

Confirmation métrologique d'instruments volumétriques

Commission SFSTP, D. LOUVEL

C. BARBIER ; M-D BLANCHIN ; M-C BONENFANT ; X. CHAVATTE ; C. CHMIELIEWSKI ; X. DUA ; R. DYBIAK ;
C. IMBERNON ; C. LEBRANCHU ; M. VANDENHENDE

L'utilisation d'instruments volumétriques nécessite leur raccordement aux étalons nationaux. Cet article est le résultat des travaux de la commission SFSTP « Petit Matériel » et a pour but d'éclairer l'utilisateur sur les moyens à mettre en œuvre pour réaliser la confirmation métrologique d'instrument volumétriques. Le lecteur pourra s'inspirer du présent article pour rédiger ses procédures internes pour raccorder les instruments de son parc matériel aux étalons nationaux tout en maîtrisant les incertitudes du processus.

Mots-clefs : Métrologie – Confirmation métrologique – Instrument volumétrique – Volume – Verrerie jaugée – Verrerie graduée – Étalonnage – Vérification – Méthode gravimétrique – Incertitude de mesure

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Le présent document a pour objet de fixer les règles essentielles pour la confirmation métrologique d'instruments volumétriques jaugés ou gradués¹ destinés à contenir ou à délivrer² des volumes de 1 cm³ à 50 dm³ ; ces instruments pouvant être en verre ou en matière plastique.

Ce document ne concerne pas les matériels de verrerie fabriqués uniquement sur la base de critères dimensionnels (ex : erlenmeyer) et non sur des critères de volume.

2 PRINCIPE DE LA CONFIRMATION

Basé sur les dispositions décrites dans la norme internationale ISO 10012 [11], la confirmation métrologique concerne les exigences pour les processus et les équipements de mesure.

Elle est conçue et mise en œuvre pour garantir que les caractéristiques métrologiques des équipements de mesure satisfont aux exigences métrologiques du processus de mesure. La confirmation métrologique inclut l'étalonnage et la vérification de l'équipement de mesure. Elle comporte donc les étapes suivantes :

- réalisation des mesures ;
- calcul de l'erreur ;
- détermination de l'incertitude de mesure (ces trois premières étapes correspondent à l'étalonnage) ;
- vérification (erreur + incertitude inférieure ou égale à l'erreur maximale tolérée 'emt') ;
- publication des résultats.
- décisions et actions.

3 DÉFINITIONS

Confirmation métrologique : Ensemble d'opérations nécessaires pour assurer qu'un équipement de mesure répond aux exigences correspondant à l'utilisation prévue.

Étalonnage : Ensemble des opérations établissant dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs de la grandeur indiquées par un appareil de mesure ou un système de mesure ou, les valeurs représentées par une mesure matérialisée ou par un matériau de référence et les valeurs correspondantes de la grandeur réalisées par des étalons

Incertitude de mesure : Paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande

Vérification : Confirmation par des preuves tangibles que les exigences spécifiées ont été satisfaites

Processus de mesure : ensemble d'opérations effectuées pour déterminer la valeur d'une grandeur

Erreur maximale tolérée (emt) d'un instrument de mesure : Valeurs extrêmes d'une erreur tolérées par les spécifications, règlements, etc. pour un instrument de mesure donné

Verrerie pour contenir (In) : Les lettres *In* indiquent que l'instrument a été construit en vue de contenir la capacité indiquée. Exemple : fioles jaugées

Verrerie pour délivrer (Ex) : Les lettres *Ex* indiquent que l'instrument a été construit en vue de délivrer la capacité indiquée. Exemple : pipettes, burettes

Ménisque : Interface entre l'air et le liquide dont le volume est mesuré

Mouillage : Volume du liquide résiduel subsistant sur les parois du récipient, destinés à délivrer un liquide (*Ex*)

Temps d'attente : Temps fixé de façon normative ou par les constructeurs, qu'il est nécessaire d'observer après visualisation de l'arrêt de l'écoulement du fluide. Cela dans le but d'avoir un bon drainage du fluide

Temps d'écoulement : Temps nécessaire à l'écoulement de la capacité nominale du matériel

¹ Pipettes et burettes - *Pipettes and burettes*

² Voir définition

Pratiques

Eau pure : nous recommandons d'utiliser une eau pure correspondant au minimum au niveau de qualité 3, défini par la norme ISO 3696. Cette eau est obtenue par une seule distillation, par désionisation ou par osmose inverse. Les caractéristiques de cette eau seront :

- pH à 25 °C compris entre 5,0 et 7,5
- conductivité à 25 °C au maximum de 0,5 mS/m

4 PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Il est basé sur la détermination du volume d'eau à une température t_w , soit contenu dans l'instrument, soit délivré par celui-ci, à partir de la connaissance de la masse d'eau mesurée dans des conditions d'environnement définies.

L'objectif est d'apprécier la performance de l'instrument, c'est à dire son aptitude à délivrer ou à contenir un volume le plus proche possible du volume nominal (valeur indiquée par le constructeur sur l'instrument).

5 ÉTALONNAGE D'UN VOLUME

5.1 PERSONNEL

Le personnel a la qualification requise pour l'utilisation de balance de laboratoire et de la verrerie.

5.2 CONSIGNES

Pour limiter les échanges thermiques dus à l'opérateur, il est demandé de manipuler les récipients avec des moyens de préhension adaptés (gants, pinces,...).

Pour maintenir l'homogénéité et la stabilité des paramètres ambiants, il est demandé de limiter l'activité du local où se réalisent les essais.

Le remplissage des instruments doit être mené de façon à éviter la formation de bulles.

5.3 GRANDEURS D'INFLUENCE

Les grandeurs influant sur le résultat sont les suivantes :

- la masse volumique de l'air connue par la mesure de la température t_A , de la pression atmosphérique p_A et de l'humidité relative h_A
- la masse volumique de l'eau connue par la mesure de la température t_w
- la masse volumique des poids utilisés pour calibrer et vérifier la balance
- le coefficient de dilatation cubique de la matière (verre ou plastique) de l'instrument à vérifier

5.4 CONDITIONS D'ENVIRONNEMENT

Les essais sont effectués dans une salle où la température de l'air t_A ne varie pas de plus de 1 °C/h.

La pression atmosphérique p_A est comprise entre 900 hPa et 1100 hPa.

Il est recommandé que l'humidité relative h_A soit supérieure à 55 %HR afin de limiter les phénomènes d'électricité statique.

5.5 MOYENS D'ÉTALONNAGE

Les moyens utilisés sont vérifiés ou étalonnés pour garantir leur traçabilité et permettre aux résultats d'être raccordés aux étalons nationaux.

5.5.1 Balance

La balance utilisée est vérifiée périodiquement ou au moins avant sa première utilisation.

La portée est suffisante pour peser le récipient rempli.

Il est recommandé que l'*emt* de la balance soit inférieure au quart de l'*emt* du volume à étalonner.

Le tableau 1 applique le principe que la performance de la balance est inférieure à 10% de l'*emt* du volume à vérifier.

Volume choisi pour l'essai [*] V	Résolution mg	Écart type (répétabilité) mg	Linéarité mg
$100 \mu\text{l} < V = 10 \text{ ml}$	0,1	0,2	0,2
$10 \text{ ml} < V = 1\ 000 \text{ ml}$	1	1	2
$1\ 000 \text{ ml} < V = 2\ 500 \text{ ml}$	10	10	20
$V > 2\ 500 \text{ ml}$	100	100	200

* Pour des besoins pratiques, la balance peut être choisie en fonction du volume nominal.

Tableau 1 – Balance recommandée dans la norme ISO/DIS 4787

5.5.2 Thermomètre (mesure de la température de l'air)

Le thermomètre utilisé est étalonné périodiquement. Sa résolution est inférieure ou égale à 0,1 °C. Quel que soit l'appareil, il n'est pas possible de mesurer la température de l'air à proximité du plateau d'une balance, avec une incertitude type meilleure que 0,5 °C ; cela en raison de l'hétérogénéité de la température de l'air.

Note : Quand la balance est équipée d'une chambre de pesée, il est préférable de mesurer la température de l'air à l'intérieur de celle-ci ; ou de déterminer l'écart entre la chambre et la salle de mesure.

5.5.3 Thermomètre (mesure de la température de l'eau)

Le thermomètre utilisé est étalonné périodiquement. Sa résolution est inférieure ou égale à 0,1 °C.

Pratiques

Note : la température de l'eau étant plus homogène et plus stable que celle de l'air, l'incertitude type de la mesure de la température peut être réduite à $\pm 0,2$ °C, en utilisant des sondes possédant des temps de réponse adaptés à la méthode définie dans le mode opératoire.

5.5.4 Baromètre

Le baromètre utilisé est étalonné périodiquement. Sa résolution est inférieure ou égale à 10 hPa (ou 10 mbar).

5.5.5 Hygromètre

L'hygromètre utilisé est étalonné périodiquement. Sa résolution est inférieure ou égale à 5 % HR.

5.5.6 Eau

L'eau utilisée durant les essais est une eau pure au minimum de niveau de qualité «3» obtenue à la suite d'une seule distillation, par dé-ionisation ou par osmose inverse (voir chapitre « Définitions »).

5.5.7 Récipient

Le récipient utilisé sera adapté pour limiter les pertes par évaporation (ex : utiliser un couvercle) et aura une capacité supérieure à celle de l'instrument volumétrique.

5.5.8 Chronomètre

La mesure du temps, fournie par le chronomètre utilisé est raccordée à l'horloge parlante.

6 MODE OPÉRATOIRE

6.1 OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES

Elles ont pour but d'assurer la validité des essais. Les opérations suivantes sont recommandées :

En cas de problème d'électricité statique, il est recommandé d'utiliser des dispositifs permettant de supprimer les perturbations qu'elle génère (ex : dé-ioniseur interne ou externe).

6.1.1 Tout type d'instrument

- La verrerie est nettoyée et séchée (uniquement verrerie *In*) avant l'essai
- La balance est ajustée et vérifiée avant les essais afin de limiter ses composantes d'incertitude
- Les moyens et l'instrument volumétrique sont à la température de la pièce où s'effectuent les essais
- S'assurer de l'identification de l'instrument volumétrique
- S'assurer de l'absence de défaut visible
- Limiter l'influence des rayonnements directs (éloigné des fenêtres) sur la balance
- Vérifier la validité du certificat d'étalonnage et/ou constat de vérification des moyens de mesure

6.1.2 Temps d'écoulement pour les instruments Ex

Pour ces instruments, le volume délivré est toujours inférieur au volume du liquide contenu, en raison du film de liquide subsistant sur les parois internes de l'instrument volumétrique. Le volume de ce film dépend du temps mis pour délivrer le liquide, et le volume délivré décroît avec la diminution du temps d'écoulement. Par exemple, le volume distribué d'une pipette ou d'une burette diminue si la pointe est cassée (temps de distribution plus court) ou augmente si la pointe n'est pas propre et que l'écoulement du liquide est entravé.

- Vérifier le temps d'écoulement de la pipette/burette par rapport à celui fixé par les normes NF B 35-301, 305 et 306. Dans le cas d'un temps d'écoulement inférieur à celui fixé par les normes, on suppose que les performances de la pipette sont altérées définitivement.

6.2 CHOIX DES POINTS DE CONTRÔLE

Dans le cas d'instruments volumétriques gradués, la vérification portera sur au moins **3 points** (Min, Max et Max/2) ou au point d'utilisation habituel.

Quand on dispose de l'historique pour l'instrument volumétrique à tester, on peut réduire le nombre de points de contrôle.

6.3 MODE OPÉRATOIRE

6.3.1 Récipients destinés à contenir (IN)

- 1) Noter les conditions environnantes (t_A , p_A , h_A) au plus près du plateau de la balance ;
- 2) Noter la température de l'eau pure t_W ;
- 3) Poser l'instrument volumétrique sec sur le plateau de la balance ;
- 4) Appuyer sur la touche « Tare » de la balance³ ;
- 5) Remplir d'eau pure l'instrument sec ;
- 6) Ajuster le ménisque (voir annexe 5) ;
- 7) Poser sur le plateau de la balance, l'instrument volumétrique plein ;
- 8) Noter la valeur indiquée par la balance m_{iL} ;
- 9) Noter la température de l'eau t_W ;
- 10) Noter les conditions environnantes (t_A , p_A , h_A) au plus près du plateau ;
- 11) Répéter au moins 2 fois les opérations 1) à 10) ;
- 12) Calculer les volumes correspondant aux pesées m_i .

