

**COMITÉ CONSULTATIF POUR LA MASSE
ET LES GRANDEURS APPARENTÉES**

SESSION DE 1993

MEETING OF 1993

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES



COMITÉ CONSULTATIF
POUR LA MASSE
ET LES GRANDEURS APPARENTÉES

Rapport de la 5^e session
Report of the 5th Meeting
1993

Édité par le BIPM, Pavillon de Breteuil, F-92312 Sèvres Cedex, France

ISSN 1016-3778
ISBN 92-822-2132-6

LISTE DES SIGLES UTILISÉS DANS LE PRÉSENT VOLUME
LIST OF ACRONYMS USED IN THE PRESENT VOLUME

1. Sigles des laboratoires, commissions et conférences
Acronyms for laboratories, committees and conferences

*BCM/CBNM	Bureau central de mesures nucléaires/Central Bureau for Nuclear Measurements, IMMR-CCE, Geel (Belgique), <i>voir</i> IMMR
BCR	Bureau communautaire de référence de la Communauté économique européenne/Community Bureau of Reference of the Commission of the European Communities
BIPM	Bureau international des poids et mesures
BNM	Bureau national de métrologie, Paris (France)
*CBNM	<i>voir</i> BCMN, devenu IMMR
CCE	Comité consultatif d'électricité
CCM	Comité consultatif pour la masse et les grandeurs apparentées
CGPM	Conférence générale des poids et mesures
CIPM	Comité international des poids et mesures
CODATA	Committee on Data for Science and Technology
CPEM	Conference on Precision Electromagnetic Measurements
CSIRO	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Applied Physics, Lindfield (Australie)
ENSAM	École nationale supérieure des arts et métiers, Paris (France)
ETF	Faculty of Electrical Engineering, University of Zagreb, Zagreb (ex-Yougoslavie)
EUROMET	European Collaboration in Measurement Standards
IMGC	Istituto di Metrologia G. Colonnetti, Turin (Italie)
INM	Institut national de métrologie, Paris (France)
IMMR/IRMM	(ex BCMN) Institut des matériaux et mesures de référence/Institute for Reference Materials and Measurements, Geel (Belgique)
IRMM	<i>voir</i> IMMR

* Les laboratoires ou organisations marqués d'un astérisque soit n'existent plus soit figurent sous un autre sigle.

* Organizations marked with an asterisk either no longer exist or operate under a different acronym.

ISO	Organisation internationale de normalisation/International Organization for Standardization
IUGG	<i>voir</i> UGGI
IUPAC	<i>voir</i> UICPA
KRISS	(ex KSRI) Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon (Rép. de Corée)
*KSRI	Korean Standards Research Laboratory, Taejon (Rép. de Corée), <i>voir</i> KRISS
LCIE	Laboratoire central des industries électriques, Fontenay-aux-Roses (France)
LNE	Laboratoire national d'essais, Paris (France)
NAMAS	National Measurement Accreditation Service, NPL, Teddington (Royaume-Uni)
*NBS	National Bureau of Standards, Gaithersburg (É.-U. d'Amérique), <i>voir</i> NIST
NIM	Institut national de métrologie/National Institute of Metrology, Beijing (Rép. pop. de Chine)
NIST	(ex NBS) National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (É.-U. d'Amérique)
NMi	(ex VSL) Nederlands Meetinstituut, Delft (Pays-Bas)
NPL	National Physical Laboratory, Teddington (Royaume-Uni)
NPLI	National Physical Laboratory of India, New Delhi (Inde)
NRC	Conseil national de recherches du Canada/National Research Council of Canada, Ottawa (Canada)
NRLM	National Research Laboratory of Metrology, Tsukuba (Japon)
OIML	Organisation internationale de métrologie légale
OFMET	Office fédéral de métrologie, Wabern (Suisse)
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig et Berlin (Allemagne)
SMU	Slovenský Metrologický Ústav, Bratislava (Rép. slovaque)
UGGI/IUGG	Union géodésique et géophysique internationale/International Union of Geodesy and Geophysics
UICPA/IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée/International Union of Pure and Applied Chemistry
VNIIM	Institut de métrologie D.I. Mendéléev/D.I. Mendeleev Institute for Metrology, Saint-Petersbourg (Féd. de Russie)
* VSL	Van Swinden Laboratorium, Delft (Pays-Bas), <i>voir</i> NMi
WECC	Western European Calibration Cooperation

2. Sigles des termes scientifiques Acronyms for scientific terms

AES	Spectroscopie d'électrons Auger/Auger Electron Spectroscopy
-----	---

CARS	Spectroscopie Raman antistokes cohérente/Coherent Antistokes Raman Spectroscopy
PRT	Thermomètre à résistance de platine/Platinum Resistance Thermometer
SJC	Nettoyage au jet de vapeur/Steam Jet Cleaning
SMOW	Standard Mean Ocean Water
TDS	Spectroscopie par thermodésorption/Thermal Desorption Spectroscopy
UCS	Nettoyage aux ultrasons dans un solvant/Ultrasonic Cleaning in a Solvent
UE	Nettoyage aux ultrasons dans de l'alcool/Ultrasonic Cleaning in Ethanol
UW	Nettoyage aux ultrasons dans de l'eau bidistillée/Ultrasonic Cleaning in Bidistilled Water
XPS	Spectroscopie des électrons éjectés par des photons x/x-ray Photoelectron Spectroscopy

LE BIPM

ET LA CONVENTION DU MÈTRE

Le Bureau international des poids et mesures (BIPM) a été créé par la Convention du Mètre signée à Paris le 20 mai 1875 par dix-sept États, lors de la dernière séance de la Conférence diplomatique du Mètre. Cette Convention a été modifiée en 1921.

Le Bureau international a son siège près de Paris, dans le domaine (43 520 m²) du Pavillon de Breteuil (Parc de Saint-Cloud) mis à sa disposition par le Gouvernement français ; son entretien est assuré à frais communs par les États membres de la Convention du Mètre*.

Le Bureau international a pour mission d'assurer l'unification mondiale des mesures physiques ; il est chargé :

- d'établir les étalons fondamentaux et les échelles des principales grandeurs physiques et de conserver les prototypes internationaux ;
- d'effectuer la comparaison des étalons nationaux et internationaux ;
- d'assurer la coordination des techniques de mesure correspondantes ;
- d'effectuer et de coordonner les déterminations relatives aux constantes physiques qui interviennent dans les activités ci-dessus.

Le Bureau international fonctionne sous la surveillance exclusive du Comité international des poids et mesures (CIPM), placé lui-même sous l'autorité de la Conférence générale des poids et mesures (CGPM).

La Conférence générale est formée des délégués de tous les États membres de la Convention du Mètre et se réunit actuellement tous les quatre ans. Elle reçoit à chacune de ses sessions le rapport du Comité international sur les travaux accomplis, et a pour mission :

- de discuter et de provoquer les mesures nécessaires pour assurer la propagation et le perfectionnement du Système international d'unités (SI), forme moderne du Système métrique ;
- de sanctionner les résultats des nouvelles déterminations métrologiques fondamentales et d'adopter les diverses résolutions scientifiques de portée internationale ;
- d'adopter les décisions importantes concernant l'organisation et le développement du Bureau international.

Le Comité international est composé de dix-huit membres appartenant à des États différents ; il se réunit actuellement tous les ans. Le bureau de ce Comité adresse aux Gouvernements des États membres de la Convention du Mètre un rapport annuel sur la situation administrative et financière du Bureau international.

Limitées à l'origine aux mesures de longueur et de masse et aux études métrologiques en relation avec ces grandeurs, les activités du Bureau international ont été étendues aux étalons de mesure électriques (1927), photométriques (1937), des rayonnements ionisants (1960), aux échelles de temps (1988) et à la quantité de matière (1993). Dans ce but, un agrandissement des premiers laboratoires construits en 1876-1878 a eu lieu en 1929 ; de nouveaux bâtiments ont été construits en 1963-1964 pour les laboratoires de la section des rayonnements ionisants, en 1984 pour le travail sur les lasers et en 1988 a été inauguré un bâtiment pour la bibliothèque et des bureaux.

* Au 31 décembre 1993, quarante-sept États sont membres de cette Convention: Afrique du Sud, Allemagne, Amérique (É.-U. d'), Argentine (Rép. d'), Australie, Autriche, Belgique, Brésil, Bulgarie, Cameroun, Canada, Chili, Chine (Rép. pop. de), Corée (Rép. de), Corée (Rép. pop. dém. de), Danemark, Dominicaine (Rép.), Égypte, Espagne, Finlande, France, Hongrie, Inde, Indonésie, Iran, Irlande, Israël, Italie, Japon, Mexique, Norvège, Nouvelle-Zélande, Pakistan, Pays-Bas, Pologne, Portugal, Roumanie, Royaume-Uni, Russie (Féd. de), Slovaque (Rép.), Suède, Suisse, Tchèque (Rép.), Thaïlande, Turquie, Uruguay, Venezuela.

Une quarantaine de physiciens ou de techniciens travaillent dans les laboratoires du Bureau international. Ils y font principalement des recherches métrologiques, des comparaisons internationales des réalisations des unités et des vérifications d'étalons dans les domaines mentionnés ci-dessus. Ces travaux font l'objet d'un rapport annuel détaillé qui est publié avec les procès-verbaux des séances du Comité international.

Devant l'extension des tâches confiées au Bureau international, le Comité international a institué depuis 1927, sous le nom de comités consultatifs, des organes destinés à le renseigner sur les questions qu'il soumet, pour avis, à leur examen. Ces comités consultatifs, qui peuvent créer des groupes de travail temporaires ou permanents pour l'étude de sujets particuliers, sont chargés de coordonner les travaux internationaux effectués dans leurs domaines respectifs et de proposer des recommandations concernant les unités, en vue des décisions que le Comité international est amené à prendre directement ou à soumettre à la sanction de la Conférence générale pour assurer l'unification mondiale des unités de mesure.

Les comités consultatifs ont un règlement commun (*BIPM Proc.-verb. Com. int. poids et mesures*, 1963, 31, 97). Chaque comité consultatif, dont la présidence est généralement confiée à un membre du Comité international, est composé de délégués de chacun des grands laboratoires de métrologie et des instituts spécialisés dont la liste est établie par le Comité international, de membres individuels désignés également par le Comité international et d'un représentant du Bureau international. Ces comités tiennent leurs sessions à des intervalles irréguliers ; ils sont actuellement au nombre de neuf :

1. Le Comité consultatif d'électricité (CCE), créé en 1927.
2. Le Comité consultatif de photométrie et radiométrie (CCPR), nouveau nom donné en 1971 au Comité consultatif de photométrie (CCP) créé en 1933 (de 1930 à 1933 le Comité précédent (CCE) s'est occupé des questions de photométrie).
3. Le Comité consultatif de thermométrie (CCT), créé en 1937.
4. Le Comité consultatif pour la définition du mètre (CCDM), créé en 1952.
5. Le Comité consultatif pour la définition de la seconde (CCDS), créé en 1956.
6. Le Comité consultatif pour les étalons de mesure des rayonnements ionisants (CCEMRI), créé en 1958. En 1969, ce comité consultatif a institué quatre sections : Section I (Rayons x et γ , électrons), Section II (Mesure des radionucléides), Section III (Mesures neutroniques), Section IV (Étalons d'énergie α) ; cette dernière section a été dissoute en 1975, son domaine d'activité étant confié à la Section II.
7. Le Comité consultatif des unités (CCU), créé en 1964 (ce comité consultatif a remplacé la « Commission du système d'unités » instituée par le CIPM en 1954).
8. Le Comité consultatif pour la masse et les grandeurs apparentées (CCM), créé en 1980.
9. Le Comité consultatif pour la quantité de matière (CCQM), créé en 1993.

Les travaux de la Conférence générale, du Comité international, des comités consultatifs et du Bureau international sont publiés par les soins de ce dernier dans les collections suivantes :

- *Comptes rendus des séances de la Conférence générale des poids et mesures* ;
- *Procès-verbaux des séances du Comité international des poids et mesures* ;
- *Sessions des comités consultatifs* ;
- *Recueil de travaux du Bureau international des poids et mesures* (ce recueil hors commerce rassemble les articles publiés dans des revues et ouvrages scientifiques et techniques, ainsi que certains travaux publiés sous forme de rapports multicopiés).

Le Bureau international publie aussi des monographies sur des sujets métrologiques particuliers et, sous le titre « *Le Système international d'unités (SI)* », une brochure remise à jour périodiquement qui rassemble toutes les décisions et recommandations concernant les unités.

La collection des *Travaux et mémoires du Bureau international des poids et mesures* (22 tomes publiés de 1881 à 1966) a été arrêtée en 1966 par décision du Comité international.

Depuis 1965 la revue internationale *Metrologia*, éditée sous les auspices du Comité international des poids et mesures, publie des articles sur les principaux travaux de métrologie scientifique effectués dans le monde, sur l'amélioration des méthodes de mesure et des étalons, sur les unités, etc., ainsi que des rapports concernant les activités, les décisions et les recommandations des organes de la Convention du Mètre.

Comité international des poids et mesures

Secrétaire

J. Kovalevsky

Président

D. Kind

LISTE DES MEMBRES

DU

COMITÉ CONSULTATIF

POUR LA MASSE ET LES GRANDEURS APPARENTÉES

Président

K. IZUKA, membre du Comité international des poids et mesures,
c/o National Research Laboratory of Metrology, Tsukuba.

Membres

BUREAU NATIONAL DE MÉTROLOGIE, Paris : Institut national de métrologie
[INM] du Conservatoire national des arts et métiers, Paris.

CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHES DU CANADA [NRC], Ottawa.

CSIRO, Division of Applied Physics [CSIRO], Lindfield.

INSTITUT DE MÉTROLOGIE D. I. MENDÉLÉEV [VNIIM], Saint-Pétersbourg.

INSTITUT NATIONAL DE MÉTROLOGIE [NIM], Beijing.

ISTITUTO DI METROLOGIA G. COLONNETTI [IMGC], Turin.

KOREA RESEARCH INSTITUTE OF STANDARDS AND SCIENCE [KRISS], Taejon.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY [NIST], Gaithersburg.

NATIONAL PHYSICAL LABORATORY [NPL], Teddington.

NATIONAL RESEARCH LABORATORY OF METROLOGY [NRLM], Tsukuba.

OFFICE FÉDÉRAL DE MÉTROLOGIE [OFMET], Wabern.

PHYSIKALISCH-TECHNISCHE BUNDESANSTALT [PTB], Braunschweig et Berlin.

SLOVENSKÝ METROLOGICKÝ ÚSTAV [SMU], Bratislava.

VAN SWINDEN LABORATORIUM [VSL], Delft.

Le directeur du Bureau international des poids et mesures [BIPM], Sèvres.

ORDRE DU JOUR
de la 5^e session

1. Ouverture de la session.
 2. Désignation d'un rapporteur.
 3. Approbation de l'ordre du jour.
 4. Troisième vérification périodique des prototypes nationaux.
 5. Rapports des groupes de travail Masse :
 - a) Étalons de masse,
 - b) Masse volumique.
 6. Rapport du groupe de travail Force.
 7. Rapports des groupes de travail Pression :
 - a) Hautes pressions,
 - b) Moyennes pressions,
 - c) Basses pressions.
 8. Études concernant les balances prototypes.
 9. État actuel et travaux futurs concernant une possible nouvelle définition du kilogramme.
 10. Étalons d'humidité
 11. Composition des groupes de travail.
 12. Divers :
 - a) Rapport au CIPM et Recommandation,
 - b) Prochaine réunion,
 - c) Questions diverses.
-

RAPPORT
DU
COMITÉ CONSULTATIF
POUR LA MASSE ET LES GRANDEURS APPARENTÉES
(5^e session — 1993)
AU
COMITÉ INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES
par M. PLASSA, rapporteur

Le Comité consultatif pour la masse et les grandeurs apparentées (CCM) a tenu sa 5^e session au Bureau international des poids et mesures, à Sèvres, le mercredi 9 et le jeudi 10 juin 1993.

Étaient présents :

K. IZUKA, membre du CIPM, président du CCM.

Les délégués des laboratoires membres :

Bureau national de métrologie, Paris : Institut national de métrologie [INM] du Conservatoire national des arts et métiers, Paris (C. MORILLON).

Conseil national de recherches du Canada [NRC], Ottawa (G. D. CHAPMAN).

CSIRO, Division of Applied Physics [CSIRO], Lindfield (J. B. PATTERSON).

Institut national de métrologie [NIM], Beijing (Qing-Zhong LI, Ruixian SUN, Langxian WANG, interprète).

Istituto di Metrologia G. Colonnetti [IMGC], Turin (M. PLASSA, G. MOLINAR).

Korea Research Institute of Standards and Science [KRISS], Taejon (Kwang-Hwa CHUNG).

National Institute of Standards and Technology [NIST], Gaithersburg (R. M. SCHOONOVER, C. R. TILFORD).

National Physical Laboratory [NPL], Teddington (R. WILSON, P. R. STUART).

National Research Laboratory of Metrology [NRLM], Tsukuba (K. UCHIKAWA, A. OOIWA).

Office fédéral de métrologie [OFMET], Wabern (J.-G. ULRICH, W. BEER).

Physikalisch-Technische Bundesanstalt [PTB], Braunschweig et Berlin (M. GLÄSER, M. PETERS).

Slovenský Metrologický Ústav [SMU], Bratislava (R. SPURNÝ).

Van Swinden Laboratorium [VSL], Delft (R. MUIJLWIJK).

Le directeur du Bureau international des poids et mesures [BIPM] (T.J. QUINN).

Invité :

A. BRAY, Politecnico di Torino, ancien président du CCM.

Assistaient aussi à la session :

J. BONHOURE, M.-J. COARASA, R. S. DAVIS, G. GIRARD et A. PICARD [BIPM].

Absent :

Institut de métrologie D. I. Mendéléev [VNIIM], Saint-Pétersbourg.

1. Ouverture de la session

Le président ouvre la session et, après s'être présenté, souhaite la bienvenue aux participants. Il remercie M. Bray, ancien président du CCM, d'assister à cette session. Il présente les délégués, l'invité et les autres participants. Le KRISS figure maintenant officiellement sur la liste des laboratoires membres du CCM. M. Bray remercie tous les participants pour leur activité durant sa présidence et M. Iizuka pour son invitation à participer à cette session : il désire en effet connaître les résultats de la troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme qui a commencé à l'époque où il était président du CCM. Mme Plassa est nommée rapporteur. L'ordre du jour est approuvé.

2. Troisième vérification périodique des prototypes nationaux

Le président demande à M. Girard de présenter les résultats de la troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme. Le texte du rapport de la troisième vérification périodique des prototypes

nationaux du kilogramme est donné en annexe du rapport de cette session page G 45. M. Girard dit quelques mots des précédentes vérifications et rappelle aux délégués que le prototype international du kilogramme n'avait pas été utilisé lors de la première vérification. Il invite les participants à se reporter au document CCM/93-8 et décrit le déroulement de la vérification. Celle-ci a fait intervenir le prototype international, ses témoins et les prototypes d'usage courant du BIPM au début, au milieu et à la fin de la vérification, et quatre groupes de dix prototypes qui ont été comparés à deux des témoins. En tout, trente-quatre prototypes nationaux ont été envoyés au BIPM pour cette vérification, auxquels il faut ajouter cinq nouveaux prototypes récemment usinés au BIPM ainsi que le prototype n° 34 de l'Académie des sciences de Paris, qui n'avait pas été utilisé depuis 1961 et n'avait jamais quitté son étui de voyage depuis cette date.

Déroulement de la vérification

M. Girard résume rapidement la première étape de la vérification, c'est-à-dire l'étude des effets du nettoyage-lavage sur le prototype international et ses six témoins, dont les résultats ont été présentés lors de la session de 1991 du CCM, ainsi que les décisions du CIPM :

— de prendre comme référence la masse du prototype international juste après son nettoyage-lavage suivant la méthode du BIPM,

— d'utiliser cette même méthode de nettoyage-lavage pour tous les prototypes nationaux.

Il fait observer que, parmi tous les prototypes qui ont participé à la troisième vérification, les étalons d'usage courant n°s 9 et 31 sont les seuls qui n'ont pas été soumis au nettoyage-lavage. Les pesées ont été effectuées à l'aide de la balance NBS-2.

Après cette comparaison préliminaire, en 1989, du prototype international, de ses témoins et des prototypes d'usage courant du BIPM, il a été procédé à la seconde étape de la vérification. Les trente-quatre prototypes nationaux, les cinq nouveaux prototypes du kilogramme et le prototype n° 34 ont été répartis en quatre groupes (G1 à G4). Le déroulement de la comparaison s'est effectué de la façon suivante :

a) les prototypes du groupe G1 ont été comparés à deux des prototypes d'usage courant du BIPM avant nettoyage-lavage ;

b) deux des témoins, les prototypes n°s 8(41) et 32, ont été comparés aux prototypes d'usage courant n°s 9 et 31, et, après nettoyage-lavage, ils ont à nouveau été comparés aux prototypes d'usage courant n°s 9 et 31 ;

c) les prototypes du groupe G1 ont été nettoyés et lavés à un ou deux jours d'intervalle, et ils ont ensuite été comparés aux deux témoins de la manière suivante :

i) le prototype n° 8(41) a été comparé à cinq des prototypes nationaux,

- ii) le prototype n° 32 a été comparé aux cinq autres prototypes nationaux,
 - iii) le prototype n° 8(41) a été comparé à deux prototypes du groupe i) et à trois prototypes du groupe ii),
 - iv) le prototype n° 32 a été comparé aux trois prototypes restants du groupe i) et aux deux prototypes restants du groupe ii) ;
- d) les deux témoins ont été à nouveau comparés aux prototypes d'usage courant n°s 9 et 31.

Pour les groupes G2, G3 et G4, il a été procédé de la même façon.

Entre le groupe G2 et le groupe G3, les témoins n°s 8(41), 32 et 7 ainsi que les prototypes d'usage courant n°s 9 et 31 ont été comparés au prototype international, en vue de vérifier la stabilité des deux témoins n°s 8(41) et 32.

La troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme s'est achevée par une dernière comparaison de tous les témoins et des prototypes d'usage courant du BIPM au prototype international.

Calculs

Les corrections de poussée de l'air ont été calculées à l'aide de la « Formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide (1981) ». Pendant les comparaisons, des estimations préliminaires ont montré que la masse des témoins n°s 8(41) et 32 a diminué de manière notable. Des calculs, fondés sur ces observations, ont été effectués en partant de diverses hypothèses. Selon l'hypothèse la plus satisfaisante, il convient d'ajouter un paramètre ajustable pour chacun des témoins n°s 8(41) et 32, de façon à ce que sa masse varie linéairement en fonction du nombre d'utilisations. Les autres prototypes sont supposés être stables, après avoir tenu compte de l'augmentation linéaire de leur masse de + 0,036 8 µg/d au cours des premiers mois qui suivent le nettoyage-lavage.

Résultats

Les résultats de ces comparaisons sont résumés par M. Girard dans un tableau qui donne la valeur de tous les prototypes, ainsi que celle de trois autres prototypes qui ont été étalonnés juste à la fin de la vérification.

M. Girard présente aussi trois graphiques donnant les variations de masse des témoins et des autres prototypes observées depuis leur fabrication. Les deux premiers graphiques concernent les prototypes les plus anciens, fabriqués en 1886 ; à de très rares exceptions près, qui peuvent parfois s'expliquer, la masse de ces prototypes a augmenté par rapport à celle du prototype international. Le troisième graphique concerne les prototypes fabriqués ultérieurement, et qui ont été étalonnés seulement lors de la deuxième, puis de la troisième vérification ; en moyenne, la

variation de masse de ces prototypes par rapport à celle du prototype international est plus grande que celle des prototypes plus anciens.

Un quatrième graphique indique les variations de masse dues au nettoyage-lavage, en fonction du temps qui s'est écoulé depuis le dernier nettoyage-lavage au BIPM : les points se distribuent autour de la droite de pente $-1 \mu\text{g/a}$ qui a été déterminée au cours des étalonnages qui ont précédé la troisième vérification. Dans certains cas, on peut expliquer les variations importantes de masse par les mauvaises conditions de conservation, mais dans d'autres cas nous ne disposons pas d'informations suffisantes sur les conditions d'utilisation, de conservation et de nettoyage des étalons pour les expliquer.

Incertitude

L'écart-type σ_{obs} d'une seule observation à l'intérieur d'un groupe va de $1,1 \mu\text{g}$ à $1,5 \mu\text{g}$, et l'écart-type σ_{E} de la masse d'un étalon qui en résulte se situe entre $0,4 \mu\text{g}$ et $0,6 \mu\text{g}$. Par la méthode des moindres carrés, appliquée simultanément à tous les résultats, on obtient $\sigma_{\text{obs}} = 1,58 \mu\text{g}$ et $\sigma_{\text{E}} = 0,35 \mu\text{g}$ à $0,65 \mu\text{g}$. On a aussi calculé l'incertitude résultant de l'hypothèse selon laquelle la masse des témoins n^{os} 8(41) et 32 varie linéairement en fonction de leur utilisation, ainsi que l'incertitude composée (de type A) qui en résulte, soit $2,3 \mu\text{g}$ ($k = 1$) avec 12 degrés de liberté.

Conclusions

M. Girard tire les conclusions suivantes des résultats de la troisième vérification. La variation de la masse des prototypes fabriqués en 1886 (numérotés de 1 à 40), dans la mesure où ils ont été bien conservés et utilisés avec soin, est d'environ $+0,25 \mu\text{g/a}$. La variation de la masse des prototypes fabriqués dans la période située entre la première et la deuxième vérification (numérotés de 44 à 55) est plus importante, de l'ordre de $0,9 \mu\text{g/a}$. Ces variations résultent d'une évolution de la masse des prototypes par rapport à celle du prototype international et de l'usure occasionnée par leur utilisation.

Le président remercie M. Girard et ouvre la discussion.

Discussion

M. Bray demande comment expliquer les variations de la masse des prototypes nationaux par rapport à celle du prototype international. Il demande aussi s'il est possible d'établir des règles pour la conservation des prototypes. M. Girard répond que les variations observées sont des valeurs relatives, et que les variations en valeur absolue sont inconnues. Les questions concernant la conservation ont été discutées au sein du

Groupe de travail sur les étalons de masse, mais il est nécessaire d'effectuer des recherches plus approfondies avant de pouvoir formuler une recommandation valable. M. Quinn ajoute quelques commentaires sur les raisons possibles de ces variations de masse : l'augmentation de la masse peut être due à la contamination de surface, que l'on peut supprimer par nettoyage (sauf dans le cas du mercure, par exemple, qui est difficile à éliminer), elle peut être occasionnée par une absorption ou une désorption de gaz, la concentration en gaz étant fonction de l'état d'équilibre. Il reste encore beaucoup de travail à faire, mais la mise au point de bonnes balances devrait permettre de terminer une telle étude dans un délai raisonnable.

M. Peters demande quelle était l'incertitude il y a un siècle. M. Girard répond qu'à l'époque de la première détermination, on avait calculé une erreur probable de 2 μg . M. Davis fait remarquer que la répétabilité de la balance était de l'ordre de 10 μg à 12 μg (un écart-type), la valeur de 2 μg étant fondée sur la moyenne des observations. M. Tilford observe que la variation de masse du prototype K1 par rapport au prototype international, fabriqué à la même époque, est très faible. Il explique que la méthode de fabrication a changé ; il est donc possible que les prototypes les plus anciens contiennent plus de gaz. En ce qui concerne le mercure, il pense que sa concentration doit varier considérablement d'un laboratoire à l'autre. M. Quinn se demande si les conditions de conservation sont vraiment importantes, puisque la contamination de surface peut être supprimée par nettoyage, à l'exception de celle due au mercure. M. Peters demande s'il serait possible de recalculer les anciennes valeurs. M. Davis répond par l'affirmative puisque toutes les observations ont été conservées, mais cette activité prendrait beaucoup de temps. Il a effectué quelques vérifications et n'a pas trouvé d'erreurs dans les calculs anciens, qui lui semblent tout à fait exacts.

Mme Plassa demande si les étalons nationaux en acier inoxydable seront aussi étalonnés à l'occasion de la troisième vérification périodique. M. Quinn répond par la négative (la troisième vérification ne concerne que les prototypes en platine iridié) ; il ajoute que le BIPM offrira bientôt de vérifier ces étalons nationaux.

Certificats

M. Quinn décrit les certificats qui seront prochainement envoyés aux laboratoires nationaux : ils donneront la masse, l'incertitude et des informations sur la variation de masse (dérive linéaire) au cours des premiers mois qui suivent le nettoyage-lavage. Certains participants demandent s'il serait possible d'obtenir des informations complémentaires sur la dérive, l'expression de l'incertitude et l'incidence éventuelle du transport.

M. Muijlwijk, ainsi que de nombreux délégués, demandent que soit donnée la masse des prototypes à leur arrivée au BIPM, avant nettoyage-

lavage. M. Girard ne souhaite pas que cette information figure dans le certificat, qui ne donne, en principe, que le résultat de la vérification, sans autre information complémentaire, car l'incertitude associée à la première pesée est différente. Il sait que cette information sera utile aux laboratoires, et il a prévu de donner la masse de chaque prototype à l'arrivée au BIPM en annexe au certificat.

Les résultats et les conclusions de la troisième vérification périodique seront présentés au CIPM. Un rapport détaillé sur ces résultats, publié en annexe de ce rapport p. G 45, sera publié dans les *Procès-verbaux du CIPM*, ainsi que dans *Metrologia*.

Déclaration

Le président propose que le CCM approuve officiellement les résultats de la troisième vérification périodique. M. Bray est du même avis et une déclaration est approuvée par le CCM.

Le CCM, après avoir examiné le rapport et les résultats de la troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme, exprime sa satisfaction du travail accompli et de l'heureux aboutissement de la vérification.

Le président félicite M. Girard pour l'heureux aboutissement de la troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme.

3. Accréditation

Le président invite les membres du CCM à échanger leurs points de vue sur une éventuelle accréditation des laboratoires nationaux de métrologie, et demande à M. Quinn d'ouvrir la discussion. M. Quinn dit qu'il a pris part à certaines discussions avec des directeurs de laboratoires, en particulier lors d'une réunion d'EUROMET qui a eu lieu à Turin au mois de mai 1993. Il résume la situation en disant que les normes internationales ISO 9000 et EN 45000 poussent certains laboratoires à rechercher l'accréditation de leurs services. Le sentiment général est que l'accréditation ne concerne pas les laboratoires primaires nationaux ; toutefois, une reconnaissance des étalons au niveau mondial s'effectue à partir des comparaisons internationales, et l'on continue d'essayer de mieux définir le statut des étalons en publiant les résultats des comparaisons internationales, résultats qui sont souvent dispersés et difficiles d'accès. Un résumé des récentes comparaisons internationales concernant différentes grandeurs, telles que la tension électrique, la résistance électrique, des longueurs d'onde de lasers, sera publié dans *Metrologia*. Ce document sera présenté au CIPM sous forme de projet, avec un schéma directeur susceptible de s'appliquer à de nombreux domaines. Il ne peut toutefois s'appliquer à toutes les grandeurs et la définition d'un étalon national varie d'un pays à l'autre. Le CIPM a

demandé aux comités consultatifs d'exprimer leur opinion sur ce sujet et de le conseiller sur la manière de procéder pour les différentes grandeurs.

M. Wilson dit qu'il est envisagé que le NAMAS soit chargé d'accréditer officiellement tous les services d'étalonnage du NPL dans les plus brefs délais. Un responsable de la qualité a été nommé pour superviser cette opération. Celle-ci progresse et une première série de services d'étalonnage devrait être soumise à l'accréditation du NAMAS à l'automne de 1993. Les autres activités du NPL, c'est-à-dire les activités de recherche et de développement et la fourniture des étalons, seront soumises aux critères de contrôle de qualité suivant la norme ISO 9000. M. Chapman dit que le NRC a, de par la législation canadienne, la prééminence dans chaque domaine, et qu'il ne peut donc lui être demandé d'adopter certains étalons plutôt que d'autres. Le NRC prend part aux comparaisons internationales, mais sur la base du volontariat. MM. Quinn et Wilson ajoutent que, à partir du moment où les laboratoires de l'industrie doivent être accrédités, les représentants des milieux industriels exercent une pression pour que l'accréditation s'applique obligatoirement à tous les laboratoires. Les nécessités commerciales sont à la base de la pression qui est mise sur les laboratoires.

