



T. MADEC

# Extension de la dissémination de l'unité de masse entre 1 mg et 100 µg

## *Extension of dissemination of mass unit between 1 mg and 100 µg*

Tanguy MADEC<sup>1</sup>, Gaëlle MANN<sup>1</sup>, Paul-André MEURY<sup>1</sup> et Naceur KHELIFA<sup>2</sup>

Laboratoire commun de métrologie LNE-Cnam (LCM)

<sup>1</sup> LNE, 1 Rue Gaston Boissier, 75724 Paris Cedex 15, France, tanguy.madec@lne.fr.

<sup>2</sup> CNAM, 61 Rue du Landy, 93210 La plaine St Denis, France.

### Résumé

Le plus petit étalon de masse commercialisé jusque là était d'un milligramme. Or l'émergence de nouveaux besoins a conduit le Laboratoire commun de métrologie LNE-CNAM à développer plusieurs séries de nouveaux étalons de valeurs nominales inférieures au milligramme, descendant jusqu'à une valeur de 100 µg. Après la qualification de ces nouveaux étalons et après une première exploitation de ceux-ci pour mieux caractériser les comparateurs de meilleur niveau métrologique, une étude de stabilité a été entreprise. Cette étude a été conduite sur deux ans à partir de cinq étalonnages successifs. Malgré la fragilité évidente des étalons, l'étude démontre que les précautions d'utilisation et de stockage retenues sont pertinentes car il n'est pas observé de dérive significative. Enfin pour valoriser ce développement, le laboratoire a obtenu une extension de son accréditation pour les étalonnages de masses permettant ainsi d'étendre la limite basse de la portée d'accréditation de 1 mg à 100 µg.

**MOTS CLÉS :** MICROÉTALON DE MASSE, DIVISIONNAIRE DU MILLIGRAMME, ÉCART DE SENSIBILITÉ DES COMPARATEURS.

### Abstract

*The smallest mass standard sold until now had a nominal value of one milligram. In order to address emerging needs, the joint LNE-CNAM metrology laboratory decided to produce and calibrate micro-mass standards with nominal values down to 100 µg. These standards were developed, then tested through multiple comparisons. They have since been qualified and calibrated through a weighing design, repeatedly and over an extended period of time, so as to establish their stability with respect to oxidation and harmlessness of the handling and storage procedures associated with their use. After five successive calibrations no significant drift was found. Finally, in order to enhance this development, the laboratory obtained an extension of its accreditation*

*to perform mass calibration allowing the extension of the lower limit of the scope of accreditation from 1 mg down to 100 µg.*

**KEY WORDS:** MICROWEIGHT, MICRO-MASS STANDARD, SUB-MILLIGRAM, SENSITIVITY ERROR OF MASS COMPARATORS.

### 1. Introduction

Jusqu'à tout récemment, la plus petite valeur nominale disponible en tant qu'étalon de masse, commercialisée par les fabricants, était de 1 mg. Or, différentes applications nécessitent aujourd'hui de faire usage d'étalons de masse de valeur nominale plus faible. C'est le cas par exemple de l'évaluation des écarts de sensibilité des comparateurs, pour réaliser des pesées précises de filtres d'impacteur ou encore dans le cadre du développement de comparateur de microforces.

Pour palier cette situation et dans le but de déterminer les erreurs de linéarité et de sensibilité de comparateurs en dessous d'un milligramme (par pas de 100 µg ou moins) des étalons ont été spécialement ajustés à 1,01 mg, 1,02 mg, 1,05 mg, 1,1 mg, 1,2 mg, 1,5 mg... [1] afin de travailler par différences d'étalons. Cette méthode présente plusieurs inconvénients : elle est peu flexible car elle nécessite d'utiliser des combinaisons d'étalons et l'incertitude qui en découle sur chaque pas de 100 µg doit prendre en compte l'incertitude de chacune des masses utilisées pour former cet écart. De plus, elle ne permet pas d'évaluer la zone inférieure à 1 mg. C'est la raison pour laquelle le LCM (Laboratoire commun de métrologie

Tableau 1

Caractéristiques dimensionnelles des microétalons de masse.

Valeur nominale ( $\mu\text{g}$ )	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	Longueur (mm)
100	50	18,9
200	50	37,7
500	125	15,1

LNE-Cnam a développé plusieurs séries de nouveaux étalons de valeur nominale inférieure à 1 mg et commençant à une valeur nominale de 100  $\mu\text{g}$ .

Il est à noter que, pour l'instant, les CMC (*Calibration and Measurement Capabilities*) des laboratoires européens ne descendent pas à des valeurs inférieures au milligramme.

## 2. Réalisation des microétalons

### 2.1. Choix du matériau

Deux caractéristiques ont prévalu pour le choix de la matière :

- un métal de faible valeur de masse volumique ( $\rho$ ) pour permettre de conserver des dimensions raisonnables non inférieures au pouvoir de résolution de l'œil (pour ne pas devoir utiliser un moyen optique pour localiser les microétalons une fois réalisés) ;
- un conditionnement de la matière sous forme de bobine de fil pour réaliser l'ajustage par mesure dimensionnelle.

Le choix a porté sur l'aluminium allié à 1 % de silicium, en bobine de diamètre 0,050 mm et 0,125 mm (tab. 1). L'alliage a une masse volumique de  $(2\,700 \pm 20) \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $k = 2$ ).