³ La valeur indiquée par la balance correspond à m_0

Pratiques

6.3.2 Récipients destinés à délivrer (Ex)

- 1) Noter les conditions environnantes (t_A, p_A, h_A) ; au plus près du plateau de la balance ;
- 2) Noter la température de l'eau pure t_W^4 ;
- 3) Poser sur le plateau, un récipient d'une capacité supérieure à celle de l'instrument ;
- 4) Appuyer sur la touche « Tare » de la balance ⁵ ;
- 5) Remplir l'instrument volumétrique d'eau jusqu'au trait ;
- 6) Ajuster le ménisque ([voir annexe 5](#)) ;
- 7) Vider le contenu de l'instrument dans le récipient ;
- 8) Noter la valeur indiquée par la balance m_i ;
- 9) Noter la température de l'eau t_W ;
- 10) Noter les conditions environnantes (t_A, p_A, h_A) ; au plus près du plateau ;
- 11) Répéter au moins 2 fois les opérations 1) à 10) ;
- 12) Calculer les volumes correspondant aux pesées m_i .

7 CALCULS**7.1 DÉTERMINATION DE LA MASSE**

La valeur de la masse retenue est le résultat de la différence entre deux mesures, la première à zéro, la seconde à la valeur de la charge déposée sur le plateau.

$$m_i = m_L - m_E \quad (5)$$

où :

m_i est la masse d'eau pure

m_L est la valeur indiquée par la balance (récipient plein)

m_E est la valeur indiquée par la balance après tarage (récipient vide)

7.2 DÉTERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DE L'EAU

La détermination de la masse volumique de l'eau pure ρ_W (en kg/m^3) en fonction de la température t_W est détaillée dans [l'annexe 1](#).

7.3 DÉTERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DE L'AIR

La détermination de la masse volumique de l'air ρ_A (en kg/m^3) en fonction de la température de l'air t_A , de la pression atmosphérique p_A et de l'humidité de l'air h_A est détaillée dans [l'annexe 2](#).

7.4 DÉTERMINATION DU VOLUME

La détermination du volume V_{20} correspondant, à la température de référence (20°C), est effectuée en appliquant la formule suivante :

$$V_{20} = \frac{m}{\rho_B} \times \frac{\rho_B - \rho_A}{\rho_W - \rho_A} \times (1 - \gamma \times (t - 20)) \quad (1)$$

où :

m est la masse d'eau pure, en kg ;

ρ_A est la masse volumique de l'air, en kg/m^3 ;

ρ_B est la masse volumique des poids de la balance, soit 8000 kg/m^3 ;

ρ_W est la masse volumique de l'eau, en kg/m^3 ;

γ est le coefficient de dilatation cubique de la matière (verre ou plastique) de l'instrument volumétrique, en $^\circ\text{C}^{-1}$. Des valeurs approchées de γ peuvent être trouvées au [tableau 2](#) ;

t est la température de l'eau dans le récipient en $^\circ\text{C}$

8 ESTIMATION DE L'INCERTITUDE

L'incertitude du volume V_{20} déterminé à la température de référence 20 °C, est la combinaison des incertitudes de type A et d'incertitudes de type B (voir [figure 2](#) : diagramme des sources d'incertitude).

8.1 ÉVALUATION DE L'INCERTITUDE DE TYPE A

Du processus de mesurage effectué, on en déduit un volume moyen et l'écart-type expérimental.

8.1.1 Calcul du volume moyen à la température de référence de 20 °C

Il est calculé avec la formule suivante : $\bar{V}_{20} = \frac{1}{n} \sum V_{i_{20}}$ (2)

où :

n est le nombre de mesures ;

$V_{i_{20}}$ est le volume mesuré individuel.

⁴ Cette mesure de température t_w permet de déterminer la masse volumique de l'eau et sera considérée comme étant la température t du récipient ($t \approx t_w$). Ceci à condition que l'opérateur prenne des précautions de manipulation

⁵ La valeur indiquée par la balance correspond à m_0

Pratiques

8.1.2 Calcul de la répétabilité

L'écart-type expérimental s permet d'estimer la répétabilité des mesures : $s = \sqrt{\frac{\sum (V_{i_{20}} - \bar{V}_{20})^2}{n-1}}$ (3)

où :

s est l'écart-type des mesures ;

n est le nombre de mesures ;

$V_{i_{20}}$ est le volume mesuré individuel ;

\bar{V}_{20} est le volume moyen.

Pour un faible nombre de mesures, la répétabilité peut être estimée à partir de l'étendue W des volumes.

$$W = V_{i_{20Max}} - V_{i_{20Min}} \quad (4)$$

où :

W est l'étendue du volume ;

$V_{i_{20Max}}$ est le plus grand volume individuel mesuré ;

$V_{i_{20Min}}$ est le plus petit volume individuel mesuré

8.1.3 Incertitude type de répétabilité u_a

La répétabilité du processus de détermination du volume est déterminé conformément au mode opératoire utilisé selon qu'un volume Ex ou In est à déterminer. Le résultat est alors donné par la moyenne de ces n déterminations (2).

Le processus de mesure est caractérisé par l'estimation W ou s de la répétabilité (3 et 4) d'une détermination V_i .

L'incertitude type u_a du volume moyen V_{20} résultant des n mesurages vaut : $u_a = \frac{s}{\sqrt{n}}$ ou $u_a = \frac{W}{\sqrt{n}}$ (6)

8.2 ÉVALUATION DES INCERTITUDES DE TYPE B

Les incertitudes de type B retenues sont :

- la lecture du ménisque (avant chaque mesure, l'opérateur doit ajuster la position du ménisque au trait repère)
- les différentes variables du mesurande permettant de calculer le volume V_{20} (la formule (1) déterminant le volume V_{20} de l'instrument volumétrique est une fonction de grandeurs variables ($m, \rho_A, \rho_W, \gamma, t$) et de constantes)

8.2.1 Incertitude type de l'ajustage du ménisque u_l

L'incertitude type de l'ajustage du ménisque (en m), est liée au pouvoir de lecture de l'œil de l'opérateur. Supposant une distribution rectangulaire, elle vaut : $u_l = \frac{0,0001}{\sqrt{3}}$ (7)

Note : l'opérateur ayant pris les précautions pour éviter les erreurs de parallaxe (voir annexe 5).

Un coefficient de sensibilité permet de transformer l'incertitude type exprimée à l'origine en mètre vers la grandeur recherchée un volume. Celui relatif à l'ajustage du ménisque pour le calcul de V_{20} est fonction du diamètre intérieur D au niveau du trait du récipient, il vaut : $c_1 = \pi \cdot \frac{D^2}{4} m^2$ (8)

8.2.2 Incertitude type de la masse u_m

Comme l'utilisateur vérifie régulièrement son instrument de pesage, il pourra prendre l' emt (en kg) de sa balance comme unique source d'incertitude, sachant que cette valeur englobe toutes les sources d'incertitude (résolution, justesse, pérennité, poids de réglage, etc.).

La contribution de l'instrument de pesage est prise en compte deux fois car deux lectures sont effectuées, par ex : avant et après remplissage. La mise à zéro équivaut à une lecture.

L'incertitude type de la masse est calculée à partir de l' emt de la balance. Supposant une distribution rectangulaire, elle est égale à : $u_m = \frac{2 \times emt}{\sqrt{3}}$ (9)

Note : cette emt aura pu être calculée en prenant en compte le pas de quantification de la balance (d), la pérennité, la dérive en température, ...

8.2.3 Incertitude type de la masse volumique de l'eau pure $u(\rho_W)$

La masse volumique de l'eau pure ρ_W (en kg/m³) est déterminée selon la formule (29) (voir annexe 1) en fonction de la température t_W de celle-ci. L'incertitude type (30) (voir annexe 1) de la masse volumique de l'eau a pour composantes l'incertitude sur la formule, sa stabilité, sa composition et l'incertitude sur la température de l'eau t_W (stabilité, mesurages, incertitude et pérennité du thermomètre).

8.2.4 Incertitude type de la correction de poussée de l'air $u(\rho_A)$

La masse volumique de l'air ρ_A (en kg/m³) est déterminée à partir de la formule (35) (voir annexe 2) en fonction de la température de l'air t_A , la pression atmosphérique p_A et l'humidité de l'air h_A . L'incertitude type (36) (voir annexe 2) de la masse volumique de l'air a pour composantes l'incertitude sur la formule, sa stabilité et l'incertitude sur la mesure des paramètres (t_A, p_A et h_A) qui ont leur propre incertitude (mesurages, stabilité ou homogénéité, pérennité des instruments).

8.2.5 Incertitude type du coefficient de dilatation du récipient $u(\gamma)$

Le coefficient de dilatation du récipient dépend de la matière, cette valeur est donnée par le constructeur ou les normes (voir [tableau 1](#)). Celui des instruments en verre est connu avec une incertitude-type de 10 % près. Supposant une distribution

$$\text{rectangulaire, elle est égale à : } u_{\gamma} = \frac{0,1 \times \gamma}{\sqrt{3}} \quad (24a)$$

Celui des instruments volumétriques en matière plastique est connu avec une incertitude-type de 30 % près. Supposant une

$$\text{distribution rectangulaire, elle est égale à : } u_{\gamma} = \frac{0,3 \times \gamma}{\sqrt{3}} \quad (24b)$$

8.2.6 Incertitude-type de la température du récipient $u(t)$

L'incertitude-type de la température (en °C) de l'instrument est égale à la somme quadratique de l'incertitude donnée par le certificat d'étalonnage et la pérennité du thermomètre (voir [annexe 2](#)).

8.3 INCERTITUDE-TYPE COMPOSÉE SUR LE VOLUME V_{20} $u_c(V_{20})$

Le lecteur, selon ses habitudes de travail, pourra choisir entre deux méthodes pour déterminer l'incertitude type composée $u_c(V_{20})$ soit la méthode GUM, soit la méthode EURACHEM (voir formules [A](#) et [B](#)).

$$u_c(V_{20}) = \sqrt{\sum_j c_j^2 \cdot u^2(x_j)} = \sqrt{\sum_j \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \right)^2 \cdot u^2(x_j)} = \sqrt{\sum_j u(y, x_j)^2}$$

où :

$u^2(x_j)$ sont les variances, $u(x_j)$ étant les incertitudes types estimées dans les chapitres [8.1](#) et [8.2](#).

c_j^2 sont les coefficients de sensibilité donnés par l'importance de chaque composante d'incertitude individuelle.

$u^2(y, x_j)$ sont les variances de y en fonction de chaque variable x_j .

8.3.1 Incertitude type composée selon GUM

Selon le GUM⁶, l'incertitude type composée $u_c(V_{20})$ de la mesure associée à la valeur V_{20} peut être rédigée comme :

$$u_c(V_{20}) = \sqrt{c_0^2 \times u_a^2 + c_1^2 \times u_t^2 + c_2^2 \times u_m^2 + c_3^2 \times u^2(\rho_A) + c_4^2 \times u^2(\rho_w) + c_5^2 \times u^2(\gamma) + c_6^2 \times u^2(t)} \quad (B)$$

Les coefficients de sensibilité c_0 et c_1 valent 1.

Les autres coefficients c_2 à c_6 sont calculés à partir des dérivées partielles de la formule [\(1\)](#) permettant de calculer le volume V_{20} . Le détail de ces calculs est donné à l'[annexe 3](#).

8.3.2 Incertitude type composée selon EURACHEM

L'estimation de l'incertitude type composée $u_c(V_{20})$ est réalisée (formule [A](#)) en appliquant la méthode numérique décrite dans le guide EURACHEM/CITAC – version 2⁷. Ce guide peut être téléchargé à l'adresse : <http://www.eurachem.org>

Cette méthode permet d'estimer l'incertitude type composée sans utiliser les dérivées partielles pour déterminer les valeurs des coefficients de sensibilité.

La fonction y est définie par la formule [\(1\)](#). Cette incertitude type composée est la combinaison des incertitudes de type A et d'incertitudes de type B (voir [figure 1](#)). Elle peut être rédigée comme :

$$u_c(V_{20}) = \sqrt{c_0^2 \times u_a^2 + c_1^2 \times u_t^2 + \sum_j u(y, x_j)^2} \quad (A)$$

Les coefficients de sensibilité c_0 et c_1 valent 1. Le détail de ces calculs est donné à l'[annexe 3](#).

8.4 INCERTITUDE-TYPE ÉLARGIE

L'incertitude type élargie U du volume V_{20} est calculée en multipliant l'incertitude type composée $u_c(V_{20})$ par le facteur d'élargissement k . La valeur $k = 2$, est recommandée pour les étalonnages. Cela signifie, que dans le cas de distribution normale des valeurs de mesure, la valeur de mesure V_{20} est couverte par l'intervalle donné par $V_{20} \pm U$ ($k = 2$) avec un niveau de confiance de 95 %.

