

MJTM

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES



COMITÉ CONSULTATIF
POUR LA QUANTITÉ DE MATIÈRE

Rapport de la 1^{re} session
Report of the 1st Meeting

1995

**COMITÉ CONSULTATIF
POUR LA QUANTITÉ DE MATIÈRE**

SESSION DE 1995

MEETING IN 1995



COMITÉ CONSULTATIF
POUR LA QUANTITÉ DE MATIÈRE

Rapport de la 1^{re} session
Report of the 1st Meeting

1995

Édité par le BIPM, Pavillon de Breteuil, F-92312 Sèvres Cedex, France

ISSN 1025-0034
ISBN 92-822-2139-3

LISTE DES SIGLES UTILISÉS DANS LE PRÉSENT VOLUME
LIST OF ACRONYMS USED IN THE PRESENT VOLUME

1. Sigles des laboratoires, commissions et conférences
Acronyms for laboratories, committees and conferences

APMP	Asia/Pacific Metrology Programme
*BCM/CBNM	Bureau central de mesures nucléaires/Central Bureau for Nuclear Measurements, IMMR-CCE, Geel (Belgique), <i>voir</i> IMMR/IRMM
BIPM	Bureau international des poids et mesures
BNM	Bureau national de métrologie, Paris (France)
*CBNM	<i>voir</i> IMMR/IRMM
CCQM	Comité consultatif pour la quantité de matière
CGPM	Conférence générale des poids et mesures
CIPM	Comité international des poids et mesures
CITAC	Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry
CSBTS	China State Bureau of Technical Supervision, Beijing (Rép. pop. de Chine)
EUROLAB	Organization for Testing in Europe
EUROMET	European Collaboration in Measurement Standards
IMEP	Programme international d'évaluation des mesures de l'IMMR/International Measurement Evaluation Programme of the IRMM, <i>voir</i> IMMR/IRMM
IMMR/IRMM	(ex BCMN/CBNM) Institut des matériaux et mesures de référence/Institute for Reference Materials and Measurements, Geel (Belgique)
IRMM	<i>voir</i> IMMR
ISO	Organisation internationale de normalisation/International Organization for Standardization
ISO/REMCO	Organisation internationale de normalisation, Comité pour les matériaux de référence/International Organization for Standardization, Committee on Reference Materials
ISO/TAG4	Organisation internationale de normalisation, Comité technique 4 (métrologie)/International Organization for Standardization, Technical Advisory Group 4 (Metrology)
IUPAC	<i>voir</i> UICPA
KRISS	(ex KSRI) Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon (Rép. de Corée)
*KSRI	Korea Standards Research Institute, Taejon (Rép. de Corée), <i>voir</i> KRISS

LGC	Laboratory of the Government Chemist, Teddington (Royaume-Uni)
LNE	Laboratoire national d'essais, Orsay et Paris (France)
*NBS	National Bureau of Standards, Gaithersburg (É.-U. d'Amérique), <i>voir</i> NIST
NIM	Institut national de métrologie/National Institute of Metrology, Beijing (Rép. pop. de Chine)
NIMC	National Institute of Material and Chemical Research, Tsukuba (Japon)
NIST	(ex NBS) National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (É.-U. d'Amérique)
NMi	(ex VSL) Nederlands Meetinstituut, Delft (Pays-Bas)
NORAMET	North and Central American Metrology Cooperation
NPL	National Physical Laboratory, Teddington (Royaume-Uni)
NRC	Conseil national de recherches du Canada/National Research Council of Canada, Ottawa (Canada)
NRCCRM	National Research Centre for Certified Reference Materials, Beijing (Rép. pop. de Chine)
NRLM	National Research Laboratory of Metrology, Tsukuba (Japon)
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig et Berlin (Allemagne)
SP	(ex Statens Provningsanstalt) Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut/Swedish National Testing and Research Institute, Borås (Suède)
UICPA/IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée/International Union of Pure and Applied Chemistry
VNIIM	Institut de métrologie D.I. Mendéléev/D.I. Mendelejev Institute for Metrology, Saint-Pétersbourg (Féd. de Russie)
*VSL	Van Swinden Laboratorium, Delft (Pays-Bas), <i>voir</i> NMi

2. Sigles des termes scientifiques

Acronyms for scientific terms

GC	Chromatographie en phase gazeuse/Gas chromatography
HAMAS	Spectrométrie de masse de haute exactitude/High Accuracy Mass Spectrometry
ICP-MS	Spectrométrie de masse couplée par induction/Inductively coupled mass spectrometry
IDMS	Spectrométrie de masse avec dilution isotopique/Isotope Dilution Mass Spectrometry
NDIR	[Spectrométrie] infrarouge non-dispersive/Non-dispersive Infrared [Spectrometry]
SI	Système international d'unités/International System of Units
VIM	Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie/International vocabulary of basic and general terms in metrology

LE BIPM

ET LA CONVENTION DU MÈTRE

Le Bureau international des poids et mesures (BIPM) a été créé par la Convention du Mètre signée à Paris le 20 mai 1875 par dix-sept États, lors de la dernière séance de la Conférence diplomatique du Mètre. Cette Convention a été modifiée en 1921.

Le Bureau international a son siège près de Paris, dans le domaine (43 520 m²) du Pavillon de Breteuil (Parc de Saint-Cloud) mis à sa disposition par le Gouvernement français ; son entretien est assuré à frais communs par les États membres de la Convention du Mètre*.

Le Bureau international a pour mission d'assurer l'unification mondiale des mesures physiques ; il est chargé :

- d'établir les étalons fondamentaux et les échelles des principales grandeurs physiques et de conserver les prototypes internationaux ;
- d'effectuer la comparaison des étalons nationaux et internationaux ;
- d'assurer la coordination des techniques de mesure correspondantes ;
- d'effectuer et de coordonner les déterminations relatives aux constantes physiques qui interviennent dans les activités ci-dessus.

Le Bureau international fonctionne sous la surveillance exclusive du Comité international des poids et mesures (CIPM), placé lui-même sous l'autorité de la Conférence générale des poids et mesures (CGPM).

La Conférence générale est formée des délégués de tous les États membres de la Convention du Mètre et se réunit actuellement tous les quatre ans. Elle reçoit à chacune de ses sessions le rapport du Comité international sur les travaux accomplis, et a pour mission :

- de discuter et de provoquer les mesures nécessaires pour assurer la propagation et le perfectionnement du Système international d'unités (SI), forme moderne du Système métrique ;
- de sanctionner les résultats des nouvelles déterminations métrologiques fondamentales et d'adopter les diverses résolutions scientifiques de portée internationale ;
- d'adopter les décisions importantes concernant l'organisation et le développement du Bureau international.

Le Comité international est composé de dix-huit membres appartenant à des États différents ; il se réunit actuellement tous les ans. Le bureau de ce Comité adresse aux Gouvernements des États membres de la Convention du Mètre un rapport annuel sur la situation administrative et financière du Bureau international.

Limitées à l'origine aux mesures de longueur et de masse et aux études métrologiques en relation avec ces grandeurs, les activités du Bureau international ont été étendues aux étalons de mesure électriques (1927), photométriques (1937), des rayonnements ionisants (1960), aux échelles de temps (1988) et à la quantité de matière (1993). Dans ce but, un agrandissement des premiers laboratoires construits en 1876-1878 a eu lieu en 1929 ; de nouveaux bâtiments ont été construits en 1963-1964 pour les laboratoires de la section des rayonnements ionisants, en 1984 pour le travail sur les lasers et en 1988 a été inauguré un bâtiment pour la bibliothèque et des bureaux.

* Au 31 décembre 1994, quarante-huit États sont membres de cette Convention: Afrique du Sud, Allemagne, Amérique (É.-U. d'), Argentine (Rép. d'), Australie, Autriche, Belgique, Brésil, Bulgarie, Cameroun, Canada, Chili, Chine (Rép. pop. de), Corée (Rép. de), Corée (Rép. pop. dém. de), Danemark, Dominicaine (Rép.), Égypte, Espagne, Finlande, France, Hongrie, Inde, Indonésie, Iran, Irlande, Israël, Italie, Japon, Mexique, Norvège, Nouvelle-Zélande, Pakistan, Pays-Bas, Pologne, Portugal, Roumanie, Royaume-Uni, Russie (Féd. de), Singapour, Slovaque (Rép.), Suède, Suisse, Tchèque (Rép.), Thaïlande, Turquie, Uruguay, Venezuela.

Une quarantaine de physiciens ou de techniciens travaillent dans les laboratoires du Bureau international. Ils y font principalement des recherches métrologiques, des comparaisons internationales des réalisations des unités et des vérifications d'étalons dans les domaines mentionnés ci-dessus. Ces travaux font l'objet d'un rapport annuel détaillé qui est publié avec les procès-verbaux des séances du Comité international.

Devant l'extension des tâches confiées au Bureau international, le Comité international a institué depuis 1927, sous le nom de comités consultatifs, des organes destinés à le renseigner sur les questions qu'il soumet, pour avis, à leur examen. Ces comités consultatifs, qui peuvent créer des groupes de travail temporaires ou permanents pour l'étude de sujets particuliers, sont chargés de coordonner les travaux internationaux effectués dans leurs domaines respectifs et de proposer des recommandations concernant les unités, en vue des décisions que le Comité international est amené à prendre directement ou à soumettre à la sanction de la Conférence générale pour assurer l'unification mondiale des unités de mesure.

