



C. SUTOUR

Détermination de la concentration en argon dans l'air ambiant pour le calcul de la masse volumique de l'air

Determination of argon concentration in ambient air for calculation of air density

Christophe SUTOUR, Christelle STUMPF, Jean-Pierre KOSINSKI, Ana SURGET, Gilles HERVOUËT, Catherine YARDIN, Tanguy MADEC et André GOSSET

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

Résumé

La concentration molaire de l'argon dans l'air ambiant a été déterminée par analyse chromatographique en phase gazeuse étalonnée avec des mélanges gazeux gravimétriques préparés par le LNE. Différents prélèvements d'air ambiant, conditions d'humidité, opérateurs, étalons, ont été utilisés et conduisent à une valeur de $0,932\ 3 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/mol} \pm 0,002\ 2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/mol}$ (incertitude élargie $k = 2$). Cette concentration d'argon dans l'air est significativement différente de la valeur conventionnelle ($0,917 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/mol}$) utilisée dans la formule 81/91 du CIPM pour la détermination de la masse volumique de l'air lors de comparaison d'étalons de masses.

Par contre, cette valeur vient conforter les conclusions de l'étude menée par le KRISS en 2004 qui a déterminé une concentration d'argon de $0,933\ 2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/mol} \pm 0,000\ 6 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/mol}$ ($k = 2$) par spectrométrie de masse.

Cette nouvelle valeur permet d'expliquer l'écart existant entre la détermination de la masse volumique de l'air par méthode gravimétrique (artefacts) et la détermination de la masse volumique de l'air par la formule 81/91 du CIPM.

MOTS CLÉS : MÉTROLOGIE DES GAZ, ARGON, AIR AMBIANT, CHROMATOGRAPHIE, MASSE VOLUMIQUE.

Abstract

The Argon mole fraction in ambient air was determined using gas phase chromatography calibrated with gravimetric gas standards prepared at LNE. Different air samples, humidity conditions, operators, gas standards, were used to obtain a value of $0,932\ 3 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/mol} \pm 0,002\ 2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/mol}$ ($k = 2$). This value is

significantly different from the conventional value ($0,917 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/mol}$) used in the 81/91 CIPM formula for the determination of air density during mass standards comparisons.

This value confirms the results obtained by the KRISS, which determined a concentration of $0,933\ 2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/mol} \pm 0,000\ 6 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/mol}$ ($k = 2$) with a mass spectrometer in 2004.

This value can explain the deviation obtained between the CIPM formula method and the artefact method used for the determination of air buoyancy.

KEY WORDS: GAS METROLOGY, ARGON IN AIR, AIR BUOYANCY, CHROMATOGRAPHY, AIR DENSITY.

1. Introduction

La détermination de la masse volumique de l'air ambiant représente à l'heure actuelle la source principale d'incertitude intervenant lors de la comparaison d'un étalon national de platine avec un étalon de référence en acier inoxydable.

Deux méthodes sont utilisées couramment pour déterminer la masse volumique de l'air lors de la comparaison de deux étalons de masses :

La première est une méthode gravimétrique utilisant deux artefacts de masses identiques et de volumes très différents. Les deux artefacts sont pesés sous vide et dans l'air ambiant. Les différences de pesée des deux artefacts sous vide et dans l'air ambiant ainsi que la différence de

leurs volumes (déterminés par pesée hydrostatique), permettent de déterminer la masse volumique de l'air.

La deuxième méthode utilise la formule 81/91 du CIPM (1) :

$$\rho_a = \frac{P}{ZRT} \times M_a \times \left[1 - C_w \times \left(1 - \frac{M_w}{M_a} \right) \right] \quad (1)$$

Dans ce cas, la masse volumique de l'air ambiant (ρ_a) est alors déterminée à partir de la pression (P), du facteur de compressibilité (Z), de la constante des gaz (R), de la température (T), de la masse molaire de la vapeur d'eau (M_w), de la concentration en vapeur d'eau (C_w), et de la masse molaire de l'air ambiant (M_a).

La masse molaire de l'air ambiant est calculée à partir de la composition molaire des différents constituants de l'air ambiant (tableau 1). Les concentrations des différents constituants de l'air ambiant sont considérées comme constantes hormis l'oxygène et le dioxyde de carbone.