8.5 BILAN DES INCERTITUDES

Sur la base des résultats de mesures données dans l'annexe 4 « Exemple de constat de vérification – page 3 », la figure 2 montre la proportion des différentes composantes de l'incertitude combinée. On peut commenter cette figure ainsi :

- La répétabilité des mesures est la plus forte de toutes. Pour la réduire, il faudra revoir les conditions d'application du mode opératoire.
- La composante pour l'ajustage du ménisque ne peut pas être réduite.
- La composante liée à la masse est réduite en raison de la résolution de la balance. Une balance de précision à la place de la balance d'analyse, avec une résolution plus importante (ex : $d = 1$ mg) peut être utilisée.
- Les composantes restantes ne sont pas significatives quand on les connaît.

⁶ La méthode du GUM est décrite dans le guide EURACHEM au chapitre 8.2.2.

⁷ Voir chapitre 8.2.5 et les exemples présentés dans les annexes C du guide.

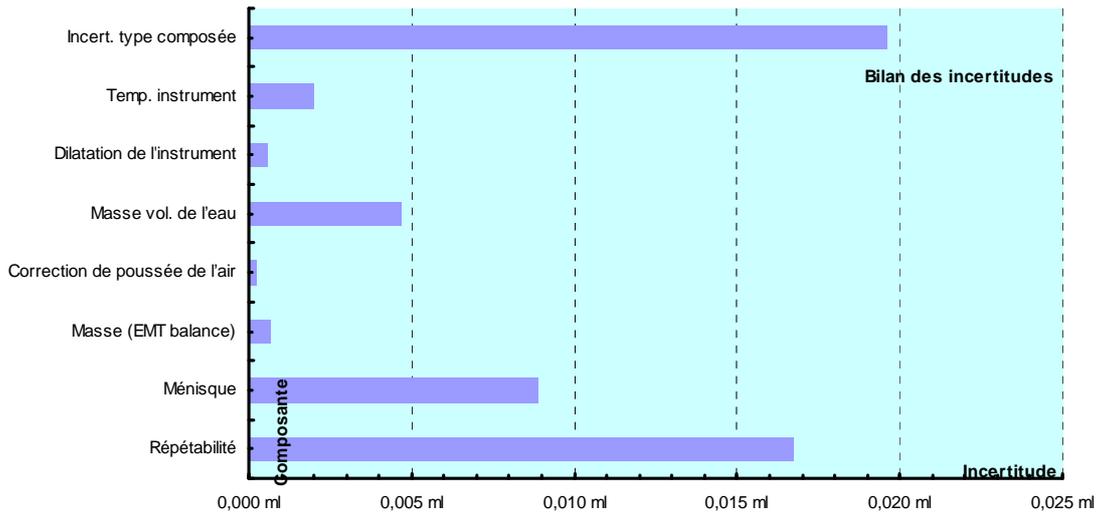


Figure 1 : Budget des incertitudes

9 VÉRIFICATION

9.1 PRINCIPLE

Comme il n'est pas possible de tenir compte de l'erreur sur le volume délivré par l'instrument, le principe de la vérification est le suivant :

- Quand la valeur moyenne des erreurs absolues obtenues, augmentée de l'incertitude élargie pour chaque volume d'eau est inférieure ou égale à l'*emt* sur la capacité de chaque instrument, alors l'instrument est déclaré conforme.
- Dans le cas contraire, l'instrument est déclaré non conforme. Il est alors soit déclassé, ou ajusté, ou réparé ou réformé.

9.2 CALCUL DE L'ERREUR

L'erreur sur le volume d'eau à la température de référence (20 °C) est calculée ainsi :

$$E = \left| V_n - \bar{V}_{20} \right|$$

où :

E est l'erreur du volume ;

V_n est le volume nominal ;

\bar{V}_{20} est la moyenne du volume d'eau pure rapporté à 20 °C.

9.3 ÉVALUATION

9.3.1 Instrument conforme

Si la valeur moyenne des erreurs absolues obtenues, augmentée de l'incertitude élargie pour chaque volume d'eau est inférieure ou égale à l'*emt* sur le volume, alors l'instrument est déclaré conforme.

$$\left| \bar{E} \right| + U \leq emt$$

où :

$\left| \bar{E} \right|$ est la valeur moyenne des erreurs

U est l'incertitude élargie

emt est l'erreur maximale tolérée fixée par le constructeur ou la norme.

Dans le cas contraire, l'instrument est déclaré non conforme.

9.3.2 Instrument non conforme

Tout instrument non conforme doit être retiré du service, soit par ségrégation matérielle, soit par étiquetage ou marquage bien visible. Son état de non-conformité doit être confirmé et un rapport de non-conformité doit être préparé. Il ne doit pas être remis en service tant que la raison de sa non-conformité n'a pas été éliminée et qu'il n'a pas été confirmé de nouveau.

Tout instrument non conforme qui n'est pas ramené dans ses caractéristiques métrologiques souhaitées doit être clairement marqué ou identifié. La confirmation d'un tel instrument pour d'autres usages doit assurer que son statut dégradé est clairement apparent et comporte la mention de toutes les limitations d'utilisation.

Si le résultat d'une vérification métrologique avant tout ajustage ou avant toute réparation indique que l'instrument n'a pas satisfait aux exigences métrologiques, si bien que l'exactitude des résultats de mesure peut avoir été compromise, l'utilisateur déterminera les conséquences possibles et entreprendra toute action nécessaire. Ceci peut impliquer le réexamen des produits fabriqués concernés par les mesures effectuées au moyen de l'équipement de mesure non conforme.

Pratiques

9.3.3 Intervalle de la confirmation

Chaque fois qu'un instrument non conforme est réparé, ajusté ou modifié, l'intervalle de sa confirmation métrologique doit être revu.

10 PUBLICATION DES RÉSULTATS

Un exemple de présentation de feuille de mesure et de calcul est donné en [annexe 4](#). Il permet d'assurer la traçabilité et le traitement des résultats bruts associés à une incertitude.

Un exemple de constat de vérification est donné dans la même annexe.

10.1 VALIDATION DES RÉSULTATS

L'opérateur valide les résultats issus de la feuille de mesure et de calcul du constat de vérification, en y apposant sa signature.

10.2 CLASSEMENT DES DOCUMENTS

Le constat de vérification est classé.

11 DÉCISIONS ET ACTIONS

L'instrument volumétrique présenté dans l'annexe 4 est conforme.

11.1 DÉCLASSEMENT

S'il était non conforme, un déclassement en principe consisterait à augmenter l'*emt* de l'instrument à condition que la nouvelle *emt* ne soit pas supérieure à l'*emt* du processus. Cette opération et sa date doivent être mentionnées sur la fiche individuelle de l'instrument.

11.2 AJUSTAGE

Il consiste à amener l'appareil à un fonctionnement et une justesse convenables pour son utilisation. Cette opération ne peut être réalisée pour ce type d'instrument.

Après un ajustage, un instrument doit être **reconfirmé**. Ces deux opérations et leurs dates doivent être mentionnées sur la fiche individuelle de l'instrument.

Note: un ajustage n'est pas envisageable pour cet instrument.

11.3 RÉPARATION

La réparation consiste à demander au constructeur d'agir sur l'instrument non conforme pour le rendre acceptable pour l'utilisation prévue.

Après une réparation, un instrument doit être **reconfirmé**. Ces deux opérations et leurs dates doivent être mentionnées sur la fiche individuelle de l'instrument.

Note: une réparation n'est pas envisageable pour cet instrument.

11.4 RÉFORME

Quand les actions ci-dessus n'apportent aucune amélioration, la réforme ou mise au rebut consiste à sortir l'instrument du système de surveillance.

L'instrument **ne peut plus** être utilisé dans un processus d'analyse couvert par le système d'assurance qualité. Cette opération et sa date doivent être mentionnées sur la fiche individuelle de l'instrument.

12 LOGICIEL DE CONTRÔLE

On trouve sur le marché beaucoup de logiciels pour réaliser le contrôle gravimétrique. Installés dans un PC relié à une balance, ils permettent entre autre de :

- réduire les erreurs de calcul ;
- réduire les erreurs de transcription ;
- gérer un parc d'instruments volumétriques ;
- éditer un constat de vérification.

Il est aussi possible de développer son propre logiciel ou feuille de calcul, à partir d'outils informatiques existants.

12.1 VALIDATION

Avant d'utiliser un logiciel, il faut réaliser une validation avec obligatoirement les points suivants :

- référence des formules utilisées ;
- coïncidence entre les valeurs brutes mesurées et celles utilisées pour les calculs ;
- exactitude des calculs ;
- calcul de l'incertitude ;
- ...

12.2 POINTS À VÉRIFIER

Certains logiciels acceptent que l'opérateur annule une mesure en cas de mauvaise manipulation afin de ne conserver que les « bonnes » mesures. Cela n'est acceptable que si les mesures refusées apparaissent sur le rapport de mesure.

Certains logiciels utilisent des formules ne correspondant plus à celles préconisées en métrologie (ex : masse volumique de l'air, masse volumique de l'eau, calcul d'incertitude, facteur Z, facteur Y et perte par évaporation non pris en compte).

Quand maintenance et vérification sont sous-traitées, il est donc indispensable de vérifier au cours d'un audit, les points ci-dessus.

<i>Matière – Material</i>	<i>Coefficient de dilatation cubique γ</i> <i>Cubic expansion coefficient γ</i> $^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^{-6}$
Verre borosilicaté 3.3 – <i>3.3 borosilicate glass</i>	9.9
Verre sodocalcique – <i>sodocalcique glass</i>	27
Matière plastique (général) – <i>plastic material (general)</i>	300 à 600
PP	450
PMP	351 (donnée Mitsui – <i>Data Mitsui manufacturer</i>)
DURAN ®, Pyrex ®, Rasotherm ®	9.9
AR-Glas ®	27
Verre semi-borosilicaté – <i>semi-borosilicate glass</i> (ex : Durobax, Fiolax)	14,7