Les comités consultatifs ont un règlement commun (*BIPM Proc.-verb. Com. int. poids et mesures*, 1963, 31, 97). Chaque comité consultatif, dont la présidence est généralement confiée à un membre du Comité international, est composé de délégués de chacun des grands laboratoires de métrologie et des instituts spécialisés dont la liste est établie par le Comité international, de membres individuels désignés également par le Comité international et d'un représentant du Bureau international. Ces comités tiennent leurs sessions à des intervalles irréguliers ; ils sont actuellement au nombre de neuf :

1. Le Comité consultatif d'électricité (CCE), créé en 1927.
2. Le Comité consultatif de photométrie et radiométrie (CCPR), nouveau nom donné en 1971 au Comité consultatif de photométrie (CCP) créé en 1933 (de 1930 à 1933 le Comité précédent (CCE) s'est occupé des questions de photométrie).
3. Le Comité consultatif de thermométrie (CCT), créé en 1937.
4. Le Comité consultatif pour la définition du mètre (CCDM), créé en 1952.
5. Le Comité consultatif pour la définition de la seconde (CCDS), créé en 1956.
6. Le Comité consultatif pour les étalons de mesure des rayonnements ionisants (CCEMRI), créé en 1958. En 1969, ce comité consultatif a institué quatre sections : Section I (Rayons x et γ , électrons), Section II (Mesure des radionucléides), Section III (Mesures neutroniques), Section IV (Étalons d'énergie α) ; cette dernière section a été dissoute en 1975, son domaine d'activité étant confié à la Section II.
7. Le Comité consultatif des unités (CCU), créé en 1964 (ce comité consultatif a remplacé la « Commission du système d'unités » instituée par le CIPM en 1954).
8. Le Comité consultatif pour la masse et les grandeurs apparentées (CCM), créé en 1980.
9. Le Comité consultatif pour la quantité de matière (CCQM), créé en 1993.

Les travaux de la Conférence générale, du Comité international, des comités consultatifs et du Bureau international sont publiés par les soins de ce dernier dans les collections suivantes :

- *Comptes rendus des séances de la Conférence générale des poids et mesures* ;
- *Procès-verbaux des séances du Comité international des poids et mesures* ;
- *Sessions des comités consultatifs*.

Le Bureau international publie aussi des monographies sur des sujets métrologiques particuliers et, sous le titre « *Le Système international d'unités (SI)* », une brochure remise à jour périodiquement qui rassemble toutes les décisions et recommandations concernant les unités.

La collection des *Travaux et mémoires du Bureau international des poids et mesures* (22 tomes publiés de 1881 à 1966) a été arrêtée par décision du Comité international, de même que le *Recueil de travaux du Bureau international des poids et mesures* (11 volumes publiés de 1966 à 1988).

Depuis 1965 la revue internationale *Metrologia*, éditée sous les auspices du Comité international des poids et mesures, publie des articles sur les principaux travaux de métrologie scientifique effectués dans le monde, sur l'amélioration des méthodes de mesure et des étalons, sur les unités, etc., ainsi que des rapports concernant les activités, les décisions et les recommandations des organes de la Convention du Mètre.

Comité international des poids et mesures

Secrétaire
J. KOVALEVSKY

Président
D. KIND

LISTE DES MEMBRES

DU

COMITÉ CONSULTATIF

POUR LA QUANTITÉ DE MATIÈRE

Président

R. KAARLS, membre du Comité international des poids et mesures,
Nederlands Meetinstituut, Delft.

Membres

BUREAU NATIONAL DE MÉTROLOGIE, Paris : Laboratoire national d'essais
[LNE].

CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHES DU CANADA [NRC] : Institute for
Environmental Chemistry, Ottawa.

INSTITUT DE MÉTROLOGIE D. I. MENDÉLÉEV [VNIIM], Saint-Pétersbourg.

INSTITUT DES MATÉRIAUX ET MESURES DE RÉFÉRENCE [IMMR], Geel.

INSTITUT NATIONAL DE MÉTROLOGIE [NIM]/NATIONAL RESEARCH CENTRE FOR
CERTIFIED REFERENCE MATERIALS [NRCCRM], Beijing.

KOREA RESEARCH INSTITUTE OF STANDARDS AND SCIENCE [KRISS], Taejon.
NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY [NIST], Gaithersburg.
NATIONAL PHYSICAL LABORATORY [NPL]/LABORATORY OF THE GOVERNMENT
CHEMIST [LGC], Teddington.

NATIONAL RESEARCH LABORATORY OF METROLOGY [NRLM]/NATIONAL
INSTITUTE OF MATERIAL AND CHEMICAL RESEARCH [NIMC], Tsukuba.

NEDERLANDS MEETINSTITUUT [NMI], Delft.

PHYSIKALISCH-TECHNISCHE BUNDESANSTALT [PTB], Braunschweig et Berlin.

SVERIGES PROVNINGS- OCH FORSKNING SINSTITUT [SP], Borås.

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE [UICPA].

Le directeur du Bureau international des poids et mesures [BIPM], Sèvres.

ORDRE DU JOUR
de la 1^{re} session

1. Ouverture de la session par le président; discussion des missions du CCQM.
 2. Résultats des comparaisons internationales effectuées par l'ex-groupe de travail sur la métrologie en chimie :
 - a) Éléments dans l'eau;
 - b) Analyse de gaz.
 3. Définition d'une méthode de référence primaire pour l'analyse chimique.
 4. Directives pour une utilisation métrologique de la spectrométrie de masse par dilution isotopique (IDMS) et évaluation critique de son exactitude.
 5. Programme de comparaisons internationales futures du CCQM.
 6. Problèmes relatifs aux effets de blanc et de matrice chimiques spécifiques aux comparaisons du CCQM.
 7. Matériaux de référence spécifiques nécessaires pour les comparaisons du CCQM, production et évaluation.
 8. Relations entre les comparaisons menées sous les auspices du CCQM et celles entreprises par d'autres organisations.
 9. Questions diverses.
 10. Date de la prochaine session.
-

RAPPORT
DU
COMITÉ CONSULTATIF POUR LA QUANTITÉ DE MATIÈRE
(1^{re} session -- 1995)
AU
COMITÉ INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES
par W. RICHTER, rapporteur

Le Comité consultatif pour la quantité de matière (CCQM) a tenu sa 1^{re} session au Bureau international des poids et mesures, à Sèvres. Quatre séances ont eu lieu les 19 et 20 avril 1995.

Étaient présents :

R. KAARLS, membre du CIPM, président du CCQM.

Les délégués des laboratoires et organismes membres :

Bureau national de métrologie, Paris : Laboratoire national d'essais [LNE] (A. MARSCHAL).

Institut de métrologie D. I. Mendéléev [VNIIM], Saint-Pétersbourg (I. NEKHLUDOV, YU. V. TARBÉEV, L. KONOPELKO).

Institut des matériaux et mesures de référence [IMMR], Geel (P. DE BIÈVRE).

Korea Research Institute of Standards and Science [KRISS], Taejon (HUN YOUNG SO).

Laboratory of the Government Chemist [LGC], Teddington (R. D. WORSWICK).

National Institute of Material and Chemical Research [NIMC], Tsukuba (M. KURAHASHI).

National Institute of Standards and Technology [NIST], Gaithersburg (R. L. WATTERS Jr).

National Physical Laboratory [NPL], Teddington (P. T. WOODS, M. MILTON).

National Research Centre for Certified Reference Materials [NRCCRM], Beijing (PAN XIU-RONG).

National Research Laboratory of Metrology [NRLM], Tsukuba
(H. IMAI).

Nederlands Meetinstituut [NMI], Delft (A. ALINK).

Physikalisch-Technische Bundesanstalt [PTB], Braunschweig
(W. RICHTER).

Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut [SP], Borås (M. MÅNSSON).

Union internationale de chimie pure et appliquée [UICPA]
(I. M. MILLS).

Le directeur du Bureau international des poids et mesures [BIPM]
(T. J. QUINN).

Assistaient aussi à la session :

P. GIACOMO (directeur honoraire du BIPM) ; R. S. DAVIS, J. MONPROFIT
(BIPM).

Absents :

Conseil national de recherches du Canada [NRC], Ottawa.

Institut national de métrologie [NIM], Beijing.

1. Ouverture de la session par le président ; discussion des missions du CCQM

1.1 Introduction

Le président ouvre la séance et accueille les participants. Il souligne qu'avec la création du CCQM, le Comité international des poids et mesures (CIPM) s'est engagé dans un nouveau domaine d'activité. Le présent comité doit trouver son mode opératoire propre et travailler en liaison avec la communauté des chimistes. Le CCQM est issu du groupe de travail sur la métrologie en chimie dont le président était M. Lyons, ancien directeur du NIST. Ce groupe de travail avait été établi par le CIPM lors de sa 80^e session en 1991, à la suite des discussions préliminaires engagées l'année précédente et après l'étude du rapport du groupe de travail *ad hoc* établi en 1990. Ce groupe avait entrepris deux études au niveau international. L'étude I (analyse d'éléments en solution) est terminée. L'étude II (analyse de mélanges gazeux) devrait se terminer en 1996.

