

Etude d'une micro-balance Mettler du type M5

par A. Rytz et C. Colas

Bureau International des Poids et Mesures

---

I - Introduction

Pour les déterminations de masses d'aliquotes de solutions radioactives on utilise au Bureau International des Poids et Mesures presque exclusivement une balance Mettler du type M5. Cette balance, achetée en 1961, est vérifiée et contrôlée annuellement par le service d'entretien du représentant du constructeur. Elle est montée sur une table en pierre qui se trouve dans une salle climatisée (température  $(20,0 \pm 0,5)$  °C, humidité relative  $(55 \pm 5)\%$ ).

Quelques tests et étalonnages ont été effectués dans le passé, qui cependant n'étaient pas de nature systématique. Les discussions qui ont eu lieu au sein de la Section II du C.C.E.M.R.I. et la création d'une commission spéciale pour les problèmes de la micropesée nous ont amenés à étudier notre balance plus soigneusement. Le présent rapport résume les opérations effectuées et les résultats obtenus. Toutefois, on ne parlera pas des tests préliminaires qui doivent toujours précéder les étalonnages et qui sont décrits, par exemple, dans un manuel de l'A.S.T.M. (1).

Les opérations décrites dans ce rapport ont été copiées presque littéralement d'après un article de Lashof et Macurdy (2) et adaptées à la balance M5. Sans vouloir prétendre que ce procédé soit le meilleur, ou le seul, pour obtenir cette information, nous sommes persuadés qu'il assure non seulement un étalonnage correct, mais aussi une connaissance très complète des performances de la balance considérée.

II - Etude de l'échelle optique

L'opération consiste à peser une masse de l'ordre de 1 mg en différents endroits de l'échelle optique. On met sur le plateau de la balance deux masses,  $m$  et  $M$ . Après lecture sur l'échelle on retire  $m$  ( $\approx 1$  mg) et on fait une deuxième lecture. La masse  $M$  varie de 1 à 19 mg avec un pas de 1 ou 2 mg. On porte alors la différence des deux lectures en fonction de  $M$ . La figure 1 montre un graphique des moyennes de 10 et 12 séries de mesures avec leurs écarts-types. Les deux groupes de mesures sont espacés de 5 mois. Pendant toutes ces mesures, le conditionnement était arrêté.