### 2.2. Ajustage des microétalons de masse

Un échantillon de longueur 100 mm a été prélevé dans chaque bobine pour déterminer par gravimétrie la masse linéique de chaque type de fil. À l'aide d'un outillage permettant une immobilisation par pincement, le fil sélectionné est tendu entre les deux mors dont l'écartement est réglé par un pied à coulisse à la longueur correspondant à la valeur nominale de masse choisie. En coupant le fil au droit des mors à l'aide d'un cutter bien aiguisé, la mise à longueur des microétalons est effectuée, ajustant ainsi la masse à une valeur inférieure à  $\pm 2 \mu\text{g}$  et en moyenne à  $\pm 0,8 \mu\text{g}$ . Un contrôle par pesée est aussitôt effectué sur un comparateur Mettler UMX5 de portée 5 g et de résolution 0,1  $\mu\text{g}$ .

### 2.3. Forme des microétalons de masse

Différentes formes ont été réalisées par pliage, de sorte qu'elles soient compatibles avec l'utilisation du

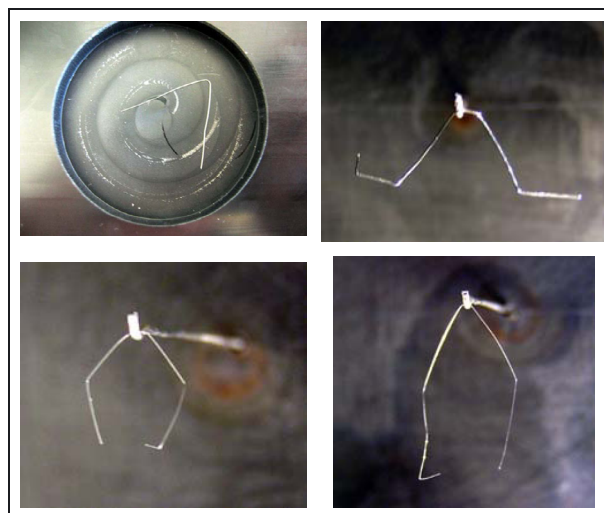


Fig. 1. – Exemples de microétalons.



Fig. 2. – Outillage de manipulation.

comparateur automatique Mettler A5 (portée 5 g, résolution 0,1  $\mu\text{g}$ ) et de son robot, telles que :

- losange ouvert en partie inférieure ;
- vé inversé (accent circonflexe) ;
- triangle avec double barre horizontale.

Les doublons ont été différenciés en réalisant un « bec » (pliage vers l'extérieur ou l'intérieur) (fig. 1) sur une des extrémités inférieures sans créer pour autant de déséquilibre du microétalon afin de ne pas induire de problèmes lors de la saisie par le robot de l'A5.

## 3. Manutention des microétalons de masse

Compte tenu de la fragilité des microétalons du fait de leur forme et du manque de dureté de la matière qui les compose, le recours à des pinces pour les manipulations a été exclu d'emblée. Des tiges en alliage d'aluminium terminée par un crochet ont été réalisées pour le transfert vers les chariots supports du comparateur A5. Le choix a donc été fait de soulever les microétalons au moyen d'un crochet (fig. 2) sans exercer de pression de façon à ne pas les déformer. Pendulés au bout du crochet, ils se maintiennent par simple gravité. En conséquence, et à cause de leur légèreté, tout courant d'air ou mouvement brusque doit être évité.

Le plateau spécial pour fil du comparateur UMX5 possédant un crochet a été utilisé pour le contrôle de l'ajustage (le microétalon pouvant y être suspendu) (fig. 3).



Fig. 3. – Plateau spécial pour fil, du comparateur UMX5 et du comparateur A5.

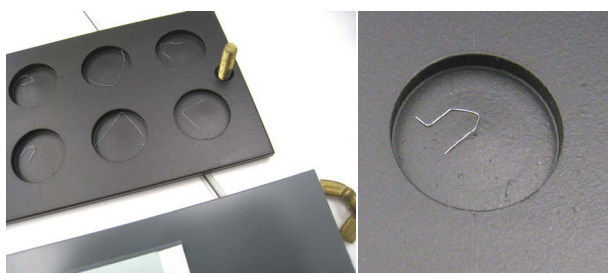


Fig. 4. – Boîte de rangement « Type 1 ».



Fig. 5. – Boîte de rangement « Type 2 » (par suspension).

#### 4. Stockage des microétalons de masse

Rapidement, il s'est avéré qu'entreposer les microétalons était un problème et que leur stockage devait être étudié rapidement. En effet, un mouvement de porte du comparateur ou un léger souffle d'air pouvait être fatal à l'un d'entre eux. De plus, il fallait que le rangement se fasse de telle sorte que la mise en place ou le retrait des microétalons ne les endommagent pas.

Pour ranger les microétalons, deux types de boîte ont été développés, l'un « type 1 » (fig. 4) recourt à un stockage traditionnel des divisionnaires du gramme c'est-à-dire à plat dans des alvéoles, l'autre « type 2 » (fig. 5), plus original, a recours à des patères pour y suspendre les microétalons.

##### 4.1. Boîte de stockage de type 1 (à plat)

Le type 1 est une boîte pour le stockage des microétalons à plat dans des alvéoles (fig. 4). Cette boîte est composée de trois plaques rectangulaires superposées. La plaque centrale, prise en sandwich, est ajourée par

des trous circulaires permettant de loger les microétalons. La plaque supérieure est amovible, elle est maintenue par une vis et un écrou à oreille à chaque extrémité. Un film en mousse assure la parfaite étanchéité de chaque alvéole. Une seconde version de ce type a été réalisée, avec une base monobloc. L'empreinte des logements est directement taillée dans la masse.

##### 4.2. Boîte de stockage de type 2 (par suspension)

Une boîte en acier inoxydable a été conçue et réalisée (fig. 5). Elle comporte sur sa paroi arrière une double rangée décalée de crochets permettant de penduler les microétalons (un étalon par crochet). En face avant, une porte à guillotine qui ne déplace pas d'air lors de ses mouvements donne accès aux crochets permettant de suspendre et de retirer aisément les microétalons. Pour améliorer la précision de l'opération dépôt-retrait, la partie supérieure de la boîte est transparente.

