

# Comité consultatif pour la quantité de matière (CCQM)

MJTM.

Consultative Committee  
for Amount of Substance (CCQM)

Rapport de  
la 4<sup>e</sup> session  
(février 1998)  
Report of  
the 4th Meeting  
(February 1998)



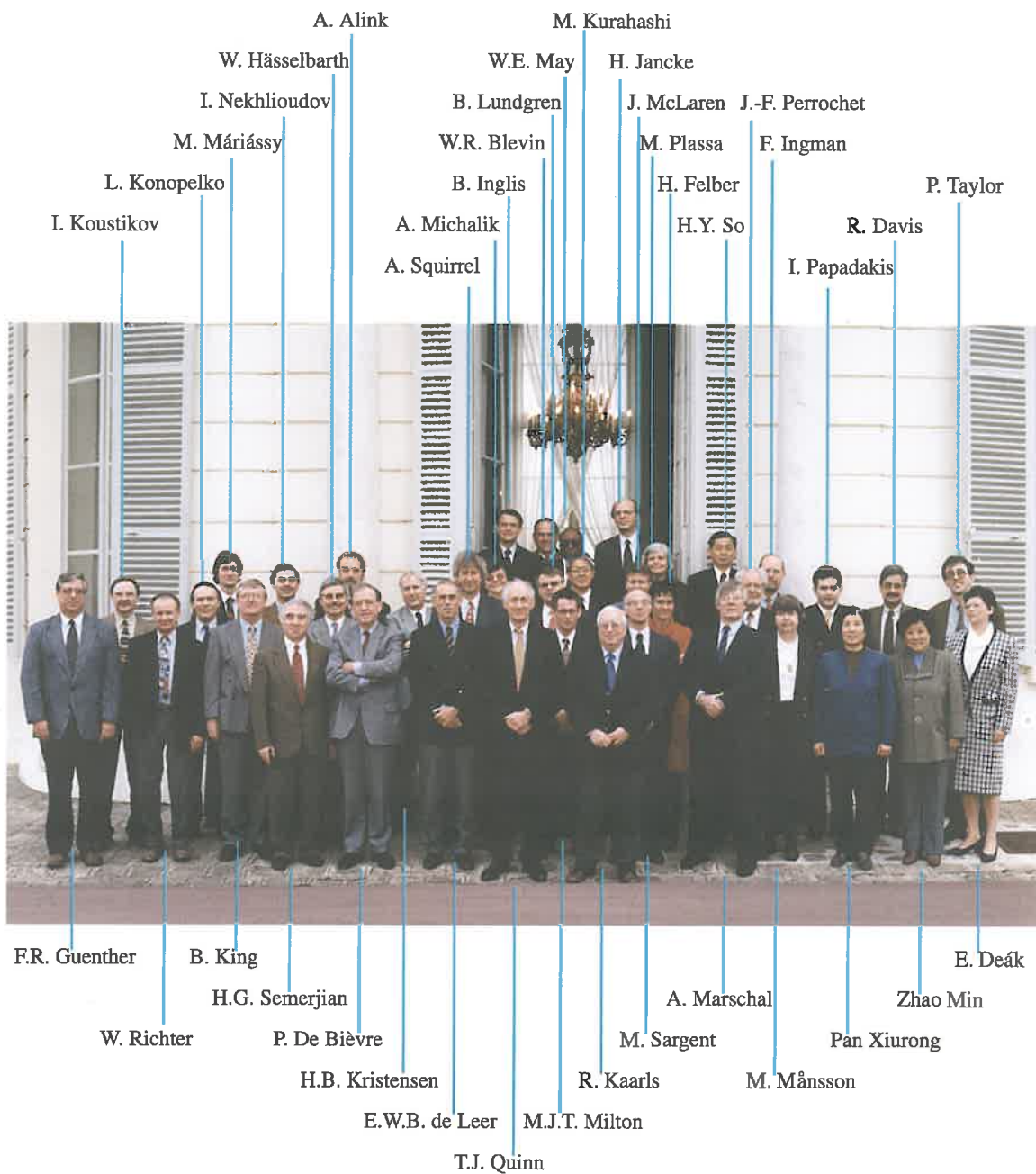
Bureau  
international  
des poids  
et mesures

Organisation  
intergouvernementale  
de la Convention  
du Mètre

**Comité consultatif pour la quantité de matière ■ 4<sup>e</sup> session (février 1998)**  
**Consultative Committee for Amount of Substance ■ 4th Meeting (February 1998)**

---

Comité consultatif pour la quantité de matière  
 4<sup>e</sup> session (19-20 février 1998)



**Bureau international des poids et mesures**

# **Comité consultatif pour la quantité de matière (CCQM)**

4<sup>e</sup> session (février 1998)

---

Note sur l'utilisation du texte anglais (*voir page 47*)

Afin de mieux faire connaître ses travaux, le Comité international des poids et mesures publie une version en anglais de ses 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.

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

Conception graphique :  
Monika Jost

Imprimé par : Stedi, Paris

ISSN 1025-0034  
ISBN 92-822-2164-4

---

## TABLE DES MATIÈRES

Photographie des participants à la 4 <sup>e</sup> session du Comité consultatif pour la quantité de matière	2
États membres de la Convention du Mètre	8
Le BIPM et la Convention du Mètre	9
Liste des membres du Comité consultatif pour la quantité de matière	13
<b>Rapport au Comité international des poids et mesures, par J. McLaren</b>	<b>15</b>
Ordre du jour	16
1 Ouverture de la session ; nomination d'un rapporteur	17
2 Compte rendu de la troisième session (1997)	18
3 Rapports des groupes de travail sur les méthodes primaires	19
3.1 Spectrométrie de masse avec dilution isotopique	19
3.2 Coulométrie	19
3.3 Analyse statique et dynamique de mélanges de gaz	19
3.4 Titrage	20
3.5 Détermination de l'abaissement du point de congélation	20
3.5.1 Analyse calorimétrique à compensation de puissance : balayage échelonné	20
3.5.2 Abaissement du point de congélation : méthode des couches minces	21
3.6 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire comme méthode primaire	21
4 Rapports des groupes de travail sur les comparaisons internationales	23
4.1 Comparaisons clés	23
4.2 Analyse organique	24
4.3 Analyse inorganique	25
4.4 Analyse de gaz	26
4.5 Évaluation des comparaisons clés du CCQM	26
5 Définition d'une méthode primaire	27

---

6 Propositions de comparaisons internationales nouvelles	29
6.1 Analyse organique	29
6.2 Analyse inorganique	30
6.3 Analyse de gaz	31
7 pH	32
8 Discussion sur la proposition d'activités de laboratoire au BIPM dans le domaine de l'analyse chimique	33
9 Composition et présidence des groupes de travail du CCQM	35
10 Vocabulaire	36
11 Questions diverses	37
12 Date de la prochaine session	38
<b>Annexe Q 1. Documents de travail présentés à la 4<sup>e</sup> session du CCQM</b>	<b>39</b>
<b>Liste des sigles utilisés dans le présent volume</b>	<b>42</b>





## ÉTATS MEMBRES DE LA CONVENTION DU MÈTRE

Afrique du Sud	Iran (Rép. islamique d')
Allemagne	Irlande
Argentine	Israël
Australie	Italie
Autriche	Japon
Belgique	Mexique
Brésil	Norvège
Bulgarie	Nouvelle-Zélande
Cameroun	Pakistan
Canada	Pays-Bas
Chili	Pologne
Chine	Portugal
Corée (Rép. de)	Roumanie
Corée (Rép. pop. dém. de)	Royaume-Uni
Danemark	Russie (Féd. de)
Dominicaine (Rép.)	Singapour
Égypte	Slovaquie
Espagne	Suède
États-Unis	Suisse
Finlande	Tchèque (Rép.)
France	Thaïlande
Hongrie	Turquie
Inde	Uruguay
Indonésie	Venezuela

## 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 m<sup>2</sup>) 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 donc chargé :

- d'établir les étalons fondamentaux et les échelles pour la mesure 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 mesures des constantes physiques fondamentales 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) à laquelle il présente son rapport sur les travaux accomplis par le Bureau international.

La Conférence générale rassemble des délégués de tous les États membres de la Convention du Mètre et se réunit actuellement tous les quatre ans dans le but :

- 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 toutes les décisions importantes concernant la dotation, l'organisation et le développement du Bureau international.

Le Comité international comprend 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. La principale mission du Comité international est d'assurer l'unification mondiale des unités de mesure, en agissant directement, ou en soumettant des propositions à la Conférence générale.

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 et radiométriques (1937), des rayonnements ionisants (1960) et aux échelles de temps (1988). 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.

Environ quarante-cinq physiciens et 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. 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 en 1927, le Comité international a institué, 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 au Comité international des recommandations concernant les unités.

Les Comités consultatifs ont un règlement commun (*BIPM Proc.-verb. Com. int. poids et mesures*, 1963, 31, 97). Ils tiennent leurs sessions à des intervalles irréguliers. Le président de chaque Comité consultatif est désigné par le Comité international ; il est généralement membre du Comité international.

Les Comités consultatifs ont pour membres des laboratoires de métrologie et des instituts spécialisés, dont la liste est établie par le Comité international, qui envoient des délégués de leur choix. Ils comprennent aussi des membres nominativement désignés par le Comité international, et un représentant du Bureau international (Critères pour être membre des Comités consultatifs, *BIPM Proc.-verb. Com. int. poids et mesures*, 1996, 64, 6). Ces Comités sont actuellement au nombre de neuf :

1. Le Comité consultatif d'électricité et magnétisme (CCEM), nouveau nom donné en 1997 au 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 CCE s'est occupé des questions de photométrie) ;
3. Le Comité consultatif de thermométrie (CCT), créé en 1937 ;
4. Le Comité consultatif des longueurs (CCL), nouveau nom donné en 1997 au Comité consultatif pour la définition du mètre (CCDM) créé en 1952 ;
5. Le Comité consultatif du temps et des fréquences (CCTF), nouveau nom donné en 1997 au Comité consultatif pour la définition de la seconde (CCDS) créé en 1956 ;
6. Le Comité consultatif des rayonnements ionisants (CCRI), nouveau nom donné en 1997 au 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  $\gamma$ , électrons), Section II (Mesure des radionucléides), Section III (Mesures neutroniques), Section IV (Étalons d'énergie  $\alpha$ ) ; 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 Comité international 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 et des Comités consultatifs sont publiés par les soins du Bureau international 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* ;
  - *Rapports des 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).

Les travaux du Bureau international font l'objet de publications dans des journaux scientifiques ; une liste en est donnée chaque année dans les *Procès-verbaux des séances du Comité international*.

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

**LISTE DES MEMBRES  
DU COMITÉ CONSULTATIF  
POUR LA QUANTITÉ DE MATIÈRE**

au 19 février 1998

**Président**

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

**Secrétaire exécutif**

M. R. Davis, Bureau international des poids et mesures [BIPM], Sèvres.

**Membres**

Bureau national de métrologie : Laboratoire national d'essais [BNM-LNE],  
Paris.

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

Danish Institute of Fundamental Metrology [DFM], Lyngby.

Institut de métrologie D.I. Mendéléev [VNIIM], Saint-Pétersbourg.

Institut des matériaux et mesures de référence [IMMR], Commission  
européenne.

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.

Organisation internationale de normalisation : Comité des matériaux de  
référence [ISO-REMCO].

Physikalisch-Technische Bundesanstalt [PTB]/Bundesanstalt für Material-  
forschung und -prüfung [BAM], Braunschweig et Berlin.

---

Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut [SP], Borås.

Union internationale de chimie pure et appliquée [UICPA].

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

#### **Observateurs**

National Physical Laboratory of India [NPLI], New Delhi.

Office central des mesures [GUM], Varsovie.

Office fédéral de métrologie [OFMET], Wabern.

Országos Mérésügyi Hivatal [OMH], Budapest.

Slovenský Metrologický Ústav [SMU], Bratislava.

