BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES

COMPTE RENDU DE LA COMPARAISON INTERNATIONALE D'UNE SOLUTION DE ^{54}Mn

Avril 1965

édité par H. M. Weiss

30 Octobre 1968
PAVILLON DE BRETEUIL
92 SÈVRES
France

TABLE DES MATIERES

		page
Remarques préliminaires		1
Abstract		2
1.	Introduction	3
1.1.	Organisation de la comparaison	3
1.2.	Investigations effectuées par le C.E.N.S. sur la nature et le taux de contamination	3
1.2.1.	Etude qualitative de la contamination	4
1.2.2.	Détermination quantitative de la contamination	5
2.	Analyse des résultats	6
2.1.	Comparaison des méthodes de mesure	6
2.1.1.	Considérations générales	6
2.1.2.	Précision et exactitude des méthodes et des résultats	8
2.1.3.	Description des méthodes de mesure	10
2.1.4.	Précision et exactitude des méthodes de mesure utilisées	13
2.2.	Estimation d'une "meilleure" valeur pour l'activité massique	16
2.3.	Influence des impuretés β dans les mesures par coincidences (X, A)-γ	19
2.4.	Rendement de fluorescence K du ^{54}Cr	21
3.	Résumé et conclusions	22
Références		24

Tableau I Liste des laboratoires ayant soumis leurs résultats et nom des personnes ayant effectué les mesures

Tableau II Résultats obtenus par les mesures du rayonnement X

Tableau III Résultats obtenus par les mesures relatives du rayonnement γ

Tableau IV Résultats obtenus par la méthode des coincidences

Tableau V Comparaison des résultats, de la précision et de l'exactitude des différents groupes de méthodes

Tableau VI Résumé des six résultats choisis pour l'estimation de la "meilleure" valeur

Tableau VII Moyennes pondérées des 6 résultats du tableau VI calculées d'après les 5 méthodes A à E

Tableau VIII Mêmes calculs que dans le tableau VII, mais sans le résultat de l'I.M.M.

Tableau IX Mêmes calculs que dans le tableau VII, mais sans le facteur 1/3 dans les différentes erreurs

Figure 1 Spectre d'électrons de la solution de ^{54}Mn distribuée

Figure 2 Spectre d'électrons d'une solution pure de ^{54}Mn

Figure 3 Spectre β de la contamination isolée chimiquement

Figure 4 Comparaison graphique de l'activité massique

Figure 5 Distribution des fréquences des résultats individuels (largeur des classes: 2 $s^{-1}mg^{-1}$)

Figure 6 Comparaison de quelques détails des méthodes de préparation des sources

Figure 7 Dépendance des résultats obtenus par la méthode des coincidences de l'intervalle utilisé en $\varepsilon_{X,A}$

Figure 8 Dépendance des résultats obtenus par la méthode des coincidences du taux de contamination en ^{35}S obtenu par les participants

Figure 9 Dépendance des résultats obtenus par la méthode des coincidences de la correction de décroissance

Figure 10 Dépendance des résultats obtenus par la méthode des coincidences de la correction pour les coincidences accidentelles

Figure 11 Dépendance des résultats obtenus par la méthode des coincidences de l'efficacité γ

Figure 12 Dépendance de l'écart-type de l'efficacité γ

REMARQUES PRELIMINAIRES

Lors de sa réunion des 27, 28 et 29 septembre 1965 le Groupe de travail pour la mesure des radionucléides a décidé de confier la rédaction du rapport final de cette comparaison internationale à plusieurs de ses membres:

A.P. Baerg, N.R.C., Ottawa, a étudié l'influence des impuretés sur l'étalonnage du ^{54}Mn,

P.J. Campion, N.P.L., Teddington, a examiné les résultats obtenus, en vue d'arriver à une estimation de la meilleure valeur de l'activité massique du ^{54}Mn,

B. Grinberg, C.E.N.S., Saclay, a rapporté les expériences effectuées pour déceler la contamination par le ^{35}S,

A. Spernol, B.C.M.N., Geel, a examiné l'exactitude et la reproductibilité des diverses méthodes utilisées, ainsi que les problèmes relatifs au rendement de fluorescence du ^{54}Cr.

A partir de ces contributions individuelles, H.M. Weiss, P.T.B., Braunschweig, a composé le présent texte en langue allemande qui a été traduit par les soins du B.I.P.M.

ABSTRACT

In March 1965, the CENS distributed ampoules of a solution of ^{54}Mn to 18 national and international laboratories for an international comparison organized by the BIPM. The participants were free to apply the methods they preferred. Sixteen laboratories reported 29 results on forms prepared by the BIPM.

An accidental contamination of the distributed solution by about 2% of ^{35}S gave rise to troubles and loss of accuracy in many of the measurements. However, it also initiated discussion on how to overcome this problem.

The methods applied can be grouped into: X-ray measurements, coincidence measurements and the comparison of the γ-emission rate of the contaminated solution with that of a pure ^{54}Mn solution calibrated by $4\pi(X,A)$-γ measurements.

The large spread in the results of the X-ray measurements of about 13% is mainly due to difficulties in the determination of the self- and foil-absorption and in the extrapolation to 100% efficiency.

Similarly, rather large deviations occurred also in the coincidence measurements. They are primarily caused by the ^{35}S contamination. In addition, the often applied linear extrapolation to 100% efficiency seems to lead, in the case of a ^{54}Mn solution contaminated by 2% of ^{35}S, to activity values in excess by about 0.4%.

In the present case, the γ-ray comparison with a pure solution can be considered as the most reliable procedure. The results of this group show a total spread of about 2%. Considering only those values based on a standardization of the pure solution at a time close to the reference time, the spread falls even below 1%. This leads to a "best" value of the specific activity of

$$884\ s^{-1}mg^{-1} \text{ on April 1st, 1965, 0 h 00 UT.}$$

From this value and the mean specific X-ray emission rate as obtained by the measurements of the first group, and together with $p_K = 0.900$, a value of $\omega_K = 0.279$ can be deduced for the K fluorescence yield of ^{54}Cr.

1. INTRODUCTION

1.1. Organisation de la comparaison

Dans le cadre des comparaisons internationales de radionucléides organisées par le Bureau International des Poids et Mesures, les mesures prévues pour l'année 1965 étaient les premières concernant un élément à capture d'électrons. Le ^{54}Mn avait été choisi à cause de l'émission γ simultanée à pratiquement 100% d'intensité qui laissait prévoir un étalonnage relativement sûr par la méthode des coincidences. On n'avait pas envisagé de problèmes spéciaux de préparation de sources ou autres. En outre, chaque participant pouvait choisir la ou les méthodes qui lui convenaient.

Le Laboratoire de Mesure des Radioéléments du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (C.E.N.S.) s'était chargé de préparer et de distribuer les ampoules de solution. Entre le 16 et le 26 mars 1965 il a envoyé deux ampoules à chacun des 18 laboratoires nationaux et internationaux. Ces ampoules contenaient une solution de ^{54}Mn d'une activité d'environ 24 μCi g^{-1}. La date de référence était le 1er avril 1965, à 0 h 00 T.U.

Peu de temps après le début des mesures, plusieurs laboratoires (N.P.L., N.R.C., A.E.C.L.) ont observé une contamination sensible de la solution distribuée, due à un émetteur β pur à faible énergie (probablement ^{35}S) de l'ordre de 2%. Dans sa circulaire du 14 avril 1965, le B.I.P.M. informa les autres participants de cet accident et proposa de continuer quand même les mesures et d'appliquer, le cas échéant, les corrections appropriées. Sans tarder, une étude soigneuse fut entreprise par le laboratoire distributeur (C.E.N.S., voir section suivante), et confirma qu'il s'agissait de ^{35}S; un taux de contamination d'environ 2% fut déterminé.

1.2. Investigations effectuées par le C.E.N.S. sur la nature et le taux de contamination

La solution de ^{54}Mn distribuée pour cette comparaison avait été préparée par dilution d'une solution mère fournie par la Nuclear Science and Engineering Corporation, Pittsburgh, U.S.A. Le ^{54}Mn avait été obtenu par bombardement neutronique d'un échantillon de ^{54}Fe enrichi à 97,4%, par la réaction ^{54}Fe (n,p)^{54}Mn. La pureté radiochimique était garantie par le fournisseur à 99,5% au moment de la livraison.

Avant la dilution et la mise en ampoules, le C.E.N.S. examina la pureté de la solution mère par des mesures par coincidences X-γ. Cette méthode est insensible aux rayons β; mais le mode de production rendait une contamination par un émetteur β pur extrêmement peu probable. Les seules impuretés qu'on pouvait raisonnablement attendre étaient le ^{59}Fe, dont la présence toutefois n'a pu être décelée, ainsi que le ^{55}Fe dont la teneur était sûrement inférieure à 0,8%.

Après la distribution des ampoules, lorsque plusieurs participants eurent signalé une contamination β sensible, le C.E.N.S. procéda à des déterminations qualitatives et quantitatives de celle-ci.

1.2.1. Etude qualitative de la contamination. Tout d'abord, le C.E.N.S. prépara des sources à partir de la solution distribuée, ainsi que d'une solution de ^{54}Mn plus ancienne, stockée au même laboratoire et d'origine différente. Les spectres d'électrons de ces sources furent enregistrés à l'aide d'un détecteur à jonction au silicium (barrière de surface, épaisseur maximale 1,5 mm),et sous des conditions géométriques identiques. Le spectre obtenu avec la solution distribuée pour la comparaison (fig. 1) a montré dans le domaine d'énergie au-dessous de 200 keV une intensité plus forte que dans le cas de la solution ancienne (fig. 2). La différence des deux spectres normalisés sur le fond Compton représentait un spectre β continu d'énergie maximale entre 150 et 200 keV. Pour confirmer la supposition que cette différence était due à un rayonnement β mou, un deuxième spectre relatif à la solution de la comparaison fut enregistré après avoir interposé un absorbeur de 20 mg cm^{-2} entre la source et le détecteur. Le spectre ainsi obtenu était conforme à celui de la solution ancienne. Ceci a montré clairement que la solution de ^{54}Mn distribuée était contaminée par un émetteur β.

Comme la mise en ampoules de cette solution datait déjà de novembre 1964, il s'agissait donc d'une contamination par un radionucléide à période relativement longue. En tenant compte en outre de l'énergie maximale déterminée expérimentalement, les seuls corps possibles étaient donc, selon toute vraisemblance, le ^{14}C et le ^{35}S. L'hypothèse "^{14}C" ne semblait pas pouvoir être retenue pour des raisons chimiques (solution acide) et en raison de l'activité massique considérable ($\approx 100\ \mu Ci\ g^{-1}$).

Pour prouver qu'il s'agissait vraiment de ^{35}S, le contenu d'une ampoule a été attaqué par de l'acide phosphorique et de l'acide iodhydrique, pour que le soufre éventuellement présent se transforme par réduction en SH_2 qui a été recueilli dans de l'ammoniaque. Après concentration préalable on a préparé une source qui montrait clairement la présence d'un rayonnement β d'énergie maximale d'environ 165 keV (fig. 3). On avait donc la preuve qu'il s'agissait d'une contamination par le ^{35}S.

1.2.2. Détermination quantitative de la contamination. Trois procédés indépendants ont été appliqués à cet effet.

a) On a préparé deux séries de sources sur films minces dorés, l'une à partir de la solution de la comparaison, l'autre à partir de l'ancienne solution supposée pure. Dans un compteur proportionnel à géométrie de 4π, à circulation de méthane sous pression atmosphérique, on a mesuré le taux de comptage massique en utilisant une seule moitié du compteur afin d'éliminer les électrons Auger. Dans ces conditions, la différence entre les deux solutions se manifeste particulièrement bien, à cause de la faible efficacité aux rayons X_K. Compte tenu de l'auto-absorption et de l'absorption par le support, le taux de contamination par le ^{35}S a été évalué ici à 1,6% du ^{54}Mn.

b) Pour le deuxième procédé de mesure trois séries de sources ont été préparées: une série à partir d'une solution étalonnée de ^{35}S, et une série à partir de chacune des deux solutions de ^{54}Mn utilisées pour les mesures décrites dans le paragraphe précédent. Les sources déposées sur des films minces aluminés furent ensuite recouvertes de films semblables servant d'absorbeurs. Les mesures se faisaient dans un compteur proportionnel rempli d'un mélange argon-méthane (9 : 1) sous une pression de 70 N cm^{-2}. Le niveau de discrimination était placé à 10 keV, de façon à éviter le comptage des photons X_K. De ces mesures résultait un taux de contamination de 1,74%.

c) Une troisième détermination de l'activité relative en ^{35}S fut obtenue en analysant le spectre d'électrons de la solution de la comparaison à l'aide de la méthode des moindres carrés. Ici l'activité du ^{35}S par rapport à celle du ^{54}Mn était de 1,8%.

La moyenne de ces trois mesures indépendantes donne pour la solution de ^{54}Mn distribuée un taux de contamination par le ^{35}S de 1,7% au 15 avril 1965, ou d'environ 1,8% à la date de référence (1er avril 1965).

Ce taux d'impuretés a été confirmé par la majorité des participants. Les différentes valeurs obtenues sont contenues dans le tableau IV (pour les erreurs systématiques de l'impureté β dues à l'analyse linéaire des mesures par coincidences, voir section 2.3.). Les contaminations observées, dues à d'autres radionucléides, étaient plus petites de plus d'un ordre de grandeur (voir 2.1.1.).

Aucune explication sur l'origine de cette contamination par le ^{35}S n'a pu être trouvée. D'après les renseignements obtenus auprès du producteur, le ^{54}Fe enrichi avait été exposé durant 5 mois à un flux de neutrons d'un débit de fluence de $2,5 \times 10^{14}$ $s^{-1}cm^{-2}$ pour des neutrons

thermiques, et de $2 \times 10^{14}\ s^{-1} cm^{-2}$ pour des neutrons rapides. A part l'enrichissement de la cible, aucune séparation chimique n'a été effectuée. Les seules impuretés signalées par le producteur, et seulement en quantités minimes, étaient des métaux alcalins, terres rares, Ni, Cr et V.

2. ANALYSE DES RESULTATS

Quinze laboratoires avaient soumis leurs résultats à la date du 10 juillet 1965. Les informations principales contenues dans les formulaires et circulaires sont rassemblés dans un rapport du B.I.P.M. du 2 août 1965 (1). Par la suite, un seizième laboratoire a transmis trois résultats, tandis que plusieurs autres appliquaient des corrections aux leurs. Le tableau I montre la liste des laboratoires ayant communiqué leurs résultats au Bureau International.

Lors d'une "table ronde" organisée à Vienne le 15 octobre 1966 par l'A.I.E.A. et le B.I.P.M., la comparaison a été soumise à un examen critique par C.E. Granados (J.E.N.) (2). Les deux travaux mentionnés ont été largement utilisés pour rédiger le présent rapport.

2.1. Comparaison des méthodes de mesure

2.1.1. Considérations générales. Les comparaisons de résultats et de méthodes de mesure pour évaluer leur fiabilité, et la combinaison de valeurs obtenues par différentes expériences pour déterminer un résultat final considéré comme "le meilleur", sont souvent effectuées en physique et sont des procédés très importants. Sans eux on serait en présence d'une multitude de systèmes de grandeurs physiques fondamentales au lieu d'un seul. D'autre part, ces analyses sont toujours basées sur des idées de nature statistique; mais l'hypothèse fondamentale de toute théorie statistique, notamment le caractère aléatoire de tous les effets en jeu, n'est jamais rempli entièrement, en pratique. Voilà pourquoi une évaluation "statistique"des résultats expérimentaux doit être effectuée avec le plus grand soin, et doit se baser sur toutes les informations disponibles. Dans la plupart des cas cela veut dire qu'une discussion approfondie des erreurs systématiques et statistiques doit être complétée par des hypothèses intelligentes et des preuves indirectes provenant de sources aussi nombreuses que possible (3).

Chaque discussion critique des erreurs est liée en premier lieu à la condition que "toute indication de la fiabilité d'un résultat soit accompagnée d'informations suffisantes pour permettre une interprétation détaillée"(4). En outre, il est indispensable (et obligatoire dans une

expérience bien conçue) de réserver le temps suffisant et une attention particulière à une recherche d'erreurs systématiques qui, le plus souvent, sont les causes d'incertitude les plus importantes (5). Enfin, une expérience comparative entre plusieurs laboratoires devrait être projetée de manière qu'une analyse factorielle des paramètres les plus importants et une détermination de leurs contributions relatives aux variances correspondantes (6, 7, 8) soient possibles, et que l'influence de ces paramètres soit aussi aléatoire que possible (9).

Comme la plupart de ces conditions ne sont pas remplies dans le cas présent, il n'est possible d'effectuer ni une analyse factorielle sûre, ni une analyse simple basée sur les résultats fournis par les participants. Ces données sont en général incomplètes et calculées en utilisant des critères très différents. L'information souhaitée peut être recueillie uniquement en appliquant quelques corrections aux résultats obtenus, et en introduisant de nouvelles erreurs calculées selon des critères unifiés. Prendre de telles mesures après que les expériences sont terminées soulève un grand nombre de problèmes d'ordre philosophique, technique et psychologique (10); on risque de tirer des conclusions erronnées (11).

Les résultats des divers participants contenaient des facteurs de décroissance basés parfois sur des valeurs très différentes de la période. Le tableau suivant rassemble les mesures récentes de la période du ^{54}Mn.

315,5 ± 0,7 j	E.I. Wyatt et al., Nucl. Sc. Eng. 11, 74 (1961)
303 ± 1 j	W.H. Martin, D.M. Clare, Nucl. Sc. Eng. 19, 461 (1964)
312,4 ± 0,6 j	J.S. Merritt, J.G.V. Taylor, Communication au BIPM, (1965)
312,1 ± 0,3 j	S.C. Anspach, L.M. Cavallo, S.B. Garfinkel, J.M.R. Hutchinson, C.N. Smith, NBS Misc. Publ. 260-9 (1965)
312,4 ± 0,3 j	R. Vaninbroukx, G. Grosse, Int. J. Appl. Rad. Isotopes 17, 41 (1966)
312,1 ± 0,6 j	K.F. Walz,Wiss. Abh., PTB 18 (1), 43 (1966)
312,2 ± 0,9 j	F. Lagoutine et al., Standardization of Radionuclides, Proc. Symp. IAEA, p. 603, Wien 1967.

En accord avec les deux rapports antérieurs (1 et 2), tous les résultats obtenus ont été ramenés à la date du 1er avril 1965 en adoptant une période de (313 ± 3) jours, bien que la valeur la plus probable semble se situer maintenant entre 312,0 et 312,5 jours.