M. Tilford dit que tout le monde est d'accord pour reconnaître l'utilité des comparaisons internationales, et qu'en particulier les comparaisons organisées par le CCM ont donné un point de référence utile dans le domaine des pressions, mais il faut bien faire la différence entre un étalon primaire et un étalon défini par convention. Il pense que le schéma proposé peut être une base de départ utile, mais il faut faire attention à ce qu'il ne devienne pas trop difficile à gérer. M. Stuart rappelle qu'il est nécessaire de mettre fin aux comparaisons internationales après un certain temps, sinon de nouveaux pays continuent indéfiniment à y participer. D'après M. Quinn, il serait possible d'envisager l'organisation de comparaisons périodiques. M. Peters pense que la norme ISO 9000 n'est pas assez claire en ce qui concerne les étalons primaires et qu'elle devrait être modifiée. M. Molinar est du même avis, mais, d'après lui, cela ne résoudra pas pour autant tous les problèmes, en particulier ceux qui concernent les grandeurs dérivées : dans certains cas la définition même d'un étalon primaire n'est pas évidente. M. Bray souligne les deux aspects différents, l'un commercial et l'autre technique, de l'accréditation.

Le président résume alors la discussion en disant que le CCM est favorable à la proposition de M. Quinn, mais que cette question sera mise à nouveau à l'ordre du jour de la prochaine session du CCM.

4. Rapports des groupes de travail

Le président demande aux présidents des groupes de travail de présenter leur rapport, en commençant par le Groupe de travail sur les étalons de masse.

4.1 Étalons de masse

Mme Plassa demande aux délégués de se référer à son rapport sur les activités du groupe de travail (document CCM/93-7) et dit que le groupe s'est réuni le 7 juin 1993 au BIPM. De nombreux travaux de recherche ont été effectués : ils concernent, principalement, l'influence du milieu ambiant, du nettoyage et de la recontamination, sur des étalons en platine iridié et en acier inoxydable ou sur des échantillons. Les résultats obtenus et présentés au groupe de travail étant très nombreux, Mme Plassa demande au président la permission d'inviter certains des auteurs à présenter leur propre travail.

Influence des différents paramètres du milieu ambiant sur les étalons en platine iridié et en acier inoxydable

Mme Plassa demande à M. Picard de présenter les résultats de l'étude des effets de surface sur les étalons de masse en platine iridié effectuée au BIPM, décrite dans le document CCM/93-6.

M. Picard dit tout d'abord que cette étude avait pour objectif de mesurer l'influence des variations de l'humidité, de la température et de la pression ambiantes sur la masse apparente des prototypes en platine iridié suivant leur surface. Une autre étude expérimentale est en cours pour évaluer la reproductibilité des variations de masse apparente entre le milieu ambiant et le vide. Ces études ont été faites à l'aide de deux étalons de masse de 1 kg en platine iridié usinés à l'outil à pointe de diamant ; l'un de ces étalons est un cylindre et l'autre est un empilement de quatre disques ayant une surface totale proche de 150 cm², soit deux fois la surface du cylindre. Les masses de ces étalons ont été comparées à l'aide de la balance à suspensions flexibles. On faisait varier l'un des trois paramètres sans modifier les deux autres.

Ces mesures ont permis de déduire les variations de masse en fonction de l'humidité relative, h , de la pression, p , et de la température, T . Pour une différence de surface de 75 cm² les valeurs obtenues sont de $\Delta m/\Delta h = 1,8 \mu\text{g}$ (soit une variation de masse de 18 ng pour une variation de l'humidité relative de 1 %), $\Delta m/\Delta p = -0,18 \text{ ng}\cdot\text{Pa}^{-1}$ et $\Delta m/\Delta T = -0,3 \mu\text{g}\cdot\text{K}^{-1}$ respectivement. En conclusion, les effets des variations de l'humidité, de la pression ou de la température ambiantes sur les étalons de masse de 1 kg usinés à l'aide d'un outil à pointe de diamant sont très faibles et peuvent facilement être maintenus en dessous de 0,1 μg . Une variation de masse en fonction du temps, qui n'a aucun rapport avec les variations des conditions ambiantes et dont l'origine est pour le moment inconnue, a été aussi détectée. Cette variation est du même ordre de grandeur que celle qui a été observée pour les étalons de masse de 1 kg en platine iridié dans les mois qui suivent le nettoyage-lavage.

Cinq mesures successives de la différence de masse de ces deux mêmes étalons ont été faites alternativement dans le vide (environ 1 Pa) et à la pression atmosphérique ; une pression de 1 Pa est suffisamment faible pour rendre négligeables les effets de poussée de l'air. Les résultats obtenus suggèrent que la reproductibilité de la différence de masse mesurée dans le vide et à la pression atmosphérique est meilleure que 0,5 μg . Après mise sous vide, les variations de la différence de masse en fonction de la température et de la pression sont du même ordre que celles obtenues précédemment, mais les variations dues à l'humidité sont environ dix fois plus importantes que lorsque les mesures étaient faites uniquement à la pression atmosphérique. Des études sont en cours pour tenter d'expliquer l'influence plus grande de l'humidité ainsi que l'augmentation apparente de la différence de masse des deux étalons lorsque l'on passe du milieu atmosphérique au vide.

M. Picard conclut qu'il est maintenant possible de mieux définir les changements de masse, pour des étalons en platine iridié usinés à l'aide d'un outil à pointe de diamant, en fonction des variations des conditions ambiantes et quand les étalons sont mis sous vide.

Mme Plassa invite ensuite M. Gläser à décrire les recherches effectuées à la PTB sur la mesure des couches d'adsorption des étalons de masse, par pesées et par ellipsométrie (document CCM/93-2). Les deux techniques, indépendantes l'une de l'autre, ont été utilisées en parallèle, dans le même environnement contrôlé. L'étude avait pour objet de mesurer les variations de masse d'étalons de référence en acier inoxydable, variations résultant de la sorption et dues aux paramètres suivants : humidité ambiante, pression, température, composition de l'alliage, fini de surface, propreté de la surface.

M. Gläser décrit rapidement les principes de l'ellipsométrie, une technique optique non-destructive qui permet de mesurer directement les couches d'adsorption d'un étalon de masse et de contrôler la contamination de surface des étalons de masse sur la base de constantes optiques. Le dispositif expérimental comporte deux instruments de mesure indépendants, un comparateur de masses de 1 kg et un ellipsomètre, placés tous les deux dans un même caisson à vide. À l'intérieur du caisson, on peut faire varier l'humidité h de 0,03 à 0,77, ou réduire la pression à environ 5 mPa. Les mesures par ellipsométrie ont été faites directement avec des masses du commerce de 1 kg des classes E1 et E2, tandis que deux paires d'étalons de 1 kg ayant une surface d'environ 880 cm^2 et d'environ 490 cm^2 étaient utilisées pour les comparaisons de masse.

M. Gläser montre un graphique qui illustre les variations répétées de l'humidité relative à l'intérieur du caisson, les variations correspondantes du paramètre mesuré par ellipsométrie, ainsi que l'épaisseur de la couche calculée, et le paramètre mesuré par pesées, c'est-à-dire la différence de masse entre les deux étalons. Les résultats montrent que les deux techniques indépendantes donnent des résultats très fortement corrélés, qui, bien sûr, le sont également avec l'humidité relative. Les résultats peuvent

aussi être donnés sous la forme d'un isotherme d'adsorption. La masse adsorbée par unité de surface à un taux d'humidité zéro peut être déduite ; elle est différente de zéro. La forme de l'isotherme d'adsorption indique la tendance qu'ont les surfaces propres et polies en acier inoxydable à absorber l'humidité. Dans le domaine restreint $0,3 \leq h \leq 0,6$, l'isotherme est approximativement linéaire, la pente étant de $\Delta m/\Delta h = 35 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette valeur est un peu supérieure, mais du même ordre, à celle du BIPM donnée par M. Picard pour les surfaces propres en platine iridié. Une hystérésis faible et réversible a été observée entre l'adsorption et la désorption. Dans la limite des incertitudes de mesure, on n'a décelé aucune influence due à la composition de l'alliage d'acier employé, aux différents finis de surface ou à la température ambiante, mais le degré de propreté de la surface a une grande influence sur l'isotherme d'adsorption.

Dans le vide, les deux techniques indépendantes donnent aussi des résultats fortement corrélés ; elles montrent que les surfaces sont affectées par des variations réversibles et irréversibles au niveau des couches d'adsorption. Les augmentations irréversibles sont attribuées à la contamination par des particules d'huile venant de la turbopompe ; après correction pour les variations irréversibles, l'isotherme d'adsorption devient réversible, et montre une hystérésis marquée qui peut être liée aux différents taux d'humidité d'équilibre au moment de la mise sous vide ou de la remise à la pression atmosphérique du caisson à vide. On a calculé une variation de masse réversible de $6 \mu\text{g}$ pour les étalons de masse en acier inoxydable de 1 kg.

En conclusion, les variations de masse dues à la sorption, pour des étalons de référence en acier inoxydable soigneusement nettoyés, sont presque négligeables, comme dans le cas du platine iridié ; l'ellipsométrie peut être aussi utilisée avec succès pour les prototypes du kilogramme en platine iridié.

M. Wilson dit que l'effet d'hystérésis décrit ci-dessus est typique et qu'il a aussi été remarqué au NPL avec différents polluants, dont le mercure.

Nettoyage et recontamination

M. Gläser poursuit son rapport sur les recherches effectuées à la PTB, par pesées et par ellipsométrie, sur les méthodes de nettoyage des étalons de masse en acier inoxydable (document CCM/93-3). Les techniques utilisées sont les mêmes que précédemment. Cinq étalons de 1 kg ont été utilisés, l'un d'entre eux restant dans le comparateur de masse sans être nettoyé, alors que les autres étaient échangés, avant et après nettoyage, de façon à pouvoir déterminer de façon quasi simultanée les différences de masse avec l'étalon de référence ainsi que les différents paramètres mesurés par ellipsométrie. Les méthodes de nettoyage étudiées étaient les suivantes :

S : lavage dans un appareil Soxhlet ;

B : méthode de nettoyage du BIPM ;

UE : nettoyage aux ultrasons dans de l'alcool ;

UW : nettoyage aux ultrasons dans de l'eau bidistillée.

Deux méthodes de séchage différentes ont aussi été étudiées.

On a de nouveau constaté une forte corrélation entre les résultats des pesées et ceux des mesures par ellipsométrie. On peut les résumer de la manière suivante : l'effet du nettoyage dans un appareil Soxhlet à l'alcool est comparable à celui obtenu selon la méthode du BIPM, alors que le nettoyage aux ultrasons dans de l'alcool semble légèrement plus efficace pour les étalons en acier inoxydable. Si un séchage s'avère nécessaire, il est préférable d'employer une méthode de séchage douce. L'ellipsométrie a l'avantage, par rapport à la méthode par pesées, d'être une méthode absolue ; elle permet de juger directement de l'état de propreté de la surface de chaque étalon de masse. Les méthodes de nettoyage UE, B et S donnent des surfaces reproductibles et d'une propreté absolue.

Mme Plassa demande ensuite à M. Morillon de présenter son rapport sur les résultats de l'INM. M. Morillon dit que l'INM a choisi d'étudier l'influence des méthodes de nettoyage sur les étalons de référence du kilogramme en utilisant la méthode par pesées avec le comparateur de masses de l'INM. Un analyseur de surface a aussi été mis au point et il est en cours de fabrication. Avant d'entreprendre cette étude, tous les étalons ont été nettoyés par époussetage ou par soufflage d'air sec ou d'azote, et l'INM cherche à vérifier l'efficacité de la méthode de nettoyage-lavage du BIPM.

Trois étalons de 1 kg en platine iridié ont été utilisés ainsi qu'un étalon en Alacrite. L'étalon JM15, fabriqué en 1975, n'a pas été nettoyé pendant l'étude et a montré une bonne stabilité, sa masse n'ayant augmenté que de 9 μg en huit ans. Le prototype n° 13, fabriqué en 1889, a été soumis à la méthode de nettoyage-lavage du BIPM et a montré une contamination importante, avec une perte de masse de 15 μg après le premier nettoyage et de 4 μg après le deuxième, ce qui signifie que sa masse a augmenté de 19 μg en huit ans. Comme le montre le document CCM/93-7, cette augmentation de masse concorde très bien avec celle qui a été calculée sur la base d'une formule établie par le NPL pour le prototype n° 18, fabriqué la même année. L'étalon n° 44*, qui a été endommagé en 1985, montre une mauvaise reproductibilité de l'effet de nettoyage, due peut-être à l'effet conjugué des rayures et de la qualité du poli.

L'étalon en Alacrite n° 07 a été comparé à l'étalon JM15. Il a été nettoyé à l'aide d'un papier de qualité optique imprégné d'alcool, puis d'iso-propanol. Les résultats des pesées montrent une perte de masse de plus de 50 μg après le premier nettoyage, et une légère augmentation de masse (6 μg) après le second nettoyage, qui pourrait être due à la méthode de nettoyage : le papier optique pourrait réagir à l'alcool et contaminer la surface de l'étalon. La masse de l'étalon en Alacrite n° 09 a été étudiée pendant plusieurs jours après le nettoyage. Avant nettoyage, la masse était

stable, après nettoyage elle a augmenté de manière considérable (de l'ordre de 30 μg), de façon logarithmique dans les premiers jours puis linéaire les jours suivants. L'étude se poursuit.

M. Uchikawa est ensuite convié à résumer les recherches effectuées au NRLM, qui seront publiées prochainement dans *Metrologia*¹. Il dit que le NRLM a étudié le nettoyage et la contamination d'échantillons usinés à l'outil à pointe de diamant qui ont été fabriqués à partir d'alliages pour prototypes, par les techniques d'analyse de surface, de spectroscopie des électrons éjectés par des photons x (XPS) et de spectroscopie par thermodésorption (TDS). M. Uchikawa montre des graphiques des spectres obtenus par la technique XPS. Une contamination due aux gaz (C, O, N) et aux métaux (Cu, Hg) a été détectée à la surface des échantillons juste usinés. Les méthodes suivantes ont été comparées : le jet d'argon ionisé, le nettoyage au jet de vapeur (SJC) selon une méthode proche de celle du BIPM et le nettoyage aux ultrasons à l'acétone ou à l'alcool (UCS). Les résultats montrent que cette dernière méthode (UCS) est plus efficace que la méthode de nettoyage au jet de vapeur (SJC) pour réduire les dépôts de carbone : par exemple, la quantité de carbone a été réduite aux deux-tiers par nettoyage à la vapeur et à la moitié par nettoyage aux ultrasons. La spectroscopie par thermodésorption a été utilisée pour détecter les différentes quantités d'eau adsorbée, et on a remarqué que le nettoyage au jet de vapeur produit un taux d'humidité plus élevé en surface.

Après nettoyage, les échantillons sont à nouveau exposés à l'air et la progression de la contamination est suivie pendant plusieurs mois par analyse de surface par XPS. On remarque que le carbone et l'oxygène sont de nouveau adsorbés, et que cette réadsorption est d'autant plus rapide que les surfaces sont plus propres. Les graphiques montrent que, après une période d'environ trois mois d'exposition à l'air, les niveaux de contamination par l'oxygène convergent vers une même valeur, quelle que soit la méthode de nettoyage employée ; le schéma est le même pour le carbone, mais les résultats ne convergent qu'au bout de six mois. On n'a détecté aucune réadsorption de mercure. La contamination est plus rapide au cours du premier mois qu'au cours des cinq mois suivants.

L'analyse des liaisons entre le carbone et l'hydrogène, et entre l'oxygène et $-\text{OH}$ a permis d'identifier la contamination comme due aux hydrocarbures de l'air ambiant. La contamination qui subsiste après nettoyage a été estimée, selon les calculs, à 37 μg pour un prototype après un nettoyage au jet de vapeur et à 24 μg après un nettoyage aux ultrasons. La masse adsorbée après une période d'exposition à l'air de six mois a

¹ IKEDA S., UCHIKAWA K., HASHIGUCHI Y., NAGOSHI M., KASAMURA H., SHIOZAWA K., FUJITA D., YOSHIHARA K., Surface Analytical Study of Cleaning Effects and the Progress of Contamination on Prototypes of the Kilogram, *Metrologia*, 1993, 30, 133-144.

aussi été calculée : elle est de 4,3 μg après un nettoyage au jet de vapeur et de 16 μg après un nettoyage aux ultrasons. Ces résultats sont en assez bon accord avec les résultats des pesées.

L'oxydation, la réduction et la dissolution des métaux de surface par nettoyage au jet de vapeur ont aussi été étudiées. On n'a pas observé d'oxydation du platine ; on a observé une certaine oxydation de l'iridium, mais l'oxyde n'est pas dissous sous l'action de la vapeur. La contamination par le mercure est attribuée à la contamination par l'huile d'usinage. Elle a été analysée au moyen de deux méthodes chimiques sensibles et a montré des petites quantités de mercure et de cuivre (dans le domaine de 1×10^{-6}). Pour conclure, il convient donc, selon M. Uchikawa, d'améliorer la conservation des prototypes pour maintenir la stabilité des étalons de masse.

Selon Mme Plassa, les résultats expérimentaux sont l'objet de la corrélation suivante : quand on applique différentes méthodes de nettoyage, le nettoyage de surface le plus efficace est celui qui engendre la plus grande augmentation de masse après nettoyage. Si le NRLM n'a pas détecté d'adsorption du mercure de l'air ambiant, au contraire du NPL, cela conforte ce qui a été dit précédemment par M. Tilford au sujet de la distribution irrégulière du mercure.

Mme Plassa demande ensuite à M. Wilson de décrire l'expérience en cours au NPL (document CCM/93-5). Elle concerne la contamination par le mercure observée sur des échantillons propres en platine iridié dans un environnement de laboratoire type. Les échantillons sont des feuilles d'un alliage de platine pur à 10 % d'iridium et ils sont analysés par XPS : après avoir été parfaitement nettoyés par jet d'argon ionisé, ils sont enlevés du caisson à vide et transportés dans quatre laboratoires différents où ils sont exposés à l'air pendant dix-neuf jours. M. Wilson montre le spectre d'un échantillon contaminé, où l'on voit non seulement des traces de contamination par le carbone et l'oxygène, mais aussi par le mercure. On remarque une structure en couches de carbone et d'oxygène, au-dessus du mercure adsorbé sur le substrat de platine iridié. Il a été démontré que le lavage à l'eau chaude ou le nettoyage à la peau de chamois imprégnée d'alcool et d'éther n'éliminent pas le mercure.

On a calculé la variation de masse due à l'adsorption pour un prototype exposé dans les mêmes conditions que les échantillons, pendant le même temps : l'augmentation due au carbone et à l'oxygène serait de 9 μg , constante quel que soit le lieu d'exposition, alors que l'augmentation de masse due au mercure varierait de 1 μg à 14 μg . Le taux de mercure contenu dans l'air du laboratoire se situait bien en-dessous des limites de sécurité ; le mercure peut provenir de sources très différentes : thermomètres cassés ou fongicides. L'adsorption du mercure, une fois l'état d'équilibre atteint, pourrait être stable. Les résultats suggèrent que la contamination par le mercure dans les laboratoires de masse devrait être contrôlée.

M. Chapman demande si M. Wilson pense que le mercure forme un véritable amalgame avec le platine. M. Wilson répond que la formation d'un véritable amalgame prendrait longtemps. M. Tilford est du même avis et demande si le prototype international du kilogramme et son témoin K1 ont pu être exposés à la contamination par le mercure. M. Quinn dit que c'est impossible à savoir.

Mme Plassa présente ensuite le rapport sur les travaux de l'IMGC. Les résultats préliminaires d'une étude sur le nettoyage de masses en acier inoxydable par la méthode des ultrasons avec solvants ont montré, pour un étalon qui n'a pas été nettoyé depuis vingt ans, par exemple, une perte de masse de 100 µg, suivie d'une augmentation de masse de 20 µg en deux mois. Mme Plassa résume aussi une étude sur l'effet de différentes méthodes de nettoyage de surfaces en acier inoxydable, étude qui a été publiée dans *Applied Surface Science*². Les méthodes de nettoyage étaient les suivantes :

- nettoyage aux ultrasons dans un mélange d'alcool et d'éther (UCS) ;
- nettoyage à la vapeur, méthode de l'IMGC (après UCS) ;
- traitement thermique sous azote à 400 °C et à 100 kPa (après UCS).

Les effets du nettoyage étaient étudiés par pesées, par spectroscopie par thermodésorption (TDS) et par analyse de surface (XPS et spectroscopie d'électrons Auger (AES)).

Le nettoyage à la vapeur après nettoyage aux ultrasons (UCS) a occasionné une perte de masse supplémentaire, mais la spectroscopie par thermodésorption a montré que la quantité de contaminants désorbés n'a pas diminué : en fait, les techniques AES et XPS ont clairement indiqué que la perte de masse doit être attribuée à la dissolution dans l'eau d'une forme d'oxyde du fer de surface, processus qui entraîne aussi un fort enrichissement en chrome de la surface. Le traitement thermique dans de l'azote pendant une heure après nettoyage aux ultrasons occasionne une perte importante de masse par désorption de l'oxygène, et son effet est comparable à un traitement thermique dans le vide à la même température.

Détermination de différentes propriétés des matériaux utilisés pour les étalons de masse

Mme Plassa décrit rapidement une étude publiée par l'IMGC sur la comparaison de différents essais de corrosion appliqués à des aciers inoxydables utilisés pour fabriquer des étalons de masse secondaires ou des étalons de référence. Cinq essais de corrosion différents :

- un essai de corrosion par l'air, volontairement accélérée,

² CALCATELLI A., PLASSA M., BERGOGLIO M., Desorbed Gas Flow Rate and Surface Composition of Metal Alloys, *Appl. Surface Sci.*, 1993, 70-71, 123-126.

- deux essais de corrosion électrochimique,
- deux essais de corrosion par NaCl et SO₂,

ont été appliqués à quatre aciers inoxydables, qui ont ensuite été classés en fonction de leur résistance respective à la corrosion. Les résultats montrent que la classification ainsi obtenue est différente d'un essai à l'autre, et qu'on ne peut pas prédire exactement quelle sera la résistance à la corrosion en se fondant sur la composition chimique. Les résultats obtenus à partir d'une courbe de polarisation potentiodynamique concordent le mieux avec ceux obtenus à partir de l'essai de corrosion par l'air (d'une durée de deux ans).

En réponse à une question du président, Mme Plassa explique que les essais électrochimiques, en particulier celui effectué à partir de la courbe de polarisation, pourraient être utilisés avec succès pour définir rapidement ces types de matériaux.

Mme Plassa décrit ensuite en détail les résultats d'une expérience destinée à déterminer la quantité de gaz occlus dans les alliages en platine iridié, résultats donnés dans le document CCM/93-11. Elle explique tout d'abord que l'on manque généralement d'information sur la quantité de gaz occlus dans les alliages solides, parce que même lorsque la concentration en impuretés des gaz est connue avec certitude, on ne donne que le contenu total, sans faire la distinction entre les gaz dissous et les atomes en combinaison pour former des composés stables. La technique adoptée pour cette étude consiste en des traitements thermiques dans le vide (2×10^{-4} Pa) combinés à des pesées et à la détermination de la composition des gaz extraits. Des échantillons du commerce, certains minces et d'autres massifs, d'alliage de platine à 10 % d'iridium, ont été utilisés (pureté 99,95 %), en vue de distinguer le dégazage de surface et dans la masse. Les deux températures de dégazage choisies étaient 500 °C et 800 °C. À la température la plus basse, la diffusion est encore faible, mais le dégazage de surface se produit déjà ; à 800 °C la diffusion est plus forte mais la reconstitution de la surface ne s'effectue pas encore. Les échantillons étaient des rubans minces ou des cylindres de 3 g ou de 20 g.

Le traitement thermique à 500 °C a entraîné une perte de masse surfacique d'environ $2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ et aucune différence notable n'a été détectée entre les échantillons minces et les échantillons massifs : cela signifie que seul le dégazage de surface était en cause. La perte de masse s'est effectuée lors du premier traitement thermique, et les traitements suivants furent sans effet. À 800 °C les rubans minces perdaient à nouveau $2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, mais les traitements suivants avaient pour effet une augmentation de masse. Les cylindres de 3 g subissaient une perte de masse plus importante lors du premier traitement thermique, suivie d'une autre perte de masse lors des traitements suivants : ce n'est qu'après un traitement thermique total de huit jours et une variation de masse totale de $-12 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ qu'on a pu déceler une petite augmentation de masse des

cylindres. Un cylindre de 20 g a montré une variation de masse surfacique encore plus grande.

On peut tenter d'expliquer ces résultats, pour les échantillons massifs, en supposant qu'un dégazage dans la masse s'opère jusqu'à ce que les gaz occlus soient en équilibre de pression avec l'environnement. L'augmentation de masse après la fin du dégazage peut s'expliquer par un effet « getter » des surfaces propres en platine iridié à haute température. Les principaux composants des gaz désorbés sont l'hydrogène moléculaire, le monoxyde de carbone et l'eau, mais ce ne sont pas les seuls. On a trouvé principalement de l'hydrogène moléculaire dans les gaz désorbés des échantillons massifs, comme prévu, mais le monoxyde de carbone prédominait dans les échantillons minces. En conclusion Mme Plassa dit que la méthode de dégazage thermique dans le vide à 800 °C convient bien pour déterminer la quantité de gaz totale contenue dans les alliages en platine iridié. Le contenu en gaz diffus dans les alliages du commerce était de $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, c'est-à-dire 5×10^{-6} .

M. Quinn demande si l'expérience de dégazage des échantillons massifs à la température ambiante permet d'obtenir certaines informations. Mme Plassa répond qu'elle ne peut pour le moment tirer aucune conclusion valable concernant le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le platine à la température ambiante. La différence entre les alliages de platine iridié purs, anciens et récents, est aussi discutée, et M. Tilford dit que le NIST a essayé sans succès de déterminer le coefficient de perméabilité du deutérium dans le platine en raison d'effets de surface perturbateurs. Il suggère aussi d'inverser l'expérience de l'IMGC pour déterminer l'augmentation de masse de l'alliage exposé au D_2 .

Mme Plassa informe les délégués que le NIM continue à étudier les deux alliages spécialement mis au point pour les étalons de masse. Les résultats de cette étude n'ont pas pu être inclus dans le document CCM/93-7, mais ils ont été présentés lors de la réunion du groupe de travail. L'acier inoxydable spécial au nickel utilisé pour fabriquer des masses s'est avéré satisfaisant du point de vue de sa masse volumique (très proche de $8000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), de sa très faible susceptibilité magnétique ($3,5 \times 10^{-4}$) et de sa stabilité (la masse n'a varié que de quelques microgrammes en deux ans). La production d'un nombre restreint de cylindres de cet alliage a commencé en vue de préparer des étalons nationaux secondaires et de fournir des masses de haute qualité aux autres laboratoires chinois et étrangers. L'alliage spécial au cuivre a montré quelques problèmes de stabilité de surface et une étude est en cours pour l'améliorer, par dépôt de nitrures complexes.

M. Davis a mis au point une nouvelle méthode pour mesurer la susceptibilité magnétique volumique, qui a fait l'objet d'une publication³, et qui peut facilement être utilisée pour les masses.

M. Bich (IMGC) a poursuivi ses recherches pour établir un protocole pour les comparaisons de masse et a proposé une manière différente d'évaluer les masses.

Mme Plassa termine cette partie du rapport du groupe de travail en concluant qu'il est nécessaire de poursuivre les études sur le nettoyage et les effets de surface, sur l'évolution des gaz présents dans les alliages (en platine iridié, ou d'autres types) et sur l'influence des conditions de conservation. Elle ajoute qu'il faut contrôler soigneusement les conditions de conservation.

Comparaisons internationales d'étalons secondaires

Mme Plassa rappelle aux délégués que le groupe de travail avait décidé en 1991 d'organiser une comparaison internationale d'étalons de 1 kg en acier inoxydable ; cette comparaison devrait commencer dès que possible après la fin de la troisième vérification périodique des prototypes nationaux, afin de vérifier l'exactitude réellement obtenue lorsqu'on compare des étalons de masse volumique moyenne à des prototypes en platine iridié. Le BIPM en est le laboratoire pilote et douze laboratoires participeront à la comparaison. Il a été procédé à un travail préparatoire et M. Davis en donne les points principaux.

Les deux paires d'étalons de transfert fournis par le VSL et le SMU se trouvent maintenant au BIPM ; leur masse volumique et leur susceptibilité magnétique ont été mesurées et la stabilité de leur masse est en cours de vérification. Il avait été décidé précédemment de nettoyer ces étalons, mais cette décision a été annulée par crainte d'affecter leur stabilité. Il reste encore à résoudre quelques problèmes pratiques concernant les étuis de voyage et les dispositifs transporteurs. Les participants se sont mis d'accord sur les procédures de laboratoire et sur la manière de présenter les résultats, et un programme de travail provisoire a été établi pour la comparaison. M. Davis préparera un document à ce sujet dans les prochains mois. Il faut mentionner qu'une comparaison semblable sera effectuée en Europe dans le cadre d'un programme EUROMET ; le NPL en est le laboratoire pilote et des contacts étroits sont maintenus entre le BIPM et le NPL (Mme Lewis) pour échanger idées et expériences. Une autre comparaison aura probablement lieu dans la région Asie/Pacifique.

Ainsi se termine le rapport du groupe de travail sur les étalons de masse. Le président remercie Mme Plassa et les autres intervenants et

³ DAVIS R.S., New method to measure magnetic susceptibility, *Meas. Sci. Technol.*, 1993, 4, 141-147.

demande à M. Davis de présenter son rapport sur le groupe de travail sur la masse volumique.

4.2 Masse volumique

M. Davis invite les délégués à se référer au rapport (document CCM/93-9) qu'il a rédigé avant la réunion du groupe de travail qui a eu lieu le 8 juin 1993. Le groupe a terminé avec succès le travail qu'il avait entrepris pour modifier, comme cela était nécessaire, les constantes entrant dans la « Formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide (1981) » et une version modifiée de cette formule a été publiée (*Metrologia*, 1992, **29**, 67-70).

Établissement d'une table pour la masse volumique de l'eau

La principale tâche impartie à ce groupe de travail ces dernières années a été la préparation d'une nouvelle version de la table pour la masse volumique de l'eau. Les tables utilisées habituellement comportent plusieurs sources d'incertitude, par exemple l'échelle de température utilisée par Chappuis et la composition isotopique de l'eau employée pour ses études. Des progrès ont été faits dans cette direction. Le NRLM et le CSIRO ont communiqué leurs résultats définitifs pour la masse volumique de l'eau et les mesures de dilatation thermique ; ils seront publiés dans *Metrologia*. Il est possible que la masse volumique de l'eau soit recalculée dans le domaine de température de 0 °C à 40 °C à 10^{-6} près. MM. Stuart et Tilford ont discuté avec M. Davis de l'influence des gaz dissous. Ils sont arrivés à la conclusion que l'accord entre les mesures modernes est satisfaisant.

M. Davis mentionne que, lors de la réunion du groupe de travail, les projets d'EUROMET sur une détermination directe de la masse volumique de l'air (M. Gläser) et sur une nouvelle détermination de la masse volumique du mercure (M. Sommer, PTB) ont fait l'objet d'un rapport. De petites différences systématiques entre les résultats des mesures de MM. Sommer et Cook ont été remarquées.

La question de la présidence du groupe de travail a été discutée, puisque M. Davis fait maintenant partie du personnel du BIPM et qu'il est traditionnel que les groupes de travail soient présidés par un membre du personnel d'un laboratoire national. Le groupe de travail a cependant décidé que M. Davis resterait président de ce groupe jusqu'à ce que la nouvelle table recommandée pour la masse volumique de l'eau soit terminée ; il demande aussi à M. Girard de continuer à participer à ce projet en qualité de consultant.

Le président remercie M. Davis et demande à M. Peters de présenter son rapport sur l'activité de son groupe de travail.

fabrication de plusieurs étalons de masse en acier inoxydable de ce type a été commandée par le NPL. Ces masses seront prêtes à l'automne de 1993 et seront utilisées pour comparer des systèmes de mesure de grande capacité (jusqu'à 5 tonnes) dans plusieurs laboratoires nationaux de métrologie en Europe.