##### 4.3. Choix du type de stockage en fonction de l'usage

À l'usage, il s'est avéré que le rangement des microétalons dans une boîte de type 1 (à plat) était beaucoup plus commode pour des déplacements d'un laboratoire à un autre car les masses n'étaient pas susceptibles de sortir de leur logement parfaitement hermétique. En revanche, ce conditionnement s'est révélé peu pratique lorsqu'il s'agissait d'attraper les microétalons, même avec l'outil spécial de saisie. De plus, il n'empêche pas les étalons de bouger dans leur emplacement; ce qui exclut des opérations de transport qui exposeraient de manière prolongée la boîte à des vibrations.

La boîte de type 2 (par suspension) nécessite d'être déplacée avec d'innombrables précautions pour ne pas risquer de laisser choir un étalon. *A contrario*, elle présente l'avantage d'une saisie facile et sans risque d'endommagement.

#### 5. Composition des séries de microétalons de masse, de référence et de travail

Deux jeux d'étalons ont été réalisés, l'un ayant le rôle d'étalon de référence et l'autre celui d'étalon de travail. Les deux jeux se composent de trois étalons. Chacun comprenant les valeurs nominales 500  $\mu\text{g}$ , 200  $\mu\text{g}$  et 100  $\mu\text{g}$ .

#### 6. Étalonnage des microétalons de masse de référence et de travail

Afin de valider les solutions retenues pour la conception des microétalons, des points de vue de la manipulation, de la compatibilité avec le comparateur choisi pour l'étalonnage et de la conservation, une première mesure de masses a été réalisée. La mise à longueur des fils met à nu l'aluminium et une couche d'oxyde de passivation se forme. Compte tenu de l'expérience acquise sur des réalisations précédentes d'étalons en aluminium, un intervalle

Tableau 2

Plan de pesée des microétalons de masse AN et AN1 de 100 µg à 500 µg.

Réf.	1 mg	1(1) mg	500 µg	500(1) µg	200 µg	200(1) µg	100 µg	100(1) µg
$r$ (kg·m <sup>-3</sup> )	7 960	7 960	2 700	2 700	2 700	2 700	2 700	2 700
coeff.	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>
1		-1	1	1				
2	-1		1	1				
3			-1	1				
4				-1	1	1	1	
5			-1		1	1		1
6					-1	1		
7						-1	1	1
8					-1		1	1
9							-1	1

de plusieurs mois a été estimé suffisant avant de réaliser l'étalonnage des deux séries de microétalons.

Les deux jeux (AN et AN1 de 100 µg à 500 µg) ont été étalonnés en une seule série fermée à partir de deux étalons de référence de 1 mg (AG2 1 mg et AJ1 1 mg) afin de ne pas augmenter l'incertitude d'étalonnage de la série de travail (AN1). Les deux étalons de référence choisis pour ce raccordement sont les derniers maillons de la chaîne des étalons de référence du laboratoire pour la dissémination à partir du kilogramme (fig. 6). Le choix du raccordement à deux étalons de référence au lieu d'un, permet de s'assurer de la qualité de l'étalonnage par l'analyse de la cohérence des comparaisons multiples (analyse des résidus) [2, 3] La covariance entre les étalons de référence est prise en compte dans le traitement de la série fermée.

## 7. Plan de pesée de la série fermée

Au total, neuf comparaisons ont été réalisées pour peser les six microétalons. Ces comparaisons sont définies dans le plan de pesée présenté dans le tableau 2. Des comparaisons multiples et surabondantes ont été effectuées afin de prendre en compte les défauts de reproductibilité des mesures et d'assurer de nombreuses fermetures [2, 3].

Le plan de pesée (tab. 2) se présente sous la forme d'une matrice dans laquelle :

- chaque ligne représente une comparaison repérée par son numéro d'ordre, de 1 à 9 ;
- les colonnes se rapportent aux étalons de référence pour les deux premières et aux microétalons à étalonner pour les suivantes. Ceux-ci sont nommés par leur valeur nominale qui est, au besoin, complétée par (1) pour les doublons.

Le tableau se lit de la manière suivante :

Pour la  $i^{\text{e}}$  comparaison, l'étalon (ou les étalons) de coefficient 1 de la  $i^{\text{e}}$  ligne a été comparé avec l'étalon de coefficient -1 de la même ligne qui peuvent être un étalon de référence et/ou un microétalon (la somme algébrique des valeurs nominales devant être nulle).

Tableau 3

Comparaison des deux premiers étalonnages.

Série fermée	Moyenne quadratique des écarts types	Résidu typique	Dérive moyenne
n° 1 (avant utilisation)	0,16 µg	0,049 µg	–
n° 2 (après utilisation)	0,11 µg	0,034 µg	0,045 µg

## 8. Validation de l'étalonnage des microétalons AN et AN1

### 8.1. Répétabilité

Le schéma de comparaisons est de type EMME (E pour la pesée de l'étalon de coefficient « -1 », M pour celle de la combinaison d'étalons de coefficient « 1 »). Ce schéma a été répété six fois par comparaison.

La première détermination de l'écart (étalon(s) « coeff. 1 » – étalon « coeff. -1 ») a été systématiquement éliminée. La moyenne quadratique des écarts types de répétabilité calculée sur les neuf comparaisons est de 0,11 µg.