Tableau 2 : Coefficient de dilatation cubique γ

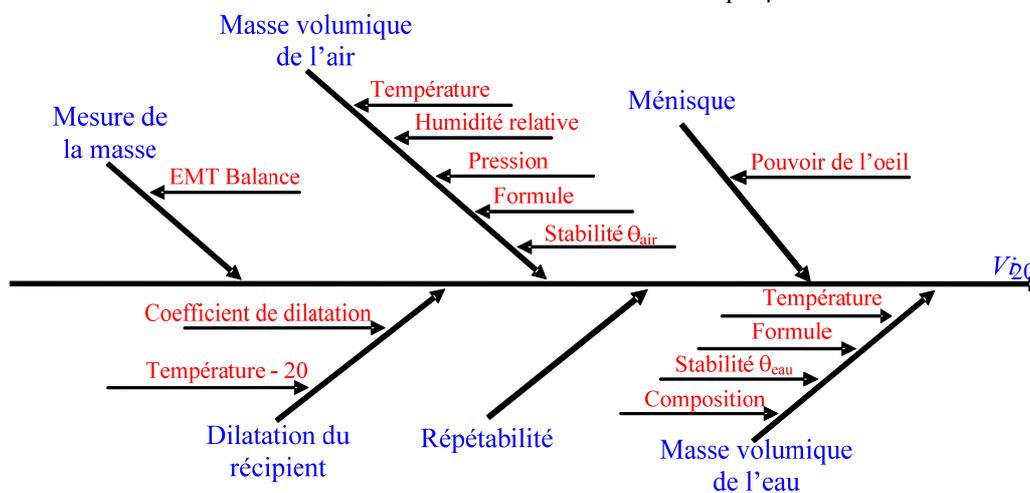


Figure 2 : Diagramme des principales composantes d'incertitude

Pratiques

ANNEXE 0 – APPENDIX 0: IDENTIFICATION DES COMPOSANTES – COMPONENTS IDENTIFICATION

Identifica- tion	Composante	Component	Unité - Unit	
			SI	Usuelle – Usual
E	Erreur du volume	Error of the volume	m ³	ml
E _{mt}	Erreur maximale tolérée de la balance	Maximal permissible error of the balance	kg	g
'h _A	Humidité relative de l'air	Relative humidity of the air	%	%
m _i	Indication de la balance de la masse d'eau pesée	Balance reading for the weighed mass of water	kg	g
'm _{iL}	Valeur indiquée par la balance (récipient ou instrument plein)	Balance reading (vessel or instrument full)	kg	g
'm _E	Valeur indiquée par la balance (récipient ou instrument vide)	Balance reading (vessel or instrument empty)	kg	g
V _{i20 Max}	Plus grand volume individuel mesuré	Largest individual volume measured	m ³	ml
V _{i20 Min}	Plus petit volume individuel mesuré	Smallest individual volume measured	m ³	ml
'n	Nombre de mesures	Number of measurements	/	/
'p _A	Pression atmosphérique	Atmospheric pressure	hPa	hPa
ρ _A	Masse volumique de l'air	Air density	kg/m ³	g/ml
ρ _B	Masse volumique des poids de la balance	Density of the weights for the balance calibration	kg/m ³	g/ml
ρ _W	Masse volumique de l'eau à t _W °C	Water density to t _W °C	kg/m ³	g/ml
's	Écart-type des mesures	Standard deviation of the measurements	m ³	ml
't _A	Température de l'air	Air temperature	°C	°C
't _W	Température de l'eau	Water temperature	°C	°C
't	Température de l'instrument	Instrument temperature	°C	°C
γ	Coefficient de dilatation cubique de la matière (verre ou plastique) de l'instrument à vérifier	Cubical expansion coefficient for the material (glass or plastic) of the instrument to verify	°C ⁻¹	°C ⁻¹
V ₂₀	Volume à la température de référence de 20°C	Volume to the reference temperature of 20°C	m ³	ml
V _{i20}	Volume individuel mesuré	Individual volume measured	m ³	ml
W	Étendue du volume	Range of the volume	m ³	ml
Y	Correction pour la dilatation thermique du récipient	Correction for the thermal expansion of the volumetric vessel	°C ⁻¹	°C ⁻¹
u _a	Incertitude-type sur la moyenne	Standard uncertainty for the mean	m ³	ml
u _i	Incertitude-type de l'ajustage du ménisque	Standard uncertainty for the meniscus adjustment	m	cm
u _m	Incertitude-type due à la masse	Standard uncertainty related to the mass	kg	g
u(ρ _A)	Incertitude-type composée due à la correction de poussée de l'air	Combined standard uncertainty related to the buoyancy correction	kg/m ³	g/ml
u(ρ _W)	Incertitude-type composée due à la masse volumique de l'eau	Combined standard uncertainty related to the water density	m ³ /kg	ml/g
u(γ)	Incertitude-type due à la correction de dilatation du récipient	Standard uncertainty related to the dilatation correction of the container	°C ⁻¹	°C ⁻¹
u(t)	Incertitude-type due à la température de l'instrument	Standard uncertainty related to the container temperature	°C	°C
u _c (V ₂₀)	Incertitude-type composée sur le volume V ₂₀ du récipient	Combined standard uncertainty of the volume V ₂₀ of the vessel	kg/m ³	ml
c _W	Coefficient de sensibilité relatif à la température de l'eau	Sensitivity coefficient related to the water temperature	°C ⁻¹ . kg/m ³	°C ⁻¹ . kg/m ³
c ₀	Coefficient de sensibilité relatif à la répétabilité (c ₀ =1)	Sensitivity coefficient related to the repeatability (c ₀ =1)	m ³ /m	ml/cm
c ₁	Coefficient de sensibilité relatif à l'ajustage du ménisque	Sensitivity coefficient related to the meniscus adjustment	m ³ /m	ml/cm
c ₂	Coefficient de sensibilité relatif à la masse	Sensitivity coefficient related to the mass	m ³ /kg	ml/g
c ₃	Coefficient de sensibilité relatif à la correction de poussée de l'air	Sensitivity coefficient related to the air buoyancy correction	(m ³) ² /kg	ml ² /g
c ₄	Coefficient de sensibilité relatif à la masse volumique de l'eau pure	Sensitivity coefficient related to the pure water density	m ³ /°C	ml/°C
c ₅	Coefficient de sensibilité relatif à la correction de dilatation du récipient	Sensitivity coefficient related to the expansion correction of the vessel	m ³	ml
c ₆	Coefficient de sensibilité relatif à la température de l'instrument	Sensitivity coefficient related to the vessel temperature	m ³ /°C	ml/°C
U	Incertitude élargie	Expanded uncertainty	m ³	ml

Pratiques

ANNEXE 1 - APPENDIX 1: MASSE VOLUMIQUE DE L'EAU

1 – Détermination de la masse volumique de l'eau ρ_w

$$\rho_w = a_5 \left[1 - \frac{(t_w + a_1)^2 (t_w + a_2)}{a_3 (t_w + a_4)} \right] \text{ où :} \tag{29}$$

$$a_1/^\circ\text{C} = -3,983035 \quad a_2/^\circ\text{C} = 301,797 \quad a_3/^\circ\text{C}^2 = 522528,9 \quad a_4/^\circ\text{C} = 69,34881 \quad a_5/\text{kg/m}^3 = 999,974950$$

t_w = température de l'eau en °C

Cette équation donne les valeurs de masse volumique de l'eau exprimée en kg/m³, à 4 décimales près pour une plage de température de 0 °C à 40 °C.

Le tableau 2 propose des exemples numériques de valeurs de masse volumique.

Temp. de l'eau t_w	Masse vol. de l'eau ρ_w	Temp. de l'eau t_w	Masse vol. de l'eau ρ_w	Temp. de l'eau t_w	Masse vol. de l'eau ρ_w
40 °C	992,2152 kg/m ³	30 °C	995,6488 kg/m ³	25 °C	997,0470 kg/m ³
20 °C	998,2067 kg/m ³	19,5 °C	998,3087 kg/m ³	15 °C	999,1026 kg/m ³
10 °C	999,7027 kg/m ³	5 °C	999,9668 kg/m ³		

Tableau 3 : Exemples numériques de valeurs de masse volumique

2 – Incertitude de la masse volumique de l'eau selon GUM :

L'incertitude type de la masse volumique de l'eau ρ_w vaut :

$$u(\rho_w) = \sqrt{u^2(\text{formule}) + u^2(\text{composition}) + u^2(\text{stabilité}) + c_w^2 \times u^2(t_w)} \tag{30}$$

2.1 – Incertitude type de la formule

L'article de la revue Metrologia [30] indique dans son tableau 1 que la formule utilisée donne une incertitude élargie ($k = 2$) proche de **0,0009 kg/m³**. L'incertitude type liée est calculée comme suit : $u(\text{formule}) = (0,0009) / 2$ (31)

2.2 – Incertitude type de la composition de l'eau

En raison de la composition de différents échantillons d'eau purifiée (abondance isotopique, présence ou pas de gaz dissous), sa pureté, sa compressibilité, la différence peut atteindre 0,015 kg/m⁻³ comme l'indique l'article de la revue de l'IUPAC [31]. En supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type de la composition de l'eau est calculée comme suit :

$$u(\text{composition}) = (0,015) / \sqrt{3} \tag{31a}$$

2.3 – Incertitude type de la stabilité de ρ_w

La stabilité de la masse volumique de l'eau correspond à la plus grande variation de masse volumique entre le début et la fin des essais. En supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type de la stabilité de la masse volumique de l'eau est calculée comme suit : $u(\text{stabilité}) = (\rho_{w_{\text{début}}} - \rho_{w_{\text{fin}}})_{\text{Max}} / \sqrt{3}$ (32)

2.4 – Incertitude type de la température de l'eau

En supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type est déterminée à partir de l'incertitude mentionnée dans le certificat d'étalonnage du thermomètre, auquel on associe sa pérennité.

$$u(t_w) = \sqrt{\frac{u_{\text{étalonnage}}^2 + u_{\text{pérennité}}^2}{3}} \text{ avec } u_{\text{pérennité}} \geq u_{\text{étalonnage}} \tag{33}$$

Le coefficient de sensibilité c_w relatif à t_w est déterminé à partir de la dérivée partielle de la fonction ρ_w . On peut simplifier sa présentation :

$$\rho_w = a_5 \left[1 - \frac{(t_w + a_1)^2 (t_w + a_2)}{a_3 (t_w + a_4)} \right] = a_5 - \frac{a_5 [(t_w + a_1)^2 (t_w + a_2)]}{a_3 (t_w + a_4)} = a_5 - \frac{u}{v}$$

Fonction u - Dérivée partielle u'	Fonction v - Dérivée partielle v'	Formule pour le coeff. de sensibilité c_w
$u = a_5 [(t_w + a_1)^2 (t_w + a_2)] = a_5 [t_w^2 + 2a_1 t_w + a_1^2] (t_w + a_2)$ $u = a_5 [t_w^3 + 2a_1 t_w^2 + a_1^2 t_w + a_2 t_w^2 + 2a_1 a_2 t_w + a_2^2 a_2]$ $u = a_5 [t_w^3 + 2a_1 t_w^2 + a_2 t_w^2 + a_1^2 t_w + 2a_1 a_2 t_w + a_2^2 a_2]$ $u = a_5 [t_w^3 + t_w^2 (2a_1 + a_2) + t_w (a_1^2 + 2a_1 a_2) + a_2^2 a_2]$	$v = a_3 (t_w + a_4) = a_3 t_w + a_3 a_4$ $v' = a_3$	$\frac{\delta \rho_w}{\delta t_w} = c_w = - \left(\frac{u' v - v' u}{v^2} \right)$
$u' = a_5 (3t_w^2 + 2t_w (2a_1 + a_2) + a_1^2 + 2a_1 a_2)$		

Le coefficient de sensibilité c_w relatif à t_w est égal à :

$$\frac{\delta \rho_w}{\delta t_w} = c_w = - \left[\frac{[a_5 (3t_w^2 + 2t_w (2a_1 + a_2) + a_1^2 + 2a_1 a_2)] \times [a_3 (t_w + a_4)] - a_3 a_5 [(t_w + a_1)^2 (t_w + a_2)]}{[a_3 (t_w + a_4)]^2} \right]$$

Pratiques

$$\frac{\delta\rho_w}{\delta t_w} = c_w = -a_5 \left[\frac{[(3t_w^2 + 2t_w(2a_1 + a_2) + a_1^2 + 2a_1a_2)] \times [a_3(t_w + a_4)] - a_3(t_w + a_1)^2(t_w + a_2)}{[a_3(t_w + a_4)]^2} \right] \tag{34}$$

Temp. de l'eau t_w	c_w	Temp. de l'eau t_w	c_w	Temp. de l'eau t_w	c_w
40 °C	-5,2 ^{E-1} °C ⁻¹ kg/m ³	30 °C	-3,9 ^{E-1} °C ⁻¹ kg/m ³	25 °C	-3,2 ^{E-1} °C ⁻¹ kg/m ³
20 °C	-2,5 ^{E-1} °C ⁻¹ kg/m ³	19,5 °C	-2,4 ^{E-1} °C ⁻¹ kg/m ³	15 °C	-1,7 ^{E-1} °C ⁻¹ kg/m ³
10 °C	-9,5 ^{E-2} °C ⁻¹ kg/m ³	5 °C	-1,6 ^{E-2} °C ⁻¹ kg/m ³		

Tableau 4 : Valeurs de coefficients de sensibilité à différentes températures

2.4 – Calcul de l'incertitude de la masse volumique de l'eau selon GUM

Certaines valeurs numériques des coefficients de sensibilité dépendent de la température. Ainsi, **il n'est pas possible** d'utiliser les valeurs de cet exemple pour d'autres températures.

La contribution de la résolution du thermomètre est bien plus faible que celle de son certificat d'étalonnage. La contribution au calcul d'incertitude est négligée.

Grandeur	Mesure	Incertitude	Pérennité	Inc. type	
Température moyenne de l'eau t_w	19,39 °C	± 0,1 °C	± 0,1 °C	0,08 °C	
a_1 :	-3,983035 /°C	a_3 :	522528,9 /°C ²	a_5 :	999,974950 kg/m ³
a_2 :	301,797 /°C	a_4 :	69,34881 /°C		
Masse volumique de l'eau ρ_w :				998,3307 kg/m³	
Composantes d'incertitude	Inc. type u_i	Coeff. de sensibilité c_i	Inc. $u_i \cdot c_i$		
Formule	4,5E-4 kg/m ³	1	4,5E-4 kg/m ³		
Température de l'eau	0,2 °C	-0,2	-4,0E-2 kg/m ³		
Stabilité masse volumique de l'eau	2,2E-2 kg/m ³	1	2,2E-2 kg/m ³		
Composition de l'eau	8,7E-3 kg/m ³	1	8,7E-3 kg/m ³		
Incertitude-type $u(\rho_w)$:				4,7E-2 kg/m³	

3 – Incertitude de la masse volumique de l'eau selon EURACHEM

L'incertitude type de la masse volumique de l'eau ρ_w est calculée selon (30).

3.1 – Incertitude type de la formule

En supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type de la formule est calculée selon (31).

3.2 – Incertitude type de la composition de ρ_w

L'incertitude type de la composition de l'eau est calculée selon (31a).

3.3 – Incertitude type de la stabilité de ρ_w

En supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type de la stabilité de la masse volumique de l'eau est calculée selon (32).

3.4 – Incertitude type de la température de l'eau

L'incertitude type est déterminée selon (33) à partir de l'incertitude mentionnée dans le certificat d'étalonnage du thermomètre, auquel on associe sa pérennité. Le coefficient de sensibilité c_w est égal 1.