Le président fait référence aux raisons qui ont conduit le CIPM à créer un Comité consultatif pour la quantité de matière, et il rappelle aux membres du comité que celles-ci ont été publiées dans le rapport de la

82^e session du CIPM (*Proc.-verb. Com. int. poids et mesures*, 1993, 61, 16-19).

Le président note que l'objectif principal de cette réunion est d'établir un plan de travail clair. Le travail à faire exigera de l'ouverture d'esprit et de la bonne volonté de la part des membres pour s'engager dans une co-opération confiante.

M. Richter est nommé rapporteur ; il est assisté de M. Davis.

L'ordre du jour est adopté.

Comme tous les membres de ce nouveau comité ne sont pas familiers avec les activités du CIPM, le directeur du BIPM présente l'infrastructure de la métrologie au niveau international et il décrit les tâches et fonctions des comités consultatifs en général. Il souligne que la question des incertitudes de mesure est au centre de toute activité métrologique et que les comités consultatifs doivent travailler au plus haut niveau d'exactitude.

1.2 Missions

Les missions du CCQM ont été définies dans la recommandation présentée par le groupe de travail sur la métrologie en chimie lors de la réunion qui a eu lieu au NIST les 6 et 7 juillet 1994, et ont été approuvées par le CIPM en 1994 lors de sa 83^e session. Ce sont les suivantes :

- conseiller le CIPM sur les questions liées à l'exactitude des analyses chimiques quantitatives et à leur traçabilité aux unités SI ;
- coordonner les activités des laboratoires nationaux de métrologie en vue d'établir cette traçabilité au plus haut niveau ;
- stimuler la compréhension du concept d'incertitude et de la nécessité d'associer la donnée d'une incertitude à la donnée du résultat d'une mesure chimique et, ce faisant, encourager l'établissement de la traçabilité, en tenant compte des initiatives prises par ailleurs au niveau régional ou international ;
- examiner la nécessité éventuelle de mettre en oeuvre un programme de travail au BIPM pour soutenir cette action.

Au cours de la discussion sur les missions du comité, M. Worswick se demande si les travaux du CCQM, qui seront effectués au plus haut niveau d'exactitude, seront bien perçus par la communauté des chimistes comme ayant un rapport avec leurs travaux terre-à-terre. Les membres sont d'avis que le fait de travailler à obtenir des résultats de mesures chimiques exacts et fiables est pertinent, quel que soit le niveau d'exactitude auquel s'effectuent les mesures, et que les travaux du CCQM peuvent avoir une influence significative et universelle sur l'amélioration de l'exactitude des mesures chimiques et l'établissement de la traçabilité au niveau international.

2. Résultats des comparaisons internationales effectuées par l'ex-groupe de travail sur la métrologie en chimie

2.1 Éléments dans l'eau

M. Watters présente un rapport sur l'étude I (CCQM/95-7) et montre quelques exemples typiques de résultats. Les résultats globaux montrent que l'exactitude visée de 1 % n'a pas été atteinte, bien que cette première comparaison puisse être considérée comme relativement simple (elle ne comportait pas de problèmes d'effet de matrice ni d'effet de blanc). Seuls les résultats de quelques laboratoires se trouvent dans les limites de l'exactitude visée, et les résultats obtenus par les laboratoires qui ont une certaine expérience dans ce domaine ne sont pas nettement meilleurs. La conclusion est que des directives supplémentaires sont nécessaires quant à la méthode utilisée (spectrométrie de masse avec dilution isotopique (IDMS)), sa mise en oeuvre, l'établissement du bilan des incertitudes, et les exigences en matière de disponibilité et de pureté des substances pures qui sont les points de référence essentiels pour cet exercice.

Les membres sont d'avis qu'une comparaison internationale de cette sorte, mise en oeuvre de manière correcte, peut fournir un bon exemple de l'utilisation métrologique d'une méthode de mesure, et montrer que la spectrométrie de masse avec dilution isotopique, qui a été appliquée avec grand succès depuis longtemps à l'analyse des matériaux nucléaires, pourrait aussi être employée dans des cas plus complexes.

2.2 Analyse de gaz

M. Alink présente un rapport sur l'étude II (CCQM/95-12). Il expose les résultats définitifs des groupes A (CO dans N₂) et B (CO₂ dans N₂), ainsi que les résultats préliminaires du groupe C (NO dans N₂). Les méthodes d'analyse utilisées étaient la chromatographie en phase gazeuse (GC) et la spectrométrie par absorption infrarouge non-dispersive (NDIR). Les mélanges de gaz primaires ont été préparés par des méthodes gravimétriques. Un laboratoire a utilisé la spectrométrie de masse avec dilution isotopique d'exactitude élevée (HAMAS).

Les résultats montrent que la plupart des laboratoires se situent dans la limite des incertitudes annoncées, la plupart à $\pm 0,5$ % de la valeur attendue. La méthode de traitement des incertitudes n'est toutefois pas uniforme. Les résultats obtenus par la méthode HAMAS présentent des écarts plus grands, ce qui indique qu'il faut poursuivre les recherches avant de pouvoir appliquer cette nouvelle méthode avec succès.

Certains laboratoires éprouvent des difficultés à respecter les délais, ce qui a posé des problèmes pour l'organisation de la comparaison.

Les résultats disponibles à ce jour indiquent que la comparabilité internationale ainsi que la traçabilité aux unités SI sont déjà établies pour une partie du domaine de l'analyse des gaz. Contrairement à l'étude I, on peut conclure qu'il est possible de parvenir à un meilleur accord entre les laboratoires qui ont une certaine expérience dans ce domaine. C'est le cas pour l'analyse des gaz qui a pris de l'importance en raison de ses implications pour l'environnement.

M. Tarbéev souligne la nécessité d'inclure plus de composants, et qui soient plus stimulants. La plupart des membres pensent que la suite de la comparaison internationale sera bien plus stimulante. Il est décidé :

- de mener à bien l'étude II avant d'y ajouter d'autres composants ;
- de préparer un rapport préliminaire sur l'étude II et de le distribuer aux participants au CCQM avant la prochaine session (responsable : M. Alink).

D'autres études dans le domaine de l'analyse des gaz sont évoquées au cours de la discussion, parmi lesquelles certaines comparaisons internationales auxquelles participeront le LNE, le NIST, le NMi, le NPL, le NRCCRM, et le VNIM.

M. Mills se propose de préparer un document sur l'emploi de symboles qui s'ajouteront à ceux qui figurent déjà dans la publication de l'UICPA sur les grandeurs, unités et symboles en chimie physique.

3. Définition d'une méthode de référence primaire pour l'analyse chimique

Une longue discussion s'engage sur le rôle et la définition des méthodes primaires et des matériaux de référence pour les mesures chimiques. L'un des points abordés est de savoir s'il est possible et nécessaire de réaliser la mole. La discussion est principalement fondée sur un document de travail « Primary methods of measurement » (CCQM/95-4) proposé par le directeur du BIPM. À la suite de la discussion, ce document est modifié, avec les définitions suivantes :

Définition d'une méthode de mesure primaire* :

Une méthode de mesure primaire est une méthode assurant les plus hautes qualités métrologiques, dont le déroulement peut être entièrement

* La phrase en italique a été ajoutée en réponse à une suggestion du NPL. Je pense que cette précision est utile (T. J. Quinn, juin 1995).

décrit et compris, dont les incertitudes sont exprimées en unités SI, et dont les résultats sont donc acceptés en dehors de toute référence à un étalon représentatif de la grandeur mesurée.

Définition d'un matériau de référence primaire :

Un matériau de référence primaire est un matériau qui possède les plus hautes qualités métrologiques et dont la valeur est déterminée au moyen d'une méthode de mesure primaire.

Ces définitions, adoptées par le CCQM lors de sa 1^{re} session, peuvent être transmises pour information à l'ISO/TAG 4.

L'application de la définition générale d'une méthode de mesure primaire à la mesure de la quantité de matière (mesure chimique) implique que les conditions suivantes soient remplies (CCQM/95-4) :

Pour être considérées comme primaires, les mesures de quantité de matière doivent être réalisées à l'aide d'une méthode qui est spécifique à une substance définie, et pour laquelle les valeurs de tous les paramètres, ou des corrections liées à la présence d'autres substances ou à la matrice, sont connues et peuvent être calculées avec une incertitude appropriée.

En conclusion, les méthodes de mesure de quantité de matière suivantes sont susceptibles d'être considérées comme des méthodes primaires (par exemple) :

- spectrométrie de masse par dilution isotopique (IDMS);
- coulométrie;
- gravimétrie [*a*] mélanges gazeux et *b*) analyse à l'aide d'une méthode gravimétrique];
- titrage;
- détermination de la dépression du point de congélation.

En prenant la coulométrie et la spectrométrie de masse par dilution isotopique comme exemples, les équations de mesure sont discutées et établies, et les déclarations suivantes sont considérées comme utiles dans ce contexte (CCQM/95-4) :

En étant capable d'écrire une équation explicite pour décrire une mesure et en utilisant les unités SI pour décrire toutes les autres grandeurs de l'équation, l'unité SI de quantité de matière, la mole, en découle naturellement.