### 8.2. Fermetures

Après traitement des résultats par la méthode des moindres carrés généralisés [2, 3], les écarts entre les valeurs observées au cours des comparaisons et celles ajustées ont été déterminées. La valeur absolue de ces résidus est en moyenne égale à 0,04 µg. Cela montre la qualité des comparaisons réalisées. Après la première utilisation des microétalons de travail (AN1), un nouvel étalonnage des deux jeux d'étalons en série fermée a été réalisé. Aucune dérive significative n'a été constatée (tab. 3) démontrant ainsi la validité de la méthode. La moyenne des deux étalonnages a été utilisée pour établir le premier certificat d'étalonnage. La résolution du comparateur étant de 0,1 µg et les résidus constatés restant nettement inférieurs à cette valeur démontrent la bonne reproductibilité du comparateur utilisé.

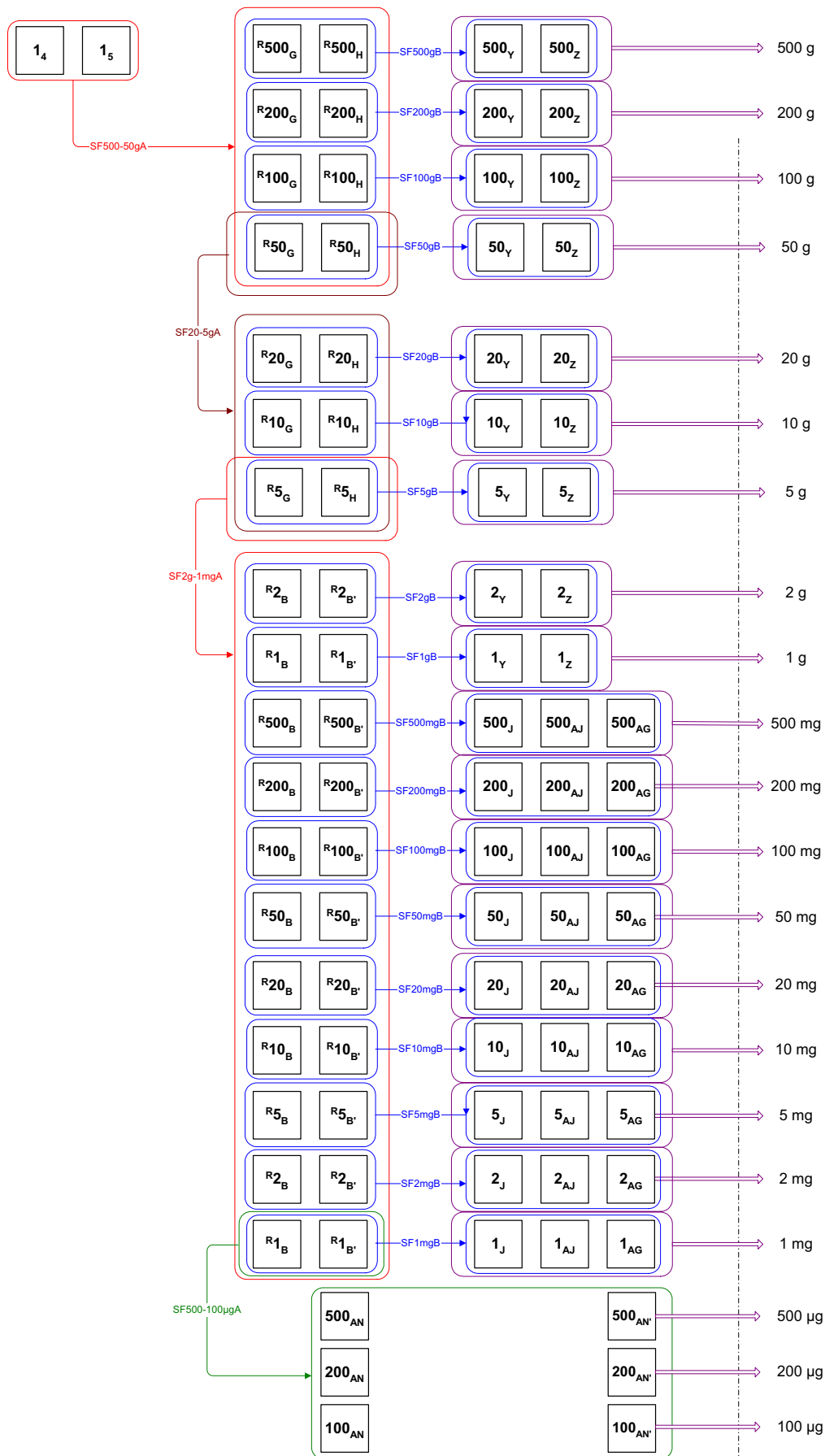


Fig. 6. – Chaîne des sous-multiples du kilogramme – Dissémination jusqu'à 100 µg.

Tableau 4  
Plan de pesée.

n°	AJ 1 mg	AG 1 mg	500	500(1)	200	200(1)	100	100(1)
1	0	-1	1	1	0	0	0	0
2	-1	0	1	1	0	0	0	0
3	0	0	-1	1	0	0	0	0
4	0	0	0	-1	1	1	1	0
5	0	0	-1	0	1	1	0	1
6	0	0	0	0	-1	1	0	0
7	0	0	0	0	0	-1	1	1
8	0	0	0	0	-1	0	1	1
9	0	0	0	0	0	0	-1	1
étalon1	1	0	0	0	0	0	0	0
étalon2	0	1	0	0	0	0	0	0

Tableau 5  
Matrice de variances-covariances des masses.