La formule 81/91 du CIPM conduit à une valeur qui est fonction des concentrations des différents constituants de l'air ambiant fixées dans le tableau 1.

Tableau 1
Composition molaire de l'air ambiant utilisée dans la formule 81/91 du CIPM.

Composés	Masse molaire (g/mol)	Concentration (mol/mol)
N ₂	28,013 4	0,781 01
O ₂	31,9988	0,209 39
Ar	39,948	0,917·10 ⁻²
CO ₂	44,010	400·10 ⁻⁶
Ne	20,18	18,2·10 ⁻⁶
He	4	5,2·10 ⁻⁶
CH ₄	16	1,5·10 ⁻⁶
Kr	83,8	1,1·10 ⁻⁶
H ₂	2	0,5·10 ⁻⁶
N ₂ O	44	0,3·10 ⁻⁶
CO	28	0,2·10 ⁻⁶
Xe	131	0,1·10 ⁻⁶

La valeur de la concentration en argon utilisée dans cette formule est de 0,917 10⁻² mol/mol. Cette valeur correspond à la détermination que Chackett [1] a réalisée en 1949 par mesure de pressions et par Oana en 1957 et Hughes en 1969 par spectrométrie de masse.

D'autres mesures ont été réalisées par différents organismes et en différents lieux et altitudes jusqu'en 1969, donnant des résultats compris entre 0,937·10⁻² mol/mol et 0,916·10⁻² mol/mol [2].

En 2004, la concentration en argon dans l'air ambiant a été déterminée par le KRISS (*Korea Research Institute of Standards and Science*) qui a mesuré une concentration de 0,933 2·10⁻² mol/mol avec une incertitude type de 3 10⁻⁶ mol/mol [2].

L'écart entre la valeur déterminée par le KRISS (0,933 2·10⁻² mol/mol) et la constante utilisée dans la formule du CIPM (0,917·10⁻² mol/mol) peut expliquer les

écarts observés entre les deux méthodes utilisées pour la détermination de la masse volumique de l'air ambiant.

La masse volumique de l'air ambiant déterminée par la méthode gravimétrique (artéfacts) et la masse volumique de l'air déterminée par la formule 81/91 du CIPM présentent un écart de l'ordre de 0,64·10⁻⁴ kg·m⁻³ d'après les résultats de A. Picard [3]. Cette valeur a été confirmée par les travaux du LNE réalisés en 2006 [4] aboutissant à un écart de 0,63·10⁻⁴ kg·m⁻³.

Prenant acte de ces écarts et des préconisations d'A. Picard [3], le laboratoire de métrologie chimique du LNE s'est donné deux objectifs :

- développer une nouvelle méthode d'analyse chromatographique pour la détermination de la concentration de l'argon dans l'air ambiant ;
- comparer la valeur obtenue à celle fournie par le KRISS.

Cette étude a été menée en collaboration avec le laboratoire des masses du LNE.

2. Instrumentation

La détermination de la concentration en argon dans l'air ambiant est réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est un Hewlett Packard HP6890.

La quantification de l'argon est assurée par un détecteur TCD (*Thermal conductivity detector*). Son principe de fonctionnement repose sur la mesure de la différence de la conductivité entre le gaz vecteur (hélium) et la molécule considérée. Ce détecteur est universel et est ainsi capable de détecter la quasi-totalité des molécules.

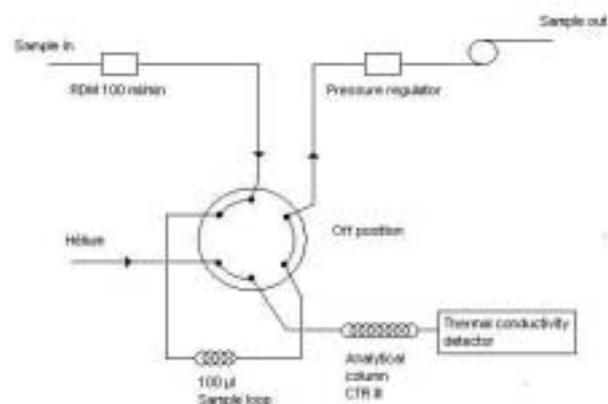


Fig. 1. – Schéma de principe de l'analyse.