Le président demande si le fluage du capteur exerce une influence importante sur les systèmes à pyramide de capteurs ; des opinions divergentes s'expriment au cours de la discussion. M. Peters répond à M. Molinar que le problème de l'hystérésis est plus important lorsqu'il s'agit de forces élevées, parce qu'il est impossible d'effectuer de nombreuses comparaisons internationales. Dans un système à pyramide de capteurs il y a neuf capteurs, et si l'un d'eux souffre de fluage, ou d'une sensibilité latérale importante, tout le système en est affecté ; habituellement, les laboratoires qui utilisent des systèmes à pyramide de capteurs ne possèdent pas de machines de mesure de force à masse suspendue pour contrôler de tels effets.

En réponse à M. Li, M. Peters dit aussi que les étalonnages de couples de torsion prennent de plus en plus d'importance, et que le nouveau laboratoire de la PTB chargé de ce travail reçoit de nombreuses demandes d'étalonnage des milieux industriels. Un système de mesure pour couples de torsion dynamique sera installé à la PTB à l'avenir.

Le président félicite le Groupe de travail sur la force pour ses activités.

Le président demande ensuite à M. Molinar de présenter son rapport sur l'activité du Groupe de travail sur les hautes pressions.

4.4 Hautes pressions

Le rapport du groupe de travail est présenté dans le document CCM/93-4. M. Molinar dit que le groupe de travail a préparé, conformément à une décision prise par le CCM lors de sa session de 1991, une deuxième édition du répertoire des laboratoires de métrologie des hautes pressions, qui a été publiée en février 1992, et qui a été distribuée en soixante exemplaires, sans compter ceux distribués en tant que document CCM/93-1. Les groupes de travail du CCM sur les hautes pressions et sur les moyennes pressions ont organisé le deuxième séminaire international sur la métrologie des pressions dans le domaine de 1 kPa à 1 GPa, qui s'est tenu au LNE à Paris les 2, 3 et 4 juin 1993, et dont le programme est donné en annexe au document CCM/93-4. Après le séminaire, le Groupe de travail sur les hautes pressions s'est réuni au BIPM le 7 juin 1993.

Séminaire du CCM sur la métrologie des pressions dans le domaine de 1 kPa à 1 GPa

L'activité la plus importante du groupe a été la préparation du séminaire, celle-ci a débuté il y a deux ans. M. Molinar rappelle qu'un premier

séminaire avait eu lieu en 1988, il avait réuni vingt-deux participants. Le séminaire de 1993 comportait sept sessions, sept exposés généraux y ont été présentés, ainsi que quarante-deux exposés particuliers, et soixante personnes de vingt-quatre pays différents y ont participé. Ces exposés feront l'objet d'articles revus et publiés dans un numéro spécial de *Metrologia*, probablement au début de 1994. Les principaux thèmes traités lors de ce séminaire étaient :

Manométrie : Les nombreuses améliorations apportées aux manomètres à mercure, avec des incertitudes relatives de quelques 10^{-6} , et les nouveaux manomètres à liquide (huile, mercure ou gallium) dans le domaine de pression du kilopascal sont présentés.

Jauges de pression à gaz : Les résultats présentés au séminaire montrent que la surface effective de l'ensemble piston-cylindre peut changer en fonction du mode de fonctionnement (absolu ou relatif) ainsi qu'en fonction du type de gaz utilisé. Des tentatives sont faites pour traiter ces effets d'un point de vue théorique, mais il n'existe pas de théorie solide et bien acceptée qui permette d'expliquer tous les résultats expérimentaux.

Jauges de pression à liquide : La stabilité des jauges de pression à liquide est particulièrement préoccupante et le principal problème traité est le calcul des déformations élastiques de l'ensemble piston-cylindre.

Propriétés des liquides et des gaz pour la métrologie des pressions : Des résultats concernant le mercure, les liquides (masse volumique et viscosité dynamique en fonction de la température et de la pression) et les gaz sont étudiés, en soulignant les besoins futurs dans le domaine de la métrologie des pressions.

Capteurs de pression et étalons de transfert : Pour obtenir une meilleure dissémination, il faut de meilleurs étalons de transfert ; de nouveaux matériaux (tels que les céramiques) peuvent être utilisés pour cet usage. Les résultats obtenus avec de nouveaux capteurs de pression (jauge de contrainte, manganine, film mince, film épais, semiconducteur) possédant de meilleures caractéristiques métrologiques et couvrant différents domaines de pression sont présentés.

Comparaisons d'étalons de pression, méthodes et résultats : Les nombreuses comparaisons internationales effectuées sont présentées, en particulier :

- 100 MPa (en milieu liquide), organisée par le CCM ;
- 700 MPa (ou 1000 MPa) (en milieu liquide), organisée par EUROMET ;
- 140 kPa (en milieu gazeux), organisée par le CCM.

Mesures de la pression dynamique : De nouvelles méthodes pour la mesure des pressions dynamiques (par exemple par spectroscopie Raman antistokes cohérente (CARS) sur des molécules de gaz diatomiques, au NIST) sont présentées, ainsi que de nouvelles études et réalisations fondées sur des tubes à choc.

Déclaration des incertitudes de mesures de pression : Les déclarations des incertitudes deviennent de plus en plus uniformes, en particulier pour les jauges de pression (projet 220 d'EUROMET, document de l'OIML).

Une discussion s'engage. M. Peters demande s'il existe dans le commerce un capteur de pression d'une capacité allant jusqu'à 50 MPa, dont l'incertitude (y compris l'hystérésis) se situe au niveau de 0,01 %. M. Molinar répond par l'affirmative et dit qu'un exposé consacré à ce sujet a été présenté au séminaire sur les pressions. M. Wilson souligne que la répétabilité annoncée de certains capteurs disponibles dans le commerce est maintenant plus faible que l'incertitude des étalons primaires, aussi de meilleurs étalons primaires peuvent s'avérer nécessaires à l'avenir. M. Molinar rappelle qu'une comparaison internationale de pressions différentielles a été organisée par le BCR il y a quelques années, elle a montré que des capteurs étaient disponibles dans le commerce avec une incertitude de 0,1 %, alors que l'incertitude des étalons primaires était à peine meilleure. Les capteurs du commerce utilisés comme étalons de transfert, toutefois, n'étaient pas très stables ni très fiables. À son avis, certaines comparaisons demandent de meilleurs étalons de transfert. M. Tilford observe que certains capteurs du commerce ont soi-disant une instabilité bien plus faible que celle des étalons primaires, mais que des doutes peuvent surgir dans certains cas. Il dit que le séminaire organisé par le CCM a offert une opportunité unique aux laboratoires nationaux de métrologie et aux autres laboratoires de présenter leurs résultats et de les discuter. Il pense que le CCM, et M. Molinar en particulier, a rendu un grand service à la communauté scientifique en organisant ce séminaire. Le président et tous les présents sont de cet avis.

Comparaison internationale en milieu liquide dans le domaine de pression de 700 MPa (ou 1000 MPa)

M. Molinar continue son rapport en présentant les résultats d'une comparaison internationale en milieu liquide organisée par EUROMET, résultats qui ont fait l'objet d'un rapport EUROMET qui a aussi été présenté au séminaire du CCM. Six laboratoires européens ont pris part à cette comparaison internationale (dont le LNE était le laboratoire pilote). L'étalon de transfert choisi était un amplificateur hydraulique disponible dans le commerce. Les incertitudes associées aux étalons primaires des laboratoires participants se situaient entre 11×10^{-6} et 93×10^{-6} à 100 MPa, et entre 27×10^{-6} et 216×10^{-6} à 700 MPa. Les différences observées entre les participants se situaient dans les limites de $\pm 50 \times 10^{-6}$ à 100 MPa et $\pm 170 \times 10^{-6}$ à 700 MPa, c'est-à-dire qu'elles se situaient toujours dans la limite d'incertitude de 1σ déclarée par les participants.

Une autre comparaison internationale (à 500 MPa ou 1 000 MPa) débutera en 1995 (participants : NIST, NRLM, NPLI entre autres) ; l'étalon de transfert n'a pas encore été choisi. Quand cette comparaison

sera terminée, le laboratoire pilote organisera une comparaison avec un laboratoire européen.

Décisions concernant les travaux futurs

Des laboratoires appartenant à d'autres zones géographiques participeront à la dernière phase de la comparaison internationale. Les autres centres d'intérêt sont les suivants :

— l'analyse des domaines où il devient maintenant important d'entreprendre des comparaisons supplémentaires ;

— la coopération à la mise au point de nouveaux capteurs de pression (comme par exemple les capteurs de pression à jauge de contrainte en céramique) ;

— les calculs de la déformation élastique pour les différentes parties de l'ensemble piston-cylindre ;

— l'organisation d'un autre séminaire, d'ici cinq à six ans, pour des pressions plus basses, jusqu'à quelques pascals, en collaboration avec les autres groupes de travail sur les pressions du CCM.

Le président remercie M. Molinar pour son rapport et ouvre la discussion.

Discussion

En réponse à une question de M. Peters, M. Molinar décrit l'étalon de transfert utilisé pour la comparaison internationale à 700 MPa et explique que les écarts-types résiduels de mesures répétées (faites au LNE) des surfaces effectives se situent typiquement entre 1×10^{-6} et 5×10^{-6} , et l'incertitude augmente quand la pression augmente. M. Quinn demande s'il est vraiment satisfaisant que toutes les mesures soient en accord à 1σ parce que, si celles-ci étaient vraiment indépendantes, un tiers d'entre elles devraient se trouver en dehors de cette limite de 1σ : ou bien les incertitudes sont surestimées, ou alors les mesures sont corrélées. M. Molinar pense que la première explication est la bonne, et que la surestimation des incertitudes est due au fait que cette comparaison internationale était la première qui ait été effectuée dans ce domaine de pressions. Le président demande si de nouveaux laboratoires peuvent se joindre à la deuxième partie de la comparaison, qui englobera des laboratoires d'Amérique et du Pacifique, car le NRLM aimerait y participer. M. Molinar n'y voit aucune objection, parce que le NRLM a un étalon primaire bien défini. D'autres laboratoires (en Australie, en République populaire de Chine, en République de Corée...) aimeraient aussi y participer. M. Stuart souligne qu'une comparaison internationale a aussi été organisée en Europe de l'Est.

En réponse à une question de M. Bray, M. Molinar dit que plusieurs groupes travaillent dans le domaine des pressions dynamiques ; certains sont des laboratoires industriels, qui s'intéressent modérément à la métrologie. Les institutions métrologiques actives dans le domaine des mesures de pressions dynamiques sont le BNM-ENSAM en France, qui utilise principalement des tubes à choc (c'est-à-dire une méthode calculable) et effectue des étalonnages, et le NIST aux É.-U. d'Amérique, qui utilise la méthode sophistiquée CARS qui permet d'établir correctement la théorie des tubes à choc. Des institutions sont actives aussi au Royaume-Uni et en Italie.

Selon M. Peters, la situation est semblable à celle qui prévaut pour le domaine des forces dynamiques, dans lequel la PTB a commencé à travailler. On a constaté que, lorsque l'étalonnage est effectué dans des conditions statiques, mais que le capteur fonctionne dans des conditions dynamiques, la différence peut atteindre jusqu'à 30 % ; aussi maintenant le certificat d'étalonnage d'un capteur peut-il être donné pour un usage statique ou pour un usage dynamique à une fréquence particulière. La variation due à la fréquence peut être faible ou importante, selon le type d'installation. On peut rencontrer les mêmes problèmes pour les applications relatives aux pressions dynamiques. M. Tilford ajoute que l'étalonnage à pression dynamique est difficile, puisqu'on ne comprend pas bien ce qui se passe du point de vue de la physique, et qu'il est nécessaire d'approfondir les connaissances théoriques. Le programme de recherche du NIST sera consacré à l'étude de la pression et de la température d'un point de vue moléculaire. M. Molinar souligne qu'une seule installation, comme celle reposant sur les tubes à choc, n'est pas suffisante pour couvrir tous les domaines de pression et les différentes applications.

Cette discussion étant terminée, le président demande à M. Stuart de présenter le rapport du Groupe de travail sur les moyennes pressions.

4.5 Moyennes pressions

M. Stuart informe les délégués qu'une réunion du groupe de travail s'est tenue le 8 juin 1993, et que plusieurs des membres de ce groupe ont participé précédemment au séminaire qui a eu lieu au LNE. Il remercie M. Molinar pour l'organisation du séminaire, et souligne qu'environ 40 % des communications qui y ont été présentées concernaient le domaine des moyennes pressions.

Le séminaire et la réunion du groupe de travail ont fait ressortir certaines tendances vers :

- l'automatisation des étalonnages, due au nombre croissant des demandes d'étalonnage ;
- l'installation d'étalons pour des pressions différentielles faibles ;
- l'utilisation de balances de pression électroniques.

demande à M. Davis de présenter son rapport sur le groupe de travail sur la masse volumique.

4.2 Masse volumique

M. Davis invite les délégués à se référer au rapport (document CCM/93-9) qu'il a rédigé avant la réunion du groupe de travail qui a eu lieu le 8 juin 1993. Le groupe a terminé avec succès le travail qu'il avait entrepris pour modifier, comme cela était nécessaire, les constantes entrant dans la « Formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide (1981) » et une version modifiée de cette formule a été publiée (*Metrologia*, 1992, **29**, 67-70).

Établissement d'une table pour la masse volumique de l'eau

La principale tâche impartie à ce groupe de travail ces dernières années a été la préparation d'une nouvelle version de la table pour la masse volumique de l'eau. Les tables utilisées habituellement comportent plusieurs sources d'incertitude, par exemple l'échelle de température utilisée par Chappuis et la composition isotopique de l'eau employée pour ses études. Des progrès ont été faits dans cette direction. Le NRLM et le CSIRO ont communiqué leurs résultats définitifs pour la masse volumique de l'eau et les mesures de dilatation thermique ; ils seront publiés dans *Metrologia*. Il est possible que la masse volumique de l'eau soit recalculée dans le domaine de température de 0 °C à 40 °C à 10^{-6} près. MM. Stuart et Tilford ont discuté avec M. Davis de l'influence des gaz dissous. Ils sont arrivés à la conclusion que l'accord entre les mesures modernes est satisfaisant.

M. Davis mentionne que, lors de la réunion du groupe de travail, les projets d'EUROMET sur une détermination directe de la masse volumique de l'air (M. Gläser) et sur une nouvelle détermination de la masse volumique du mercure (M. Sommer, PTB) ont fait l'objet d'un rapport. De petites différences systématiques entre les résultats des mesures de MM. Sommer et Cook ont été remarquées.

La question de la présidence du groupe de travail a été discutée, puisque M. Davis fait maintenant partie du personnel du BIPM et qu'il est traditionnel que les groupes de travail soient présidés par un membre du personnel d'un laboratoire national. Le groupe de travail a cependant décidé que M. Davis resterait président de ce groupe jusqu'à ce que la nouvelle table recommandée pour la masse volumique de l'eau soit terminée ; il demande aussi à M. Girard de continuer à participer à ce projet en qualité de consultant.

Le président remercie M. Davis et demande à M. Peters de présenter son rapport sur l'activité de son groupe de travail.

4.3 Force

M. Peters présente le document CCM/93-13 qui décrit rapidement la réunion du groupe de travail qui a eu lieu au NPL les 7 et 8 juin 1993. Le groupe s'est réuni à Teddington pour voir la nouvelle machine étalon de mesure de force à masse suspendue de 1,2 MN maintenant en service.

Mesure de forces élevées

Ces dernières années, le groupe de travail a organisé de nombreuses comparaisons internationales de machines étalons de mesure de force, mais maintenant l'intérêt se porte surtout sur les très grosses machines dont la capacité de mesure peut atteindre 5 MN. Des machines étalons de mesure de force à masse suspendue de capacité supérieure à 1 MN sont en service au NIST et à la PTB, et elles sont extrêmement onéreuses. Des machines à amplification hydraulique, utilisées au Japon, en République populaire de Chine et en Allemagne (jusqu'à 20 MN) donnent des résultats satisfaisants, mais elles coûtent aussi très cher. Des systèmes à capteurs de grande qualité sont disponibles dans le domaine des forces supérieures à 1 MN, mais le besoin d'étalonner des systèmes de capteurs de force de grande capacité est souvent satisfait à moindre coût par des systèmes à pyramide de capteurs ou par des machines étalons de force à jauge de contrainte. Dans le système à pyramide de capteurs, trois capteurs de force travaillant en parallèle sont utilisés pour le contrôle des forces ; ils sont étalonnés de manière indépendante dans une autre machine étalon de moindre capacité. La machine de mesure de force à jauge de contrainte utilise un seul capteur de force pour le contrôle, capteur qui doit être étalonné dans une autre machine étalon de force de même capacité. Les machines fondées sur ces deux principes prennent de plus en plus d'importance dans les laboratoires nationaux d'étalonnage.

Évaluation des incertitudes

À la réunion du groupe de travail, six exposés ont été présentés sur l'évaluation des incertitudes relatives aux systèmes de mesure de forces élevées, et bien que les participants soient d'accord quant à l'emploi du guide sur l'expression des incertitudes de mesure publié par l'ISO, les discussions ont montré que les divers pays avaient adopté des points de vue très différents quant à son utilisation pour le calcul des incertitudes relatives aux systèmes à pyramide de capteurs et aux machines à jauge de contrainte. Les points les plus sensibles pour le calcul des incertitudes sont ceux relatifs aux capteurs de force, en particulier le fluage, l'hystérésis, la stabilité à long terme et la méthode d'étalonnage. Par exemple, certains laboratoires n'effectuent pas de mesures de l'hystérésis. Comme on l'a souligné, il conviendra à l'avenir de porter plus d'attention à l'hystérésis en raison

de la mise en pratique de nouvelles méthodes d'étalonnage. Le groupe de travail a discuté des différentes sources d'hystérésis dans les différentes machines étalons de force, et les membres sont d'avis que le problème de l'hystérésis se posera avec plus d'acuité pour les machines de mesure de force à jauge de contrainte. Les problèmes rencontrés par les laboratoires nationaux pour déterminer l'hystérésis des machines d'étalonnage de force de l'industrie ont été discutés en détail ; il est clair qu'il n'existe pas de méthode normalisée. Il faut approfondir les connaissances en ce domaine, et le groupe de travail est d'avis de poursuivre les études et expériences afin de parvenir à une meilleure harmonisation. Des rapports écrits détaillés seront envoyés à M. Peters à ce sujet, qui seront distribués aux membres du groupe de travail avant la prochaine réunion qui doit se tenir au printemps de 1995, époque à laquelle on espère parvenir à quelques conclusions.

Le problème de l'accréditation des laboratoires nationaux d'étalonnage a aussi été discuté, et les délégués se voient rappeler le travail du WECC relatif aux laboratoires accrédités pour effectuer un travail d'étalonnage.

M. Peters informe le comité qu'un rapport sera préparé par le groupe de travail.

Discussion

M. Bray suggère que les méthodes utilisées pour la mise en service des systèmes à pyramide de capteurs ou à jauge de contrainte devraient être définies en détail. M. Peters est d'accord avec lui, mais il souligne qu'il faut tout d'abord commencer par échanger des informations à ce sujet avant de formuler une recommandation par écrit. M. Bray dit que la troisième étape serait d'effectuer une comparaison internationale afin de vérifier les incertitudes avancées. M. Wilson demande combien de laboratoires sont en mesure de fournir les résultats demandés par M. Peters. Ce dernier répond qu'une quinzaine de laboratoires environ (primaires ou de l'industrie) utilisent des systèmes à pyramide de capteurs allant au moins jusqu'à 1 MN.

M. Li soulève le problème de l'évaluation de la stabilité des machines de mesure de force. Le NIM propose d'utiliser des capteurs piézoélectriques ; un article sera prochainement publié sur ce sujet. Le NIM utilise un cylindre statique, qui ne tourne pas, pour ses machines hydrauliques, et l'incertitude obtenue est bonne. Des mesures devraient aussi être effectuées avec un dynamomètre à composants multiples sur les systèmes à pyramide de capteurs. Selon M. Peters, les machines hydrauliques ne présentent actuellement aucun problème quant à leur exactitude, le seul problème est le coût de ce type de machine. Avec les systèmes à pyramide de capteurs, le niveau d'exactitude atteint n'est pas assez bon actuellement pour que le problème des composantes de forces latérales se pose.

M. Davis s'informe des résultats d'un projet européen de comparaison par circulation d'étalons de masse élevée. M. Wilson répond que la

fabrication de plusieurs étalons de masse en acier inoxydable de ce type a été commandée par le NPL. Ces masses seront prêtes à l'automne de 1993 et seront utilisées pour comparer des systèmes de mesure de grande capacité (jusqu'à 5 tonnes) dans plusieurs laboratoires nationaux de métrologie en Europe.

Le président demande si le fluage du capteur exerce une influence importante sur les systèmes à pyramide de capteurs ; des opinions divergentes s'expriment au cours de la discussion. M. Peters répond à M. Molinar que le problème de l'hystérésis est plus important lorsqu'il s'agit de forces élevées, parce qu'il est impossible d'effectuer de nombreuses comparaisons internationales. Dans un système à pyramide de capteurs il y a neuf capteurs, et si l'un d'eux souffre de fluage, ou d'une sensibilité latérale importante, tout le système en est affecté ; habituellement, les laboratoires qui utilisent des systèmes à pyramide de capteurs ne possèdent pas de machines de mesure de force à masse suspendue pour contrôler de tels effets.

En réponse à M. Li, M. Peters dit aussi que les étalonnages de couples de torsion prennent de plus en plus d'importance, et que le nouveau laboratoire de la PTB chargé de ce travail reçoit de nombreuses demandes d'étalonnage des milieux industriels. Un système de mesure pour couples de torsion dynamique sera installé à la PTB à l'avenir.

Le président félicite le Groupe de travail sur la force pour ses activités.

Le président demande ensuite à M. Molinar de présenter son rapport sur l'activité du Groupe de travail sur les hautes pressions.

4.4 Hautes pressions

Le rapport du groupe de travail est présenté dans le document CCM/93-4. M. Molinar dit que le groupe de travail a préparé, conformément à une décision prise par le CCM lors de sa session de 1991, une deuxième édition du répertoire des laboratoires de métrologie des hautes pressions, qui a été publiée en février 1992, et qui a été distribuée en soixante exemplaires, sans compter ceux distribués en tant que document CCM/93-1. Les groupes de travail du CCM sur les hautes pressions et sur les moyennes pressions ont organisé le deuxième séminaire international sur la métrologie des pressions dans le domaine de 1 kPa à 1 GPa, qui s'est tenu au LNE à Paris les 2, 3 et 4 juin 1993, et dont le programme est donné en annexe au document CCM/93-4. Après le séminaire, le Groupe de travail sur les hautes pressions s'est réuni au BIPM le 7 juin 1993.

Séminaire du CCM sur la métrologie des pressions dans le domaine de 1 kPa à 1 GPa

L'activité la plus importante du groupe a été la préparation du séminaire, celle-ci a débuté il y a deux ans. M. Molinar rappelle qu'un premier

séminaire avait eu lieu en 1988, il avait réuni vingt-deux participants. Le séminaire de 1993 comportait sept sessions, sept exposés généraux y ont été présentés, ainsi que quarante-deux exposés particuliers, et soixante personnes de vingt-quatre pays différents y ont participé. Ces exposés feront l'objet d'articles revus et publiés dans un numéro spécial de *Metrologia*, probablement au début de 1994. Les principaux thèmes traités lors de ce séminaire étaient :

Manométrie : Les nombreuses améliorations apportées aux manomètres à mercure, avec des incertitudes relatives de quelques 10^{-6} , et les nouveaux manomètres à liquide (huile, mercure ou gallium) dans le domaine de pression du kilopascal sont présentés.

Jauges de pression à gaz : Les résultats présentés au séminaire montrent que la surface effective de l'ensemble piston-cylindre peut changer en fonction du mode de fonctionnement (absolu ou relatif) ainsi qu'en fonction du type de gaz utilisé. Des tentatives sont faites pour traiter ces effets d'un point de vue théorique, mais il n'existe pas de théorie solide et bien acceptée qui permette d'expliquer tous les résultats expérimentaux.

Jauges de pression à liquide : La stabilité des jauges de pression à liquide est particulièrement préoccupante et le principal problème traité est le calcul des déformations élastiques de l'ensemble piston-cylindre.

Propriétés des liquides et des gaz pour la métrologie des pressions : Des résultats concernant le mercure, les liquides (masse volumique et viscosité dynamique en fonction de la température et de la pression) et les gaz sont étudiés, en soulignant les besoins futurs dans le domaine de la métrologie des pressions.

Capteurs de pression et étalons de transfert : Pour obtenir une meilleure dissémination, il faut de meilleurs étalons de transfert ; de nouveaux matériaux (tels que les céramiques) peuvent être utilisés pour cet usage. Les résultats obtenus avec de nouveaux capteurs de pression (jauge de contrainte, manganine, film mince, film épais, semiconducteur) possédant de meilleures caractéristiques métrologiques et couvrant différents domaines de pression sont présentés.

Comparaisons d'étalons de pression, méthodes et résultats : Les nombreuses comparaisons internationales effectuées sont présentées, en particulier :

- 100 MPa (en milieu liquide), organisée par le CCM ;
- 700 MPa (ou 1000 MPa) (en milieu liquide), organisée par EUROMET ;
- 140 kPa (en milieu gazeux), organisée par le CCM.

Mesures de la pression dynamique : De nouvelles méthodes pour la mesure des pressions dynamiques (par exemple par spectroscopie Raman antistokes cohérente (CARS) sur des molécules de gaz diatomiques, au NIST) sont présentées, ainsi que de nouvelles études et réalisations fondées sur des tubes à choc.

Déclaration des incertitudes de mesures de pression : Les déclarations des incertitudes deviennent de plus en plus uniformes, en particulier pour les jauges de pression (projet 220 d'EUROMET, document de l'OIML).

Une discussion s'engage. M. Peters demande s'il existe dans le commerce un capteur de pression d'une capacité allant jusqu'à 50 MPa, dont l'incertitude (y compris l'hystérésis) se situe au niveau de 0,01 %. M. Molinar répond par l'affirmative et dit qu'un exposé consacré à ce sujet a été présenté au séminaire sur les pressions. M. Wilson souligne que la répétabilité annoncée de certains capteurs disponibles dans le commerce est maintenant plus faible que l'incertitude des étalons primaires, aussi de meilleurs étalons primaires peuvent s'avérer nécessaires à l'avenir. M. Molinar rappelle qu'une comparaison internationale de pressions différentielles a été organisée par le BCR il y a quelques années, elle a montré que des capteurs étaient disponibles dans le commerce avec une incertitude de 0,1 %, alors que l'incertitude des étalons primaires était à peine meilleure. Les capteurs du commerce utilisés comme étalons de transfert, toutefois, n'étaient pas très stables ni très fiables. À son avis, certaines comparaisons demandent de meilleurs étalons de transfert. M. Tilford observe que certains capteurs du commerce ont soi-disant une instabilité bien plus faible que celle des étalons primaires, mais que des doutes peuvent surgir dans certains cas. Il dit que le séminaire organisé par le CCM a offert une opportunité unique aux laboratoires nationaux de métrologie et aux autres laboratoires de présenter leurs résultats et de les discuter. Il pense que le CCM, et M. Molinar en particulier, a rendu un grand service à la communauté scientifique en organisant ce séminaire. Le président et tous les présents sont de cet avis.

Comparaison internationale en milieu liquide dans le domaine de pression de 700 MPa (ou 1000 MPa)

M. Molinar continue son rapport en présentant les résultats d'une comparaison internationale en milieu liquide organisée par EUROMET, résultats qui ont fait l'objet d'un rapport EUROMET qui a aussi été présenté au séminaire du CCM. Six laboratoires européens ont pris part à cette comparaison internationale (dont le LNE était le laboratoire pilote). L'étalon de transfert choisi était un amplificateur hydraulique disponible dans le commerce. Les incertitudes associées aux étalons primaires des laboratoires participants se situaient entre 11×10^{-6} et 93×10^{-6} à 100 MPa, et entre 27×10^{-6} et 216×10^{-6} à 700 MPa. Les différences observées entre les participants se situaient dans les limites de $\pm 50 \times 10^{-6}$ à 100 MPa et $\pm 170 \times 10^{-6}$ à 700 MPa, c'est-à-dire qu'elles se situaient toujours dans la limite d'incertitude de 1σ déclarée par les participants.

Une autre comparaison internationale (à 500 MPa ou 1 000 MPa) débutera en 1995 (participants : NIST, NRLM, NPLI entre autres) ; l'étalon de transfert n'a pas encore été choisi. Quand cette comparaison

sera terminée, le laboratoire pilote organisera une comparaison avec un laboratoire européen.

Décisions concernant les travaux futurs

Des laboratoires appartenant à d'autres zones géographiques participeront à la dernière phase de la comparaison internationale. Les autres centres d'intérêt sont les suivants :

— l'analyse des domaines où il devient maintenant important d'entreprendre des comparaisons supplémentaires ;

— la coopération à la mise au point de nouveaux capteurs de pression (comme par exemple les capteurs de pression à jauge de contrainte en céramique) ;

— les calculs de la déformation élastique pour les différentes parties de l'ensemble piston-cylindre ;

— l'organisation d'un autre séminaire, d'ici cinq à six ans, pour des pressions plus basses, jusqu'à quelques pascals, en collaboration avec les autres groupes de travail sur les pressions du CCM.

Le président remercie M. Molinar pour son rapport et ouvre la discussion.

Discussion

En réponse à une question de M. Peters, M. Molinar décrit l'étalon de transfert utilisé pour la comparaison internationale à 700 MPa et explique que les écarts-types résiduels de mesures répétées (faites au LNE) des surfaces effectives se situent typiquement entre 1×10^{-6} et 5×10^{-6} , et l'incertitude augmente quand la pression augmente. M. Quinn demande s'il est vraiment satisfaisant que toutes les mesures soient en accord à 1σ parce que, si celles-ci étaient vraiment indépendantes, un tiers d'entre elles devraient se trouver en dehors de cette limite de 1σ : ou bien les incertitudes sont surestimées, ou alors les mesures sont corrélées. M. Molinar pense que la première explication est la bonne, et que la surestimation des incertitudes est due au fait que cette comparaison internationale était la première qui ait été effectuée dans ce domaine de pressions. Le président demande si de nouveaux laboratoires peuvent se joindre à la deuxième partie de la comparaison, qui englobera des laboratoires d'Amérique et du Pacifique, car le NRLM aimerait y participer. M. Molinar n'y voit aucune objection, parce que le NRLM a un étalon primaire bien défini. D'autres laboratoires (en Australie, en République populaire de Chine, en République de Corée...) aimeraient aussi y participer. M. Stuart souligne qu'une comparaison internationale a aussi été organisée en Europe de l'Est.

En réponse à une question de M. Bray, M. Molinar dit que plusieurs groupes travaillent dans le domaine des pressions dynamiques ; certains sont des laboratoires industriels, qui s'intéressent modérément à la métrologie. Les institutions métrologiques actives dans le domaine des mesures de pressions dynamiques sont le BNM-ENSAM en France, qui utilise principalement des tubes à choc (c'est-à-dire une méthode calculable) et effectue des étalonnages, et le NIST aux É.-U. d'Amérique, qui utilise la méthode sophistiquée CARS qui permet d'établir correctement la théorie des tubes à choc. Des institutions sont actives aussi au Royaume-Uni et en Italie.

Selon M. Peters, la situation est semblable à celle qui prévaut pour le domaine des forces dynamiques, dans lequel la PTB a commencé à travailler. On a constaté que, lorsque l'étalonnage est effectué dans des conditions statiques, mais que le capteur fonctionne dans des conditions dynamiques, la différence peut atteindre jusqu'à 30 % ; aussi maintenant le certificat d'étalonnage d'un capteur peut-il être donné pour un usage statique ou pour un usage dynamique à une fréquence particulière. La variation due à la fréquence peut être faible ou importante, selon le type d'installation. On peut rencontrer les mêmes problèmes pour les applications relatives aux pressions dynamiques. M. Tilford ajoute que l'étalonnage à pression dynamique est difficile, puisqu'on ne comprend pas bien ce qui se passe du point de vue de la physique, et qu'il est nécessaire d'approfondir les connaissances théoriques. Le programme de recherche du NIST sera consacré à l'étude de la pression et de la température d'un point de vue moléculaire. M. Molinar souligne qu'une seule installation, comme celle reposant sur les tubes à choc, n'est pas suffisante pour couvrir tous les domaines de pression et les différentes applications.