( $\mu\text{g}$ )°	AJ 1 mg	AG 1 mg	500 $\mu\text{g}$	500(1) $\mu\text{g}$	200 $\mu\text{g}$	200(1) $\mu\text{g}$	100 $\mu\text{g}$	100(1) $\mu\text{g}$
AJ 1 mg	0,030	0,022	0,013	0,013	0,005	0,005	0,003	0,003
AG 1 mg	0,022	0,030	0,013	0,013	0,005	0,005	0,003	0,003
500 $\mu\text{g}$	0,013	0,013	0,010	0,006	0,003	0,003	0,001	0,002
500(1) $\mu\text{g}$	0,013	0,013	0,006	0,010	0,003	0,003	0,002	0,001
200 $\mu\text{g}$	0,005	0,005	0,003	0,003	0,004	0,001	0,001	0,001
200(1) $\mu\text{g}$	0,005	0,005	0,003	0,003	0,001	0,004	0,001	0,001
100 $\mu\text{g}$	0,003	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	0,004	0,001
100(1) $\mu\text{g}$	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004

## 9. Incertitude d'étalonnage des microétalons de référence (AN) et de travail (AN1)

### 9.1. Traitement de la série fermée

Toutes les comparaisons effectuées et données dans le plan de pesée ont fait l'objet d'un dépouillement unique en série fermée selon la méthode des moindres carrés généralisés [2, 3].

Le résultat d'une comparaison est donné sous la forme de l'écart entre les deux masses comparées. La valeur ainsi obtenue pour chacune des comparaisons est portée dans une matrice colonne appelée « Résultat ».

Le plan de pesée (tab. 4) se présente sous la forme d'une matrice dans laquelle chaque ligne représente une comparaison repérée par son numéro d'ordre. Dans les colonnes figurent les étalons et les masses. Ces derniers sont nommés par leur désignation simplifiée.

Le tableau se lit de la manière suivante :

Pour la  $i^{\text{e}}$  comparaison les étalons ou les masses de coefficient « 1 » de la  $i^{\text{e}}$  ligne ont été comparés avec les masses de coefficient « -1 » de la même ligne.

La matrice variances-covariances des comparaisons et des étalons est composée :

- des variances-covariances des lectures ;
- des variances-covariances des sensibilités ;
- des variances-covariances des étalons ;

- des variances-covariances des masses volumiques des masses et des étalons ;
- des variances-covariances des masses volumiques de l'air.

Le traitement effectué de ces matrices [2, 3] donne :

- la valeur ajustée des masses ;
- la matrice des variances-covariances des masses (tab. 5) ;
- la matrice des coefficients de corrélation des masses (tab. 6) ;
- les incertitudes sur les valeurs des masses des microétalons de référence et de travail (tab. 7).

Dans la matrice de variances-covariances des masses (tab. 5) : en ligne et en colonne figurent les masses comparées (étalons de référence et microétalons). Cette matrice présente ligne  $i$ , colonne  $i$  (en diagonal) la variance de la masse  $i$  exprimée en  $\mu\text{g}^2$ , et en ligne  $i$ , colonne  $j$  la covariance entre la masse  $i$  et la masse  $j$  exprimée également en  $\mu\text{g}^2$ .

## 10. Étalonnage de micromasses externes au laboratoire

Même si les deux jeux de microétalons ont été étalonnés en même temps, seule la série AN1 est utilisée comme étalon de travail pour étalonner les micromasses de laboratoires externes. La série AN de référence qui

Tableau 6

Matrice des coefficients de corrélation des masses : en ligne et en colonne figurent les masses comparées (étalons de référence et microétalons).

	AJ 1 mg	AG 1 mg	500 µg	500(1) µg	200 µg	200(1) µg	100 µg	100(1) µg
AJ 1 mg	1,00	0,92	0,93	0,93	0,82	0,82	0,71	0,71
AG 1 mg	0,92	1,00	0,93	0,93	0,82	0,82	0,71	0,71
500 µg	0,93	0,93	1,00	0,87	0,83	0,83	0,62	0,79
500(1) µg	0,93	0,93	0,87	1,00	0,83	0,83	0,79	0,62
200 µg	0,82	0,82	0,83	0,83	1,00	0,59	0,63	0,63
200(1) µg	0,82	0,82	0,83	0,83	0,59	1,00	0,63	0,63
100 µg	0,71	0,71	0,62	0,79	0,63	0,63	1,00	0,66
100(1) µg	0,71	0,71	0,79	0,62	0,63	0,63	0,66	1,00

Tableau 7

Incertitudes sur les résultats en masse des microétalons de référence et de travail.

Identification du microétalon	Incertitude élargie ( $k = 2$ ) (exprimée en µg)	Nombre de degrés de liberté
AN 500 µg	0,20	8
AN 500 µg (1)	0,20	8
AN 200 µg	0,14	8
AN 200 µg (1)	0,14	8
AN 100 µg	0,12	8
AN 100 µg (1)	0,12	8

n'est normalement pas utilisée après raccordement, permet en cas de doute sur la stabilité de l'étalon de travail une comparaison directe entre l'étalon de travail et celui de référence. Si la cohérence obtenue n'est pas satisfaisante, la décision peut alors être prise d'effectuer un nouvel étalonnage complet des deux jeux.

### 11. Calcul de l'incertitude d'étalonnage de micromasses externes

Les composantes de l'incertitudes ont été établies. Elles sont présentées avec leur coefficient de sensibilité associé et sont données dans les tableaux 8, 9 et 10.

### 12. Stabilité des microétalons

Depuis leur mise en service en février 2007, trois étalonnages ont été réalisés : en février 2008, en novembre 2008 et en juin 2009. L'écart type observé sur les quatre valeurs successives de chaque étalon ne dépasse pas 0,11 µg. La plus grande dérive observée est au plus de 0,24 µg (pour une incertitude élargie dans ce cas de 0,20 µg) comme le montre le tableau 11 et les figures 7, 8 et 9.

### 13. Exemples d'application des microétalons

#### 13.1. Exemple 1 : détermination de l'écart de sensibilité des comparateurs en dessous de 1 mg

En métrologie des masses, l'étalonnage des étalons utilisés actuellement se fait de proche en proche depuis le prototype international (qui est en soit la définition

Tableau 8

Composantes d'incertitude.