L'échantillon est entraîné à travers une boucle d'injection de 100 µl par une pompe dont le débit est maintenu constant par un régulateur de débit massique de 100 ml/min (fig. 1). Un régulateur électronique de pression amont est utilisé pour maintenir une pression constante dans la boucle d'injection (960·10² Pa).

Ces conditions d'injection permettent d'obtenir une meilleure répétabilité de la quantité de l'échantillon injecté dans la colonne chromatographique.

La séparation chromatographique de l'argon et de l'oxygène est difficile à réaliser. L'utilisation d'une colonne remplie de tamis moléculaire 0,5 nm fait apparaître une co-élution de l'argon et de l'oxygène. Dans ces conditions, la quantification de l'argon devient difficile.

Le LNE a donc choisi d'utiliser une colonne chromatographique qui permet de séparer l'argon et l'oxygène. Cette colonne est commercialisée sous le nom de CTR III par la société Alltech. Elle est constituée de deux colonnes (fig. 2) de diamètres différents (1/4 et 1/8 de pouce) imbriquées l'une dans l'autre permettant une séparation simultanée des différents composés de l'air.

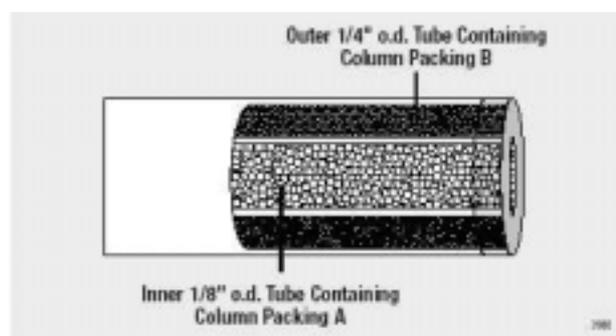


Fig. 2. – Coupe de la colonne chromatographique CTR III. [schéma extrait du document « GC Columns/Packed Columns », 2004, Alltech Associates, Inc.].

La première colonne est remplie de tamis moléculaire 0,5 nm permettant la séparation classique de l'oxygène et de l'azote. La deuxième est constituée d'un adsorbant qui piège l'oxygène, permettant l'élution de l'argon sans interférence de l'oxygène. L'argon est alors totalement séparé des autres constituants de l'air ambiant et sa quantification devient alors possible. La figure 3 illustre cette séparation.

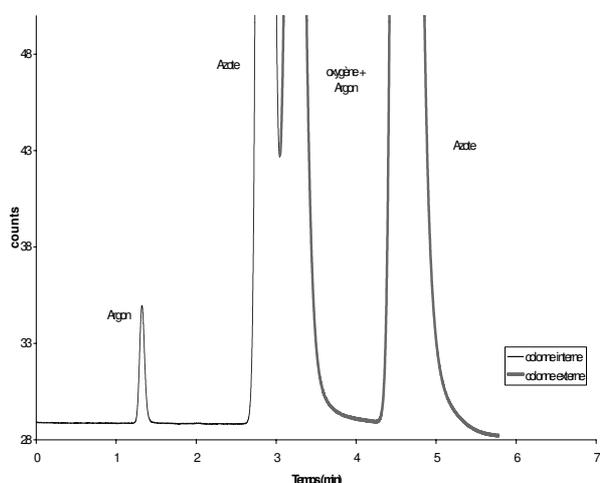


Fig. 3. – Séparation de l'argon avec une colonne CTR III.

3. Paramètres de la méthode

Les différents essais ont été réalisés dans les conditions chromatographiques décrites ci-après.

3.1. Débits

Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium « BIP plus » commercialisé par la société Air Products. Le débit d'hélium dans la colonne est régulé à 33 ml/min.

3.2. Programmation de température

Le four du chromatographe est maintenu à une température constante de 35 °C pendant 3,5 min. Ce palier de température permet une élution de l'argon dans de bonnes conditions pour sa quantification. Le pic chromatographique de l'argon est élué en 1,3 min.

Une rampe de température de 120 °C/min allant jusqu'à 300 °C est programmée, avec un palier final d'une durée de 3,2 min.

Cette étape est indispensable au bon fonctionnement de la colonne chromatographique.

En effet, la colonne CTR III est capable de piéger une certaine quantité d'oxygène présente dans un échantillon si celui-ci est en faibles concentrations.

De ce fait, la concentration en oxygène dans l'air étant de l'ordre de 20 %, il est nécessaire de reconditionner la colonne après chaque injection pour éviter tout problème de saturation.