---

**COMITÉ CONSULTATIF  
POUR LA QUANTITÉ DE MATIÈRE**

**RAPPORT  
DE LA 4<sup>e</sup> SESSION**

(19-20 février 1998)

**AU COMITÉ INTERNATIONAL  
DES POIDS ET MESURES**

---



## Ordre du jour

- 1 Ouverture de la session ; nomination d'un rapporteur.
  - 2 Compte rendu de la troisième session (1997).
  - 3 Rapports des groupes de travail sur les méthodes primaires :
    - 3.1 Spectrométrie de masse avec dilution isotopique ;
    - 3.2 Coulométrie ;
    - 3.3 Analyse statique et dynamique de mélanges de gaz ;
    - 3.4 Titrage ;
    - 3.5 Détermination de l'abaissement du point de congélation ;
    - 3.6 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire comme méthode primaire.
  - 4 Rapports des groupes de travail sur les comparaisons internationales :
    - 4.1 Comparaisons clés ;
    - 4.2 Analyse organique ;
    - 4.3 Analyse inorganique ;
    - 4.4 Analyse de gaz ;
    - 4.5 Évaluation des comparaisons clés du CCQM.
  - 5 Définition d'une méthode primaire.
  - 6 Propositions de comparaisons internationales nouvelles :
    - 6.1 Analyse organique ;
    - 6.2 Analyse inorganique ;
    - 6.3 Analyse de gaz.
  - 7 pH.
  - 8 Discussion sur la proposition d'activités de laboratoire au BIPM dans le domaine de l'analyse chimique.
  - 9 Composition et présidence des groupes de travail du CCQM.
  - 10 Vocabulaire.
  - 11 Questions diverses.
  - 12 Date de la prochaine session.
-

## 1 OUVERTURE DE LA SESSION ; NOMINATION D'UN RAPPORTEUR

Le Comité consultatif pour la quantité de matière (CCQM) a tenu sa quatrième session au Bureau international des poids et mesures (BIPM), à Sèvres. Quatre séances ont eu lieu, les 19 et 20 février 1998.

Étaient présents : A. Alink (NMI-VSL), P. De Bièvre (IMMR, ISO/REMCO), E.W.B. de Leer (NMI-VSL), F.R. Guenther (NIST), W. Hässelbarth (BAM), F. Ingman (UICPA), H. Jancke (BAM), R. Kaarls (président), B. King (LGC), L. Konopelko (VNIIM), I. Koustikov (VNIIM), H.B. Kristensen (DFM), M. Kurahashi (NIMC), B. Lundgren (SP), J. McLaren (NRC), M. Månsson (SP), A. Marschal (BNM-LNE), W.E. May (NIST), B. Milman (VNIIM), M.J.T. Milton (NPL), I. Nekhlioudov (VNIIM), Xiurong Pan (NRCCRM), I. Papadakis (IMMR), T.J. Quinn (directeur du BIPM), W. Richter (PTB), M. Sargent (LGC), H.G. Semerjian (NIST), Hun Young So (KRISS), P. Taylor (IMMR), Min Zhao (NRCCRM).

Observateurs : E. Deák (OMH), H. Felber (OFMET), M. Máriássy (SMU), A. Michalik (GUM), J.-F. Perrochet (OFMET).

Invités : B. Inglis (CSIRO), M. Plassa (IMGC), A. Squirrel (CITAC).

Assistaient aussi à la session : W.R. Blevin (membre du CIPM) ; R. Davis (BIPM).

Absents : NIM, NRLM.

Le président ouvre la session et accueille les participants. Il constate que le nombre de participants (40 délégués, observateurs et invités) est le plus élevé depuis la création du CCQM. Il annonce aussi que la Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) et que le Danish Institute of Fundamental Metrology (DFM) sont maintenant membres du CCQM. Il présente le délégué de l'UICPA, M. Ingman, ainsi que M. Squirrel, qui est invité et représente CITAC. Le directeur du BIPM, M. Quinn, accueille à son tour les participants.

M. McLaren est nommé rapporteur ; il sera assisté de M. Davis.

L'ordre du jour est adopté, après adjonction de points supplémentaires.

## 2 COMPTE RENDU DE LA TROISIÈME SESSION (1997)

Le compte rendu de la troisième session est approuvé sans changement. M. Davis attire l'attention du Comité sur la nécessité de numéroter de manière cohérente les études et comparaisons clés du CCQM, et il présente une nomenclature normalisée à cet effet. Les dénominations « Étude I » et « Étude II », qui sont antérieures à la création du CCQM, ne changent pas. Par contre, la comparaison de plomb dans l'eau, mentionnée dans le document CCQM/97-22, devient maintenant la comparaison CCQM-1 ; la proposition de travaux futurs sur l'analyse de gaz, appelée « Étude III » dans le document CCQM/97-24, portera la référence CCQM-2 ; la comparaison de pp'-DDE en solution deviendra la comparaison CCQM-3 ; les études et comparaisons nouvelles porteront les numéros suivants. En fait, l'étude CCQM-2 était un document préparatoire aux nouvelles comparaisons internationales décrites ci-dessous.

### 3 RAPPORTS DES GROUPES DE TRAVAIL SUR LES MÉTHODES PRIMAIRES

#### 3.1 Spectrométrie de masse avec dilution isotopique

M. De Bièvre informe les participants que le texte révisé du projet d'article discuté lors de la précédente session du CCQM (CCQM/97-11) a été publié dans *Fresenius J. Anal. Chem.* (1997, 359, 523-525).

#### 3.2 Coulométrie

Mme Pan résume les changements qui ont été apportés au manuscrit discuté lors de la précédente session (CCQM/97-2); ces changements ont été incorporés au texte révisé présenté à la présente session (CCQM/98-22). Le tableau sur les puretés stoéchiométriques déterminées au moyen de la coulométrie à courant constant dans plusieurs laboratoires, y compris le NIST et le NRCCRM, a été supprimé; une liste de références bibliographiques a été ajoutée et de nouveaux matériaux de référence disponibles auprès du NIST ou du NRCCRM ont été ajoutés au tableau 1 de l'annexe 6.

M. de Leer demande si le caractère sélectif de la coulométrie a fait l'objet d'une discussion. Le président souligne la nécessité de discuter du bilan d'incertitudes. M. So attire l'attention sur le besoin de différencier clairement la coulométrie du titrage coulométrique.

Les membres sont invités à transmettre leurs commentaires sur la version révisée de ce document à Mme Pan avant le 1<sup>er</sup> mai 1998. La discussion sur les activités à venir dans le domaine de la coulométrie est reportée au point 6 de l'ordre du jour, dans le cadre de la discussion des propositions de comparaisons internationales nouvelles.

#### 3.3 Analyse statique et dynamique de mélanges de gaz

M. Alink présente la deuxième version du document préparé par le Groupe de travail sur l'analyse statique et dynamique de mélanges de gaz (CCQM/98-19). Il rappelle au Comité qu'il avait été décidé d'attendre la réunion de l'ISO/TC 158 au printemps 1997 pour préparer ce document. Il ajoute aussi

que ce document a déjà été discuté et approuvé par le groupe de travail au début de la semaine, le 18 février 1998.

M. Richter note que l'incertitude sur la détermination du sulfate ( $\text{SO}_2$ ) dans l'azote au moyen de la fluorescence dans l'ultraviolet (mentionnée au tableau 2, p. 6) devrait être de 1,0 % au lieu de 0,5 %.

Les activités à venir dans le domaine de l'analyse des gaz seront discutées au point 6 de l'ordre du jour.

### 3.4 Titrage

M. King dit qu'il n'a reçu aucune demande de correction à apporter au document soumis pour discussion à la précédente session du CCQM (CCQM/97-5), le manuscrit a été publié dans *Metrologia* (1997, 34, 77-82).

### 3.5 Détermination de l'abaissement du point de congélation

#### 3.5.1 Analyse calorimétrique à compensation de puissance : balayage échelonné

Mme Månsson présente un document (CCQM/98-20) sur l'utilisation de l'analyse calorimétrique à compensation de puissance pour la détermination de la pureté. Elle rappelle au Comité qu'il lui avait été suggéré, lors de la précédente réunion, de préparer un document complémentaire à celui de Mme Zhao sur l'abaissement du point de congélation pour la détermination de la pureté de substances organiques par calorimétrie adiabatique (CCQM/97-3). Le document en question contient une brève description des principes thermodynamiques de cette méthode, un survol des instruments et procédures expérimentales employés, et une brève prise en compte du bilan d'incertitude. Un exemple de balayage échelonné utilisé pour déterminer la pureté du 2,4,6-trinitrotoluène est donné en annexe. Elle note que, tout comme la calorimétrie adiabatique, la calorimétrie à compensation de puissance donne une valeur pour l'enthalpie de fusion, ainsi que les capacités thermiques en phase solide et liquide, alors que seules les capacités thermiques relatives sont nécessaires pour évaluer la pureté. Elle souligne que les études sur le comportement de substances stables du point de vue thermique lors de la fusion ou de la congélation sont très utiles pour la détermination de la pureté parce qu'elles ne demandent pas de connaissances préalables sur la nature des impuretés. Elle mentionne, d'autre part, que les matériaux insolubles tels que le verre n'ont pas d'effet sur la température de fusion et ne peuvent donc pas être décelés. De même, la formation de solutions solides pourrait entraîner des résultats erronés.

M. May remarque que l'analyse calorimétrique à compensation de puissance est une méthode employée au NIST pour la détermination de la pureté, et il demande à Mme Månsson de faire des commentaires sur le niveau de pureté requis d'un échantillon analysé selon cette méthode. Mme Månsson répond qu'une limite supérieure de 99 % de pureté environ est nécessaire pour obtenir de bons résultats en balayage continu avec la méthode d'analyse calorimétrique à compensation de puissance, sinon le domaine de fusion est trop étroit. Il faut toutefois noter que de telles limitations n'existent pas dans le cas des balayages échelonnés. M. So demande si cette méthode est vraiment adaptée aux mesures de quantité de matière, et M. May lui répond qu'elle est complémentaire des systèmes de chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme qui visent des substances spécifiques à analyser. M. Máriássy est d'accord sur ce point. M. King signale que l'on dispose de trois méthodes pour déterminer la pureté, et commente les points forts et les faiblesses de chaque méthode : titrage de la teneur (incertitude trop élevée) ; somme des impuretés (parfois incomplète) ; analyse calorimétrique à compensation de puissance et mesures de l'abaissement du point de congélation.

Les participants sont priés de transmettre leurs commentaires sur le document CCQM/98-20 à Mme Månsson avant le 1<sup>er</sup> mai 1998.

### 3.5.2 Abaissement du point de congélation : méthode des couches minces

Mme Zhao résume les changements qui ont été apportés au manuscrit discuté lors de la précédente session (CCQM/97-3) et qui ont été intégrés à la version révisée présentée à la réunion (CCQM/98-21). Elle signale que l'un des matériaux du NRCCRM proposé l'an passé comme candidat potentiel pour une comparaison ( $\gamma$ -BHC) n'est plus disponible en quantité suffisante.

Les participants sont priés de transmettre leurs commentaires sur le document CCQM/98-21 à Mme Zhao avant le 1<sup>er</sup> mai 1998.

## 3.6 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire comme méthode primaire

M. Jancke (BAM) présente cette méthode décrite dans le document CCQM/98-2. En substance, ce document explique que, alors que la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est employée principalement comme un outil qualitatif pour analyser la structure de composés organiques, elle peut aussi être utilisée pour une détermination quantitative de la concentration d'un ou plusieurs composés organiques mélangé(s) à un autre composé de concentration connue. La méthode employée rend la résonance magnétique

nucléaire potentiellement utilisable dans le cadre d'une méthode primaire. Son exposé couvre diverses techniques : la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de base de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ) en régime permanent, la spectroscopie d'autres nucléides (par exemple,  $^{13}\text{C}$ ) et les techniques de transformée de Fourier. Il en donne plusieurs exemples, tels que la détermination de l'acide acétylsalicylique, de la phénacétine et de la caféine employés dans les médicaments contre les maux de tête. La nécessité d'ajouter un autre composant de concentration connue est soulignée. M. Jancke résume aussi brièvement le traitement des incertitudes dans ce document. Il termine sa présentation en proposant au CCQM de mener une étude sur l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire pour les mesures de quantité de matière. Cette étude recenserait les articles publiés sur ce sujet, les expériences qu'il convient de mettre en oeuvre pour réduire les sources d'erreur, et l'organisation d'une ou plusieurs comparaisons.

Sa présentation fait l'objet d'une discussion enthousiaste en faveur de sa proposition. M. De Bièvre souligne la nécessité de s'assurer que les équations ne contiennent pas de termes empiriques. M. King recommande que la discussion soit élargie à d'autres mesures plus complexes que celles de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ) qui constituent l'exemple le plus facile, selon M. Jancke, afin d'offrir un argument convainquant pour démontrer que ces mesures sont de nature primaire. M. Milton décrit le document comme « intéressant et de circonstance », et note qu'il donne un autre exemple de méthode primaire proposée qui comporte des mesures de rapports analogues à ceux de la spectrométrie de masse avec dilution isotopique (*voir* Section 5 ci-dessous). M. Richter est aussi d'avis que cette méthode peut être considérée comme une méthode primaire potentielle, de même que la spectroscopie de masse avec dilution isotopique. M. Hässelbarth note que le bilan d'incertitude devrait être établi afin que cette méthode remplisse les conditions requises d'une méthode primaire. En réponse à des questions sur l'ampleur de l'usage de cette méthode, M. Jancke répond que cette méthode n'est pas encore employée couramment à la BAM, aucune étude n'a été entreprise pour comparer cette méthode à d'autres méthodes bien établies. Cependant M. May note l'usage étendu de la résonance magnétique nucléaire au NIST afin de vérifier la pureté de composés organiques très divers, et M. King commente que cette méthode pourrait être sans égale pour des applications à l'industrie pharmaceutique et aux biotechnologies.