En ce qui concerne le rendement de fluorescence K, ω_K, et la probabilité de capture K, p_K, les résultats dépendant de ces constantes ont été ajustés à la base des valeurs indiquées dans le chapitre 2.4.: $\omega_K = 0,280 \pm 0,003$ et $p_K = 0,900 \pm 0,005$.

Les impuretés contenues dans la solution distribuée ont été chiffrées à:

(1,8 ± 0,18)% de ^{35}S (voir 1.2.1. et tableau IV)

0,09% de ^{46}Sc (0,08% AECL, 0,09% BCMN, ≈0,1% IKO)

0,07% de ^{55}Fe (0,1% AECL et 0,04% AAEC).

2.1.2. Précision et exactitude des méthodes et des résultats.
La fiabilité (sûreté) d'une valeur mesurée ou d'une méthode expérimentale peut être caractérisée de manières différentes; en pratique, l'indication de l'exactitude et de la précision (12 à 17) semble convenir le mieux. On entend par exactitude une mesure de l'écart possible entre la valeur mesurée et la valeur vraie, mais le plus souvent inconnue, tandis que précision se rapporte à l'accord de plusieurs résultats entre eux, ou à la reproductibilité des valeurs d'une série de mesures. En fin de compte, l'exactitude est la seule grandeur qui nous intéresse; toutefois, sans connaître la précision, on ne peut pas l'évaluer raisonnablement. L'exactitude est fonction des erreurs systématiques et des erreurs aléatoires, mais la précision - dans des conditions expérimentales bien définies - ne dépend que des erreurs aléatoires. Les erreurs dites personnelles, rencontrées souvent dans la littérature, appartiennent en partie à l'une et à l'autre classes d'erreurs. Le procédé souvent employé de deviner la fiabilité de résultats expérimentaux est insoutenable et insensé (18).

Toutes les indications de précision sont basées sur l'écart-type ou l'écart-type de la moyenne*. Il convient de distinguer entre la précision d'une méthode (ainsi que la "précision" d'une seule mesure), et celle d'une série de mesures selon la même méthode. L'écart-type (d'une mesure isolée) $s = \left[\left(\sum (x_i - \bar{x})^2 \right) / (n-1) \right]^{1/2}$ est l'écart moyen entre un résultat individuel x_i et la moyenne $\bar{x}$; il ne dépend pas du nombre n de mesures et, par conséquent, caractérise la précision de la méthode

* réf. (19)

envisagée. L'écart-type de la moyenne

$$s_{\bar{x}} = \left[\left(\sum (x_i - \bar{x})^2 \right) / n\,(n-1) \right]^{1/2} = s/\sqrt{n}$$

est une mesure de la précision de la moyenne d'une série de mesures répétées et peut être diminué en augmentant le nombre de mesures. Mais il est peu utile d'essayer d'augmenter la précision dès que les erreurs systématiques sont prépondérantes. On en trouvera facilement des exemples dans cette comparaison. Il faut insister sur le fait qu'il est impossible de parler de précision sans ambiguité si le caractère des répétitions effectuées n'est pas indiqué (20); ce détail apparemment simple est souvent négligé.

La description numérique de l'exactitude d'une méthode ou d'un résultat de mesure est un processus assez arbitraire, parce qu'il comprend presque toujours des effets non statistiques. Comme il n'est pas possible de donner sans ambiguité une définition générale de l'exactitude, dans la plupart des cas pratiques peu importe la définition utilisée, pourvu qu'elle convienne au but de l'investigation (21). Mais il est d'une importance capitale que le procédé choisi soit décrit en détail, de manière à permettre de suivre les calculs pas à pas et de les appliquer à n'importe quelle méthode ou mesure. La plupart des procédés élaborés proposés dans la littérature pour déterminer les différentes sortes d'erreurs systématiques et les exactitudes (22 - 24) s'appliquent seulement à des expériences de caractère assez aléatoire. Dans d'autres cas, et dans celui de la présente comparaison, seuls les procédés les plus simples de détermination de l'exactitude sont justifiés. Tous ces procédés doivent se baser sur des études approfondies des erreurs systématiques. La seule manière d'attaquer ce problème crucial de la détermination des erreurs systématiques consiste à étudier l'influence de chaque paramètre dont dépend le résultat final, les effets parasites et les conditions ambiantes (25, 26) "en utilisant des appareils différents pour les méthodes individuelles, en effectuant des mesures de manière spéciale ou en les combinant de façon particulière, en comparant des méthodes et des instruments très variés, etc." (5). Ainsi, les différentes erreurs (individuelles) peuvent être estimées à partir des détails de ces expériences supplémentaires et être utilisées pour chiffrer l'exactitude du résultat final. Cependant, dans le cas présent, nous ne connaissons que peu de détails des expériences entreprises par les participants dans le but d'évaluer les erreurs systématiques. C'est pourquoi on peut seulement faire des estimations très généralisées qui caractérisent surtout les méthodes et non les différents laboratoires.

Parmi les méthodes possibles de calculer l'exactitude, les suivantes sont particulièrement simples et ont l'avantage de s'adapter au problème posé:

a) On essaie d'appliquer toutes les corrections et on considère les erreurs qui subsistent Δ_i comme réparties statistiquement. On peut alors combiner les erreurs particulières suivant la loi de la propagation des erreurs pour obtenir une incertitude totale que nous appellerons $a_1 = \sqrt{\sum \Delta_i^2}$. Les Δ_i sont les erreurs sur les différentes corrections; pour la détermination de l'exactitude d'une mesure (mais non d'une méthode) on peut y inclure l'écart-type de la moyenne. Si l'exactitude calculée a_1 est à peu près égale à l'écart-type mesuré, ce procédé est partiellement justifié. Cependant, comme il y a toujours des sources d'erreurs qui risquent de passer inaperçues, ce procédé donne parfois une exactitude trop élevée.

b) Le deuxième procédé consiste à prendre la somme algébrique de toutes les erreurs systématiques et du triple de l'écart-type de la moyenne (pour des résultats de séries de mesures). Cette somme $a_2 = 3\,s + \sum \Delta_i$ peut être considérée comme l'inexactitude maximale ou "erreur 3σ", tandis que a_1 correspond à une "erreur 1σ". Evidemment, la meilleure solution du problème consisterait à subdiviser toutes les erreurs (à la base d'une étude très complète) en erreurs aléatoires et systématiques, et à les traiter de façon appropriée. Toutefois ce procédé ne s'applique de manière satisfaisante que dans quelques cas très rares.

c) Dans le cas où des considérations raisonnables permettent d'obtenir une meilleure valeur de la grandeur recherchée, l'exactitude d'un résultat ou d'une méthode peut être déduite par comparaison avec cette meilleure valeur que nous désignerons par a_3. Dans un tel cas on peut obtenir des valeurs objectives (quoique non nécessairement correctes) des erreurs systématiques en calculant, par exemple, l'écart moyen entre les résultats des différentes méthodes et leur moyenne générale pondérée, et en y ajoutant le triple de l'écart-type de la moyenne. La valeur ainsi obtenue est une mesure unique de l'exactitude de la comparaison entière.

Aucun de ces trois procédés ne prétend à la perfection. Mais il n'est pas sage de prendre une attitude dogmatique en ce qui concerne les erreurs, tant que la détermination et la description des erreurs sont connues et que le procédé choisi est adapté au but envisagé.

2.1.3. Description des méthodes de mesure. Les méthodes de mesure qui ont été utilisées par les participants de cette comparaison se divisent en trois groupes principaux:

a) mesure du taux d'émission de photons X_K ,

b) mesure relative du rayonnement γ,

c) mesure par coincidences du rayonnement γ avec les photons X_K et les électrons Auger, ou avec les photons X_K seuls.

Les différents procédés à l'intérieur de chaque groupe se ressemblent suffisamment pour que nous puissions limiter la comparaison de la fiabilité des résultats à ces trois groupes principaux. Les détails expérimentaux des mesures, les résultats et les corrections appliquées, les erreurs et valeurs relatives à leur fiabilité ou sûreté sont consignés dans les tableaux II à IV. Toutes les considérations suivantes sont basées sur ces données.

a) Mesure du rayonnement X. Ces mesures ont été effectuées à l'aide de compteurs proportionnels à géométrie de 4π , ou d'un angle solide petit et bien défini. Le compteur était rempli d'un mélange argon-méthane. On faisait varier la pression du mélange ou la teneur en argon. Comme le rendement de fluorescence ω_K et la probabilité p_K de capture K entrent pleinement dans les calculs de l'activité, et puisque ces grandeurs sont encore assez mal connues, les résultats de ce groupe (tableau II) sont peu certains et à peine comparables avec ceux des autres groupes. Dans de tels cas, où des méthodes de mesure de la même grandeur ont des exactitudes très différentes, il n'est pas indiqué de combiner leurs résultats. Mais c'est une situation typique qui permet de tirer des valeurs numériques pour des paramètres mal connus des méthodes moins exactes en les comparant avec les méthodes d'exactitude plus élevée. Cela signifie, dans le cas présent, que les mesures de rayons X devraient être utilisées en premier lieu pour déterminer les valeurs numériques de (ω_K p_K) ou de ω_K. Mais les conditions optimales pour de telles déterminations ne sont pas identiques à celles de l'étalonnage d'une solution. En particulier, on aurait besoin de sources à auto-absorption minimale qui demandent des méthodes de préparation non quantitatives comme le dépôt électrolytique ou l'évaporation sous vide (27). En outre, puisque l'exactitude et la précision finales ne dépendent que de peu de sources d'erreurs, il faudrait se servir de plusieurs méthodes dépendant de paramètres différents (28, 29). Toutefois, une détermination de ω_K dans le cadre de cette comparaison n'était pas prévue. En d'autres termes, les participants n'ont pas tiré parti de la possibilité de faire une telle détermination. Aussi les résultats de ce groupe ne seront-ils pas discutés en détail. Ils sont résumés dans les tableaux II et IV. Les conclusions concernant le rendement de fluorescence sont contenues dans la section 2.4.

b) Mesures du rayonnement γ. Les mesures de ce groupe ont été effectuées avec des compteurs à scintillation de cristaux de NaI étalonnés, ou avec des chambres d'ionisation $4\pi\gamma$. Ces dernières permettent de mesurer des intensités plus élevées et, par conséquent, d'améliorer la statistique et de réduire le temps de mesure. Par contre, les spectromètres à cristal de NaI ont l'avantage de fournir des tests simultanés sur les impuretés γ. La reproductibilité pour une même source est, dans des conditions expérimentales bien choisies, meilleure que 0,01% (30, 31) pour les deux méthodes. La préparation des sources ne demande pas de techniques spéciales. Les ampoules de solution ont l'inconvénient que leurs dimensions géométriques varient légèrement d'un spécimen à l'autre. Mais le contenu en solution peut être déterminé plus exactement que dans les sources déposées sur films minces. Dans les deux cas il est possible d'atteindre, dans des conditions favorables, des exactitudes de 0,1%. Deux procédés différents d'étalonnage des détecteurs ont été utilisés: la comparaison avec une solution pure de ^{54}Mn étalonnée par la méthode de coincidences $4\pi(X,A)$-γ et l'établissement d'une relation entre l'efficacité et l'énergie γ en se servant d'un grand nombre de radionucléides étalonnés par la méthode $4\pi\beta$-γ. Le dernier procédé inclut le premier et, par conséquent, est plus exact.

Les mesures du rayonnement γ ont l'avantage, spécialement dans la présente comparaison, d'être peu sensibles aux autres rayonnements. Il est rappelé que ces mesures ne demandent pas toujours un équipement spécial; elles sont également possibles avec un ensemble $4\pi\beta$-γ conventionnel, pourvu que les résultats obtenus par la méthode des coincidences soient utilisés pour l'étalonnage du compteur à scintillation. Bien que cette méthode soit très simple et ne demande que très peu de temps, elle n'a été appliquée que par un seul laboratoire. Elle aurait sans doute permis de découvrir la contamination de la solution distribuée dès les premières mesures.

c) Mesures par des méthodes de coincidences. La plupart des laboratoires se servaient d'une ou de plusieurs méthodes de coincidences de natures différentes. Comme l'efficacité à la détection de capture K était partout considérablement plus petite que l'unité, ces différentes méthodes peuvent être traitées comme une seule. Le procédé utilisé le plus fréquemment est décrit dans ce qui suit comme la "technique normale"; les variantes de cette technique sont décrites dans le tableau IV.

Les sources ont été préparées en déposant une goutte de 15 à 60 mg de solution originale ou diluée sur un support de film mince (5 à 15 μg cm^{-2}) de VYNS recouvert de part et d'autre d'une couche d'or de 10 à 20 μg cm^{-2}. En ajoutant des agents mouillants on obtenait des dépôts plus uniformes.

Les sources étaient introduites dans un compteur proportionnel du type "pillbox" à circulation d'un mélange argon-méthane dans le rapport 9 : 1 sous pression atmosphérique. L'efficacité de détection des photons X_K et des électrons Auger était de 30 à 50%. Les rayons γ ont été détectés par des cristaux de NaI de 50 à 100 mm de diamètre et de 50 à 75 mm de hauteur. Le mouvement propre γ était au-dessous de 1%. La résolution du compteur (X, A) était de 20 à 30%, celle du compteur γ de 8 à 12%. Le comptage dans le canal (X, A) était intégral avec un seuil de détection entre 1 et 3 keV ou à 0,1 keV, tandis que le canal γ n'enregistrait que les photons au voisinage de 835 keV. Les temps morts de chacun des deux canaux se plaçaient entre 2 et 10 μs; le temps de résolution des coincidences était plus court. La formule utilisée pour calculer l'activité était celle due à Campion (32). La correction relative à la contamination par le ^{35}S a été déterminée par une méthode d'extrapolation. Celle-ci demandait une variation de l'efficacité $\varepsilon_{X,A}$ obtenue soit par superposition de feuilles absorbantes ou en utilisant des sources différentes par variation du seuil de détection, soit par variation du mélange gazeux (en ce qui concerne les erreurs systématiques introduites par l'extrapolation linéaire, voir section 2.3.). L'erreur introduite par la présence du ^{35}S, et qui semble prédominante, ne permet pas d'établir une corrélation entre les déviations de cette "technique normale" et les résultats obtenus. Il faut donc considérer toutes ces techniques individuelles comme également exactes (dans la limite d'environ 0,5%).

Pour obtenir plus d'information sur les causes les plus probables des aberrations de certains résultats, les valeurs (corrigées) de l'activité massique ainsi que leurs écarts-types ont été portés dans des diagrammes séparés, en fonction de tous les paramètres qui pourraient influencer de telles mesures, comme par exemple: numéro d'ampoule, dilution (oui ou non), valeur maximale de $\varepsilon_{X,A}$, valeur minimale de $\varepsilon_{X,A}$, dispersion de ε_X, taux de contamination (^{35}S) déterminé, diamètre des anodes du compteur proportionnel, épaisseur de la couche conductrice du support de source, masse moyenne de la goutte déposée, méthode utilisée pour déterminer cette masse (extrapolation ou méthode du pycnomètre), etc. Plusieurs de ces diagrammes sont reproduits dans les figures 6 à 12.

2.1.4. Précision et exactitude des méthodes de mesure utilisées. La répartition de fréquence des résultats communiqués (fig. 5) montre que les valeurs ne sont pas distribuées normalement ou, du moins, que leur nombre ne suffit pas pour déterminer la fonction de répartition. Par conséquent, on peut appliquer les règles établies dans le parag. 2.1.2. pour discuter leur précision et leur exactitude. Dans ce but on attribue aux erreurs de base relatives aux différentes méthodes de nouvelles valeurs unifiées (indiquées entre parenthèses dans les tableaux II à IV).

Le principe fondamental qui a déterminé cette attribution est l'hypothèse d'une incertitude relative, uniforme pour tous les laboratoires, c'est-à-dire la proportionnalité entre correction et erreur. Le but était d'arriver à des valeurs représentatives pour les méthodes appliquées dans des conditions "moyennes". Ces nouvelles erreurs sont combinées d'après les méthodes indiquées dans le paragraphe 2.1.2., pour arriver finalement à une incertitude totale d'une seule mesure et des différentes méthodes. Pour la détermination de l'exactitude des méthodes nous employons d'abord tous les résultats expérimentaux, puis seulement un certain nombre d'entre eux sélectionnés d'après le critère de Chauvenet, mais aussi et surtout d'après le bon sens. Ainsi nous avons retenu dans les mesures de rayons X deux résultats dont l'écart-type était inférieur à celui des deux autres de plus d'un ordre de grandeur. Quant aux mesures par coincidences, trois valeurs ont été écartées parce qu'elles n'étaient pas corrigées pour l'impureté en ^{35}S, et il a paru difficile d'ajouter une correction appropriée.
Le tableau IV donne séparément pour les trois groupes principaux de méthodes de mesure les valeurs moyennes de l'activité massique, de la précision et de l'exactitude déterminée d'après les trois procédés décrits plus haut (a_1 , a_2 et a_3), et permet de les comparer. Il ressort de ce tableau que la précision des mesures de rayons X est nettement inférieure à celle des deux autres méthodes, surtout si l'on tient compte de tous les résultats communiqués. Cependant, dans les deux cas où les sources principales d'erreurs ont été étudiées avec beaucoup de soin, il était possible d'arriver à une précision de 0,6%. Les valeurs numériques donnant l'exactitude de ces mesures sélectionnées pour les rayons X étaient respectivement $a_1 = 3,5\%$ et $a_2 = 9,3\%$. Une comparaison avec l'écart-type de 0,6% montre que quelques-unes des erreurs systématiques ont été probablement surestimées. Cependant l'ordre de grandeur paraît juste.
Le résultat montre qu'il ne faut pas employer de mesures de rayons X pour déterminer des activités si l'on a d'autres méthodes à sa disposition.
La précision de beaucoup la meilleure (aussi bien pour un seul laboratoire que pour plusieurs) a été trouvée dans le groupe 5 des mesures γ sélectionnées. Quoique l'écart-type extrêmement bas de 0,04% entre ces 5 mesures puisse être dû au hasard, l'ordre de grandeur est sans doute juste. L'exactitude pour ce groupe est évaluée à 0,4% pour la somme quadratique et à 1,1% pour la somme linéaire des erreurs. Ce résultat est en accord avec le caractère 1σ et 3σ de ces deux valeurs et avec l'écart-type expérimental.