4. Etalons d'argon dans l'air

4.1. Préparation des mélanges

Les mélanges de gaz étalons d'argon dans l'air sont préparés au LNE par méthode gravimétrique. La méthode de préparation des étalons gravimétriques d'argon dans l'air répond aux exigences de la norme ISO 6142 [5].

Un vide de 10^{-4} Pa est réalisé dans une bouteille de 10 l à l'aide d'une pompe à vide turbo-moléculaire. La bouteille sous vide est pesée sur une balance de portée 15 kg et de résolution 10 mg. L'argon pur est injecté dans la bouteille sous vide à la pression désirée, puis la bouteille est à nouveau pesée selon la même procédure que précédemment. Le gaz de complément (air) est ensuite introduit dans la bouteille qui est à nouveau pesée selon la même procédure.

Les pesées réalisées permettent par différence, de déterminer la masse de chacun des gaz introduits dans la bouteille. La concentration en argon dans la bouteille est calculée à partir de la masse de chacun des gaz et des facteurs de corrections à appliquer (poussée de l'air, pureté des gaz,...).

4.2. Composés purs

Les mélanges étalons d'argon dans l'air sont préparés à partir d'argon pur Alpha 2 (Air liquide) et d'air N57 (Air liquide). Les tableaux 2 et 3 donnent les concentrations maximales des impuretés contenues dans ces gaz purs, d'après les certificats fournis par le fabricant.

Tableau 2
Liste des impuretés contenues dans l'air N57.

Composés	Concentration 10^{-6} mol/mol
CO	< 0,1
CO ₂	< 0,1
C _n H _m	< 0,05
H ₂ O	< 2
Gaz rares	50

Tableau 3
Liste des impuretés contenues dans l'argon pur Alfa 2.

Composés	Concentration 10^{-6} mol/mol
N ₂	< 0,3
H ₂	< 0,1
CO ₂	< 0,1
CO	< 0,1
C _n H _m	< 0,1
O ₂	< 0,1
H ₂ O	< 0,5

D'après le tableau 2, la concentration maximale d'argon contenue dans l'air N57 utilisé pour la fabrication des mélanges étalons est de $50 \cdot 10^{-6}$ mol/mol. Cette valeur représente 0,5 % de la concentration en argon dans le mélange final. Il est donc nécessaire de quantifier avec une meilleure précision la concentration en argon dans

l'air N57 pour diminuer l'incertitude sur la concentration des mélanges gazeux préparés.

Par conséquent, différentes bouteilles d'air N57 ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur PDHID (*Pulse discharge Helium Ionisation Detector*).

Les résultats des analyses des différentes bouteilles d'air N57 ont démontré la présence d'argon dans des proportions de l'ordre de 3 mol/mol à $4 \cdot 10^{-6}$ mol/mol. Cette concentration en argon dans l'air de dilution (air N57) utilisé lors de la fabrication des étalons représente 0,04 % de la concentration finale du mélange gazeux ce qui est nettement inférieur aux spécifications du fabricant. L'erreur engendrée par la présence d'argon dans l'air de dilution sera prise en compte dans le calcul d'incertitudes.

4.3. Préparation des mélanges étalons

Une série de six étalons indépendants les uns des autres sont préparés à partir de composés purs, à des concentrations comprises entre $0,905 \cdot 10^{-2}$ mol/mol à $1,26 \cdot 10^{-2}$ mol/mol.

L'incertitude liée à la préparation de ces mélanges gazeux est calculée en appliquant la loi de propagation de l'incertitude. Cette méthode est décrite dans le chapitre 8 du guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM) [6].

Le calcul d'incertitudes tient compte des différentes sources d'incertitudes intervenant lors de la fabrication des mélanges étalons d'argon dans l'air, il est résumé dans l'exemple du tableau 4.

Le calcul conduit à une incertitude relative de 0,018 % ($k = 2$) de la concentration en argon.

Tableau 4
Incertitude liée à la préparation des mélanges étalons d'argon dans l'air.