La discussion sur la comparaison proposée est différée au point 6 de l'ordre du jour, mais le président indique son intention d'inviter M. Jancke à former un groupe de travail chargé d'étudier les applications des méthodes de résonance magnétique nucléaire aux mesures de quantité de matière.

## 4 RAPPORTS DES GROUPES DE TRAVAIL SUR LES COMPARAISONS INTERNATIONALES

### 4.1 Comparaisons clés

M. Semerjian rappelle au Comité les décisions qui ont été prises lors de la session de 1997 au sujet des comparaisons clés (pages 3-6 du rapport), et en particulier ce qui concerne les critères de sélection des comparaisons clés. M. Quinn note que la forte pression exercée pour supprimer les barrières techniques au commerce a entraîné la demande d'un système ouvert et transparent permettant de rendre compte du degré d'équivalence entre les laboratoires nationaux de métrologie ; ce système repose sur les comparaisons clés du BIPM et celles des organisations régionales de métrologie. Les Comités consultatifs, et en particulier le CCQM, sont mis au défi de définir un nombre limité de comparaisons clés qui soient représentatives de tous les types de mesures effectuées dans leur domaine. M. Quinn signale aussi que le document sur les *Directives pour les comparaisons clés*, qui n'existe pour le moment que sous forme de projet, serait un document de référence utile et il promet de le distribuer aux délégués.

M. Semerjian signale que le NIST a commencé à élaborer une base de données sur les comparaisons effectuées entre le NIST et d'autres organisations, et il suggère qu'elle pourrait être utile pour offrir une documentation sur les comparaisons clés du CCQM. Il ajoute que M. R. Watters, l'organisateur de la comparaison CCQM-1, a été chargé par le NIST de créer cette base de données.

Au cours de la discussion préliminaire sur les comparaisons envisageables, il apparaît clairement que, dans de nombreux pays, les meilleurs équipements ne se trouvent pas toujours dans les laboratoires nationaux de métrologie, ce qui entraîne M. Semerjian à demander s'il ne faudrait pas fixer des « conditions limites » pour autoriser des laboratoires autres que les laboratoires nationaux à participer aux activités du CCQM. M. Quinn répond que des laboratoires indépendants des laboratoires nationaux pourraient effectuer les travaux préparatoires aux comparaisons clés, mais, en général, seuls les laboratoires nationaux de métrologie pourraient participer aux comparaisons clés. Les



exceptions à cette règle générale devraient faire l'objet d'une autorisation préalable du CIPM.

## 4.2 Analyse organique

M. King présente brièvement le rapport du Groupe de travail sur l'analyse organique (CCQM/98-11). Il attire l'attention du Comité sur deux documents complémentaires (CCQM/98-13 et 18) présentant les résultats de la comparaison internationale sur la détermination du pp'-DDE dans l'iso-octane au moyen de la spectrométrie de masse avec dilution isotopique. Le premier de ces documents est un bref rapport destiné à être publié dans *Metrologia*. Le second est un rapport plus long qui donne des renseignements plus détaillés sur des sujets tels que les raisons de choisir le pp'-DDE comme substance à analyser ou la préparation des solutions d'essai ; les annexes à ce rapport comprennent une discussion sur la théorie de la spectrométrie de masse avec dilution isotopique et sur le bilan d'incertitude.

Si l'on se réfère au document CCQM/98-13, on constate qu'il subsiste des incohérences dans l'estimation des incertitudes ; il convient de les résoudre avant de publier ce rapport. M. Quinn note qu'il est habituel que le laboratoire pilote identifie les sources principales d'incertitude avant de débiter l'étude. M. May suggère qu'il conviendrait d'attendre les résultats des comparaisons effectuées avec un échantillon plus satisfaisant avant de publier le rapport.

M. King présente ensuite un projet de rapport (CCQM/98-8) sur une comparaison internationale d'étalons d'éthanol légaux effectuée par CITAC, avec le LGC comme coordonnateur. Elle regroupait 16 laboratoires, pour la plupart des laboratoires de référence nationaux, dans 13 pays. Des solutions d'éthanol dans l'eau (à des concentrations de 0,5 g/l, 0,8 g/l, et 2,0 g/l) ont été préparées par gravimétrie au LGC et leurs concentrations ont été vérifiées par titrage au bichromate. Les participants à cette étude ont utilisé diverses méthodes, comme l'oxydation au bichromate, la chromatographie en phase gazeuse, la spectroscopie infrarouge et l'analyse par enzymes.

La discussion passe ensuite aux comparaisons futures. M. King suggère d'ajouter des considérations supplémentaires à la liste de critères établie l'an passé (pages 5-6) pour identifier les comparaisons clés. Un critère important est de faire face à des besoins antinomiques : d'une part comprendre les systèmes servant de modèle et d'autre part analyser les systèmes complexes importants pour la société. Les premiers peuvent être plus facilement compris et étudiés mais, dans bien des cas, ne permettent pas directement d'atteindre

le deuxième objectif. Après une discussion approfondie, le texte suivant est approuvé :

- 5) Les groupes de travail choisiront les comparaisons clés en fonction des critères suivants :
  - a) leur domaine d'application doit avoir un impact important sur le commerce international et les domaines limitrophes ;
  - b) les méthodes de mesure doivent contribuer à la traçabilité au plus haut niveau des mesures chimiques et à l'établissement des incertitudes de mesure (méthodes primaires ou robustes) ;
  - c) les substances à analyser doivent être choisies pour leur importance intrinsèque, tout en étant représentatives d'une classe étendue ;
  - d) il faut considérer le cas des corps purs, des mélanges étalons et des matrices naturelles ;
  - e) les activités présentes ou passées doivent être reconnues ;
  - f) les comparaisons internationales doivent être propres à une méthode particulière ou indépendantes de toute méthode et dans ce cas fondées sur les performances. (Les groupes de travail devraient orienter leurs activités vers des comparaisons qui ne soient pas liées à une méthode spécifique.) ;
  - g) les comparaisons doivent faciliter la traçabilité des mesures jusqu'au niveau du laboratoire de base, et tenir compte de la nécessité de respecter la rigueur métrologique tout en montrant qu'il est possible d'appliquer ces mesures à des systèmes complexes et réels.
- 6) Les groupes de travail peuvent entreprendre aussi d'autres études pour mettre au point et vérifier une méthode particulière, ou la certification des matériaux de référence.

La discussion sur les comparaisons à venir en matière d'analyse organique se poursuivra au point 6 de l'ordre du jour.

M. King annonce que, du fait de son départ du LGC, il sera nécessaire de nommer un nouveau président du Groupe de travail sur l'analyse organique.

#### 4.3 Analyse inorganique

M. May présente, au nom de M. Watters, président du Groupe de travail sur l'analyse inorganique, le document CCQM/98-15. Il explique que le groupe a établi une liste d'activités futures recommandées au cours d'une réunion virtuelle sur le Web organisée par M. Watters (<http://www.nist.gov/ccqm>). Deux études sont proposées : la détermination du cadmium et du plomb dans l'eau au moyen de la spectrométrie de masse avec dilution isotopique dans le

cadre de l'étude IMEP-9, et une étude sur la pureté d'un étalon primaire (par exemple : NaCl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Cu ou Cd métallique) au moyen de diverses méthodes telles que la gravimétrie, le titrage et l'analyse coulométrique, ou la somme des impuretés par une méthode telle que la spectrométrie de masse d'un plasma induit par une source micro-onde. Ces suggestions sont bien accueillies, mais elles seront discutées au point 6 de l'ordre du jour.

#### 4.4 Analyse de gaz

M. Alink dit que le Groupe de travail sur l'analyse de gaz s'est réuni au BIPM juste avant la présente session du CCQM afin d'étudier le projet B de la comparaison clé du CCQM sur les mélanges de gaz étalons primaires. Le groupe de travail préparera un rapport final pour distribution à tous les participants. Les conclusions générales de la comparaison sont les suivantes : la coordination des activités dans le domaine des mélanges de gaz étalons primaires a permis d'obtenir un accord à 1% près entre les laboratoires nationaux de métrologie ; les étalons de mesure nationaux pour la composition de mélanges de gaz varient quant à leur nombre, au domaine de concentration et à la nature des mélanges conservés plus fréquemment ; les sources d'incertitude sont généralement bien identifiées, mais il n'existe pas toujours une analyse détaillée et quantitative des incertitudes.

#### 4.5 Évaluation des comparaisons clés du CCQM

M. Hässelbarth présente un document pour discussion (CCQM/98-3) proposant une base statistique pour évaluer les performances des participants individuels en fonction des incertitudes qu'ils ont déclarées et en fonction du niveau d'incertitude visé. Un mécanisme est aussi inclus pour évaluer les performances des participants en fonction des valeurs de référence. Les résultats des comparaisons clés de mélanges de gaz étalons primaires sont utilisés pour illustrer cette approche et les tableaux de ce document permettent d'indiquer si les incertitudes déclarées par les participants sont réalistes, trop faibles ou trop élevées, et si la différence entre les valeurs agréées et les valeurs de référence pour les différents mélanges de gaz est significative ou pas.

M. Alink suggère que certaines conclusions exprimées dans ces tableaux pourraient être prématurées en raison des écarts entre les incertitudes estimées par les laboratoires participants. M. Milton signale que les outils statistiques employés par M. Hässelbarth dans son analyse sont très sensibles aux valeurs extrêmes (résultats aberrants), mais ces valeurs ne doivent pas pour autant être nécessairement identifiées et exclues. L'analyse statistique ne doit pas constituer une raison suffisante pour rejeter certains résultats d'une comparaison clé.

## 5 DÉFINITION D'UNE MÉTHODE PRIMAIRE

M. Milton présente un document pour discussion (CCQM/98-5) dans lequel il recommande de modifier la présente définition d'une méthode de mesure primaire de quantité de matière afin de faire la distinction entre une *méthode primaire directe* (comme la coulométrie ou la gravimétrie) qui permet de mesurer la valeur d'une inconnue en dehors de toute référence à un étalon de la même grandeur, et une *méthode primaire fondée sur un rapport* (spectrométrie de masse avec dilution isotopique par exemple), suivant laquelle la valeur d'une inconnue est déterminée en mesurant le rapport entre cette inconnue et un étalon d'une même grandeur.

Cette recommandation est bien accueillie par la majorité et après une longue discussion, la nouvelle définition suivante est approuvée.

Une méthode de mesure primaire est une méthode assurant les plus hautes qualités métrologiques, dont le déroulement peut être entièrement décrit et compris, et dont les incertitudes sont exprimées en unités SI.

Une **méthode directe primaire** mesure la valeur d'une inconnue en dehors de toute référence à un étalon de la même grandeur.

Une **méthode de rapport primaire** mesure la valeur d'un rapport entre une inconnue et un étalon de la même grandeur ; le déroulement de cette méthode doit être entièrement décrit au moyen d'une équation de mesure.

Les notes explicatives suivantes ont été ajoutées à la définition ci-dessus.

Une méthode directe primaire peut être employée pour effectuer une mesure traçable au SI en dehors de toute référence à une même grandeur (par exemple, la gravimétrie ou la coulométrie).

Une mesure traçable au SI peut être effectuée à l'aide d'une méthode de rapport primaire utilisant une référence de la même grandeur,

elle-même traçable au SI. Il faut cependant noter qu'une méthode dont le déroulement ne pourrait être entièrement décrit et compris ne saurait être une méthode de rapport primaire.

Une méthode directe primaire peut être associée à une méthode de rapport primaire pour effectuer des mesures qui gardent leurs qualités primaires (par exemple, spectrométrie de masse avec dilution isotopique et analyse par une méthode gravimétrique d'un additif pur).

Pendant la discussion sur la nouvelle définition d'une méthode primaire, M. So présente un document (CCQM/98-4) où il fait la même distinction. Il note que trois des cinq méthodes précédemment identifiées par le CCQM comme « primaires » sont en fait des méthodes de rapport primaires, ce qui signifie qu'un grand nombre de comparaisons clés du CCQM doivent être consacrées à l'étude de matériaux de grande pureté qui servent de base aux méthodes de rapport pour établir la traçabilité au SI.

M. Marschal présente le document CCQM/98-23 sur le rôle des laboratoires nationaux de métrologie dans l'exactitude et la traçabilité des analyses biologiques et des mesures relatives à l'environnement, pour commentaires. Il souligne que les matériaux de référence certifiés assurent le lien principal entre les laboratoires nationaux de métrologie et la communauté des utilisateurs. Il explique aussi que les fabricants de matériaux de référence certifiés ont eu tendance ces dernières années à limiter la participation aux campagnes de certification de ces matériaux à un nombre restreint de « laboratoires de référence » capables de fournir des résultats traçables au SI, renforçant ainsi la traçabilité du matériau de référence certifié lui-même au SI.