## M5 Echelle Optique

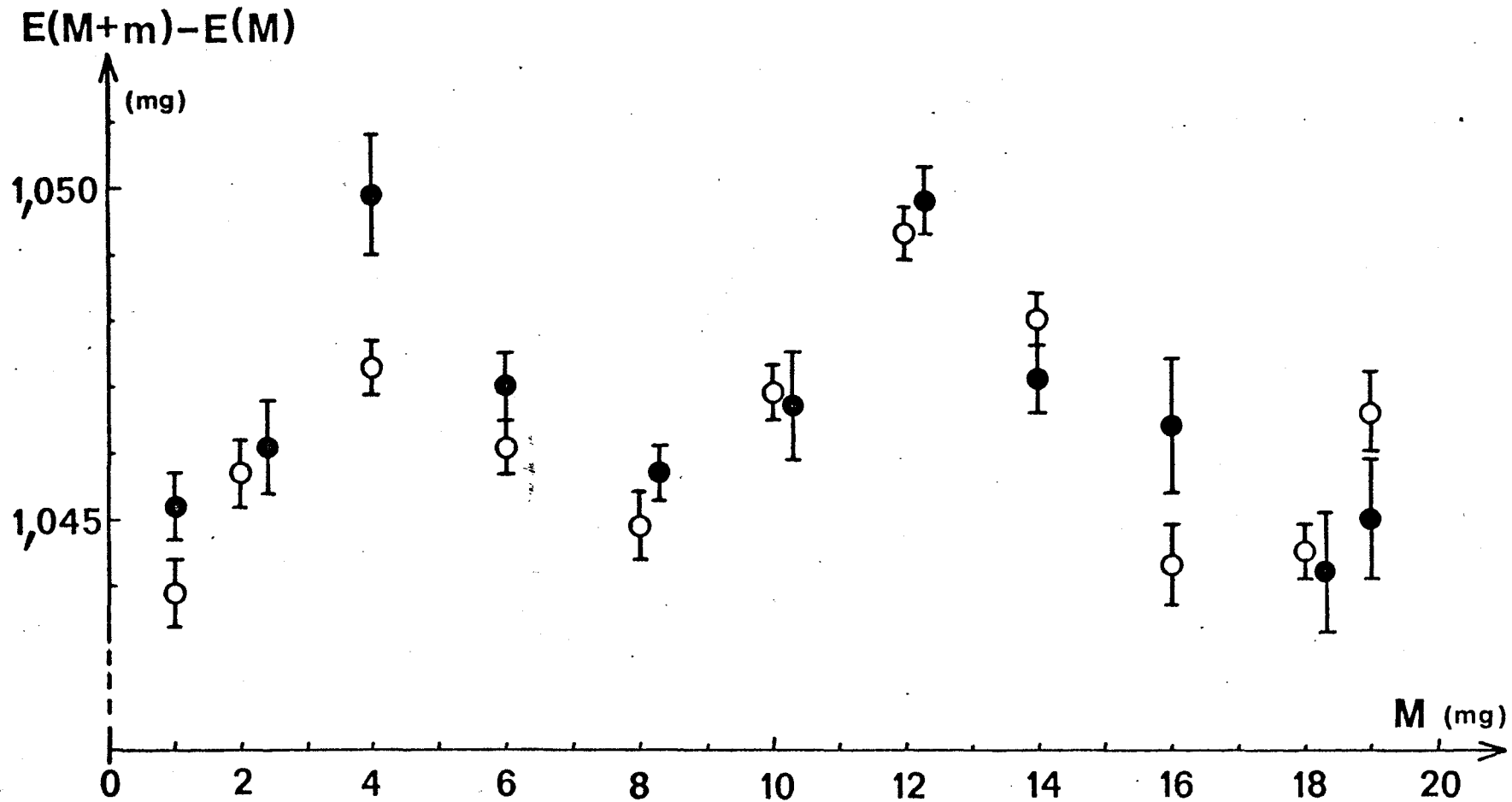


Figure 1

Légende: ● moyenne de 10 séries (Juin 1971), ○ moyenne de 12 séries (Novembre 1971)

● ○ écart-type de la moyenne

$E(M + m)$  = lecture de l'échelle optique quand le plateau est chargé de  $M + m$   
 $m \approx 1$  mg

Nous constatons d'abord que l'écart-type moyen des 110 mesures de la première série est de  $2,1 \mu\text{g}$ , celui des 132 mesures de la seconde est de  $1,6 \mu\text{g}$ . La notice du constructeur indique une fidélité (écart-type) de  $1 \mu\text{g}$ . Quelle que soit la signification exacte de ce terme, nos résultats sont en accord satisfaisant avec cette valeur, vu l'âge de la balance et la durée de nos mesures.

D'autre part, il ressort de la figure 1 que la sensibilité de la balance n'est pas régulière le long de l'échelle optique. En effet, les déviations considérables à  $M = 4$  et  $M = 12$  ont été confirmées par de nombreuses mesures supplémentaires. Ces irrégularités peuvent avoir les causes suivantes:

- 1) Irrégularités de la division de l'échelle,
- 2) Charges électrostatiques,
- 3) Usure des couteaux et plans.

La première hypothèse ne peut être écartée complètement. Cependant, nous avons pu comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres laboratoires utilisant des balances du même type et d'un âge comparable. L'allure des courbes de réponse étant très différente, cette hypothèse perd beaucoup de son importance. Quant aux charges statiques, nous avons monté dans la cage de la balance des éliminateurs de charges:  $25 \mu\text{Ci}$  de  $^{241}\text{Am}$  à 2 cm de part et d'autre des couteaux et  $60 \mu\text{Ci}$  près du plateau. La seconde série de mesures ayant été faite après le montage de ces éliminateurs de charges, la deuxième hypothèse ne peut être retenue. Toutefois, il est à noter que ces sources radioactives ont eu un effet favorable sur les manipulations, car ils ont empêché le fléau de "coller" après déblocage. Nous pensons donc que la non-linéarité observée est due principalement à l'usure, ce qui, après dix ans d'utilisation, n'est pas très surprenant.