La précision de la méthode des coincidences, mise en évidence par l'écart-type moyen dans un laboratoire, n'est que de 0,5%. Ce mauvais résultat, peu attendu, est sans doute dû à la présence de ^{35}S. Les résultats des laboratoires qui ont appliqué la méthode des coincidences à des solutions pures de ^{54}Mn ne montrent qu'un écart-type de 0,1 à 0,2%.
Les valeurs d'exactitude (a_1 et a_2), déterminées pour la solution contaminée

ainsi que pour la solution pure de ^{54}Mn, sont en accord avec le caractère 1σ et 3σ, et aussi avec l'écart-type expérimental. Cependant, l'exactitude pour la solution pure de ^{54}Mn ($a_1 = 0,45\%$, $a_2 = 1,5\%$) est un peu inférieure aux valeurs correspondantes pour la méthode γ. Cela pourrait s'expliquer par le nombre réduit de paramètres employés dans cette méthode.

Les exactitudes pour les valeurs moyennes des trois groupes de mesures se prêtent à une estimation d'une "valeur optimale" pour l'activité massique. On peut partir des simples moyennes arithmétiques 881,0, 883,6 et 886,2 $s^{-1}mg^{-1}$, parce que l'introduction de poids ne change normalement pas beaucoup les résultats pour les valeurs moyennes. En appliquant des poids proportionnels à l'inverse des carrés des écarts-types (s_x) ou des exactitudes (a_1 et a_2), on obtient comme meilleures valeurs 884,2, 884,3 et 884,0 $s^{-1}mg^{-1}$, selon la méthode envisagée. Ce bon accord montre que les méthodes de calcul employées méritent notre confiance. Comme la méthode statistique donne des résultats un peu plus cohérents que les deux autres, la valeur 884,3 $s^{-1}mg^{-1}$ a été choisie comme la "meilleure" estimation pour l'activité spécifique de la solution de ^{54}Mn rapportée au 1er avril 1965, à 0 h 00 T.U. Bien que cette valeur soit employée dans ce qui suit, il n'est pas exclu que la valeur vraie se situe plus bas de 0,1 ou 0,2%, car dans la plupart des cas aucune correction n'a été appliquée pour tenir compte des impuretés en ^{46}Sc et ^{55}Fe. Les valeurs a_3 dans le tableau V donnent les écarts moyens des résultats des trois groupes de mesures par rapport à cette "meilleure" estimation. Par conséquent, celle-ci représente la troisième des possibilités mentionnées en 2.1.2. pour indiquer l'exactitude.

Comme ce résultat le montre, l'évaluation a pu être faite d'une manière conséquente et utile, bien que les résultats disponibles fussent assez incomplets. Ceci est valable surtout en ce qui concerne la comparaison des exactitudes des différentes méthodes et des résultats. Les rapports des exactitudes pour les différents groupes de mesures sont pratiquement indépendants des méthodes de calcul appliquées, ce qui montre que pour atteindre le but envisagé ici toutes les méthodes peuvent être considérées comme utilisables. Une des raisons de ce bon accord est l'attribution de nouvelles valeurs uniformes pour les erreurs. Il nous semble que cette méthode s'impose dans la majorité des cas, car les erreurs rapportées par les différents laboratoires sont souvent difficiles à comparer. En particulier, on observe souvent que les laboratoires ayant soigneusement étudié l'influence possible d'un effet donnent des erreurs relativement grandes, tandis que les autres ont tendance à leur attribuer peu d'importance. Il est évident que l'emploi direct de telles valeurs dans une discussion sur l'exactitude nous mènerait à des conclusions complètement fausses.

2.2. Estimation d'une "meilleure" valeur pour l'activité massique

Les deux points essentiels dans la discussion de comparaisons sont d'une part l'analyse des méthodes de mesures et des techniques spéciales à l'égard de leur certitude et exactitude, et d'autre part l'estimation de la valeur la plus probable à attribuer à la quantité envisagée. Les deux points sont étroitement liés. Ainsi, l'étude faite dans la section précédente nous a déjà conduits à l'estimation d'une valeur probable pour l'activité massique de la solution de ^{54}Mn (884,3 s^{-1} mg^{-1}). L'analyse qui va suivre se base sur des hypothèses un peu différentes et sera, pour cette raison, traitée séparément.

Un examen préliminaire nous montre que pour tous les résultats (à l'exception d'un seul cas), la somme linéaire des erreurs systématiques estimées dépasse nettement l'erreur statistique. Par ailleurs, l'incertitude introduite par l'impureté est en général l'erreur systématique la plus importante (des exceptions seront mentionnées plus tard). Par conséquent, pour déterminer une "meilleure" valeur pour l'activité massique du ^{54}Mn il est avantageux de ne prendre en considération que les résultats déterminés par des méthodes qui ne demandent qu'une correction faible ou nulle pour l'impureté. Une correction est dite "faible" quand l'effet sur la valeur finale est plus petit d'un ordre de grandeur que l'impureté ($\approx$ 2%). L'erreur sur une telle correction peut être considérée comme très petite.

Ces critères sont valables surtout pour des mesures γ effectuées par rapport à une solution de ^{54}Mn calibrée d'une manière absolue à l'aide d'un spectromètre à scintillations ou d'une chambre d'ionisation. En raison de variations possibles dans la calibration du détecteur intermédiaire, on s'est contenté de choisir les mesures pour lesquelles la calibration avait été effectuée dans le mois précédant la date de référence de la comparaison. Un des laboratoires (A.E.C.L.) avait effectué des mesures γ avec un spectromètre à scintillations, ainsi qu'avec une chambre d'ionisation $4\pi\gamma$. Les deux mesures se basant sur la même calibration absolue d'une solution pure de ^{54}Mn, leur inclusion donnerait trop de poids à cette calibration dans l'analyse qui va suivre. Il fallait donc éliminer l'une des deux valeurs, ou employer leur valeur moyenne. Heureusement, les deux résultats, ainsi que leurs erreurs, sont pratiquement identiques, ce qui rendait le choix peu significatif. En ce qui concerne la détermination de l'erreur systématique, nous avons adopté la valeur moyenne, bien que cela soit un peu arbitraire. Parmi les 29 résultats disponibles, 6 ont été choisis de cette manière pour servir à l'estimation de la "meilleure"valeur. Le tableau VI donne un résumé des valeurs choisies, de leurs erreurs $s_{\bar{x}}$ (écart-type de la valeur moyenne) et des erreurs systématiques totales. Les valeurs des mesures de l'I.M.M.

demandent un commentaire. La méthode appliquée par ce laboratoire, qui consiste à déterminer le taux d'émission X dans un compteur 4π avec différents remplissages de gaz, a l'avantage d'éliminer toute influence de la contamination; mais pour arriver à des valeurs absolues du taux de désintégration, il faut admettre des valeurs pour ω_K et p_K. Le résultat donné par l'I.M.M. (903 $s^{-1}mg^{-1}$) est basé sur les valeurs $\omega_K = 0,250$ et $p_K = 0,917$. Avec les valeurs préférentielles de $\omega_K = 0,290$ et $p_K = 0,900$ (voir section 2.4.), on obtient une activité massique de 825 $s^{-1}mg^{-1}$, valeur appliquée dans l'analyse suivante. L'incertitude des deux paramètres ω_K et p_K a été prise en considération en ajoutant aux erreurs systématiques des contributions supplémentaires de 1,5% et de 0,27%, respectivement. L'erreur systématique totale de chaque mesure se compose au moins de 4, et même dans la plupart des cas de 6 erreurs individuelles Δ_i. Puisqu'il n'y a pas de raison valable pour que ces erreurs individuelles ne soient pas distribuées au hasard, il paraît naturel - pourvu que tous les Δ_i d'un laboratoire aient été estimés pour les mêmes limites de confiance - de faire la somme de ces erreurs d'une manière linéaire, $\sum \Delta_i$, ou quadratique, $\sqrt{\sum \Delta_i^2}$. Les deux valeurs pour l'erreur systématique totale qui en découlent sont indiquées dans le tableau VI.

Nous nous trouvons alors en face du vieux problème qui consiste à combiner des erreurs statistiques et systématiques. Admettons que tous les Δ_i de tous les laboratoires aient été estimés pour une limite de confiance correspondant à 99%, par exemple. On peut alors - sans être puriste - former une erreur totale "a" pour les mesures $\bar{x}$ d'une des manières suivantes:

$$A: \quad a = s_{\bar{x}} + \frac{1}{3} \sum \Delta_i$$

$$B: \quad a = s_{\bar{x}} + \frac{1}{3} \sqrt{\sum \Delta_i^2}$$

$$C: \quad a = \sqrt{s_{\bar{x}}^2 + \left(\frac{1}{3} \sum \Delta_i\right)^2}$$

$$D: \quad a = \sqrt{s_{\bar{x}}^2 + \left(\frac{1}{3} \sqrt{\sum \Delta_i^2}\right)^2}.$$

En négligeant les erreurs systématiques, on peut encore former, bien que ce soit plutôt d'un intérêt académique:

$$E: \quad a = s_{\bar{x}} .$$

Avec les données du tableau VI on a déterminé la valeur moyenne pondérée $\bar{\bar{x}}$ des six mesures choisies, ainsi que les erreurs dites intérieures et extérieures et leurs rapports. Ces erreurs, exprimées en pourcentage, sont définies par:

- erreur intérieure : $a_I = 1 / \sqrt{\sum a_i^{-2}}$

- erreur extérieure : $a_E = \dfrac{100}{\bar{\bar{x}}} \sqrt{\dfrac{\sum \left[a_i^{-2} (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 \right]}{(n-1) \sum a_i^{-2}}}$

avec n = nombre de mesures. Les valeurs numériques se trouvent dans le tableau VII.

Si les valeurs individuelles $\bar{x}_i$ font partie d'une population normale, ainsi que les a_i, on peut montrer que le rapport des erreurs intérieures et extérieures a une espérance mathématique de 1, avec un écart-type de $1 / \sqrt{2 (n - 1)}$. Pour aucune de ces combinaisons ce rapport ne dépasse le double de l'écart-type correspondant à n = 6. En outre, le petit nombre de résultats ne nous permet pas de donner la préférence à l'une des méthodes proposées. Les valeurs moyennes pondérées x sont identiques à 0,1% près.

Le résultat de l'I.M.M. diffère de 6,7% des autres; le calcul a été refait en négligeant cette valeur. Le tableau VIII en montre le résultat. Les valeurs sont également cohérentes, mais de nouveau aucune des méthodes n'est nettement supérieure aux autres. Dans ce cas (n = 5) on s'attend à un rapport $a_I / a_E = 1,00 \pm 0,35$.

Dans les considérations précédentes on a supposé une limite de confiance de 99% pour les erreurs systématiques. Par conséquent, elles ont été divisées par 3 avant de les combiner avec l'erreur statistique. Cette hypothèse paraît assez arbitraire; c'est pourquoi on a répété les calculs (avec les 6 mesures) sans le facteur 1/3; les résultats sont rassemblés dans le tableau IX. Tandis qu'avant le rapport des erreurs était très proche de 1, il s'en écarte maintenant sensiblement. D'autre part, le rapport est plus proche de l'unité pour d'autres méthodes de combinaison. Les résultats pour la valeur moyenne totale ne diffèrent de nouveau que très peu les uns des autres.

En conclusion, il convient de reconnaître qu'aucune des combinaisons n'apparaît comme nettement supérieure aux autres - tout en supposant qu'il existe une possibilité de combiner les erreurs statistiques et systématiques. La plupart des méthodes envisagées donnent des résultats cohérents; il en résulte qu'on peut attribuer une certaine confiance aux valeurs moyennes totales qui en découlent. Une estimation prudente donne comme "meilleur" résultat pour l'activité massique de la solution de ^{54}Mn distribuée la valeur $(884 \pm 3)\ s^{-1}mg^{-1}$ à la date de référence, où l'erreur correspond à une limite de confiance de presque 100%. Ce résultat est en accord avec la valeur estimée dans le chapitre précédent avec d'autres hypothèses.

2.3. Influence des impuretés β dans les mesures par coincidences (X, A)-γ

La méthode la plus utilisée dans cette comparaison est la mesure des coincidences entre les rayons X et les électrons Auger d'une part, et le rayonnement γ d'autre part. Environ 50% des résultats ont été déterminés au moyen de mesures de coincidences $4\pi(X,A)-\gamma$. Pour une solution de ^{54}Mn cette méthode donne les valeurs les plus précises. Cependant, si la solution est contaminée par un émetteur β pur - comme c'est le cas - la détermination exacte de la teneur en ^{54}Mn demande des informations supplémentaires.

Pour une solution contaminée, la relation entre les taux $N_{X,A}$, N_γ, N_C et le taux de décroissance N_o - on suppose toutes ces valeurs déjà corrigées pour le mouvement propre, le temps mort et les coincidences fortuites -, à condition que le canal γ soit ajusté sur la raie photoélectrique de 835 keV, est donnée par:

$$\frac{N_{X,A}\,N_\gamma}{N_C} = N_o \left[1 - \varepsilon_{(X,A)_\gamma} + \left(\varepsilon_{(X,A)_\gamma} + r\,\varepsilon_S \right) \frac{N_\gamma}{N_C} \right]$$

avec

$\varepsilon_{(X,A)_\gamma}$ = sensibilité du compteur (X, A) pour les γ,

ε_S = sensibilité pour l'émetteur β (^{35}S),

r = part relative (variable en temps) de la contamination.

De nombreux laboratoires participant à la comparaison ont employé cette équation (ou une équation dérivée) pour déterminer le taux de décroissance N_o par variation de $\varepsilon_{X,A} = N_C / N_\gamma$. En supposant que

$\varepsilon_{(X,A)_\gamma}$ et $r\,\varepsilon_S$ restent constants quand $\varepsilon_{X,A}$ varie, la quantité $N_{X,A}\,N_\gamma/N_C$ en fonction de N_γ/N_C donne une ligne droite avec une pente $N_o(\varepsilon_{(X,A)_\gamma} + r\,\varepsilon_S)$, et une ordonnée égale à $N_o(1 + r\,\varepsilon_S)$ pour $N_\gamma/N_C = 1$. Si $\varepsilon_{(X,A)_\gamma}$ est connu par d'autres mesures, ces deux données permettent de déterminer N_o, de même que $r\,\varepsilon_S$.

Malheureusement, tout changement expérimental de N_γ/N_C influence en même temps $\varepsilon_{(X,A)_\gamma}$ et ε_S. Il en résulte que les quantités recherchées N_o et r ne peuvent pas être tirées directement d'une représentation graphique, même pour une dépendance linéaire. Une extrapolation limitée au-delà du domaine accessible de N_γ/N_C peut être justifiée, mais pour déterminer les vraies valeurs de N_o et de r il faut une information supplémentaire indiquant la dépendance des quantités $\varepsilon_{(X,A)_\gamma}$ et ε_S de la valeur de N_γ/N_C. Cependant, ces fonctions sont difficiles à déterminer, et il est même possible qu'elles ne soient pas rigoureusement les mêmes pour toutes les sources.

Une considération qualitative sur les méthodes permettant de faire varier N_γ/N_C nous amène à la conclusion qu'une analyse linéaire conduit toujours, dans le cas de la contamination du ^{54}Mn par du ^{35}S, à une erreur positive pour N_o. La grandeur de cette erreur peut être estimée en supposant les résultats obtenus par l'analyse linéaire aux mesures γ, qui se basent d'une manière indirecte sur des mesures par coincidences de solutions pures de ^{54}Mn. On trouve ainsi que la valeur moyenne formée à partir de 9 mesures par coincidences de la solution contaminée dépasse la valeur moyenne de 8 mesures γ de 0,4% environ. Deux laboratoires (N.R.C. et P.T.B.) ont employé les deux méthodes (mesures par coincidences avec analyse linéaire et comparaison γ) en même temps, et dans les deux cas les résultats des mesures de coincidences étaient plus élevés de 0,45%. Une conclusion analogue découle de l'information apportée par l'A.E.C.L.

Aussi r, comme N_o, ne se déterminent-ils pas exactement par ce procédé. Comme conséquence de la contamination, l'extrapolation linéaire sur $N_\gamma/N_C = 1$ a donné une valeur qui dépasse de 2% environ le taux de décroissance déterminé au moyen de mesures γ. Mais cet excédent ne doit pas correspondre au contenu relatif de ^{35}S, car cela supposerait que ε_S varie linéairement avec $\varepsilon_{X,A}$ et que $\varepsilon_{(X,A)_\gamma}$ reste constant. Il en résulte que des procédés plus directs, comme ceux qui ont été employés par exemple par l'A.A.E.C., le C.E.N.S. et l'A.I.E.A., s'y prêtent mieux.

Par conséquent, les seules méthodes pour une détermination exacte du contenu en ^{54}Mn d'une solution contaminée, à part des comparaisons γ avec une solution pure de ^{54}Mn dont nous avons parlé, sont les mesures par coincidences X-γ. Car avec ces méthodes on n'absorbe pas seulement les électrons Auger, mais aussi tous les β de la contamination, à condition que l'influence du rayonnement de freinage et la sensibilité γ du compteur X puissent être prises en considération d'une manière satisfaisante.

2.4. Rendement de fluorescence K du ^{54}Cr

Une connaissance exacte du rendement de fluorescence ω_K, c'est-à-dire la probabilité de l'émission d'un quantum X_K s'il existe un "trou" dans la couche K, est une condition préalable pour toute détermination d'activité par mesure du taux d'émission X. Cette méthode est appliquée surtout aux émetteurs à capture K pure, mais par ailleurs elle présente de l'intérêt pour bien d'autres études portant sur la conversion ou l'effet photoélectrique, etc. Aussi existe-t-il déjà beaucoup de tentatives pour déterminer cette quantité (33 - 35). Cependant, il y a quelques années encore, l'exactitude atteinte ne dépassait guère 20% à cause de la faible énergie du rayonnement. Cette situation peu satisfaisante, ainsi que l'espoir d'être capable de mesurer des effets secondaires, laissent prévoir que tout perfectionnement de la méthode de mesure du rendement de fluorescence serait très intéressant. On aurait pu inclure la détermination de cette valeur pour le ^{54}Cr dans le programme de la présente comparaison, par exemple. Il semble que le ^{54}Mn nous offre la meilleure possibilité à présent pour une mesure précise de cette quantité, car le schéma de désintégration permet une détermination exacte de l'activité, et l'énergie des quanta X_K se prête pour des mesures très précises du taux d'émission X_K d'après différentes méthodes. D'autres méthodes souvent employées pour mesurer ω_K sont moins exactes. En voici quelques-unes: excitation de fluorescence dans le gaz d'un compteur proportionnel par irradiation externe (36 - 41), excitation de fluorescence dans des feuilles minces (42 - 45), comparaison des intensités des électrons de conversion et des électrons Auger (46 - 50), comparaison des intensités des rayons X et des électrons Auger (37, 40, 41, 51 - 54), et des méthodes de coincidences (55 - 61). Seulement dans les domaines de Z où le rendement de fluorescence est très bas ou très haut, une de ces méthodes peut être plus exacte que la mesure du taux d'émission X_K avec une détermination de l'activité au moyen du rayonnement γ du ^{54}Mn.