Dans la discussion qui s'ensuit, M. May demande comment un laboratoire national de métrologie peut établir la traçabilité des laboratoires de terrain de son propre pays s'il ne produit pas de matériaux de référence certifiés. Il suggère que les groupes de métrologie en chimie des laboratoires nationaux de métrologie concentrent leurs activités sur quatre domaines : la recherche sur la métrologie en chimie ; la mise au point d'outils pour réaliser la traçabilité au niveau national et l'équivalence (comparabilité) au niveau international ; la production de résultats d'analyse critiques ; et la réalisation d'analyses spécialisées.

## 6 PROPOSITIONS DE COMPARAISONS INTERNATIONALES NOUVELLES

Les propositions concernant les activités à venir des divers groupes de travail qui ont été présentées auparavant lors de cette session sont examinées ; les conclusions de cette étude sont résumées ci-dessous. Sur les conseils de M. Davis, une nomenclature normalisée est adoptée pour la numérotation des activités du CCQM. Si une activité est appelée à devenir une comparaison clé, une déclaration spécifique est faite ci-dessous à cet effet. (En passant en revue les travaux entrepris précédemment, seule l'étude II est estimée avoir répondu aux critères essentiels pour en faire une comparaison clé, même si elle conserve son statut d'étude.)

### 6.1 Analyse organique

**CCQM-4 : Évaluation de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire pour l'analyse de mélanges.**

Responsable du projet : H. Jancke (BAM).

Activités : Analyse des publications ; étude de la structure des erreurs, précision et erreurs de justesse ; comparaison interlaboratoires sur des mélanges synthétiques.

Participants : Laboratoires membres du CCQM (BAM, KRISS, NIST), OMH et certains laboratoires experts dans ce domaine. Les laboratoires suivants ont offert d'identifier les experts de leur pays : LGC, NIMC, NMi, NRC, SMU, VNIIM.

**CCQM-5 : Deuxième comparaison d'analyse de traces organiques.**

Responsables du projet : M. Sargent / K. Webb (LGC).

Activités : Détermination du pp'-DDE dans une huile végétale, suivant la méthode décrite dans le document CCQM/98-14. Le LGC est chargé d'effectuer une étude de faisabilité sur la concentration choisie de la substance à analyser et la matrice, et de préparer un projet de protocole

---

pour la préparation des étalons et l'analyse. La comparaison devrait durer un an.

Participants : KRISS, LGC, NIMC, NIST, NRC, NRCCRM, PTB, VNIIM.

**CCQM-6** : Étude des caractéristiques de substances pures. Évaluation des méthodes.

Responsable du projet : W. May (NIST).

Activités : Détermination de la pureté d'un certain nombre de matériaux sélectionnés (acétanilide, acide benzoïque, naphthalène et camphre) au moyen de diverses techniques (analyse calorimétrique à compensation de puissance, abaissement du point de congélation, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire par exemple).

Participants : BAM, KRISS, LGC, NIMC, NIST, NRCCRM, OFMET/EMPA, NMi, VNIIM.

**CCQM-7** : Comparaison d'analyse clinique.

Responsable du projet : M. Welch (NIST).

Activités: Détermination du cholestérol dans un sérum.

Participants : KRISS, LGC, NIMC, NIST, NMi, PTB, VNIIM.

## 6.2 Analyse inorganique

**CCQM-8** : Détermination de la pureté d'un composé pur au moyen d'une méthode classique ou instrumentale.

Responsable du projet : à déterminer (NIST).

Activités : Les échantillons doivent être distribués avant le 1<sup>er</sup> juin 1998 ; les résultats devront être transmis avant le 1<sup>er</sup> décembre 1998. Les candidats sont le NaCl (chlorure de sodium), KCl (chlorure de potassium), et le K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (bichromate de potassium).

Participants : BAM, BNM-LNE, KRISS (sous réserve), LGC, NIMC, NIST, NMi, OFMET/EMPA, PTB, SMU, SP, VNIIM.

**CCQM-9** : Détermination du cadmium et du plomb dans l'eau par spectrométrie de masse avec dilution isotopique dans le cadre du projet IMEP-9.

Responsable du projet : à déterminer (NIST ou IMMR).

Activités : Les échantillons seront analysés par les laboratoires de référence de l'IMEP entre février et mai 1998. Ils seront distribués aux laboratoires

participants en avril 1998, et les résultats seront soumis à la fin de l'été 1998. L'analyse des résultats et la préparation du rapport seront effectués de septembre à décembre 1998.

Participants : BAM, BNM-LNE, IMMR, KRISS, LGC, NIMC, NIST, NMi, NRC, PTB, VNIIM.

### 6.3 Analyse de gaz

**CCQM-10** : Comparaison de gaz d'émission des automobiles (CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) dans l'azote (N<sub>2</sub>).

Responsable du projet : A. Alink (NMi).

Programmation : 1998.

Participants : BAM, BNM-LNE, KRISS, NIST, NMi, NPL, NRCCRM, NRLM, OMH, PTB, SMU, VNIIM.

La comparaison CCQM-10 devrait être une comparaison clé.

**CCQM-11** : Comparaison d'éthanol dans l'air ou l'azote.

Responsable du projet : M. Milton (NPL).

Programmation : 1998. Le NPL préparera des mélanges appropriés pour distribution à la fin de l'été 1998, le projet de rapport sur les résultats sera préparé pour la prochaine session du CCQM.

Participants : BAM, BNM-LNE (sous réserve), KRISS, NIST, NMi, NPL, NRLM, OMH, VNIIM.

La comparaison CCQM-11 devrait être une comparaison clé.

Une comparaison sur la détermination du benzène, du toluène et du xylène, avec le NIST comme laboratoire pilote, pourrait avoir lieu en 1999.



## 7 pH

M. Ingman rend compte brièvement de deux programmes de l'UICPA concernant la mesure du pH, l'un effectué par la sous-division de chimie électroanalytique de la division de chimie analytique et l'autre effectué conjointement par les divisions de chimie analytique et de physicochimie. Cette présentation est suivie de celles de MM. Richter, Kristensen et May, fondées sur leurs rapports (CCQM/98-7, 12 et 17, respectivement). Tous ces rapports concernent les problèmes occasionnés par l'existence de deux échelles de pH légèrement différentes, un échelle à points multiples et une échelle à un seul point. M. Davis ajoute que, lors de la préparation de cette réunion, il avait été demandé au directeur du BIML de résumer la position de l'OIML sur les échelles de pH. M. Davis cite la lettre rédigée en réponse à cette demande ; en substance, l'OIML attend les conclusions des discussions en cours au sein de l'UICPA et des organismes concernés avant d'émettre un avis sur la question. M. Milton ajoute, cependant, qu'il n'y a pas d'ambiguïté à ce sujet entre les laboratoires nationaux de métrologie car tous ont la même approche lorsqu'ils effectuent des mesures primaires.

M. Richter propose d'effectuer une comparaison clé de mesures de pH fondée sur une échelle à points multiples mise au point au NIST, et note qu'EUROMET a adopté cette échelle. Un groupe de travail est créé à cette fin, présidé par M. Richter, avec les participants suivants : DFM, GUM, KRIS, NIMC, NIST (K. Pratt), NPL, OMH, PTB (W. Richter), SMU, VNIIM.

## 8 DISCUSSION SUR LA PROPOSITION D'ACTIVITÉS DE LABORATOIRE AU BIPM DANS LE DOMAINE DE L'ANALYSE CHIMIQUE

M. Quinn présente brièvement le document CCQM/98-10, qui rend compte de la décision de créer une section de chimie au BIPM, avec un personnel de quatre personnes à plein temps, et il explique que la spectrométrie de masse avec dilution isotopique semble être la meilleure option. Il indique que le lieu où serait localisé le laboratoire en question a déjà été identifié, mais qu'il est nécessaire de définir plus en détail le programme de recherche avant d'acquiescer les équipements nécessaires.

Le président explique qu'il est mieux disposé à accueillir cette proposition d'établir un laboratoire pour la métrologie en chimie au BIPM maintenant qu'un nombre suffisant de personnes y sera affecté (quatre personnes au lieu de deux prévues à l'origine). M. De Bièvre suggère que le type d'équipements acquis par le BIPM serait déterminé par le niveau d'incertitude auquel on choisit de travailler. M. Quinn répond que le BIPM souhaite être en mesure de participer aux comparaisons clés du CCQM dans le domaine de la spectrométrie de masse avec dilution isotopique. M. Semerjian exprime la préoccupation de plusieurs membres du CCQM de voir le BIPM jouer un rôle unique en ce domaine qui le distinguerait des autres laboratoires nationaux de métrologie qui possèdent déjà des équipements conséquents dans le domaine de la spectrométrie de masse avec dilution isotopique. Faisant référence au document du NIST sur ce sujet (CCQM/98-16), il suggère que les techniques les plus appropriées pour le BIPM sont les méthodes dites classiques, comme le titrage, l'analyse gravimétrique et la coulométrie, méthodes étroitement liées aux unités fondamentales du SI, et qui ne bénéficient pas d'un personnel et de moyens suffisants dans les laboratoires nationaux de métrologie ou dans l'industrie. M. Hässelbarth partage l'opinion du NIST, et propose un programme qui accorde la prééminence à la détermination de substances pures. M. McLaren ajoute que, selon lui, le fait que le laboratoire de chimie du BIPM ne joue pas un rôle unique est la principale faiblesse du projet choisi. M. Quinn répond que, selon lui, le groupe de métrologie en chimie du BIPM est appelé à jouer avec le temps un rôle de premier plan et à soulager les laboratoires nationaux

actuellement chargés des comparaisons clés. M. Blevin est de cet avis et cite des précédents historiques dans d'autres domaines de la métrologie dans lesquels le BIPM a une activité de laboratoire. Il note que, il y a environ vingt ans, le BIPM n'avait pratiquement aucune compétence dans le domaine des lasers, des étalons électriques quantiques ou de la radiométrie, mais maintenant le BIPM s'est fait une place dans tous ces domaines. M. Marschal est aussi optimiste quant à la capacité du BIPM de jouer un rôle unique et complémentaire à celui des laboratoires nationaux. M. Semerjian demande s'il est nécessaire de disposer d'un laboratoire pour que le BIPM joue un rôle en métrologie en chimie, et propose une autre solution, les scientifiques des divers laboratoires nationaux de métrologie venant à tour de rôle au BIPM. M. Quinn objecte qu'un laboratoire est nécessaire pour attirer un personnel expérimenté et qualifié, qu'il s'agisse ou non du personnel permanent du BIPM. Sur ce point, il est activement soutenu par M. De Bièvre. La conclusion est que M. Quinn prendra lui-même une décision avant la prochaine session du CCQM, tenant compte des avis qui lui ont été donnés pendant la discussion. Il accepte cette proposition et dit qu'il demandera d'autres avis aux membres du CCQM et prendra une décision finale avant la session de septembre 1998 du CIPM.

## 9 COMPOSITION ET PRÉSIDENTCE DES GROUPES DE TRAVAIL DU CCQM

Le CCQM approuve la nomination des présidents des groupes de travail suivants :

- analyse organique : W. May (NIST) ;
- analyse inorganique : M. Sargent (LGC), assisté de J. Fassett (NIST) ;
- mélange de gaz : A. Alink (NMI) ;
- pH : W. Richter (PTB) ;
- comparaisons clés : H. Semerjian (NIST).

Les présidents sont chargés de recruter les autres membres de leur groupe de travail respectif.

Le président du CCQM propose que les présidents des groupes de travail se réunissent en septembre 1998 pour organiser un atelier sur un ou plusieurs sujets avant la session de février 1999 du CCQM. Le calcul des incertitudes pourrait être un sujet d'intérêt général.

---

## 10 VOCABULAIRE

M. De Bièvre rend compte brièvement d'une réunion à laquelle il a assisté récemment au sujet de la révision du *Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie*. Il indique qu'une révision en profondeur est nécessaire pour répondre aux activités croissantes dans le domaine de la métrologie en chimie au cours de ces dernières années, et il demande instamment au CCQM de prendre la direction de ces recherches terminologiques.

Le président attire l'attention du CCQM sur le document préparé par M. Davis au sujet des grandeurs utilisées pour décrire la composition chimique des mélanges (CCQM/98-9), et il invite les membres à transmettre leurs commentaires à M. Davis.

## 11 QUESTIONS DIVERSES

M. Kurahashi présente brièvement le document CCQM/98-24 au sujet du rôle éventuel du CCQM dans la production de matériaux de référence certifiés, et cite le besoin critique de tels matériaux dans les pays en voie de développement qui ne disposent pas à présent des équipements nécessaires pour satisfaire leurs besoins, ainsi que la nécessité d'une coopération internationale pour produire ces matériaux de référence. Il suggère aussi que certains matériaux de référence soient considérés comme étalons nationaux. Le président pense que ce point important mérite une discussion approfondie et suggère qu'il soit porté à l'ordre du jour de la prochaine session.