### III - Test de sensibilité

Ce test sert à déterminer

- a) la masse correspondant à une déviation de l'échelle optique d'une division ("sensitivity reciprocal"; SR),
- b) l'écart-type d'une lecture,
- c) la correction de la masse incorporée de 10 mg,
- d) la correction pour 100 divisions.

Voici une brève description du mode opératoire (voir réf. (1)).

charge (g)	position bouton (g)	lecture moins valeur nominale ( $\mu\text{g}$ )		
0	0	$a_1 \approx 0$	$x_1 = a_1 - a_2 + \delta_1$	$y_1 = a_4 - a_3 + \delta_1$
$(0,01)_1$	0,01	$a_2$		
$(0,01)_1$	0	$a_3$	$x_2 = a_5 - a_6 + \delta_2$	$y_2 = a_8 - a_7 + \delta_2$
0	0	$a_4$		
-----				
0	0	$a_5$	$x_3 = b_1 - b_2 + \delta_1$	$y_3 = b_4 - b_3 + \delta_1$
$(0,01)_2$	0,01	$a_6$		
$(0,01)_2$	0	$a_7$	$x_4 = b_5 - b_6 + \delta_2$	$y_4 = b_8 - b_7 + \delta_2$
0	0	$a_8$		
-----				
			$\bar{x} = \frac{\sum_1^n x_i}{n}$	$\bar{y} = \frac{\sum_1^n y_i}{n}$

$(0,01)_1$  et  $(0,01)_2$  sont deux masses étalons extérieures de valeur nominale 10 mg. Leurs corrections sont respectivement  $\delta_1$  et  $\delta_2$ .

Les résultats se calculent comme suit:

a)  $SR = (100 + \frac{\bar{y}}{100}) \mu\text{g/div}$

b)  $S_1 = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$  ;  $S_2 = \sqrt{\frac{\sum_1^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$

si  $\left(\frac{S_1}{S_2}\right)^{\pm 2} < 3,18$  (dans 90% des cas), il est permis de calculer  $S_3$ .

$$S_3 = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 + \sum_1^n (y_i - \bar{y})^2}{2(n-1)}}$$

c)  $c_{0,01} = \bar{x}$

d)  $c_{100} = \bar{y}$ .

Nous avons obtenu les valeurs numériques représentées dans le tableau 1.

Tableau 1

Valeurs numériques obtenues dans une série de tests de sensibilité

Date	du 16 au 21 Juin 1971					du 5 au 12 Juillet 1971										
Conditionnement	arrêté					en marche										
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	+1,4	0	+0,7	-0,5	+1,3	-0,2	+0,1	-1,6	+0,2	-1,7	+0,3	-0,8	-0,2	+0,1	-0,9	
$\bar{y}$ ( $\mu\text{g}$ )	-8,8	-6,9	-5,5	-6,4	-3,4	-5,6	-5,4	-2,8	-3,0	-3,7	-1,5	-1,4	-0,4	-3,0	-0,4	
$S_1$ ( $\mu\text{g}$ )	2,55	2,00	3,37	2,84	3,37	2,86	3,87	3,10	2,39	2,58	1,89	2,35	1,48	1,79	2,85	
$S_2$ ( $\mu\text{g}$ )	2,30	3,41	4,12	1,90	4,35	7,58	6,81	2,74	5,08	1,84	2,07	3,31	2,07	2,91	2,37	
$\frac{S_1}{S_2}^{+2}$	1,23	2,91	1,49	2,24	1,67	<u>7,02</u>	3,10	1,28	<u>4,50</u>	1,98	1,20	1,98	1,96	2,63	1,45	
$S_3$ ( $\mu\text{g}$ )	2,43	2,80	3,76	2,41	3,89	5,73	5,54	2,92	3,97	2,24	1,98	2,87	1,80	2,41	2,62	

Valeurs moyennes:

a)  $SR_a = (99,938 \pm 0,010) \mu\text{g}/\text{div}$   
cond. arr.