Au cours des dernières années, l'exactitude des mesures de rendement de fluorescence a été améliorée d'un ordre de grandeur. Les premiers résultats exacts de Taylor et Merritt (61), pratiquement passés inaperçus pendant longtemps, furent suivis par un certain nombre d'autres études (62 - 67). Les dernières, et les plus poussées (66, 67), ont réussi

à atteindre une précision de quelques pour mille pour le rendement de fluorescence du ^{54}Cr. Une valeur moyenne des dernières mesures donne comme "meilleur" résultat pour le ^{54}Cr : $\omega_K = 0,280$. Les résultats de cette comparaison sont en bon accord avec ce nombre. La valeur moyenne du taux d'émission massique X_K de la solution distribuée est 222 $s^{-1}mg^{-1}$, valeur valable pour le groupe choisi du tableau V, ainsi que pour toutes les mesures X. Avec la valeur moyenne pour l'activité massique de 884,3 $s^{-1}mg^{-1}$ et une probabilité $p_K = 0,900$ pour la capture K, on déduit un rendement de fluorescence K de 0,279.

3. RESUME ET CONCLUSIONS

La comparaison de solutions de ^{54}Mn de 1965 était prévue comme la première mesure d'un émetteur à capture K. A la suite de la contamination par 2% environ de ^{35}S - découverte malheureusement trop tard -, cette entreprise finissait, sans intention originale, par devenir une comparaison de solutions considérablement détériorées. Bien que cette mauvaise fortune soit très regrettable, et ait parfois rendu assez difficiles les mesures, il est néanmoins vrai que cette situation nous a aussi permis d'arriver à de nouveaux résultats intéressants.

Seize laboratoires nationaux et internationaux ont pris part à la comparaison et ont communiqué 29 résultats déterminés selon différentes méthodes. La dispersion totale, calculée à l'aide d'une période de 313 jours et des meilleures valeurs des paramètres ω_K et p_K connues actuellement, est de 13%. Les deux valeurs extrêmes sont dues à des mesures de taux d'émission X_K. Cela nous montre que ce procédé comporte d'autres difficultés, outre l'incertitude pour ω_K et p_K. Les principales sources d'erreurs résident dans l'estimation de l'auto-absorption et de l'absorption par le support, de même que dans l'extrapolation pour une efficacité de 100% du compteur X_K. S'il existe d'autres méthodes plus précises, comme dans le cas du ^{54}Mn, on devrait en tirer parti.

La dispersion maximale des mesures par coincidences était de 10,6%. En éliminant les trois valeurs qui s'écartent le plus des autres, on obtient pour les 13 mesures qui restent une dispersion de 3,8%. Ce résultat, très mauvais pour une mesure par coincidences, est dû surtout à la contamination par le ^{35}S. Puisque $\varepsilon_{X,A}$ est considérablement au-dessous de l'unité, la correction constitue un multiple du pourcentage de l'impureté. On peut montrer, en outre, que la méthode de l'analyse linéaire, qui a été souvent appliquée aux mesures par coincidences en faisant varier $\varepsilon_{X,A}$, donne une valeur trop élevée pour N_o. Dans notre cas (2% environ de ^{35}S), cette erreur systématique est évaluée à 0,4%.

Une correction plus exacte demande une connaissance de l'influence de ε_S sur $\varepsilon_{X,A}$.

La meilleure méthode en ce qui concerne la précision et l'exactitude semble être la mesure relative du taux d'émission γ comparé à une solution pure de ^{54}Mn calibrée par des mesures par coincidences $4\pi(X,A)-\gamma$. Il est également possible d'employer la relation empirique entre ε_γ et E_γ du dispositif expérimental, ou de combiner ces deux méthodes, en confirmant la mesure absolue de la solution pure de ^{54}Mn avec d'autres radionucléides. Puisque les mesures γ relatives se font couramment avec une précision de 0,1% pour le rapport des activités, le résultat de ce groupe est à peu près caractéristique pour la précision et l'exactitude qu'on pourrait attendre dans une comparaison de solutions pures de ^{54}Mn. Si l'on ne prend en considération que les mesures qui se basent sur un étalonnage effectué à l'aide d'une solution pure de ^{54}Mn, on obtient une dispersion maximale de 2%. En se limitant, en plus, aux cas où l'étalonnage de la solution pure de ^{54}Mn était relativement récent, la dispersion tombe au-dessous de 1%. Ce résultat est en bon accord avec celui d'autres comparaisons d'émetteurs β-γ. On peut en déduire que la valeur la plus probable pour l'activité massique de la solution de ^{54}Mn distribuée aux laboratoires est:

$$884\ s^{-1}mg^{-1},\ \text{le } 1.4.1965,\ \text{à } 0\ h\ 00\ T.U.$$

Le fait que ce sont précisément les mesures γ qui donnent les résultats les plus exacts est contraire à l'opinion toujours très répandue selon laquelle une méthode absolue est supérieure à une mesure relative. Par contre, dans bien des cas, comme le nôtre, avec une contamination ou un fort contenu d'entraîneur, la mesure relative des γ donne de meilleurs résultats. Il serait souhaitable, dans chaque laboratoire qui s'occupe de l'étalonnage de radionucléides, d'avoir un dispositif, stable dans le temps, permettant de mesurer des rayons γ dont l'efficacité a été déterminée pour un domaine d'énergie aussi large que possible. Un tel appareil offrirait plusieurs avantages simultanément. Il permettrait, par exemple, de comparer les résultats avec ceux d'anciennes mesures absolues, et on éviterait de baser un résultat sur une seule mesure - peut-être incorrecte. On pourrait également contrôler facilement avec beaucoup de précision des dilutions de solutions radioactives, etc. Un autre aspect pratique est la simplicité des opérations, qui permet d'effectuer des mesures très précises en peu de temps, après un seul étalonnage.

D'une manière générale, on peut tirer de cette comparaison la conclusion qu'il faut apporter plus de soin à l'étude de la présence éventuelle d'impuretés dans les substances étalons. Il a été mis en évidence qu'il ne suffit pas de se limiter aux radionucléides dont la présence est probable ou possible en raison de la méthode de fabrication. En général, des résultats d'activités obtenus avec une précision de fraction d'un pourcent sont illusoires sans une telle étude. Cette remarque est aussi valable pour beaucoup de mesures de périodes publiées.

REFERENCES

1 A. Rytz, Compte rendu des résultats de la comparaison internationale d'une solution de ^{54}Mn (BIPM, août 1965)

2 A. Rytz, Panel meeting, discussion of four international comparisons of radionuclide solutions organized by the BIPM (april 1967)

3 J.A. Bearden, NYO-10586, 1964, p. 15

4 S. Reed, in Marton (ed.), "Meth. of Exp. Phys.", vol. 5B; "Nucl. Phys." (Acad. Press N.Y., 1963), p. 807

5 J. Topping, "Errors of observation and their treatment" (London, 1962), p. 11

6 ASTM Spec. Techn. Publ. No. 335, "Manual for conducting an interlaboratory study of a test method", 1963

7 W.C. Guenther, "Analysis of variance" (Prentice Hall, 1964)

8 J. Mandel and G. Warnimont, "A course on the evaluation and interpretation of physical and chemical testing methods", 1963

9 D.R. Cox, "Planning of experiments" (Wiley N.Y., 1958), p. 7

10 Réf. 6, pp. 4 et 5

11 Réf. 3, p. 16

12 Ch. Eisenhart, Photogr. Eng. 18, pp. 545 et 546 (1952)

13 Réf. 4, p. 808

14 J. Mandel, "The stat. analysis of exp. data" (N.Y., 1964)

15 W.J. Youden, "Statist. methods for chemists" (Wiley N.Y., 1951)

16 P.J. Campion and A. Williams, Health Phys. 11, 769 (1965)

17 R. Vaninbroukx, EANDC-53 "S", 1965, p. 291 et suivantes

18 P.C. Stevenson, NAS-NS 3109, 1966, p. 56 et suivantes

19 W.M. Smart, "Combination of observations" (Cambridge, 1958), p. 73

20 Réf. 12, p. 546

21 Réf. 12, p. 552

22 F.J. Linning, J. Mandel and J.M. Peterson, Anal. Chem. 26, 1102 (1954)

23 O. Diettrich, PTB VI C/N-4, 1965

24 P. Denis, O. Diettrich, A. Gandy, H. Moret, S. Wagner, "Rapport sur les erreurs de mesures", Euratom Working Group on Neutron Dosimetry, 1966

25 Réf. 6, pp. 6 et 10

26 Réf. 18, p. 95

27 W. Bambynek and D. Reher, IJARI 18, 19 (1967)

28 W. Bambynek, E. De Roost, A. Spernol, W. van der Eijk and R. Vaninbroukx, EUR 2524, 1965

29 W. Bambynek, Zs. f. Phys. 206, 66 (1967)

30 W.B. Mann and H.H. Seliger, NBS Circ. 594, 1958

31 J.S. Merritt and J.G.V. Taylor, CRGP-1256, 1967

32 P.J. Campion, IJARI 4, 232 (1959)

33 E.H.S. Burhop, "The Auger effect" (Cambridge, 1952)

34 M.A. Listengarten, Bull. Acad. Sc. USSR, Phys. Ser. 24, 1050 (1960)

35 R.W. Fink, R.C. Jopson, H. Mark and C.D. Swift, Rev. Mod. Phys. 38, 513 (1966)

36 G. Bertolini, A. Bisi, L. Zappa, Nuovo Cimento 9, 10, 1424 (1953)

37 G.R. Harrison, C.R. Crawford, J.I. Hopkins, Phys. Rev. 100, 841 (1955)

38 J. Heintze, Z. Physik 143, 155 (1955)

39 R.E. Johnston, Master-Thesis (Nashiville, 1958) TID-14854

40 W.F. Frey, R.E. Johnston, J.I. Hopkins, Phys. Rev. 113, 1057 (1959)

41 C. Godeau, NBS-Technical Note n° 91, 1961

42 C.E. Roos, Phys. Rev. 93, 401 (1954)

43 C.E. Roos, Phys. Rev. 100, 1267 (1955)

44 C.E. Roos, Phys. Rev. 105, 931 (1957)

45 E.T. Patronis Jr., C.H. Braden, D.L. Wyly, Phys. Rev. 105, 681 (1957)

46 C.D. Broyles, D.A. Thomas, S.K. Heynes, Phys. Rev. 89, 715 (1953)

47 C.H. Pruett, R.G. Wilkinson, Phys. Rev. 96, 1340 (1954)

48 J. Laberrigue-Frolow, P. Radvanyi, J. Phys. Radium 17, 944 (1956)

49 J.C. Nall, Q.L. Baird, S.K. Haynes, Phys. Rev. 118, 1278 (1960)

50 J. Ravier, P. Marguin, A. Moussa, J. Phys. Radium 22, 249 (1961)

51 R.W. Fink, R.B. Moler, Bull. Am. Phys. Soc. 6, 428 (1961)

52 P. Kramer, Thesis (Amsterdam, 1961)

53 A.A. Konstantinov, I.A. Sokolova, T.E. Sazenova, Bull. Acad. Sc. USSR, Phys. Ser. 25, 219 (1961)

54 P. Kramer, A. De Beer, E.C. Bos, J. Blok, Physica 28, 582 (1962)

55 J.P. Welker, M.L. Perlman, Phys. Rev. 100, 74 (1955)

56 H.L. Hagedoorn, J. Konijn, Physica 23, 1069 (1957)

57 H.L. Hagedoorn, Thesis (Delft, 1958)

58 J. Konijn, H.J. Hagedoorn, B. Van Nooijen, Physica 24, 129 (1958)

59 J. Konijn, B. Van Nooijen, H.L. Hagedoorn, Physica 24, 377 (1958)

60 H.L. Hagedoorn, A.H. Wapstra, Nucl. Phys. 15, 146 (1960)

61 J.G.V. Taylor and J.S. Merritt, Proc. of the Int. Conf. on the role of Atomic Electrons in Nuclear Transformations (Warsaw, 1963)

62 M. Leistner und K. Friedrich, Atomkernenergie 10, 311 (1965)

63 W. Bambynek, E. De Roost, A. Spernol, W. Van der Eijk and R. Vaninbroukx, EUR-2524.e, 1965

64 J. Legrand, CEA-R-2813, 1965

65 M. Petel and H. Houtermans, "Standardization of radionuclides" (Vienna, 1967)

66 W. Bambynek and D. Reher, IJARI 18, 19 (1967)

67 W. Bambynek, Z. f. Physik 206, 66 (1967)

Tableau I - Liste des laboratoires ayant soumis leurs résultats et nom des personnes ayant effectué les mesures

1	AAEC	Australian Atomic Energy Commission, Lucas Heights, Australie (G. Lowenthal, J.K. Parry)
2	AECL	Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River, Canada (J.S. Merritt, J.G.V. Taylor)
3	AIEA	Agence Internationale de l'Energie Atomique, Vienne, Autriche (M. Pétel)
4	BCMN	Bureau Central de Mesures Nucléaires d'Euratom, Geel Belgique (W. Bambynek, E. Celen, E. De Roost, G. Grosse, O. Lerch, D. Reher, A. Spernol, R. Vaninbroukx)
5	BIPM	Bureau International des Poids et Mesures, Sèvres, France (A. Rytz)
6	CENS	Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette, France (Brethon, Legrand)
7	CNAM	Conservatoire National des Arts et Métiers (Laboratoire National d'Essais), Paris, France (R. Touzin)
8	IAR	Institut für Angewandte Radioaktivität, Leipzig, Allemagne (K. Friedrich, M. Leistner)
9	IKO	Instituut voor Kernphysisch Onderzoek, Amsterdam, Pays-Bas (W. Nagel, A. de Ruyter)
10	IMM	Institut de Métrologie D.I. Mendéléev, Leningrad, U.R.S.S. (A.A. Konstantinov, N.I. Karmalicin, T.E. Sazonova)
11	JEN	Junta de Energia Nuclear, Madrid, Espagne (C.E. Granados, F. Sagastibelza)
12	NBS	National Bureau of Standards, Washington, Etats-Unis d'Amérique (L.M. Cavallo, J.M.R. Hutchinson, R.W. Medlock, D.H. Walker)
13	NPL	National Physical Laboratory, Teddington, Royaume-Uni (A. Williams, I. Goodier)
14	NPRL	National Physical Research Laboratory, Pretoria, Afrique du Sud (A.S.M. de Jesus, J. Steyn)
15	NRC	Conseil National de Recherches du Canada, Ottawa, Canada (A.P. Baerg, G.C. Bowes)
16	PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Allemagne (K.F. Walz, H.M. Weiss)

Tableau II – Résultats obtenus par les mesures du rayonnement X

n° mesure	n° amp.	labo-ratoire	méthode	valeur des constantes utilisées par le laboratoire et dans ce rapport ( )			valeur indiquée par le laboratoire et valeur unifiée ( ) de: a) correction en % de N_o b) erreurs en % de la correction c) erreurs en % de N_o																					activité massique au 1.4.1965 $s^{-1}\ mg^{-1}$		écart-type	écart-type de la moyenne	$\sqrt{\Sigma\Delta_i^2}$	$\Sigma\Delta_i$	$\Sigma\Delta_i$	$\frac{N_o - \overline{N}_o}{\overline{N}_o}$
							auto-absorption des rayons X			absorption des rayons X par le support			ε_x (du compteur)			$(\varepsilon_x)_\gamma$			contamination en ^{35}S			$T_{1/2}$	temps mort	mouv. propre	prép. source	autres 1)	statist. de compt.	rapportée N_o	corrigée pour les constantes	% s (nombre de sources)	% $s_{\bar{x}}$ (nombre de sources)	$i = 1 - 13$ %	$i = 1 - 12$ $+ 3\ s_{\bar{x}}$ %	$i = 1 - 12$ $+ 3\ s$ %	%
				p_K	ω_K	$T_{1/2}$	a)	b)	c)	a)	b)	c)	a)	b)	c)	a)	b)	c)	a)	b)	c)	c)	c)	c)	c)	c)	c)	(N_{XK})				a_1	a_2	a_2'	a_3
				1	2				3			4			5			6			7	8	9	10	11	12	13								
1	4 et 5	IAR	4π à pression Ar/CH_4 $\lesssim 35\ N/cm^2$	0,917 ? (0,900 ± 0,6%)	0,250 ? (0,280 ± 1,0%)	299,4 (313 ± 1,0%)	2,0 (6,0) 2) 3)	50 (50)	1,0 (3,0)	>8 (1,0)	6,25 (20)	0,5 (2,0)	? (0)	-	0 (0,2) 4)	2,8 (2,8)	18 (10)	0,5 (0,3)	5,5 (5,5)	27 (15)	1,5 (0,8)	0,1 (0,1)	0,1 (0,04)	0,25 (0,8)	0,3 (0,3)	0,5 (0,5)	0,25 (0,25)	1035 (236)	940	7,6 ? (40)	1,20 (40)	4,0	32,4	13,2	6,30
2	10	BCMN	4π à pression Ar/CH_4 (9/1) $\lesssim 50\ N/cm^2$	0,900 (0,900 ± 0,6%)	0,277 (0,280 ± 1,0%)	313 (313 ± 1,0%)	<6,0 (6,0)	67 (50)	4,0 (3,0)	<6,9 (6,9)	36 (20)	2,5 (1,4)	0 (0)	-	0,2 (0,2)	3,0 (3,0)	6,7 (10)	0,2 (0,3)	5,0 (5,0)	12 (15)	0,6 (0,75)	0,02 (0,05)	0,3 (0,3)	0,02 (0,02)	0,2 (0,2)	(0,5) 5)	0,2 (0,2)	880 (219)	870	0,69 (3) 6)	0,40 (3)	3,7	10,4	9,5	1,62
3	10	BCMN	angle solide à géométrie moyenne 7)	0,900 (0,900 ± 0,6%)	0,277 (0,280 ± 1,0%)	313 (313 ± 1,0%)	9,0 (6,0)	44 (50)	4,0 (3,0)	12,5 (12,5)	3,2 (3,2)	0,4 (0,4) 8)	4,2 (4,2)	12 (12)	0,5 (0,5)	10 (10)	2 (2)	0,2 (0,2)	0 (0)	- -	0 (0)	0,04 (0,1)	0,02 (0,02)	0,1 (0,2)	0,2 (0,2)	0,4 (0,4)	0,1 (0,1)	902 (224,9)	892	0,53 (3)	0,31 (3)	3,3	8,2	7,5	0,87
4	29 et 31	IMM	3 remplissages différents CH_4 et Ar/CH_4 1 à 5 N/cm^2 9)	0,917 ? (0,900 ± 0,6%)	0,250 (0,280 ± 1,0%)	299,4 ? (313 ± 1,0%)	0 (6,0) 3)	(50)	0 (3,0)	<8 (8)	12,5 (20)	1,0 (1,6)	? (?)	-	0,7 (3) 10)	0,3 (?)	6,7	0,02 (0,3)	0 (?)	-	0 (3,0) 11)	0,17 (0,3)	0,1 (0,1)	0,01 (0,01)	0,1 (0,2)	(0,5)	0,1 (0,1)	910 (208)	825	4,1 (10)	1,30 (10)	5,6 12)	25,9	17,5	6,71

1) Correction pour électrons de conversion négligée, bien qu'elle puisse introduire une erreur de 0,5%; corrections pour rayonnement L non discutées par IAR et IMM

2) Cette valeur peut être plus grande que ce qu'on attend, compte tenu de l'efficacité relative aux sources $4\pi(XA)-\gamma$

3) IJARI 18, 19, 1967

4) Pourrait être plus grande (pression $< 35\ N\ cm^{-2}$)

5) Estimation des erreurs maximales dues à des photo-électrons secondaires, etc.