Le président note que l'annexe C du document CCQM/98-11, sur les directives données aux groupes de travail du CCQM sur l'analyse organique, l'analyse inorganique et l'analyse de gaz, soit ré-examiné lors de la prochaine session.

M. Hässelbarth attire l'attention du CCQM sur la nouvelle norme ISO (ISO 14111, 1997) : Gaz naturel – Lignes directrices pour la traçabilité en analyse.

---

## 12 DATE DE LA PROCHAINE SESSION

Il est décidé que la prochaine session du CCQM se tiendra du 10 au 12 février 1999.

Le président remercie les présents pour leur participation et leur contribution, et le personnel du BIPM pour sa coopération. Il déclare la session close.

J. McLaren, rapporteur  
mars 1998  
revu août 1998

**ANNEXE Q 1.****Documents de travail présentés à la 4<sup>e</sup> session du CCQM**

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

**Document****CCQM/**

- 98-1 IMMR (Commission européenne). — Identifying and counting: epistemological perspectives on quantitative chemical measurement. Part I: Knowing and communicating amounts of substance, P. De Bièvre, 32 p.
- 98-2 BAM (Allemagne). — NMR spectroscopy as a primary analytical method, H. Jancke, 14 p.
- 98-3 BAM (Allemagne). — Proposal for the evaluation of CCQM key comparisons, W. Hässelbarth, 4 p.
- 98-4 KRISS (Rép. de Corée). — Traceability to the mole, realization of the mole, and key comparisons, Hun Young So, Euijin Hwang, 6 p.
- 98-5 NPL (Royaume-Uni). — Clarifying the CCQM definition of a primary method of measurement, M.J.T. Milton, 7 p.
- 98-6 PTB (Allemagne). — Importance of the work of the CCQM for chemical measurements in practice. Example: clinical chemistry, W. Richter, G. Dube, A. Henrion, 1 p.
- 98-7 PTB (Allemagne). — Traceability of pH measurements, W. Richter, P. Spitzer, 1 p.
- 98-8 LGC (Royaume-Uni). — International interlaboratory study of forensic ethanol standards, B. King, R. Lawn, 18 p.
- 98-9 BIPM. — Brief review of quantities describing compositions of mixtures, R. Davis, 2 p.
-



## Document

## CCQM/

- 98-10 BIPM. — Towards a chemistry section at the BIPM, T.J. Quinn, R. Davis, 3 p.
- 98-11 LGC (Royaume-Uni). — Organic analysis working group. Chairman's report, B. King, 15 p.
- 98-12 DFM (Danemark). — pH-scale for national metrology institutes. A submission to the 4th CCQM, H.B. Kristensen, 7 p.
- 98-13 LGC (Royaume-Uni). — National measurement system 1997-2000 valid analytical measurement (VAM) programme. International comparison. Final report, K. Webb co-ordinator, 9 p.
- 98-14 LGC (Royaume-Uni). — Candidate CCQM comparisons: organic analysis, M. Sargent, T. Catterick, K. Webb, 2 p.
- 98-15 NIST (États-Unis). — Report of the inorganic working group (February 1998), R.L. Watters Jr., 3 p.
- 98-16 NIST (États-Unis). — The NIST position on BIPM laboratory activities in chemical metrology: NIST recommendation, W.E. May, 2 p.
- 98-17 NIST (États-Unis). — The NIST position on pH, K.W. Pratt, 3 p.
- 98-18 LGC (Royaume-Uni). — An international comparison on the determination of organic compounds using isotope dilution mass spectroscopy, K. Webb, D. Carter, V. Barwick, 19 p.
- 98-19 NMi (Pays-Bas). — Working group on gravimetry: static and dynamic gas mixtures, draft 2 submitted to the working group on gas analysis (February 1998), A. Alink, 7 p.
- 98-20 SP (Suède). — Characterisation of purity by differential scanning calorimetry equilibrium method, M. Månsson, 12 p.
- 98-21 NRCCRM (Chine). — CCQM working document on determination of freezing point depression, Zhao Min, Pan Xiurong, 10 p.

## Document

## CCQM/

- 98-22 NRCCRM (Chine). — CCQM working document on coulometry, Pan Xiurong, Shen Yu, Tang Gaohua, Zhao Min, 12 p.
- 98-23 BNM-LNE (France). — Chemical metrology laboratories: their tasks, their tools, their contributions to biological and environmental analyses, A. Marschal, 15 p.
- 98-24 NIMC (Japon). — Toward the creation of CCQM international CRMs, M. Kurahashi, 2 p.
-

## LISTE DES SIGLES UTILISÉS DANS LE PRÉSENT VOLUME

### 1 Sigles des laboratoires, commissions et conférences

BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (Allemagne)
*BCMN	Bureau central de mesures nucléaires, Commission européenne, <i>voir</i> IMMR
BIPM	Bureau international des poids et mesures
BIML	Bureau international de métrologie légale
BNM	Bureau national de métrologie, Paris (France)
BNM-LNE	Bureau national de métrologie : Laboratoire national d'essais, Orsay et Paris (France)
CCQM	Comité consultatif pour la quantité de matière
CIPM	Comité international des poids et mesures
CITAC	Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry
CSIRO-NML	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, National Measurement Laboratory, Lindfield (Australie)
*CSMU	Československý Metrologický Ústav, Bratislava et Prague (ex Tchécoslovaquie), <i>voir</i> SMU
DFM	Danish Institute of Fundamental Metrology, Lyngby (Danemark)
EMPA	Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Dübendorf, St Gall et Thun (Suisse)
EUROMET	European Collaboration in Measurement Standards
GUM	(ex PKNM) Office central des mesures/Główny Urząd Miar, Varsovie (Pologne)
IMEP	International Measurement Evaluation Programme

\* Les laboratoires ou organisations marqués d'un astérisque soit n'existent plus soit figurent sous un autre sigle.

IMGC	Istituto di Metrologia G. Colonnetti, Turin (Italie)
IMMR	(ex BCMN) Institut des matériaux et mesures de référence, Commission européenne
ISO	Organisation internationale de normalisation
ISO-REMCO	Organisation internationale de normalisation : Comité pour les matériaux de référence
ISO/TC 158	Organisation internationale de normalisation : Comité technique sur l'analyse des gaz
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), <i>voir</i> BNM
*NBS	National Bureau of Standards, Gaithersburg (États-Unis), <i>voir</i> NIST
NIM	Institut national de métrologie, Beijing (Chine)
NIMC	National Institute of Material and Chemical Research, Tsukuba (Japon)
NIST	(ex NBS) National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (États-Unis)
NMi -VSL	Nederlands Meetinstituut : Van Swinden Laboratorium, Delft (Pays-Bas)
NPL	National Physical Laboratory, Teddington (Royaume-Uni)
NPLI	National Physical Laboratory of India, New Delhi (Inde)
NRC	Conseil national de recherches du Canada, Ottawa (Canada)
NRCCRM	National Research Centre for Certified Reference Materials, Beijing (Chine)
NRLM	National Research Laboratory of Metrology, Tsukuba (Japon)
OFMET	Office fédéral de métrologie, Wabern (Suisse)
OIML	Organisation internationale de métrologie légale
OMH	Országos Mérésügyi Hivatal, Budapest (Hongrie)
*PKNM	Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Varsovie (Pologne), <i>voir</i> GUM
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig et Berlin (Allemagne)
SP	(ex Statens Provningsanstalt) Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut, Borås (Suède)

---

SMU	(ex CSMU) Slovenský Metrologický Ústav, Bratislava (Slovaquie)
UICPA	Union internationale de chimie pure et appliquée
VNIIM	Institut de métrologie D.I. Mendéléev, Saint-Pétersbourg (Féd. de Russie)
VSL	Van Swinden Laboratorium, Delft (Pays-Bas), voir NMI

## 2 Sigle de termes scientifiques

SI	Système international d'unités
----	--------------------------------





**Bureau International des Poids et Mesures**

# **Consultative Committee for Amount of Substance (CCQM)**

4th Meeting (February 1998)

---



#### Note on the use of the English text

To make its work more widely accessible the Comité International des Poids et Mesures publishes an English version of its 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.

---

## TABLE OF CONTENTS

Photograph of participants attending the 4th meeting of the Consultative Committee for Amount of Substance	2
Member States of the Metre Convention	52
The BIPM and the Metre Convention	53
List of members of the Consultative Committee for Amount of Substance	57
<b>Report to the Comité International des Poids et Mesures, by J. McLaren</b>	<b>59</b>
Agenda	60
1 Opening of the meeting; designation of a rapporteur	61
2 Minutes of the third meeting (1997)	62
3 Reports of working groups on primary methods	63
3.1 Isotope dilution mass spectrometry	63
3.2 Coulometry	63
3.3 Static and dynamic analysis of gas mixtures	63
3.4 Titrimetry	64
3.5 Determination of freezing point depression	64
3.5.1 Differential scanning calorimetry: stepwise scan	64
3.5.2 Freezing point depression: thin film method	65
3.6 NMR spectroscopy as a primary method	65
4 Reports of working groups on international comparisons	67
4.1 Key comparisons	67
4.2 Organic analysis	68
4.3 Inorganic analysis	69
4.4 Gas analysis	70
4.5 Evaluation of CCQM key comparisons	70
5 Definition of a primary method	71
6 Proposals for new international comparisons	73
6.1 Organic analysis	73
6.2 Inorganic analysis	74
6.3 Gas analysis	75

---

7	pH	76
8	Discussion of proposed BIPM laboratory activities in chemical metrology	77
9	Membership and direction of CCQM working groups	79
10	Vocabulary	80
11	Other business	81
12	Date of next meeting	82
<b>Appendix Q 1. Working documents submitted to the CCQM at its 4th meeting (see page 39)</b>		<b>83</b>
<b>List of acronyms used in the present volume</b>		<b>85</b>



## MEMBER STATES OF THE METRE CONVENTION

Argentina	Japan
Australia	Korea (Dem. People's Rep. of)
Austria	Korea (Rep. of)
Belgium	Mexico
Brazil	Netherlands
Bulgaria	New Zealand
Cameroon	Norway
Canada	Pakistan
Chile	Poland
China	Portugal
Czech Republic	Romania
Denmark	Russian Federation
Dominican Republic	Singapore
Egypt	Slovakia
Finland	South Africa
France	Spain
Germany	Sweden
Hungary	Switzerland
India	Thailand
Indonesia	Turkey
Iran (Islamic Rep. of)	United Kingdom
Ireland	United States
Israel	Uruguay
Italy	Venezuela

## THE BIPM AND THE METRE CONVENTION

The Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) was set up by the Metre Convention 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.

The BIPM has its headquarters near Paris, in the grounds (43 520 m<sup>2</sup>) 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 Metre Convention.

The task of the BIPM is to ensure worldwide unification of physical measurements; its function is thus to:

- establish fundamental standards and scales for the measurement of the principal physical quantities and maintain the international prototypes;
- carry out comparisons of national and international standards;
- ensure the co-ordination of corresponding measurement techniques;
- carry out and co-ordinate measurements of the fundamental physical constants relevant to these activities.

The 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) and reports to it on the work accomplished by the BIPM.

Delegates from all Member States of the Metre Convention attend the General Conference which, at present, meets every four years. The function of these meetings is to:

- discuss and initiate 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;
  - confirm the results of new fundamental metrological determinations and various scientific resolutions of international scope;
-

- take all major decisions concerning the finance, organization and development of the BIPM.

The CIPM has eighteen members each from a different State: at present, it meets every year. The officers of this committee present an annual report on the administrative and financial position of the BIPM to the Governments of the Member States of the Metre Convention. The principal task of the CIPM is to ensure worldwide uniformity in units of measurement. It does this by direct action or by submitting proposals to the CGPM.

The activities of the BIPM, which in the beginning were limited to 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 and radiometry (1937), ionizing radiation (1960) and to time scales (1988). 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 and in 1984 for the laser work. In 1988 a new building for a library and offices was opened.

Some forty-five physicists or technicians work in the BIPM laboratories. They mainly conduct metrological research, international comparisons of realizations of units and calibrations of standards. An annual report, published in the *Procès-Verbaux des Séances du Comité International des Poids et Mesures*, gives details of the work in progress.

Following the extension of the work entrusted to the BIPM in 1927, the CIPM has set up bodies, known as Consultative Committees, whose function is to provide it with information on matters that it refers to them for study and advice. These Consultative Committees, which may form temporary or permanent working groups to study special topics, are responsible for coordinating the international work carried out in their respective fields and for proposing recommendations to the CIPM concerning units.

