



T. MADEC

Mesure de la masse volumique de l'air par méthode gravimétrique pour l'étalonnage de masses

Air density measurement using gravimetric method for mass calibration

Tanguy MADEC et Paul-André MEURY

Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), 1 Rue Gaston Boissier, 75724 Paris Cedex 15, France, tanguy.madec@lne.fr.

Résumé

La détermination de la masse volumique de l'air représente aujourd'hui la principale source d'incertitude ($\sim 10 \mu\text{g}$) lors de la comparaison de l'étalon national en platine iridié avec un étalon de référence en acier inoxydable ou en superalliage. La méthode couramment utilisée consiste à calculer cette masse volumique à partir de la mesure des grandeurs : pression, température, humidité et fraction molaire de CO_2 à l'aide d'une formule développée en 1981 et révisée par la suite. Une autre méthode a été développée plus récemment : elle consiste à déterminer ce paramètre en utilisant des artefacts de masses identiques et de volumes très différents. Afin d'évaluer l'apport de cette méthode dans la réalisation de la mission de dissémination de la grandeur masse du LNE, un couple d'artefacts de ce type a été acquis. Après sa qualification et son étalonnage, il a été utilisé pour étalonner trois étalons de référence en acier inoxydable à partir d'un étalon de transfert en platine. La comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes a été faite et conclue à la grande supériorité de l'usage des artefacts.

MOTS CLÉS : ARTEFACT, MASSE VOLUMIQUE DE L'AIR, CORRECTION DE POUSSÉE D'AIR.

Abstract

The determination of air density represents the main source of uncertainty ($\sim 10 \mu\text{g}$) during the comparison of the national prototype in platinum-iridium alloy with a reference standard in stainless steel or in superalloy. The method recommended at present by the BIPM consists in calculating this density from the measure of the parameters as follow: pressure, temperature, humidity and molar fraction of CO_2 by means of a formula developed in 1981 and later updated. Another method was developed more recently; it consists on using artefacts of identical mass and very different volumes. To evaluate this method in mass dissemination, a couple of artefacts was bought. After qualification and calibration, it was used to perform the calibration of three stainless steel

mass standards from a platinum one. The comparison of the two methods was made and showed the advantages to use artefacts rather than CIPM formula to measure air density in mass metrology.

KEY WORDS: ARTIFACT, AIR DENSITY, AIR BUOYANCY.

1. Introduction

Les mesures les plus précises en masse nécessitent de prendre en compte l'effet de la poussée d'Archimède exercée par l'air sur les étalons de masse, effet d'autant plus important que les volumes sont différents (la correction due à la poussée de l'air représente approximativement 95 mg entre le platine iridié et l'acier inoxydable à 1 kg). Cette correction se faisait habituellement en déterminant la masse volumique de l'air à partir d'une formule développée en 1981, révisée en 1991 et en 2007 par le Comité consultatif pour la masse (§7.4, [8]). Cette formule permet de calculer la masse volumique de l'air à partir de la pression, la température, l'humidité et la fraction molaire de CO_2 . Plus récemment, une autre méthode a été développée, elle consiste à déterminer ce paramètre en utilisant un couple d'artefacts. Les deux artefacts constituant ce dernier répondent aux critères suivants :

- ils sont conçus pour que de leur forme découle une différence de volume suffisante pour déterminer par gravimétrie la masse volumique de l'air avec une exactitude suffisante ;

- ils sont ajustés de manière à présenter dans l'air une masse apparente voisine et proche de la valeur nominale des étalons avec lesquels ils seront utilisés ;
- ils sont fabriqués dans le même alliage. Ils ont une surface externe de même finition et de dimension très voisine, de sorte que l'interaction entre leur surface et l'environnement n'entraîne pas au cours du transfert du vide à l'air, une modification significative de leur différence de masse.

2. Principe de mesure

Le principe de mesure de la masse volumique de l'air à partir de la pesée gravimétrique des artefacts consiste à déterminer par pesée l'écart de masse de ces derniers au moment où est réalisé l'étalonnage des masses qui requièrent de pratiquer des corrections de poussée d'air. Il nécessite de connaître préalablement l'écart de masse sous vide des artefacts ainsi que l'écart de leur volume.