$SR_m = (99,973 \pm 0,007) \mu\text{g}/\text{div}$   
cond. en marche

b)  $\bar{S}_3 = 3,16 \mu\text{g}$

c)  $\bar{x} = -0,1 \mu\text{g}$

d)  $\bar{y}_a = -6,2 \mu\text{g}$   
 $\bar{y}_m = -2,7 "$

### IV - Etalonnage des masses incorporées

Les masses étalons de la balance M5 ne peuvent être retirées aisément et doivent donc être étalonnées dans la balance même. On compare les 4 masses de chacune des 3 décades avec 4 masses d'un jeu externe étalonné, dans les 9 possibilités offertes par la balance. Avant de commencer les mesures, nous avons vérifié que les combinaisons des masses sont bien les mêmes que celles indiquées dans la référence (2) qui contient une description détaillée des pesées et calculs nécessaires. Pour rendre plus claire la signification des résultats obtenus, nous reproduisons dans le tableau 2 les étapes principales pour la décade des centièmes de gramme, telles qu'on les trouve dans (2).

Tableau 2

Schéma des pesées et calculs pour l'étalonnage de la décade des centigrammes d'après (2)

Charge sur plateau (g)	Positions cadrans (g)	Echelle optique ( $\mu$ g)	Corrections des étalons ( $\mu$ g)	Observations corrigées ( $\mu$ g)
*0	00,00	$a_0$	-	-
0,01	00,01	$a_1$	$\delta_1$	$a = \delta_1 + a_0 - a_1$
0,02	00,02	$b_1$	$\delta_2$	$b = \delta_2 + b_0 - b_1$
0	00,00	$b_0$	-	-
*0	00,00	$c_0$	-	-
0,03	00,03	$c_1$	$\delta_3$	$c = \delta_3 + c_0 - c_1$
0,04	00,04	$d_1$	$\delta_4$	$d = \delta_4 + d_0 - d_1$
0	00,00	$d_0$	-	-

et ainsi de suite

\* L'astérisque signifie remise à zéro (approximativement).

Les équations entre les masses incorporées  $(0,5)$ ,  $(0,2)$ ,  $(0,1)_1$ ,  $(0,1)_2$  et les observations corrigées sont les suivantes:

$$\begin{array}{rcl}
 & (0,01)_1 & - 0,01 = a \\
 & (0,02) & - 0,02 = b \\
 & (0,02) + (0,01)_1 & - 0,03 = c \\
 & (0,02) + (0,01)_1 + (0,01)_2 & - 0,04 = d \\
 (0,05) & & - 0,05 = e \\
 (0,05) & + (0,01)_1 & - 0,06 = f \\
 (0,05) + (0,02) & & - 0,07 = g \\
 (0,05) + (0,02) + (0,01)_1 & & - 0,08 = h \\
 (0,05) + (0,02) + (0,01)_1 + (0,01)_2 & & - 0,09 = i
 \end{array}$$

On applique la méthode des moindres carrés en admettant que ces équations ont des poids statistiques égaux. Les équations normales sont:

$$\begin{array}{rcl}
 5(0,05) + 3(0,02) + 3(0,01)_1 + (0,01)_2 & = & + e + f + g + h + i \\
 3(0,05) + 6(0,02) + 4(0,01)_1 + 2(0,01)_2 & = & + b + c + d + g + h + i \\
 3(0,05) + 4(0,02) + 6(0,01)_1 + 2(0,01)_2 & = & + a + c + d + f + h + i \\
 (0,05) + 2(0,02) + 2(0,01)_1 + 2(0,01)_2 & = & + d + i
 \end{array}$$