Il n'est pas nécessaire d'envisager ce que l'on appelle parfois une « réalisation de la mole » pour pouvoir exprimer correctement en moles les mesures de quantité de matière. Cela se fait naturellement si l'on utilise une équation de mesure correcte et si les autres grandeurs ou constantes figurant dans l'équation sont exprimées en unités SI.

Ayant choisi la spectrométrie de masse par dilution isotopique comme méthode primaire potentielle, les avantages et inconvénients des différentes techniques de spectrométrie de masse couramment employées sont discutées. Aucune n'a la préférence actuellement.

Des groupes de travail sont établis pour étudier les méthodes sélectionnées comme méthodes de mesure primaires potentielles, et préparer des documents de travail contenant les informations suivantes :

- description de la méthode (principe primaire, modèle mathématique);
- état des connaissances;
- évaluation des incertitudes;
- problèmes (inconvénients, écarts par rapport au modèle mathématique);
- comparaisons internationales en cours, s'il y a lieu;
- disponibilité des matériaux de référence nécessaires pour les comparaisons internationales.

Les groupes de travail suivants sont établis (les noms des responsables sont soulignés) :

1. Spectrométrie de masse par dilution isotopique (IDMS) :
IMMR (M. De Bièvre), LGC, NIMC, NIST, NPL, NRC, NRCCRM, VNIIM;
2. Coulométrie :
NRCCRM (M. Pan), LNE, NIST;
3. Gravimétrie :
 - a) mélanges gazeux (statique et dynamique)
NMi (M. Alink), LNE, NPL, PTB, VNIIM,
 - b) analyse par méthode gravimétrique
NIST (M. Watters), IMMR, LNE;
4. Titrage :
LGC (M. Worswick), KRISS, NIST;
5. Détermination de la dépression du point de congélation** :
NRCCRM (M. Pan), LNE, SP, UICPA (M. Mills), VNIIM.

Les responsables de ces groupes sont chargés de recueillir des informations complémentaires en dehors du CCQM. Il est décidé que les

** Colligative, c'est-à-dire dépendante de la concentration, et non de la nature de la substance.

documents de travail devront être envoyés au BIPM avant le 1^{er} novembre 1995. Le BIPM se chargera alors de les distribuer aux membres du CCQM.

Une discussion générale s'ensuit sur les activités futures du CCQM. Les activités suivantes sont approuvées :

Afin de prendre en compte les missions du CCQM et la nécessité implicite de vérifier l'hypothèse de départ exprimée par le CIPM pour justifier sa création, le CCQM entreprendra les activités suivantes :

- établir des critères appropriés de sélection des méthodes primaires de mesures chimiques ;
- identifier des méthodes primaires qui permettent de répondre aux critères établis par le CCQM ;
- produire des documents explicatifs pour une utilisation métrologique de ces méthodes ;
- entreprendre des comparaisons de quelques matériaux clés simples utilisant ces méthodes, conformément aux directives décrites dans les documents ci-dessus, afin de démontrer l'exactitude obtenue par rapport au SI ;
- démontrer qu'il est possible d'appliquer ces méthodes à des matériaux plus complexes.

De plus, le CCQM contribuera à débattre de ces questions, au niveau international, en vue d'établir un modèle pour la traçabilité des mesures chimiques du niveau d'exactitude le moins élevé jusqu'aux unités SI.

La description de ces activités implique que le CCQM ne doit pas intervenir dans la préparation et la distribution des matériaux de référence. Elle implique aussi que les laboratoires membres sont libres de prendre les initiatives qui conviennent en ce qui concerne la traçabilité le long de la chaîne de mesures au sein de leurs propres systèmes nationaux. Des exemples de chaînes de raccordement présentés par quelques membres montrent que la traçabilité des mesures chimiques tout au long de la chaîne diffère d'un laboratoire à l'autre, et dépend de chaque secteur spécifique. Il incombe aux membres de sélectionner les matériaux appropriés pour le travail pratique afin d'assurer l'uniformité des mesures chimiques dans le monde au niveau primaire.

Suit une brève discussion sur les inter-relations entre les différentes unités SI. L'emploi d'une grandeur particulière associée à une unité correspondante du SI de préférence à une autre est purement une affaire de commodité. Par exemple, les unités SI de masse et de quantité de matière sont liées par la constante d'Avogadro et par les masses atomiques relatives, et sont, bien entendu, tout à fait cohérentes entre elles (dans la limite de l'incertitude de N_A , c'est-à-dire quelques 10^{-7}).

4. Directives pour une utilisation métrologique de la spectrométrie de masse par dilution isotopique et évaluation critique de son exactitude

Il est décidé de séparer en deux le protocole (CCQM/95-1) préparé par le NIST :

- Une partie générale sera traitée dans le document préparé par le groupe de travail sur la spectrométrie de masse, sous la direction de l'IMMR ;
- Un protocole spécifique concernant la prochaine comparaison internationale de Pb dans l'eau sera préparé par M. Watters, en tenant compte des commentaires des autres membres. On espère que ce protocole spécifique sera disponible bien avant le 1^{er} novembre 1995, et que la comparaison internationale de Pb pourra commencer avant cette date.

5. Programme de comparaisons internationales futures du CCQM

M. De Bièvre demande s'il serait utile que le CCQM participe au programme international d'évaluation des mesures 6 de l'IMMR (projet IMEP-6) qui se déroule actuellement, par le biais d'une comparaison internationale d'éléments en solution dans l'eau. Après discussion, il est décidé de préparer des directives et d'attendre les résultats de la comparaison internationale de Pb dans l'eau avant d'entreprendre une telle démarche.

La liste détaillée des activités à mettre en œuvre à l'aide de méthodes primaires potentielles s'établit comme suit :

- mener à bien l'étude II du CIPM sur l'analyse de gaz ;
- commencer une comparaison internationale de Pb dans l'eau dès que le protocole spécifique (dont M. Watters est responsable) aura été approuvé par les membres du CCQM. (On espère que la comparaison pourra débuter avant le 1^{er} novembre 1995) ;
- entreprendre une comparaison internationale sur la détermination de composés chimiques organiques. Des composés tels que le benzène et l'éthanol sont à envisager. Le groupe de travail suivant sera chargé de faire des propositions et de les distribuer aux membres avant le 1^{er} novembre 1995 : IMMR, KRISS, LGC (responsable : M. Worswick), LNE, NIST, NMi, NRCCRM, PTB, VNIIM ;
- étudier d'autres composants importants pour l'analyse des gaz avant la fin de 1995 et rédiger une proposition de comparaison internationale dans ce domaine pour la fin de 1995 (responsable : M. Alink) ;

- préparer un document stratégique décrivant le rôle et les activités futures du CCQM en indiquant, autant que possible, la date souhaitable d'achèvement des travaux (responsables : le président du CCQM et le directeur du BIPM).

6. Problèmes relatifs aux effets de blanc et de matrice chimiques spécifiques aux comparaisons du CCQM

Les problèmes relatifs aux effets de blanc et de matrice chimiques spécifiques aux comparaisons du CCQM seront pris en compte dans le protocole de chaque comparaison internationale.

7. Matériaux de référence spécifiques nécessaires pour les comparaisons du CCQM, production et évaluation

Au sujet des composés marqués au ^{13}C , nécessaires pour les applications de la spectrométrie de masse par dilution isotopique à l'analyse organique, M. De Bièvre note que leur disponibilité s'améliore. Le directeur fait part de l'expérience positive d'achats groupés de nouveaux équipements par des membres d'autres comités consultatifs. Il est important que les divers groupes de travail prennent en compte la disponibilité des matériaux spécifiques nécessaires aux comparaisons.

Le CCQM note que l'ISO/REMCO s'occupe aussi des matériaux de référence. Il espère pouvoir coopérer avec lui, en particulier dans le domaine des matériaux de référence primaires. En ce qui concerne les définitions présentées au chapitre 3 de ce rapport, le CCQM fait référence au rôle joué par l'ISO/TAG 4.

8. Relations entre les comparaisons menées sous les auspices du CCQM et celles entreprises par d'autres organisations

D'autres organisations, comme, par exemple, des organisations régionales telles qu'Eurachem, EUROMET, NORAMET et l'Asia/Pacific Metrology Programme entreprennent des comparaisons internationales. L'établissement de liens avec ces organisations est encouragé. Il est aussi décidé d'encourager les membres du CCQM à établir des liens, à titre individuel, avec d'autres organismes, dont certains ont une grande expérience dans ce domaine.

Pour ce qui concerne les interactions avec le public, il est préférable, pour le moment, que les membres du CCQM établissent des contacts au niveau national, à titre individuel.

9. Questions diverses

Le directeur attire l'attention des membres sur l'importance de la publication des résultats des comparaisons internationales dans *Metrologia*. Les résultats ainsi publiés peuvent être utilisés pour démontrer l'équivalence des étalons de mesure au niveau international.

Il est proposé, et accepté, qu'un rapport sur les résultats de l'étude II soit préparé en vue de la publication dès que possible (responsable : M. Alink). Un rapport sur les résultats de l'étude I sera préparé en vue de la publication par M. Watters.