La masse volumique de l'air est calculée à partir de l'expression (1) suivante :

$$a = \frac{[\Delta M(\text{vide}) - \Delta M(\text{air})]}{V_2 - V_1} \quad (1)$$

avec :

- a la masse volumique de l'air pendant l'étalonnage ;
- $\Delta M(\text{vide})$ la différence de masse des artefacts sous vide ;
- $\Delta M(\text{air})$ la différence de masse des artefacts pendant l'étalonnage ;
- V_1 le volume de l'artefact le plus petit, à la température de l'étalonnage ;
- V_2 le volume de l'artefact le plus grand, à la température de l'étalonnage.

3. Artefacts choisis par le LNE

Pour mesurer directement la masse volumique de l'air par la méthode gravimétrique, le LNE a acquis un couple d'artefacts fabriqués par Mettler-Toléro (fig. 1). Le premier se présente sous la forme d'un tube. Le second de forme quasi cylindrique est creux et hermétique entre l'extérieur et l'intérieur. Ces artefacts sont construits dans un acier inoxydable, et leur masse est très proche de 1 kg. Ils présentent une surface quasi identique tout en ayant une différence de volume externe supérieure à un facteur trois. Les valeurs arrondies des caractéristiques des artefacts sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1
Tableau résumant les valeurs arrondies des caractéristiques des artefacts.

Masse	1 kg
Surface	300 cm ²
Volume 1 ^{er} artefact	125 cm ³
Volume 2 ^e artefact	410 cm ³
Rapport de volume	3,28



Fig. 1. – Artefacts pour la mesure de la masse volumique de l'air (à gauche : de type cylindre creux ; à droite : de type tube).

4. La qualification des artefacts

Afin de s'assurer que les artefacts possèdent bien les caractéristiques requises et qu'ils n'introduisent pas de biais pour la détermination de la masse volumique de l'air par la méthode gravimétrique, leur qualification a été entreprise. Les points suivants ont été principalement étudiés :

- la susceptibilité magnétique ;
- la magnétisation ;
- la déformation sous l'effet de la pression.

Les résultats obtenus au cours de cette qualification permettent de conclure à la bonne adéquation des artefacts à leur utilisation au regard des points étudiés et confirment ceux obtenus par le constructeur sur des artefacts de même type.

Tableau 2
Valeurs des différents paramètres et leur incertitude élargie ($k = 2$) pour chaque artefact.

Mesurande	Artefact	Paramètre (p)	$U(p)$	Unité	
Volume à 20 °C	creux	411 754,9	2,1	mm ³	
	tube	124 786,4	0,9	mm ³	
Coefficient de dilatation volumique	creux	4,55	0,22	10 ⁻⁵ K ⁻¹	
	tube	4,62	0,49	10 ⁻⁵ K ⁻¹	
susceptibilité magnétique	creux	3,95	0,51	10 ⁻³	
	tube	3,83	0,51	10 ⁻³	
Aimantation	Endroit	creux	0,14	0,20	μT
			0,21	0,20	μT
	Envers	tube	0,26	0,20	μT
			1,05	0,21	μT
Différence de masse	creux - tube	319 099,1	4,4	μg	

Par ailleurs les caractéristiques métrologiques des artefacts ont été déterminées de sorte à pouvoir les utiliser pour calculer la masse volumique de l'air à partir de la différence de leur pesée dans l'air. Ces caractéristiques métrologiques sont les suivantes :

- leur volume à 20 °C ;
- leur différence de masse sous vide ;
- et leur coefficient de dilatation volumique.

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau 2.

5. Moyen utilisé pour les mesures gravimétriques

Le LNE est équipé d'un comparateur de type M-one fabriqué par Metrotec – Mettler (fig. 2). Ce dernier est contenu dans une enceinte permettant la conservation d'un environnement constant, allant de la pression atmosphérique à un vide modéré (10^{-2} Pa). L'air peut être remplacé par une atmosphère saturée d'un gaz pur (azote par exemple).

L'enceinte du comparateur a également été équipée d'un sas de transfert permettant l'introduction et le retrait d'étalons du plateau de pesée sans perturber l'atmosphère de l'enceinte lorsque celle-ci est sous vide. Une vanne guillotine assure l'isolation entre le sas de transfert et l'enceinte du M-one. Tout cet équipement est disposé sur un marbre découpé du plancher de la salle propre afin d'éviter au maximum les perturbations dues aux vibrations. Pour les mêmes raisons, le système de pompage est éloigné au maximum de l'enceinte.



Fig. 2. – Comparateur M-one du LNE équipé de son sas d'introduction de masse sous vide.