Dans ces équations on a remplacé les valeurs des masses incorporées par leurs corrections (valeur de la masse moins sa valeur nominale). Les solutions sont alors obtenues comme suit:

$$(0,05) = \frac{1}{19} (-2a - 2b - 4c - 3d + 6e + 4f + 4g + 2h + 3i)$$

$$(0,02) = \frac{1}{38} (-5a + 14b + 9c + 2d - 4e - 9f + 10g + 5h - 2i)$$

$$(0,01)_1 = \frac{1}{38} (+14a - 5b + 9c + 2d - 4e + 10f - 9g + 5h - 2i)$$

$$(0,01)_2 = \frac{1}{38} (-7a - 7b - 14c + 18d + 2e + 5f - 5g - 12h + 20i)$$

Toutes ces opérations sont ensuite répétées pour les décades des décigrammes et des grammes. Puis on calcule les résidus  $r$  (valeur observée corrigée moins valeur calculée) et on vérifie si les trois jeux de résidus représentent bien la même grandeur (test de Cochran):

$$\frac{(\sum r^2)_{\max}}{\sum r_{0,01}^2 + \sum r_{0,1}^2 + \sum r_1^2} < 0,7071 \quad (\text{dans } 95\% \text{ des cas}).$$

Dans l'affirmative, on a le droit d'écrire pour l'écart-type:

$$S_4 = \sqrt{\frac{\sum r_{0,01}^2 + \sum r_{0,1}^2 + \sum r_1^2}{15}}$$

qui doit avoir une valeur voisine de  $S_3$ . Dans ce cas on aura finalement une valeur plus générale

$$S_5 = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 + \sum_1^n (y_i - \bar{y})^2 + \sum r_{0,01}^2 + \sum r_{0,1}^2 + \sum r_1^2}{2(n-1) + 15}}$$

$S_3$  ou  $S_5$  représentent l'écart-type d'une pesée (au-dessous de 10 g).

Chaque décade a été étalonnée un grand nombre de fois. Les résultats numériques sont résumés dans le tableau 3 où l'on trouve aussi la correction moyenne pour chaque masse. Les masses étalons ont été étalonnées au laboratoire de métrologie des masses du B.I.P.M. (G. Girard) et avaient les caractéristiques indiquées dans le tableau 4.

La dernière colonne du tableau 4 donne les corrections  $\delta$  introduites dans les calculs des "observations corrigées" du tableau 2. Elles contiennent aussi une correction pour la poussée de l'air calculée suivant la formule (voir réf. (3)).

$$c = m \left[ \gamma_{\text{air}} \left( \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma_0} \right) + 1,18 \times 10^{-5} \right],$$

où  $m$  = masse considérée,

$\gamma_{\text{air}}$  = masse volumique de l'air pendant l'étalonnage,

$$\gamma = 8,745 \text{ g cm}^{-3} \quad (\text{Ni})$$

$$\gamma_0 = 7,76 \text{ g cm}^{-3} \quad (\text{acier}).$$

Cette correction ramène l'étalonnage à celui préconisé par le constructeur: "sur une masse volumique apparente de  $8,4 \text{ g cm}^{-3}$  et sous une masse volumique de l'air de  $1,2 \text{ g dm}^{-3}$ ".