Grandeur	Unité	Valeur x_i	Incertitude type $u(x_i)$	Coefficient $c(x_i)$	$ c(x_i) \cdot u(x_i) $ 10^5	Contribution (%)
Masse réservoir avec argon pur	g	851,740 01	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^2$	0,11	1,95
Masse réservoir avec masse étalon	g	851,870 96	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$-9,5 \cdot 10^2$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	1,26
Masses étalons R	g	10,000 046	$3 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^2$	$2,85 \cdot 10^{-2}$	0,12
Pureté de l'argon	—	0,999 999 35	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$9,26 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0
Masse molaire de l'argon	g/mol	39,948	$1 \cdot 10^{-3}$	$-2,3 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	8
Masse volumique de l'air (R)	g/l	1,175 637 854	$2,3 \cdot 10^{-3}$	-1,17	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0
Masse bouteille vide + masses étalons	g	14 100,250 4	$2,6 \cdot 10^{-3}$	12	$3,2 \cdot 10^{-2}$	0,15
Masse bouteille remplie avec air et argon	g	13 865,028 4	$1,9 \cdot 10^{-3}$	-12	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,08
Masses étalons B	g	999,999 98	$2,5 \cdot 10^{-4}$	-12	$3 \cdot 10^{-3}$	0
Masse volumique de l'air (B)	g/l	1,173 985 157	$2,3 \cdot 10^{-3}$	1,2	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0
Pureté de l'air N57	—	0,999 998 9	$6 \cdot 10^{-7}$	$-9,3 \cdot 10^3$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0
Masse molaire de l'air	g/mol	28,846 4	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^2$	0,77	88,42
Résolution balance 1	g	0	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$-2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	0
Résolution balance 2	g	0	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$-2,7 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	0
Concentration en argon	10^{-2} mol/mol	0,935 19	0,000 09 ($k = 1$)			

Ce calcul ne tient pas compte de l'erreur engendrée par la présence d'argon dans l'air N57 utilisé pour la préparation des étalons ($4 \cdot 10^{-6}$ mol/mol soit 0,05 % relatif, cf. §4.2). La somme quadratique de ces incertitudes conduit à une valeur relative :

$$U_{gravi} = 2 \times \sqrt{\left(\frac{0,04}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,018}{2}\right)^2} = 0,044 \%$$

Dans un souci d'homogénéité, l'incertitude finale sur les mélanges gravimétriques d'argon dans l'air sera majorée à 0,1 % relatif ($k = 2$).

Les différents mélanges gazeux préparés sont représentés dans le tableau 5.

Les six mélanges étalons d'argon dans l'air sont analysés afin de vérifier leur cohérence. La validité de la préparation des mélanges gazeux est déterminée en appliquant le test (2) mentionné dans la norme ISO 6143 [7].

$$|C_{mes} - C_{ref}| \leq 2 \times \sqrt{u^2(C_{mes}) + u^2(C_{ref})}, \quad (2)$$

avec :

- C_{mes} La concentration en argon mesurée ;
- C_{ref} La concentration en argon calculée à partir des masses de gaz ;
- $u^2(C_{mes})$ La variance sur la mesure de la concentration en argon ;
- $u^2(C_{ref})$ La variance sur la concentration en argon calculée.

Ce test a permis de valider la préparation des six mélanges étalons d'argon dans l'air.

Tableau 5
Étalons d'argon (ISO 6142).

Référence du mélange	Concentration 10^{-2} mol/mol	Incertitude type 10^{-2} mol/mol
argon/air 0001	1,120 6	0,000 56
argon/air 0002	1,266 3	0,000 64
argon/air 0004	0,929 97	0,000 47
argon/air 0005	0,909 26	0,000 46
argon/air 0006	0,935 19	0,000 47
argon/air 0007	0,97155	0,000 47

5. Analyses des prélèvements d'air ambiant

5.1. Prélèvements

Les prélèvements d'air ambiant sont réalisés dans une poche en Tedlar® (polyfluorure de vinyle) préalablement mise sous vide à l'aide d'une pompe. Cette procédure est répétée à trois reprises afin d'éliminer toutes les impuretés éventuellement contenues dans la poche en Tedlar®. Les poches utilisées pour les prélèvements sont équipées d'une vanne d'arrêt assurant l'étanchéité du système.

Les prélèvements d'air ambiant sont effectués dans le laboratoire des masses et dans le laboratoire de chimie du LNE à Paris.

– Laboratoire des masses :

Plusieurs prélèvements d'air ambiant sont effectués dans le laboratoire des masses du LNE (noté LMM dans le tableau 6).