6. Moyens utilisés pour la mesure des paramètres d'environnement

Le comparateur est équipé en permanence d'une instrumentation permettant la mesure des grandeurs d'influence principales de la masse volumique de l'air, à savoir : température, pression et humidité (tableau 3).

Tableau 3
Instrumentation permanente du comparateur M-one.

Grandeur	Instrument	Résolution
Température	3 sondes Pt 100 et thermomètre Telna TN8I	1 mK
Pression	Manomètre numérique DH Budenberg DPM1	0,1 Pa
Humidité	Hygromètre à point de rosée MBW DP3	0,01 °C
	Hygromètre capacitif Rotronic HTS22D	0,01 %

La mesure de la fraction molaire du CO_2 a été faite par l'unité de métrologie chimique du LNE. Cette

détermination a été réalisée à l'aide d'un analyseur utilisant la méthode de corrélation par filtre gazeux (GFC) en infrarouge.

7. Transfert du platine iridié à l'acier inoxydable

7.1. Étalonnage de 3 étalons de référence en acier inoxydable à partir d'un étalon en platine iridié

L'étalon « Pt IV », étalon de transfert en platine iridié du LNE a été utilisé pour réaliser la re-détermination de trois étalons de référence en acier inoxydable de 1 kg. Le passage platine-inox a été réalisé en ayant recours aux artefacts précédemment qualifiés et étalonnés. Parallèlement à l'utilisation de ces derniers, les moyens classiques de mesure des paramètres d'influence de la masse volumique de l'air ont été mis en œuvre de sorte à comparer les résultats obtenus (et leur incertitude associée) sur la détermination de la masse volumique de l'air par les deux méthodes.

7.2. Utilisation des artefacts

Plusieurs étalonnages ont été réalisés (fig. 3) à des dates différentes. A chaque fois l'enceinte étanche du comparateur M-one est ouverte puis est refermée. Il en découle des conditions variées des paramètres d'influences de la masse volumique de l'air et donc une valeur différente de celle-ci. Malgré cela, l'utilisation des artefacts pour la détermination de la masse volumique de l'air conduit à des résultats très stable sur le résultats d'étalonnage des étalons en acier inoxydable (meilleure que $1 \mu\text{g}$) même pour des variations relative de masse volumique de l'air supérieure à $2 \cdot 10^{-3}$ entre deux étalonnages comme le montre l'exemple relatif à l'étalon MET 1kg 4 présenté dans le tableau 4.



Fig. 3. – Étalonnage d'un étalon en acier inoxydable (à gauche) à partir d'un étalon en platine (à droite) en utilisant un couple d'artefact (avant : tube ; arrière : creux) sur le comparateur M-one.

L'incertitude type sur la masse volumique de l'air, déterminée à partir des artefacts, a été évaluée à $0,12 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (voir tableau 5). La contribution du coefficient d'adsorption a été estimée négligeable.

Tableau 4
Masse de l'étalon MET 1kg 4 obtenue pour deux valeurs différentes de la masse volumique de l'air.

Différence des artefacts dans l'air	Masse volumique de l'air	écart MET 1kg4 - Pt 1kg IV	Masse de l'étalon MET 1kg 4
(μg)	($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	(μg)	
-20 562,09	1,183 589	3 447,27	1 kg + 876,78 μg
-19 850,21	1,181 108	3 643,91	1 kg + 876,83 μg

Tableau 5
Incertitude type sur la masse volumique de l'air déterminée à partir d'artefacts.

Paramètre	Incertitude type	Contribution ($10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Différence de masse dans le vide	2,2 μg	0,077
Différence de masse dans l'air	2,3 μg	0,080
Différence de volume	0,9 mm^3	0,037
Différence de surface	1,0 cm^2	0,040
Incertitude type combinée		0,12

7.3. Utilisation de la formule du CIPM 81/91

La masse volumique de l'air a été également déterminée par la mesure de la pression, de l'humidité, de la température et de la fraction molaire de CO_2 , en utilisant la formule du CIPM avant que celle-ci ne soit modifiée à nouveau [8].

7.3.1. Température

Pour la mesure de la température, l'enceinte du comparateur M-one est équipée de trois sondes qui sont disposées de part et d'autre de la zone de pesée, réparties symétriquement en altitude de sorte à mettre en évidence un éventuel gradient vertical. Ces sondes ont été étalonnées par le LNE avec une incertitude élargie ($k = 2$) de ± 5 mK et la dérive observée en un an sur les 3 sondes est inférieure à 3 mK.