6) 8 sources supplémentaires non quantitatives préparées par évaporation sous vide ou électrolyse, utilisées seulement pour déterminer ω_K

7) Nucl. Instr. Meth. 39, 104, 1966

8) Absorption par la fenêtre

9) Instr. Techn. Exp. URSS 1, 67, 1959

10) Comme l'énergie X_K est assez élevée pour cette méthode, des erreurs sérieuses pourraient être causées par échappement X dans Ar/CH_4 et absorption X en CH_4. Rien n'a été signalé sur ces effets; erreur estimée à titre d'essai (l'erreur indiquée par le laboratoire se rapporte seulement aux nouveaux remplissages)

11) A titre d'essai; c'est l'ordre de grandeur de la correction qui ne peut être appliquée sans connaître les détails expérimentaux

12) Une meilleure estimation serait possible si les détails concernant les corrections étaient mieux connus.

Tableau III – Résultats obtenus par les mesures relatives du rayonnement γ

n° mesure	n° amp.	laboratoire	méthode	sources	ε_γ %	méthode d'étalonnage	corrections indiquées par le laboratoire (%)					erreur indiquée par le laboratoire et erreur unifiée ( ) en %								écart-type % s (nomb. de sources)	écart-type de la moyenne % $\frac{s}{\bar{x}}$ (nomb. de sources)	activité corrigée 1.4.65 s^{-1} mg^{-1} 1)	$\sqrt{\Sigma\Delta_i^2}$ i = 1 – 7 % a_1 2)	$\sqrt{\Sigma\Delta_i^2}$ i = 1, 4, 6, 7, 8 % a_1 3)	$\Sigma\Delta_i$ i = 1 – 7 + 3 s % a_2 2)	$\Sigma\Delta_i$ i = 1, 4, 6, 7, 8 + 3 s % a_2 3)	$\Sigma\Delta_i$ i = 1, 2, 5, 6, 7 + 3 $\frac{s}{\bar{x}}$ % a_2' 2)	$\Sigma\Delta_i$ i = 1, 6, 7, 8 + 3 $\frac{s}{\bar{x}}$ % a_2' 3)	$\frac{N_o - \bar{N}_o}{\bar{N}_o}$ % a_3
							temps mort	mouv. propre	période	période étalon	impuretés	sources prép. 1	source étalon 2	statist. de compt. étalon 3	statist. de compt. mesur. 4	période étalon 5	période source 6	impuretés 7	ε_γ 8											
5	3 et 6	NBS	chambre d'ionisation à 4π	ampoules spéciales	?	comparaison avec étalon Ra 4)	0	?	≈0	≈0	0	0 (0,2) 5)			0,1 (0,1)		0 (0)	<1 (0,2)	0,4 (0,4) 6)	0,1? (2)	(0,1)? (2)	896,5	–	0,50	–	1,2	–	1,1	1,38
6	3 et 6	NBS	NaI 75 x 75 mm discrimination sur le pic	gouttes 18–47 mg sur 0,06 mm polyester (sandw.)	(≈1)	étalons de Mn pur (1963)	<0,1	<1,5	≈0	≈200	0	0 (0,2)	0,4 (0,4) 7)	0,1 (0,1)	0,1 (0,1)	0,25 (0,5)	0 (0)	0 (0,2)	–	0,1? (8)	(0,1)? (8)	893	0,71	–	1,8	–	1,6	–	0,98
7	10	BCMN	NaI 75 x 75 mm discrimination à 15 keV	sources normales 4πβ–γ 12 – 45 mg	15,25 5,44 2,70	a) courbe ε_γ Au, Sr, Nb, Sc, Co (4πβ–γ) b) Mn pur 4π(XA)–γ	<1,5	<0,3	≈0	≈0	0,18 (Sc)	0 (0,2)	0,2 (0,3)	0,1 (0,1)	0,1 (0,1)	0 (0)	0 (0)	0 (0,1)	0,2 (0,2)	0,12 (10)	0,04 (10)	883,2	0,40	0,32 moyenne: 0,36	1,16	0,96 moyenne: 1,06	0,72	0,62 moyenne: 0,67	0,12
8	13 et 14	AECL	NaI 75 x 75 mm discrimination sur le pic (compt. 4πβ–γ)	sources normales 4πβ–γ 20–36 mg	6,186	Mn pur 4π(XA)–γ	<0,4	<0,06	≈3	≈3	0	0 (0,2)	0,15 (0,2)	0,1 (0,1)	0,1 (0,1)	0 (0)	0 (0)	0 ? (0,2)	–	0,18 (7)	0,07 (7)	883,7	0,37	–	1,34	–	0,81	–	0,07
9	13 et 14	AECL	chambre d'ionisation à 4π	ampoules spéciales	?	Mn pur 4π(XA)–γ	0	?	?	?	0	0 (0,2)	0,15 (0,2)	0,1 (0,1) 8)	0,1 (0,1)	0 (0)	0 (0)	0 (0,2)	–	? (0,1)? (3)	(0,1)? (3)	883,0	0,37	–	1,10	–	0,90	–	0,15
10	29 et 31	IMM	NaI 63 x 38 mm discrimination à 50 keV	gouttes 40 – 100 mg sur 0,1 mg cellulose (+ Al)	(≈1)	Mn pur 4π(XA)–γ	<0,5	<0,15	≈8	?	0	0 (0,2)	0,7 (0,5)	1,2 (0,4)	1,2 (0,4)	– (0,2)	– (0,2)	0 (0,2)	–	3,8 (10) 9)	1,2 ? (10)	879 10)	0,85	–	13,5	–	4,9	–	0,60
11	40 et 53	IKO	cristaux à puits NaI 75 x 75 et 63 x 63 mm discrimination sur le pic	ampoules normales	0,538 14,2	courbe ε_γ avec Au, Cs, Y, Sc, Na, Co, Al	<4	?	<5	?	0	0 (0,2)			– (0,3)	0 (0)	0 (0,3)	0 (0,2)	2,0 (1,0)	<2 ? (40)	2 ? (40)	873 11)	–	1,12	–	8,0	–	7,7	1,28
12	46	PTB	chambre d'ionisation à 4π	ampoules spéciales	?	Mn pur 4π(XA)–γ	0	<2,0	1,4	≈0	0	0 (0,2)	0,5 (0,2)	0,1 (0,1)	0,1 (0,1)	0 (0)	0 (0)	0 (0,2)	–	0,1 ? (0,1)? (?)	0,06 (0,1)? (?)	884,3	0,37	–	1,10	–	0,9	–	0
13	48 et 49?	NPL	chambre d'ionisation à 4π	?	?	Mn pur 4π(XA)–γ	0	<0,7	?	?	0	0 (0,2)	0,1? (0,2)	0,1 (0,1)	0,1 (0,1)	0 (0)	0 (0)	0 (0,2)	–	0,1 ? (0,1)? (?)	(0,1)? (?)	883,7	0,37	–	1,10	–	0,9	–	0,07

1) Corrigée pour une période de 313 jours

2) Pour comparaison avec une solution pure de ^{54}Mn; $N_o = (N_\gamma / N_{\gamma\,ét}) \times N_{ét}$

3) Pour comparaison avec courbe d'efficacité, $N_o = N_\gamma / \varepsilon_\gamma$

4) Etalon de Ra calibré avec a) divers radionucléides pour établir la courbe de $\varepsilon_\gamma(E_\gamma)$, b) solutions pures de ^{54}Mn datant de 1961 et 1963

5) C'est seulement une estimation grossière pour le double de l'erreur de préparation de sources calibrées avec du ^{54}Mn (en admettant une compensation partielle des erreurs systématiques) et une fois l'erreur si l'on calcule avec ε_γ

6) Estimation des erreurs systématiques d'étalonnage (moitié de la dispersion de 3 étalonnages)

7) Estimation de l'erreur systématique due à l'étalonnage initial

8) Constance d'efficacité de 1961 à 1965

9) Eventuellement l'écart-type est rapporté au lieu de l'écart-type de la moyenne

10) En admettant comme date de mesure le 15 mai

11) Moyenne des résultats obtenus en avril et septembre.

Tableau IV – Résultats obtenus par la méthode des coincidences

n° mesure	n° laboratoire	méthode	dil. oui/non	ε_p	ε_{XA} %	ε_γ %	cont. ^{35}S mes. %	valeur indiquée par le laboratoire et valeur unifiée ( ) de: a) corrections en %, b) erreurs en % de la correction, c) erreurs en % de N_o: impureté (^{35}S) a)	b)	c) 1	méth. déterm.	temps mort a)	b)	c) 2	période a)	b)	c) 3	mouv. propre a)	b)	c) 4	coincid. accid. a)	b)	c) 5	$(\varepsilon_{XA})_\gamma$ (K_ε) a)	b)	c) 6	sources prép. c) 7	autres imp. c) 8	autres erreurs 9	statist. de compt. 10	écart-type de la moy. $s/\bar{x}$ % (nombre de sources)	écart-type s % (nombre de sources) 1)	activité corrigée 1.4.65 N_o $s^{-1}mg^{-1}$ 2)	$\sqrt{\sum \Delta_i^2}$ i = 1 – 10 % a_1 1)	$\sum \Delta_i$ i = 1 – 9 + $3s_{\bar{x}}$ % a_2 1)	$\sum \Delta_i$ i = 1 – 9 + $3s_{\bar{x}}$ % a_2' 1)	$\frac{N_o - \bar{N}_o}{\bar{N}_o}$ % a_3	autres déviations du procédé normal (non comprises dans ce tableau) et remarques
14	1 AIEA	2π(XA)-γ	non	P	9,8	4,95	1,7 ± 0,1	≈2,0	10	0 (0,2)	^{35}S pur discr. sur pic X	<0,1	10	(0)	1,8-4,7	0,7 (1)	0,03 (0,05)	<0,5	10 (5)	0,05 (0,03)	3,4-10,5	0,95 (3)	0,12 (0,4)	0,1?	30	0,03 (0,1)	0,05 (0,2)	0 (0,2)	-	<0,4	0,1 (20)?	0,45 (20)? /0,2/	886,8	0,67 /0,64/	2,53 /1,58/	1,48 /1,28/	0,28	10-30N cm^{-2} pression Ar/CH_4, discr. X 1,3-10,8 keV comp. à 4π(XA)-γ
15	1 AIEA	X(NaI 38 x 2 mm)-γ (0,2 mm Be)	non	P	4,9	4,95	1,7 ± 0,1	0		(0)	fenêtre 3,7 mg cm^{-2}	<0,1	10	(0)	1,8-4,7	(1)	(0,05)	<0,5?		0 (0,2)	3,4-10,5	0 (5)	0? (0,4)	2	5 (20)	0,1? (0,4)	0,05 (0,2)	0 (0,2)		<0,4	0,1? (7)?	0,26 (7)? /0,2/	886,8	0,78 /0,78/	2,23 /2,05/	1,75 /1,75/	0,28	résolution X 67%, feuilles 190 x 190 $\mu g cm^{-2}$ cellulose avec 4 + 4 Al, discr. X 2,16-10,8 keV, formules IJARI, 16, 215, 1965
16	4 et IAR 5	4π(XA)-γ	oui oui	E	20-30	5		<11	27 (20)	3 (2,2)	?	<2	5 (5)	0,1 (0,1)	1	10 (1)	0,1 (0)	1	5 (5)	0,05 (0,05)	2	2,5 (5)	0,05 (0,1)	(2)	(5)	0,01 (0,1)	0,01 (0,2)	0 (0,2)		0,1	0,3 (40)	1,57? (40) /0,2/	824,7	2,24 /0,35/	7,66 /1,35/	3,85 /1,65/	6,74	discr. XA 0,7 keV <35 N cm^{-2}, C_3H_8 + Ar/C_3H_8, NaI ø 30, h 20 mm, résol. γ 25%, form. Kernenergie 7,6, 1964, $(\varepsilon_x)_\gamma$ = 0,6 %
17	9 NPRL	4π(XA)-γ	oui	P			1,5 ± 0,4	1,5?	27 (25)	0,4 (0,4)	extrap. N_c/N_γ	<0,05	>20	0 (0)	<1,8	(1)	0 (0,02)	<2,7	3,7 (5)	0,1 (0,15)	?		0 (0,1)	0,5 (2)	2 (5)	0,01 (0,03)	0,2 (0,2)	0 (0,2)		0,3	0,2	<0,54 /0,2/	891,3	0,60 /0,45/	2,72 /1,30/	1,70 /1,30/	0,79	NaI ø 45, h 50 mm
18	9 NPRL	4π(LiSc)-γ	oui	P			1,5 ± 0,4	0 (2,5)	0 40	0 (1,0)		<4	2,5 (5)	0,1 (0,2)	<2,5	(1)	0 (0,03)	≈1	2,5 (5)	0,025 (0,05)	<0,2	(5)	0 (0,01)	0	-	$(\varepsilon_\beta)_\gamma$ (0,2)	0,2 (0,2)	0 (0,2)	0,1 (extrap)	0,2	0,3 (5 + 5)	<0,7 (5 + 5) /0,2/	899	1,10 /0,46/	4,1 /1,59/	2,90 /1,90/	1,66	discr. X 0,8 keV
19	10 BCMN	4π(XA)-γ	oui	E	1-60 CH_4 11 - 70 Ar/CH_4	21	1,75 ± 0,25	≈3 4)	≈50 (≈16)	1,5 (0,4)	extrap. (diff. sources) 5)	<0,8	6,3 (5)	<0,05 (0,04)	<7	(1)	<0,07 (0,07)	<0,7	7 (5)	<0,05 (0,04)	<2,2	7 (5)	0,15 (0,11)	<1 6)	(5)	0,05) 7)	0,2 (0,2)	S_ε 0,09 (0,1)	0,1 (électr)	0,06	0,2 (6) 8)	0,54 (6) /0,2/ 8)	880,7	0,50 /0,30/	2,73 /2,31/	1,71 /1,31/	0,41	discr. γ 25 keV, 10 N cm^{-2} CH_4 contrôlé avec Ar/CH_4 (9/1)
20	13 et AECL 14 9)	4π(XA)-γ	non non	P	35 - 59	6,19	2,3 ± 0,2	2,5	12 (16)	0,3 (0,4)	extrap.* 5)	<0,15	6,7 (5)	0,01 (0)	<4,5	(1)	0,01 (0,05)	<0,15	67 (5)	0,01 (0)	<1,8	1,7 (5)	0,03 (0,09)	<0,5	- (5)	0,06 (0,03)	0,01 (0,2)	S_ε 0,08 (0,1)		0,1	0,035 (8)	0,12 (8) /0,2/ 10)	879,0	0,48 /0,27/	1,23 /1,07/	0,98 /0,58/	0,60	deux feuilles de VYNS 5 + 5 $\mu g\ cm^{-2}$
21	15 et AAEC 16	4π(X)-γ 4π(XA)-γ	oui ?	E	13-52	≈10 ≈2	1,3	<9,5?	4 (4,2)	0,38 (0,4)	comp. ^{35}S pur	<0,9	5,6 (5)	0,05 (0,05)	<14	(1)	0,1 (0,14)	<2	7,5 (5)	0,15 (0,1)	<12?	4 (5)	0,5 (0,5)	0,03?		0,03 (0,03)	0,25 (0,2)	Fe 0,02 (0,2)		?	0,085 (25)	0,42 (25) /0,2/ 11)	896,7	0,72 /0,60/	2,88 /1,82/	1,88 /1,48/	1,40	discr. X à 0,25 keV, NaI ø 75, h 25 mm, $T_{1/2}$ = 299,4 j mes.
22	20 JEN	4π(XA)-γ	oui	E	40-50	1,6	1,5 - 3,0	3,0	6 (13)	0,18 (0,4)	comp. ^{35}S pur	<0,05	20	0 (0)	<2,3	(1)	0,03 (0,02)	0,6	1,7 (5)	0,01 (0,03)	2,0	2 (5)	0,04 (0,1)	0,2	50 (5)	0,10 (0)	0,13 (0,2)	0 (0,2)		0,40	0,07 (22)	0,33 (22) /0,2/	897,7	0,64 /0,50/	1,94 /1,45/	1,16 /0,76/	1,52	NaI 37,5 x 37,5 mm
23	21 et NRC 23	4π(XA)-γ et Sp. γ	non oui	P	35-55	6,8	2,1 ± 0,1	incl. dans K_ε	≈15	0,10 (0,4)	extrap.*	<0,19	2,1 (5)	<0,004 (0)	<0,25	(1)	<0,01 (0)	<0,21	(5)	<0,006 (0,01)	<3,3	1,2 (5)	<0,04 (0,16)	<2	7 (5)	<0,15 (0,10)	0,15 (0,2)	0 (0,2)		<0,22	0,037 (29)	0,20 (29) /0,2/	883,1 13)	0,57 /0,44/	1,67 /1,27/	1,18 /0,78/	0,36	
24	29 et IMM 31	4π(XA)-γ	non non	E et P	55 - 60	3		3	17 (13)	0,5 (0,4)	comp. ^{54}Mn pur	0,5	2 (5)	0 (0,25)	<15	(1)	0,15 (0,15)	0,5	10 (5)	0,05 (0,03)	2	5 (5)	0,1 (0,10)	?	-	0 (0,1)	0,1 (0,2)	0 (0,2)		0,1	0,15 (10)	0,47 (10) /0,2/ 12)	918	0,60 /0,44/	2,84 /1,63/	1,88 /1,48/	3,81	gouttes 40-120 mg, NaI ø 40, h 60 mm, discr. X 0,1 keV, discr. γ 50 keV
25	34 CENS	4π(X)-γ	non	E	≈8	1,55	1,7 ± 0,1	0	0	0 (0,4)	fenêtre discr. X	<0,01	100	0 (0)	<8	(1)	0,4 (0,08)	<10?	3 (3)	<0,3 (0,3)	<4	5 (5)	<0,2 (0,20)	<0,03?	20	0 (0)	<0,2 (0,2)	0 (0,2)		0,37-1,4	0,21 (14)	0,79 (14) /0,2/	886,8	0,72 /0,59/	3,75 /1,58/	2,01 /1,61/	0,28	discr. X 4,1-6,7 keV, gouttes 2-30 mg, ø 1-3 mm, Mylar ou Al 1-7 mg cm^{-2} ≤ 70 N cm^{-2}
26	41 et CNAM 42	4π(XA)-γ	non non	P	34 22	0,869 1,03	2,1 ± 0,2	2,3	13 (17)	0,3 (0,4)	^{35}S pur	<3	0,67 (5)	0,02 (0,15)	<4,3	(1)	0,2 (0,04)	<0,7	0 (5)	0 (0,04)	<5	4 (5)	0,2 (0,25)	<70?		0,2 (0,2)	<0,1 (0,2)	0 (0,2)	0,1 (électr)	0,05	<0,24 (16)	0,68 (16) /0,2/	864,4	0,62 /0,47/	3,62 /1,78/	2,30 /1,90/	2,25	Ar/C_3H_8 85/15 NaI ø 50, h 45 mm
27	46 PTB	4π(XA)-γ	oui	P	18 - 43	4	1,9 ± 0,2	<5,5	(7)	0,4 (0,4)	extrap. (var. discr. X)	0,02	10	0,002 (0)	<8,7	(1)	<0,13 (0,09)	1,5	7 (5)	0,1 (0,08)	1,4	10 (5)	0,14 (0,07)	0,35	30 (5)	0,1 (0,02)	0,15 (0,2)	0 (0,2)	0,05 (électr)	0,28	0,04 (29)	0,22 (29) /0,2/	888,3	0,58 /0,42/	1,77 /1,31/	1,23 /0,83/	0,45	CH_4 10 N cm^{-2}
28	48 et NPL 49	4π(XA)-γ	oui non	P	28 - 50	6		≈2,0	<6,4 (6)	0,7 (0,4)	extrap.*	<0,04	25	0 (0)	0,2	(1)	0 (0)	<0,08	0 (5)	0 (0)	<1,02	10 (5)	0,10 (0,05)	<1,05	10 (5)	0,1 (0,05)	0,3 (0,2)	0 (0,2)		0,1	0,09 (14)	0,34 (14) /0,2/	882,9	0,51 /0,31/	1,92 /1,10/	1,17 /0,77/	0,16	Discr. X 0,6 keV
29	54 BIPM	4π(XA)-γ	oui	P	13,5-29,5	3,3	1,8	<6	(7)	0,04 (0,4)	comp. ^{35}S pur	0,015	67	0 (0)	13,2	(1)	0,12 (0,13)	0,5	20 (5)	0,1 (0,03)	0,5	4 (5)	0,02 (0,03)	<1,8	6 (5)	0,1 (0,09)	0,15 (0,2)	0 (0,2)	0,015 (électr)	0,14	0,29? (12)	1,0 (12) /0,2/	891,3	0,54 /0,36/	4,10 /1,29/	1,97 /1,57/	0,79	K_ε (^{+35}S) par variation du gaz du compteur