3.5 – Calculs

En prenant les valeurs numériques ci-dessus, on obtient :

	A	B	C
1			t_w
2		Valeur moyenne	19,39°C
3		Inc. type	0,2 °C
4	t_w	19,39°C	19,6
5	a_1	-3,983035	-3,983035
6	a_2	301,797	301,797
7	a_3	522528,9	522528,9
8	a_4	69,34881	69,34881
9	a_5	999,974950	999,974950
10	ρ_w	998,3307 kg/m ³	998,29052
11	$u(\rho_w, t_w)$		-4,0E-2
12	$u(\rho_w, t_w)^2$	1,6E-3	1,6E-3
13	$u(t_w)$	0,040 kg/m ³	
14	u_{Formule}	0,00045 kg/m ³	
15	$u_{\text{Composition}}$	0,009 kg/m ³	
16	$u_{\text{Stabilité}}$	0,022 kg/m ³	
17	u_{ρ_w}	0,047 kg/m ³	

La valeur du paramètre t_w est entrée dans la seconde ligne en C2. Son incertitude type est dans la ligne du dessous (C3). La feuille de calcul copie la valeur de C2 dans la seconde colonne en B4. Les constantes de la formule pour la masse volumique de l'eau sont entrées dans les cellules de B5 à B9 et la feuille de calcul les recopie les mêmes valeurs dans les cellules de C5 à E9. Le résultat ρ_w utilisant ces valeurs est donné en B10 selon la formule (29). La cellule C4 indique la valeur de t_w en C2 plus son incertitude donnée en C3. Le résultat du calcul utilisant les valeurs de C4 à C9 est donné en C10. La valeur indiquée dans la cellule C11 est la différence entre la cellule C10 moins la valeur donnée en B10. La valeur de la cellule C11 est élevée au carré pour donner la valeur indiquée en B12. La cellule B13 indique l'incertitude type, fonction de t_w , qui est la racine carrée de la cellule B12. La cellule B14 indique l'incertitude type liée à la formule. La cellule B15 indique l'incertitude type liée à la composition de l'eau. La cellule B16 indique l'incertitude type liée à la stabilité de la masse volumique de l'eau. La cellule B17 calcule la racine de la somme des carrés des cellules B13 à B16, selon la formule (29) pour indiquer l'incertitude type de la masse volumique de l'eau.

4 – GUM vs EURACHEM

Il n'y a pas de différence entre la méthode de calcul préconisée par EURACHEM et celle du GUM.

ANNEXE 2 - APPENDIX 2: MASSE VOLUMIQUE DE L'AIR HUMIDE**1 – Détermination de la masse volumique de l'air humide**

La formule la plus précise pour la masse volumique de l'air est la formule CIPM (1981/91) [32 et 33].

La recommandation OIML R111 [34] propose une formule simplifiée.

$$\rho_A = \frac{0,34848 p_A - 0,009(h_A) \times \exp(0,061 t_A)}{273,15 + t_A} \quad (35)$$

où :

p_A est la pression atmosphérique en hectopascals (hPa),

h_A est l'humidité relative exprimée comme un pourcentage (ex : 80 % d'humidité relative = 0,8)

t_A est la température de l'air en °C

En dehors des limites du tableau 4, aucune confirmation n'est réalisée.

Grandeur	Unité	Limites de mesure
Pression atmosphérique	p_A : en hectopascal (hPa)	900 hPa $\leq p_A \leq$ 1100 hPa
Température de l'air	t_A : en °C	10 °C $\leq t_A \leq$ 30 °C
Humidité de l'air	h_A : en %	$h_A \leq 80$ %

Tableau 5 : Limites d'application pour le calcul de la masse volumique de l'air

2 – Incertitude de la masse volumique de l'air humide selon GUM

L'incertitude type de la masse volumique de l'air ρ_A vaut :

$$u(\rho_A) = \sqrt{u^2(\text{formule}) + \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial p_A}\right)^2 \times u^2(p_A) + \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial t_A}\right)^2 \times u^2(t_A) + \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial h_A}\right)^2 \times u^2(h_A) + u^2(\text{stabilité})} \quad (36)$$

2.1 – Incertitude type de la formule

La recommandation OIML R111 indique que la formule simplifiée a une incertitude relative de $2 \cdot 10^{-4}$. En supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type de la formule est calculée comme suit :

$$u(\text{formule}) = (0,0002) / \sqrt{3} \quad (37)$$

2.2 – Incertitude type de la stabilité de ρ_A

La stabilité de la masse volumique de l'air correspond à la plus grande variation de masse volumique entre le début et la fin des essais. En supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type de la stabilité de la masse volumique de l'air est calculée comme suit :

$$u(\text{stabilité}) = (\rho_{A_{\text{début}}} - \rho_{A_{\text{fin}}})_{\text{Max}} / \sqrt{3} \quad (38)$$

2.3 – Incertitude type des paramètres de mesure de l'air (t_A, p_A, h_A)

En supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type est déterminée à partir de l'incertitude mentionnée dans le certificat d'étalonnage du thermomètre, du baromètre et de l'hygromètre, auquel on associe la pérennité. Exemple pour le thermomètre mesurant la température de l'air t_A :

$$u(t_A) = \sqrt{\frac{u_{\text{étalonnage}}^2 + u_{\text{pérennité}}^2}{3}} \text{ avec } u_{\text{pérennité}} \geq u_{\text{étalonnage}} \quad (39)$$

Un laboratoire sans équipement pour mesurer la pression atmosphérique et l'humidité relative de l'air, peut utiliser une valeur moyenne déterminée à partir des relevés mini et maxi fournis par METEO France :

- Pression moyenne = **1000 hPa** avec Min = 940hPa et Max = 1060 hPa
- Humidité moyenne = **60 %** avec Min = 20 % et Max = 100 %

Le laboratoire veillera à ce que les mesures soient toujours réalisées dans ces étendues⁸ de mesure.

Dans cas, en supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type de ces 2 composants est déterminée à partir de l'étendue :

$$u(p_A) = \frac{1060 - 940}{\sqrt{3}} = \frac{120}{\sqrt{3}} = 69,282 \text{ hPa} \quad \text{et} \quad u(h_A) = \frac{100 - 20}{\sqrt{3}} = \frac{80}{\sqrt{3}} = 46,188\% \quad (39a)$$

2.3.1 – Coefficient de sensibilité pour la température de l'air

Le coefficient de sensibilité relatif à t_A est déterminé à partir de la dérivée partielle de la fonction ρ_A . On peut simplifier sa présentation :

$$\rho_A = \frac{0,34848 p_A - 0,009(h_A) \times \exp(0,061 t_A)}{273,15 + t_A}$$

$$\rho_A = \frac{0,34848 p_A}{273,15 + t_A} - \frac{0,009(h_A) \times \exp(0,061 t_A)}{273,15 + t_A}$$

$$\rho_A = u - \frac{w}{v}$$

⁸ La valeur de la pression atmosphérique est accessible sur Internet – [The value of the air pressure is available on Internet](#)

Pratiques

Fonction u - Dérivée partielle u'	Fonction v - Dérivée partielle v'	Fonction w - Dérivée partielle w'
$u(t_A) = \frac{0,34848 p_A}{273,15 + t_A}$ $u'(t_A) = -\frac{0,34848 p_A}{(273,15 + t_A)^2}$	$v(t_A) = 273,15 + t_A$ $v'(t_A) = 1$	$w(t_A) = 0,009(h_A) \times \exp(0,061 t_A)$ $w'(t_A) = 0,061 \times 0,009(h_A) \times \exp(0,061 t_A)$

Le coefficient de sensibilité $\partial \rho_A / \partial t_A$ est égal à :

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t_A} = u' - \left\{ \frac{w'v - ww'}{v^2} \right\}$$

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t_A} = -\frac{0,34848 p_A}{(273,15 + t_A)^2} - \left\{ \frac{[(0,061 \times 0,009 h_A \times \exp(0,061 t_A)) \times (273,15 + t_A)] - [(0,009 h_A \times \exp(0,061 t_A)) \times 1]}{(273,15 + t_A)^2} \right\}$$

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t_A} = \frac{-0,34848 p_A - [(0,061 \times 0,009 h_A \times \exp(0,061 t_A)) \times (273,15 + t_A)] - [0,009 h_A \times \exp(0,061 t_A)]}{(273,15 + t_A)^2}$$

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t_A} = \frac{-0,34848 p_A - \{[0,009 h_A \times \exp(0,061 t_A)] \times [0,061 \times (273,15 + t_A) - 1]\}}{(273,15 + t_A)^2}$$

2.3.2 – Coefficient de sensibilité pour la pression atmosphérique de l’air

Le coefficient de sensibilité relatif à p_A est déterminé à partir de la dérivée partielle de la fonction ρ_A . On peut simplifier sa présentation :

$$\rho_A = \frac{0,34848 p_A - 0,009(h_A) \times \exp(0,061 t_A)}{273,15 + t_A}$$

$$\rho_A = \frac{0,34848 p_A}{273,15 + t_A} - \frac{0,009(h_A) \times \exp(0,061 t_A)}{273,15 + t_A}$$

$$\rho_A = u - \frac{w}{v}$$

Fonction u - Dérivée partielle u'
$u = \frac{0,34848 p_A}{273,15 + t_A}$ $u' = \frac{0,34848}{273,15 + t_A}$

Le coefficient de sensibilité $\partial \rho_A / \partial p_A$ est égal à : $0,34848 / (273,15 + t_A)$

2.3.3 – Coefficient de sensibilité pour l’humidité de l’air

Le coefficient de sensibilité relatif à h_A est déterminé à partir de la dérivée partielle de la fonction ρ_A . On peut simplifier sa présentation :

$$\rho_A = \frac{0,34848 p_A - 0,009(h_A) \times \exp(0,061 t_A)}{273,15 + t_A}$$

$$\rho_A = \frac{0,34848 p_A}{273,15 + t_A} - \frac{0,009(h_A) \times \exp(0,061 t_A)}{273,15 + t_A}$$

$$\rho_A = u - \frac{w}{v}$$

Fonction w - Dérivée partielle w'
$\frac{w}{v} = \frac{0,009(h_A) \times \exp(0,061 t_A)}{273,15 + t_A}$ $\frac{w'}{v} = -\frac{0,009 \times \exp(0,061 t_A)}{273,15 + t_A}$

Le coefficient de sensibilité $\partial \rho_A / \partial h_A$ est égal à : $-(0,009 \times \exp(0,061 t_A)) / (273,15 + t_A)$

Coefficient de sensibilité	Formules
$\partial \rho_A / \partial t_A$	$\frac{-0,34848 p_A - \{[0,009 h_A \times \exp(0,061 t_A)] \times [0,061 \times (273,15 + t_A) - 1]\}}{(273,15 + t_A)^2}$
$\partial \rho_A / \partial p_A$	$0,34848 / (273,15 + t_A)$
$\partial \rho_A / \partial h_A$	$-(0,009 \times \exp(0,061 t_A)) / (273,15 + t_A)$

Tableau 6 : Coefficients de sensibilité pour chaque paramètre de mesure de l’air

2.4 – Calculs

Certaines valeurs numériques ont des coefficients de sensibilité dépendant du paramètre de mesure des conditions ambiantes. Ainsi, **il n’est pas possible** d’utiliser les valeurs de cet exemple pour d’autres paramètres.

Les contributions de la résolution du thermomètre, du baromètre et de l'hygromètre sont bien plus faibles que celles de leur certificat d'étalonnage. Leurs contributions au calcul d'incertitude sont négligées.

Grandeur	Mesures	Incertitude	Pérennité	Incert. type
Pression atmosphérique moyenne p_A	1014,71 hPa	± 0,08 hPa	± 0,08 hPa	0,065 hPa
Température moyenne de l'air t_A	19,96 °C	± 0,2 °C	± 0,2 °C	0,16 °C
Humidité relative moyenne de l'air h_A	74,52%	0,8%	0,8%	0,65%
Composante d'incertitude	Incert. type u_i	Coeff. de sensibilité c_i	Incert. $u_i \cdot c_i$	
Formule	1,4E-4 kg/m ³	1	1,4E-4 kg/m ³	
Température de l'air	0,5 °C	-4,1E-3	-2,1E-3 kg/m ³	
Pression atmosphérique	0,065 hPa	1,2E-3	7,8E-5 kg/m ³	
Humidité relative de l'air	0,65%	-1,0E-4	-6,8E-7 kg/m ³	
Stabilité masse volumique de l'air	9,9E-4 kg/m ³	1	9,9E-4 kg/m ³	
Incetitude-type $u(\rho_A)$:				2,3E-3 kg/m³

3 – Incertitude de la masse volumique de l'air humide selon EURACHEM

L'incertitude type de la masse volumique de l'air ρ_A est calculée selon (36).