Origine de la composante	Expression de la composante
<b>Composantes de premier ordre <math>u_i</math></b>	
Incertitude d'étalonnage de l'étalon de travail E	$u_1 = u_e(E)$
Incertitude de pérennité de l'étalon de travail E	$u_2 = u_p(E)$
Masse volumique de l'étalon de travail E	$u_3 = (a - a_0) \times \frac{N}{q^2} \times u(q)$
Masse volumique de la micromasse à étalonner	$u_4 = (a - a_0) \times \frac{N}{r^2} \times u(r)$
Masse volumique de l'air	$u_5 = N \times \frac{q-r}{qr} \times u(a)$
Résolution du comparateur de masse	$u_6 = \frac{d}{\sqrt{3}}$
Justesse du comparateur de masse	$u_8 = \sqrt{(0,58 d)^2 + \varepsilon \left(\frac{\delta}{2}\right)^2}$
Effet de poste du comparateur de masse	$u_9 = \frac{p}{2}$
Répétabilité des comparaisons	$u_{10} = \frac{s}{\sqrt{n}}$

Avec :

- $d$  : résolution du comparateur
- $p$  : effet de poste du comparateur
- $\delta$  : erreur de justesse du comparateur
- $E$  : masse de l'étalon de travail E
- $N$  : masse nominale de l'étalon de travail E
- $q$  : masse volumique de l'étalon de travail E
- $u_e(E)$  : incertitude d'étalonnage de travail E
- $u_p(E)$  : incertitude de pérennité de travail E
- $r$  : masse volumique de la masse à étalonner M
- $a$  : valeur de la masse volumique de l'air au cours de l'étalonnage
- $a_0$  : valeur conventionnelle de la masse volumique de l'air =  $1,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- $s$  : écart type sur les comparaisons
- $n$  : nombre de comparaisons
- $\varepsilon = 0$ , si l'erreur de justesse est corrigée,  $\varepsilon = 1$  dans le cas contraire.

Tableau 9

Valeur des paramètres pour chaque composante en fonction de la valeur nominale de la micromasse étalonnée.

Masse nominale de l'étalon de travail	100	200	500	µg
Écart max. de la masse volumique air par rapport à 1,2 kg·m <sup>-3</sup>	0,06	0,06	0,06	kg·m <sup>-3</sup>
Masse volumique de l'étalon de travail	2 700	2 700	2 700	kg·m <sup>-3</sup>
Différence de masse volumique entre la masse et l'étalon de travail	100	100	100	kg·m <sup>-3</sup>
Incertitude type masse volumique étalon de travail	10	10	10	kg·m <sup>-3</sup>
Incertitude type masse volumique de la masse à étalonner	100	100	100	kg·m <sup>-3</sup>
Incertitude masse volumique de l'air	4 × 10 <sup>-4</sup>	4 × 10 <sup>-4</sup>	4 × 10 <sup>-4</sup>	kg·m <sup>-3</sup>
Résolution du comparateur de masse	0,1	0,1	0,1	µg

Tableau 10

Valeurs numériques des composantes d'incertitudes en fonction de la valeur nominale de la micromasse étalonnée.

Masse nominale de l'étalon de travail	100	200	500	µg
Étalonnage de l'étalon de travail	0,060	0,070	0,100	µg
Pérennité de l'étalon de travail	0,060	0,070	0,100	µg
Masse volumique de l'étalon de travail	8,2 × 10 <sup>-6</sup>	1,6 × 10 <sup>-5</sup>	4,1 × 10 <sup>-5</sup>	µg
Masse volumique de la masse à étalonner	7,7 × 10 <sup>-5</sup>	1,5 × 10 <sup>-4</sup>	3,8 × 10 <sup>-4</sup>	µg
Masse volumique de l'air	5,3 × 10 <sup>-7</sup>	1,1 × 10 <sup>-6</sup>	2,6 × 10 <sup>-6</sup>	µg
Résolution du comparateur de masse	0,058	0,058	0,058	µg
Justesse du comparateur de masse	0,060	0,060	0,060	µg
Effet de poste du comparateur de masse	0,060	0,060	0,060	µg
Répétabilité des comparaisons	0,050	0,050	0,050	µg
Incertitude type composée	0,142	0,151	0,182	µg
<b>Incertitude élargie (k = 2)</b>	<b>0,28</b>	<b>0,30</b>	<b>0,36</b>	<b>µg</b>

de l'unité de masse) jusqu'aux étalons d'usage courant à l'aide de comparateurs de masse. Or les écarts mesurés au cours de ces comparaisons sont d'autant plus faibles que les étalons sont proches de leur valeur nominale du fait de l'ajustage précis dont ils font l'objet.

L'écart de sensibilité est la différence entre la sensibilité mesurée localement et la sensibilité théorique qui est égale à 1 sur un comparateur ou une balance à lecture directe.

Dans les sources d'incertitudes sur le résultat d'un étalonnage de masse par comparaison à un étalon intervient l'erreur due à l'écart de sensibilité du comparateur utilisé. Pour évaluer cette source d'incertitude, les utilisateurs de ces comparateurs n'avaient pas d'autres choix que d'utiliser les caractéristiques annoncées par les constructeurs de comparateurs ou de déterminer cet écart de sensibilité à des valeurs plus élevées (1 mg au moins) et d'extrapoler ce résultat à de plus faibles écarts de masses. C'est la raison pour laquelle le LCM a réalisé



Tableau 11  
Résultats des 4 étalonnages successifs.