7.3.2. Pression

La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre numérique qui a été étalonné par le LNE avec une incertitude élargie ($k = 2$) de $\pm 2,7$ Pa.

7.3.3. Humidité

Pour la mesure de l'humidité, l'équipement est constitué d'un hygromètre à point de rosée étalonné par le NPL avec une incertitude élargie ($k = 2$) de $\pm 0,04$ °C. Afin de pouvoir suivre en continu l'évolution de cette grandeur dans l'enceinte du comparateur, l'équipement précédent est complété par un hygromètre capacitif.

7.3.4. Fraction molaire de gaz carbonique

La mesure du CO_2 a été réalisée par l'unité de métrologie chimique du LNE. Pour ce faire, l'embase du comparateur M-one est équipée d'un piquage et d'une vanne d'isolement qui permet de prélever l'air directement

au niveau de la masse étalonnée juste avant fermeture de l'enceinte.

Tous les instruments ont été étalonnés très peu de temps avant les mesures de masse. L'incertitude type composée sur la masse volumique de l'air qui en découle, s'établit à $0,31\cdot 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (tableau 6). Cette valeur est à composer avec l'incertitude type sur la formule du CIPM elle-même, qui est de l'ordre de $1\cdot 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Ce qui fait une incertitude type composée totale de $1,1\cdot 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ sur la masse volumique de l'air calculée par la formule du CIPM 81/91.

Tableau 6
Incertitude type sur la masse volumique de l'air déterminée à partir de la formule du CIPM 81/91 (excluant l'incertitude sur la formule elle-même).

Paramètre	Température	Pression	Température de rosée	Fraction de CO_2
Unité	mK	Pa	K	$\mu\text{mol/mol}$
étalonnage	2,50	1,33	0,020	5,0
fuite thermique	1,00	-	-	-
hétérogénéité		0,50	0,050	-
dérive	0,20	0,20	0,010	-
auto-échauffement	1,33	-	-	-
interpolation	0,58	0,13	0,008	-
répétabilité	1,10	0,25	0,004	-
résolution	0,15	0,06	0,001	-
hystérésis	-	0,19	0,012	-
répétabilité ⁽¹⁾	-	-	0,002	-
résolution ⁽¹⁾	-	-	0,006	-
incertitude-type combinée	3,3	1,5	0,057	5,0
contribution masse vol. air ($10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,13	0,18	0,21	0,02

(1) hygromètre capacitif.

7.4. Résultats d'étalonnages des 3 étalons en acier inoxydable

Les graphiques (fig. 4 à 6) présentent les résultats d'étalonnage des trois étalons de référence en acier inoxydable en faisant figurer la valeur et son incertitude associée, calculée à partir de la formule du CIPM 81/91 et celle obtenue en utilisant les artefacts.

Les mesures réalisées confirment l'existence du biais observé par les études internationales précédemment conduites [1-4]. L'écart constaté entre les deux méthodes est ici de $0,63 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Depuis et très récemment, la formule a été révisée pour prendre en compte les différentes études réalisées sur le sujet [8].

Par ailleurs, la dérive observée depuis 1994 n'est pas identique pour chaque étalon (fig. 4 à 6) pourtant tous fabriqués dans le même alliage et tirés du même brut. Elle dépend de l'étalon considéré, allant de $1,5 \mu\text{g}/\text{an}$ pour l'étalon MET 1kg 1 à plus de $3 \mu\text{g}/\text{an}$ pour l'étalon MET 1kg 4 (soit plus de 30 μg en 10 ans).

Ce constat corrobore les précédentes observations qui ont conduit à entreprendre la recherche d'un meilleur alliage pour la réalisation d'étalons de masse de référence au plus haut niveau métrologique [5, 6].

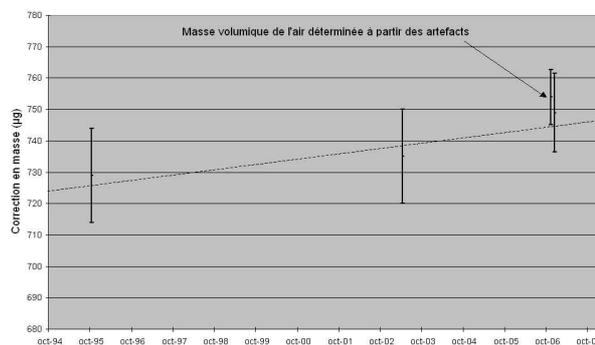


Fig. 4. – Étalonnage de MET1kg1 par rapport au PtIV (incertitude type).