The Consultative Committees have common regulations (*BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures*, 1963, 31, 97). They meet at irregular intervals. The president of each Consultative Committee is designated by the CIPM and is normally a member of the CIPM. The members of the Consultative Committees are metrology laboratories and specialized institutes, agreed by the CIPM, which send delegates of their choice. In addition, there are individual members appointed by the CIPM, and a representative of the BIPM (Criteria for membership of Consultative Committees, *BIPM Proc.-Verb.*

*Com. Int. Poids et Mesures*, 1996, **64**, 124). At present, there are nine such committees:

1. The Consultative Committee for Electricity and Magnetism (CEEM), new name given in 1997 to the Consultative Committee for Electricity (CCE) set up in 1927;
2. The Consultative Committee for Photometry and Radiometry (CCPR), new name given in 1971 to the Consultative Committee for Photometry (CCP) set up in 1933 (between 1930 and 1933 the CCE dealt with matters concerning photometry);
3. The Consultative Committee for Thermometry (CCT), set up in 1937;
4. The Consultative Committee for Length (CCL), new name given in 1997 to the Consultative Committee for the Definition of the Metre (CCDM), set up in 1952;
5. The Consultative Committee for Time and Frequency (CCTF), new name given in 1997 to the Consultative Committee for the Definition of the Second (CCDS) set up in 1956;
6. The Consultative Committee for Ionizing Radiation (CCRI), new name given in 1997 to the Consultative Committee for Standards of Ionizing Radiation (CEMRI) set up in 1958 (in 1969 this committee established four sections: Section I (X- and  $\gamma$ -rays, electrons), Section II (Measurement of radionuclides), Section III (Neutron measurements), Section IV ( $\alpha$ -energy standards); in 1975 this last section was dissolved and Section II was made responsible for its field of activity);
7. The Consultative Committee for Units (CCU), set up in 1964 (this committee replaced the “Commission for the System of Units” set up by the CIPM in 1954);
8. The Consultative Committee for Mass and Related Quantities (CCM), set up in 1980;
9. The Consultative Committee for Amount of Substance (CCQM), set up in 1993.

The proceedings of the General Conference, the CIPM and the Consultative Committees are published by the BIPM 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*;
- *Reports of Meetings of Consultative Committees*.



The BIPM also publishes monographs on special metrological subjects and, under the title *Le Système International d'Unités (SI)*, a brochure, periodically updated, in which are collected all the decisions and recommendations concerning units.

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

The scientific work of the BIPM is published in the open scientific literature and an annual list of publications appears in the *Procès-Verbaux* of the CIPM.

Since 1965 *Metrologia*, an international journal published under the auspices of the CIPM, has printed articles dealing with scientific metrology, improvements in methods of measurement, work on standards and units, as well as reports concerning the activities, decisions and recommendations of the various bodies created under the Metre Convention.

**LIST OF MEMBERS  
OF THE CONSULTATIVE COMMITTEE  
FOR AMOUNT OF SUBSTANCE**

as of 19 February 1998

**President**

Dr R. Kaarls, member of the Comité International des Poids et Mesures,  
Nederlands Meetinstituut, Delft.

**Executive secretary**

Dr R. Davis, Bureau International des Poids et Mesures [BIPM], Sèvres.

**Members**

Bureau National de Métrologie: Laboratoire National d'Essais [BNM-LNE],  
Paris.

D.I. Mendeleev Institute for Metrology [VNIIM], St Petersburg.

Danish Institute of Fundamental Metrology [DFM], Lyngby.

Institute for Reference Materials and Measurements [IRMM], European  
Commission.

International Organization for Standardization: Committee for Reference  
Materials [ISO-REMCO].

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], Ottawa.

National Research Laboratory of Metrology [NRLM]/National Institute of  
Material and Chemical Research [NIMC], Tsukuba.

Nederlands Meetinstituut [NMI], Delft.

---

Physikalisch-Technische Bundesanstalt [PTB]/Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung [BAM], Braunschweig and Berlin.

Swedish National Testing and Research Institute [SP], Borås.

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

### **Observers**

Central Office of Measures [GUM], Warsaw.

National Office of Measures [OMH], Budapest.

National Physical Laboratory of India [NPLI], New Delhi.

Office Fédéral de Métrologie [OFMET], Wabern.

Slovenský Metrologický Ústav [SMU], Bratislava.

**CONSULTATIVE COMMITTEE  
FOR AMOUNT OF SUBSTANCE**

**REPORT  
OF THE 4TH MEETING**

(19-20 February 1998)

**TO THE COMITÉ INTERNATIONAL  
DES POIDS ET MESURES**

---

## Agenda

- 1 Opening of the meeting; designation of a rapporteur.
  - 2 Minutes of the third meeting (1997).
  - 3 Reports of working groups on primary methods:
    - 3.1 Isotope dilution mass spectrometry;
    - 3.2 Coulometry;
    - 3.3 Static and dynamic analysis of gas mixtures;
    - 3.4 Titrimetry;
    - 3.5 Determination of freezing point depression;
    - 3.6 NMR spectroscopy as a primary method.
  - 4 Reports of working groups on international comparisons:
    - 4.1 Key comparisons;
    - 4.2 Organic analysis;
    - 4.3 Inorganic analysis;
    - 4.4 Gas analysis;
    - 4.5 Evaluation of CCQM key comparisons.
  - 5 Definition of a primary method.
  - 6 Proposals for new international comparisons:
    - 6.1 Organic analysis;
    - 6.2 Inorganic analysis;
    - 6.3 Gas analysis.
  - 7 pH.
  - 8 Discussion of proposed BIPM laboratory activities in chemical metrology.
  - 9 Membership and direction of CCQM working groups.
  - 10 Vocabulary.
  - 11 Other business.
  - 12 Date of next meeting.
-

## 1 OPENING OF THE MEETING; DESIGNATION OF A RAPPORTEUR

The Consultative Committee for Amount of Substance (CCQM) held its fourth meeting at the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), at Sèvres. Four sessions took place, on 19 and 20 February 1998.

The following were present: A. Alink (NMI-VSL), P. De Bièvre (IRMM, ISO/REMCO), E.W.B. de Leer (NMI-VSL), F.R. Guenther (NIST), W. Hässelbarth (BAM), F. Ingman (IUPAC), H. Jancke (BAM), R. Kaarls (President), B. King (LGC), L. Konopelko (VNIIM), I. Koustikov (VNIIM), H.B. Kristensen (DFM), M. Kurahashi (NIMC), B. Lundgren (SP), J. McLaren (NRC), M. Månsson (SP), A. Marschal (BNM-LNE), W.E. May (NIST), B. Milman (VNIIM), M.J.T. Milton (NPL), I. Nekhlioudov (VNIIM), Xiurong Pan (NRCCRM), I. Papadakis (IRMM), T.J. Quinn (Director of the BIPM), W. Richter (PTB), M. Sargent (LGC), H.G. Semerjian (NIST), Hun Young So (KRISS), P. Taylor (IRMM), Min Zhao (NRCCRM).

Observers: E. Deák (OMH), H. Felber (OFMET), M. Máriássy (SMU), A. Michalik (GUM), J.-F. Perrochet (OFMET).

Invited: B. Inglis (CSIRO), M. Plassa (IMGC), A. Squirrell (CITAC).

Also present: W.R. Blevin (member of the CIPM); R. Davis (BIPM).

Absent: NIM, NRLM.

The President opened the meeting and welcomed the participants. He noted that the attendance (40 delegates and invited observers) was the largest in the history of the CCQM. He also announced the appointment of the Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) and the Danish Institute of Fundamental Metrology (DFM) as members of the CCQM. He introduced the delegate from IUPAC, Dr Ingman, and Dr Squirrell, who had been invited to represent CITAC. The Director of the BIPM, Dr Quinn, added his welcome to participants.

Dr McLaren was appointed Rapporteur, to be assisted by Dr Davis.

The agenda was adopted, with the insertion of some additional items.

## 2 MINUTES OF THE THIRD MEETING (1997)

The minutes of the third meeting were accepted without further revision. Dr Davis drew the attention of the committee to the need for a consistent system for the numbering of CCQM studies and key comparisons, and introduced a standard nomenclature to be used henceforth for this purpose. The names of Study I and Study II, which had been organized before the creation of CCQM, would remain unchanged. The comparisons of lead in water reported in document CCQM/97-22 would henceforth be known as CCQM-1; the proposal for future work in gas analysis, referred to as Study III in document CCQM/97-24, would now be known as CCQM-2; the comparisons of pp'-DDE in solvent would now be known as CCQM-3; new studies and comparisons would henceforth be numbered in sequence. In fact, CCQM-2 was a study paper that prepared the way for new international comparisons, described below.

### 3 REPORTS OF WORKING GROUPS ON PRIMARY METHODS

#### 3.1 Isotope dilution mass spectrometry

Prof. De Bièvre reported that a revised version of the manuscript discussed at the last meeting (CCQM/97-11) was completed, and had been published in *Fresenius J. Anal. Chem.* (1997, **359**, 523-525).

#### 3.2 Coulometry

Prof. Pan summarized changes that had been made to the manuscript discussed at the last meeting (CCQM/97-2) to produce the revised version for this meeting (CCQM/98-22). These included the removal of a table of stoichiometric purities determined by constant-current coulometry in various laboratories including the NIST and NRCCRM, the addition of a set of literature references, and the addition to Table 1 of Appendix 6 of some new reference materials available from either the NIST or NRCCRM.

Dr de Leer asked whether the selectivity of coulometry was included in the discussion. The President pointed out the need for some discussion of the uncertainty budget. Dr So drew attention to the need to make a clear distinction between coulometry and coulometric titrations.

Members were invited to submit their comments on the revised version to Prof. Pan by 1 May 1998, but further discussion of future activity in the area of coulometry was deferred to Item 6 of the agenda, under which proposals for new international comparisons would be considered.

#### 3.3 Static and dynamic analysis of gas mixtures

Dr Alink introduced a second draft of the paper prepared by the working group on static and dynamic gas analysis (CCQM/98-19). He reminded the committee that preparation of this paper was delayed until after the spring 1997 meeting of ISO/TC 158. He also noted that it had been discussed and approved by the working group earlier in the week, on 18 February 1998.

---



Dr Richter pointed out that the uncertainty for determination of SO<sub>2</sub> in nitrogen by UV fluorescence (reported in Table 2 on p. 6) should be 1.0 % rather than 0.5 %.

Further discussion of future activities in the area of gas analysis was deferred to Item 6 of the agenda.

### 3.4 Titrimetry

Dr King reported that he had received no suggestions for further revision of his document discussed at the last meeting (CCQM/97-5), and that the manuscript had been published in *Metrologia* (1997, 34, 77-82).

### 3.5 Determination of freezing point depression

#### 3.5.1 Differential scanning calorimetry: stepwise scan

Dr Månsson introduced her discussion paper (CCQM/98-20) on the use of differential scanning calorimetry (DSC) for the characterization of purity. She reminded the committee that it had been suggested at the last meeting that she prepare this paper to complement the paper of Dr Zhao on determination of purity of organic substances by freezing point depression measurements using adiabatic calorimetry (CCQM/97-3). The paper contained a brief description of the thermodynamic basis of the method, an outline of instrumentation and experimental procedures, and a brief consideration of the uncertainty budget. An example of a stepwise scan used to determine the purity of 2,4,6-trinitrotoluene was included as an appendix. She noted that, like adiabatic calorimetry, DSC provides a value for the enthalpy of fusion and may yield heat capacities for the solid and liquid phases, but that only relative heat capacities are required for the evaluation of purity. She pointed out that studies of the melting or freezing behaviour of thermally stable substances are particularly useful in determinations of purity because they do not require any prior assumptions about the nature of the impurities. She mentioned, on the other hand, that insoluble material such as glass has no effect on the melting temperature and hence would not be detected. Similarly, the formation of solid solutions might lead to erroneous results.

Dr May remarked that DSC methods are used at the NIST for purity determinations, then asked Dr Månsson to comment on the purity required of a sample analyzed by this method. Dr Månsson replied that an upper limit of about 99 % purity is required for good performance of continuous scan DSC; otherwise, the melting range is too narrow. But such limitations are not encountered for stepwise scans. In response to a question by Dr So as to

whether this could truly be considered a method for amount of substance measurement, Dr May replied that it is complementary to techniques such as GC/FID which target specific analytes. Dr Máriássy agreed with this assessment. Dr King noted the availability of three methods for purity determination, remarking on strengths and weaknesses of each: assay (for which the uncertainty may be unacceptably high); summation of impurities (which may not be comprehensive); and DSC and freezing point depression measurements.

Committee members were asked to submit any further comments on CCQM/98-20 to Dr Månsson by 1 May 1998.

### 3.5.2 Freezing point depression: thin film method

Dr Zhao summarized changes that had been made to the manuscript discussed at the last meeting (CCQM/97-3) to produce the revised version for this meeting (CCQM/98-21). She reported that one of the NRCCRM materials proposed last year as a candidate for a comparison ( $\gamma$ -BHC) was no longer available in sufficient supply.

Committee members were asked to submit any further comments on CCQM/98-21 to Dr Zhao by 1 May 1998.