3.1 – Incertitude type de la formule

En supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type de la formule est calculée selon (37).

3.2 – Incertitude type de la stabilité de ρ_A

En supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type de la stabilité de la masse volumique de l'eau est calculée selon (38).

3.3 – Incertitude type des paramètres de l'air (t_A, h_A, p_A)

En supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type est déterminée selon (39) à partir de l'incertitude mentionnée dans le certificat d'étalonnage du thermomètre, du baromètre et de l'hygromètre, à laquelle on associe la pérennité.

3.4 – Calculs

En prenant les valeurs numériques ci-dessus, on obtient :

	A	B	C	D	E
1			t_A	h_A	p_A
2		Valeur moyenne	19,96 °C	74,52%	1014,711 hPa
3		Incetitude type	0,5 °C	0,65%	0,065 hPa
4	t_A	19,96 °C	20,46	19,96	19,96
5	h_A	74,52%	74,52%	75,17%	74,52%
6	p_A	1014,711 hPa	1014,711	1014,711	1014,776
7	ρ_A	1,2063 kg/m ³	1,20426	1,20632	1,20640
8	$u(y, x_i)$		-2,1E-3	-6,8E-7	7,8E-5
9	$u(y, x_i)^2$	4,2E-6	4,2E-6	4,6E-13	6,0E-9
10	$u(\rho_A)$	0,0021 kg/m ³			
11	u_{Formule}	0,00014 kg/m ³			
12	$u_{\text{Stabilité}}$	0,00099 kg/m ³			
13	u_{ρ_A}	0,0023 kg/m ³			

Les valeurs des paramètres (t_A, h_A et p_A) sont entrées dans la seconde ligne de C2 à E2. Leurs incertitudes types sont dans la ligne du dessous (C3 à E3). La feuille de calcul copie les valeurs de C2 à E2 dans la seconde colonne de B4 à B6. Le résultat (ρ_A) est donné en B7 selon la formule (35). La cellule C4 indique la valeur de t_A en C2 plus son incertitude donnée en C3. Le résultat du calcul utilisant les valeurs de C4 à C10 est donné en C7. Les colonnes D et E suivent le même principe. Les valeurs indiquées dans les cellules C8 à E8 sont les différences entre les cellules C7 à E7 moins la valeur donnée en B7. Les valeurs des cellules C9 à E9 sont élevées au carré et additionnées pour donner la valeur indiquée en B9. La cellule B10 indique l'incertitude type, fonction de t_A, h_A et p_A , qui est la racine carré de la cellule B9. La cellule B11 indique l'incertitude type liée à la formule. La cellule B12 indique l'incertitude type liée à la stabilité de la masse volumique de l'air. La cellule B13 calcule la racine de la somme des carrés des cellules B10 à B12, selon la formule (36) pour indiquer l'incertitude type de la masse volumique de l'air.

4 – GUM vs EURACHEM

Il n'y a pas de différence entre la méthode de calcul préconisée par EURACHEM et celle du GUM.

ANNEXE 3 - APPENDIX 3: ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DU VOLUME DE L'INSTRUMENT**1 – Calcul d'incertitude selon GUM**

Selon le GUM, l'incertitude type composée de la mesure associée à la valeur V_{20} peut être rédigée comme :

$$u_c^2(V_{20}) = \sum_j c_j^2 \cdot u^2(x_j) = \sum_j \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \right)^2 \cdot u^2(x_j)$$

$$u_c(V_{20}) = \sqrt{c_0^2 \times u_a^2 + c_1^2 \times u_l^2 + c_2^2 \times u_m^2 + c_3^2 \times u^2(\rho_A) + c_4^2 \times u^2(\rho_W) + c_5^2 \times u^2(\gamma) + c_6^2 \times u^2(t)}$$

où $u^2(x_j)$ sont les composantes d'incertitudes (variances) et c_j^2 sont les coefficients de sensibilité.

1.1 – Répétabilité des mesurages

L'incertitude type u_a du volume moyen V_{20} résultant des n mesurages est déterminée selon (6). Le coefficient de sensibilité c_0 est égal à 1.

1.2 – Ajustage du ménisque u_l

L'incertitude type u_l de l'ajustage du ménisque est déterminée selon (7). Le coefficient de sensibilité c_l est déterminé selon (8).

1.3 – Approximations

Les approximations $\rho_W - \rho_A \approx \rho_W \approx 1\,000 \text{ kg/m}^3$, $\rho_B - \rho_W \approx \rho_B \approx 8\,000 \text{ kg/m}^3$, $\rho_B - \rho_A \approx \rho_B \approx 8\,000 \text{ kg/m}^3$, $[1 - \gamma(t - t_{d20})] \approx 1$ et $\rho_B - \rho_A \approx \rho_B$ sont utilisées sans notation spéciale. Ces approximations sont acceptables et ne sont utilisées que dans l'évaluation de cette incertitude.

1.4 – Mesurage de la masse u_m

L'incertitude type u_m de la masse est déterminée selon (9). Le coefficient de sensibilité est égal à :

$$c_2 = \frac{\partial V_{20}}{\partial m} = \frac{V_{20}}{m} \approx \frac{1}{\rho_W}$$

1.5 – Correction de poussée de l'air $u(\rho_A)$

L'incertitude type $u(\rho_A)$ de la correction de poussée de l'air est déterminée selon (36). Le coefficient de sensibilité est égal à :

$$c_3 = \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} = m \times \frac{1}{\rho_B} \times \frac{(\rho_B - \rho_W)}{(\rho_W - \rho_A)^2} \times (1 - \gamma \times (t - 20)) \approx m \times \frac{1}{\rho_W^2}$$

1.6 – Masse volumique de l'eau pure $u(\rho_W)$

L'incertitude type $u(\rho_W)$ de la masse volumique de l'eau pure est déterminée selon (30). Le coefficient de sensibilité est égal à :

$$c_4 = \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_W} = -m \times \frac{1}{\rho_B} \times \frac{(\rho_B - \rho_A)}{(\rho_W - \rho_A)^2} \times (1 - \gamma \times (t - 20)) \approx -\frac{m}{\rho_W^2}$$

1.7 – Dilatation du récipient $u(\gamma)$

L'incertitude type $u(\gamma)$ de dilatation du récipient est déterminée selon (24). Le coefficient de sensibilité est égal à :

$$c_5 = \frac{\partial V_{20}}{\partial \gamma} = -\frac{m}{\rho_b} \times \frac{\rho_b - \rho_A}{\rho_W - \rho_A} \times (t - 20) \approx -\frac{m}{\rho_W} \times (t - 20)$$

1.8 – Température du récipient $u(t)$

En supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type $u(t)$ est déterminée selon (33) à partir de l'incertitude mentionnée dans le certificat d'étalonnage du thermomètre utilisé pour mesurer la température de l'eau. Le coefficient de sensibilité relatif à t est égal à :

$$c_6 = \frac{\partial V_{20}}{\partial t} = -\frac{m}{\rho_B} \times \frac{\rho_B - \rho_A}{\rho_W - \rho_A} \times \gamma \approx -\frac{m}{\rho_W} \times \gamma$$

1.9 – Incertitude type composée $u_c(V_{20})$

L'estimation de l'incertitude type composée $u_c(V_{20})$ de la mesure associée à la valeur V_{20} , est calculée ainsi :

$$u_c^2(V_{20}) = \sum_j c_j^2 \cdot u^2(x_j) = \sum_j \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \right)^2 \cdot u^2(x_j)$$

Les exemples de calcul sont proposés dans la page 3 de l'annexe 4.

2 – Calcul d'incertitude selon EURACHEM

L'estimation de l'incertitude type composée $u_c(V_{20})$ de la mesure associée à la valeur V_{20} , est réalisée en appliquant la méthode numérique :

$$u_c(V_{20}) = \sqrt{c_0^2 \times u_a^2 + c_1^2 \times u_l^2 + \sum_j u(y, x_j)^2}$$

2.1 – Répétabilité des mesurages

L'incertitude type u_a du volume moyen V_{20} résultant des n mesurages est déterminée selon (6). Le coefficient de sensibilité est égal à 1.

2.2 – Ajustage du ménisque u_l

Pratiques

L'incertitude type u_i de l'ajustage du ménisque est déterminée selon (7). Le coefficient de sensibilité est déterminé selon (8).

2.3 – Mesurage de la masse u_m

L'incertitude type u_m de la masse est déterminée selon (9).

2.4 – Correction de poussée de l'air $u(\rho_A)$

L'incertitude type $u(\rho_A)$ de la correction de poussée de l'air est déterminée selon (36).

2.5 – Masse volumique de l'eau pure $u(\rho_W)$

L'incertitude type $u(\rho_W)$ de la masse volumique de l'eau pure est déterminée selon (30).

2.7 – Coefficient de dilatation du récipient $u(\gamma)$

L'incertitude type $u(\gamma)$ de dilatation est déterminée selon (24).

2.8 – Température du récipient $u(t)$

En supposant une distribution rectangulaire, l'incertitude type $u(t)$ est déterminée selon (33) à partir de l'incertitude mentionnée dans le certificat d'étalonnage du thermomètre utilisé pour mesurer la température de l'eau.

2.9 – Incertitude type composée $u_c(V_{20})$

L'estimation de l'incertitude type composée $u_c(V_{20})$ de la mesure associée à la valeur V_{20} , est réalisée en appliquant la méthode numérique :

$$u_c(V_{20}) = \sqrt{c_0^2 \times u_a^2 + c_1^2 \times u_i^2 + \sum_j u(y, x_j)^2}$$

Les calculs sont proposés dans la page 4 de l'annexe 4.

Volume	m ³	dm ³	cm ³	mm ³
		L ou l	mL ou ml	µL ou µl
Masse – <i>Mass</i>	t	kg	g	mg
Masse volumique – <i>Density</i>	kg/m ³	g/dm ³	mg/cm ³	µg/mm ³
		g/L = 1.10 ⁻³ g/mL	mg/mL	µg/µL
		ou g/l = 1.10 ⁻³ g/ml	ou mg/ml	ou µg/µl

Tableau 7 : Correspondance des unités

ANNEXE 4 - APPENDIX 4: EXEMPLE DE CONSTAT DE VÉRIFICATION – CONSTAT

CONSTAT DE VÉRIFICATION D'UN INSTRUMENT VOLUMÉTRIQUE N°1234				
Identification de l'instrument				
N° inventaire : VIA23	Classe : A			
Marque : BRAND	Volume nominal : 100 ml			
N° de série : 1234	EMT : ± 0,1 ml			
Désignation : Fiole	Coeff. dilatation : 9,9E-5	Verre borosilicaté		
	Incertitude du coefficient de dilatation : 1E-5			
	Diamètre du col : 0,014 m			
Affectation du matériel				
Section : Chimie analytique	Activité : Dilution			
Localisation : 4 ^{ème} étage	Responsable : J-M Dupont			
Résultats de l'étalonnage				
	Erreur : 0,001 ml			
	Méthode : GUM	EURACHEM		
	Incertitude élargie : ± 0,039 ml	± 0,039 ml		
	Erreur + Incertitude absolue : 0,040 ml	0,040 ml		
	Instrument conforme aux spécifications : OUI	OUI		
Identification du mode opératoire				
Mode opératoire N° ... - Vérification d'un instrument volumétrique				
2008 - Révision 01				
Remarques/Écarts :				
Identification des moyens utilisés				
<i>Instrument de mesure</i>	<i>Marque/type ou modèle</i>	<i>Résolution</i>	<i>Correction</i>	<i>Incert./EMT</i>
Balance	XS204	0,1 mg	/	± 0,0006 g
Thermomètre (air)	DOSTMANN	0,1 °C	-0,1 °C	± 0,2 °C
Baromètre	DRUCK	0,01 hPa	0,3 hPa	± 0,08 hPa
Hygromètre	DOSTMANN	0,1%	-0,1%	± 0,8%
Thermomètre (eau)	STAGBIO	0,1 °C	0,09 °C	± 0,1 °C
Lieu des opérations d'étalonnage				
Service métrologie	Salle B4			1 ^{er} étage
Validation de l'opérateur, Responsable de la vérification				
Nom	Visa			Date