Le directeur propose de consacrer un numéro spécial de *Metrologia* à la métrologie en chimie et il suggère de le faire paraître à la fin de 1996. Il demande aux membres de suggérer des auteurs potentiels.

Le président rappelle aux membres que le CIPM a demandé au CCQM de le conseiller sur la nécessité éventuelle de mettre en oeuvre un programme de travail au BIPM dans le domaine de la métrologie en chimie, l'argument étant que, pour être considéré comme une autorité dans ce domaine, le BIPM doit avoir une activité expérimentale. Les membres pensent qu'il est important pour le BIPM d'étayer sa position centrale en acquérant une expérience pratique dans ce nouveau domaine.

Le directeur explique ensuite que le budget actuel du BIPM a déjà été voté. Bien que l'on n'ait pas demandé à la 20^e Conférence générale de voter des fonds supplémentaires spéciaux, il paraît tout de même possible de commencer une activité dans le domaine de la métrologie en chimie dans les quatre ans à venir.

En réponse à M. Marschal, le président rappelle aux membres qu'ils recevront les adresses et coordonnées de tous les membres du CCQM. Il les encourage à tenir leurs collègues informés des progrès en cours en leur envoyant des articles et tirés à part.

Le comité étudie ensuite les documents de travail restants (CCQM/95-3 et 8). Il conclut que les sujets dont ils traitent ont déjà été discutés au cours de la réunion. Sur la question de savoir si la définition du terme « traçabilité » du *Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie* (VIM) publié par l'ISO s'applique bien à la quantité de matière (CCQM/95-3), il n'est pas donné de réponse pour le moment. Cette question pourrait être portée à l'ordre du jour de la prochaine session du CCQM.

10. Date de la prochaine session

La prochaine session du CCQM aura lieu les 14 et 15 février 1996***.

Le président remercie les participants de leur contribution à cette réunion, et le personnel du BIPM pour sa co-opération et déclare la session close.

mai 1995, révisé juin 1995

*** Ces dates ont été avancées d'un jour par rapport à ce qui avait été convenu lors de la réunion, afin d'éviter le chevauchement avec une réunion d'EUROLAB qui doit se tenir à Paris à peu près au même moment (T. J. Quinn, juin 1995).

ANNEXE Q 1

Documents de travail présentés à la 1^{re} session du CCQM

Ces documents de travail peuvent être obtenus dans leur langue originale sur demande adressée au BIPM.

Document
CCQM/

- 95-1 NIST (É.-U. d'Amérique). — Isotope Dilution Mass Spectrometry using ICP-MS. Protocol for CIPM, by R.L. Watters Jr, 16 p.
- 95-2 IMMR (Belgique). — Divers documents envoyés par P. De Bièvre :
- a) Traceability of Amount of Substance Measurements, a Study on the Traceability of Quantitative Chemical Measurements, 2nd edition, Nov. 1994-March 1995, by P. De Bièvre, 55 p. ;
 - b) Metrology and the Role of Reference Materials in Validation and Calibration for Traceability of Chemical Measurements, by P. De Bièvre, R. Kaarls, S.D. Raspberry and W.P. Reed, 16 p. ;
 - c) Isotope dilution mass spectrometry: what can it contribute to accuracy in trace analysis, by P. De Bièvre, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1990, **337**, 766-771 ;
 - d) Stable isotope dilution: an essential tool in metrology, by P. De Bièvre, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1994, **350**, 277-283 ;
 - e) CITAC (Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry) Action, March 1995, by P. De Bièvre, 6 p. ;
 - f) Stable Isotope Measurements, March 1995, by P. De Bièvre, 3 p.
- 95-3 IMMR (Belgique). — Note for the attention of the CCQM, March 1995, by P. De Bièvre, 1 p.
- 95-4 BIPM. — Primary methods of measurement, April 1995, by T. J. Quinn, 2 p.
- 95-5 NRCCRM (Rép. pop. de Chine). — The Situation of Chemical Metrology in China, by Pan Xiu Rong, 6 p.

Document
CCQM/

- 95-6 NIMC (Japon). — Additional Comments on Protocol for CIPM, by N. Nonose and M. Kubota, 2 p.
- 95-7 Report of the Working Group on Metrology in Chemistry. Summary of the Conclusions and Recommendations of the Meeting on July 6-7, 1994 at NIST, September 1994, by R. L. Watters Jr, 6 p.
- 95-8 LGC (Royaume-Uni). — Discussion Paper for Consideration at the April 1995 CCQM Meeting, by R.D. Worswick, 3 p. + Annex A, 13 p.
- 95-9 BCMN (Belgique). — Table of the isotopic compositions of the elements, by P. De Bièvre and P.D.P. Taylor, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1993, **123**, 149-166.
- 95-10 UICPA. — Atomic Weights of the Elements 1993, *Pure & Appl. Chem.*, 1994, **66**, 2423-2444.
- 95-11 IMMR (Belgique). — IRMM Certification of Iron in the CIPM Solution 2 by Isotope Dilution Mass Spectrometry, by P. Taylor, A. Kynaston and P. De Bièvre, June 1994, 9 p.
- 95-12 NMi (Pays-Bas). — CIPM - Interlaboratory Study II on Primary Standard Gas Mixtures, 11 p.
- 95-13 IMMR (Belgique). — Attempts to structure Traceability to SI in order to achieve International Comparability of Field Measurements (FM) of Amount of Substance, by P. De Bièvre, 1 p.
- 95-14 NRCCRM (Rép. pop. de Chine). — The Activities on Developing Reference Material in NRCCRM/CSBTS, by Pan Xiu Rong, 3 p.
-

**COMITÉ CONSULTATIF
POUR LA QUANTITÉ DE MATIÈRE**

MEETING IN 1995

Note on the use of the English text

To make its reports and those of its various Comités Consultatifs more widely accessible the Comité International des Poids et Mesures has decided to publish an English version of these reports. Readers should note that the official record is always that of the French text. This must be used when an authoritative reference is required or when there is doubt about the interpretation of the text.

Note sur l'utilisation du texte anglais

Afin de faciliter l'accès à ses rapports et à ceux des divers Comités consultatifs, le Comité international des poids et mesures a décidé de publier une version en anglais de ces rapports. Le lecteur doit cependant noter que le rapport officiel est toujours celui qui est rédigé en français. C'est le texte français qui fait autorité si une référence est nécessaire ou s'il y a doute sur l'interprétation.

THE BIPM
AND THE CONVENTION DU MÈTRE

The Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) was set up by the Convention du Mètre signed in Paris on 20 May 1875 by seventeen States during the final session of the diplomatic Conference of the Metre. This Convention was amended in 1921.

BIPM has its headquarters near Paris, in the grounds (43 520 m²) of the Pavillon de Breteuil (Parc de Saint-Cloud) placed at its disposal by the French Government; its upkeep is financed jointly by the Member States of the Convention du Mètre*.

The task of the BIPM is to ensure world-wide unification of physical measurements; it is responsible for:

- establishing the fundamental standards and scales for measurement of the principal physical quantities and maintaining the international prototypes;
- carrying out comparisons of national and international standards;
- ensuring the co-ordination of corresponding measuring techniques;
- carrying out and co-ordinating determinations relating to the fundamental physical constants that are involved in the above-mentioned activities.

BIPM operates under the exclusive supervision of the Comité International des Poids et Mesures (CIPM) which itself comes under the authority of the Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM).

The Conférence Générale consists of delegates from all the Member States of the Convention du Mètre and meets at present every four years. At each meeting it receives the Report of the Comité International on the work accomplished, and it is responsible for:

- discussing and instigating the arrangements required to ensure the propagation and improvement of the International System of Units (SI), which is the modern form of the metric system;
- confirming the results of new fundamental metrological determinations and the various scientific resolutions of international scope;
- adopting the important decisions concerning the organization and development of BIPM.

The Comité International consists of eighteen members each belonging to a different State: it meets at present every year. The officers of this committee issue an Annual Report on the administrative and financial position of BIPM to the Governments of the Member States of the Convention du Mètre.

The activities of the BIPM, which in the beginning were limited to the measurements of length and mass and to metrological studies in relation to these quantities, have been extended to standards of measurement of electricity (1927), photometry (1937), ionizing radiations (1960), to time scales (1988) and to amount of substance (1993). To this end the original laboratories, built in 1876-1878, were enlarged in 1929; new buildings were constructed in 1963-1964 for the ionizing radiation laboratories, in 1984 for the laser work and in 1988 a new building for a library and offices was opened.

Some forty physicists or technicians work in the BIPM laboratories. They mainly conduct metrological research, international comparisons of realizations of units and the verification of standards used in the above-mentioned areas. An annual report published

* As of 31 December 1994, forty-eight States were members of this Convention: Argentina (Rep. of), Australia, Austria, Belgium, Brazil, Bulgaria, Cameroon, Canada, Chile, China (People's Rep. of), Czech Republic, Denmark, Dominican Republic, Egypt, Finland, France, Germany, Hungary, India, Indonesia, Iran, Ireland, Israel, Italy, Japan, Korea (Dem. People's Rep. of), Korea (Rep. of), Mexico, Netherlands, New Zealand, Norway, Pakistan, Poland, Portugal, Romania, Russian Federation, Singapore, Slovak Republic, South Africa, Spain, Sweden, Switzerland, Thailand, Turkey, United Kingdom, U.S.A., Uruguay, Venezuela.

in the Procès-Verbaux des séances du Comité International des Poids et Mesures gives the details of the work in progress.

