de masse par évaporation devient très petit devant l'incertitude-type composée u_c . Ce biais peut néanmoins être estimé.

Le laboratoire peut mesurer la perte de masse par évaporation δm d'un piège à humidité fermé et rempli d'eau sur un temps t suffisamment long pour déterminer une valeur significative et dans des



conditions les plus défavorables en termes de température et d'humidité relative. Il peut déterminer un majorant approximatif $|e_{max}|$ du biais dû à la perte de masse par évaporation durant un étalonnage (le piège étant ouvert à chaque cycle de pesée durant un temps non négligeable). Il en déduit un terme d'incertitude qu'il compose avec les autres composantes selon la méthode la mieux adaptée.

LA VERSION ELECTRONIQUE FAIT FOI



Annexe 5 : Exemple de calcul de l'incertitude associée à l'effet opérateur

Cette annexe ne présente qu'un exemple de techniques d'analyse et d'exploitation de résultats d'une comparaison inter-opérateurs. Les laboratoires peuvent opter pour d'autres méthodes statistiques appropriées à leur situation et, entre autres, définir d'autres paramètres (médiane, quartiles, Z-cores, étendue...). On suppose que les mesures sont réalisées dans des conditions de répétabilité et de reproductibilité suffisamment identiques pour réduire autant que possible l'influence d'autres sources d'erreur (pipette, instruments de mesure, mode opératoire, conditions ambiantes...).

Dans cet exemple, toutes les valeurs numériques sont exprimées en μL .

Application numérique avec 6 opérateurs effectuant chacun une seule série de 10 mesures pour l'étalonnage d'une pipette de 100 μL .

opérateur i	1	2	3	4	5	6
	99,658	99,883	99,948	99,754	99,959	100,019
	99,750	99,995	100,092	99,981	100,008	100,197
	99,714	100,013	99,881	99,922	100,017	100,092
	99,656	99,959	99,891	99,751	99,885	100,171
	99,853	100,051	99,852	99,826	100,029	100,022
	99,812	99,899	99,903	99,896	99,987	100,011
	99,799	99,965	99,899	99,906	100,013	100,102
	99,780	100,023	100,021	99,875	99,985	100,042
	99,802	99,995	99,991	99,932	99,991	100,021
	99,840	100,014	99,906	99,879	100,025	100,102
V_{ik}	99,7664	99,9797	99,9384	99,8722	99,9899	100,0779
s_i^2	0,00494	0,00291	0,00557	0,00561	0,00182	0,00442
V_{moy}	99,937					
s_r^2	0,0042					
s_{moy}^2	0,0116					
s_{op}^2	0,0111					
$u_{op}=s_{op}$	0,106					

$$\text{Si } \frac{s_r^2}{n} < s_{moy}^2 \text{ alors } s_{op}^2 = s_{moy}^2 - \frac{s_r^2}{n}$$

On obtient la composante d'incertitude associée à l'effet opérateur : $u_{op} = 0,11 \mu\text{L}$

On somme quadratiquement cet écart-type dû à l'effet opérateur aux autres composantes d'incertitude-type.

$$\text{Si } U_c = 0,30 \mu\text{L} \text{ soit } u_c = 0,15 \mu\text{L} \text{ alors : } U = 2 \sqrt{u_c^2 + u_{op}^2} = 0,37 \mu\text{L}$$