– Laboratoire de chimie :

Les autres prélèvements sont effectués au sein du laboratoire d'étalonnage des mélanges de gaz (noté LMG dans le tableau 6). L'humidité relative de l'air ambiant du laboratoire est régulée afin de pouvoir obtenir des échantillons d'air ambiant à différentes teneurs en vapeur d'eau.

Trois prélèvements sont réalisés à 17 %, 43 %, et 95 % d'humidité relative.

5.2. Mode opératoire

Les étalons d'argon dans l'air sont préparés dans des bouteilles de gaz sous pression (150 bar) alors que l'échantillon (air ambiant) est contenu dans une poche à pression atmosphérique. Il convient de s'assurer que cette différence n'engendre pas d'erreur sur la quantité d'échantillon et d'étalon injecté dans la colonne chromatographique. Pour cela, une comparaison analytique de la concentration en argon est réalisée entre un étalon en bouteille (argon/air 0006) et une poche remplie à la pression atmosphérique de ce même gaz étalon. Les résultats analytiques montrent un écart de l'ordre de 1,5 % sur la concentration mesurée. Cet écart est due à l'injection du gaz à des pressions différentes dans la boucle d'injection du chromatographe.

Un régulateur de pression électronique est ajouté pour maintenir une pression constante dans la boucle d'injection. Il est également décidé de transférer les gaz étalons dans des poches en Tedlar®. Dans ces conditions, le gaz étalon et l'air ambiant prélevé sont injectés dans le chromatographe dans les mêmes conditions expérimentales éliminant ainsi tout facteur d'influence.

La procédure d'analyse retenue est la suivante :

- Sept injections de l'étalon, et calcul de la moyenne des surfaces des cinq dernières injections (S_{Eti}) ;
- Sept injections de l'échantillon, et calcul de la moyenne des surfaces des cinq dernières injections (S_{Air}) ;
- Sept injections de l'étalon, et calcul de la moyenne des surfaces des cinq dernières injections (S_{Etf}).

Chaque injection dure une vingtaine de minutes. Le processus complet de l'analyse d'un prélèvement d'air ambiant prend donc une journée.

Cette procédure est longue, mais elle a pour intérêt de compenser d'éventuelles dérives de sensibilité du détecteur TCD.

La concentration en argon dans l'air ambiant est ensuite calculée par la formule suivante :

$$C = \frac{C_{Et} \times S_{air}}{(S_{Eti} + S_{Etf}) / 2},$$

avec :

- C_{Et} La concentration gravimétrique en argon du mélange étalon utilisé ;
- S_{Eti} La surface moyenne des pics des cinq dernières injections de l'étalon avant injection de l'échantillon ;
- S_{Air} La surface moyenne des pics des cinq dernières injections de l'échantillon ;
- S_{Etf} La surface moyenne des pics des cinq dernières injections de l'étalon après injection de l'échantillon.

5.3. Résultats

Le tableau 6 donne les résultats analytiques obtenus en 2006 sur l'ensemble des prélèvements d'air ambiant réalisés par le LNE-Paris en différents lieux : laboratoire de métrologie des masses (LMM) et laboratoire de métrologie des gaz (LMG) et dans des conditions ambiantes différentes (hygrométrie).

Tableau 6

Résultats des analyses d'argon effectuées dans l'air ambiant.

Lieu et date du prélèvement	Gaz étalon	Concentration en argon 10 ⁻² mol/mol	Incertitudes types 10 ⁻² mol/mol
LMM 24/10/2005	0006	0,928 2	0,003 4
		0,935 4	0,003 3
		0,933 7	0,002 1
		0,933 5	0,002 2
		0,932 5	0,002 3
	0007	0,934 2	0,004 6
LMG 17 % 27/03/2006	0007	0,933 1	0,004 2
		0,930 7	0,002 4
LMG 40 % 21/3/2006	0007	0,931 0	0,002 6
		0,935 8	0,002 6
		0,934 2	0,001 7
LMG 95 % 30/3/2006	0007	0,928 0	0,002 6
		0,929 8	0,003 4
Moyenne		0,932 3	0,001 1

Les incertitudes mentionnées sont des incertitudes-types, et tiennent compte des différentes sources d'incertitudes intervenant lors de la détermination de la concentration en argon dans l'air ambiant. La reproductibilité de la méthode d'analyse a été déterminée selon la norme ISO 5725-2 [8]. L'incertitude finale sur la concentration en argon est la composition quadratique de ces incertitudes types.

$$U_C = \sqrt{\left(\frac{S_r^2}{P} + u_{gravi}^2\right)},$$

avec :

S_r^2 = reproductibilité selon ISO 5725 ;

P = nombre de déterminations ;

u_{gravi}^2 = variance des mélanges étalons.