In view of the extension of the work entrusted to the BIPM, the CIPM has set up since 1927, under the name of Comités Consultatifs, bodies designed to provide it with information on matters that it refers to them for study and advice. These Comités Consultatifs, which may form temporary or permanent working groups to study special subjects, are responsible for co-ordinating the international work carried out in their respective fields and proposing recommendations concerning units. In order to ensure world-wide uniformity in units of measurement, the Comité International accordingly acts directly or submits proposals for sanction by the Conférence Générale.

The Comités Consultatifs have common regulations (*BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures*, 1963, 31, 97). Each Comité Consultatif, the chairman of which is normally a member of CIPM, is composed of delegates from the major metrology laboratories and specialized institutes, a list of which is drawn up by CIPM, as well as individual members also appointed by CIPM and one representative of BIPM. These committees hold their meetings at irregular intervals; at present there are nine of them in existence:

1. The Comité Consultatif d'Électricité (CCE), set up in 1927.
2. The Comité Consultatif de Photométrie et Radiométrie (CCPR), new name given in 1971 to the Comité Consultatif de Photométrie (CCP) set up in 1933 (between 1930 and 1933 the preceding committee (CCE) dealt with matters concerning Photometry).
3. The Comité Consultatif de Thermométrie (CCT), set up in 1937.
4. The Comité Consultatif pour la Définition du Mètre (CCDM), set up in 1952.
5. The Comité Consultatif pour la Définition de la Seconde (CCDS), set up in 1956.
6. The Comité Consultatif pour les Étalons de Mesure des Rayonnements Ionisants (CCEMRI), set up in 1958. In 1969 this committee established four sections: Section I (Measurement of x and γ rays, electrons), Section II (Measurement of radionuclides), Section III (Neutron measurements), Section IV (α -energy standards). In 1975 this last section was dissolved and Section II was made responsible for its field of activity.
7. The Comité Consultatif des Unités (CCU), set up in 1964 (this committee replaced the "Commission for the System of Units" set up by the CIPM in 1954).
8. The Comité Consultatif pour la Masse et les grandeurs apparentées (CCM), set up in 1980.
9. The Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM), set up in 1993.

The proceedings of the Conférence Générale, the Comité International, the Comités Consultatifs, and the Bureau International are published under the auspices of the latter in the following series:

- *Comptes rendus des séances de la Conférence Générale des Poids et Mesures*;
- *Procès-Verbaux des séances du Comité International des Poids et Mesures*;
- *Sessions des Comités Consultatifs*.

The Bureau International also publishes monographs on special metrological subjects and, under the title "*Le Système International d'Unités (SI)*", a booklet, periodically up-dated, in which all the decisions and recommendations concerning units are collected.

The collection of the *Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures* (22 volumes published between 1881 and 1966) ceased by a decision of the CIPM, as well as the *Recueil de Travaux du Bureau International des Poids et Mesures* (11 volumes published between 1966 and 1988).

Since 1965 the international journal *Metrologia*, edited under the auspices of the CIPM, has published articles on the more important work on scientific metrology carried out throughout the world, on the improvement in measuring methods and standards, on units, etc., as well as reports concerning the activities, decisions, and recommendations of the various bodies created under the Convention du Mètre.

Comité International des Poids et Mesures

Secretary
J. KOVALEVSKY

President
D. KIND

MEMBERS

OF THE

COMITÉ CONSULTATIF

POUR LA QUANTITÉ DE MATIÈRE

President

R. KAARLS, Member of the Comité International des Poids et Mesures,
Nederlands Meetinstituut, Delft.

Members

BUREAU NATIONAL DE MÉTROLOGIE : Laboratoire National d'Essais [LNE],
Paris.

D. I. MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY [VNIIM], St. Petersburg.

INSTITUTE FOR REFERENCE MATERIALS AND MEASUREMENTS [IRMM], Geel.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY [IUPAC].

KOREA RESEARCH INSTITUTE OF STANDARDS AND SCIENCE [KRISS], Taejon.

NATIONAL INSTITUTE OF METROLOGY [NIM]/NATIONAL RESEARCH CENTRE FOR
CERTIFIED REFERENCE MATERIALS [NRCCRM], Beijing.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY [NIST], Gaithersburg.

NATIONAL PHYSICAL LABORATORY [NPL]/LABORATORY OF THE GOVERNMENT CHEMIST [LGC], Teddington.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA [NRC] : Institute for Environmental Chemistry, Ottawa.

NATIONAL RESEARCH LABORATORY OF METROLOGY [NRLM]/NATIONAL INSTITUTE OF MATERIAL AND CHEMICAL RESEARCH [NIMC], Tsukuba.

NEDERLANDS MEETINSTITUUT [NMI], Delft.

PHYSIKALISCH-TECHNISCHE BUNDESANSTALT [PTB], Braunschweig and Berlin.

SWEDISH NATIONAL TESTING AND RESEARCH INSTITUTE [SP], Borås.

The Director of the Bureau International des Poids et Mesures [BIPM],
Sèvres.

AGENDA
for the 1st Meeting

1. Opening of the meeting by the President; discussion on the terms of reference of the CCQM.
 2. Results of the international comparisons carried out by the former working group on metrology in chemistry:
 - a) Elements in water;
 - b) Gas analysis.
 3. Definition of a primary or reference method of chemical analysis.
 4. Guidelines on the metrological use of isotope dilution mass spectrometry (IDMS) and the critical evaluation of its accuracy.
 5. Future international comparisons to be carried out by the CCQM.
 6. Problems of chemical blank and matrix effects specific to CCQM comparisons.
 7. Specialized reference materials needed for CCQM comparisons, their production and evaluation.
 8. Links to be established between comparisons carried out by the CCQM and those carried out by other bodies.
 9. Other business.
 10. Date of the next meeting.
-

REPORT
OF THE
COMITÉ CONSULTATIF POUR LA QUANTITÉ DE MATIÈRE
(1st Meeting — 1995)
TO THE
COMITÉ INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES
by W. RICHTER, Rapporteur

The Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) held its first meeting at the Bureau International des Poids et Mesures, at Sèvres. Four sessions took place, on 19 and 20 April 1995.

Present:

R. KAARLS, Member of the CIPM, President of the CCQM.

Delegates from member laboratories and organizations:

Bureau National de Métrologie, Paris: Laboratoire National d'Essais [LNE] (A. MARSCHAL).

D. I. Mendeleev Institute for Metrology [VNIIM], St. Petersburg (I. NEKHLUDOV, YU. V. TARBEYEV, L. KONOPELKO).

Institute for Reference Materials and Measurements [IRMM], Geel (P. DE BIÈVRE).

International Union of Pure and Applied Chemistry [IUPAC] (I. M. MILLS).

Korea Research Institute of Standards and Science [KRISS], Taejeon (HUN YOUNG SO).

Laboratory of the Government Chemist [LGC], Teddington (R. D. WORSWICK).

National Institute of Material and Chemical Research [NIMC], Tsukuba (M. KURAHASHI).

National Institute of Standards and Technology [NIST], Gaithersburg (R. L. WATERS Jr).

National Physical Laboratory [NPL], Teddington (P. T. WOODS, M. MILTON).

National Research Centre for Certified Reference Materials [NRCCRM], Beijing (PAN XIU-RONG).

National Research Laboratory of Metrology [NRLM], Tsukuba (H. IMAI).

Nederlands Meetinstituut [NMI], Delft (A. ALINK).

Physikalisch-Technische Bundesanstalt [PTB], Braunschweig (W. RICHTER).

Swedish National Testing and Research Institute [SP], Borås (M. MÅNSSON).

The Director of the Bureau International des Poids et Mesures [BIPM] (T. J. QUINN).

Also present:

P. GIACOMO (Director Emeritus of the BIPM); R. S. DAVIS, J. MONPROFIT (BIPM).

Absent:

National Institute of Metrology [NIM], Beijing.

National Research Council of Canada [NRC], Ottawa.

1. Opening of the meeting by the President; discussion on the terms of reference of the CCQM

1.1 Introduction

The President opens the meeting and welcomes the participants. He says that with the creation of the CCQM a new working field has been established by the Comité International des Poids et Mesures (CIPM). The committee must find its own working strategy and work in communication with the chemical community. The CCQM has its origin in the working group on metrology in chemistry under the chairmanship of Dr Lyons, former Director of the NIST. The working group was established by the CIPM at its 80th meeting in 1991, following preliminary discussions in the previous year and the report of an *ad hoc* working group established in 1990. It has carried out two international studies. Study I (elements in solution) is complete. Study II (analysis of gas mixtures) is scheduled for completion in 1996.

The President refers to the arguments that led the CIPM to create a consultative committee for the amount of substance, and reminds members

of the committee that they may be found in the report of the 82nd meeting of the CIPM (*Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures*, 1993, **61**, 122-125).