Cette discussion étant terminée, le président demande à M. Stuart de présenter le rapport du Groupe de travail sur les moyennes pressions.

4.5 Moyennes pressions

M. Stuart informe les délégués qu'une réunion du groupe de travail s'est tenue le 8 juin 1993, et que plusieurs des membres de ce groupe ont participé précédemment au séminaire qui a eu lieu au LNE. Il remercie M. Molinar pour l'organisation du séminaire, et souligne qu'environ 40 % des communications qui y ont été présentées concernaient le domaine des moyennes pressions.

Le séminaire et la réunion du groupe de travail ont fait ressortir certaines tendances vers :

- l'automatisation des étalonnages, due au nombre croissant des demandes d'étalonnage ;
- l'installation d'étalons pour des pressions différentielles faibles ;
- l'utilisation de balances de pression électroniques.

On note aussi beaucoup d'intérêt pour les questions relatives aux incertitudes, tout d'abord en ce qui concerne la mise en pratique du guide publié par l'ISO, mais aussi en ce qui concerne les manomètres à huile, pour lesquels la masse volumique de l'huile est le facteur qui contribue le plus à l'incertitude (masse volumique qui elle-même est liée à la teneur en gaz), et les manomètres à mercure, où le facteur d'incertitude prédominant est lié à la masse volumique du mercure (aussi influencée par l'origine et par la composition isotopique).

Comparaisons internationales

La principale activité de ce groupe était la poursuite de la comparaison internationale dans le domaine de 10 kPa à 140 kPa. Depuis la précédente session du CCM, les laboratoires suivants y ont participé : le NRLM, la PTB (Berlin et Braunschweig), l'IMGC (avec deux manomètres à mercure et une balance de pression), le NRC et le NPL (laboratoire pilote). L'étalon de transfert a posé quelques problèmes (fissures sur la vitre, fuite, échangeur de masses) mais ces problèmes ont été résolus. Les résultats ont été résumés dans le document CCM/93-12, que l'on peut considérer comme un rapport provisoire. Un document plus détaillé, rédigé par plusieurs auteurs, sera préparé. La majorité des résultats sont bons, ils sont meilleurs en mode relatif, et les désaccords sont plus importants en mode absolu, mais il est évident que l'étalon de transfert se comporte différemment selon le mode dans lequel il est utilisé. La comparaison internationale continuera avec la participation de nouveaux laboratoires : Inde, République populaire de Chine, Suisse et Hongrie.

Le groupe se consacrera à une nouvelle comparaison internationale de balances de pression à gaz à des pressions plus élevées allant jusqu'à plusieurs mégapascals. Le NIST a accepté d'en être le laboratoire pilote, et l'étalon de transfert sera une balance de pression du commerce avec deux ensembles piston-cylindre, l'un d'entre eux fonctionnant en mode absolu ou en mode relatif jusqu'à 200 kPa, et l'autre en mode relatif pour les mesures de pressions de 200 kPa à plusieurs mégapascals. Il y a actuellement sept participants potentiels.

Le président remercie M. Stuart pour son rapport et ouvre la discussion.

Discussion

M. Quinn remarque que les résultats qui ont été obtenus jusqu'à maintenant ne prouvent pas que l'incertitude liée à la masse volumique du mercure limite les incertitudes de mesure. M. Stuart répond que la détermination de la température du mercure, ainsi que la pression de référence et la mesure de l'indice de réfraction, ont posé problème à certains participants. M. Quinn se demande s'il est nécessaire d'améliorer

l'incertitude liée aux mesures de pression. Plusieurs délégués pensent qu'un tel besoin existe. M. Molinar et M. Wilson, notamment, soulignent que l'industrie a besoin d'une meilleure exactitude dans la région proche et juste au-dessus de la pression atmosphérique, et que certains étalonnages doivent être effectués par référence aux étalons primaires avec une incertitude relative de 10×10^{-6} .

La discussion se poursuit sur les raisons des désaccords constatés lors de la comparaison internationale. MM. Tilford, Chapman, Ooiwa et Stuart soulignent certains aspects de la comparaison, parmi lesquels les fluctuations possibles de l'étalon de transfert et l'importance de la vitesse de rotation du piston.

Le président demande ensuite à M. Tilford de présenter le rapport du Groupe de travail sur les basses pressions.

4.6 Basses pressions

M. Tilford explique que le groupe s'est renforcé et a bien travaillé ces dernières années. Il s'est réuni juste avant le séminaire du CCM.

Comparaisons internationales dans divers domaines de pression

Il y a plusieurs années, une comparaison internationale avait été organisée dans le domaine de 1 Pa à 1 kPa, et l'étalon de transfert avait posé certains problèmes de stabilité. Depuis lors, certains laboratoires ont amélioré leurs étalons primaires, le groupe de travail a donc décidé de répéter la comparaison dans le même domaine de pression et avec le même type d'étalon de transfert, c'est-à-dire avec une jauge à membrane à détection capacitive. Le laboratoire pilote, le NIST, travaille à une version améliorée de ce type d'étalon de transfert, conçu également pour répondre aux besoins de l'industrie (activité de soufflerie).

Le groupe commence à organiser une autre comparaison dans le domaine de 10^{-7} Pa à 10^{-3} Pa, et a longuement discuté du choix d'un étalon de transfert convenable. L'offre de la PTB d'en être le laboratoire pilote a été acceptée, la PTB fournira aussi un ensemble étalon de transfert comprenant une jauge d'extraction, une jauge Bayard Alpert, une jauge à rotor tournant et les contrôleurs nécessaires. Une comparaison préliminaire sera effectuée par la PTB, le NIST et le NPL, mais d'autres laboratoires (l'IMGC et le LNE) ont déjà exprimé le désir d'y participer et se joindront ultérieurement à la comparaison.

Comme plusieurs laboratoires ont mis au point de nouveaux étalons dans le domaine des basses pressions différentielles, il a aussi été discuté d'une éventuelle comparaison internationale dans ce domaine. Il a été décidé de différer toute action jusqu'à ce que l'on dispose des résultats d'une comparaison de pressions différentielles effectuée en Europe avec

un étalon de transfert du commerce, qui offrira une opportunité d'évaluer la performance de l'étalon de transfert.

La question des mesures de pressions partielles a aussi été évoquée. Le groupe de travail a décidé de ne pas s'engager pour le moment dans ce domaine : il semble qu'une comparaison d'étalons ne serait pas utile actuellement, en raison des problèmes dus à des instruments non fiables. Les milieux de l'industrie sont toutefois très intéressés par ce domaine, en raison de la nécessité de contrôler l'effet de petites quantités d'impuretés gazeuses susceptibles d'affecter de manière significative les propriétés de solides tels que les conducteurs ou les semiconducteurs, et des laboratoires d'étalonnage pourraient souhaiter y participer à l'avenir.

Le président remercie M. Tilford pour son rapport et ouvre la discussion.

Discussion

Mme Plassa demande s'il y a des problèmes liés aux mesures de pressions partielles. M. Tilford en donne certains exemples, comme celui de l'interféromètre utilisé pour la détection des ondes de gravitation, dont le chemin optique est supérieur à dix kilomètres, et qui peut être sujet à des troubles liés au gaz résiduel.

M. Molinar demande si l'effet de transpiration thermique concerne le groupe de travail. M. Tilford répond, qu'en raison de cet effet, les températures différentes dans les différentes parties des installations employées pour les expériences (par exemple dans les tubes de connexion) induisent des différences de masse volumique et de pression. Aux hautes pressions, cet effet n'a généralement aucune conséquence pratique, si ce n'est pour la thermométrie à gaz, mais des problèmes se posent aux moyennes pressions. Il n'existe aucune théorie satisfaisante et des tentatives sont faites pour résoudre ce problème de manière expérimentale au moyen d'un contrôle précis de la température.

M. Quinn remarque que la question des mesures de pressions partielles est à la frontière entre le domaine des pressions et celui de la quantité de matière. On constate actuellement beaucoup d'intérêt pour ce dernier domaine, aussi M. Quinn saisit cette opportunité qui lui est offerte d'informer le CCM que le CIPM a créé un groupe de travail sur la métrologie en chimie dans le but de recommander une structure, à un niveau d'exactitude élevé, pour lier les mesures chimiques aux unités de base du SI. La stabilité dans le temps des mesures chimiques est très importante pour l'environnement, comme par exemple la détermination de la quantité des métaux lourds contenus dans l'eau des océans. Ce souci de la stabilité à long terme est un aspect nouveau de la métrologie, l'attention dans le passé étant plutôt centrée sur l'uniformité mondiale et la stabilité à court terme.

M. Tilford rappelle que dans le domaine des basses pressions, les métrologistes avaient commencé par utiliser l'unité mole par seconde pour

mesurer des fuites de faible importance, ce qui a tout d'abord choqué, mais chacun a fini par reconnaître qu'il est nécessaire d'utiliser l'unité appropriée.

Le président remercie M. Tilford pour son rapport, et observe que des sujets très intéressants ont été discutés. Il félicite tous les membres des groupes de travail sur les pressions pour leur travail fructueux.

Ainsi se terminent les rapports des groupes de travail.

5. Progrès des balances prototypes

M. Quinn présente un bref rapport sur la réunion du Club sur les balances, qui s'est tenue le 8 juin 1993 au BIPM. Il rappelle aux délégués que le Club sur les balances est organisé de manière officieuse, qu'il ne comporte pas de membres officiels, mais que tous ceux qui sont intéressés par l'utilisation, la conception et la fabrication de balances de précision sont invités à y participer. Il résume les exposés faits lors de la réunion.

Effet de convection sur les masses dans les balances

M. Gläser a publié un article sur l'effet de convection sur les masses dans les balances, et un autre sera prochainement publié dans *Metrologia*⁴. Des différences de masse apparente dues à la convection naturelle ont été mesurées pour des étalons de masse de 1 kg portés à une température différente de celle de la balance. Un modèle théorique a été développé, qui est bien adapté aux résultats expérimentaux. L'influence est telle que si on désire que la balance ait une exactitude de 1 μg , il faut que la différence de température entre la balance et les masses mesurées soit inférieure à 1 mK. Cela conforte M. Quinn dans son opinion que l'exactitude des balances est actuellement limitée par les courants de convection occasionnés par une uniformité de température insuffisante.

Échange d'informations sur les balances

Grâce à la balance Mettler HK 1000, tous les laboratoires peuvent maintenant obtenir une répétabilité de quelques microgrammes, qui est supérieure à celle que l'on obtenait il y a quelques années. Les résultats ont été améliorés grâce à des asservissements, mais le problème des effets magnétiques est maintenant très important. Le SMU travaille actuellement

⁴ GLÄSER M., DO J. Y., Effect of Free Convection on the Apparent Mass of 1 kg Mass Standards, *Metrologia*, 1993, 30, 2, 67-73.

à la mise au point d'une balance, dérivée d'un comparateur de masses commercial, qui comporte une pile de masses, suspendues sous la balance par un cardan. Cette balance pourrait être utilisée pour des mesures de gradient de gravité.

EUROMET travaille sur un projet d'étude des caractéristiques métrologiques des balances ; les participants ont été invités à se joindre au Club sur les balances et des contacts seront maintenus à l'avenir.

Balances à suspensions flexibles

Le BIPM travaille à la fabrication d'une deuxième balance prototype à suspensions flexibles d'une portée de 1 kg, qui comporte de nombreuses améliorations. L'IMGC met au point une balance de 50 kg sur les mêmes principes. Des essais ont été effectués sur un fléau, qui a montré une bonne stabilité à court terme. Un projet pour transformer le comparateur de l'INM en balance à suspensions flexibles, qui implique des transformations majeures, est à l'étude.

Discussion

M. Peters demande à M. Spurný s'il envisage d'étalonner des masses avec la balance du SMU. M. Spurný répond par l'affirmative ; ce dispositif permet, selon lui, des manipulations simples et facilite les opérations d'étalonnage. M. Peters attire son attention sur les difficultés qui pourraient provenir d'un mauvais alignement axial et des composantes de forces latérales. L'expérience dans le domaine des forces montre qu'il est difficile d'obtenir une incertitude meilleure que 10^{-5} . MM Davis, Quinn, Wilson et Tilford prennent part à la discussion, dont la conclusion est que le système devrait bien fonctionner, à condition d'utiliser un cardan quasi-parfait et que les forces soient faibles.

6. Situation actuelle et travaux futurs sur une éventuelle nouvelle définition du kilogramme

Lors de la quatrième session en 1991, le CCM avait décidé de préparer un rapport sur une éventuelle nouvelle définition du kilogramme. M. Gläser s'est chargé de cette tâche. Il a rédigé un rapport (document CCM/93-10) que le président l'invite à présenter. M. Gläser commence par dire que ce document résume des expériences susceptibles d'établir un lien entre le kilogramme et les unités électriques, ou entre le kilogramme et des constantes naturelles ou fondamentales telles que la constante d'Avogadro ou une masse atomique.

Balances du watt

Deux expériences sont en cours, au NPL et au NIST. Le dispositif du NPL fonctionne selon deux modes expérimentaux, qui sont fondés sur des effets physiques différents. Le premier mode utilise une balance à bras égaux fonctionnant par substitution. Une bobine, suspendue au fléau de la balance, est placée dans un champ magnétique externe. Quand on inverse le courant I dans la bobine, il se produit un changement de force correspondant à mg , m étant nominalelement 1 kg et g l'accélération due à la pesanteur. Dans le deuxième mode expérimental, on met la bobine en mouvement selon une vitesse constante v dans le champ magnétique externe, et on mesure la tension U induite. La combinaison des équations correspondant aux deux expériences donne :

$$IU = mgv.$$

Si le courant est obtenu à partir de la chute de tension dans une résistance de Hall quantifiée correspondant au i^{e} plateau et si les deux tensions U_g (en mode pesée) et U_m (avec la bobine en mouvement) le sont en fonction de l'effet Josephson, on peut déterminer la constante de Planck h comme suit :

$$h = \frac{4 mgv}{in_m f_m n_g f_g}$$

où f_m et f_g sont les fréquences micro-ondes du dispositif de Josephson mesurées avec la bobine en mouvement et en mode pesée, n_m et n_g étant les numéros des marches correspondants.

Le nouveau montage de la balance à bobine mobile a été placé dans un caisson à vide pour éviter d'avoir à calculer la correction de poussée de l'air et la correction de la longueur d'onde du laser suivant l'indice de réfraction de l'air. Un échangeur de masses a été installé pour comparer deux étalons ayant des surfaces différentes, et permettre d'estimer le changement de masse dû à la désorption dans le vide. La reproductibilité donnée correspond à 1×10^{-7} . On espère parvenir à moins de 1×10^{-8} à l'avenir.

Au NIST on utilise un système à poulie à la place de la balance à bras égaux. Sur la poulie est placé un fil. L'une des extrémités de ce fil supporte une bobine mobile, placée dans un champ magnétique supraconducteur, et un plateau destiné à recevoir une masse de 1 kg. L'autre extrémité supporte une bobine auxiliaire d'entraînement et une série d'électroaimants classiques. Le principe de mesure est identique à celui du NPL. L'écart-type obtenu pour une seule mesure est de $1,3 \times 10^{-7}$, il est de 2×10^{-8} pour la moyenne de 48 mesures, mais il reste encore à évaluer les erreurs systématiques. On espère atteindre le niveau de 1×10^{-8} à l'avenir.

Expériences relatives à la constante d'Avogadro

L'expérience destinée à estimer la constante d'Avogadro à partir d'échantillons de silicium consiste à mesurer la masse m , le volume V , la masse molaire M et le volume v_0 de la maille élémentaire de silicium. Si n est le nombre d'atomes compris dans la maille élémentaire, la constante d'Avogadro est :

$$N_A = \frac{MV/m}{v_0/n}.$$

Le volume v_0 du monocristal est déterminé en mesurant l'espacement entre plans réticulaires d(220) au moyen d'un interféromètre à rayons x comportant trois cristaux. Le silicium naturel comporte trois isotopes ; les quantités de ces derniers doivent donc être déterminées et combinées aux masses des isotopes pour obtenir la masse molaire M du silicium naturel. Cette opération est réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse et d'un processus chimique utilisant des mélanges d'isotopes de synthèse de compositions isotopiques connues. L'emploi de cristaux fortement enrichis de silicium 28 pourrait permettre de surmonter les difficultés inhérentes à ce processus. Le volume V est calculé à partir de mesures dimensionnelles, par des méthodes interférométriques qui dépendent de la forme du corps utilisé. Dans la plupart des cas, on détermine le volume et la masse d'un étalon de référence de masse volumique : cette masse volumique de référence est alors utilisée pour la comparaison avec un cristal de silicium au moyen de balances hydrostatiques ou par la méthode de flottaison. La détermination de la masse du cristal de silicium pose moins de problèmes.

Dans l'expérience réalisée à la PTB et au BCMN*, deux cristaux de silicium cylindriques, ayant chacun une masse de 850 g, ont été utilisés pour la détermination de la masse et du volume avec une incertitude relative de 6×10^{-8} et de 7×10^{-7} respectivement. Le paramètre du réseau a_0 a été déterminé avec une incertitude relative de 6×10^{-8} et la masse molaire avec une incertitude relative de 8×10^{-7} . Ces résultats donnent :

$$N_A = 6,022\,136\,3 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

avec une incertitude relative de $1,1 \times 10^{-6}$. Cette valeur ne diffère de celle de 1986 donnée par CODATA, ajustée par moindres carrés, que de 7×10^{-8} . On espère mieux déterminer à l'avenir la composition isotopique et le volume (de quelques 10^{-7} chacun).

Le travail progresse aussi au NRLM, notamment sur un interféromètre optique à rayons x (dont la reproductibilité est d'environ 6×10^{-7} pour les mesures du réseau de silicium), et à l'IMGC, qui espère parvenir à une

* maintenant appelé IMMR.

incertitude relative proche de 10^{-8} pour le paramètre du réseau de silicium. L'incertitude relative de la masse volumique d'une sphère en silicium est donnée à 5×10^{-7} , et les comparaisons effectuées avec le NRLM donnent un accord à $1,6 \times 10^{-7}$.

Des travaux sont aussi effectués au NIST pour mieux comprendre les raisons des divergences sur la constante de réseau du silicium, ainsi qu'au VNIIM.

Balances de tension

Les expériences de balance de tension sont fondées sur la mesure en unités mécaniques de la force électrostatique entre deux électrodes. Plusieurs expériences ont été faites dans le passé, mais elles ont toutes été menées à terme ou stoppées.

Dans l'expérience du CSIRO une électrode était solide. L'autre était en mercure liquide, et son niveau changeait en fonction des forces électrostatiques quand on appliquait une tension. La tension mesurée était comparée à celle d'un dispositif à effet Josephson, et l'incertitude de la détermination de la tension était de $2,7 \times 10^{-7}$. Le désaccord entre la valeur de $2e/h$ déterminée par le CSIRO et la valeur recommandée par le CIPM en 1990 était de 2×10^{-8} seulement. Il n'est pas envisagé de poursuivre des études dans ce domaine à l'avenir.

À la PTB, une balance à suspensions flexibles a été utilisée pour équilibrer l'énergie mécanique d'une masse de 2 g dans le champ gravitationnel de la Terre avec l'énergie électrostatique d'un condensateur. La masse de 2 g contribuait le plus à l'incertitude relative totale, qui est de $2,7 \times 10^{-7}$. Le résultat diffère de la valeur de $2e/h$ recommandée en 1990 de $2,7 \times 10^{-8}$.

L'ETF, à l'université de Zagreb, utilise une balance de tension de même principe qu'à la PTB, et a obtenu en 1988 une incertitude relative d'environ 5×10^{-7} .

Le LCIE utilise un électromètre du type Kelvin avec des électrodes horizontales.

Léviton magnétique

Les expériences de lévitation magnétique relient une différence d'énergie potentielle gravitationnelle, $m_g (h_h - h_i)$ à la différence d'énergie magnétique correspondante, quand on élève une masse m d'une certaine hauteur $(h_h - h_i)$ en augmentant le flux magnétique Φ . L'équipement, qui comporte une bobine supraconductrice et un dispositif de tension de Josephson, fonctionne à très basse température et utilise l'effet Meissner. La variation de masse due à l'adsorption limite de manière importante l'exactitude de la masse en lévitation placée à très basse température.

Au NRLM une masse de 24,47 g, faite de cuivre et recouverte de plomb, a été mise en lévitation. L'incertitude de la tension de référence due au caractère statique du système de lévitation se situe à environ 1×10^{-7} . On espère atteindre une reproductibilité inférieure à 1×10^{-6} .

Accumulation d'ions

L'expérience d'accumulation d'ions a été décrite lors de la précédente session du CCM. Elle est fondée sur la détermination de la masse atomique d'un élément comportant 100 % d'isotope naturel (^{197}Au) au moyen 1) de l'accumulation des ions issus d'un faisceau d'ions approprié dans le vide, 2) de la mesure du courant d'ions et du temps d'accumulation et 3) de la détermination de la masse des atomes accumulés.

Une première étape de cette expérience consistera à contrôler les effets de collision et de désagrégation qui se produisent quand les ions entrent en contact avec le dispositif collecteur. Un caisson à vide avec une cage de Faraday et une source d'atomes d'or ionisés produisant un courant d'environ 1 mA est actuellement installé à la PTB. Un aimant séparateur dipole et une lentille magnétique quadropole seront mis en service à la fin de 1993. Les différents facteurs qui contribuent à l'incertitude sont en cours d'évaluation. Les premiers résultats avec cette technique sont attendus pour 1994.

De nouvelles expériences ont aussi été proposées pour lier l'énergie électrique et l'énergie mécanique, mais aucune expérience de ce type n'a fait l'objet d'un rapport. Une nouvelle définition de la masse comme étant la fréquence de de Broglie d'une particule atomique conduisant à la nouvelle grandeur $m'' = mc^2/h$ a été proposée. Cette définition pose des problèmes pratiques, parce qu'un kilogramme correspondrait à un nombre très élevé, soit environ $1,36 \times 10^{50} \text{ s}^{-1}$. Le kilogramme pourrait aussi être défini sur la base de la masse d'un neutron, mais la réalisation d'une masse d'un kilogramme nécessiterait la détermination expérimentale de la masse du neutron ou d'une autre masse atomique en fonction du kilogramme.

La reproductibilité requise pour une nouvelle définition du kilogramme, ou pour contrôler le prototype international du kilogramme, est de l'ordre de quelques 10^{-8} , si l'on considère les écarts qui ont été constatés entre les prototypes en platine iridié au cours des cent dernières années. Aucune des expériences décrites ci-dessus n'a permis d'atteindre la reproductibilité requise. M. Gläser, considérant que le CCE a créé un groupe de travail pour la mise au point de méthodes électriques destinées à contrôler la stabilité du kilogramme, et notant qu'un grand nombre d'expériences décrites ci-dessus n'entrent pas dans cette catégorie, propose de demander au président du groupe de travail du CCE d'inviter le CCM à participer à ses travaux. Il suggère, de plus, que le CCM demande au CIPM de suivre et d'encourager ces expériences.

Le président remercie M. Gläser pour son exposé très complet et ouvre la discussion.

Discussion

M. Quinn explique que le groupe de travail du CCE que M. Gläser vient de mentionner, dont les laboratoires membres sont le NPL, le NIST et le BIPM, est seulement chargé de conseiller le BIPM dans la mise au point d'une méthode électrique destinée à contrôler la stabilité du prototype international du kilogramme. L'expérience ne sera effectuée que si l'on peut atteindre une répétabilité inférieure à 10^{-8} , et il faudra pour cela attendre les résultats des expériences réalisées au NPL et au NIST, qui seront peut-être disponibles pour la Conference on Precision Electromagnetic Measurements (CPEM) en 1994.

M. Gläser craint que le groupe de travail du CCE ne s'intéresse qu'aux méthodes électriques, alors que d'autres activités devraient être prises en considération, même si les recherches sont moins avancées. Il faudrait, selon lui, organiser des réunions et évaluer les résultats d'éventuelles comparaisons (par exemple, sur la masse volumique du silicium et la constante de réseau). Après discussion, le CCM décide de préparer une recommandation à l'attention du CIPM, demandant aux laboratoires de poursuivre leurs expériences, ou d'en entreprendre de nouvelles, pour contrôler la stabilité du prototype international du kilogramme ou préparer une nouvelle définition de l'unité de masse.

Le président considère que la CPEM est une excellente occasion de discuter de ces expériences, mais ce n'est pas une institution permanente. Il invite le Groupe de travail sur les étalons de masse à suivre les expériences futures dans ce domaine et à envisager toute action qui s'avérerait nécessaire.

M. Chapman dit que le kilogramme ne devrait plus être considéré comme une unité de base dans l'éventualité d'une nouvelle définition de l'unité de masse, mais M. Quinn objecte que le kilogramme resterait nécessaire pour des raisons commerciales. M. Tilford pose la question de la possibilité de considérer la masse de la Terre comme la constante naturelle de référence, mais M. Quinn souligne qu'il ne serait pas plus facile d'établir une masse de 1 kg à partir de cette constante qu'à partir de la masse d'une particule.

7. Humidité

Le président présente la question de l'humidité et dit qu'elle a été mise à l'ordre du jour par le NIST. La première question qui se pose aux délégués est de savoir si ce sujet concerne le CCM. Plusieurs délégués, M. Wilson,

M. Tilford, M. Peters, M. Chapman, M. Li et Mme Plassa décrivent la situation dans leurs pays respectifs. Dans la plupart des cas, les mesures d'humidité relèvent du service de thermométrie, mais elles peuvent être faites par d'autres services du laboratoire d'étalonnage, ou même, comme c'est le cas en République populaire de Chine, dans une autre institution.

En général, les participants trouvent que les mesures les plus précises sont celles qui sont faites en utilisant des étalons gravimétriques, mais ils pensent qu'il est important qu'une institution ou un comité témoigne de son intérêt pour le sujet et crée les conditions nécessaires à la mise en œuvre d'une comparaison internationale d'étalons. Une raison majeure de s'intéresser à ce sujet au sein du CCM, et non par exemple dans un éventuel Comité consultatif pour la quantité de matière, dit M. Tilford, est que l'humidité intervient dans la correction de poussée de l'air. M. Davis rappelle qu'un changement de 1 % de l'humidité relative correspond à une correction de 9 µg dans la comparaison entre un étalon de 1 kg en platine iridié et un étalon en acier inoxydable.

M. Morillon, M. Peters et M. Wilson rappellent que le BCR envisage d'effectuer une comparaison d'étalons d'humidité en Europe. Le NPL et le NIST ont aussi décidé d'effectuer une comparaison. M. Wilson informe les délégués que les demandes d'étalonnage ont récemment doublé au NPL.

Le président conclut qu'un intérêt particulier semble exister pour ce sujet, et qu'il conviendrait de s'accorder sur la meilleure façon de procéder.

M. Quinn suggère de créer un petit groupe de travail *ad hoc* qui serait chargé d'organiser une comparaison internationale. Ce groupe devrait s'assurer que, comme c'est le cas habituellement, deux ou trois laboratoires participent à la fois à la comparaison organisée par le CCM et à des comparaisons régionales comme celles organisées par le BCR et EUROMET. M. Peters préférerait commencer par organiser une réunion ouverte à tous les laboratoires intéressés, afin de décider comment poursuivre. M. Tilford objecte que cette manière de procéder est plus coûteuse, et M. Quinn pense qu'il serait utile de préparer d'abord un projet de protocole pour une comparaison internationale.

Le président pense qu'il serait souhaitable d'établir des contacts préliminaires entre spécialistes et, après plus ample discussion et échange de vues sur diverses propositions, les participants se mettent d'accord pour charger le NPL d'envoyer une lettre préliminaire aux laboratoires susceptibles de prendre part à une comparaison internationale. Des hygromètres à point de rosée pourraient être utilisés comme étalons de transfert, puisqu'ils sont, selon MM. Wilson et Chapman, très fiables. La comparaison pourrait couvrir le domaine des températures de point de rosée de 20 °C à - 15 °C. Parmi les participants, les laboratoires suivants se montrent intéressés à participer à la comparaison internationale : le CSIRO, l'IMGC, le KRISS, le NIM, le NIST, le NPL, le NRC, le NRLM et la PTB.

8. Composition des groupes de travail

M. Peters demande ce qu'il convient de faire quand un laboratoire membre d'un groupe de travail ne répond à aucune des lettres qui lui sont envoyées et n'envoie pas de représentant aux réunions. D'autres présidents des groupes de travail se posent la même question. Mme Plassa rappelle qu'il avait été décidé en 1985 qu'un laboratoire qui ne ferait preuve d'aucune activité dans un groupe de travail cesserait d'en être membre.

M. Quinn est aussi d'avis qu'il convient de rayer de la liste d'un groupe de travail un laboratoire qui n'a donné aucun signe de vie depuis au moins deux réunions. Après la présente session du CCM, il écrira à tous les directeurs de laboratoires membres d'un groupe de travail pour leur demander confirmation de leur volonté de participer aux travaux de ce groupe.

Les groupes de travail existants et leurs présidents respectifs sont confirmés. M. Stuart annonce qu'il prendra sa retraite au mois de septembre 1993, et il propose que M. D. Simpson du NPL devienne le président du Groupe de travail sur les moyennes pressions après son départ à la retraite. Le KRISS, à sa demande, deviendra membre du Groupe de travail sur les hautes pressions.

Après discussion, il est décidé que la liste des membres des groupes de travail serait envoyée aux présidents des groupes après réception des réponses des laboratoires à la lettre envoyée par M. Quinn.

9. Questions diverses

9.1 Rapport au CIPM et recommandation

La Déclaration et la Recommandation au CIPM sont approuvées dans leur version définitive. Le rapport de la session sera présenté au CIPM par le président du CCM, ainsi que la Recommandation et la Déclaration.

9.2 Prochaine session et documents

Il est prévu que la prochaine session du CCM ait lieu en 1996, à peu près à la même période de l'année.

Le volume regroupant tous les documents de travail soumis au CCM sera envoyé aux participants, et la liste des participants leur sera envoyée en même temps que le projet de rapport de la session.

9.3 Questions relatives aux forces, à l'accélération due à la pesanteur, aux incertitudes, et aux travaux futurs du BIPM

M. Peters attire l'attention du CCM sur une question concernant, en particulier, les forces élevées, et rappelle aux délégués qu'il n'existe qu'une seule machine de mesure de force à masse suspendue au-dessus de 2 MN dans le monde entier : il s'agit de la machine de mesure de force de 4,5 MN du NIST, à laquelle tous les pays se réfèrent pour les forces supérieures à 2 MN. Les représentants du NIST donnent quelques informations sur cette machine : non seulement l'acquisition d'une telle machine coûte très cher, mais son entretien est aussi très onéreux. Le président rend hommage au service rendu à tous par le NIST grâce à cette machine de 4,5 MN ; les délégués du CCM expriment à l'unanimité le souhait que le NIST continue à l'entretenir.

M. Peters demande des informations sur l'accélération due à la pesanteur, et le président lui répond que cette question pourrait intéresser le CCM. M. Quinn dit, qu'en pratique, ce sujet n'a été traité par aucun comité consultatif parce qu'il relève conjointement de la compétence du BIPM et de l'Union géodésique et géophysique internationale (UGGI). Des comparaisons de gravimètres absolus sont organisées régulièrement, avec une incertitude relative de l'ordre de 10^{-8} , et les résultats sont généralement publiés dans *Geophysical Journal*. Ces résultats pourraient être publiés dans *Metrologia*, en même temps que ceux des autres comparaisons internationales, de manière à rendre cette information plus facile d'accès. Le BIPM et l'UGGI considèrent la possibilité d'organiser une autre comparaison internationale. M. Wilson décrit rapidement le nouveau gravimètre transportable du NPL.

M. Quinn donne de plus amples informations sur le programme de travaux futurs du BIPM destinés à assurer la conservation et la dissémination de l'unité de masse, et il déclare que les moyens et compétences mis par le BIPM au service de g seront maintenus à l'avenir.

Le président introduit la question du guide sur l'expression des incertitudes de mesure publié par l'ISO, auquel le BIPM a contribué. M. Quinn dit que ce guide vient d'être définitivement approuvé et qu'il sera publié prochainement. Il pense qu'il est suffisamment clair pour être accepté et mis en pratique. M. Chapman est du même avis, et il remarque qu'il a déjà pu voir des documents publiés par des groupes industriels mettant en application les prescriptions publiées dans ce guide de l'ISO.