### 3.6 NMR spectroscopy as a primary method

Dr Jancke (BAM) made a presentation based on his discussion paper (CCQM/98-2). In essence this paper reported that, while nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is mostly used as a qualitative tool for structural analysis of organic compounds, it can also be used for the quantitative determination of the concentration of one or more organic compounds in a mixture with another compound at known concentration. The manner in which this is done made NMR a candidate for consideration as a primary method. His presentation covered basic continuous-wave NMR spectroscopy of  $^1\text{H}$ , spectroscopy of other nuclei (e.g.  $^{13}\text{C}$ ) and Fourier transform techniques. Several illustrative examples were given, for example the determination of acetylsalicylic acid, phenacetin and caffeine in a headache-relief medication. The need to add another compound at known concentration was emphasized. Dr Jancke also briefly summarized the treatment of uncertainty provided in the discussion paper. He concluded his presentation with a proposal that the CCQM conduct a study on the use of NMR for amount of substance measurements. The proposed study would encompass a literature review, experiments to investigate and minimize sources of error, and the organization of one or more comparisons.

The presentation stimulated an enthusiastic discussion which was supportive of the proposed study. Dr De Bièvre stressed the need to ensure that the equations contain no empirical terms. Dr King recommended that the discussion be expanded to include consideration of a broader range of measurements than the simplest  $^1\text{H}$  measurements, the easiest case, according to Dr Jancke, for which a convincing argument could be made that the determinations are indeed primary. Dr Milton described the discussion paper as “interesting and timely”, noting that it provided another example of a proposed primary method which involves ratio measurements analogous to those made in isotope dilution mass spectrometry (IDMS) (see Item 5 below). Dr Richter agreed that this was potentially a method which could be considered “primary”, in the same sense as IDMS. Dr Hässelbarth noted that the uncertainty budget should be elaborated in order for the method to fulfill the criteria of a primary method. In response to questions as to how widespread was the use of this method, Dr Jancke replied that it was not yet in routine use at the BAM and that no studies to validate the method against more established methods had yet been undertaken. Dr May noted, however, the wide use of NMR at the NIST to check the purity of a large variety of organic compounds, and Dr King commented that this method might be uniquely suitable for applications in the pharmaceutical and biotechnology industries.

Further discussion of a proposed comparison was deferred to agenda Item 6, but the President indicated his intention to invite Dr Jancke to form a working party to explore the development of NMR methods for amount of substance measurements.

## 4 REPORTS OF WORKING GROUPS ON INTERNATIONAL COMPARISONS

### 4.1 Key comparisons

Dr Semerjian reminded the committee of the decisions about key comparisons taken at the last meeting, as summarized on pages 31-33 of the minutes, and in particular the criteria established for the selection of key comparisons. Dr Quinn noted that the strong push to remove technical barriers to trade had created a need for an open and transparent mechanism for demonstrating the equivalence of national metrology institutes (NMIs), and that the framework for this would involve both key comparisons conducted by the BIPM and regional organizations. The challenge to Consultative Committees, and in particular for the CCQM, was to define a limited number of key comparisons which are representative of all types of measurement in the field. Dr Quinn also noted that a document known as *Guidelines for key comparisons*, though still in draft form, would be a useful reference and promised to distribute it to delegates.

Dr Semerjian reported that the NIST had begun construction of a database for documentation of comparisons carried out between the NIST and other organizations, and suggested that this might be a useful means of documenting the key comparisons of the CCQM. He added that Dr R. Watters, the organizer of the CCQM-1, had been assigned by the NIST to implement the new database.

In preliminary discussion of possible comparisons, it became clear that in many countries, the most suitable facilities might not be in the NMIs. This prompted Dr Semerjian to ask whether "boundary conditions" governing the participation of non-NMI laboratories in CCQM activities needed to be established. Dr Quinn responded that laboratories independent of an NMI could be used for preliminary work leading up to a key comparison but that, in general, only NMIs could participate in key comparisons. Exceptions to this general rule required the prior authorization of the CIPM.

---

## 4.2 Organic analysis

Dr King presented an overview of the report of the working group on organic analysis (CCQM/98-11). He drew the attention of the committee to two additional documents (CCQM/98-13 and 18) in which the results of the international comparison on the determination of pp'-DDE in iso-octane by IDMS were presented. The first of these was a brief report intended for publication in *Metrologia*. The second was a longer report which provided more background information on topics such as the rationale for the choice of pp'-DDE as the analyte and preparation of the test solutions; annexes to this report included a discussion of the theory of IDMS and of the uncertainty budget.

With reference to document CCQM/98-13, it was noted that there is still some inconsistency in the uncertainty estimates, which should be reconciled before publication. Dr Quinn noted that it is customary for the pilot laboratory to identify the principal sources of uncertainty before the exercise begins. Dr May suggested that publication ought to be delayed until the results of comparisons involving a more challenging sample were available.

Dr King then presented a draft report (CCQM/98-8) of an international study of forensic ethanol standards which had been conducted by CITAC, with LGC co-ordination. The study had involved 16 laboratories, mostly national "reference laboratories", in 13 countries. Solutions of ethanol in water (at concentrations of 0.5 g/l, 0.8 g/l, and 2.0 g/l) had been prepared gravimetrically at the LGC and concentrations verified by dichromate titration. Participants in the study had employed a variety of methods, including dichromate oxidation, gas chromatography, IR spectroscopy and enzyme analysis.

Discussion then turned to future comparison activities. Dr King suggested that some additional considerations needed to be added to the list of criteria developed last year (page 33) for the selection of key comparisons. A major consideration was the need to cope with the conflicting goals of understanding model systems and of analyzing complex systems of great importance to society. The former can be more easily understood and studied but, in many cases, does not lead directly to the latter. After much discussion, the following text was approved.

- 5) The working groups will select key comparisons using criteria based on:
  - a) application areas that have a large impact on international trade and cross-boundary issues;

- b) measurement methodologies that would contribute to traceability at the highest level in chemical measurements and establishment of measurement uncertainty (primary or robust methods);
  - c) selection of analytes that are both individually important and representative of a broad class;
  - d) consideration of pure materials, calibrant mixtures and real matrices;
  - e) recognition of existing or past activities;
  - f) organization of method-specific, as well as method-independent (performance-based) international comparisons (the working groups should aim their activities towards method-independent comparisons);
  - g) organization of studies to facilitate the transfer of traceability to working level measurements, having regard for the need to balance the requirements of metrological rigour with the requirement to demonstrate applicability to the measurement of complex and real systems.
- 6) The working groups may also undertake other studies for the purpose of method development and validation, and the certification of reference materials.

Further discussion of future comparisons in organic analysis was deferred to Item 6.

Dr King announced that, as a result of his retirement from LGC, it would be necessary to appoint a new Chairman for the working group on organic analysis.

#### 4.3 Inorganic analysis

Dr May presented a report (CCQM/98-15) on behalf of Dr Watters, Chairman of the working group on inorganic analysis. He reported that the group had established a list of recommended future activities through a "virtual meeting" held by means of a world wide web site established for this purpose by Dr Watters (<http://www.nist.gov/ccqm>). Two proposals were put forward for consideration: the determination by IDMS of Cd and Pb in the IMEP-9 water sample; and a purity assessment of a primary standard (e.g. NaCl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Cu or Cd metal) by a variety of methods including gravimetric, titrimetric and coulometric analysis, as well as summation of impurity determinations by a method such as ICP-MS. These suggestions were favourably received, but further discussion was deferred to Item 6.

#### 4.4 Gas analysis

Dr Alink reported that the working group on gas analysis held a meeting at the BIPM just prior to the current meeting of the CCQM, to review draft B of the CCQM key comparison on primary standard gas mixtures; the working group would now prepare a final draft report for distribution to all participants. The general conclusions of the comparison were summarized: that co-ordinated activities in the field of primary standard gas mixtures do indeed lead to agreement of  $\pm 1$  % among NMIs; that national measurement standards for the composition of gas mixtures vary in number, concentration range and frequency of maintenance; and that sources of uncertainty are generally well identified, but that a detailed, quantitative uncertainty analysis is not always provided.

#### 4.5 Evaluation of CCQM key comparisons

Dr Hässelbarth introduced a discussion paper (CCQM/98-3) in which a statistical basis was proposed for assessing both the performance of individual participants with respect to their own uncertainty claims and with respect to the target uncertainty level. A mechanism was also included for evaluating the performance of the population of participants with respect to reference data. Data from the key comparison on primary standard gas mixtures were used to illustrate the approach, and tables included in the paper contained conclusions as to whether the claimed uncertainties of the population were realistic, too low or too high, and as to whether the differences between the consensus and reference values for the various gas mixtures were significant or not.

Dr Alink suggested that some of the conclusions expressed in these tables might be premature because of inconsistencies in the uncertainty estimates of the participating laboratories. Dr Milton cautioned that the statistical tools used for Dr Hässelbarth's analysis are very sensitive to extreme values (outliers), but that these should not necessarily be identified and excluded. Statistical analysis should not constitute a sufficient reason for rejecting data from a key comparison.

## 5 DEFINITION OF A PRIMARY METHOD

Dr Milton made a presentation based on his discussion paper (CCQM/98-5) in which it was recommended that the current definition of a primary method for amount of substance measurements be modified to make the distinction between a *primary direct method* (e.g. coulometry, gravimetry), by which the value of an unknown is measured without reference to a standard of the same quantity, and a *primary ratio method* (e.g. isotope dilution mass spectrometry), by which the value of an unknown is determined by means of the measurement of a ratio of the unknown to a standard of the same quantity.

This recommendation was generally supported, and after considerable discussion, the following revised definition was accepted.

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.

A **primary direct method** measures the value of an unknown without reference to a standard of the same quantity.

A **primary ratio method** measures the value of a ratio of an unknown to a standard of the same quantity; its operation must be completely described by a measurement equation.

The following explanatory notes were added to the above definition.

A **primary direct method** can be used to make a measurement that is traceable to the SI without the use of an external reference of the same quantity (for example, gravimetry or coulometry).

A measurement traceable to the SI can be made using a **primary ratio method** in combination with a reference of the same quantity that is itself traceable to the SI. However, a method whose operation

---



cannot be completely described and understood cannot be a primary ratio method.

A primary direct method can be combined with a primary ratio method to produce measurements that retain their primary qualities (for example, isotope dilution mass spectrometry with a gravimetric assay of the pure spike).

During the discussion of a revised definition of a primary method, Dr So introduced his discussion paper (CCQM/98-4), in which the same distinction was made. He noted that three of the five methods previously identified by the CCQM as “primary” were in fact primary ratio methods, and that an implication of this was that a significant number of CCQM key comparisons must be dedicated to the assessment of high purity materials upon which such ratio methods depend for traceability to the SI.

Dr Marschal invited comments on his discussion paper (CCQM/98-23) on the role of NMIs in contributing to the accuracy and traceability of biological and environmental analyses. He noted that certified reference materials (CRMs) were the major bridge between NMIs and the broader community. He also noted that the general tendency of CRM producers over the past few years had been to restrict the participants in CRM certification campaigns to a limited number of “reference laboratories” which were able to contribute data traceable to the SI, thereby enhancing the traceability of the CRM itself to the SI.

In subsequent discussion, Dr May questioned how an NMI would establish traceability links with working laboratories in its own country if it did not produce CRMs. He suggested that chemical metrology groups in NMIs should focus their activities on four areas: research in chemical measurement science; development of tools for achieving national traceability and international comparability; generation of critical analytical data; and performance of specialized analyses.

## 6 PROPOSALS FOR NEW INTERNATIONAL COMPARISONS

The proposals for future activities of the various working groups which had been presented earlier in the meeting were reviewed; the results of this review are summarized below. On Dr Davis's recommendation, a standardized nomenclature for the numbering of CCQM activities was established. If an activity is intended to be a key comparison, a specific statement to that effect is made below. (In reviewing previous work, only Study II was thought to have fulfilled the essential requirements of a key comparison, although its status as a "study" will remain unchanged).

### 6.1 Organic analysis

**CCQM-4:** Evaluation of NMR spectroscopy for the analysis of mixtures.

Project leader: H. Jancke (BAM).

Activities: Literature review; study of error structure, precision and bias; interlaboratory comparison on synthetic mixtures.

Participants: CCQM member laboratories (BAM, KRISS, NIST), OMH and some other expert laboratories. The following institutes have offered to help locate suitable expertise in their countries: LGC, NIMC, NMi, NRC, SMU, VNIIM.

**CCQM-5:** Second organic trace analysis comparison.

Project leader: M. Sargent / K. Webb (LGC).

Activities: Determination of pp'-DDE in corn oil, as described in CCQM/98-14. The LGC is to undertake a feasibility study covering the chosen concentration of the analyte and the matrix, and prepare a draft protocol for the preparation of standards and analysis. The comparison is to be conducted within a one-year time frame.

Participants: KRISS, LGC, NIMC, NIST, NRC, NRCCRM, PTB, VNIIM.