Annexe 6 : Recommandations pour les étalonnages sur site client

Recommandations		
Avant Intervention	<p>Avoir sur site un local et valider au préalable qu'il est approprié pour l'étalonnage des IVAP pour la période de l'intervention.</p> <p>Par exemple :</p> <ul style="list-style-type: none">- Configuration du local adaptée au nombre de personnes présentes pendant l'étalonnage.- environnement conforme aux exigences d'étalonnage des IVAP : propreté, type de revêtement de sol ou mur, stabilité de la température et de l'humidité relative...- zones de pesée adaptées à l'utilisation des instruments de pesage sans perturbation (vibrations dans ou autour du local, flux d'air, variations de température...)- Rayonnement solaire direct sur les espaces de travail : Possibilité d'occulter les ouvertures, exposition...- Rayonnement électromagnétique : Écran cathodique, transformateur, téléphone à éloigner- Contaminant : S'assurer de l'absence de contaminant dans l'air (vapeur) pouvant polluer l'eau de pipetage et modifier sa masse volumique. <p>Définir les responsabilités avec le client : mise en place d'adaptations le cas échéant, restrictions d'accès et d'activités, contrôle des dispositifs de maintien en température, utilisation d'un humidificateur...</p> <p>Définir les modalités de mise en place des moyens de mesure : temps de stabilisation des instruments de pesage, emplacement des sondes de pression/température/humidité relative...</p> <p>Toutes autres exigences relatives aux normes et documents applicables.</p>	
Le transport	<ul style="list-style-type: none">- protection des équipements de mesure pour le transport.- modalités de transport des IVAP sur le site (utilisateur/local d'étalonnage).- si le laboratoire fournit l'eau, les conditions de son transport et de son stockage devraient permettre de garantir la conservation de sa qualité.	
Pendant intervention	Local	<ul style="list-style-type: none">- Confirmer la validation effectuée avant l'intervention, le cas échéant : modifications, conditions d'environnement, zones de pesée...- assurer les restrictions d'activités et/ou d'accès
	Instruments de mesure / méthode	<ul style="list-style-type: none">- effectuer une confirmation métrologique des instruments de pesage après transport et montage- mettre en place un moyen de surveillance pour identifier d'éventuelles anomalies (par exemple un étalonnage d'IVAP témoins)
	Eau pour l'étalonnage	<ul style="list-style-type: none">- si le client est le fournisseur alors il convient que le laboratoire le gère comme son fournisseur avec les dispositions adaptées.- eau stabilisée thermiquement en suivant la recommandation de l'ISO-8655.
	IVAP à étalonner	<ul style="list-style-type: none">- IVAP stabilisés thermiquement avant l'étalonnage (temps de stabilisation minimum 2 heures).- définir les modalités de remise du rapport d'étalonnage.



Annexe 7 : Recommandations pour la réalisation de comparaison inter-laboratoires

Cette annexe présente de manière non exhaustive des points nécessitant une attention particulière lors de l'organisation, la conduite et l'exploitation de comparaisons inter laboratoire en IVAP. Il est important de pouvoir être certain de la pertinence d'une comparaison pour ne pas se retrouver avec une incohérence dont on ne sait pas si elle doit être attribuée à la performance du laboratoire ou à la crédibilité de la comparaison.

Les comparaisons interlaboratoires devraient porter sur un échantillon pertinent et représentatif des différents types d'IVAP, méthodes (nombre de déterminations, balances...) et étendue de volume couvrant sa portée d'accréditation.

Conditionnement

Les IVAP étant des instruments susceptibles d'être affectés par de mauvaises conditions de transport, le laboratoire peut prévoir un conditionnement protecteur réutilisable garantissant leur intégrité durant les transferts entre laboratoires. Si besoin, des consignes détaillées pour le déballage et le remballage peuvent être fournis pour garantir un conditionnement approprié.

Choix des consommables (cône, seringue, etc....)

Sachant l'influence négative que peuvent avoir des consommables de mauvaise facture, il est recommandé que tous les laboratoires utilisent le même lot de consommables fournis en quantité suffisante par le pilote et si possible produits par le constructeur de l'IVAP ou au moins d'une qualité éprouvée (évaluée par le pilote).

Protocole

Les laboratoires ayant des procédures différentes (nombre de mouillage, de détermination, changement de cône etc.), il est recommandé que chaque laboratoire applique strictement leur propre méthode interne référencée dans la portée d'accréditation.

Il est recommandé que le nombre de résultats pris en compte dans le calcul de la valeur de référence soit le même pour chaque laboratoire. En aucun cas, le résultat donné par un laboratoire ne peut être une moyenne de résultats de plusieurs étalonnages car alors la contribution du laboratoire concernée serait biaisée (l'incertitude assortie serait ipso facto réduite).

Valeur de référence

La performance des laboratoires est établie à partir de l'écart à la valeur de référence assortie de son incertitude. Il est recommandé de choisir judicieusement cette valeur dont le calcul doit être précisé dans le protocole établi préalablement aux mesures. La médiane est à privilégier lorsque le nombre de participants est suffisant. La contribution de chaque laboratoire doit être identique (même si un laboratoire est en charge d'un suivi de dérive en étalonnant en début et en fin de comparaison). Si l'un des participants est atypique (non accrédités, incertitudes trop grandes, moyens non appropriés etc.) sa contribution à la valeur de référence peut être remise en question.