9.4 Contribution de M. Girard à la métrologie

Le CCM clôt sa 5^e session en rendant hommage à M. Girard, qui a pris sa retraite en mars 1993, après quarante-huit ans de service.

Le directeur du BIPM résume les activités et la carrière de M. Girard au BIPM. Il rappelle le caractère exceptionnel de sa contribution : M. Girard

a non seulement mené à bien la troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme, mais il avait déjà participé à la deuxième vérification périodique dont il effectua les calculs. De plus, M. Girard a pris part également à une vérification des prototypes témoins du mètre par rapport au prototype international.

Le président remercie M. Girard pour sa contribution au CCM et le félicite pour sa carrière bien remplie. Mme Plassa, au nom des présidents des groupes de travail du CCM, remercie M. Girard pour son soutien sans faille aux activités des groupes de travail.

M. Girard se déclare très touché des hommages qui lui sont rendus, et rappelle qu'il n'espérait pas mener une telle carrière lors de son engagement au BIPM. Il est heureux de l'avoir terminée en menant à bien la troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme, et cela lui fait plaisir de savoir que ce travail sera suivi prochainement de la vérification des prototypes nationaux en acier inoxydable.

Le président remercie les délégués pour leur participation à cette session et clôt la réunion.

Août 1993
revu novembre 1993

**Recommandation
du
Comité consultatif pour la masse et les grandeurs apparentées
présentée
au Comité international des poids et mesures ***

Contrôle de la stabilité du prototype international du kilogramme

RECOMMANDATION G 1 (1993)

Le Comité consultatif pour la masse et les grandeurs apparentées,
considérant

— les résultats de la troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme qui font apparaître des dérives significatives de la masse des prototypes nationaux, des étalons de travail du Bureau international des poids et mesures et des témoins par rapport à celle du prototype international,

— l'impossibilité de tirer de ces résultats, de par leur nature, des conclusions catégoriques quant à la stabilité à long terme du prototype international et des autres prototypes,

— les résultats des recherches effectuées dans de nombreux laboratoires nationaux pour tenter de comprendre les phénomènes qui conduisent à l'instabilité des étalons de masse,

— les progrès actuels obtenus par divers laboratoires dans l'étude de méthodes indépendantes pour contrôler la stabilité des étalons de masse,

recommande que les laboratoires poursuivent les recherches entreprises et en explorent de nouvelles afin de contrôler la stabilité du prototype international du kilogramme et, le moment venu, d'ouvrir la voie à une nouvelle définition de l'unité de masse fondée sur des constantes fondamentales ou atomiques.

* Cette recommandation a été approuvée par le Comité international des poids et mesures à sa 82^e session comme Recommandation 4 (CI-1993).

ANNEXE G 1

Documents de travail présentés à la 5^e session du CCM

Ces documents de travail peuvent être obtenus dans leur langue originale sur demande adressée au BIPM.

Document
CCM/

- 93-1 « Directory » of High Pressure Metrological Institutions, prepared by the « High Pressure » Working Group of the CCM, Second Edition, February 1992, by G. F. Molinar, 57 p.
 - 93-2 PTB (Allemagne). — Accurate measurement of adsorption layers on mass standards by weighing and ellipsometry in controlled environments, by R. Schwartz, 7 p.
 - 93-3 PTB (Allemagne). — Cleaning procedures for stainless steel mass standards, investigated by weighing and ellipsometry, by R. Schwartz and M. Gläser, 6 p.
 - 93-4 Activity report of the CCM « High Pressure » Working Group. Period June 1991-June 1993, by G. F. Molinar, 42 p.
 - 93-5 NPL (Royaume-Uni). — Stability of Reference Masses I: Evidence for Possible Variations in the Mass of Reference Kilograms Arising from Mercury Contamination, by P. J. Cumpson and M.P. Seah, January 1993, 16 p.
 - 93-6 BIPM. — Surface effects on Pt-Ir mass standards, by T. J. Quinn and A. Picard, 5 p.
 - 93-7 Working Group « Mass Standards ». Report to CCM on the activity 1991-93, by M. Plassa, 8 p.
 - 93-8 BIPM. — La troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme (1988-1992), par G. Girard, 23 p.
 - 93-9 Report of the Working Group on Density, by R. S. Davis, 1 p.
-

Document
CCM/

- 93-10 PTB (Allemagne). — Progress Toward Monitoring the International Prototype of the Kilogram, by M. Gläser, 14 p.
- 93-11 IMGIC (Italie). — Determination of Dissolved Gas Content in Metal Alloys for Mass Standards, by M. Plassa, M. Bergoglio, A. Calcatelli and G. La Piana, 5 p.
- 93-12 NPL (Royaume-Uni). — International Intercomparison in the Pressure Range 10 to 140 kPa, by P. R. Stuart, 17 p.
- 93-13 Report on the Meeting of WG5 (Force) Held at NPL on 7-8 June 1993, by M. Peters, Chairman, 2 p.

LA TROISIÈME VÉRIFICATION PÉRIODIQUE
DES
PROTOTYPES NATIONAUX DU KILOGRAMME
(1988-1992)

par G. GIRARD

Bureau international des poids et mesures

Introduction

La Convention du Mètre signée à Paris le 20 mai 1875 par les représentants de dix-sept États indique, dans son article 6 :

« *Le Bureau international des poids et mesures est chargé :*

...

3° *Des comparaisons périodiques des étalons nationaux avec les prototypes internationaux et avec leurs témoins, ainsi que de celles des thermomètres étalons ;*

... »

La masse du prototype international du kilogramme représente l'unité de masse. Chacune de ces comparaisons périodiques est connue sous le nom de *vérification périodique*.

La première vérification périodique a eu lieu de 1899 à 1911 sans participation du prototype international. La deuxième vérification périodique commença en 1939, fut interrompue par la Seconde Guerre mondiale et reprise en totalité à partir de 1946 ; elle s'acheva en 1953 et les résultats complets furent présentés à la 10^e Conférence générale des poids et mesures en 1954 [1]. La troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme a été prévue par la Résolution 1 de la 18^e Conférence générale des poids et mesures en 1987. Elle débuta à l'automne 1988 pour se terminer à l'automne 1992.

Les étalons en présence (*voir* tableau I) sont : le prototype international \mathfrak{K} , ses six témoins K1, n^{os} 7, 8(41), 32, 43 et 47, tous conservés au BIPM dans le coffre-fort du Caveau inférieur, et les prototypes du BIPM d'usage exceptionnel n^o 25, et d'usage courant n^{os} 9, 31 et 67. Deux témoins (n^{os} 8(41) et 32) ont été choisis pour servir d'étalons de référence lors de la vérification des prototypes nationaux elle-même.

À cette occasion tous les pays ayant au moins un prototype en platine iridié ont répondu favorablement à la demande du BIPM de lui envoyer leur prototype national, ce qui a fait trente-quatre étalons. Cinq nouveaux prototypes de fabrication récente (usinés, polis et ajustés au BIPM à l'aide d'un outil à pointe de diamant), dont trois attribués à Israël (n° 71), à la République de Corée (n° 72) et au Canada (n° 74), un, acheté par le Gouvernement de Hong Kong (n° 75) et un autre conservé par le BIPM (n° 77), ont été ajoutés aux trente-quatre précédents ; ils ne sont pas obligatoirement des prototypes nationaux. Le prototype n° 34 appartenant à l'Académie des sciences de Paris a été introduit dans la troisième vérification périodique car nous sommes certains qu'il n'a pas été utilisé depuis 1961 (il est resté dans son étui de voyage scellé).

TABLEAU I

Prototype international			8			
Témoins	K1	7	8(41)*	32	43	47
Prototypes du BIPM			25			
d'usage exceptionnel			31	67		
d'usage courant	G1		G2		G3	G4
Prototypes nationaux	12		21		5	2
	16		36		6	20
	23		37		18	46
	35		38		24	57
	39		40		50	
	48		44		55	
	49		53		56	
	51		54		58	
	68		60		66	
	70		65		69	
Nouveaux prototypes						71
						72
						74
						75
						77
Autre prototype						34

* Lors de sa fabrication ce témoin a été marqué 41 par erreur au lieu de 8.

Les étalons utilisés pour la troisième vérification peuvent être classés de la manière suivante : le prototype international, les témoins, les prototypes du BIPM d'usage exceptionnel ou d'usage courant, les prototypes nationaux, les nouveaux prototypes et un autre prototype (n° 34). Pour les besoins de la vérification, les prototypes nationaux, les nouveaux prototypes et l'autre prototype ont été répartis en quatre groupes dénommés G1 à G4.

Le schéma d'exécution de la troisième vérification périodique des prototypes nationaux est présenté à la figure 1.

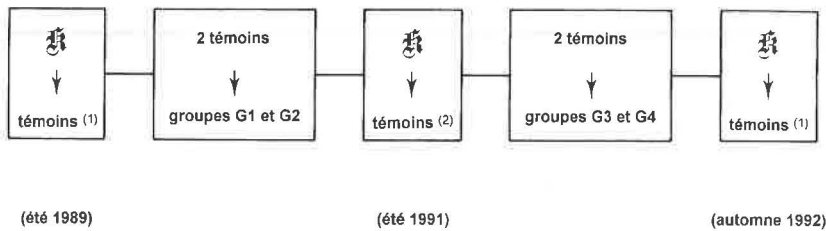


Fig. 1. — Schéma de la troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme. Le prototype international \mathfrak{K} a été utilisé à trois reprises pour des comparaisons avec ses six témoins et les quatre prototypes du BIPM ⁽¹⁾ et trois témoins et deux prototypes du BIPM ⁽²⁾. Deux témoins ont été choisis pour être comparés aux prototypes nationaux répartis dans les groupes G1 à G4.

La première et la dernière comparaison du prototype international \mathfrak{K} à ses six témoins et aux quatre prototypes d'usage du BIPM ont été effectuées respectivement à l'été 1989 et à l'automne 1992.

Pendant la durée de la troisième vérification, les prototypes du BIPM n^{os} 9 et 31 n'ont été soumis à aucun processus de nettoyage et de lavage (ce traitement a eu lieu pour la dernière fois en 1978).

Comparaisons préliminaires

À l'automne 1988, le prototype international, ses témoins et le prototype n^o 25 ont été comparés aux prototypes n^{os} 9 et 31 avant, après un premier, puis un deuxième nettoyage-lavage (voir figure 2). On a constaté que l'effet de ces traitements sur ces étalons n'était pas négligeable, ce qui a confirmé ce qui avait été mesuré sur des étalons en platine iridié venus au BIPM depuis 1973 pour y être comparés à nos prototypes d'usage courant. La figure 3 indique le changement de masse (Δm) causé par le nettoyage-lavage de ces prototypes en fonction du nombre d'années écoulées depuis le précédent nettoyage-lavage. La droite de pente $-1 \mu\text{g/a}$ est celle qui passe au mieux par les points \bullet (le point représentant le prototype n^o 57 n'a pas été pris en compte). Les données relatives aux prototypes dont l'état de surface est de mauvaise qualité sont représentées par des cercles \circ . Elles n'ont pas été prises en compte dans le calcul de la droite. Cette droite ne passe pas par l'origine, ce qui indiquerait que l'effet de pollution dans le temps est plus rapide au début, après un nettoyage-lavage.

En 1985, l'évolution de la masse du prototype n^o 18 après nettoyage-lavage avait été suivie pendant 415 jours, mais les comparaisons par rapport à deux étalons de référence n'avaient commencé qu'après 26 jours [2, (Fig. 9)]. Les indications fournies par cette étude nous ont conduit à en entreprendre une autre, similaire, consistant à suivre l'évolution de la masse du prototype international juste après qu'il ait été soumis à un processus de nettoyage-lavage, car c'est cette masse qui sert de référence par excellence.

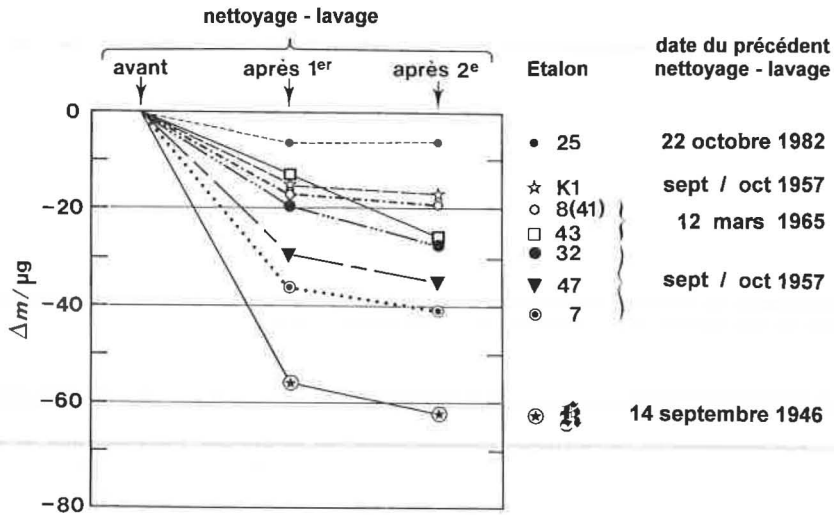


Fig. 2. — Variation de masse Δm observée après chacun des nettoyages et lavages du prototype international 25, de ses six témoins et du prototype n° 25.

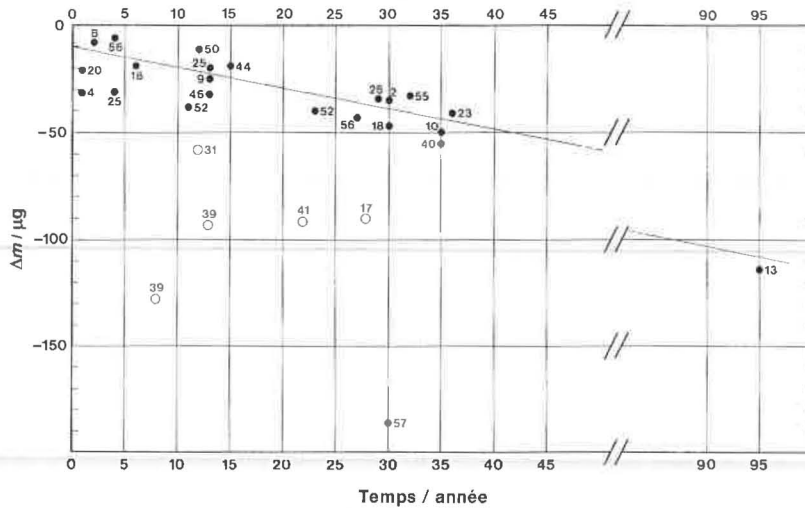


Fig. 3. — Variation de masse Δm causée par le nettoyage et lavage de prototypes en platine iridiée en fonction du nombre d'années écoulées depuis leur dernier nettoyage-lavage. Les cercles \circ représentent les prototypes ayant un état de surface de mauvaise qualité.

Cette étude a associé le prototype international, le témoin n° 7 et deux étalons, n°s 67 et 73, fabriqués à l'outil à pointe de diamant, aux deux prototypes de référence n°s 9 et 31. La figure 4 indique que pendant les cent-vingt premiers jours, la dérive de la masse du prototype international est linéaire et a pour valeur $+ 0,0368 \mu\text{g/d}$. Cette valeur a été utilisée par la suite pour tous les prototypes au cours de la troisième vérification.

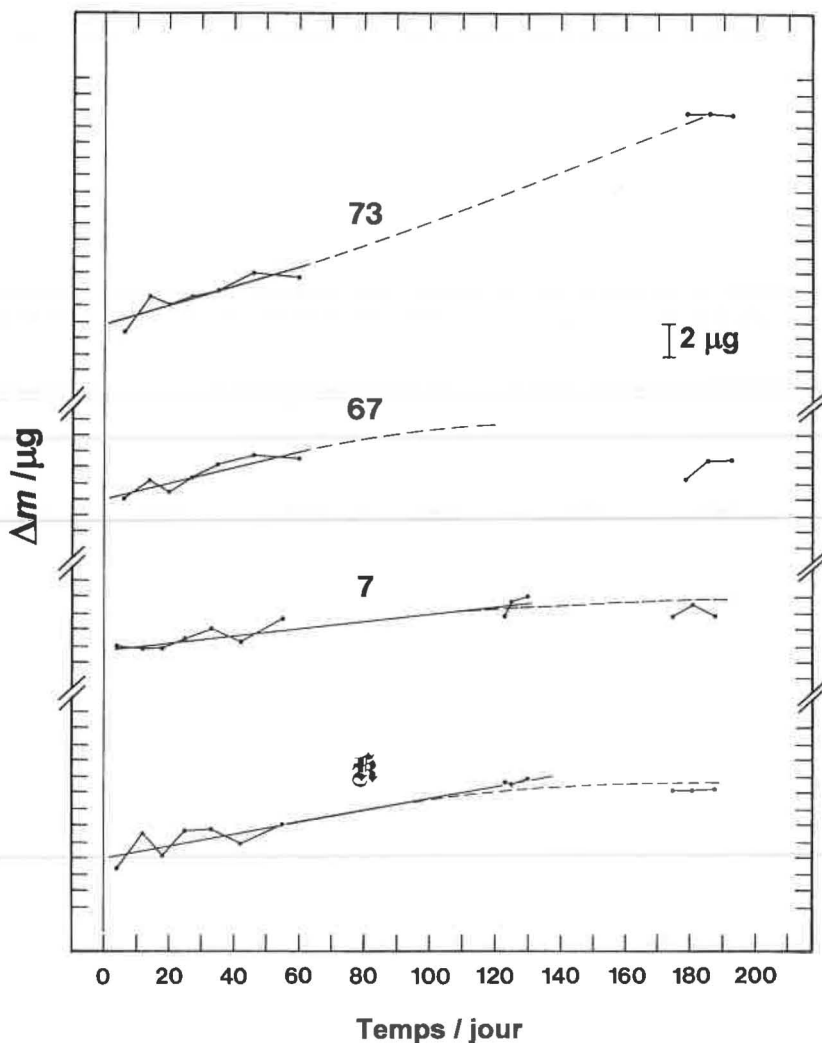


Fig. 4. — Augmentation de masse Δm dans les six premiers mois suivant le nettoyage-lavage observée sur le prototype international \mathfrak{K} , un témoin (n° 7) et deux prototypes fabriqués (polis et ajustés) à l'aide d'un outil à pointe de diamant.

Comparaisons au prototype international

La comparaison au prototype international de ses six témoins et des quatre prototypes d'usage du BIPM a eu lieu durant l'été 1989.

La balance NBS-2 a été utilisée pour les pesées de la troisième vérification périodique (voir Annexe 1). Puisqu'elle permet de disposer six étalons sur son transporteur, le schéma de comparaison ci-dessous a été adopté : il est constitué de quatre *balancées* :

- a) \mathfrak{K} et cinq prototypes y compris le n° 31 ;
- b) \mathfrak{K} et cinq autres prototypes y compris le n° 9 ;
- c) trois prototypes de la balancée a) y compris le n° 31 et trois prototypes de la balancée b) dont le n° 9 ;
- d) les deux autres prototypes de la balancée a) et le n° 31 ainsi que les deux autres prototypes de la balancée b) et le n° 9.

À partir de la valeur du prototype international (toujours 1 kg exactement) on en a déduit celle des autres prototypes. La figure 5 représente l'évolution de la masse, par rapport à celle du prototype international, des quatre témoins (K1, n°s 7, 8(41) et 32) et du prototype n° 25, entre 1889 et 1989, et des deux autres (n°s 43 et 47) depuis 1946. L'évolution des prototypes n°s 9 et 31 n'a pas été portée sur cette figure du fait qu'ils n'ont été ni nettoyés ni lavés.

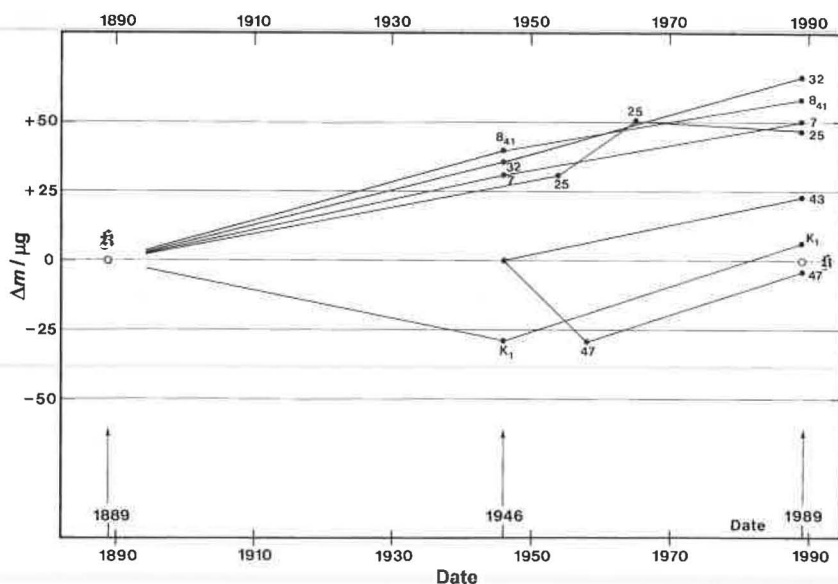


Fig. 5. — Évolution de la masse Δm des six témoins et du prototype n° 25 par rapport à celle du prototype international \mathfrak{K} .

Ces résultats ont amené le CIPM, en septembre 1989, à prendre deux décisions [3] :

1. interpréter la définition du kilogramme de 1889 en se référant à la masse du prototype international juste après qu'il ait été nettoyé et lavé suivant la méthode du BIPM [4] et déduire cette masse par extrapolation en utilisant la dérive de $+ 0,0368 \mu\text{g/d}$;
2. laisser le soin au président du CCM et au directeur du BIPM, après consultation du groupe de travail sur les étalons de masse du CCM, de

décider si les prototypes nationaux soumis à la troisième vérification périodique doivent être nettoyés et lavés.

En novembre 1989, le groupe de travail indiqua que les prototypes nationaux devaient bien être nettoyés et lavés ; cette opinion fut acceptée.

Vérification des prototypes nationaux

Les quarante prototypes nationaux et assimilés ont été répartis en quatre groupes de dix pris dans l'ordre d'arrivée au BIPM. À chaque groupe (Tableau I, G1 à G4) ont été joints les deux témoins n^{os} 8(41) et 32.

Le mode opératoire suivi pour les mesures du groupe G1 est le suivant :

1. Les prototypes du groupe G1 ont été comparés dans l'état de leur arrivée au BIPM, c'est-à-dire avant leurs deux nettoyages-lavages, à deux étalons en platine iridié du BIPM.
2. Les prototypes n^{os} 9 et 31 ont été comparés aux deux témoins
 - a) avant le nettoyage-lavage de ces deux témoins ;
 - b) après le nettoyage-lavage de ces deux témoins et des prototypes du groupe G1 qui eut lieu approximativement en même temps.
3. Les dix prototypes du groupe G1 ont été comparés aux deux témoins, en quatre *balancées* de la manière suivante :
 - a) n^o 8(41) à cinq prototypes ;
 - b) n^o 32 aux cinq autres prototypes ;
 - c) n^o 8(41) à deux prototypes de la balancée a) et trois prototypes de la balancée b) ;
 - d) n^o 32 aux trois autres prototypes de la balancée a) et deux autres prototypes de la balancée b).
4. Les prototypes n^{os} 9 et 31 ont été comparés de nouveau aux deux témoins.

La même procédure a été adoptée pour le groupe G3. Pour les groupes G2 et G4, la séquence 2a) a été omise puisqu'elle est identique à la séquence 4 du groupe précédent.

Entre les mesures du groupe G2 et du groupe G3 de nouvelles comparaisons au prototype international ont été effectuées, faisant intervenir les deux témoins n^{os} 8(41) et 32, les prototypes n^{os} 9 et 31, le témoin n^o 7 déjà utilisé dans une étude présentée page G 48. Le but de ces comparaisons était de vérifier la stabilité des deux témoins n^{os} 8(41) et 32.

Après les mesures sur le groupe G4, une nouvelle comparaison du prototype international, de ses témoins et des prototypes d'usage du BIPM a eu lieu. Ainsi s'est terminée la troisième vérification périodique des prototypes nationaux à l'automne 1992.

Résultats

Toutes les pesées ont été effectuées à la balance NBS-2 sauf les pesées avant nettoyage-lavage des groupes G3 et G4 qui l'ont été à la balance Mettler HK 1000 MC.

Les corrections de poussée de l'air ont été calculées à l'aide de la « Formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide (1981) » [5] — et non celle de 1991 [6] — puisque la troisième vérification périodique a commencé en 1988. Étant données les faibles différences de volume entre les prototypes en présence, ce changement n'a aucune influence significative sur le résultat. Les instruments permettant la mesure de la température, de la pression, de l'humidité et de la teneur en CO₂ ont été vérifiées à plusieurs reprises. L'incertitude causée par la détermination de ces paramètres est ici négligeable (*voir* Annexe 2).

Au fur et à mesure du déroulement des comparaisons il a été possible de calculer des valeurs provisoires de la masse soit des témoins et étalons du BIPM, par rapport à celle du prototype international, soit des prototypes nationaux par rapport à celles des témoins n^{os} 8(41) et 32. Il est apparu que la masse de ceux-ci avait diminué d'une quantité significative durant les trois années de la vérification. Étant donné que ces deux témoins font la liaison entre le prototype international et les prototypes nationaux, l'évolution de leur masse doit être examinée de près.

Un calcul prenant en compte toutes les observations faites entre les prototypes a été effectué en suivant différentes hypothèses. Celle qui a semblé finalement être la meilleure est celle qui admet pour chacun des témoins n^{os} 8(41) et 32 un coefficient de variation de leur masse en fonction de l'utilisation et pour les autres une stabilité au cours des mesures. Il est bien entendu que l'on a tenu compte du coefficient d'évolution de la masse après nettoyage-lavage mentionné page G 48 pour éliminer cette augmentation de masse entre la date du dernier nettoyage-lavage et celle des comparaisons.

Tous les calculs effectués suivant différentes hypothèses ont permis de constater que la masse du prototype du BIPM n^o 67 était instable durant la vérification périodique. Il a donc fallu décider de ne pas tenir compte de toutes les observations faites avec ce prototype (été 1989 et automne 1992).

Après la troisième vérification, des comparaisons ont été effectuées à l'aide de prototypes de différents groupes. Elles ont donné des résultats satisfaisants.

Le calcul final a conduit aux valeurs de la masse des prototypes ayant participé à la troisième vérification périodique indiquées dans le tableau II.

Le tableau III indique l'évolution de la masse, par rapport à celle du prototype international, des témoins, des prototypes d'usage du BIPM ainsi que d'autres prototypes. Cette évolution, pour les témoins n^{os} 8(41) et 32 et certains prototypes nationaux depuis leur origine, est montrée dans les figures 6, 7 et 8. Cette origine est considérée être, soit la distribution

TABLEAU II

*Résultats de la troisième vérification périodique
des prototypes nationaux du kilogramme
(mai 1989 - octobre 1992)*

Prototypage international		⌘	1 kg	
Témoins	K1	1 kg + 0,135 mg		n° 32 1 kg + 0,139 mg
	n° 7	1 kg - 0,481 mg		n° 43 1 kg + 0,330 mg
	n° 8(41)	1 kg + 0,321 mg		n° 47 1 kg + 0,403 mg
Prototypes du BIPM		n° 25	1 kg + 0,158 mg	
		n° 9	1 kg + 0,312 mg	
		n° 31	1 kg + 0,131 mg	
Prototypes nationaux et autres prototypes	n° 2	Roumanie		1 kg - 1,127 mg
	n° 5	Italie		1 kg + 0,064 mg
	n° 6	Japon		1 kg + 0,176 mg
	n° 12	Féd. de Russie		1 kg + 0,100 mg
	n° 16	Hongrie		1 kg + 0,012 mg
	n° 18	Royaume-Uni		1 kg + 0,053 mg
	n° 20	É.-U. d'Amérique		1 kg - 0,021 mg
	n° 21	Mexique		1 kg + 0,068 mg
	n° 23	Finlande		1 kg + 0,193 mg
	n° 24	Espagne		1 kg - 0,146 mg
	n° 34	Académie des sciences de Paris		1 kg - 0,051 mg
	n° 35	France		1 kg + 0,189 mg
	n° 36	Norvège		1 kg + 0,206 mg
	n° 37	Belgique		1 kg + 0,258 mg
	n° 38	Suisse		1 kg + 0,242 mg
	n° 39	Rép. de Corée		1 kg - 0,783 mg
	n° 40	Suède		1 kg - 0,035 mg
	n° 44	Australie		1 kg + 0,287 mg
	n° 46	Indonésie		1 kg + 0,321 mg
	n° 48	Danemark		1 kg + 0,112 mg
	n° 49	Autriche		1 kg - 0,271 mg
	n° 50	Canada		1 kg - 0,111 mg
	n° 51	Pologne		1 kg + 0,227 mg
	n° 53	Pays-Bas		1 kg + 0,121 mg
	n° 54	Turquie		1 kg + 0,203 mg
	n° 55	Rép. féd. d'Allemagne		1 kg + 0,252 mg
	n° 56	Afrique du Sud		1 kg + 0,240 mg
	n° 57	Inde		1 kg - 0,036 mg
	n° 58	Égypte		1 kg - 0,120 mg
	n° 60	Rép. pop. de Chine		1 kg + 0,295 mg
	n° 65	Rép. slovaque		1 kg + 0,208 mg
	n° 66	Brésil		1 kg + 0,135 mg
	n° 68	Rép. pop. dém. de Corée		1 kg + 0,365 mg
	n° 69	Portugal		1 kg + 0,207 mg
	n° 70	Rép. féd. d'Allemagne		1 kg - 0,236 mg
	n° 71	Israël		1 kg + 0,372 mg
	n° 72	Rép. de Corée		1 kg + 0,446 mg
	n° 74	Canada		1 kg + 0,446 mg
	n° 75	Hong Kong		1 kg + 0,132 mg
	n° 3	Espagne		1 kg + 0,077 mg
	n° 62	Italie (IMGC)		1 kg - 0,907 mg
	n° 64	Rép. pop. de Chine		1 kg + 0,251 mg

TABLEAU III
*Évolution de la masse
 de prototypes en platine iridié*
 (excès sur la valeur nominale, en μg)

n°	Pays	1889 (1)	1946/53 (2)	1989/92 (3)	(2)-(1)	(3)-(1)
Ⓕ	Prototype international	0	0	0	0	0
K1	Témoin	+ 127	+ 98	+ 135	- 29	+ 8
7	Témoin	- 530	- 499	- 481	+ 31	+ 49
8(41)	Témoin	+ 260	+ 300	+ 321	+ 40	+ 61
32	Témoin	+ 70	+ 107	+ 139	+ 37	+ 69
43	Témoin		+ 306	+ 330		
47	Témoin		+ 405	+ 403		
2	Roumanie	- 953	- 992	- 1127	- 39	- 174
5	Italie	+ 18	+ 18	+ 64	0	+ 46
6	Japon	+ 169	+ 170	+ 176	+ 1	+ 7
12	Fédération de Russie	+ 68	+ 85	+ 100	+ 17	+ 32
16	Hongrie	+ 56	- 6	+ 12	- 62	- 44
18	Royaume-Uni	+ 70	+ 71	+ 53	+ 1	- 17
20	États-Unis d'Amérique	- 39	- 19	- 21	+ 20	+ 18
21	Mexique	+ 63	+ 63	+ 68	0	+ 5
23	Finlande	+ 61	+ 98	+ 193	+ 37	+ 132
24	Espagne	- 191	- 173	- 146	+ 18	+ 45
34	Acad. sci. Paris	- 73	- 78	- 51	- 5	+ 22
35	France	+ 191	+ 183	+ 189	- 8	- 2
36	Norvège	+ 157	+ 186	+ 206	+ 29	+ 49
37	Belgique	+ 244	+ 251	+ 258	+ 7	+ 14
38	Suisse	+ 183	+ 214	+ 242	+ 31	+ 59
39	Rép. de Corée	- 118		- 783		- 665
40	Suède	- 37	- 39	- 35	- 2	+ 2
44	Australie		+ 270	+ 287		
46	Indonésie		+ 294	+ 321		
48	Danemark		+ 81	+ 112		
49	Autriche		- 325	- 271		
50	Canada		- 130	- 111		
51	Pologne		+ 185	+ 227		
53	Pays-Bas		+ 85	+ 121		
54	Turquie		+ 160	+ 203		
55	Rép. féd. d'Allemagne		+ 208	+ 252		
3	Espagne	+ 21	+ 44	+ 77	+ 23	+ 56

initiale en 1889 pour les prototypes dont les numéros sont compris entre 1 et 40, soit leur première participation à une vérification périodique pour les prototypes n^{os} 41 à 55, c'est-à-dire lors de la deuxième vérification périodique (1946-1953). Les prototypes n^{os} 56 à 72, 74, 75 et 77 ont été comparés pour la première fois dans une vérification périodique, lors de la troisième.