---

**CCQM-6:** Characterization of pure substances. Evaluation of methods.

Project leader: W. May (NIST).

Activities: Determination of the purity of a few selected materials (acetanilide, benzoic acid, naphthalene and camphor) by a variety of techniques (e.g. differential scanning calorimetry, freezing point depression, NMR spectroscopy).

Participants: BAM, KRISS, LGC, NIMC, NIST, NRCCRM, OFMET/EMPA, NMi, VNIIM.

**CCQM-7 :** Comparison of clinical analysis.

Project leader: M. Welch (NIST).

Activities: Determination of cholesterol in serum.

Participants: KRISS, LGC, NIMC, NIST, NMi, PTB, VNIIM.

## 6.2 Inorganic analysis

**CCQM-8:** Determination of the purity of a pure compound using classical and/or instrumental methods.

Project leader: to be determined (NIST).

Activities: Samples are to be distributed by 1 June 1998; results are to be received by 1 December 1998. Candidate materials are NaCl, KCl, and  $K_2Cr_2O_7$ .

Participants: BAM, BNM-LNE, KRISS (tentative), LGC, NIMC, NIST, NMi, OFMET/EMPA, PTB, SMU, SP, VNIIM.

**CCQM-9:** Determination of Cd and Pb in the IMEP-9 water sample by IDMS.

Project leader: ~~to be determined~~ (NIST or IRMM).

Activities: Samples are to be analyzed by IMEP reference laboratories between February and May 1998. Samples are to be distributed to participating laboratories in April 1998, with results to be submitted by the end of summer 1998. Work-up of the data and preparation of a report will be carried out from September to December 1998.

Participants: BAM, BNM-LNE, IRMM, KRISS, LGC, NIMC, NIST, NMi, NRC, PTB, VNIIM.

### 6.3 Gas analysis

**CCQM-10:** Comparison on automobile emission gases (CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) in N<sub>2</sub>.

Project leader: A. Alink (NMI).

Time frame: during 1998.

Participants: BAM, BNM-LNE, KRISS, NIST, NMI, NPL, NRCCRM, NRLM, OMH, PTB, SMU, VNIIM. + OFMET

CCQM-10 is intended to be a key comparison.

**CCQM-11:** Comparison on ethanol in air or nitrogen.

Project leader: M. Milton (NPL).

Time frame: during 1998. NPL is to prepare suitable mixtures for distribution by the end of summer 1998, and have a draft report of results in time for next CCQM meeting.

Participants: BAM, BNM-LNE (tentative), KRISS, NIST, NMI, NPL, NRLM, OMH, VNIIM. + NRCCRM

CCQM-11 is intended to be a key comparison.

A comparison involving the determination of benzene, toluene and xylene, with NIST as the lead agency, was tentatively scheduled for 1999.

---

## 7 pH

Dr Ingman briefly reviewed two IUPAC programmes concerning pH determinations, one within the electroanalytical chemistry subdivision of the Analytical Chemistry Division, the other, a joint activity of the Analytical and Physical Chemistry Divisions. This review was followed by presentations by Dr Richter, Dr Kristensen and Dr May, based on their written submissions (CCQM/98-7, 12 and 17, respectively). All of these presentations addressed the problems created by the existence of two slightly different pH scales, a multi-point scale and a single-point scale. Dr Davis added that, in preparation for this meeting, the Director of BIML had been asked to summarize the OIML position regarding pH scales. Dr Davis quoted from the letter responding to this request; in essence, the OIML would have no position on this question until the outcome is known of discussions underway within IUPAC and elsewhere. Dr Milton added, however, that among NMIs there is no ambiguity on this issue because all NMIs use the same approach to making primary measurements.

Dr Richter proposed the development of a key comparison on pH measurements based on the multi-point scale developed at the NIST, noting that EUROMET had adopted this scale. A working group with this aim, chaired by Dr Richter, was established with the following participants: DFM, GUM, KRIS, NIMC, NIST (K. Pratt), NPL, OMH, PTB (W. Richter), SMU, VNIIM.

## 8 DISCUSSION OF PROPOSED BIPM LABORATORY ACTIVITIES IN CHEMICAL METROLOGY

Dr Quinn gave a brief presentation based on CCQM/98-10, in which it was reported that a decision to establish a chemistry section at the BIPM, with a nominal staffing of four full-time positions, had been taken, and that it had been concluded that an emphasis on isotope dilution mass spectrometry (IDMS) would be the best option. He indicated that space to accommodate the laboratory had already been identified, but that it was necessary to define the programme of research in more detail before proceeding with the acquisition of instrumentation.

The President commented that he was more favourably disposed towards the proposal to establish a capability in chemical metrology at BIPM now that a commitment to a "critical mass" of human resources (four people rather than one or two) had been made. Dr De Bièvre suggested that the type of instrumentation acquired by the BIPM would be governed by the level of uncertainty at which it chose to operate, to which Dr Quinn responded that the BIPM wanted to be able to participate in the key comparisons of CCQM which involved IDMS. Dr Semerjian expressed the concerns of several committee members as to whether the BIPM would have a unique role which would distinguish it from the several NMIs which already had substantial facilities for IDMS. Referring to the NIST position paper on this topic (CCQM/98-16), he suggested that the most appropriate techniques for the BIPM to maintain are the so-called "classical" methods, such as titrimetric analysis, gravimetric analysis and coulometry, which are closely tied to the fundamental units of the SI, and are being maintained at critical mass neither within NMIs nor in industry. Dr Hässelbarth expressed support for the NIST position, and proposed the establishment of a programme which places emphasis on characterization of pure substances. Dr McLaren added that, in his opinion, the lack of a unique role for the BIPM laboratory is the principal weakness in the current plan. Dr Quinn replied that, in his opinion, given time, a group at the BIPM would develop a unique role which might very well relieve NMIs of some of the current burden of supporting key comparisons.

---

This contention was supported by Dr Blevin, who cited historical precedents from other areas of metrology in which the BIPM had established laboratory activities. He noted that, about 20 years ago, the BIPM had no expertise in laser standards, quantum electrical standards or radiometry but that now the BIPM had found an important niche in all these areas. Dr Marschal also expressed optimism about the ability of a BIPM group to develop a unique and complementary role. Dr Semerjian asked whether a laboratory was necessary in order for the BIPM to have a role in chemical metrology, proposing an alternative scenario in which scientists from the various NMIs would rotate through the BIPM. Dr Quinn contended that a laboratory is needed in order to attract the people with the right experience and qualifications, whether or not they were part of the staff of the BIPM; on this point he was actively supported by Dr De Bièvre. It was concluded that Dr Quinn should himself make a decision before the next meeting of the CCQM, taking into account the advice given during the discussion. He agreed to do this and said he would seek further advice from members and that a final decision would be made before the meeting of the CIPM in September 1998.

## 9 MEMBERSHIP AND DIRECTION OF CCQM WORKING GROUPS

The following appointments to the various CCQM working groups were approved:

- Organic analysis, Chairman: W. May (NIST);
- Inorganic analysis, Chairman: M. Sargent (LGC), assisted by J. Fassett (NIST);
- Gas mixtures, Chairman: A. Alink (NMI);
- pH, Chairman: W. Richter (PTB);
- Key comparisons, Chairman: H. Semerjian (NIST).

The Chairmen were given the job of recruiting other members of their respective working groups.

The President proposed that working group Chairmen meet in September 1998 to plan a workshop on a suitable topic (or several topics) to be held just before the February 1999 CCQM meeting. The calculation of uncertainties was suggested as a subject of general interest.

---



## 10 VOCABULARY

Dr De Bièvre briefly reported that he had recently attended a meeting regarding revision of the document *International vocabulary of basic and general terms in metrology*. He indicated that fairly major revision would be needed to respond to the greatly increased activities in chemical metrology in recent years, and urged the CCQM to show leadership in the development of the new terminology.

The President drew the attention of the committee to the brief review of quantities describing compositions of mixtures prepared by Dr Davis (CCQM/98-9), and invited members to submit their comments to Dr Davis.

## 11 OTHER BUSINESS

Dr Kurahashi made a brief presentation based on his discussion paper (CCQM/98-24) regarding a possible role for the CCQM in the production of CRMs, citing the critical need for these materials in developing countries which at present have no capability of satisfying their own needs, and the need for international co-operation in the production of CRMs. He further suggested that certain reference materials might be regarded as national standards. The President noted that this important point deserved a full discussion and suggested that it be placed on the agenda of the next meeting.

The President noted that Annex C of document CCQM/98-11, concerning guidelines for CCQM working groups on organic analysis, inorganic analysis and gas analysis, would be re-visited at the next meeting.

Dr Hässelbarth brought to the committee's attention a new ISO international standard (ISO 14111, 1997): Natural gas – Guidelines to traceability in analysis.

---

## 12 DATE OF NEXT MEETING

It was agreed that the next meeting of the CCQM would take place on 10-12 February 1999.

The President thanked the participants for their participation and contributions, and the BIPM staff for their co-operation. He closed the meeting.

J. McLaren, Rapporteur  
March 1998  
revised August 1998

**APPENDIX Q 1.****Working documents submitted to the CCQM at its 4th meeting**

(see list of documents on pages 39-41)

---



## LIST OF ACRONYMS USED IN THE PRESENT VOLUME

### 1 Acronyms for laboratories, committees and conferences

BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (Germany)
BIPM	Bureau International des Poids et Mesures
BIML	Bureau International de Métrologie Légale
BNM	Bureau National de Métrologie, Paris (France)
BNM-LNE	Bureau National de Métrologie: Laboratoire National d'Essais, Orsay and Paris (France)
*CBMN	Central Bureau for Nuclear Measurements, European Commission, see IRMM
CCQM	Consultative Committee for Amount of Substance
CIPM	Comité International des Poids et Mesures
CITAC	Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry
CSIRO-NML	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, National Measurement Laboratory, Lindfield (Australia)
*CSMU	Československý Metrologický Ústav, Bratislava and Prague (formerly Czechoslovakia), see SMU
DFM	Danish Institute of Fundamental Metrology, Lyngby (Denmark)
EMPA	Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Dübendorf, St Gall and Thun (Switzerland)
EUROMET	European Collaboration in Measurement Standards
GUM	(formerly PKNM) Główny Urząd Miar/Central Office of Measures, Warsaw (Poland)
IMEP	International Measurement Evaluation Programme

\* Organizations marked with an asterisk either no longer exist or operate under a different acronym.

IMGC	Istituto di Metrologia G. Colonnetti, Turin (Italy)
IRMM	(formerly CBNM) Institute for Reference Materials and Measurements, European Commission
ISO	International Organization for Standardization
ISO-REMCO	International Organization for Standardization: Committee on reference materials
ISO/TC 158	International Organization for Standardization: Technical committee on gas analysis
KRISS	(formerly KSRI) Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon (Rep. of Korea)
*KSRI	Korea Standards Research Institute, Taejon (Rep. of Korea), see KRISS
LGC	Laboratory of the Government Chemist, Teddington (United Kingdom)
LNE	Laboratoire National d'Essais, Orsay and Paris (France), see BNM
*NBS	National Bureau of Standards, Gaithersburg (United States), see NIST
NIM	National Institute of Metrology, Beijing (China)
NIMC	National Institute of Material and Chemical Research, Tsukuba (Japan)
NIST	(formerly the NBS) National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (United States)
NMi-VSL	Nederlands Meetinstituut: Van Swinden Laboratorium, Delft (Netherlands)
NPL	National Physical Laboratory, Teddington (United Kingdom)
NPLI	National Physical Laboratory of India, New Delhi (India)
NRC	National Research Council of Canada, Ottawa (Canada)
NRCCRM	National Research Centre for Certified Reference Materials, Beijing (China)
NRLM	National Research Laboratory of Metrology, Tsukuba (Japan)
OFMET	Office Fédéral de Métrologie, Wabern (Switzerland)
OIML	Organisation Internationale de Métrologie Légale
OMH	Országos Mérésügyi Hivatal/National Office of Measures, Budapest (Hungary)
*PKNM	Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warsaw (Poland), see GUM

PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig and Berlin (Germany)
SP	(formerly the Statens Provningsanstalt) Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut/Swedish National Testing and Research Institute, Borås (Sweden)
SMU	(formerly the CSMU) Slovenský Metrologický Ústav, Bratislava (Slovakia)
VNIM	D.I. Mendeleev Institute for Metrology, St Petersburg (Russian Fed.)
VSL	Van Swinden Laboratorium, Delft (Netherlands), see NMi

## 2 Acronyms for scientific terms

CRM	Certified Reference Materials
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FID	Flame Ionization Detection
GC	Gas Chromatography
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IDMS	Isotope Dilution Mass Spectrometry
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
SI	International System of Units

---



STEDI

1, Boulevard Ney, 75018 Paris

Dépôt légal, n° 6043

ISBN 92-822-2164-4

ISSN 1025-0034

Achévé d'imprimer : février 1999

Imprimé en France

---