Les résultats montrent une bonne concordance de la concentration en argon mesurée, quels que soient le lieu du prélèvement, l'humidité relative de l'air ambiant, et l'étalon gravimétrique utilisé pour l'étalonnage du chromatographe.

Les multiples déterminations réalisées en 2006 ont conduit à une concentration moyenne d'argon dans l'air ambiant de 0,932 3 · 10⁻² mol/mol avec une incertitude type de 0,001 1 · 10⁻² mol/mol.

D'autres déterminations de la concentration en argon dans l'air ambiant avaient été déjà réalisées en 2005 avec les mêmes moyens analytiques.

Les prélèvements avaient été réalisés dans le laboratoire de métrologie des masses du LNE à cinq périodes différentes dans l'année. Les analyses ont été effectuées par deux autres opérateurs mettant en œuvre des étalons d'argon différents de ceux utilisés en 2006. Ces résultats d'analyse d'argon dans l'air ambiant réalisés en 2005 sont mentionnés dans le tableau 7.

Tableau 7

Résultats des analyses d'argon dans l'air ambiant effectuées en 2005 dans le laboratoire de métrologie des masses du LNE.

Opérateur	Prélèvement LMM	Gaz étalon	Concentration argon	Incertitudes types
			(10 ⁻² mol/mol)	
n° 1	Poche B1	0002	0,929 9	0,002 1
			0,931 2	0,001 5
	Poche A		0,925 8	0,001 3
			0,935 7	0,002 1
n° 2	Poche β	0001	0,934 6	0,002 6
	Poche B2		0,935 6	0,002 4
	Poche 7		0,934 6	0,002 3

Les derniers résultats obtenus en 2006 confirment donc à 0,01 % près ceux obtenus en 2005 (moyenne des mesures : 0,932 5 · 10⁻² mol/mol).

6. Conclusion

La détermination de la concentration moyenne en argon dans l'air ambiant réalisée par le LNE par chromatographie en phase gazeuse conduit à une valeur de 0,932 3 · 10⁻² mol/mol ± 0,002 2 · 10⁻² mol/mol ($k = 2$).

Cette valeur confirme à 0,1 % près les travaux réalisés par le KRISS en 2004 par mesure spectrométrique ($0,9332 \cdot 10^{-2}$ mol/mol \pm $0,0006 \cdot 10^{-2}$ mol/mol).

Ces résultats démontrent que la concentration en argon dans l'air ambiant est constante quels que soient le lieu du prélèvement, l'hygrométrie de l'air, l'opérateur, les étalons et la méthode analytique utilisée pour sa détermination.

De plus ils confirment l'écart avec la valeur conventionnelle de $0,917 \cdot 10^{-2}$ mol/mol utilisée dans la formule 81/91 du CIPM pour le calcul de la masse volumique de l'air ambiant.

Références

- [1] CHACKETT K.F., PANETH F.A. et WILSON E.J., "Chemical composition of the stratosphere at 70 km height", *Nature*, **164**, 1949, 128-129.
- [2] PARK S.Y., KIM J.S., LEE B., ESLER M.B., DAVIS R.S. et WIELGOSZ R.I., "A re-determination of the argon content of air for buoyancy corrections in mass standard comparisons", *Metrologia*, **41**, n° 6, 2004, 387-395.
- [3] PICARD A., FANG H. et GLAESER 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**, n° 6, 2004, 396-400.
- [4] "News from LNE", *LNE*, CCM-WGM/05-12, 24/3/05.
- [5] "Gas analysis – preparation of calibration gas mixtures – gravimetric method", ISO 6142 (2001).
- [6] Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM), NF ENV 13005, 1999.
- [7] "Gas analysis-Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures" ISO 6143, 2001.
- [8] « Exactitude des résultats et méthodes de mesure ; Partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée », NF ISO 5725-2, décembre 1994.