Il est possible de connaître l'effet du nettoyage-lavage sur la masse du prototype international, des témoins et des autres prototypes en comparant leur masse avant nettoyage-lavage à celle qu'ils avaient, après. La figure 9

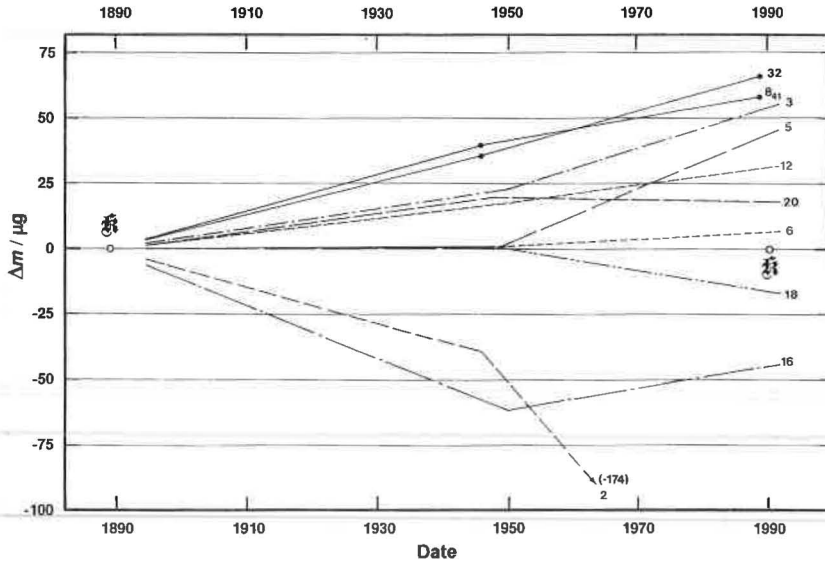


Fig. 6. — Évolution de la masse Δm des prototypes nationaux n° 2 à n° 20 et des deux témoins n° 8(41) et n° 32, par rapport à celle du prototype international \mathcal{K} .

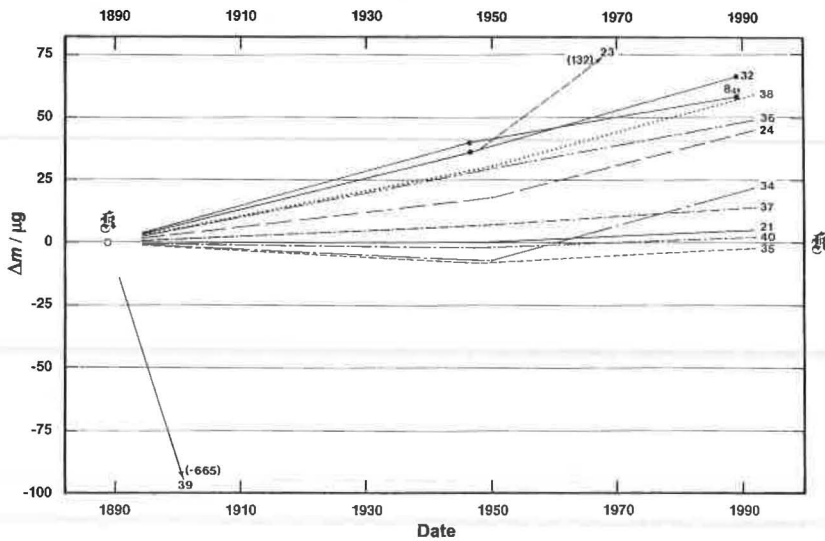


Fig. 7. — Évolution de la masse Δm des prototypes nationaux n° 21 à n° 40 et des deux témoins n° 8(41) et n° 32, par rapport à celle du prototype international \mathcal{K} .

indique l'effet de ce traitement sur chaque prototype en fonction du nombre d'années écoulées depuis le précédent nettoyage-lavage. On constate que

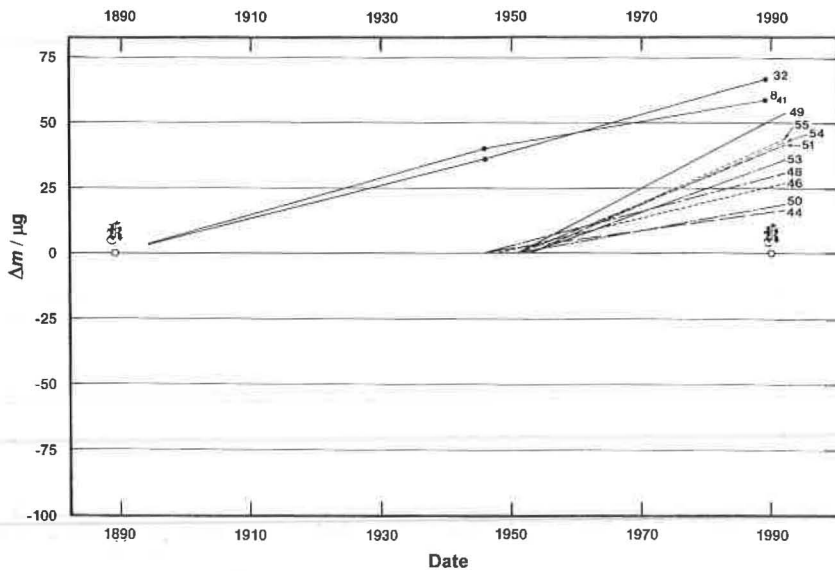


Fig. 8. — Évolution de la masse Δm des prototypes nationaux n° 44 à n° 55 et des deux témoins n° 8(41) et n° 32, par rapport à celle du prototype international Ⓢ.

les points représentatifs des prototypes sont beaucoup plus dispersés que sur la figure 3 qui est résumée par la droite de pente $-1 \mu\text{g/a}$.

Comparaisons de rattachement

La République populaire de Chine et l'Espagne avaient envoyé au BIPM deux prototypes. Seuls les prototypes nationaux, respectivement n°s 60 et 24, ont été inclus dans la troisième vérification périodique. Les seconds prototypes, respectivement n°s 64 et 3, ont été comparés à nos deux étalons d'usage n°s 9 et 31 et à leurs prototypes nationaux dès la fin de la troisième vérification. Ces observations ont été incluses dans le calcul final. La masse de ces prototypes est :

n° 64 1 kg + 0,251 mg ;

n° 3 1 kg + 0,077 mg.

L'Istituto di Metrologia G. Colonnetti à Turin (Italie) avait adressé une demande au BIPM pour que son prototype en platine iridié n° 62 soit étalonné à l'occasion de la troisième vérification. Il a été comparé, entre autres, aux deux prototypes d'usage courant n°s 9 et 31 au début de 1993. Sa masse est :

n° 62 1 kg - 0,907 mg.

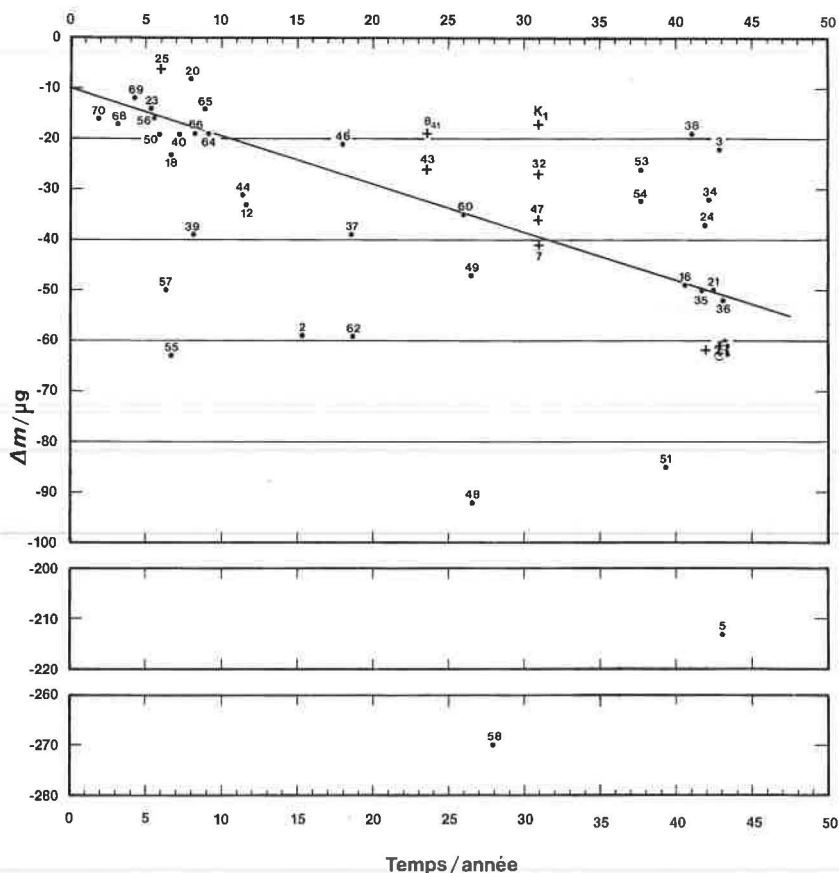


Fig. 9. — Variation de masse Δm causée par le nettoyage-lavage des prototypes ayant participé à la troisième vérification périodique, en fonction du nombre d'années écoulées depuis leur précédent nettoyage-lavage. (● prototypes nationaux ; + prototype international, ses témoins et le prototype n° 25).

Calcul des incertitudes

Les comparaisons de prototypes à l'intérieur d'un groupe, soit avec le prototype international, soit avec les deux témoins, permettent, par la méthode des moindres carrés, de calculer la masse de chacun d'eux à partir de celle de la référence admise. Ce calcul permet d'obtenir également l'écart-type d'une observation et celui de la masse d'un étalon inconnu.

Pour les sept groupes réalisés pendant la troisième vérification périodique, l'écart-type sur une observation était de 1,1 μg à 1,5 μg , et celui sur la valeur de la masse d'un étalon était de 0,4 μg à 0,6 μg . Ces incertitudes sont de type A puisqu'elles sont issues d'un calcul statistique.

De la même façon, dans le calcul final où l'on a tenu compte de toutes les observations, on a obtenu un écart-type de $1,58 \mu\text{g}$ sur une observation et pour la valeur de la masse d'un prototype, un écart-type compris entre $0,35 \mu\text{g}$ et $0,65 \mu\text{g}$ suivant la fréquence où le prototype a été introduit dans le schéma de comparaisons. On peut constater que cette valeur de $1,58 \mu\text{g}$ est légèrement supérieure à celles calculées pour un seul groupe. Ceci est dû au fait que l'hypothèse admise n'est peut-être pas tout à fait exacte (la masse des témoins n^{os} 8(41) et 32 varie en fonction de leur utilisation).

Pour l'estimation de l'incertitude liée à cette hypothèse, deux méthodes ont été utilisées :

— D'une part, le calcul final permet d'obtenir la moyenne des masses des deux témoins à chaque utilisation à partir de leur valeur après le nettoyage-lavage initial et le coefficient de variation de leur masse en fonction du nombre d'utilisations ; ce sont les cercles \circ de la figure 10.

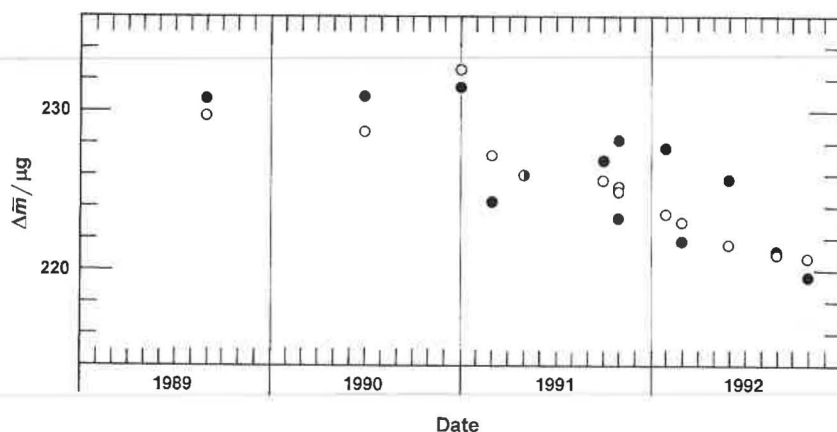


Fig. 10. — Variation de l'excès $\Delta\bar{m}$ sur la valeur nominale de la moyenne des masses des deux témoins n^o 8(41) et n^o 32. Les points \bullet représentent les valeurs trouvées au fur et à mesure des groupes. Les cercles \circ représentent les valeurs obtenues à partir du calcul final.

— D'autre part, en s'appuyant sur les trois groupes où intervient le prototype international et sur les comparaisons des deux témoins aux prototypes d'usage du BIPM n^{os} 9 et 31, on peut connaître la valeur à attribuer aux masses de ces deux témoins pour chaque groupe de prototypes nationaux ; ce sont les points \bullet de la figure 10.

Ces deux possibilités de calcul conduisent à des valeurs de la masse des deux témoins légèrement différentes. L'écart-type de ces treize différences est de $2,3 \mu\text{g}$; il donne une évaluation de l'incertitude supplémentaire, aussi de type A. Cette incertitude supplémentaire se propage directement aux prototypes des groupes G1 à G4 puisque la moyenne des masses des deux témoins est ce qui les rattache à celle du prototype international. L'incertitude composée, u_c (avec $k = 1$) pour la masse de chaque prototype des groupes G1 à G4 est ainsi de $2,3 \mu\text{g}$ et pour 12 degrés de liberté. Cette

incertitude composée est essentiellement dominée par l'incertitude de la moyenne des masses des deux témoins.

Conclusions

Des comparaisons effectuées au cours de la troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme, il est possible de tirer quelques conclusions.

L'évolution de la masse des prototypes fabriqués à partir de 1886 (n^{os} 1 à 40) dont la valeur de la masse a été sanctionnée à la Première Conférence générale des poids et mesures en 1889, et qui sont revenus à l'occasion de la troisième vérification périodique, confirme les valeurs obtenues à la deuxième vérification périodique (1946-1953). À noter que cette masse à laquelle on se réfère est celle obtenue juste après nettoyage-lavage et non pas celle dont il est question précédemment (*voir* figure 3), qui est la masse déterminée avant nettoyage-lavage, ce traitement ayant pour but d'éliminer la contamination. Il y a bien sûr des étalons accidentés qui ne sont pas à prendre en compte (n^{os} 2, 16, 39). Il faut noter aussi le comportement particulier du prototype n^o 23 depuis 1948.

La masse des prototypes nationaux de ce premier lot qui paraissent avoir été bien conservés et bien utilisés a en moyenne augmenté de 0,25 $\mu\text{g/a}$.

La masse des prototypes qui ont participé à la troisième vérification et dont les numéros sont compris entre 44 et 55 montre une évolution plus rapide, de l'ordre de 0,9 $\mu\text{g/a}$ depuis la deuxième vérification périodique.

Il faut toutefois interpréter l'ampleur de ces évolutions avec précaution. C'est probablement la somme de la variation relative de leur masse par rapport à celle du prototype international, de l'usure qui a pu être provoquée par leur utilisation, de l'augmentation de leur masse par une contamination irréversible de leur surface et également d'autres causes encore inconnues.

Le cas du prototype n^o 34, appartenant à l'Académie des sciences de Paris et qui n'est pas le prototype national de la France, est particulier. Il a été étalonné à l'origine, puis en 1950 et pendant la troisième vérification. Il a été utilisé en 1961 au BIPM pour quelques comparaisons spéciales. Depuis, il a été conservé dans son étui de voyage et il est certain qu'il n'a pas été utilisé. Ses valeurs successives sont :

1889	1 kg – 0,073 mg ;
1950	1 kg – 0,078 mg ;
1992	1 kg – 0,051 mg.

L'augmentation de sa masse relative à celle du prototype international (+ 0,027 mg), entre 1950 et 1992, peut être considérée comme significative et sûre.

La figure 9, qui est à rapprocher de la figure 3, indique les variations de masse causées par le nettoyage-lavage sur les prototypes ayant participé à la troisième vérification périodique. Ce changement est fonction du nombre d'années qui se sont écoulées depuis le précédent nettoyage-lavage, en général au BIPM. La dispersion des points témoigne en partie de la plus ou moins bonne qualité de la conservation de l'étalon mais très probablement aussi de celle de sa surface et de l'usage qui en a été fait. Cependant, on peut constater la dispersion assez grande entre le prototype international et ses témoins qui ont tous été conservés de la même manière.

L'interprétation de la figure 9 doit être faite avec prudence car certains prototypes ont pu être soumis à un processus de nettoyage autre que celui du BIPM et dont l'effet peut être différent (ce qui impliquerait un déplacement de leur point représentatif sur cette figure). C'est le cas, entre autres, du prototype n° 6 qui n'a pu être porté sur la figure 9 ou des prototypes n°s 4 et 20 (voir figure 3) qui avaient subi un nettoyage et un lavage dans leur laboratoire, un an auparavant.

La troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme a permis de rassembler au BIPM l'étalon national de tous les pays adhérents à la Convention du Mètre qui possèdent au moins un prototype en platine iridié. La masse de chacun d'eux a pu être déterminée, en fonction de celle du prototype international, avec une incertitude composée de 2,3 μg ce qui constituera une bonne base de départ pour les travaux futurs dans le domaine de la masse.

Remerciements

Je suis reconnaissant à plusieurs personnes de m'avoir aidé, sans eux je n'aurais pu mener à bien cette importante tâche. Ce sont entre autres, P. Carré (informatique), J. Hamon (interférométrie), J.-M. Chartier (laser), J. Hostache (électronique), l'atelier de mécanique. Je voudrais mentionner tout particulièrement Mme M.-J. Coarasa qui a effectué les pesées avant nettoyage-lavage des groupes G3 et G4 et qui, pendant cette troisième vérification périodique, mais aussi depuis de nombreuses années, m'a apporté une aide très précieuse et des avis judicieux. Je remercie aussi M. T. J. Quinn, directeur du BIPM, pour ses conseils et son soutien, ainsi que R. S. Davis, maintenant responsable de la section des masses au BIPM. Je ne voudrais pas manquer de remercier également les membres du NIST (É.-U. d'Amérique) qui ont construit et mis au point dans les années 1960 la balance NBS-2 dont le fonctionnement n'a jamais été pris en défaut et qui a permis de réaliser des pesées d'une très haute qualité.

Septembre 1993

ANNEXE 1

La balance NBS-2

La balance NBS-2 a été étudiée au National Bureau of Standards (aujourd'hui National Institute of Standards and Technology) aux États-Unis d'Amérique et décrite dans [7]. Ce laboratoire en a fait don au BIPM en 1970. Elle a été installée définitivement au sous-sol de l'ancienne salle des balances du BIPM et les premières pesées officielles ont été effectuées en 1973. Cette balance est du type à un seul plateau et deux couteaux. L'étalon de 1 kg déposé sur le plateau est équilibré par un contrepoids en platine iridié (si nécessaire on dispose d'un contrepoids en acier inoxydable). Chaque bras du fléau a une longueur de 5,08 cm. La période d'oscillation est de l'ordre de 37 s. Les couteaux et les plans restent en contact, sous charge, pendant toute la durée de la pesée. Un transporteur, sur lequel peuvent être disposés six étalons de 1 kg, permet de déposer celui que l'on désire sur le plateau. Il est ainsi possible de comparer six étalons (ou moins) dans toutes leurs combinaisons deux à deux. Pratiquement toutes les pesées ont été effectuées en comparant quatre étalons entre eux.

Différentes améliorations ont été apportées à cette balance au cours du temps, dont :

1) l'installation d'une cloche en aluminium de façon à placer cette balance dans une enceinte étanche [8] ;

2) l'amélioration de l'isolation thermique tout en favorisant l'établissement d'une différence de température entre le niveau du plateau et celui du fléau de l'ordre de 0,01 °C [8] ;

3) la mise en place de deux contrepoids pour diminuer les frottements dus aux mouvements de l'ensemble associé au déplacement vertical du transporteur ;

4) l'installation de passages étanches.

Plus récemment, au système de lecture optique des oscillations du fléau installé à l'origine, il a été adjoint un dispositif interférométrique associé à un système de comptage de franges relié à un ordinateur [9]. Les indications envoyées par le compteur de franges sont introduites dans un logiciel spécialement conçu pour ces pesées il y a plusieurs années et qui calcule les masses des différents étalons entrant dans la pesée en fonction de la valeur de la masse de l'étalon de référence.

Pour l'utilisation de cette balance et plus particulièrement au cours de la troisième vérification périodique, on place sur le transporteur six étalons que l'on peut désigner ici par A, B, C, D, E, F, ce qui constitue une *balancée*. Une *pesée* fait intervenir quatre étalons, par exemple A, B, C, D. Les six étalons d'une *balancée* sont comparés par trois pesées :

1^{re} pesée : étalons A, B, C, D ;

2^e pesée : étalons C, D, E, F ;

3^e pesée : étalons E, F, A, B.

Vers 1982, une étude particulière a fait apparaître que, dans les pesées, la masse d'un étalon inconnu par rapport à celle d'un étalon de référence, pouvait varier de façon significative suivant la position occupée par ces étalons dans le déroulement de la pesée. Une étude approfondie s'en est suivie, ce qui nous a conduit à modifier notre façon de faire [10].

Une pesée comparant les quatre étalons A, B, C et D se déroule par six *sous-pesées*. À ces sous-pesées « *directes* » nous ajoutons maintenant six sous-pesées « *opposées* ». Pour les quatre étalons A, B, C, D on a :

pesée directe : A et B, B et C, C et D,
D et A, A et C, B et D ;

pesée opposée : B et A, C et B, D et C,
A et D, C et A, D et B.

Les pesées directe et opposée doivent être effectuées dans des conditions aussi voisines que possible, par exemple, deux jours consécutifs selon la même chronologie.

Pour le calcul de la pesée, on applique la méthode des moindres carrés à partir des moyennes des différences entre les positions d'équilibre de chaque sous-pesée directe et opposée.

La comparaison de deux étalons (A et B par exemple), ou *observation* est effectuée par l'intermédiaire du contrepoids. Les positions d'équilibre du fléau qui sont repérées sur une échelle quelconque (échelle optique graduée au début, ou échelon du compteur de franges ensuite) correspondent aux charges suivantes :

- a) étalon A ;
- b) étalon B ;
- c) étalon B + surcharge S ;
- d) étalon A + surcharge S ;
- e) étalon A.

A et B sont échangés pour la pesée opposée.

La surcharge est un petit cavalier de 3 mg, étalonné, qui sert à déterminer la valeur en masse, d'une division de l'échelle utilisée.

La figure 1 donne un exemple de pesée entre quatre prototypes (pesée directe et pesée opposée) ainsi que le calcul, par la méthode des moindres

carrés, de la masse des trois prototypes inconnus en fonction de la masse du prototype de référence. Le résultat non compensé des observations entre ces quatre prototypes est ensuite associé à ceux des autres observations entre tous les prototypes d'un même groupe.

PESÉE À LA BALANCE NBS-2						
Registre :	5 Mars 1991			(8 h 20-10 h 54)		
R10-51						
Kilogrammes	[8(41)]	[21]	[36]	[37]		
Thermomètre : RE2	Résistance étalon : 225350					
Pont : F17A	Temp. R. étalon : 20,5 °C		Corr. j. pression : 781 Pa			
Sous-pesées	A	B	B + S	A + S	A	A - B
1	7 468	8 842	27 362	25 899	7 501	- 1 418,1
2	8 193	7 339	25 798	26 601	8 265	828,2
3	8 407	8 105	26 533	26 793	8 473	280,7
4	8 674	8 298	26 728	27 066	8 768	357,2
5	8 091	8 598	27 029	26 435	8 165	- 550,5
6	8 300	7 190	25 532	26 626	8 411	1 102,3
Lect. ASL	Temp. °C	Lect. Press	Pression Pa	Hygr.	CO ₂	M. vol. air
1 2,754 831 0	20,378	100 505,0	101 286,0	0,490	0,000 65	1,197 36
2 2,754 835 0	20,378	100 505,0	101 286,0	0,490	0,000 65	1,197 36
3 2,754 841 0	20,379	100 505,0	101 286,0	0,490	0,000 65	1,197 35
4 2,754 848 0	20,380	100 505,0	101 286,0	0,490	0,000 65	1,197 35
5 2,754 857 0	20,381	100 505,0	101 286,0	0,490	0,000 65	1,197 35
6 2,754 867 0	20,382	100 505,0	101 286,0	0,490	0,000 65	1,197 34
6 2,754 877 0		100 505,0	101 286,0	0,490	0,000 65	1,197 34
Masse de la surcharge : 3,026 6 mg						
Comparaison	Val. div. (microg)	Diff. (mg)	Obs.-Calc. (mg)	Dérives en mg chgt. masse déplt. surch.		
[21]-[8(41)]	0,163 962	- 0,253 25	0,000 85	- 0,007 33	0,010 04	
[36]-[21]	0,164 512	0,139 49	- 0,001 38	- 0,004 19	0,010 09	
[37]-[36]	0,164 722	0,056 78	0,003 57	- 0,003 50	0,008 95	
[8(41)]-[37]	0,164 811	0,065 81	0,005 80	- 0,003 25	0,010 94	
[36]-[8(41)]	0,164 932	- 0,108 28	0,004 95	- 0,007 23	0,013 29	
[37]-[21]	0,165 586	0,196 30	0,002 23	- 0,001 36	0,010 51	
Contrainte n° 1	[8(41)] = 0,300 0 mg (valeur du fichier)					
	Différences : pesée « directe »					
RÉSULTAT DE LA PESÉE						
Masses	Val. nom. (mg)	Excès (mg)	Écart-type (mg)			
[8(41)]	1 000 000	0,300 00	0,000 00			
[21]	1 000 000	0,045 91	0,003 61			
[36]	1 000 000	0,186 77	0,003 61			
[37]	1 000 000	0,239 98	0,003 61			
Écart-type de la sous-pesée : 0,005 11 mg						
Cette pesée est stockée sous le nom PES/91-63 sur le disque BNBSO4 et traitée avec le fichier R10-50 enregistré PRE/91-59.						

Fig. 1 (a). — Exemple d'impression du fichier d'une pesée « directe ». Le premier bloc de données indique les références des kilogrammes prototypes et de l'équipement utilisés, le deuxième les lectures de la balance en divisions de l'échelle utilisée, et le troisième les lectures relatives aux conditions de chaque pesée. Ces données sont suivies des différences de masse observées et du résultat de la pesée.

PESÉE À LA BALANCE NBS-2						
Registre : R10-52		6 Mars 1991		(9 h 09-12 h 28)		
Kilogrammes	[8(41)]	[21]	[36]	[37]		
Thermomètre : RE2	Résistance étalon : 225350					
Pont : F17A	Temp. R. étalon : 20,5 °C		Corr. j. pression : 781 Pa			
Sous-pesées	B	A	A + S	B + S	B	B - A
1	8 827	7 406	25 989	27 358	8 827	1 394,7
2	7 147	7 896	26 281	25 440	7 236	- 795,1
3	8 089	8 277	26 796	26 538	8 169	- 222,8
4	8 305	8 574	27 046	26 722	8 382	- 296,2
5	8 593	7 976	26 359	26 971	8 650	614,1
6	7 137	8 129	26 594	25 492	7 245	- 1 047,0
Lect. ASL	Temp. °C	Lect. Press	Pression Pa	Hygr.	CO ₂	M. vol. air
1	2,754 857 0	20,381	100 497,0	0,490	0,000 65	1,197 25
	2,754 861 0		100 497,0			
2	2,754 914 0	20,387	100 497,0	0,490	0,000 65	1,197 22
	2,754 925 0		100 496,0			
	2,754 872 0		100 496,0			
3	2,754 881 0	20,382	101 277,0	0,490	0,000 65	1,197 23
4	2,754 881 0	20,383	101 277,0	0,490	0,000 65	1,197 23
5	2,754 891 0	20,384	101 277,5	0,490	0,000 65	1,197 23
6	2,754 902 0	20,385	101 278,0	0,490	0,000 65	1,197 23
	2,754 914 0		100 497,0			
Masse de la surcharge : 3,026 6 mg						
Comparaison	Val. div. (microg)	Diff. (mg)	Obs.-Calç. (mg)	Dérives en mg		
				chgt. masse	déplt. surch.	
[8(41)]-[21]	0,163 097	0,248 20	0,000 20	- 0,004 20	0,004 21	
[21]-[36]	0,165 434	- 0,134 77	- 0,000 20	- 0,007 66	0,015 00	
[36]-[37]	0,164 094	- 0,047 10	0,005 14	- 0,005 80	0,012 31	
[37]-[8(41)]	0,164 433	- 0,055 66	0,005 54	- 0,004 57	0,010 85	
[8(41)]-[36]	0,164 918	0,118 77	0,005 34	- 0,000 48	0,005 15	
[21]-[37]	0,164 886	- 0,186 41	0,000 40	- 0,009 10	0,018 03	
Contrainte n° 1	[8(41)] = 0,300 0 mg (valeur du fichier)					
	➤ Différences : pesée « opposée »					
RÉSULTAT DE LA PESÉE						
Masses	Val. nom. (mg)	Excès (mg)	Écart-type (mg)			
[8(41)]	1 000 000	0,300 00	0,000 00			
[21]	1 000 000	0,052 00	0,003 78			
[36]	1 000 000	0,186 57	0,003 78			
[37]	1 000 000	0,238 81	0,003 78			
Écart-type de la sous-pesée : 0,005 35 mg						
Cette pesée est stockée sous le nom PES/91-65 sur le disque BNBSO4 et traitée avec le fichier R10-50 enregistré PRE/91-59.						

Fig. 1 (b). — La pesée « opposée » correspondant à la pesée « directe » mentionnée précédemment figure 1 (a).

5/6 mars 1991

Comparaison des prototypes nationaux (Groupe 2)

Liste des étalons : 8(41) 21 36 37

Contrainte

8(41) = 0,321 54

Observations		Val. observ.	Val. calc.	Écart
8(41)-21	=	0,250 73	0,251 05	- 0,000 32
21-36	=	- 0,137 13	- 0,137 72	0,000 59
36-37	=	- 0,051 94	- 0,052 72	0,000 78
37-8(41)	=	- 0,060 74	- 0,060 61	- 0,000 13
8(41)-36	=	0,113 53	0,113 33	0,000 20
21-37	=	- 0,191 36	- 0,190 44	- 0,000 91
Écart-type d'une observation				0,000 81

Masses des étalons et écarts-types

8(41)	:	0,321 54	0,000 00
21	:	0,070 49	0,000 57
36	:	0,208 21	0,000 57
37	:	0,260 93	0,000 57

Équations normales

3	- 1	- 1	- 1	1	0,424 99
- 1	3	- 1	- 1	0	- 0,579 21
- 1	- 1	3	- 1	0	- 0,028 34
- 1	- 1	- 1	3	0	0,182 56
1	0	0	0	0	0,321 54

Variance et covariances réduites (multipliées par 1 000)

0	0	0	0
0	500	250	250
0	250	500	250
0	250	250	500

Observations et contraintes enregistrées dans le fichier R10-51/52 du disque FIMAO2.

Fig. 1 (c). — Différences de masse calculées par la méthode des moindres carrés à partir des moyennes de chacune des sous-pesées des figures 1 (a) et 1 (b) ; la contrainte correspond à la valeur provisoire du prototype n° 8(41). Ces valeurs sont suivies des excès, par rapport à 1 kg, de la masse des prototypes comparés, excès exprimés en milligramme, et des incertitudes associées.