Page 1/4

ANNEXE 4 - APPENDIX 4: EXEMPLE DE CONSTAT DE VÉRIFICATION – MESURES

CONSTAT DE VÉRIFICATION D'UN INSTRUMENT VOLUMÉTRIQUE N° 1234						
Mesures et calculs						
Début des mesures	Température de l'air t_A	18,9 °C	19,4 °C	19,8 °C	20,2 °C	21,0 °C
	Humidité de l'air h_A	76,2%	73,6%	74,5%	75,7%	74,0%
	Pression atmosphérique p_A	1014,18 hPa	1014,60 hPa	1014,60 hPa	1014,50 hPa	1014,30 hPa
	Température de l'eau $t_W = t$	18,8 °C	19,0 °C	19,2 °C	19,4 °C	19,6 °C
	Masse volumique de l'air ρ_A	1,2101 kg/m ³	1,2085 kg/m ³	1,2068 kg/m ³	1,2051 kg/m ³	1,2016 kg/m ³
	Masse volumique de l'eau ρ_W	998,447 kg/m ³	998,408 kg/m ³	998,369 kg/m ³	998,329 kg/m ³	998,288 kg/m ³
	Pesées	N° Pesée	1	2	3	4
Fiole vide m_E		0,0000 g				
Fiole pleine m_i		99,7377 g	99,6820 g	99,6884 g	99,7270 g	99,7682 g
Fin des mesures	Température de l'air t_A	19,3 °C	19,8 °C	20,2 °C	20,6 °C	21,4 °C
	Humidité de l'air h_A	75,3%	73,3%	75,5%	74,0%	74,5%
	Pression atmosphérique p_A	1014,13 hPa	1014,60 hPa	1014,60 hPa	1014,30 hPa	1014,30 hPa
	Température de l'eau $t_W = t$	19,0 °C	19,2 °C	19,4 °C	19,6 °C	19,8 °C
	Masse volumique de l'air ρ_A	1,2084 kg/m ³	1,2068 kg/m ³	1,2052 kg/m ³	1,2032 kg/m ³	1,1999 kg/m ³
	Masse volumique de l'eau ρ_W	998,408 kg/m ³	998,369 kg/m ³	998,329 kg/m ³	998,288 kg/m ³	998,248 kg/m ³
Valeurs moyennes	Température corrigée de l'air t_A	19,00°C	19,50°C	19,90°C	20,30°C	21,10°C
	Humidité corrigée de l'air h_A	75,65%	73,35%	74,90%	74,75%	74,15%
	Pression atmosphérique corrigée p_A	1014,46 hPa	1014,90 hPa	1014,90 hPa	1014,70 hPa	1014,60 hPa
	Température corrigée de l'eau $t_W = t$	18,99 °C	19,19 °C	19,39 °C	19,59 °C	19,79 °C
	Masse volumique de l'air ρ_A	1,2099 kg/m ³	1,2083 kg/m ³	1,2067 kg/m ³	1,2048 kg/m ³	1,2014 kg/m ³
	Masse volumique de l'eau ρ_W	998,410 kg/m ³	998,371 kg/m ³	998,331 kg/m ³	998,291 kg/m ³	998,250 kg/m ³
	$(t - 20)$	-1,01 °C	-0,81 °C	-0,61 °C	-0,41 °C	-0,21 °C
	Stabilité de la masse volumique de l'air	0,0017 kg/m ³	0,0017 kg/m ³	0,0016 kg/m ³	0,0019 kg/m ³	0,0016 kg/m ³
	Stabilité de la masse volumique de l'eau	0,0390 kg/m ³	0,0394 kg/m ³	0,0398 kg/m ³	0,0402 kg/m ³	0,0407 kg/m ³
	Masse volumique des poids de calibrage ρ_B	8000 kg/m ³				
	Z	1,00266	1,00269	1,00273	1,00277	1,00281
	Y	1,00010	1,00008	1,00006	1,00004	1,00002
	Masse m_i	99,7377 g	99,6820 g	99,6884 g	99,7270 g	99,7682 g
	Volume V_{i20}	100,0126 ml	99,9586 ml	99,9669 ml	100,0075 ml	100,0506 ml
	Erreur V_{i20}	0,0126 ml	-0,0414 ml	-0,0331 ml	0,0075 ml	0,0506 ml
	Moyenne V_{20} :	99,999 ml	Erreur V_{20} :	0,001 ml		
	Écart-type s_x :	0,037 ml				

page 2/4

ANNEXE 4 - APPENDIX 4: EXEMPLE DE CONSTAT DE VÉRIFICATION – INCERTITUDE GUM

CALCULS D'INCERTITUDE selon GUM					
Masse volumique de l'air					
Grandeur	Mesures	Incertitude	Pérennité	Inc. type	
Pression atmosphérique moyenne p_A	1014,71 hPa	$\pm 0,08$ hPa	$\pm 0,08$ hPa	0,065 hPa	
Température moyenne de l'air t_A	19,96 °C	$\pm 0,2$ °C	$\pm 0,2$ °C	0,16 °C	
Humidité relative moyenne de l'air h_A	74,52%	0,8%	0,8%	0,65%	
Composante d'incert.		Inc. type u_i	Coeff. de sensibilité c_i	Inc. $u_i \cdot c_i$	
Formule	1,4E-4 kg/m ³	1		1,4E-4 kg/m ³	
Température de l'air	0,5 °C	-4,1E-3		-2,1E-3 kg/m ³	
Pression atmosphérique	0,065 hPa	1,2E-3		7,8E-5 kg/m ³	
Humidité relative de l'air	0,65%	-1,0E-4		-6,8E-7 kg/m ³	
Stabilité masse volumique de l'air	9,9E-4 kg/m ³	1		9,9E-4 kg/m ³	
Incertitude-type $u(\rho_A)$:				2,3E-3 kg/m³	
Masse volumique de l'eau					
Grandeur	Mesure	Incertitude	Pérennité	Inc. type	
Température moyenne de l'eau t_W	19,39 °C	$\pm 0,1$ °C	$\pm 0,1$ °C	0,08 °C	
a_1 :	-3,983035 /°C	a_3 :	522528,9 /°C ²	a_5 :	999,974950 kg/m ³
a_2 :	301,797 /°C	a_4 :	69,34881 /°C		
Masse volumique de l'eau ρ_W :				998,3307 kg/m³	
Composantes d'incertitude		Inc. type u_i	Coeff. de sensibilité c_i	Inc. $u_i \cdot c_i$	
Formule	4,5E-4 kg/m ³	1		4,5E-4 kg/m ³	
Température de l'eau	0,2 °C	-0,2		-4,0E-2 kg/m ³	
Stabilité masse volumique de l'eau	2,2E-2 kg/m ³	1		2,2E-2 kg/m ³	
Composition de l'eau	8,7E-3 kg/m ³	1		8,7E-3 kg/m ³	
Incertitude-type $u(\rho_W)$:				4,67E-2 kg/m³	
Volume					
Composantes d'incertitude		Inc. type u_i	Coeff. de sensibilité c_i	Inc. $u_i \cdot c_i$	
u_a Répétabilité	1,7E-8 m ³	1		1,7E-8 m ³	
u_l Ménisque	5,8E-5 m ³	1,5E-4		8,9E-9 m ³	
u_m Masse (EMT balance)	6,9E-7 m ³	1,0E-3		6,9E-10 m ³	
$u(\rho_A)$ Correction de poussée de l'air	2,3E-3 kg/m ³	-1,0E-7		-2,3E-10 m ³	
$u(\rho_W)$ Masse vol. de l'eau	4,7E-2 kg/m ³	-1,0E-7		-4,7E-9 m ³	
$u(\gamma)$ Dilatation de l'instrument	5,7E-6	1,0E-4		5,8E-10 m ³	
$u(t)$ Temp. instrument	0,2 °C	-9,9E-9		-2,0E-9 m ³	
$u_c(V_{20})$ Incert. type composée				2,0E-8 m³	
Résultat final					
Incertitude élargie :				$\pm 3,9E-8$ m³ $\pm 0,039$ ml	
Valeur absolue (Incertitude élargie + erreur) =				0,040 ml	

page3/4

ANNEXE 4 - APPENDIX 4: EXEMPLE DE CONSTAT DE VÉRIFICATION – INCERTITUDE EURACHEM

CALCULS D'INCERTITUDE selon EURACHEM				
Masse volumique de l'air				
	A	B	C	D
1			t_A	h_A
2		Valeur moyenne	19,96 °C	74,52%
3		Inc. type	0,5 °C	0,65%
4	t_A	19,96 °C	20,46	19,96
5	h_A	74,52%	74,52%	75,17%
6	p_A	1014,711 hPa	1014,711	1014,776
7	ρ_A	1,2063 kg/m ³	1,20426	1,20632
8	$u(y, x_i)$		-2,1E-3	-6,8E-7
9	$u(y, x_i)^2$	4,2E-6	4,2E-6	4,6E-13
10	$u(\rho_A)$	0,0021 kg/m ³		
11	u_{Formule}	0,00014 kg/m ³		
12	$u_{\text{Stabilité}}$	0,00099 kg/m ³		
13	u_{ρ_A}	0,0023 kg/m ³		
Volume V_{20}				
	Valeur	Masse	ρ_A	ρ_W
	0,099721 kg	0,099721 kg	1,2063 kg/m ³	998,3307 kg/m ³
	Inc. type	6,93E-7 kg	0,0023 kg/m ³	0,047 kg/m ³
	Masse	0,099721 kg	0,099721	0,099721
	ρ_A	1,2063 kg/m ³	1,20632	1,20632
	ρ_W	998,3307 kg/m ³	998,331	998,378
	γ	0,000099	0,00010	0,00010
	t	19,4 °C	19,4	19,4
	ρ_B	8000 kg/m ³	8000	8000
	V_{20}	9,99992E-5 m ³	9,99994E-5	9,99945E-5
	$u(y, x_i)$		6,9E-10	2,0E-10
	$u(y, x_i)^2$		4,8E-19	4,0E-20
	$u(V_{20})$		5,2E-9 m ³	
	Répétabilité u_a		1,7E-8 m ³	
	Ménisque u_l		8,9E-9 m ³	
	$u_c(V_{20})$		2,0E-8 m ³	
	Inc. type		3,9E-8 m ³	
	élargie U		$\pm 0,039$ ml	

page 4/4

Pratiques

ANNEXE 5 - APPENDIX 5: AJUSTEMENT DU MÉNISQUE – ADJUSTMENT OF THE MENISCUS**Mode opératoire**

Si l'instrument est destiné à contenir, son remplissage s'effectue soit :

- à quelques millimètres au-dessus du trait repère, l'ajustement final étant réalisé en retirant l'excédent d'eau à l'aide d'un tube de verre étiré ou d'un papier adsorbant.
- à quelques millimètres au-dessous du trait repère en faisant couler l'eau le long de la paroi humidifiée sur une distance assez grande au-dessus du trait repère. Une attente de deux minutes est nécessaire pour permettre le drainage avant l'ajustement final.

Si l'instrument est destiné à délivrer :

- Celui-ci est maintenu en position verticale et rempli à quelques millimètres au-dessus du trait-repère à vérifier. L'ajustement est réalisé en laissant couler l'excédent d'eau. La goutte adhérente à la pointe d'écoulement est éliminée au contact d'une surface inclinée en verre.

Il faut veiller à ajuster le ménisque de façon que le plan horizontal passant par le bord supérieur du trait repère soit tangent au ménisque en son point le plus bas, la visée étant faite dans le même plan.

Remarque :

La plupart de la verrerie volumétrique, utilise le principe de la lecture ou de l'ajustement du ménisque (l'interface entre l'air et le liquide dont le volume est mesuré) par rapport à un trait de référence ou à une échelle.

Il faut veiller à ajuster le ménisque de façon que le plan passant par le bord supérieur du trait repère soit tangent au ménisque en son point le plus bas, la visée étant faite dans le même plan. L'éclairage devrait être prévu pour que le contour du ménisque apparaisse nettement.

Pour faciliter l'ajustage, il est recommandé d'utiliser une loupe.