Identification	Incertitude élargie (µg)	Écart type sur les 4 valeurs (µg)	Dérive maximale (µg)	Écart normalisé*
500 µg	0,20	0,05	0,11	0,39
500(1) µg	0,20	0,11	0,24	0,86
200 µg	0,14	0,02	0,05	0,25
200(1) µg	0,14	0,05	0,10	0,51
100 µg	0,12	0,03	0,07	0,39
100(1) µg	0,12	0,04	0,10	0,59

\* écart normalisé calculé avec la dérive maximale.

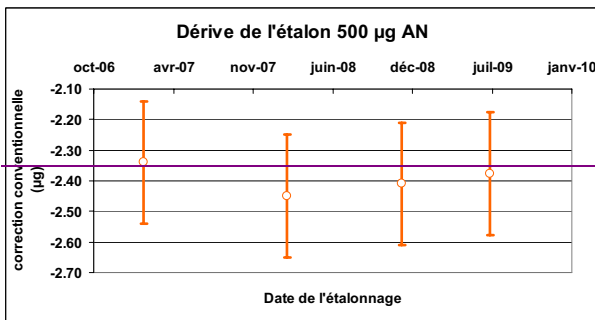
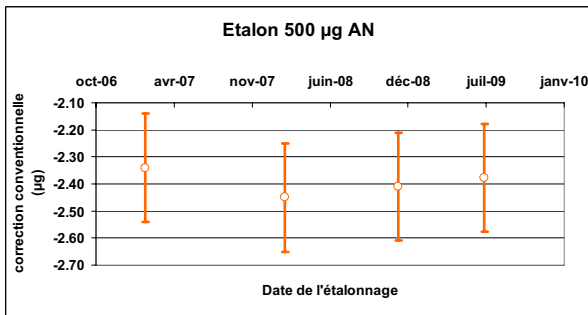


Fig. 7. – Étalonnages du microétalon de 500 µg AN.

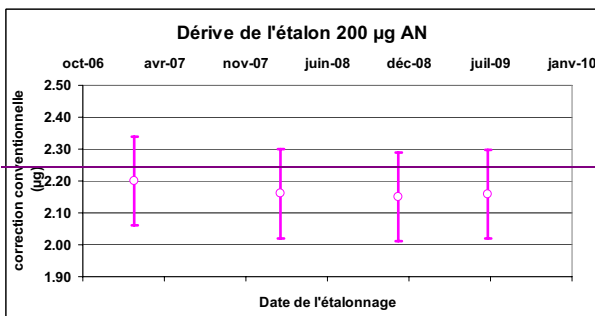
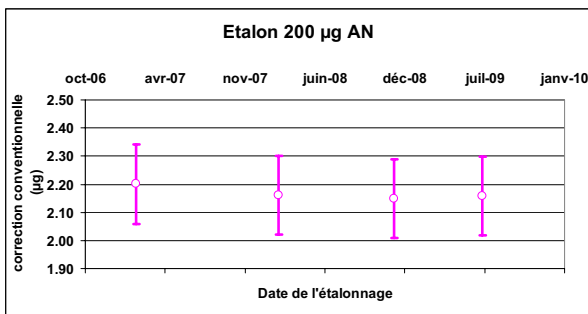


Fig. 8. – Étalonnages du microétalon de 200 µg AN.

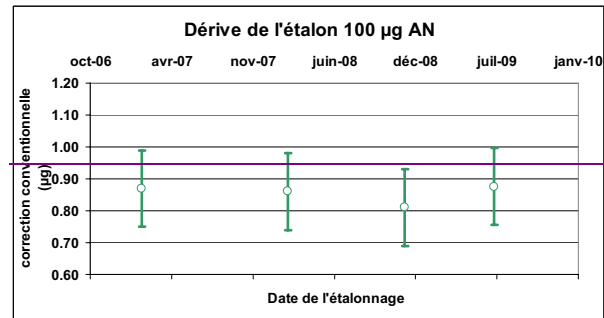
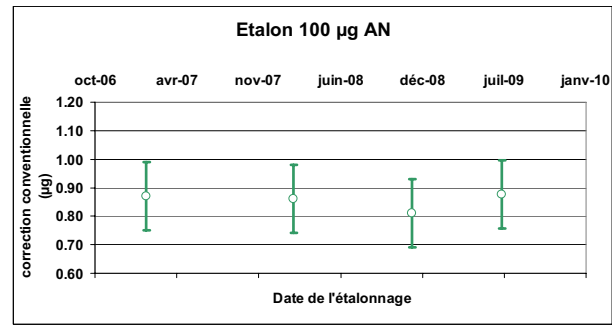


Fig. 9. – Étalonnages du microétalon de 500 µg AN.

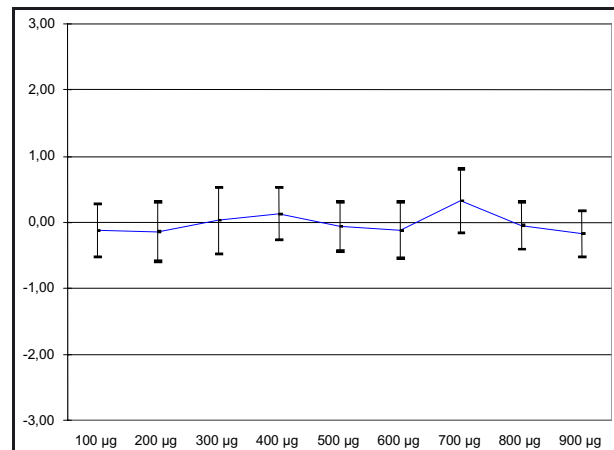


Fig. 10. – Écart de sensibilité du comparateur M-one, de 100 µg à 900 µg.

deux séries de microétalons de masse spécifiques de valeur nominale comprise entre 100 µg et 900 µg par pas de 100 µg [4]. Ces microétalons, une fois qualifiés et étalonnés, ont été utilisés pour caractériser les écarts de sensibilité des comparateurs de masse du laboratoire de plus haut niveau métrologique servant à réaliser la dissémination de la masse à partir du kilogramme entre 1 mg et 10 kg. Parmi ces comparateurs figure le M-one, utilisé pour réaliser le transfert de l'étalon national en platine-iridié (prototype du kilogramme n° 35) aux étalons en acier inoxydable ou en superalliage métallique.