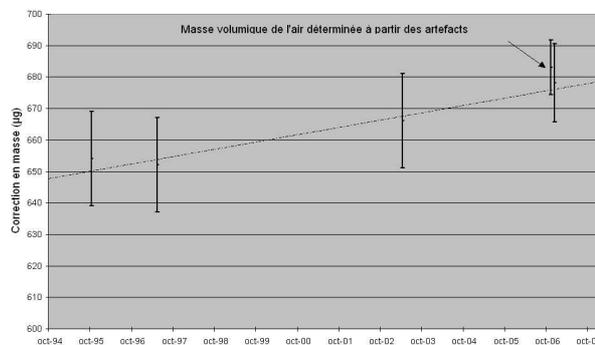


Fig. 5. – Étalonnage de MET1kg3 par rapport au PtIV (incertitude type).

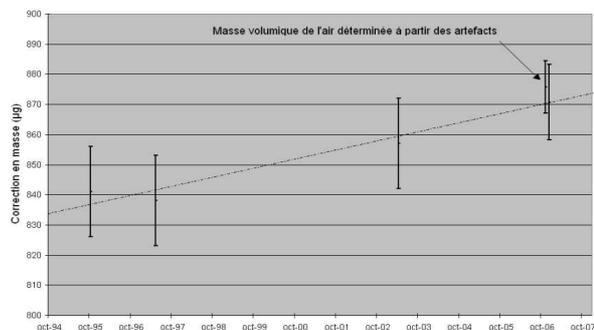


Fig. 6. – Étalonnage de MET1kg4 par rapport au PtIV (incertitude type).

8. Conclusion

Le recours à des artefacts pour la détermination de la masse volumique de l'air nécessite de posséder un comparateur équipé d'une enceinte étanche et d'au moins

quatre postes de mesure. De plus l'étalonnage des artefacts eux-mêmes rend indispensable la réalisation d'une comparaison sous vide. Malgré tout, la méthode gravimétrique présente le double avantage d'une simplicité de mise en œuvre et d'une grande stabilité des résultats. De plus elle permet de réduire l'incertitude d'étalonnage de plus de 30 % du fait de la réduction de la composante principale liée à la détermination de la masse volumique de l'air.

Le biais observé entre les deux méthodes, confirmé dans cette étude, est aujourd'hui attribué à la formule du CIPM. Cette dernière a par ailleurs été modifiée par la suite [8].

A condition de disposer d'un comparateur adéquat, l'utilisation d'artefacts pour la détermination de la masse volumique de l'air, au cours de l'étalonnage d'étalons de masse au meilleur niveau métrologique, constitue une amélioration sensible dès lors que ces étalons ont des masses volumiques très différentes.

Références

- [1] PICARD A. et FANG H., "Mass comparisons using air buoyancy artefacts", *Metrologia*, **41**, 2004, 330-332.
- [2] PARK S.Y., KIM J.S., LEE J.B., ESLER M.B., DAVIS R. et WIELGOSZ R.I., "A redetermination of the argon content of air for buoyancy corrections in mass standard comparisons", *Metrologia*, **41**, 2004, 387-395.
- [3] PICARD A., FANG H. et GLÄSER M., "Discrepancies in air density determination between the thermodynamic formula and a gravimetric method: evidence for a new value of the mole fraction of argon in air", *Metrologia*, **41**, 2004, 396-400.
- [4] PICARD A. et FANG H., "Three methods of determining the density of moist air during mass comparisons", *Metrologia*, **39**, 2002, 31-40.
- [5] MEURY P.A., « Alliages métalliques pour l'étalon de la balance du watt et des références secondaires », *Thèse de Doctorat de l'ENSMP*, France, 2005.
- [6] MEURY P.A., HUNTZ A.M., MOLINS R., HERBST-GHYSEL M. et SÉVÉRAC C., "Effect of the ambient atmosphere on the surface reactivity of materials for the realization of mass standards", *Metrologia*, **44**, 2007, 253-265.
- [7] MADEC T., MEURY P.A., SUTOUR C., RABAULT T., ZERBIB S. et GOSSET A., "Determination of the density of air: a comparison of the CIPM thermodynamic formula and the gravimetric method", *Metrologia*, **44**, 2007, 441-447.
- [8] PICARD A., DAVIS R.S., GLÄSER M. et FUJII K. "Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007)", *Metrologia*, **45**, 2008, 149-155.

Article reçu le 17 mars 2008 ; version révisée reçue le 19 juin 2008.