1) entre parenthèses / / valeurs pour solution pure; 2) corrigé pour période de 313 j; 3) estimation à base d'efficacités probables;
4) incluse dans K_ε ; 5) par comparaison avec solution pure de ^{54}Mn; 6) avec Ar/CH_4 la correction K_ε est 4 à 5 fois plus grande qu'avec CH_4, déterminée avec ^{54}Mn pur; 7) erreur incluse dans celle pour impureté en ^{35}S; 8) 9 sources électrolytiques supplémentaires;
9) estimations d'erreurs le plus souvent à base de mesures de ^{54}Mn pur; 10) solution pure !; 11) correction pour ^{35}S probablement trop faible;
12) il n'est pas clair si la correction pour ^{35}S est déjà appliquée; 13) correction de 2,1% pour impureté; les mesures Sp. γ donnaient des valeurs extrapolées trop élevées de 2,1%.

adjonctions successives de films minces

Tableau V - Comparaison des résultats, de la précision et de l'exactitude des différents groupes de méthodes

méthode	nombre de mesures	activité						précision (%)			exactitude (%)		
		moyenne	moyenne pondérée 1)	moyenne pondérée 2)	dispersion % 3)	écart-type de la moyenne 4)	dispersion de l'écart-type de la moyenne 4)	écart-type 4)	dispersion de l'écart-type 4)	écart-type entre résultats 5)	a_1 3)	a_2 3)	a_3 3) 6)
toutes les mesures													
mesures rayons X	4	881,8	889,1	887,1	13,0	0,8	0,9	3,2	0,53-7,6	5,4	4,1	19,2	3,9
mesures γ	9	884,4	884,8	884,7	2,7	0,42 7)	1,9 7)	0,73 7)	0,1-3,8	0,78	0,56	3,4	0,52
mesures coincid.	16	885,1	887,6	887,4	10,6	0,15	0,26	0,54	0,12-1,57	2,20	0,74 (0,45) 8)	3,0 (1,6) 8)	1,36
groupes de mesures sélectionnés													
mesures rayons X	2	881,0	882,3	883,6	2,5	0,35	0,1	0,61	0,53-0,69	1,7 (n=2)	3,5	9,3	1,2
mesures γ	5	883,6	883,6	883,5	0,12	0,08 7)	<0,1 7)	0,12 7)	0,12-0,18	0,04	0,37	1,14	0,08
mesures coincid.	13	886,2	885,4	886,5	3,8	0,13	0,25	0,45	0,12-1,0	0,96	0,61 (0,45) 8)	2,55 (1,5) 8)	0,74

1) pondérée avec a_1^{-2} ; 2) pondérée avec $a_2'^{-2}$; 3) en pourcent, relative à 884,3 entre résultats extrêmes ;

4) moyenne des résultats individuels consignés dans les tableaux I, II et III, respectivement ;

5) écart-type entre résultats obtenus par une même méthode ; 6) comparée avec 884,3 comme "meilleure" valeur ;

7) quelques-uns de ces chiffres ont été rapportés, la plupart sont estimés ;

8) les valeurs entre parenthèses sont calculées pour une solution pure de ^{54}Mn.

Tableau VI - Résumé des six résultats choisis pour l'estimation de la "meilleure" valeur

laboratoire	méthode	résultat $\bar{x}_i$ $s^{-1}\ mg^{-1}$	écart-type de la moyenne $s_{\bar{x}}$ %	erreur systématique $\sum \Delta_i$ %	$\sqrt{(\sum \Delta_i^2)}$ %
AECL	comparaison avec ^{54}Mn pur (chambre d'ionisation à 4π)	883,1			
AECL	Comparaison avec ^{54}Mn pur (spectromètre à cristal de NaI)	883,8			
AECL	moyenne	883,4	0,05	0,30	0,15
BCMN	comparaison avec ^{54}Mn pur (spectromètre à cristal de NaI)	883,2	0,04	0,67	0,29
NPL	comparaison avec ^{54}Mn pur (chambre d'ionisation à 4π)	883,2	0,11	0,43	0,31
CENS	mesure par coincidences 4π X-γ; élimination du comptage X_K par discrimination	886,8	0,21	0,60	0,31
AIEA	mesure par coincidences 2π(CP)X-γ; absorption des rayons β du ^{35}S dans la fenêtre du compteur	887,1	0,17	0,23	0,13
IMM	mesure des rayons X; compteur proportionnel à 4π avec trois remplissages différents	825	1,30	3,87	1,95

Tableau VII - Moyennes pondérées des 6 résultats du tableau VI calculées d'après les 5 méthodes A à E

méthode de combinaison des erreurs (voir p. 17)	$\bar{\bar{x}}$ s^{-1} mg^{-1}	a_I %	a_E %	a_I/a_E
A	884,1	0,10	0,14	0,71
B	883,8	0,07	0,13	0,52
C	884,1	0,08	0,15	0,51
D	883,6	0,05	0,13	0,41
E	883,4	0,03	0,08	0,35

Tableau VIII - Mêmes calculs que dans le tableau VII, mais sans le résultat de l'I.M.M.

méthode de combinaison des erreurs (voir p. 17)	$\bar{\bar{x}}$ s^{-1} mg^{-1}	a_I %	a_E %	a_I/a_E
A	884,2	0,10	0,09	1,11
B	883,9	0,07	0,08	0,88
C	884,2	0,08	0,09	0,89
D	883,8	0,05	0,07	0,71
E	883,4	0,03	0,05	0,60

Tableau IX - Mêmes calculs que dans le tableau VII, mais sans le facteur 1/3 dans les différentes erreurs

méthode de combinaison des erreurs (voir p. 17)	$\bar{\bar{x}}$ s^{-1} mg^{-1}	a_I %	a_E %	a_I/a_E
A	884,6	0,22	0,12	1,84
B	884,3	0,14	0,11	1,27
C	884,9	0,17	0,12	1,42
D	884,4	0,10	0,12	0,83
E	883,4	0,03	0,06	0,50