The President says that the main aim of this meeting is to establish a clear working plan. He stresses that the work to be done requires openness on the part of the members and willingness to engage in trustful cooperation.

Dr Richter is appointed Rapporteur, to be assisted by Dr Davis.

The agenda is adopted.

Since not all members of the new committee are familiar with the work of the CIPM, the Director of the BIPM surveys the infrastructure of international metrology and describes the tasks and functions of the consultative committees in general. He stresses that central to all activity is the issue of uncertainty of measurement and that the committees must be seen to operate at the highest level.

1.2 Terms of reference

The terms of reference of the CCQM are based on the recommendation made by the working group on metrology in chemistry during its meeting on 6 and 7 July 1994 at the NIST, and approved at the 83rd meeting of the CIPM in 1994. They read as follows:

- to advise the CIPM on matters relating to the accuracy of quantitative chemical measurements and traceability to the SI;
- to coordinate the activities of national metrology laboratories in establishing this traceability at the highest level;
- to stimulate the understanding of the concept of uncertainty and the assignment of uncertainty statements in chemical measurements, thereby encouraging the establishment of traceability, taking into account other initiatives at regional and international levels;
- to keep under review the question of whether or not there is a need for a programme of work at the BIPM to support this activity.

During discussion of the terms of reference, Dr Worswick expresses concern that the work of the CCQM at the highest metrological level may not be seen by the chemical community to be relevant to work at field level. The members agree that working towards accurate and reliable chemical measurement results is of relevance for all levels of chemical measurements and that the work of the CCQM can have a significant influence in improving the accuracy of chemical measurements world-wide and establishing international traceability.

2. Results of the international comparisons carried out by the former working group on metrology in chemistry

2.1 Elements in water

Dr Watters gives a report on Study I (CCQM/95-7) and shows some typical examples of the results. The overall result is that the target of 1 % maximum deviation has not been met even though this first exercise can be regarded as relatively simple (no matrix and blank problems). The results from only a few laboratories are within the target range and experienced laboratories are not clearly better than the others. It is concluded that more guidance is necessary on the method used (Isotope Dilution Mass Spectrometry (IDMS)), its implementation, the establishment of the uncertainty budget, and the availability and purity assessment of the pure substances which were the essential reference points in this exercise.

Members agree that an international comparison of this kind, if properly implemented, can provide a good demonstration of the metrological use of a measurement method, and that IDMS, which has been applied with great success in the analysis of nuclear materials for a long time, also has the potential for use in more complex cases.

2.2 Gas analysis

Mr Alink reports on Study II (CCQM/95-12). He presents the final results for groups A (CO in N₂) and B (CO₂ in N₂), as well as preliminary results for group C (NO in N₂). Gas chromatography (GC) and non-dispersive infrared absorption (NDIR) were the methods of analysis used. The primary mixtures were prepared gravimetrically. One laboratory used high-accuracy mass spectrometry (HAMAS).

The results reported by most laboratories are within their stated uncertainties, mostly within $\pm 0,5$ % of the expected value. The uncertainty treatment is, however, not uniform. The HAMAS results show larger deviations, indicating that further investigations are required before this new method may be applied successfully.

Some laboratories had difficulties in meeting the agreed timetable: this in turn caused problems with the organization of the exercise.

The results available so far indicate that international comparability and traceability to the SI units have already been established in part of the field of gas analysis. In contrast with Study I, the conclusion is drawn that better agreement can be reached between laboratories which have some

experience in this field. This is the case for gas analysis which was brought to prominence because of its implications for environmental issues.

Prof. Tarbeyev points to the need to include more components, and also more challenging ones. Most members are of the opinion that the remaining part of the international comparison will already be much more challenging. It is decided:

- to finalize Study II before considering the addition of further components;
- that an interim report on Study II should be prepared and distributed within the CCQM before the next CCQM meeting (action: Mr Alink).

Other studies in the area of gas analysis are touched in the discussion, among them international comparisons involving the LNE, the NIST, the NMi, the NPL, the NRCCRM and the VNIIM.

Prof. Mills offers to provide a document on the use of symbols, in addition to those dealt with in the existing IUPAC publication on quantities, units and symbols in physical chemistry.

3. Definition of a primary or reference method of chemical analysis

An extended discussion takes place on the role and definition of primary methods and on reference materials in chemical measurements. Among the problems addressed is the question whether a realization of the mole is feasible and necessary. The discussion is mainly based on the working paper "Primary methods of measurement" (CCQM/95-4) proposed by the Director of the BIPM. The result of the discussion is a modified working paper, and the following definitions:

Definition of a primary method of measurement*:

A primary method of measurement is a method having the highest metrological qualities, whose operation can be completely described and understood, for which a complete uncertainty statement can be written down in terms of SI units, *and whose results are, therefore, accepted without reference to a standard of the quantity being measured.*

Definition of a primary reference material:

A primary reference material is one having the highest metrological qualities and whose value is determined by means of a primary method.

* The phrase in italics was added following a suggestion from the NPL. I think it is a useful addition (T. J. Quinn, June 1995).

These definitions, adopted by the CCQM at its first meeting, may be passed for information to the ISO/TAG 4.

The application of the general definition of a primary method to the measurement of amount of substance (chemical measurement) leads to the following requirements (CCQM/95-4):

Measurements of amount of substance, to be considered primary, must be made using a method which is specific for a defined substance and for which the values of all parameters, or corrections which depend on other species or the matrix, are known or can be calculated with appropriate uncertainty.

It is concluded that the following methods of measurement of amount of substance have the potential to be primary methods (as examples):

- isotope dilution with mass spectrometry (IDMS);
- coulometry;
- gravimetry [*a*) gas mixtures and *b*) gravimetric analysis];
- titrimetry;
- determination of freezing-point depression.

Taking coulometry and IDMS as examples, measurement equations are discussed and established, and the following statements are regarded as useful in this context (CCQM/95-4):

By being able to write down an explicit equation describing a measurement and using SI units to describe all other quantities in the equation, the SI unit of amount of substance, the mole, appears as a natural consequence.

There is no need to envisage what is sometimes called a “realization of the mole” for measurements of amount of substance to be correctly expressed in moles. This happens automatically if the correct measurement equation is used and the other quantities or constants in the equation are expressed in SI units.

Having selected IDMS as a method with the potential to be a primary method, discussion takes place on the advantages and disadvantages of the different mass spectrometric techniques currently used for IDMS. No clear preference can be seen at present.

For the selected methods regarded as having the potential to be primary methods, working groups of members are formed and charged with the task of preparing working documents containing the following:

- description of the method (primary principle, mathematical model);
- state of the art;
- evaluation of uncertainty;
- problem areas (disadvantages, deviations from mathematical model);
- current international comparisons, if applicable;

— availability of reference materials needed for international comparisons.

The following working groups are established (task leaders underlined):

1. Isotope dilution with mass spectrometry (IDMS):
IRMM (Prof. De Bièvre), LGC, NIMC, NIST, NPL, NRC, NRCCRM, VNIIM;
2. Coulometry:
NRCCRM (Prof. Pan), LNE, NIST;
3. Gravimetry:
 - a) gas mixtures (static and dynamic)
NMi (Mr Alink), LNE, NPL, PTB, VNIIM,
 - b) gravimetric analysis
NIST (Dr Watters), IRMM, LNE;
4. Titrimetry:
LGC (Dr Worswick), KRISS, NIST;
5. Determination of freezing-point depression**:
NRCCRM (Prof. Pan), IUPAC (Prof. Mills), LNE, SP, VNIIM.

The task leaders are requested to collect additional information from outside the CCQM. It is decided that the working documents should be sent to the BIPM before 1 November 1995. The BIPM will then distribute them to the members of the CCQM.

A general discussion follows on the future activities of the CCQM. The following description of these activities is accepted:

Taking into account the terms of reference of the CCQM and the implied need to test the hypothesis identified by the CIPM as the basic justification for its creation, the CCQM will undertake the following practical activities:

- establish appropriate criteria for the selection of primary methods of chemical measurement;
- identify primary methods that fulfil the CCQM criteria;
- produce guidance documents on the metrological use of these methods;
- carry out comparisons on a limited number of simple key materials using these methods, following the guidance given in the documents, with the aim of demonstrating accuracy with respect to the SI;
- demonstrate the applicability of the methods to more complex materials.

** Colligative, i.e. depending on concentration, not nature of substance.

In addition, the CCQM will contribute to the international debate on these topics with the aim of establishing a model for the traceability of chemical measurements from the working level to the units of the SI.

This description of activities implies that the CCQM should not become involved in the preparation and distribution of reference materials. It also implies that member laboratories are free to take initiatives concerning national traceability schemes. Examples of traceability schemes presented by some members show that the traceability of chemical measurements down to the working level is established differently in different laboratories and also depends on the specific sector. It is the responsibility of members to select appropriate materials for the practical work required to establish international uniformity of chemical measurements at the primary level.

There follows a short discussion on the interrelations between the various units of the SI. The use of one particular quantity with its corresponding SI unit rather than another is purely a matter of convenience. For example, the SI units of mass and amount of substance are linked through the Avogadro constant and relative atomic masses and are, of course, completely consistent with one another (within the limits of the uncertainty in N_A , namely a few parts in 10^7).