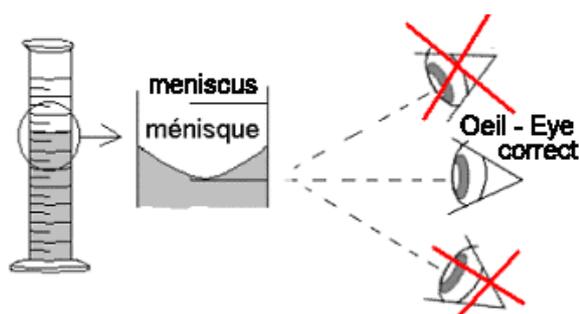
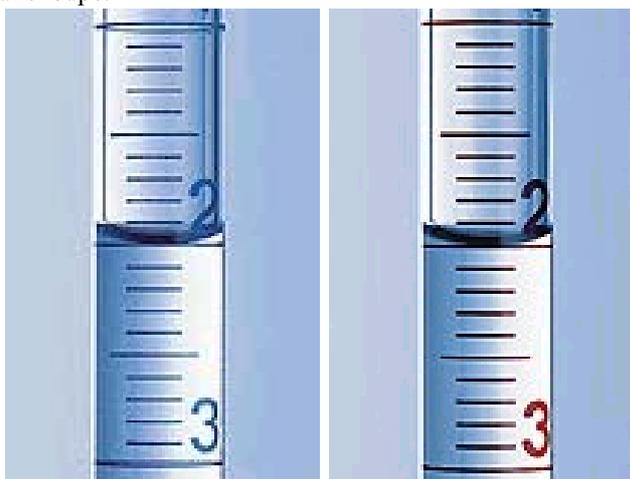


Figure 1 :
Position de l'observateur – *Observer's eye level*



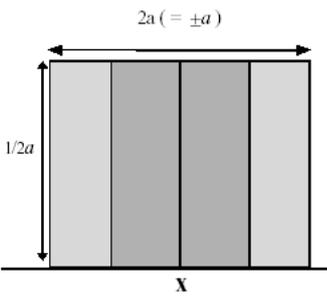
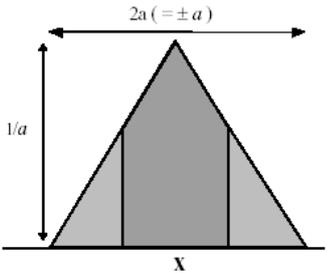
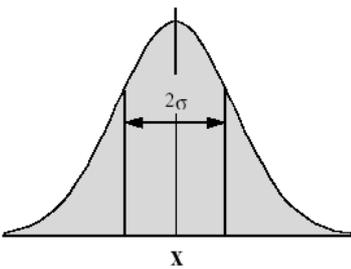
Observateur trop bas
Observer too low

Observateur correctement placé
Observer correctly placed

ANNEXE 6 – APPENDIX 6: JUSTIFICATION DE LA DISTRIBUTION POUR LES INCERTITUDES TYPES – JUSTIFICATION OF THE DISTRIBUTION FOR THE STANDARDS UNCERTAINTIES

Le tableau suivant montre comment déterminer une incertitude type à partir de paramètres des lois de distribution les plus importantes, et donne une indication des conditions pour les utiliser.

Exemple : Un chimiste estime que la contribution d'un facteur est comprise entre 7 et 10, mais a le sentiment que la valeur peut être n'importe où entre les deux, sans qu'elle soit plus proche d'une borne que de l'autre. C'est une description de la loi de distribution rectangulaire avec une étendue de $2a = 3$ (demi étendue de $a = 1,5$). En utilisant la loi ci-dessous pour la distribution rectangulaire, une estimation de l'incertitude type peut être calculée. En utilisant l'étendue ci-dessus, $a = 1,5$ permet de calculer une incertitude type de $(1,5/\sqrt{3}) = 0,87$.

Forme – <i>Shape</i>	À utiliser quand – <i>Use when:</i>	Incertitude type - <i>Standard uncertainty</i>
LOI RECTANGULAIRE – <i>RECTANGULAR DISTRIBUTION</i>		
	<ul style="list-style-type: none"> • Un document ou autre spécification donne les limites sans spécifier le niveau de confiance (ex : 25ml ± 0,05ml) • <i>A certificate or other specification gives limits without specifying a level of confidence (e.g. 25ml ± 0.05ml)</i> • Une estimation est effectuée sous forme d'une étendue maximale ($\pm a$) sans connaissance de la forme de la distribution • <i>An estimate is made in the form of a maximum range ($\pm a$) with no knowledge of the shape of the distribution.</i> 	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
LOI TRIANGULAIRE – <i>TRIANGULAR DISTRIBUTION</i>		
	<ul style="list-style-type: none"> • L'information disponible pour x est moins limitée qu'une distribution rectangulaire. Les valeurs proches de x sont plus probablement proches des bornes. • <i>The available information concerning x is less limited than for a rectangular distribution. Values close to x are more likely than near the bounds.</i> • Une estimation est effectuée sous forme d'une étendue maximale ($\pm a$) décrite par une distribution symétrique. • <i>An estimate is made in the form of a maximum range ($\pm a$) described by a symmetric distribution.</i> 	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$
LOI NORMALE – <i>NORMAL DISTRIBUTION</i>		
	<ul style="list-style-type: none"> • Une estimation est effectuée à partir des observations répétées d'un processus variant de façon aléatoire. • <i>An estimate is made from repeated observations of a randomly varying process.</i> • Une incertitude est donnée sous forme d'un écart-type s, d'un écart-type relatif s/\bar{x}, ou d'un coefficient de variation CV% sans spécifier la loi de distribution. • <i>An uncertainty is given in the form of a standard deviation s, a relative standard deviation s/\bar{x}, or a coefficient of variance CV% without specifying the distribution.</i> • Une incertitude est donnée sous forme d'un niveau de confiance de 95% (ou autre) sans spécifier la distribution. • <i>An uncertainty is given in the form of a 95% (or other) confidence interval without specifying the distribution.</i> 	$u(x) = s$ $u(x) = s$ $u(x) = \tilde{x} \cdot (s / \bar{x})$ $u(x) = \frac{CV\%}{100} \cdot x$ $u(x) = c / 2$ (pour c à 95%) (for c at 95%) $u(x) = c / 3$ (pour c à 99.7%) (for c at 99.7%)

Dans nos calculs, nous appliquons la loi rectangulaire pour se placer dans les conditions les plus défavorables (exemple : première mise en application de cette procédure).

Dès lors où l'on est en possession d'une publication d'un constructeur ou d'un document technique ou d'un historique sur le type/lot d'instrument, on peut prendre une loi triangulaire ou normale qui est plus favorable.

13 BIBLIOGRAPHIE – BIBLIOGRAPHY

- 1/ ISO 9000 Systèmes de management de la qualité – Principes essentiels et vocabulaire. *Quality management systems – Fundamentals and vocabulary*, 2000
- 2/ ISO 10012 Systèmes de management de la mesure – Exigences pour les processus et les équipements de mesure. – *Measurement management systems – Requirements for measurement processes and measuring equipment*, 2003
- 3/ NF X 07-001 Normes fondamentales – Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie. *Fundamental standards – International vocabulary of basic and general terms in metrology*, 1994
- 4/ NF ENV 13005 Normes fondamentales – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure – *Guide to the expression of uncertainty in measurement*, 1999
- 5/ X 07-011 Métrologie – Essais – Métrologie dans l'entreprise – Constat de vérification des moyens de mesure. *Metrology – Checking report of means of measurement*, 1990
- 6/ FD X 07-012 Métrologie – Métrologie dans l'entreprise – Certificat d'étalonnage des moyens de mesure. *Metrology. Company metrology. Calibration certificate of the measuring means*, 1995
- 7/ FD X 07-018 Métrologie – Métrologie dans l'entreprise – Fiche de vie des équipements de mesure, de contrôle et d'essai. *Metrology. Company metrology. Data sheet for measuring, inspection and test equipment*, 1997
- 8/ FD X 07-015 Métrologie – Essais – Métrologie dans l'entreprise – Raccordement des résultats de mesure au Système International d'unités (SI). *Metrology – Traceability of measurement results to the international System of units (SI)*, 2007
- 9/ X 07-016 Métrologie – Essais – Métrologie dans l'entreprise – Modalités pratiques pour l'établissement des procédures d'étalonnage et de vérification des moyens de mesure. *Metrology. Tests. Company metrology. Practical methods for establishing the calibration and verification procedures of the measuring means*, 1993
- 10/ ISO 4787 Verrerie de laboratoire – Verrerie volumétrique – Méthode d'utilisation et de vérification de la capacité. *Laboratory glassware - Volumetric glassware - Methods for use and testing of capacity*, 1984
- 11/ OIML⁹ – R40 Pipettes graduées étalons pour agents de vérification – *Standard graduated pipettes for verification officers*, 1976
- 12/ OIML – R43 Fioles étalons, graduées en verre pour agents de vérification – *Standard graduated glass flasks for verification officers*, 1976
- 13/ ISO 383 Verrerie de laboratoire – Assemblages coniques rôdés interchangeables. *Laboratory glassware – Interchangeable conical ground joints*, 1976
- 14/ ISO 1769 Verrerie de laboratoire – Pipettes – Code de couleurs. *Laboratory glassware – Pipettes – Colour coding*, 1975
- 15/ ISO 3696 Eau pour laboratoire à usage analytique – Spécification et méthodes d'essai. *Water for analytical laboratory use – Specification and test methods*, 1987
- 16/ ISO 8655 Appareils volumétriques à piston. *Piston-operated volumetric apparatus*, 2002
- 17/ ISO 4791-1 Verrerie de laboratoire – Vocabulaire concernant les appareils essentiellement en verre, porcelaine ou silice transparente – Partie 1: Noms des éléments d'appareillage. *Laboratory apparatus – Vocabulary relating to apparatus made essentially from glass, porcelain or vitreous silica – Part 1: Names for items of apparatus*, 1985
- 18/ ISO/TR 20461 Détermination de l'incertitude de mesure pour les mesurages volumétriques effectués au moyen de la méthode gravimétrique. *Determination of uncertainty for volume measurements made using the gravimetric method*, 2000
- 19/ NF B 35-013 Verrerie de laboratoire – Assemblages coniques rôdés interchangeables. *Laboratory glassware. Interchangeable conical ground joints*, 1983
- 20/ NF B 35-300 Verrerie de laboratoire – Principes de conception et de construction de la verrerie volumétrique. *Laboratory glassware. Principles of design and construction of volumetric glassware*, 1983
- 21/ NF B 35-308 Verrerie de laboratoire – Pipettes – code des couleurs. *Laboratory glassware. Pipettes. Colour coding*, 1983
- 22/ NF B 35-309 Verrerie de laboratoire – Verrerie volumétrique – méthodes de vérification et d'utilisation. *Laboratory glassware. Volumetric glassware. Methods for testing and use*, 1983
- 23/ EURACHEM/CITAC Guide CG 4 – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement – Second Edition
- 24/ Metrologia n°38 Recommended table for the density of water between 0°C and 40°C based on recent experimental reports, 2000
- 25/ IUPAC Pure Appl. Chem. Role of reference materials for the realization of physicochemical properties. Past, present, and future, Vol. 72, n° 10, 2001
- 26/ Metrologia n°29 Davis, R.S., "Equation for the determination of the density of moist air" (1981/91), 1992
- 27/ Metrologia n°18 Giacomo, P., "Equation for the determination of the density of moist air" (1981), 1982
- 28/ OIML R111 Poids des classes E₁, E₂, F₁, F₂, M₁, M₁₋₂, M₂, M₂₋₃ et M₃ – Partie 1: Exigences métrologiques et techniques. *Weights of classes E₁, E₂, F₁, F₂, M₁, M₁₋₂, M₂, M₂₋₃ and M₃ – Part 1: Metrological and technical requirements*, 2004
- 29/ ISO/DIS 4787 Verrerie de laboratoire – Instruments volumétriques – Méthode de vérification de la capacité et d'utilisation – *Laboratory glassware – Volumetric instruments – Methods for testing of capacity and for use*, 2008
- 30/ ISO 384 Verrerie de laboratoire – Principes de conception et de construction de la verrerie volumétrique. *Laboratory glassware – Principles of design and construction of volumetric glassware*, 1978
- 31/ ISO 385 Verrerie de laboratoire – Burettes. *Laboratory glassware – Burettes*, 2005
- 32/ ISO 648 Verrerie de laboratoire – Pipettes à un volume. *Laboratory glassware – Single-volume pipettes*, 2008
- 33/ ISO 835 Verrerie de laboratoire – Pipettes graduées. *Laboratory glassware – Graduated pipettes*, 2007
- 34/ ISO 1042 Verrerie de laboratoire – Fioles jaugées à un trait. *Laboratory glassware – One-mark volumetric flasks*, 1998
- 35/ ISO 4788 Verrerie de laboratoire – Éprouvettes graduées cylindriques. *Laboratory glassware – Graduated measuring cylinders*, 2005

14 ADRESSE DES AUTEURS

Denis Louvel, Mettler-Toledo SAS, 18-20, avenue de la Pépinière, 78222 Viroflay Cedex – denis.louvel@mt.com

Catherine Barbier (Ethypharm)

Marie-Dominique Blanchin (Faculté de pharmacie de Montpellier)

Marie-Christine Bonenfant (Laboratoire central de la Préfecture de Police)

Caroline Chmieliewski (Laboratoire central de la Préfecture de Police)

Xavier Chavatte (GSK Biologicals France)

Xavier Dua (Mettler-Toledo SAS)

⁹ Organisation Internationale de Métrologie Légale: les recommandations sont téléchargeables sur www.oiml.org

Pratiques

Richard Dybiak (Enstimd)

Christine Imbernon (Theramex)

Claude Lebranchu (Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris)

Michael Vandenhende (GSK Biologicals Belgique).