D'après Jörg W. Müller, Possible Advantages of a Robust Evaluation of Comparisons, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 105, 551 (2000):

Pour un échantillon de n variables ordonnées x_1, x_2, \dots, x_n , soit m la médiane de l'échantillon.

On définit la médiane des écarts absolus MAD :

$$MAD = \text{med} \{ |x_i - m| \}, \text{ for } i = 1, 2, \dots, n.$$

L'incertitude élargie associée U est calculée selon la formule suivante :

$$U = 2 \cdot C \cdot MAD$$

Avec : $C = 1,858/\sqrt{(n-1)}$ facteur défini sur une hypothèse de normalité.

Cas particulier des bilatérales

Voir § 10.2 du présent document.



Durée des comparaisons

Il est judicieux de ne pas étaler sur une période trop longue, la réalisation d'une comparaison inter laboratoire. Une programmation préalable précise enchaînant la contribution de chaque participant est fortement recommandée.

Rapport de la comparaison interlaboratoires

A l'issue de toute comparaison interlaboratoires, un rapport d'essai doit être rédigé comprenant au moins les éléments suivants :

- Identification de chaque participant ;
- Indication des opérateurs ayant réalisés les essais, des IVAP utilisés, des méthodes et procédures appliquées, des incertitudes d'étalonnage pour chaque participant ;
- Description du protocole des essais des IVAP ;
- Dates d'essai et résultats pour chaque participant ;
- Valeurs assignées et son incertitude
- Analyse statistique des résultats (critères d'évaluation, représentations graphiques...);
- Commentaires et conclusions relatifs aux résultats.

LA VERSION ELECTRONIQUE FAIT FOI



Annexe 8 : Bibliographie

- Tanguy Madec, Soraya Amarouche, Comparison of Micropipettes Calibration by Accredited Laboratories, 4th International Metrology Conference CAFMET Marrakech, Morocco 23-27 April 2012
- LAB GTA 22 - Métrologie des Masses
- LAB GTA 95 - Etalonnage d'Instruments de Pesage à Fonctionnement Non-Automatique
- Nelson Almeida, Elsa Batista, Eduarda Filipe, Performance studies in micropipette calibration, 16th International Congress of Metrology, 2013
- Pipettes – Trois référentiels pour étalonner une pipette à déplacement d'air - Technique de l'ingénieur, 10 décembre 2015
- NF ISO 13528 - Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons inter laboratoires
- NF ISO 21748 – Lignes directrices relatives à l'utilisation d'estimations de la répétabilité, de la reproductibilité et de la justesse dans l'évaluation de l'incertitude de mesure
- NF ISO 5725 - Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure
 - Partie 1 Principes généraux et définition
 - Partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée
 - Partie 3 : Mesures intermédiaires de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée
 - Partie 4 : Méthodes de base pour la détermination de la justesse d'une méthode de mesure normalisée
 - Partie 5 : Méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée
 - Partie 6 : Utilisation dans la pratique des valeurs d'exactitude
- DKD-R-8-1 Directive – Etalonnage de pipettes à piston à déplacement d'air
- DKD-E 8-1 Expert report – Experimental study on calibration of piston-Operated pipettes with air cushion
- DKD-E 8-2 Analysis of influencing parameters on calibration of piston-operated pipettes with air cushions
- DKD-R 8-2 Calibration of Multiple Delivery Dispensers
- Nelson Almeida, Elsa Batista, Eduarda Filipe, CIL Performance studies in micropipette calibration- 16th International Congress of Metrology
- EURAMET CG-19 Guidelines on the Determination of Uncertainty in Gravimetric Volume Calibration | TC-F | Version 3.0, 09/2018
- EURAMET CG-21 Guidelines on the Calibration of Standard Capacity Measures using the Volumetric Method Version 2.1 (09/2021)
- BIPM/CIPM key comparison CCM.FF-K4.2.2011
- Madec T. et Amarouche S., "Comparison of micropipettes calibration by accredited laboratories", *International Metrology Conference CAFMET 2010*, Le Caire, Egypte, 18-23 avril 2010.
- BIPM/CIPM key comparison CCM.FF-K4.2.2011 Volume comparison at 100 μ L – Calibration of micropipettes (piston pipettes), Final Report, Janvier 2013.