5 mars/25 avril 1991

Comparaison des prototypes nationaux (Groupe 2)

Liste des étalons : 8(41) 21 36 37 38 40 44 53 54 32 60 65

Contrainte			moyennes des pesées des 5/6 mars 1991	
Observations	=	Val. observ.	Val. calc.	Écarts
8(41)	=	0,321 54		
8(41)-21	=	0,250 73	0,250 50	0,000 23
21-36	=	- 0,137 13	- 0,138 19	0,001 06
36-37	=	- 0,051 94	- 0,051 80	- 0,000 14
37-8(41)	=	- 0,060 74	- 0,060 50	- 0,000 23
8(41)-36	=	0,113 53	0,112 31	0,001 22
21-37	=	- 0,191 36	- 0,189 99	- 0,001 36
36-37	=	- 0,051 62	- 0,051 80	0,000 19
37-38	=	0,017 14	0,016 34	0,000 80
38-40	=	0,277 46	0,276 22	0,001 23
40-36	=	- 0,241 06	- 0,240 76	- 0,000 30
36-38	=	- 0,035 08	- 0,035 46	0,000 38
37-40	=	0,291 96	0,292 56	- 0,000 60
38-40	=	0,277 27	0,276 22	0,001 05
40-8(41)	=	- 0,353 08	- 0,353 06	- 0,000 01
8(41)-21	=	0,252 03	0,250 50	0,001 53
21-38	=	- 0,175 18	- 0,173 65	- 0,001 52
38-8(41)	=	- 0,075 46	- 0,076 84	0,001 38
40-21	=	- 0,103 60	- 0,102 57	- 0,001 03
44-53	=	0,165 65	0,165 60	0,000 05
53-54	=	- 0,080 50	- 0,081 67	0,001 17
54-32	=	0,066 87	0,067 33	- 0,000 46
32-44	=	- 0,151 89	- 0,151 26	- 0,000 62
44-54	=	0,084 07	0,083 93	0,000 14
53-32	=	- 0,013 79	- 0,014 34	0,000 55
54-32	=	0,066 95	0,067 33	- 0,000 38
32-60	=	- 0,158 96	- 0,159 72	0,000 76
60-65	=	0,087 09	0,087 14	- 0,000 06
65-54	=	0,006 32	0,005 25	0,001 07
54-60	=	- 0,095 05	- 0,092 39	- 0,002 66
32-65	=	- 0,074 00	- 0,072 58	- 0,001 42
60-65	=	0,086 58	0,087 14	- 0,000 56
65-44	=	- 0,077 86	- 0,078 69	0,000 83
44-53	=	0,166 33	0,165 60	0,000 73
53-60	=	- 0,173 64	- 0,174 06	0,000 42
60-44	=	0,010 07	0,008 46	0,001 61
65-53	=	0,087 72	0,086 91	0,000 81
...				

Fig. 1 (d). — Début de la liste des résultats pour les prototypes du groupe G2 commençant par les valeurs données précédemment dans la figure 1 (c).

ANNEXE 2

Correction de poussée de l'air

Au cours des comparaisons de la troisième vérification périodique, il a été nécessaire d'appliquer une correction de poussée de l'air. Celle-ci est calculée à partir de la température, de la pression atmosphérique, de l'humidité et de la teneur en CO₂ de l'air ainsi que du volume des étalons, à l'aide de la « Formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide (1981) » [5].

Le récepteur thermique est une sonde Rosemount de 25 Ω ; sa résistance est mesurée à l'aide d'un pont de résistance Automatic Systems Laboratories (ASL, modèle F17A), où le dernier digit représente 0,1 mK. La résistance de cette sonde a été comparée à celle d'un thermomètre à résistance à tige de fabrication Tinsley à la température ambiante en 1991 et montre une excellente stabilité dans le temps.

La pression atmosphérique à l'intérieur de l'enceinte est mesurée à l'aide d'une jauge Garrett de type absolu ayant un domaine de mesure compris entre zéro et 120 000 Pa, avec une précision de 1 Pa. Le capteur en quartz est de type capacitif. Cette jauge a été comparée tous les un à deux mois au manobaromètre interférentiel du BIPM [11] avec une incertitude de l'ordre de 0,2 Pa. Entre deux comparaisons on peut considérer que la pression atmosphérique à l'intérieur de l'enceinte était connue à environ 2 Pa.

L'humidité est mesurée avec un capteur résistif au chlorure de lithium associé à un lecteur Hydrodynamics. Il a été comparé à un hygromètre EG & G à point de rosée par une circulation d'air en circuit fermé à l'intérieur de l'enceinte, à quatre reprises au cours de la vérification périodique. L'incertitude sur l'humidité était probablement un peu inférieure à 0,01.

La teneur en dioxyde de carbone (CO₂) est mesurée après préparation de chaque *balancée*, par prélèvement de l'air, au niveau du plateau de la balance, avant la fermeture de l'enceinte. Cette mesure est effectuée avec un analyseur infrarouge Lira 3000 de chez MSA. Le gaz étalon était un mélange d'azote contenant 900×10^{-6} de CO₂ pour une capacité de 1000×10^{-6} de l'appareil.

Le volume utilisé pour chaque prototype était celui déterminé à son origine. La différence maximale de volume entre deux étalons participant à la troisième vérification périodique était de l'ordre de 0,12 cm³.

Au cours de la troisième vérification périodique,

- la température est restée comprise entre 20,2 °C et 21,2 °C ;
- la pression atmosphérique a pu être maintenue très près de la pression atmosphérique normale (entre 101 260 Pa et 101 500 Pa) grâce à un dispositif utilisé au moment de la fermeture de l'enceinte de la balance ;
- l'humidité, étant réglée dans la salle des balances, a pu être maintenue entre 0,45 et 0,54 environ ;
- la teneur en dioxyde de carbone est restée comprise entre 0,000 55 et 0,000 75.

Si l'on ne veut pas avoir une incertitude supérieure à 0,2 µg sur la correction de poussée de l'air, étant donnée la différence maximale de volume de 0,12 cm³, il faut que la masse volumique de l'air soit connue avec une incertitude relative d'environ 1×10^{-3} , ce qui est largement réalisé.

L'utilisation de la « Formule pour la détermination de la masse volumique de l'air humide (1981) » ou de celle de (1981/91) n'entraîne donc aucune erreur significative sur les corrections de poussée de l'air.

ANNEXE 3

Fabrication des prototypes en platine iridié

Dans les deux publications rendant compte de la comparaison initiale des quarante premiers prototypes en platine iridié entre eux et au prototype international du kilogramme [13], ainsi que de la deuxième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme [1], il est donné un certain nombre d'indications sur les propriétés physiques (composition de l'alliage, masse volumique) des prototypes n^{os} 1 à 61.

Je voudrais ici donner ces mêmes renseignements pour les prototypes fabriqués depuis près de vingt ans (prototypes n^{os} 62 à 80). Ces données peuvent être utiles à la communauté métrologique intéressée par le domaine de la masse. Le terme « prototype » concerne les étalons en platine iridié étudiés à leur origine au BIPM et dont la masse de 1 kg est ajustée dans la limite de 1 mg. La liste de ces « prototypes » comporte les numéros 1 à 80 (septembre 1993).

Alliage de platine iridié — réalisation des prototypes

C'est la société Johnson-Matthey Ltd. à Londres (Royaume-Uni) qui a été chargée de l'élaboration des lingots successifs. L'alliage constituant les prototypes contient 90 % de platine et 10 % d'iridium mais aussi d'autres métaux en faible quantité. Lors de la fabrication de chaque lingot des analyses spectrographique et chimique de l'alliage sont pratiquées, ainsi qu'une radiographie par rayons gamma pour vérifier l'absence de cavités.

Les prototypes mentionnés dans les paragraphes suivants ont été tirés du même lingot dans l'année indiquée* :

Les prototypes n^{os} 62 et 63, en 1972 ;

Les prototypes n^{os} 65 à 67 et les étalons n^{os} 650 et 651, en 1979 ;

Les prototypes n^{os} 68 à 73 et l'étalon n^o 690, en 1981 ;

Les prototypes n^{os} 74 à 80, en 1986.

Les étalons n^{os} 650, 651, 690 et 691 sont des étalons dont la masse est descendue au-dessous de la tolérance (1 kg – 1 mg) au cours de leur ajustage. L'étalon n^o 651 a été cédé au National Physical Laboratory (Royaume-Uni) en échange d'une ébauche en platine iridié fabriquée par Englehard au Royaume-Uni dont il a été tiré l'étalon n^o 691.

Le tableau IV donne la composition de chacun de ces lingots.

TABLEAU IV

Composition de l'alliage des prototypes en platine iridié n^o 62 à n^o 80

n ^{os}	62-63	64	65-66-67 650-651	68 à 73 690	74 à 80
composant	fraction massique × 10 ⁶				
Iridium	98 700	100 400	97 000	97 500	99 600
Palladium	70	7	10	20	20
Rhodium	50	20	300	50	70
Argent	10	30	10	10	2
Bore	10	6			1
Calcium	1	2	< 1	< 1	< 1
Cuivre	20	6	50	100	20
Fer	50	10	100	200	20
Magnésium	1	< 1	< 1	< 1	< 10
Manganèse			< 1		
Nickel	20		20	20	10
Or	30	10	< 1	20	10
Plomb	3				
Silicium	30	8	10		20
Platine	le reste				

* Je voudrais indiquer ci-dessous, pour les prototypes plus anciens, la même information, qui n'a pas été mentionnée dans les publications antérieures :

Les prototypes n^{os} 41 et 42, en 1928 ;

Les prototypes n^{os} 43, 44 et 47, en 1938 ;

Les prototypes n^{os} 45, 46 et 48, en 1938 ;

Les prototypes n^{os} 49 et 50, en 1949 ;

Les prototypes n^{os} 60 et 61 et l'étalon E59 (voir l'Annexe 4 pour ce dernier), en 1963.

Le procédé de fabrication des lingots ayant servi à la réalisation des prototypes n^{os} 62 à 64 a été le même que celui décrit par A. Bonhoure [14]. Les lingots suivants ont été fabriqués suivant une nouvelle méthode [12].

Les ébauches provenant des lingots sont amenées à une masse de 1 kg plus quelques dizaines de grammes. La masse volumique de l'alliage est ensuite déterminée au BIPM sur chaque ébauche. La finition (polissage et ajustage) des étalons n^{os} 62 et 63 a été réalisée à l'aide de pâtes à base de poudre de diamant dont les grains sont de plus en plus petits. Tous les prototypes dont les numéros sont compris entre 64 et 80 ont été réalisés (usinés, polis et ajustés) à l'aide d'un outil à pointe de diamant [12].

Détermination de la masse volumique

La masse volumique de l'alliage est déterminée sur chaque ébauche par la méthode hydrostatique en utilisant l'eau comme étalon de référence. L'eau dite « du robinet » au BIPM est bidistillée. On lui admet une masse volumique à 4 °C égale à 999,972 kg·m⁻³ et sa dilatation thermique, celle donnée par Chappuis [15].

L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) avait, en 1976, recommandé l'utilisation d'une table de masse volumique du Standard Mean Ocean Water (SMOW) [16]. Dans cette table, la masse volumique à 4 °C était admise comme 999,975 kg·m⁻³ et la dilatation moyenne pondérée proposée par Bigg [17]. La masse volumique de l'eau du robinet bidistillée au BIPM est plus légère que celle du SMOW d'environ 0,003 kg·m⁻³ et donc admise égale à 999,972 kg·m⁻³ [18]. Par souci de continuité et d'homogénéité, la table de dilatation de l'eau de Chappuis a été conservée. Lorsqu'une nouvelle table de la masse volumique de l'eau sera établie par le Comité consultatif pour la masse et les grandeurs apparentées (CCM), il sera ainsi facile de transformer les valeurs des masses volumiques (ou volumes).

Depuis 1980 (prototype n^o 65) on tient compte, au BIPM, de la quantité de gaz dissous contenue dans l'eau au moment des pesées. La différence de masse volumique entre une eau saturée en gaz atmosphériques dissous et celle dégazée en fonction de la température de l'eau a été étudiée par plusieurs chercheurs [19]. Une étude faite au BIPM en 1981 [20] a montré que cet effet de gaz atmosphériques dissous dans l'eau variait linéairement en fonction du taux de saturation, à une température donnée.

Telles qu'étaient conduites les déterminations de masse volumique au BIPM jusqu'en septembre 1993, on admettait que la quantité de gaz atmosphériques dissous, à la température des pesées (22 °C environ), était de l'ordre de 0,6 fois la saturation.

Le tableau V donne les valeurs des masses volumiques des prototypes et étalons en platine iridié déterminées depuis 1972 par lingots successifs. On pourra noter la bonne homogénéité des masses volumiques du platine iridié dans chaque lingot.





TABLEAU V

*Masse volumique à 0 °C des prototypes en platine iridié n° 62 à n° 80
et des étalons n^{os} 650, 651, 690, 691*

n°	Masse volumique/kg.m ⁻³
62	21 546,64
63	21 546,68
64	21 555,98
65	21 535,30
66	21 535,27
67	21 535,40
650	21 535,37
651	21 535,15
68	21 544,82
69	21 544,53
70	21 544,57
71	21 545,10
72	21 544,68
73	21 544,62
690	21 544,65
74	21 557,34
75	21 557,23
76	21 557,27
77	21 557,32
78	21 557,33
79	21 557,37
80	21 557,31
691	21 534,38

ANNEXE 4

Quelques renseignements sur les prototypes en platine iridié

n°	Renseignements
K1	Témoin de  , à partir de 1889 ^(a) .
1	Témoin de  , à partir de 1889 ^(a) , réformé en 1925 après une chute, remplacé comme témoin par le n° 7 (non attribué).
2	Attribué à la Roumanie en 1891 (PV* 1891, p. 29).
3	Attribué à l'Espagne en 1889 ^(b) .
4	Attribué aux États-Unis d'Amérique en 1889 ^(b) .
5	Attribué à l'Italie en 1889 ^(b) .
6	Attribué au Japon en 1889 ^(b) .
7	Témoin de  depuis 1925 (PV 1925, p. 62 ; 7 ^e CGPM ⁺ , 1927, p. 79).
8(41)	Porte le n° 41 et ses accessoires le n° 8. Puisqu'il n'y a pas de prototype marqué 8 on nomme celui-ci 8(41). Témoin de  en 1905 (PV 1905, p. 110 ; 4 ^e CGPM, 1907, p. 37).
9	Attribué au BIPM en 1889 ^(b) . Chute dans la balance Bunge en septembre 1949 (PV 1950, p. 32).
10	Attribué au Portugal en 1889 ^(b) .
11	Attribué à la Serbie en 1889 ^(b) , endommagé en 1907 et remplacé en 1925 par le n° 29 appartenant auparavant au Conservatoire national des arts et métiers, Paris, France (PV 1925, p. 15 et p. 82).
12	Attribué à la Russie en 1889 ^(b) .
13	Attribué à la France en 1889 ^(b) .
14	Attribué à l'Autriche en 1889 ^(b) .
15	Attribué à la Bavière en 1889 ^(b) .
16	Attribué à la Hongrie en 1889 ^(b) .

- 17 Attribué à la France en 1889^(b), détenu par l'Administration des Monnaies, puis par le Service des instruments de mesure (PV 1952, p. 46). En 1993, il est déposé au Département métrologie et qualité à Ivry-sur-Seine, dépendant de l'École des mines de Douai (France).
- 18 Attribué à la Grande-Bretagne en 1889^(b).
- 19 Attribué à l'Italie en 1889^(b).
- 20 Attribué aux États-Unis d'Amérique en 1889^(b).
- 21 Attribué au Mexique en 1891 (PV 1891, p. 28).
- 22 Attribué à l'Allemagne en 1889^(b), accidenté en 1944 à Berlin.
- 23 Attribué à la Finlande en 1890 (PV 1890, p. 52).
- 24 Attribué à l'Espagne en 1889^(b).
- 25 Attribué à la France en 1889^(b), détenu par l'Observatoire de Paris jusqu'en 1958, époque à laquelle il a été acheté par le BIPM (PV 1958, p. 19).
- 26 Attribué à l'Académie de Saint-Petersbourg (Russie) en 1889^(b).
- 27 Attribué au Danemark en 1889^(b), réformé en 1946, remplacé par le n° 48 en 1949 (PV 1950, p. 16).
- 28 Attribué à la Belgique en 1889^(b).
- 29 Appartenant au Conservatoire national des arts et métiers, Paris, France jusqu'en 1925, puis au Royaume des Serbes, Croates et Slovènes en remplacement du n° 11, accidenté (PV 1925, p. 15).
- 30 Attribué au Japon en 1894 (PV 1894, p. 91).
- 31 Attribué au BIPM en 1889^(b). Chute dans la balance Bunge en février 1951 (PV 1952, p. 45).
- 32 Témoin de ~~8~~ en 1905 (PV 1905, p. 110 ; 4^e CGPM, 1907, p. 37).
- 33 Attribué à l'Autriche en 1889^(b).
- 34 Attribué à la France en 1889^(b), détenu par l'Académie des sciences de Paris.
- 35 Attribué à la France en 1889^(b).
- 36 Attribué à la Norvège en 1889^(b).
- 37 Attribué à la Belgique en 1889^(b).
- 38 Attribué à la Suisse en 1889^(b).
- 39 Attribué au Japon en 1894 (PV 1894, p. 91). Il a été cédé en 1958 à la République de Corée après la seconde guerre mondiale.
- 40 Attribué à la Suède en 1889^(b).

- 41 Attribué à la Tchécoslovaquie en 1929 (8^e CGPM, 1933, p. 38) ; appartenant à la République slovaque depuis 1993.
- 42 Attribué à la Turquie en 1935 (PV 1935, p. 26), réformé en 1953 (PV 1954, p. 22) et échangé contre le n^o 54. Le n^o 42 a été conservé par le BIPM ; il est maintenant accompagné d'une surcharge et connu sous le n^o 42'.
- 43 Témoin de K en 1939 (PV 1939, p. D 10).
- 44 Attribué à l'Australie en 1947 (PV 1948, p. 30).
- 45 Attribué à l'Argentine en 1939 (PV 1939, p. D 11) ; perdu en 1986.
- 46 Attribué aux Indes néerlandaises en 1939 (PV 1939, p. D 11) devenues l'Indonésie.
- 47 Témoin de K en 1939 (PV 1939, p. D 10).
- 48 Attribué au Danemark en 1949 en remplacement du n^o 27 (PV 1950, p. 16).
- 49 Attribué à l'Autriche en 1951 (PV 1952, p. 30).
- 50 Attribué au Canada en 1951 (PV 1952, p. 30).
- 51 Attribué à la Pologne en 1952 (PV 1952, p. 30).
- 52 Attribué à l'Allemagne en 1954 (PV 1954, p. 22).
- 53 Attribué aux Pays-Bas en 1953 (PV 1954, p. 22).
- 54 Attribué à la Turquie en 1953 (PV 1954, p. 22) en remplacement du n^o 42.
- 55 Attribué à l'Allemagne en 1954 (PV 1956, p. 45) ; appartenant à la République fédérale d'Allemagne, depuis la réunification en 1990.
- 56 Attribué à l'Afrique du Sud en 1955 (PV 1956, p. 25).
- 57 Attribué à l'Inde en 1958 (PV 1958, p. 19).
- 58 Attribué à la République arabe unie en 1963 (PV 1964, p. 44), appartenant maintenant à la République arabe d'Égypte.
- 59 Cet étalon a été acheté par le National Research Laboratory of Metrology (Japon) à Stanton Instruments (Royaume-Uni) en 1963. C'est par erreur qu'il a été inclus dans la liste des prototypes en platine iridié. Au NRLM il porte le n^o E59.
- 60 Attribué à la République populaire de Chine en 1963 (PV 1965, p. 39).
- 61 Attribué à la République populaire de Chine en 1963 (PV 1965, p. 39) ; réformé en 1978 et remplacé par le n^o 64.
- 62 Appartenant à l'Istituto di Metrologia G. Colonnetti, Turin, Italie, depuis 1974 (PV 1974, p. 41).

- 63 Appartenant au BIPM depuis 1974.
(Les prototypes n° 62 et n° 63 sont les deux seuls prototypes polis et ajustés à l'aide de pâte à base de poudre de diamant.)
- 64 Attribué à la République populaire de Chine en 1983 (PV 1984, p. 50). C'est le premier prototype usiné, poli et ajusté à l'aide d'un outil à pointe de diamant.
- 65 Attribué à la Tchécoslovaquie en 1981 (PV 1982, p. 36) ; il appartient à la République slovaque depuis 1993.
- 66 Attribué au Brésil en 1983 (PV 1984, p. 50).
- 67 Appartenant au BIPM depuis 1983 (PV 1984, p. 50).
- 68 Attribué à la République populaire démocratique de Corée en 1987 (PV 1987, p. 37).
- 69 Attribué au Portugal en 1987 (PV 1987, p. 37).
- 70 Attribué à la République fédérale d'Allemagne en 1987 (PV 1987, p. 37).
- 71 Attribué à Israël en 1987^(c).
- 72 Attribué à la République de Corée en 1989^(c).
- 73 Appartenant au BIPM depuis 1988^(c).
- 74 Attribué au Canada en 1989^(c).
- 75 Appartenant au Hong Kong Government Standards and Calibration Laboratory, Hong Kong depuis 1992^(c).
- 76 Appartenant à l'Istituto di Metrologia G. Colonnetti depuis 1993 (PV 1994, à *paraître*).
- 77 Appartenant au BIPM depuis 1992^(c).
- 78 Non attribué.
- 79 Non attribué.
- 80 Non attribué.

* PV : abréviation de *Proc.-verb. Com. int. poids et mesures*.

+ CGPM : abréviation de *Comptes Rendus Conf. gén. poids et mesures*.

^(a) 1^{re} CGPM, 1889, p. 48.

^(b) 1^{re} CGPM, 1889, p. 40.

^(c) distribués après la 3^e vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme, en 1993.

BIBLIOGRAPHIE

1. BONHOURE A., *BIPM Travaux et Mémoires*, 1966, **22**, C1-C71.
2. *BIPM Proc.-verb. Com. int. poids et mesures*, 1986, **54**, 56-58.
3. *BIPM Proc.-verb. Com. int. poids et mesures*, 1989, **57**, 15-16.
4. GIRARD G., Le nettoyage-lavage des prototypes du kilogramme au BIPM, BIPM 1990, 19 pages.
5. GIACOMO P., *Metrologia*, 1982, **18**, 33-40.
6. DAVIS R. S., *Metrologia*, 1992, **29**, 67-70.
7. ALMER H. E., *J. Res. N.B.S.*, 1972, **76C**, 1-10.
8. *BIPM Proc.-verb. Com. int. poids et mesures*, 1974, **42**, 37-40.
9. *BIPM Proc.-verb. Com. int. poids et mesures*, 1988, **56**, 59-61.
10. *BIPM Proc.-verb. Com. int. poids et mesures*, 1983, **51**, 40-43.
CARRÉ P., DAVIS R. S., *J. Res. N.B.S.*, 1985, **90**, 331-339.
11. BONHOURE J., TERRIEN J., *Metrologia*, 1968, **4**, 59-68 et 148.
12. QUINN T. J., *Platinum Metals Review*, Johnson Matthey, 1986, **30**, 74-79.
BIPM Proc.-verb. Com. int. poids et mesures, 1981, **49**, 40-43.
13. TORNOË H., *BIPM Travaux et Mémoires*, 1890, **7**, 1-9.
THIESEN M., *BIPM Travaux et Mémoires*, 1898, **9**, 3-21, B3-B48, C3-C48.
14. BONHOURE A., *Microtecnic*, 1952, **VI**, 204-206.
15. CHAPPUIS P., *BIPM Travaux et Mémoires*, 1907, **13**, D1-D41.
16. IUPAC Commission I.4, Recommendation for Redetermination of the Absolute Density of Water, *Pure and Appl. Chem.*, 1976, **45**, 1-9.
17. BIGG P. H., *Brit. J. Appl. Phys.*, 1967, **18**, 521-525.
18. GIRARD G., MENACHÉ M., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1972, **274**, Série B, 377-379.
MENACHÉ M., BEAUVERGER C., GIRARD G., *Annales Hydrographiques*, Paris, 1978, **6**, N° 750, 37-76.
19. BIGNELL N., *Metrologia*, 1983, **19**, 57-59.
20. GIRARD G., COARASA M.-J., *Proc. Conf. Precise Measurement Fundamental Constants II*, 1981, *NBS Special Pub.* **617**, 1984, 453-459.

**COMITÉ CONSULTATIF
POUR LA MASSE ET LES GRANDEURS APPARENTÉES**

MEETING OF 1993

Note on the use of the English text

To make its reports and those of its various Comités Consultatifs more widely accessible the Comité International des Poids et Mesures has decided to publish an English version of these reports. Readers should note that the official record is always that of the French text. This must be used when an authoritative reference is required or when there is doubt about the interpretation of the text.

Note sur l'utilisation du texte anglais

Afin de faciliter l'accès à ses rapports et à ceux des divers Comités consultatifs, le Comité international des poids et mesures a décidé de publier une version en anglais de ces rapports. Le lecteur doit cependant noter que le rapport officiel est toujours celui qui est rédigé en français. C'est le texte français qui fait autorité si une référence est nécessaire ou s'il y a doute sur l'interprétation.

THE BIPM

AND THE CONVENTION DU MÈTRE

The Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) was set up by the Convention du Mètre signed in Paris on 20 May 1875 by seventeen States during the final session of the diplomatic Conference of the Metre. This Convention was amended in 1921.

BIPM has its headquarters near Paris, in the grounds (43 520 m²) of the Pavillon de Breteuil (Parc de Saint-Cloud) placed at its disposal by the French Government; its upkeep is financed jointly by the Member States of the Convention du Mètre*.

The task of the BIPM is to ensure worldwide unification of physical measurements; it is responsible for:

- establishing the fundamental standards and scales for measurement of the principal physical quantities and maintaining the international prototypes;
- carrying out comparisons of national and international standards;
- ensuring the co-ordination of corresponding measuring techniques;
- carrying out and co-ordinating determinations relating to the fundamental physical constants that are involved in the above-mentioned activities.

BIPM operates under the exclusive supervision of the Comité International des Poids et Mesures (CIPM) which itself comes under the authority of the Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM).

The Conférence Générale consists of delegates from all the Member States of the Convention du Mètre and meets at present every four years. At each meeting it receives the Report of the Comité International on the work accomplished, and it is responsible for:

- discussing and instigating the arrangements required to ensure the propagation and improvement of the International System of Units (SI), which is the modern form of the metric system;
- confirming the results of new fundamental metrological determinations and the various scientific resolutions of international scope;
- adopting the important decisions concerning the organization and development of BIPM.

The Comité International consists of eighteen members each belonging to a different State: it meets at present every year. The officers of this committee issue an Annual Report on the administrative and financial position of BIPM to the Governments of the Member States of the Convention du Mètre.

The activities of the BIPM, which in the beginning were limited to the measurements of length and mass and to metrological studies in relation to these quantities, have been extended to standards of measurement of electricity (1927), photometry (1937), ionizing radiations (1960), to time scales (1988) and to amount of substance (1993). To this end the original laboratories, built in 1876-1878, were enlarged in 1929; new buildings were constructed in 1963-1964 for the ionizing radiation laboratories, in 1984 for the laser work and in 1988 a new building for a library and offices was opened.

Some forty physicists or technicians work in the BIPM laboratories. They mainly conduct metrological research, international comparisons of realizations of units and the verification of standards used in the above-mentioned areas. An annual report published

* As of 31 December 1993, forty-seven States were members of this Convention: Argentina (Rep. of), Australia, Austria, Belgium, Brazil, Bulgaria, Cameroon, Canada, Chile, China (People's Rep. of), Czech Republic, Denmark, Dominican Republic, Egypt, Finland, France, Germany, Hungary, India, Indonesia, Iran, Ireland, Israel, Italy, Japan, Korea (Dem. People's Rep. of), Korea (Rep. of), Mexico, Netherlands, New Zealand, Norway, Pakistan, Poland, Portugal, Romania, Russian Federation, Spain, Slovak Republic, South Africa, Sweden, Switzerland, Thailand, Turkey, United Kingdom, U.S.A., Uruguay, Venezuela.

in the Procès-Verbaux des séances du Comité International des Poids et Mesures gives the details of the work in progress.

In view of the extension of the work entrusted to the BIPM, the CIPM has set up since 1927, under the name of Comités Consultatifs, bodies designed to provide it with information on matters that it refers to them for study and advice. These Comités Consultatifs, which may form temporary or permanent Working Groups to study special subjects, are responsible for co-ordinating the international work carried out in their respective fields and proposing recommendations concerning units. In order to ensure worldwide uniformity in units of measurement, the Comité International accordingly acts directly or submits proposals for sanction by the Conférence Générale.

The Comités Consultatifs have common regulations (*BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures*, 1963, 31, 97). Each Comité Consultatif, the chairman of which is normally a member of CIPM, is composed of delegates from the major metrology laboratories and specialized institutes, a list of which is drawn up by CIPM, as well as individual members also appointed by CIPM and one representative of BIPM. These committees hold their meetings at irregular intervals; at present there are nine of them in existence:

1. The Comité Consultatif d'Électricité (CCE), set up in 1927.
2. The Comité Consultatif de Photométrie et Radiométrie (CCPR), new name given in 1971 to the Comité Consultatif de Photométrie (CCP) set up in 1933 (between 1930 and 1933 the preceding committee (CCE) dealt with matters concerning Photometry).
3. The Comité Consultatif de Thermométrie (CCT), set up in 1937.
4. The Comité Consultatif pour la Définition du Mètre (CCDM), set up in 1952.
5. The Comité Consultatif pour la Définition de la Seconde (CCDS), set up in 1956.
6. The Comité Consultatif pour les Étalons de Mesure des Rayonnements Ionisants (CCEMRI), set up in 1958. In 1969 this committee established four sections: Section I (Measurement of x and γ rays, electrons), Section II (Measurement of radionuclides), Section III (Neutron measurements), Section IV (α -energy standards). In 1975 this last section was dissolved and Section II was made responsible for its field of activity.
7. The Comité Consultatif des Unités (CCU), set up in 1964 (this committee replaced the "Commission for the System of Units" set up by the CIPM in 1954).
8. The Comité Consultatif pour la Masse et les grandeurs apparentées (CCM), set up in 1980.
9. The Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM), set up in 1993.

The proceedings of the Conférence Générale, the Comité International, the Comités Consultatifs, and the Bureau International are published under the auspices of the latter in the following series:

- *Comptes rendus des séances de la Conférence Générale des Poids et Mesures*;
- *Procès-Verbaux des séances du Comité International des Poids et Mesures*;
- *Sessions des Comités Consultatifs*;
- *Recueil de Travaux du Bureau International des Poids et Mesures* (this collection for private distribution brings together articles published in scientific and technical journals and books, as well as certain work published in the form of duplicated reports).

The Bureau International also publishes monographs on special metrological subjects and, under the title "*Le Système International d'Unités (SI)*", a booklet, periodically up-dated, in which all the decisions and recommendations concerning units are collected.

The collection of the *Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures* (22 volumes published between 1881 and 1966) ceased in 1966 by a decision of the CIPM.

Since 1965 the international journal *Metrologia*, edited under the auspices of the CIPM, has published articles on the more important work on scientific metrology carried out throughout the world, on the improvement in measuring methods and standards, on units, etc., as well as reports concerning the activities, decisions, and recommendations of the various bodies created under the Convention du Mètre.

Comité International des Poids et Mesures

Secretary
J. Kovalevsky

President
D. Kind

MEMBERS

OF THE

COMITÉ CONSULTATIF

POUR LA MASSE ET LES GRANDEURS APPARENTÉES

President

K. IZUKA, Member of the Comité International des Poids et Mesures,
c/o National Research Laboratory of Metrology, Tsukuba.

Members

BUREAU NATIONAL DE MÉTROLOGIE, Paris : Institut National de Métrologie
[INM] du Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris.

CSIRO, Division of Applied Physics [CSIRO], Lindfield.

D. I. MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY [VNIIM], Saint-Petersburg.

ISTITUTO DI METROLOGIA G. COLONNETTI [IMGC], Turin.

KOREA RESEARCH INSTITUTE OF STANDARDS AND SCIENCE [KRISS], Taejon.

NATIONAL INSTITUTE OF METROLOGY [NIM], Beijing.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY [NIST], Gaithersburg.

NATIONAL PHYSICAL LABORATORY [NPL], Teddington.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA [NRC], Ottawa.