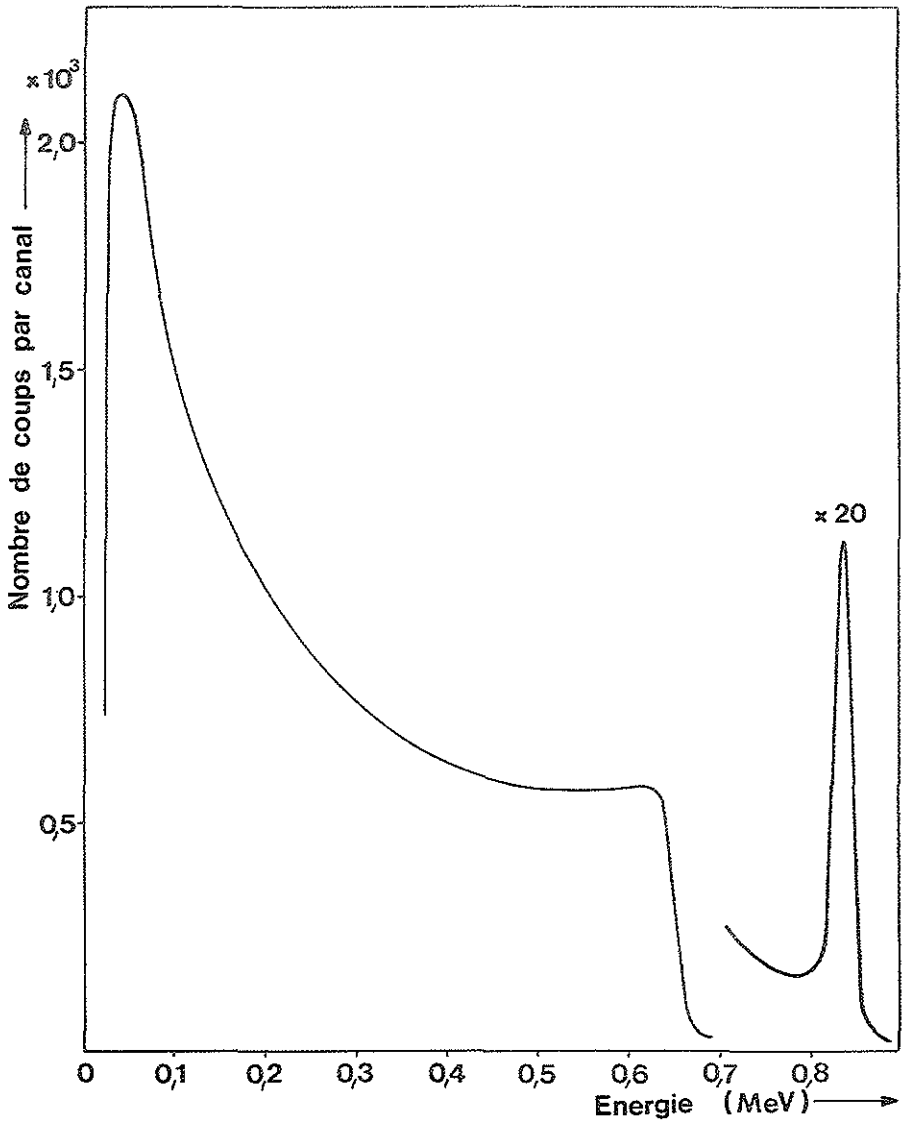

Figure: 1

Spectre d'électrons de la solution de ^{54}Mn distribuée

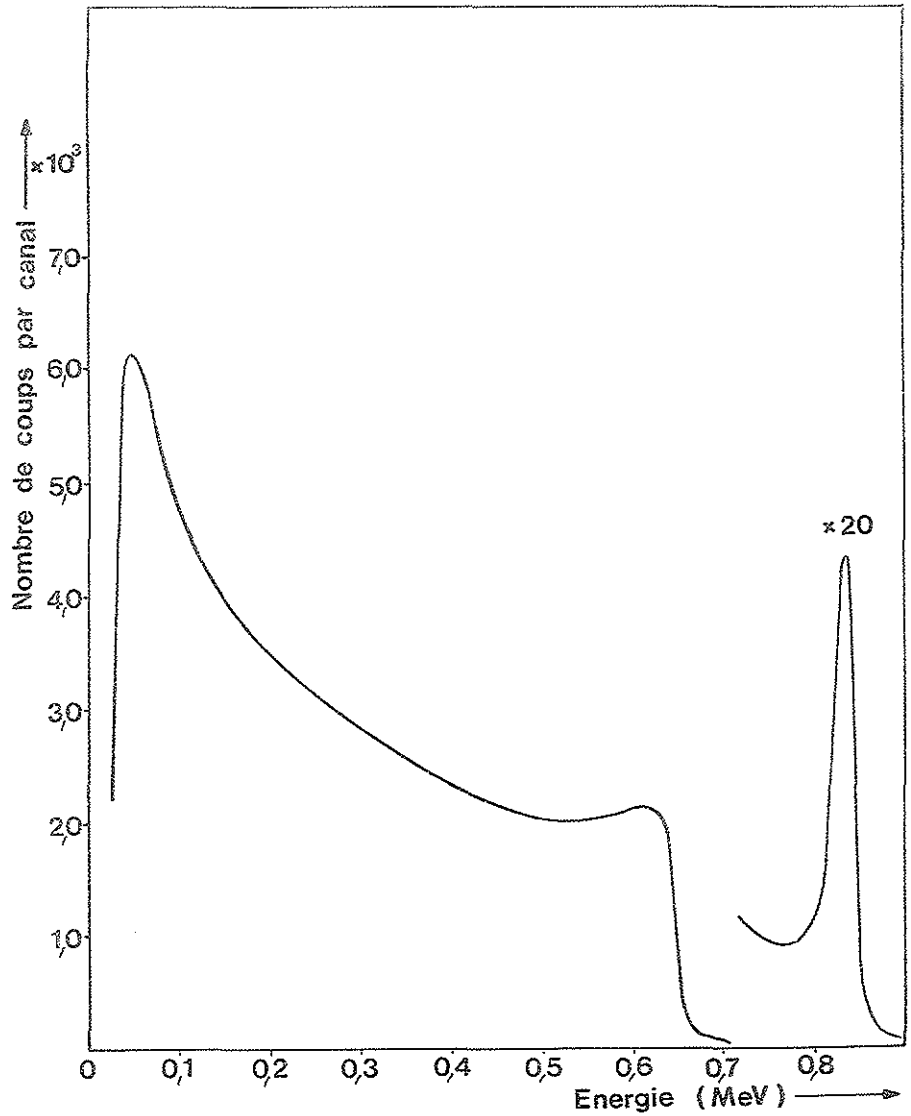

Figure: 2

Spectre d'électrons d'une solution pure de ^{54}Mn

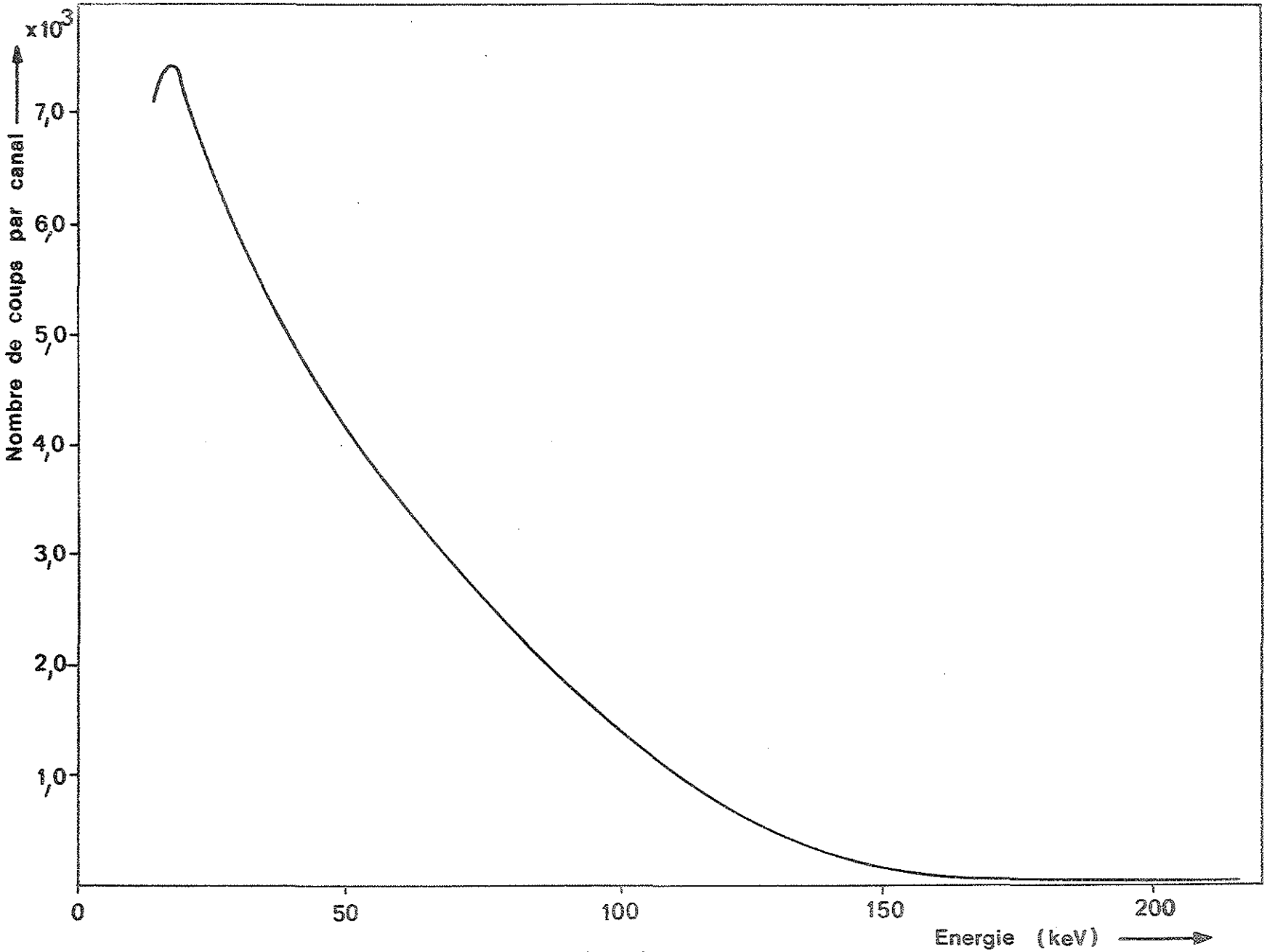

Figure 3 - Spectre β de la contamination isolée chimiquement

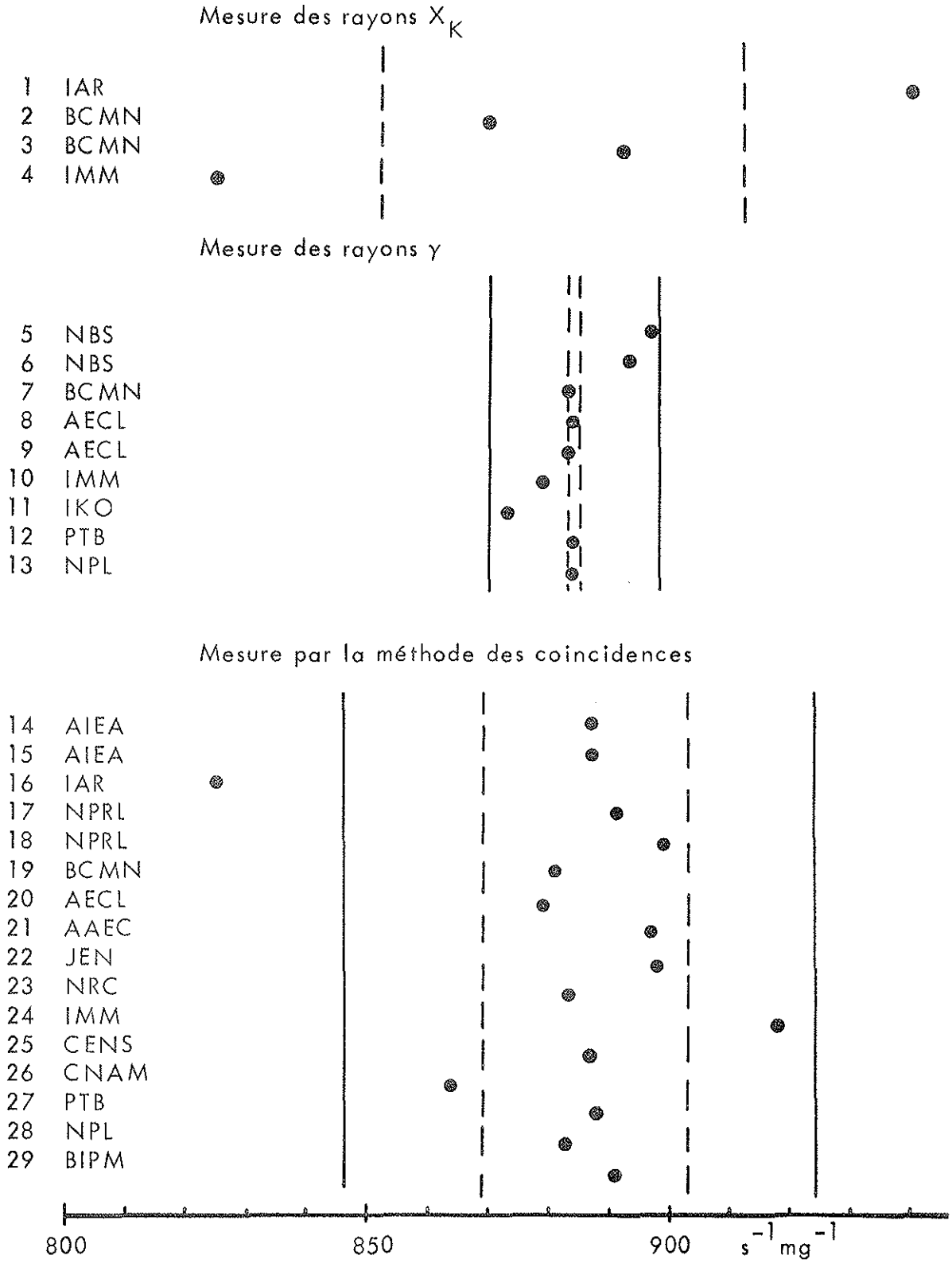

Figure 4 - Comparaison graphique de l'activité massique

——— limites de 2σ pour la comparaison de tous les résultats d'une même méthode

— — — limites de 2σ pour la comparaison de résultats sélectionnés d'une même méthode

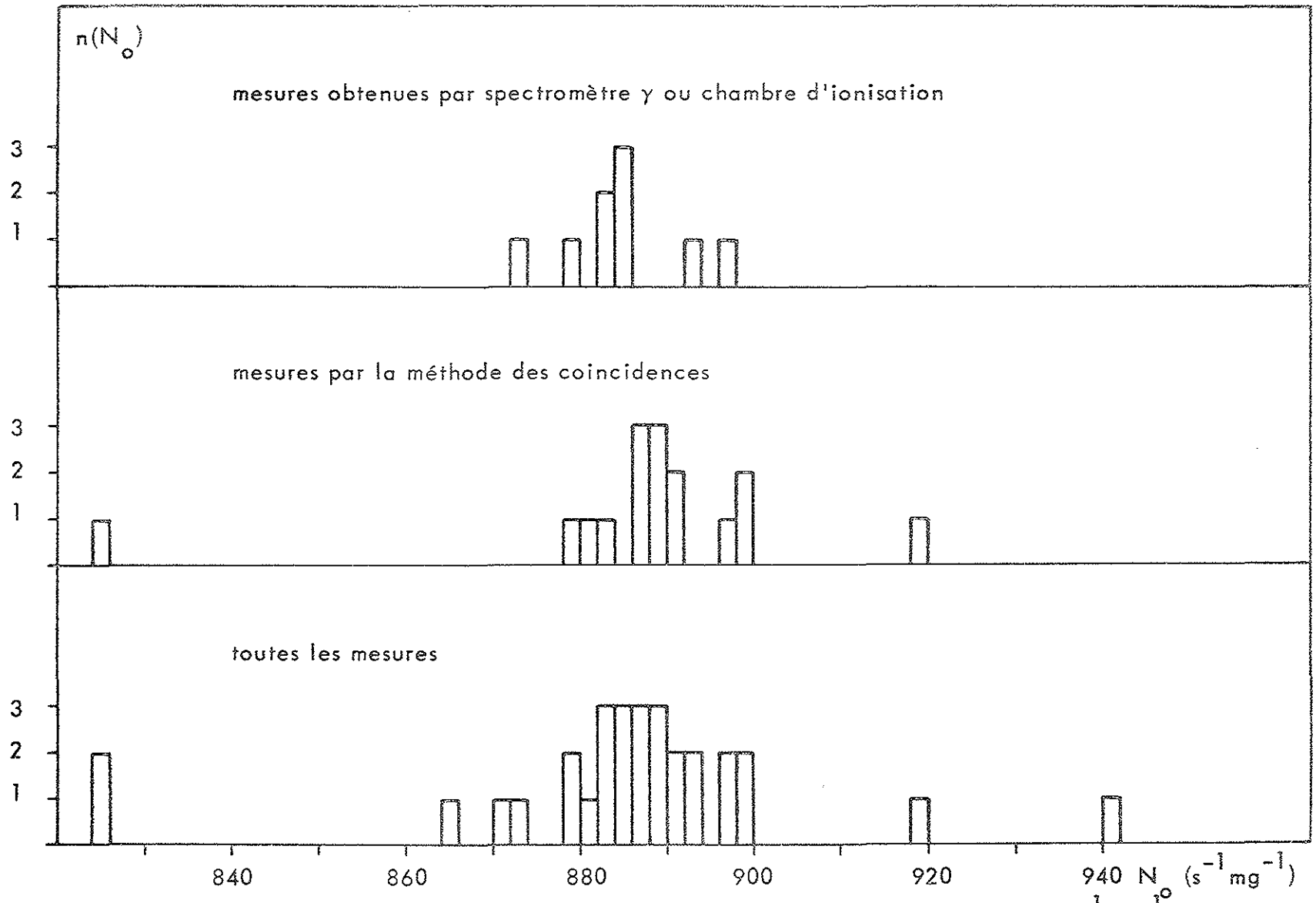

Figure 5 - Distribution des fréquences des résultats individuels (largeur des classes: 2 $s^{-1} mg^{-1}$)

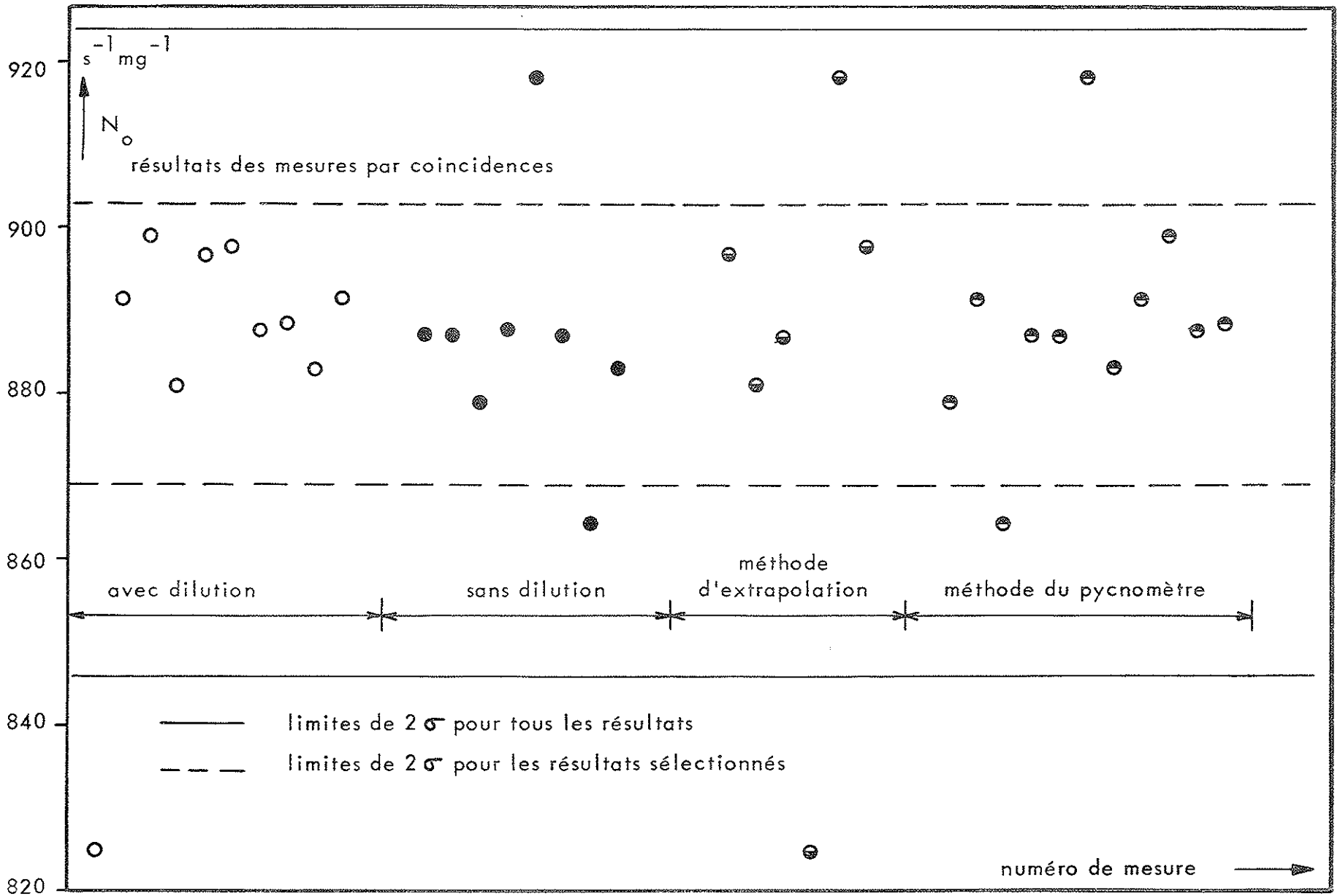

Figure 6 - Comparaison de quelques détails des méthodes de préparation des sources

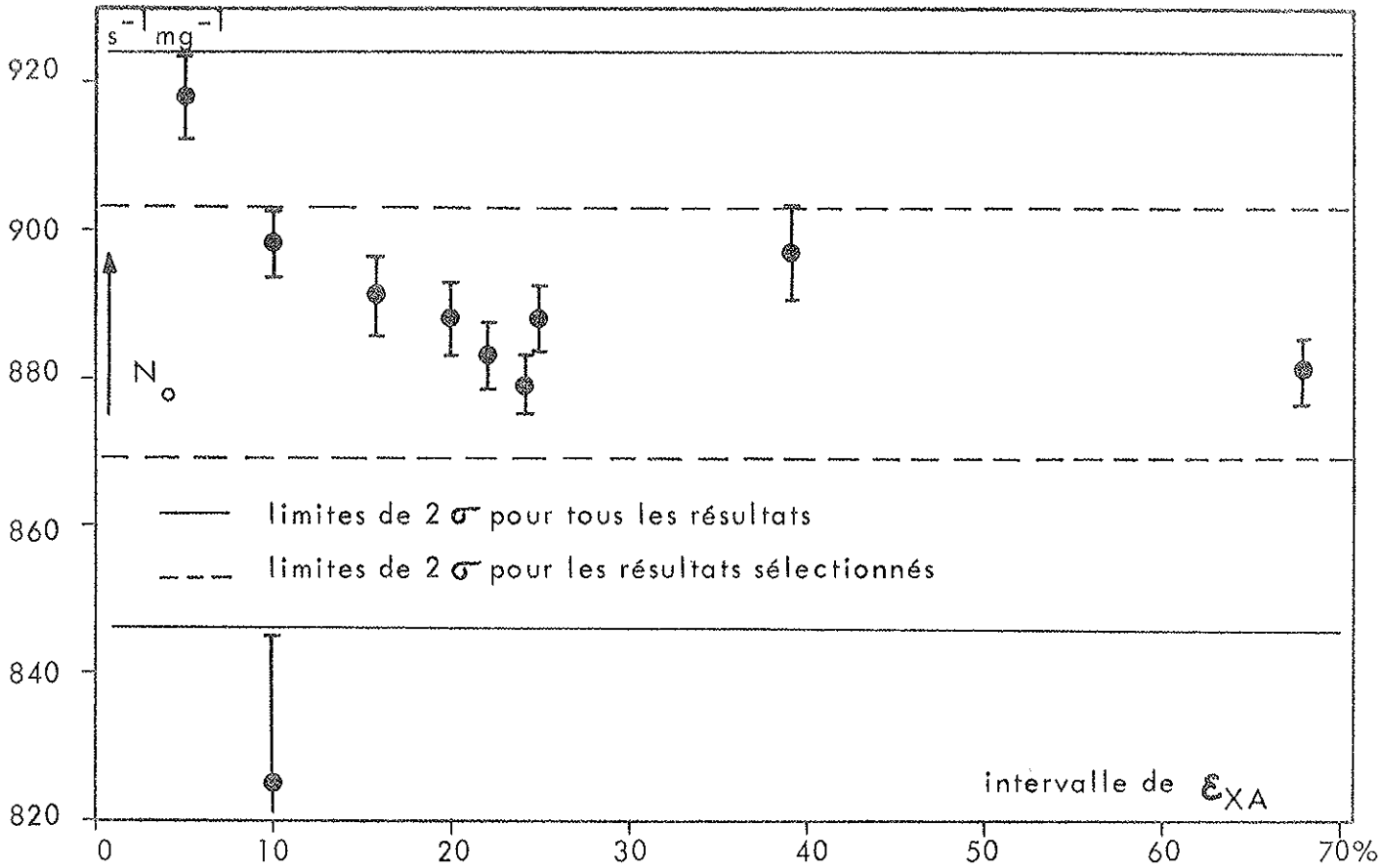

Figure 7 - Dépendance des résultats obtenus par la méthode des coincidences de l'intervalle utilisé en ε_{XA}