Avec le comparateur M-one (fig. 10), les écarts de sensibilité mesurés sur la plage de 100 µg à 900 µg ont une moyenne nulle. Leur modélisation par une droite des moindres carrés donne une pente nulle, aux incertitudes de mesure près, et un résidu typique de 0,15 µg. L'incertitude de détermination de chaque valeur, compte tenu

de l'incertitude sur la valeur de masse des microétalons (étalonnés avant et après les mesures) sur le pas de quantification (intervenant quatre fois), sur la répétabilité et la reproductibilité des mesures donne une incertitude type de l'ordre de 0,40 µg.

On peut donc conclure que sur une plage d'environ 1 mg explorée autour de la valeur nominale d'un kilogramme, le comparateur M-one ne présente pas d'écart de sensibilité significatif.

### 13.2. Exemple 2 : détermination quantitative de l'encrassement des filtres par pesée gravimétrique

Les microétalons permettent également de disposer d'étalons de transfert pour les mesures de pollution. En effet, l'application des nouvelles directives européennes [5–7] concernant la pollution de l'air et les décrets français s'y afférant, imposent des mesures d'encrassement de filtres qui nécessitent de déterminer des écarts de masse très inférieurs à 1 mg. La masse volumique des microétalons étant de 2 700 kg·m<sup>-3</sup> (et pas 8 000 kg·m<sup>-3</sup>, comme pour les aciers inoxydables) elle est plus proche de celle des matériaux trouvés sur les filtres et donc réduit de ce fait l'erreur due aux corrections de poussée d'air.

### 13.3. Exemple 3 : réalisation d'un capteur de microfoces

Un capteur de force basé sur l'effet photoélastique d'un matériau isotrope transparent est en cours de développement au LCM car il présente une caractéristique très intéressante pour la métrologie des faibles forces [8]. Ce type de capteur est tout à fait adapté pour être un moyen de transfert entre une microbalance et les instruments de mesure (AFM en particulier) dans le domaine allant de 0,1 µN à 10 N. Ce développement a nécessité le recours à un comparateur UMX 5 pour étudier la caractéristique tension appliquée/déformation du système d'application de force fondé sur l'utilisation d'un coupleur piézoélectrique et de lames flexibles. La mise au point et la caractérisation du comparateur UMX 5 dans la gamme 0,1 mg à 0,5 g a été faite à l'aide d'une boîte d'étalons de masse divisionnaires du gramme comportant entre autres des microétalons raccordés comme décrit précédemment.

## 14. Extension de l'accréditation du laboratoire

Bénéficiant de la portée flexible d'accréditation de type B (accréditation 2-36), le LNE a procédé à l'extension de son domaine d'étalonnage de masse étalon (ou de poids étalon) par comparaison à un étalon de masse jusqu'à 100 µg au lieu de 1 mg précédemment (tab. 12). À l'occasion du renouvellement de l'accréditation du laboratoire, la modification de l'étendue d'étalonnage a été jugée pertinente et a été entérinée par le Cofrac. La portée

Article reçu le 13 avril 2010, version révisée reçue le 19 janvier 2012.

Tableau 12

Étalonnage d'une masse ou d'un poids étalon : lignes ajoutées à la portée détaillée d'accréditation.

Domaine de mesure	Incertitude élargie ( $k = 2$ )	Méthodes et moyens mis en oeuvre
100 µg	0,3 µg	Comparaison aux étalons du laboratoire sur une balance de résolution 0,1 µg
200 µg	0,3 µg	
500 µg	0,4 µg	

détaillée comporte depuis cette date, les trois lignes supplémentaires reportées dans le tableau 12.

## 15. Conclusion

Le Laboratoire commun de métrologie LNE-Cnam (LCM) a développé plusieurs séries de microétalons de valeurs nominales allant jusqu'à 100 µg. L'étude de leur stabilité démontre l'absence de dérive significative malgré leur fragilité et, par là, l'efficacité des précautions d'utilisation et de stockage retenues dans le cadre de leur utilisation au sein du laboratoire. Ces microétalons sont adaptés à des utilisations spécifiques difficilement réalisables comme la caractérisation des comparateurs de meilleur niveau métrologique. À l'issue de cette étude, le laboratoire a obtenu une extension d'accréditation par le Cofrac lui permettant ainsi de diminuer la limite basse de ses possibilités d'étalonnage des masses par comparaison de 1 mg à 100 µg.

## Références

- [1] GLÄSER M. et FIRLUS M., "Erweiterung der Masseskala für den Bereich unter 1 mg", *PTB-Mitteilungen*, **103** (1993), 131-135.
- [2] BICH W., "Variances, Covariances and Restraints in Mass Metrology", *Metrologia*, **27**, 1990, 111-116.
- [3] BICH W. et COX M.G., "Uncertainty Modelling in Mass Comparisons", *Metrologia*, **30**, 1993, 495-502.
- [4] MADEC T., MANN G. et MEURY P.A., "Micro-mass standards to calibrate the sensitivity of mass comparators", *Metrologia*, **44**, 2007, 266-274.
- [5] Directive 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant.
- [6] Directive 2000/69/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant.
- [7] Directive 2002/3/CE du Parlement Européen et du Conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant.
- [8] KHÉLIFA N. et PINOT P., « Mesure de micro force par effet photo élastique dans un laser solide », *Actes du 14<sup>e</sup> Congrès international de métrologie*, juin 2009, Paris, France.