Tableau 3

Corrections (en  $\mu\text{g}$ ) des masses incorporées

(0,05)	(0,02)	(0,01) <sub>1</sub>	(0,01) <sub>2</sub>	(0,5)	(0,2)	(0,1) <sub>1</sub>	(0,1) <sub>2</sub>	(5)	(2)	(1) <sub>1</sub>	(1) <sub>2</sub>
du 19 au 23 Juillet 1971, conditionnement en marche								du 13 au 15 Décembre 1971, conditionnement arrêté			
1,8	- 4,0	- 3,0	1,5	9,2	8,4	0,5	- 10,5	- 18,5	0,8	1,3	- 8,0
- 3,8	- 7,7	- 2,2	8,9	5,0	10,5	- 1,5	- 2,0	- 19,1	- 0,4	6,1	- 11,8
4,4	- 7,0	- 4,0	- 0,3	7,9	13,9	- 2,6	- 4,2	- 20,0	0,5	3,0	- 16,5
7,2	- 9,7	- 5,2	- 1,1	11,5	13,8	- 6,2	- 7,4	- 21,2	0	3,5	- 11,5
0,2	- 5,0	- 0,6	- 5,0	11,0	8,5	- 3,5	- 3,0	- 18,8	4,0	3,0	- 15,0
5,0	- 11,5	- 2,5	4,0	13,4	7,7	- 4,3	- 4,1	- 19,1	0,6	4,6	- 11,3
2,5	- 8,2	- 2,7	3,1	12,8	5,7	0,2	- 5,9	- 20,8	1,8	3,3	- 15,0
- 1,0	- 6,7	- 3,7	2,8	11,4	6,0	1,0	- 1,3	- 21,0	- 1,0	5,0	- 13,0
3,0	- 8,0	- 3,5	1,5	9,6	11,0	1,5	- 8,2	- 22,6	- 0,8	3,3	- 10,5
1,3	- 3,4	- 0,9	- 1,3	11,0	7,5	- 1,0	- 2,5	- 19,4	- 3,3	4,8	- 10,5
<u>2,1</u>	<u>- 7,1</u>	<u>- 2,8</u>	<u>1,4</u>	<u>10,3</u>	<u>9,3</u>	<u>- 1,6</u>	<u>- 4,9</u>	<u>- 20,0</u>	<u>2,2</u>	<u>3,8</u>	<u>- 12,3</u>
du 26 au 28 Juillet 1971, conditionnement arrêté											
1,2	- 8,6	- 1,0	3,0	9,5	7,7	- 0,8	- 7,1				
1,9	- 6,6	- 2,1	2,8	12,5	8,7	- 1,3	- 8,6				
2,5	- 7,3	- 1,3	2,4	10,6	9,5	- 1,5	- 9,7				
2,4	- 6,5	- 1,5	1,7	10,8	9,2	- 2,8	- 7,4				
1,0	- 7,2	- 1,7	2,3	10,4	8,7	- 1,8	- 9,6				
<u>1,8</u>	<u>- 7,2</u>	<u>- 1,5</u>	<u>2,4</u>	<u>10,7</u>	<u>8,8</u>	<u>- 1,6</u>	<u>- 8,5</u>				
du 20 au 22 Octobre 1971, conditionnement en marche											
1,4	- 11,3	- 2,8	1,0	7,9	5,9	- 0,1	- 7,8				
1,9	- 9,9	- 1,4	1,3	8,6	5,8	0,8	- 9,5				
0,8	- 9,8	- 1,8	2,5	8,0	5,0	0,5	- 5,5				
1,5	- 8,6	- 2,6	- 1,8	8,2	6,8	1,3	- 12,0				
0,8	- 10,3	- 1,3	3,5	9,8	5,0	- 2,0	- 5,0				
<u>1,3</u>	<u>- 10,0</u>	<u>- 2,0</u>	<u>1,3</u>	<u>8,5</u>	<u>5,7</u>	<u>0,1</u>	<u>- 8,0</u>				
du 20 au 26 Octobre 1971, conditionnement arrêté											
1,0	- 11,0	- 1,5	4,5	9,7	7,9	- 1,6	- 3,3				
0,8	- 9,8	- 1,3	3,0	11,4	6,5	- 2,5	- 5,0				
2,1	- 9,6	- 3,1	2,8	9,4	8,0	- 1,0	- 8,0				
2,7	- 11,1	- 2,6	4,8	8,2	8,0	- 0,5	- 8,5				
1,0	- 11,5	- 0,5	2,0	9,1	6,1	- 0,9	- 6,3				
<u>1,5</u>	<u>- 10,6</u>	<u>- 1,8</u>	<u>3,4</u>	<u>9,6</u>	<u>7,3</u>	<u>- 1,3</u>	<u>- 6,2</u>				
moyennes générales											
1,8	- 8,4	- 2,2	2,0	9,9	8,1	- 1,2	- 6,5	- 20,0	2,2	3,8	- 12,3