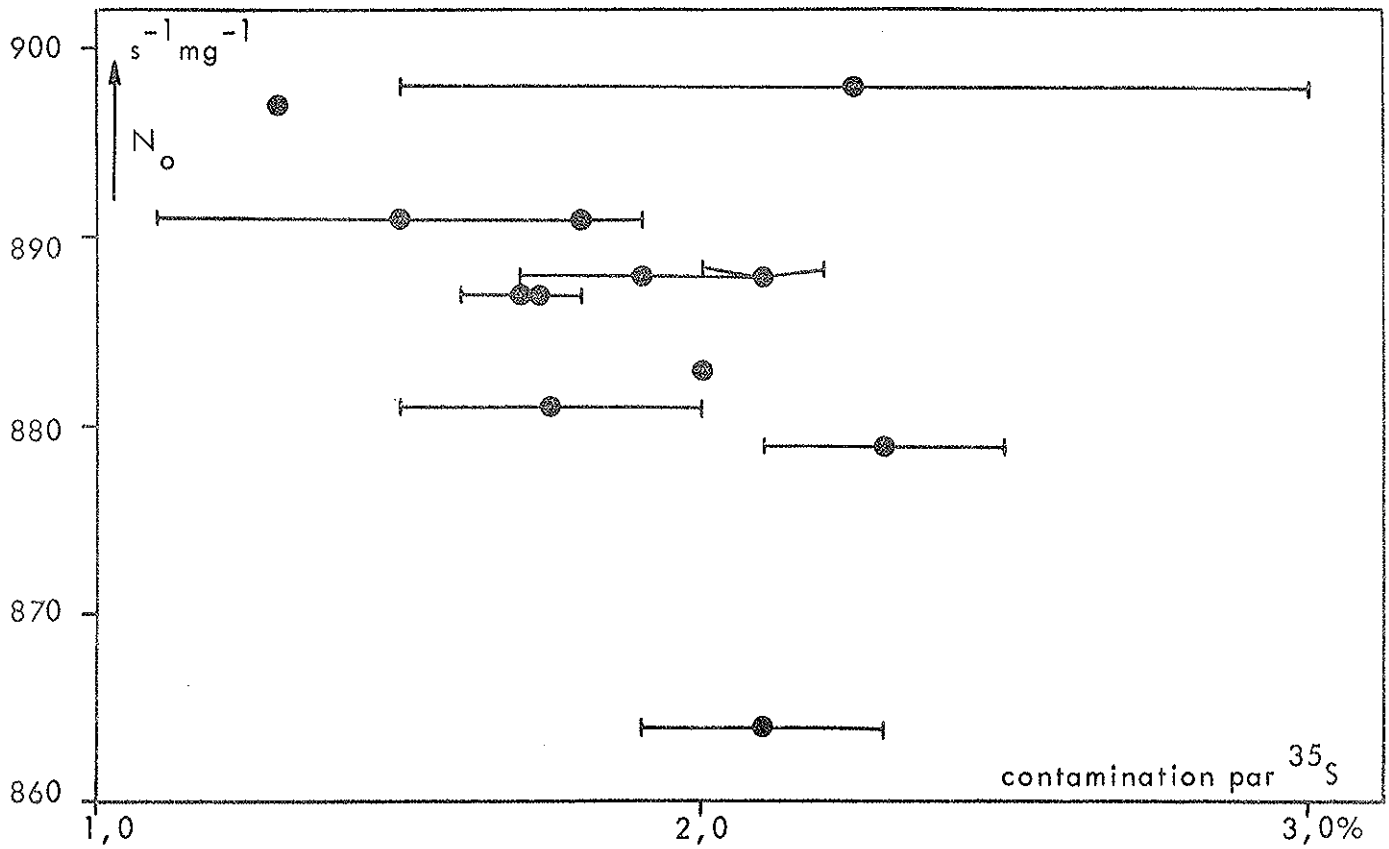

Figure 8 - Dépendance des résultats obtenus par la méthode des coincidences du taux de contamination en ^{35}S obtenu par les participants

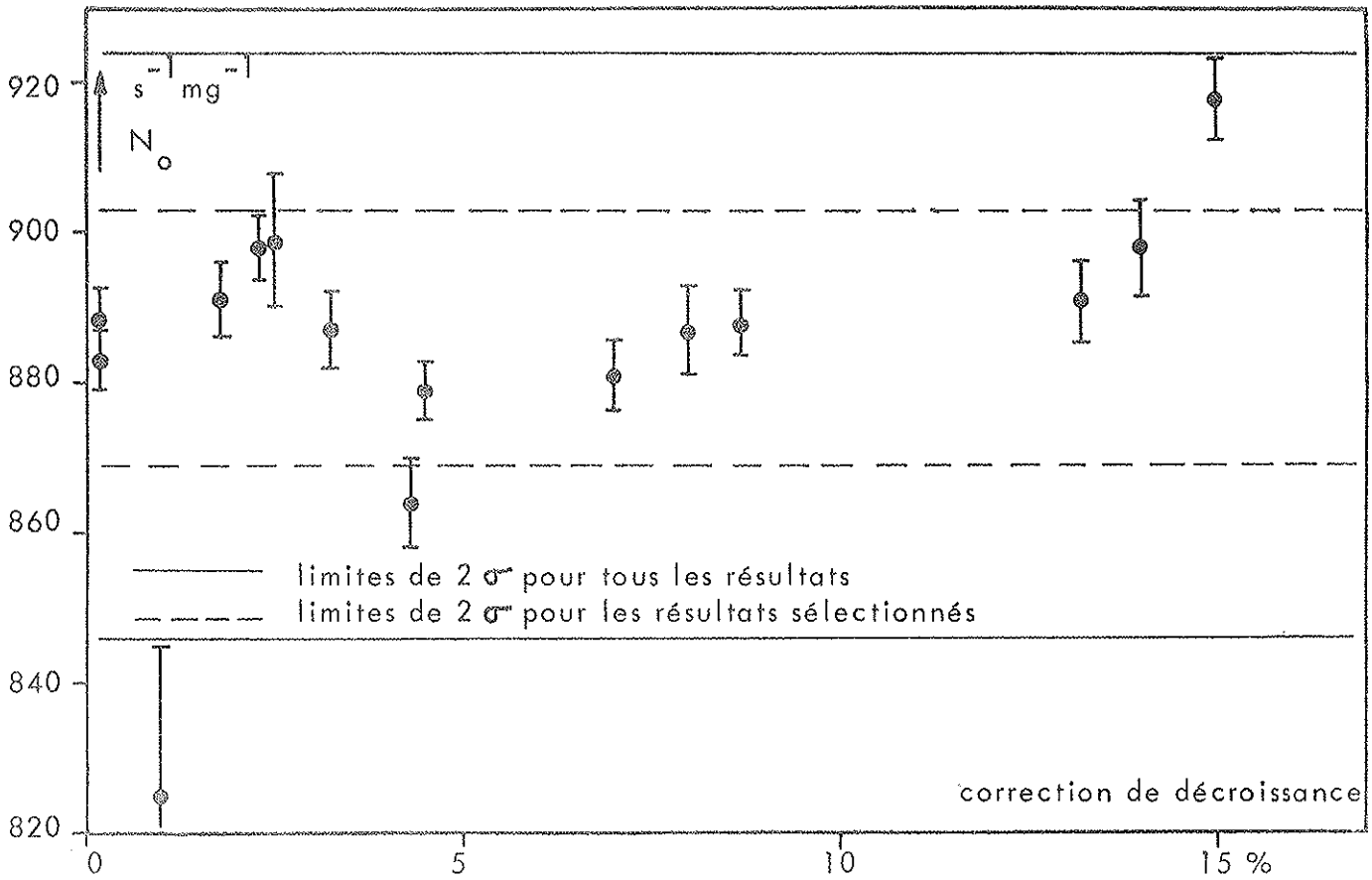

Figure 9 - Dépendance des résultats obtenus par la méthode des coincidences de la correction de décroissance

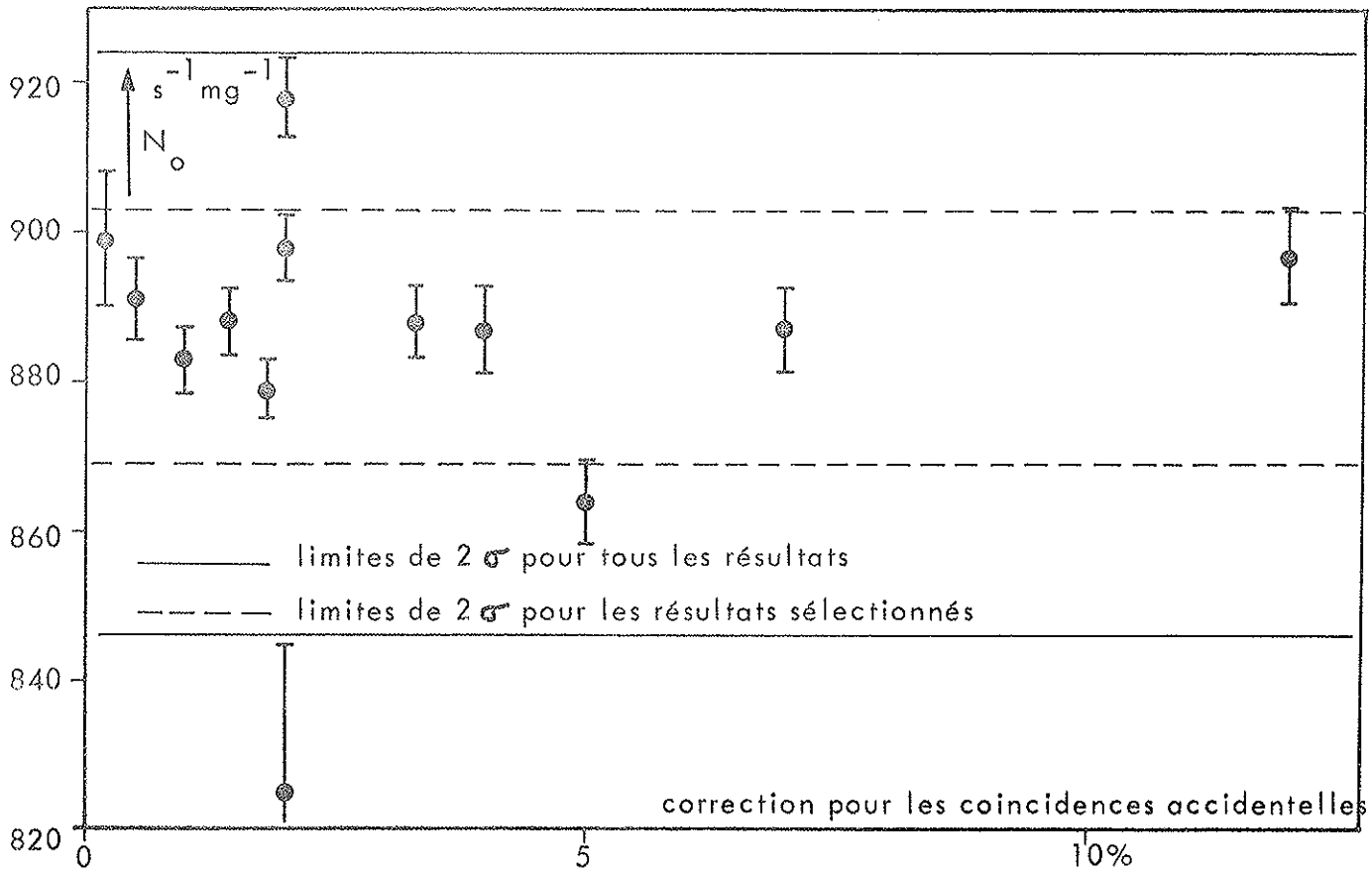

Figure 10 - Dépendance des résultats obtenus par la méthode des coincidences de la correction pour les coincidences accidentelles

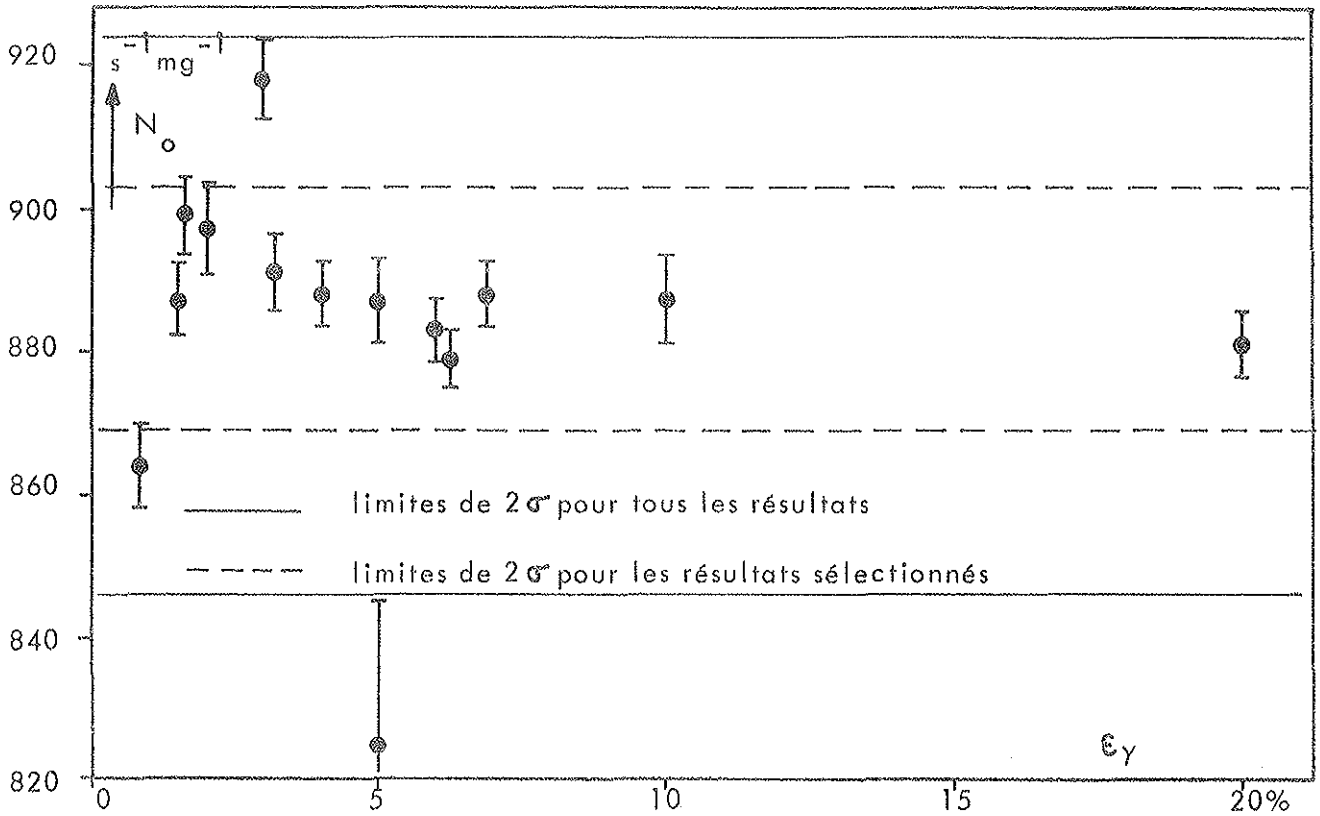

Figure 11 - Dépendance des résultats obtenus par la méthode des coincidences de l'efficacité γ

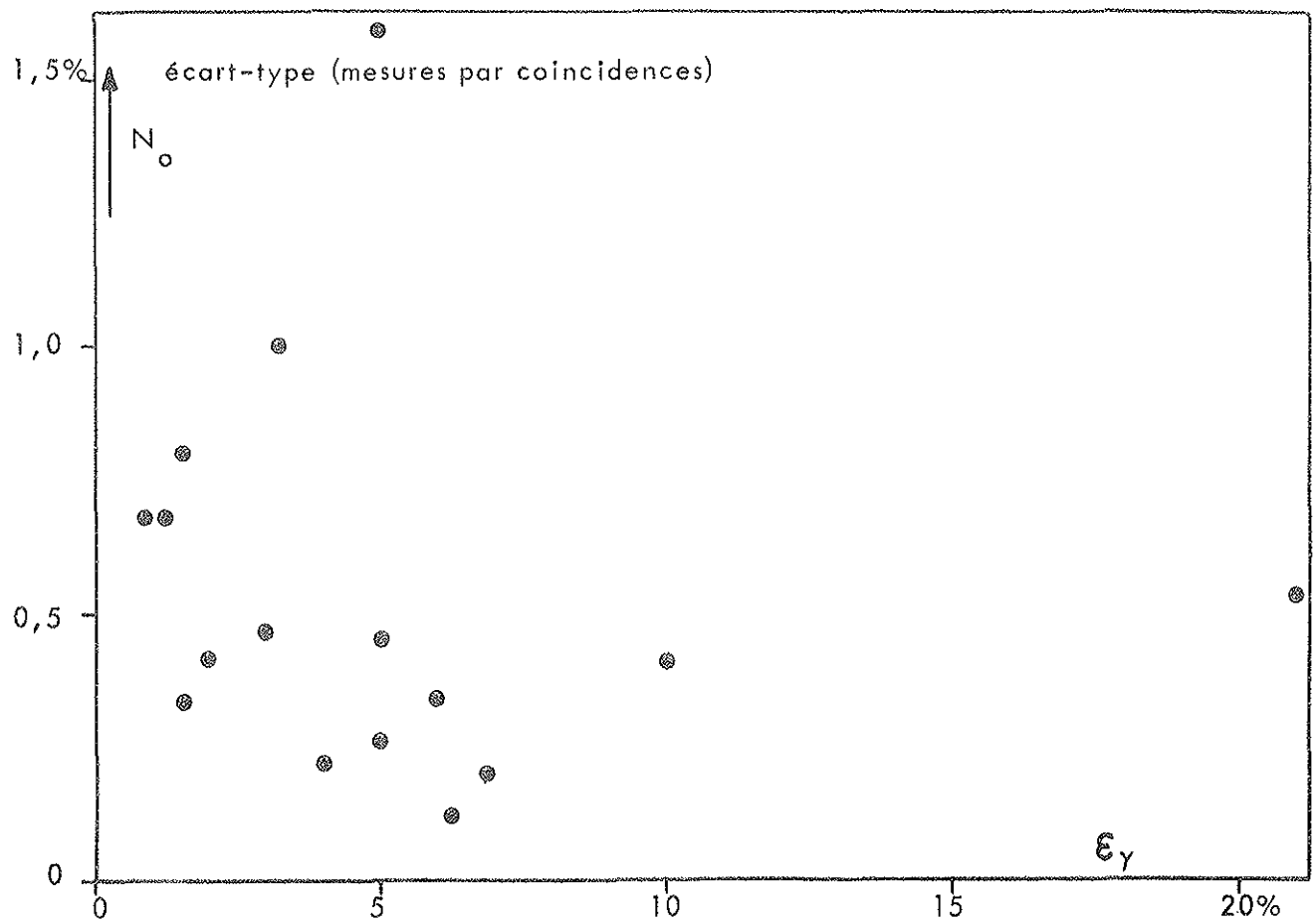

Figure 12 - Dépendance de l'écart-type de l'efficacité γ