4. Guidelines on the metrological use of isotope dilution mass spectrometry and the critical evaluation of its accuracy

It is decided to split the protocol (CCQM/95-1) prepared by the NIST into two:

- A general part will be covered by the document to be prepared by the working group on isotope dilution mass spectrometry (IDMS) under the leadership of the IRMM;
- A specific protocol will be prepared for the next international comparison on Pb in water. Dr Watters will be responsible for this protocol, taking into account the comments sent to him by other members. It is expected that the specific protocol will be available well before 1 November 1995 and that the Pb international comparison can begin before this date.

5. Future international comparisons to be carried out by the CCQM

Prof. De Bièvre raises the question whether it would be useful to couple the International Measurement Evaluation Programme 6 (project IMEP-6) of the IRMM, which is currently being carried out, with a CCQM

international comparison on trace elements in water. After discussion, it is decided that the guidance documents to be prepared and the results of the planned international comparison on Pb in water should be available before such steps are taken.

In detail, it is established that the following list of tasks should be carried out using potential primary methods:

- finalize the CIPM Study II on gas analysis;
- begin an international comparison of Pb in water as soon as the specific protocol (action: Dr Watters) has been accepted by the CCQM members. (It is expected that the comparison can be started before 1 November 1995);
- carry out an international comparison on the determination of organic compounds. Compounds like benzene and ethanol are to be considered. The following working group will work out a proposal and distribute it to members before 1 November 1995: IRMM, KRISS, LGC (action: Dr Worswick), LNE, NIST, NMi, NRCCRM, PTB, VNIIM;
- conduct a survey of additional components of importance for gas analysis and write a proposal for an international comparison in gas analysis by the end of 1995 (action: Mr Alink);
- prepare a strategy document describing the role and future action of the CCQM including, insofar as this is possible, target completion dates (action: the President and the Director of the BIPM).

6. Problems of chemical blank and matrix effects specific to CCQM comparisons

Problems relating to chemical blank and matrix effects specific to CCQM comparisons will be taken into account in the individual protocols for the international comparisons.

7. Specialized reference materials needed for CCQM comparisons, their production and evaluation

Prof. De Bièvre points out that the availability of ^{13}C -labelled compounds, needed for the application of IDMS to organic analysis, is now improving. The Director reports on positive experience in other consultative committees where orders from several members have been combined in cases where novel equipment was required. It is regarded as important that the various working parties take into account the availability of specific materials needed for the comparisons.

The CCQM acknowledges that the ISO/REMCO is also addressing issues of reference materials. It is expected that ISO/REMCO will cooperate, in particular with regard to primary reference materials. Regarding the definitions given in paragraph 3 of this report, the CCQM acknowledges the role of the ISO/TAG 4.

8. Links to be established between comparisons carried out by the CCQM and those carried out by other bodies

The establishment of links to other organizations carrying out international comparisons is encouraged including, for example, regional organizations like Eurachem, EUROMET, NORAMET and the Asia-Pacific Metrology Programme. It is also decided that individual members of the CCQM should be encouraged to establish links with other organizations, some of which have been working for a long time in this field.

As regards interaction with the public, it is considered preferable, for the time being, that contacts with the public be made at national level by individual members of the CCQM.

9. Other business

The Director draws the attention of the members to the importance of publishing the results of international comparisons in *Metrologia*. Results so published can be used to demonstrate the international equivalence of measurement standards.

It is proposed and accepted that the results of Study II be prepared for publication as soon as possible (action: Mr Alink). The results of Study I will be prepared for publication by Dr Waters.

The Director proposes to devote a special issue of *Metrologia* to metrology in chemistry and suggests that this be published towards the end of 1996. He asks members to suggest potential authors.

The President reminds members that the CIPM asked the CCQM to advise on the question of whether the BIPM should become involved in practical work in metrology in chemistry, the argument being that, in order to be seen as an authority, the BIPM needs to have expertise of the type which can be obtained only by undertaking experimental activity in the field. The members take the view that it is important for the BIPM to underpin its central position by acquiring practical expertise in this new field.

The Director then explains that the current resources of the BIPM are already committed. He says that, although no special request for extra funding is being made to the 20th CGPM, it may be possible to initiate some activity in the field of metrology in chemistry over the following four year period.

In response to a comment by Dr Marschal, the President reminds members that they will be given the full addresses of all members of the CCQM. He encourages members to keep their colleagues informed of developments in the field by circulating papers and reprints.

The committee then reviews the remaining working papers (CCQM/95-3 and 8). It concludes that the topics mentioned have been addressed during the meeting. As regards the question of whether the definition of traceability given by the *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology* (VIM), published by the ISO, is adequate for application in the field of amount of substance (CCQM/95-3), no short-term need for action is seen. This question could be an item on the agenda of the next CCQM meeting.

10. Date of next meeting

It is agreed that the next meeting of the CCQM will take place on 14-15 February 1996***.

The President thanks the members for their participation and contributions, and the BIPM staff for their cooperation. He closes the meeting.

May 1995, revised June 1995

*** Note that these dates have been advanced by one day relative to those agreed at the meeting to avoid overlap with a EUROLAB meeting taking place in Paris at about the same time (T. J. Quinn, June 1995).

APPENDIX Q 1

**Working documents
submitted to the CCQM at its 1st meeting**

(see the list of documents on page Q 13)

TABLE DES MATIÈRES
TABLE OF CONTENTS

COMITÉ CONSULTATIF
POUR LA QUANTITÉ DE MATIÈRE

1^{re} session (1995)
1st Meeting (1995)

	Pages
Liste des sigles utilisés dans le présent volume	V
List of acronyms used in the present volume	V
Le BIPM et la Convention du Mètre	VII
Liste des membres du Comité consultatif pour la quantité de matière	IX
Ordre du jour	XII
Rapport au Comité international des poids et mesures, par W. Richter	Q 1
1. Ouverture de la session par le président ; discussion des missions du CCQM	Q 2
1.1 Introduction	Q 2
1.2 Missions	Q 3
2. Résultats des comparaisons internationales effectuées par l'ex-groupe de travail sur la métrologie en chimie	Q 4
2.1 Éléments dans l'eau	Q 4
2.2 Analyse de gaz	Q 4
3. Définition d'une méthode de référence primaire pour l'analyse chimique	Q 5
4. Directives pour une utilisation métrologique de la spectrométrie de masse par dilution isotopique et évaluation critique de son exactitude	Q 9
5. Programme de comparaisons internationales futures du CCQM	Q 9
6. Problèmes relatifs aux effets de blanc et de matrice chimiques spécifiques aux comparaisons du CCQM	Q 10

7. Matériaux de référence spécifiques nécessaires pour les comparaisons du CCQM, production et évaluation	Q 10
8. Relations entre les comparaisons menées sous les auspices du CCQM et celles entreprises par d'autres organisations	Q 10
9. Questions diverses	Q 11
10. Date de la prochaine session	Q 12

Annexe

Q 1. Documents de travail présentés à la 1 ^{re} session du CCQM	Q 13
--------------------------------------------------------------------------------	------

English text of the report

Note on the use of the English text. Note sur l'utilisation du texte anglais	Q 17
The BIPM and the Convention du Mètre	Q 19
Members of the Comité Consultatif pour la Quantité de Matière	Q 21
Agenda	Q 24

Report to the Comité International des Poids et Mesures, by W. Richter..... Q 25

1. Opening of the meeting by the President; discussion on the terms of reference of the CCQM	Q 26
1.1 Introduction	Q 26
1.2 Terms of reference	Q 27
2. Results of the international comparisons carried out by the former working group on metrology in chemistry	Q 28
2.1 Elements in water	Q 28
2.2 Gas analysis	Q 28
3. Definition of a primary or reference method of chemical analysis	Q 29
4. Guidelines on the metrological use of isotope dilution mass spectrometry and the critical evaluation of its accuracy	Q 32
5. Future international comparisons to be carried out by the CCQM	Q 32
6. Problems of chemical blank and matrix effects specific to CCQM comparisons	Q 33
7. Specialized reference materials needed for CCQM comparisons, their production and evaluation	Q 33
8. Links to be established between comparisons carried out by the CCQM and those carried out by other bodies	Q 34
9. Other business	Q 34
10. Date of the next meeting	Q 35

Appendix

Q 1. Working documents submitted to the CCQM at its 1st meeting (<i>see</i> page Q 13) ...	Q 36
---------------------------------------------------------------------------------------------	------

MOTIF DE NON DISTRIBUTION

- Adresse insuffisante
- N'habite pas à l'adresse indiquée
- Refusé

NOUVELLE ADRESSE

**Pour toute correspondance joindre l'étiquette adresse
et indiquer le titre de la revue**

BIPM - F-92312 SEVRES CEDEX FRANCE

**Dr Martin J. T. Milton
Environmental Standards Section
Division of Quantum Metrology
NATIONAL PHYSICAL LABORATORY
Queen's Road
TEDDINGTON, Middx. TW11 0LW
(Royaume-Uni)**

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
PARIS 18^e

Dépôt légal : Imprimeur, 1995, n° 4475
ISBN 92-822-2139-3
ISSN 1025-0034

ACHEVÉ D'IMPRIMER : AOÛT 1995

Imprimé en France