Tableau 4  
Caractéristiques des masses étalons

Série	Valeur nominale (g)	Volume à 20 °C (mm <sup>3</sup> )	Correction (μg)	Correction δ incluant poussée de l'air (μg)
Ni 5	0,01	1,1	- 14	- 14
Ni 4	0,01'	1,1	+ 33	+ 33
Ni 5	0,02	2,3	+ 18	+ 18
Ni 5	0,05	5,7	+ 26	+ 26
Ni 5	0,1	11,4	- 14	- 14
Ni 4	0,1'	11,4	+ 50	+ 50
Ni 5	0,2	22,9	+ 31	+ 30
Ni 5	0,5	57,2	+ 70	+ 67
Ni 5	1	114,4	+ 306	+ 300
Ni 5	1'	114,4	+ 303	+ 297
Ni 5	2	228,7	+ 5	- 7
Ni 5	5	571,8	- 132	- 161
Ni 5	10	1 144,4	+ 902	+ 846

Ni, masse volumique = 8,745 g cm<sup>-3</sup>

Incertitude des corrections ≤ 1 μg (écart-type)

Chaque ligne horizontale du tableau 3 fournit pour chaque décade un jeu de "résidus" dont la somme des carrés représente une mesure de la dispersion des résultats. Le tableau 5 donne pour chaque série de 5 ou 10 mesures la moyenne de la somme des carrés des résidus. En outre, les résultats des mesures sont partagés en deux parties suivant la date. Les mesures effectuées en juillet faisaient apparaître une forte différence selon que le conditionnement était en marche ou non. Au début d'octobre, nous avons monté une protection sous forme d'un toit léger au-dessus de la balance. On remarquera que toutes les mesures ultérieures ne montraient plus qu'un léger accroissement de la dispersion quand le conditionnement était en marche.

Tableau 5

Moyenne des sommes des carrés des résidus (en  $\mu g^2$ )

conditionnement	sans protection		avec protection	
	en marche	arrêté	en marche	arrêté
$\sum r_{0,01}^2 =$	82	24	30	21
$\sum r_{0,1}^2 =$	114	32	42	26
$\sum r_1^2 =$	-	-	-	50

Avec les valeurs de la dernière colonne on obtient

$$S_4 = 2,55 \mu g \quad \text{qui est voisin de } S_3 .$$

L'écart-type devient donc finalement

$$\underline{\underline{S_5 = 2,9 \mu g .}}$$

Compte tenu de l'âge de la balance, ce résultat se compare assez favorablement avec le chiffre indiqué par le constructeur ( $2 \mu g$ ) pour une balance neuve.

Le poids de 10 g a été étalonné séparément. Sa contribution n'est pas incluse dans le calcul de  $S_5$ .

Finalement, nous donnons dans le tableau 6 les corrections à appliquer aux différentes positions des cadrans.

Tableau 6

Corrections à appliquer aux différentes positions des cadrans  
de la balance Mettler M5 (N° 105,495) du B.I.P.M.

Position cadrans (g)	Correction ( $\mu$ g)
0,01	- 2
0,02	- 8
0,03	- 11
0,04	- 9
0,05	+ 2
0,06	0
0,07	- 7
0,08	- 9
0,09	- 7
0,1	- 1
0,2	+ 8
0,3	+ 7
0,4	0
0,5	+ 10
0,6	+ 9
0,7	+ 18
0,8	+ 17
0,9	+ 10
1	+ 4
2	+ 2
3	+ 6
4	- 6
5	- 20
6	- 16
7	- 18
8	- 14
9	- 26
10	- 100

Les corrections extrêmes à appliquer à une pesée sont

- 12  $\mu$ g (sur 0,13 ... g) et + 20  $\mu$ g (sur 0,75 ... g) pour des masses < 1 g
- 38  $\mu$ g (sur 9,13 ... g) et + 26  $\mu$ g (sur 3,75 ... g) " " " < 10 g.

Références

- (1) Standard methods of testing single-arm balances, American Society of Testing and Materials, ASTM E 319-68, 41 p.
- (2) T.W. Lashof and L.B. Macurdy, Testing a quick weighing balance, *Analyt. Chem.* 26, 707-712 (1954).
- (3) C. Colas and J.W. Müller, On the practical evaluation of the buoyancy correction for radioactive standard sources, Report BIPM-104 (1967).