NATIONAL RESEARCH LABORATORY OF METROLOGY [NRLM], Tsukuba.

OFFICE FÉDÉRAL DE MÉTROLOGIE [OFMET], Wabern.

PHYSIKALISCH-TECHNISCHE BUNDESANSTALT [PTB], Braunschweig and Berlin.

SLOVENSKÝ METROLOGICKÝ ÚSTAV [SMU], Bratislava.

VAN SWINDEN LABORATORIUM [VSL], Delft.

The Director of the Bureau International des Poids et Mesures [BIPM],
Sèvres.

AGENDA
for the 5th meeting

1. Opening of the meeting.
 2. Designation of a rapporteur.
 3. Approval of the agenda.
 4. Third periodic verification of national prototypes.
 5. Reports of the Mass Working Groups :
 - a) Mass standards,
 - b) Density.
 6. Report of the Force Working Group.
 7. Reports of the Pressure Working Groups :
 - a) High pressures,
 - b) Medium pressures,
 - c) Low pressures.
 8. Developments of prototype balances.
 9. Present status and future work on a possible new definition of the kilogram.
 10. Humidity standards.
 11. Working Group membership.
 12. Miscellaneous :
 - a) Report to the CIPM and Recommendation,
 - b) Future meeting,
 - c) Any other business.
-
-

REPORT
OF THE
COMITÉ CONSULTATIF
POUR LA MASSE ET LES GRANDEURS APPARENTÉES
(5th Meeting — 1993)
TO THE
COMITÉ INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES

by M. PLASSA, Rapporteur

The Comité Consultatif pour la Masse et les grandeurs apparentées (CCM) held its fifth meeting at the Bureau International des Poids et Mesures, at Sèvres, on Wednesday 9 and Thursday 10 June 1993.

The following were present :

K. IZUKA, member of the CIPM, President of the CCM.

The delegates from member laboratories :

Bureau National de Métrologie, Paris : Institut National de Métrologie [INM] du Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris (C. MORILLON).

CSIRO, Division of Applied Physics [CSIRO], Lindfield (J. B. PATTERSON).

Istituto di Metrologia G. Colonnetti [IMGC], Turin (M. PLASSA, G. MOLINAR).

Korea Research Institute of Standards and Science [KRISS], Taejon (Kwang-Hwa CHUNG).

National Institute of Metrology [NIM], Beijing (Qing-Zhong LI, Ruixian SUN, Langxian WANG, interpreter).

National Institute of Standards and Technology [NIST], Gaithersburg (R. M. SCHOONOVER, C. R. TILFORD).

National Physical Laboratory [NPL], Teddington (R. WILSON, P. R. STUART).

National Research Council of Canada [NRC], Ottawa (G. D. CHAPMAN).

National Research Laboratory of Metrology [NRLM], Tsukuba (K. UCHIKAWA, A. OOIWA).

Office Fédéral de Métrologie [OFMET], Wabern (J.-G. ULRICH, W. BEER).

Physikalisch-Technische Bundesanstalt [PTB], Braunschweig and Berlin (M. GLÄSER, M. PETERS).

Slovenský Metrologický Ústav [SMU], Bratislava (R. SPURNÝ).

Van Swinden Laboratorium [VSL], Delft (R. MUIJLWIJK).

The Director of the Bureau International des Poids et Mesures [BIPM] (T.J. QUINN).

Invited guest :

A. BRAY, Politecnico di Torino, former President of the CCM.

Also attending the meeting :

J. BONHOURE, M.-J. COARASA, R. S. DAVIS, G. GIRARD and A. PICARD [BIPM].

Absent :

D. I. Mendelejev Institute for Metrology [VNIIM], Saint-Petersburg.

1. Opening of the meeting

The President opens the meeting by introducing himself, welcoming those present and thanking Prof. Bray, former President of the CCM, for attending the meeting. The delegates, invited guest and other attendees are introduced. The KRISS is now officially a member laboratory of the CCM. Prof. Bray thanks all the attendees for their activity during his presidency and Dr Iizuka for his invitation to attend, since he is eager to know the results of the third periodic verification of national prototypes of the kilogram that was started during his presidency. Ms Plassa is nominated as rapporteur. The agenda is adopted.

2. Third periodic verification of national prototypes

The President calls on Mr Girard to report on the conclusions of the third periodic verification of national prototypes. The text of the report on the third periodic verification of national prototypes will be published

in an appendix to the report of this meeting, *see* page G 127. Mr Girard briefly recalls the previous verifications, and reminds the delegates that the international prototype of the kilogram was not involved in the first verification. He refers to document CCM/93-8 and describes the plan adopted for the verification. This involves the international prototype, its official copies (*témoins*) and BIPM working standards at the beginning, the middle and the end of the verification, and four groups of ten prototypes which were compared with two official copies. Actually thirty-four national prototypes were sent to the BIPM for the verification. To these were added five new prototypes recently machined at BIPM and prototype No. 34 of the Académie des Sciences de Paris, which had not been used since 1961 and had spent the intervening period in its travel container.

Procedures

Mr Girard recalls briefly the first phase of the verification, i.e. the study of the effects of cleaning and washing on the international prototype and its six official copies, whose results were reported at the CCM meeting in 1991, and the CIPM decisions :

— to take as a reference the mass of the international prototype immediately after cleaning and washing by the BIPM method,

— to apply this method of cleaning and washing to all the national prototypes.

He notes that of the prototype kilograms involved in the third verification, only BIPM working standards Nos. 9 and 31 were not cleaned and washed. The NBS-2 balance was used for weighings.

After the first comparison of the official copies and BIPM working standards with the international prototype in 1989, the second phase of the verification started. The thirty-four national prototypes, the five new kilograms and No. 34 were divided into four groups (G1 to G4). The following sequence was then carried out :

a) Prototypes of group G1 were compared, before any cleaning operation, with two BIPM working standards ;

b) Official copies Nos. 8(41) and 32, were compared with working standards Nos. 9 and 31, were cleaned and washed, and were again compared with standards Nos. 9 and 31 ;

c) Prototypes of group G1 were cleaned and washed within a day or two of each other and then compared with the two official copies in the following sequence :

i) No. 8(41) with five national prototypes,

ii) No. 32 with the other five national prototypes,

iii) No. 8(41) with two prototypes used in i) and three prototypes used in ii),

iv) No. 32 with the remaining three prototypes used in i) and the remaining two prototypes used in ii) ;

d) The two official copies were again compared with working standards Nos. 9 and 31.

This sequence was repeated for groups G2, G3 and G4.

Between groups G2 and G3 a comparison of official copies Nos. 8(41), 32, 7 and of prototypes Nos. 9 and 31 with the international prototype of the kilogram was performed. The goal of these intermediate comparisons was to verify the stability of the official copies Nos. 8(41) and 32.

A final comparison of all official copies and BIPM working standards with the international prototype concluded the third periodic verification of national prototypes of the kilogram.

Calculations

Corrections for air buoyancy were calculated using the « Equation for the determination of the density of moist air (1981) ». During the course of the comparisons, preliminary estimates showed that the mass of official copies Nos. 8(41) and 32 had diminished significantly. Calculations taking into account all the observations were carried out with several different hypotheses. The most satisfactory added an adjustable parameter for each of the official copies Nos. 8(41) and 32, which allowed its mass to vary linearly as a function of use. The other prototypes were assumed to be stable, account being taken of the linear mass increase of $+ 0,036 8 \mu\text{g/d}$ in the first months after cleaning and washing.

Results

The results of these comparisons are summarized by Mr Girard in a table that reports the mass values of all the prototypes involved plus three others that were calibrated just at the end of the verification.

Mr Girard also presents three graphs that show the evolution in the observed masses of the official copies and other prototypes since their fabrication. The first two graphs refer to older prototypes, fabricated in 1886. With few exceptions, some of which have an explanation, these prototypes show an increase in mass with respect to the international prototype. The third graph refers to prototypes fabricated later, which were calibrated only during the second and third verifications. These prototypes also show an increase in mass, which on the average is larger than that of the older ones.

A fourth graph shows the mass change due to cleaning and washing as a function of the time elapsed since the last cleaning/washing at the BIPM : points are scattered around a line that indicates a slope of $- 1 \mu\text{g/a}$, determined from calibrations prior to the third verification. Some of the

large changes may be explained by poor maintenance conditions ; for many other cases too little is known about the use, maintenance and cleaning of the standards.

Uncertainty

The standard deviation σ_{obs} of a single observation within a group ranges from 1,1 μg to 1,5 μg , and the resulting standard deviation σ_{E} of the mass of a standard ranges from 0,4 μg to 0,6 μg . By a simultaneous least squares fit to all the data the values $\sigma_{\text{obs}} = 1,58 \mu\text{g}$ and $\sigma_{\text{E}} = 0,35 \mu\text{g}$ to 0,65 μg are obtained. The uncertainty which results from the hypothesis that the masses of official copies Nos. 8(41) and 32 vary linearly as a function of use was also calculated, and the resulting combined uncertainty (type A) is 2,3 μg ($k = 1$) with 12 degrees of freedom.

Conclusions

Mr Girard draws the following conclusions from the results of the third verification. The change in mass of prototypes fabricated in 1886 (numbers 1 to 40), provided they are well stored and carefully used, is roughly + 0,25 $\mu\text{g/a}$. The mass of prototypes fabricated between the first and the second verification (numbers 44 to 55) shows a greater change, about 0,9 $\mu\text{g/a}$. These changes are a combination of change in mass with respect to the international prototype and of wear occasioned by use.

The President thanks Mr Girard and opens the discussion.

Discussion

Mr Bray asks for a possible explanation of the changes in mass of prototypes with respect to the international prototype. He also asks if it is possible to set rules for the maintenance of prototypes. Mr Girard replies that the changes found are relative values ; we do not know the absolute mass changes. As for the maintenance, this problem was discussed in the Working Group on Mass Standards, but further work is necessary to establish a sound recommendation. Mr Quinn adds some comments on possible causes of mass changes : there is an increase due to surface contamination, which is removed by cleaning (but some contaminants, like mercury, are not easily removed), there may be outgassing or diffusion to the inside, depending on the concentration of gas with respect to equilibrium. There is much more work to do, and the development of good balances will make it possible to complete a study in a reasonable time.

Mr Peters would like to know what was the uncertainty one century ago. Mr Girard says that at the time of the first measurements a probable error of 2 μg was calculated. Mr Davis observes that the balance repeatability

had a standard deviation of 10 μg to 12 μg , and the 2 μg value is based on the means of the observations. Mr Tilford remarks that K1, which was fabricated at the same time as the international prototype, changes very little with respect to it. He comments that the fabrication method changed, and it is possible that older prototypes contain more gas. As regards mercury, he thinks that its concentration must differ greatly from laboratory to laboratory. Mr Quinn wonders if the storage conditions are really very important, since surface contamination, except that of mercury, may be removed by cleaning. Mr Peters asks if it would be possible to recalculate the old data. Mr Davis replies that it would be possible, because all observations were recorded, but very time consuming. He has made some checks and found no errors in the old calculations, which seem to have been very accurate.

Ms Plassa asks if national stainless steel standards will also be calibrated on the occasion of the third periodic verification and Mr Quinn replies that stainless steel standards are not included in the verification (it concerns only platinum-iridium prototypes), but that the BIPM will offer to verify these national standards soon.

Certificates

Mr Quinn now describes the certificates that will soon be sent to laboratories : they will give the mass value, the uncertainty and information about the linear drift in the first months after cleaning and washing. Several questions are raised, concerning the possibility of more information about drift, the expression of uncertainty and the possible effect of travel.

A point is raised by Mr Muijlwijk and supported by many delegates, namely that the information about the mass value of prototypes as received at BIPM, before cleaning and washing, should be supplied. Mr Girard would not like to include this on the certificate, which should in principle give the result of the verification without additional information, because the first weighing has a different uncertainty. He knows that the information will be valuable to laboratories and has planned that an addendum will be sent with the certificate, stating the mass deduced for each prototype in the condition in which it was received.

The results and conclusions of the third periodic verification will be reported to the CIPM. A detailed paper, including details on the fitting of the data, is published as an appendix to this report p. G 127, and will appear in the *Procès-Verbaux of the CIPM* and *Metrologia*.

Declaration

The President proposes that the CCM formally approve the results of the third periodic verification. Mr Bray supports the idea and a declaration is approved by the CCM.

The CCM having reviewed a report and the results of the third periodic verification of national prototypes of the kilogram, expresses its satisfaction with the work done and the successful conclusion reached.

The President congratulates Mr Girard for the successful accomplishment and conclusion of the third verification of national prototypes.

3. Accreditation

The President invites CCM members to exchange ideas about the problem of a possible accreditation of national standards laboratories, and invites Mr Quinn to start the discussion. Mr Quinn says he has taken part in some debates with directors of laboratories, in particular at the EUROMET delegates meeting in Turin in May 1993. He summarizes the situation by saying that, as a consequence of the application of international standards like ISO 9000 and EN 45000, some laboratories are under pressure to apply for an accreditation of their services. The general feeling is that no accreditation is foreseen for national primary standards ; however, there is international acknowledgment of standards based on the international comparisons, and an attempt is being made to document the status of standards on the basis of published results of international comparisons, which are often scattered and not readily accessible. A summary of recent international comparisons will appear in *Metrologia* for such quantities as voltage, resistance and laser wavelength. A draft document will be proposed to the CIPM, that will contain a general scheme which can be applied in several fields. However, this cannot be done for every quantity, and the definition of a national standard differs from one country to another. The CIPM has also asked consultative committees to express an opinion on this problem and how to treat the relevant quantities.

Mr Wilson reports that it was intended that all the standard calibration services at the NPL would be formally accredited by NAMAS as soon as possible. A quality manager had been appointed to oversee the operation. Significant progress had been made and the first batch of services would be submitted to NAMAS for accreditation in the autumn of 1993. Other activities at the NPL, such as research, development and the provision of standards, would be subjected to ISO 9000 quality control criteria. Mr Chapman says that by Canadian law the NRC has a priority in every field, and thus cannot be required to adopt particular standards. The NRC takes part in international comparisons, but its participation is completely voluntary. Mr Quinn and Mr Wilson add that since industrial laboratories must be accredited, industrial representatives push for compulsory accreditation of all laboratories. Commercial problems are thus the basis for the pressure put on laboratories by commercial concerns.

Mr Tilford says that everybody agrees on the usefulness of international comparisons, and in particular the CCM has been a very useful ground for comparisons in the pressure field, but the difference between a primary standard and a consensus standard must never be forgotten. He thinks that the proposed scheme may be the nucleus of a useful mechanism, but care must be taken to ensure that this mechanism does not become too unwieldy. Mr Stuart recalls that it is necessary to close international comparisons after a certain time, otherwise new countries continue to join indefinitely. In the opinion of Mr Quinn, periodic comparisons could be envisaged. Mr Peters thinks that the ISO 9000 standard is not clear enough as far as primary standards are concerned, and should be modified. Mr Molinar agrees with the proposed action, although it will not solve all problems, especially those relating to derived quantities : in some cases even the definition of the primary standard is not quite clear. Mr Bray underlines the two different aspects, commercial and technical, of the accreditation problem.

The President then summarizes the discussion by saying that the CCM is in favour of Mr Quinn's proposal, but it is expected that the discussion will be resumed at the next CCM meeting.

4. Reports of the Working Groups

The President now asks the chairmen of the working groups for their reports beginning with the Working Group on Mass Standards.

4.1 Mass standards

Ms Plassa refers the delegates to her written report on the activities of the working group (document CCM/93-7) and says that the group held a meeting on 7 June 1993 at the BIPM. There has been a large amount of research work, mainly on the effects of ambient parameters and of cleaning and recontamination, on platinum-iridium and stainless steel standards or samples. Since so many results were obtained and presented to the working group, Ms Plassa asks the President for permission to invite some of the authors to present their own work.

Influence of ambient parameters on platinum-iridium and stainless steel standards

Ms Plassa asks Mr Picard to report on the results of the BIPM study on surface effects on Pt-Ir mass standards, described in document CCM/93-6.

Mr Picard starts by saying that the study was aimed at quantifying the surface-related influence of changes in ambient humidity, temperature and pressure on the apparent mass of Pt-Ir prototypes. A further experimental

study is now in progress to evaluate the reproducibility of changes in apparent mass between ambient laboratory conditions and vacuum. These studies were carried out using two 1 kg masses of diamond-machined Pt-Ir ; one is a right circular cylinder and the other is made up of four disks having a total surface area close to 150 cm², which is twice the surface area of the cylinder. Their masses were compared using the flexure-strip balance. One of the three parameters was varied and the other two were kept constant.

From these measurements the changes in mass difference were deduced as a function of relative humidity, h , pressure, p , and temperature, T . For a difference of surface area of 75 cm² the values obtained are $\Delta m/\Delta h = 1,8 \mu\text{g}$ (i.e. a change in mass of 18 ng for a change in relative humidity of 1 %), $\Delta m/\Delta p = -0,18 \text{ ng}\cdot\text{Pa}^{-1}$ and $\Delta m/\Delta T = -0,3 \mu\text{g}\cdot\text{K}^{-1}$, respectively. The conclusion is that for diamond-machined 1 kg mass standards the effects of changes in ambient conditions of humidity, pressure and temperature are small and can easily be kept below 0,1 μg . A variation in mass with time, which is not correlated with changes in ambient conditions, and whose origin is, for the time being, unknown was also detected. The magnitude of the change is similar to that observed for Pt-Ir kilogram standards in the months following cleaning and washing.

Five successive measurements of the mass difference of the same two artefacts, alternately in vacuum ($\sim 1 \text{ Pa}$) and at atmospheric pressure, were carried out. A pressure of 1 Pa is low enough to reduce buoyancy effects to negligible proportions. The results obtained suggest that the reproducibility of the mass difference between vacuum and atmospheric pressure is better than 0,5 μg . After exposure to vacuum the changes in mass difference as a function of temperature and pressure are similar to those previously obtained, but in the case of humidity the coefficient is about ten times that found in the previous measurements made entirely at atmospheric pressure. Possible explanations for the greater humidity coefficient, as well as for the apparent increase in mass difference between the two artefacts upon going from atmosphere to vacuum, are being investigated.

Mr Picard concludes that progress has been made in characterizing the mass changes of diamond-machined Pt-Ir surfaces both as a function of changing ambient conditions and when standards are subjected to vacuum.

Then Ms Plassa invites Mr Gläser to describe the research carried out at the PTB on the measurement of adsorption layers on mass standards by weighing and ellipsometry (document CCM/93-2). The two independent techniques were used at the same time, under controlled environmental conditions. The study was aimed at quantifying the sorption-induced mass changes on stainless steel reference standards due to the following influencing parameters : ambient humidity, pressure, temperature, alloy composition, surface finish, cleanliness of the surface.

Mr Gläser describes briefly the principles of ellipsometry, a non-destructive optical technique by which adsorption layers can be measured

directly on a mass standard and the surface contamination of mass standards can be monitored on the basis of optical constants. The experimental set-up comprises two measuring instruments, a 1 kg mass comparator and an ellipsometer, both arranged in the same vacuum chamber. Inside the chamber the humidity can be varied in the range $0,03 \leq h \leq 0,77$ or the pressure can be reduced to about 5 mPa. The ellipsometric measurements were performed directly on commercial 1 kg masses of classes E1 and E2, while two pairs of 1 kg artefacts with surface areas of $\sim 880 \text{ cm}^2$ and $\sim 490 \text{ cm}^2$ were used for the mass comparisons.

Mr Gläser shows a graph which illustrates the repeated variations of the relative humidity inside the chamber, the corresponding changes in the ellipsometric parameter, together with the calculated layer thickness, and the gravimetric parameter, namely the mass difference between the two artefacts. The results show that the two independent techniques yield strongly correlated results which, of course, are also correlated with the relative humidity. The data can also be plotted in the form of an adsorption isotherm. The amount of the adsorbed mass per area at zero humidity can be inferred and differs from zero; the shape of the adsorption isotherm indicates hydrophilic behaviour for cleaned, polished stainless steel surfaces. Within the limited range $0,3 \leq h \leq 0,6$, the isotherm can be approximated linearly, the slope being $\Delta m/\Delta h = 35 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$. This value is a little higher than, but of the same order as, the BIPM value, reported by Mr Picard for clean platinum-iridium surfaces. A small, reversible hysteresis was detected between adsorption and desorption. Within the measurement uncertainty no influence was found relating to the composition of the steel alloy, the different surface finishes or to the ambient temperature, but the degree of cleanliness of the surface strongly influences the adsorption isotherm.

On exposure to vacuum, the two independent techniques again yield strongly correlated results, and demonstrate that the surfaces are affected by reversible and irreversible changes in the adsorption layers. Irreversible increases are attributed to contamination by oil particles originating from the turbo pump; after correction for the irreversible changes, the adsorption isotherm becomes reversible, and shows a marked hysteresis which can be referred to different equilibrium humidities during evacuation and re-ventilation of the vacuum chamber. For a 1 kg stainless steel mass standard a reversible change in mass of 6 μg is calculated.

The conclusion is, as with platinum-iridium, that the sorption-induced mass changes of carefully cleaned stainless steel reference standards can practically be neglected, and that the ellipsometric technique could successfully be applied to platinum-iridium prototype kilograms.

Mr Wilson comments that the reported hysteresis effect is typical and has been noticed also at the NPL with different contaminants, including mercury.

Cleaning and recontamination

Mr Gläser continues by describing the PTB investigation, by weighing and ellipsometry, on cleaning procedures for stainless steel mass standards (document CCM/93-3). The techniques were the same as already described. Five kilograms were used ; one remained without any cleaning in the mass comparator, the others were exchanged so that, before and after a cleaning procedure, the mass differences against the reference standard and the ellipsometric parameters could be determined quasi-simultaneously. The cleaning procedures investigated were :

S : washing in a Soxhlet apparatus ;

B : BIPM procedure ;

UE : ultrasonic cleaning in ethanol ;

UW : ultrasonic cleaning in bidistilled water.

Also two different drying procedures were investigated.

A strong correlation was again found between the weighing results and the ellipsometric ones. The results can be summarized as follows : the effect of cleaning in a Soxhlet apparatus with ethanol is comparable with that of the BIPM method, whereas ultrasonic cleaning in ethanol seems to be slightly more efficient for stainless steel mass standards. If drying is necessary, a moderate drying procedure is preferable. In comparison with the gravimetric method, ellipsometry has the decisive advantage of being an absolute technique, thus enabling the surface cleanliness to be judged directly for each mass standard. The cleaning procedures UE, B and S yield reproducible and absolutely clean surfaces.

Ms Plassa then asks Mr Morillon to report on the INM results. Mr Morillon says that INM chose to study the influence of cleaning methods on reference kilograms using the gravimetric method in conjunction with the INM mass comparator. A surface analysis device was also designed and is at present under construction. Before this study, all standards were cleaned by dusting or blowing with dry air or nitrogen, and the INM is interested in verifying the efficiency of the BIPM cleaning/washing method.

Three 1 kg platinum-iridium standards and a 1 kg Alacrite standard were used. The standard JM15, made in 1975, was not cleaned during the study and showed good stability with a mass increase of 9 μg in eight years. Prototype No. 13, made in 1889, was cleaned and washed following the BIPM procedure and showed an important contamination, with a mass loss of 15 μg after the first cleaning and of 4 μg after the second cleaning. This means that its mass had increased by 19 μg in eight years. As shown in document CCM/93-7, this increase is in very good agreement with that calculated on the basis of a formula that the NPL has derived for prototype No. 18, fabricated in the same year. Standard No. 44*, which was damaged in 1985, showed poor reproducibility of the cleaning effect, perhaps due to the combined effect of scratches and polish quality.

The Alacrite kilogram No. 07 was compared with JM15. It was cleaned with optical paper impregnated with ethanol, and then with iso-propanol. The results of weighing show an important mass decrease of more than 50 μg after the first cleaning, and a slight mass increase (6 μg) after the second cleaning, that could be due to the cleaning method : the optical paper could react with alcohol and contaminate the standard surface. The mass of Alacrite kilogram No. 09 was followed for several days after cleaning. Before cleaning, the mass was stable ; after cleaning there was a remarkable increase in mass (of the order of 30 μg) which shows a logarithmic behaviour in the first days and became linear in the following days. This study is still in progress.

Mr Uchikawa is now invited to summarize research carried out at the NRLM, which will shortly be published in *Metrologia*¹. He says that the NRLM carried out an investigation on cleaning and contamination of specimens diamond-cut from prototype material, by means of surface analysis techniques, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and thermal desorption spectroscopy (TDS). Mr Uchikawa shows graphs of the spectra obtained by XPS analysis. Gaseous contaminants (C, O, N) and metallic contaminants (Cu, Hg) were detected on the surfaces of as-received specimens. The following methods were compared : argon-ion sputtering, steam-jet cleaning (SJC) by a procedure similar to that used at the BIPM and ultrasonic cleaning with acetone or ethanol (UCS). Results show that UCS is more effective than SJC in reducing carbon deposits : for example the amount of carbon was reduced to about two-thirds by SJC and to one half by UCS. Thermal desorption spectroscopy was used to detect differences in the amount of the adsorbed water, and it was noticed that SJC produced surfaces with a larger amount of water.

After cleaning, the specimens were re-exposed to air and the process of contamination was followed for several months by analysing the surfaces with XPS. It was noticed that carbon and oxygen were re-adsorbed, and that re-adsorption was faster with cleaner surfaces. After about three months of exposure to air the graphs show that contamination levels for oxygen converge to a common value, irrespective of the cleaning method ; the pattern is the same for carbon, but convergence is reached after about six months. No mercury re-adsorption was detected. Contamination proceeds much faster in the first month than in the succeeding five months.

Analysis of the carbon bonds with hydrogen, oxygen and ^-OH allowed the contaminants to be identified as hydrocarbons from the ambient air. The mass of contaminants not removed by cleaning was evaluated for a prototype : the calculation gives an estimate of 37 μg with SJC and 24 μg

¹ IKEDA S., UCHIKAWA K., HASHIGUCHI Y., NAGOSHI M., KASAMURA H., SHIOZAWA K., FUJITA D., YOSHIHARA K., Surface Analytical Study of Cleaning Effects and the Progress of Contamination on Prototypes of the Kilogram, *Metrologia*, 1993, **30**, 133-144.

with UCS. The mass adsorbed in a six-month exposure to air was also computed : the result is 4,3 μg for SJC and 16 μg for UCS. These results are in reasonable agreement with data from weighing.

The oxidation, reduction and dissolution of surface metals by SJC were also investigated. Oxidation of Pt was not observed ; a certain oxidation of Ir was observed, but the oxidized metal is not dissolved by steam. The contamination by mercury is attributed to contamination by the cutting oil. This was analysed by two sensitive chemical methods and showed small amounts of mercury and copper (in the 1×10^{-6} range). Mr Uchikawa's conclusion is that attention must be drawn to the need for improvement in the conservation of prototypes so as to maintain the stability of mass standards.

Ms Plassa points out the following correlation in the experimental results : when different cleaning procedures are applied, a more effective surface cleaning corresponds to a larger mass increase after cleaning. She comments that the fact that the NRLM has not detected adsorption of mercury from the ambient air, in contrast with what happened at the NPL, is in accord with a comment previously made by Mr Tilford on the irregular distribution of mercury.

Ms Plassa now calls on Mr Wilson to describe the NPL experiment (document CCM/93-5). The study concerns mercury contamination observed on clean Pt-Ir samples exposed to typical laboratory environments. The specimens were foils of a pure platinum-10 % iridium alloy, and were analysed by XPS : they were first thoroughly cleaned by Ar-ion sputtering, then removed from the vacuum system and carried to four different laboratories where they were exposed to air for nineteen days. Mr Wilson shows the spectrum of a contaminated sample, with the presence not only of the expected carbon and oxygen contaminants, but also of mercury. There is a layered structure of C and O over Hg adsorbed on the Pt-Ir substrate. It was demonstrated that washing with hot water or cleaning with a chamois leather impregnated with ethanol and ether does not remove mercury.

The mass change due to adsorption was calculated for a prototype exposed to the same conditions as the specimens and for the same time. In this, the increase due to C and O would be 9 μg , constant from site to site, and the increase due to mercury would vary from 1 μg to 14 μg . The level of mercury in the laboratory air was well below the safety limits ; its origin may be such different sources as mercury spilt from thermometers or mercury in fungicides. The mercury adsorption, once equilibrium is reached, could be stable. The results suggest that mass laboratories should be monitored for mercury contamination.

Mr Chapman asks if Mr Wilson thinks that mercury forms a true amalgam with platinum. Mr Wilson replies that the formation of a true amalgam would take a long time. Mr Tilford shares this view and asks if the international prototype of the kilogram and its copy K1 may have been

exposed to mercury contamination. Mr Quinn says that it is impossible to know.

Ms Plassa now reports on the work of the IMGC. Preliminary results of a study on the cleaning of stainless steel standards by the ultrasonic/solvents method show, for example, a mass decrease of 100 μg for a kilogram not cleaned in twenty years, followed by a mass increase of 20 μg in two months. Ms Plassa also summarizes an investigation on the effect of various cleaning procedures on stainless steel surfaces, published in *Applied Surface Science*². The cleaning procedures adopted were :

- ultrasonic cleaning in an ethanol+ether mixture (UCS) ;
- IMGC steam cleaning (after UCS) ;
- heat treatment in nitrogen at 400 °C and 100 kPa (after UCS).

The effects were studied by weighing, TDS-thermal desorption spectroscopy and surface analysis (XPS and Auger electron spectroscopy (AES)).

Steam cleaning applied after UCS caused a further decrease in mass, but TDS showed that the amount of desorbed contaminants did not decrease : in fact AES and XPS studies show that the mass decrease should be attributed to dissolution in water of an oxidized form of surface iron, a process which also results in a strong chromium enrichment of the surface. Heat treatment in nitrogen for one hour applied after UCS causes a large decrease in mass by desorption of oxygen, and its effect is comparable to heat treatment in vacuo at the same temperature.

Determination of various properties of the materials used for mass standards

Ms Plassa briefly describes a published IMGC study that compares different corrosion tests applied to stainless steels used for manufacturing secondary or reference mass standards. Five different types of corrosion tests :

- a specially-devised accelerated air corrosion test,
 - two electrochemical tests,
 - two conventional corrosion tests based on attack by NaCl and SO₂,
- were applied to four stainless steels which were then classified on the basis of their relative resistance to corrosion. Results show that the classification thus obtained differs from test to test, and that resistance to corrosion cannot be predicted exactly on the basis of the chemical composition. The test whose results are in best agreement with those of the time-consuming

² CALCATELLI A., PLASSA M., BERGOGLIO M., Desorbed Gas Flow Rate and Surface Composition of Metal Alloys, *Appl. Surface Sci.*, 1993, **70-71**, 123-126.

air corrosion test (which lasts for two years) is the potentiodynamic polarization curve test.

In reply to a question by the President, Ms Plassa says that electrochemical tests, in particular the polarization curve test, could be successfully used for a quick characterization of these types of materials.

Ms Plassa then reports in some detail the results of an experiment aimed at determining the occluded gas content of platinum-iridium alloys, described in document CCM/93-11. She starts by saying that there is usually a lack of information on the content of gas occluded in solid alloys, because even when the concentration of gas impurities is certified, only the total content is reported, no distinction being made between dissolved gas and atoms combined to form stable compounds. The technique adopted for the study consists of heat treatments in vacuo (2×10^{-4} Pa) combined with weighing and the determination of the composition of the gas released. Thin and bulk samples of commercial platinum-10 % iridium alloys were used (purity 99,95 %) to distinguish between surface and bulk outgassing. The two outgassing temperatures chosen were 500 °C and 800 °C. At the lower temperature, diffusion is still slow but surface outgassing is already efficient ; at 800 °C diffusion is enhanced, but reconstruction of the surface does not yet occur. Samples took the form of thin strips or of cylinders of 3 g or 20 g.

Heat treatment at 500 °C caused a decrease in mass per area of about $2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ and no significant difference between thin and bulk specimens was detected : this means that only outgassing from the surface was involved. The mass change occurred in the first heat treatment and successive treatments did not cause further changes. At 800 °C, thin strips again showed a decrease of $2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, after which further treatments caused an increase in mass. The 3 g samples showed a larger decrease in the first heat treatment and a further decrease in successive ones : only after a heat treatment lasting a total of eight days and a total mass change of $-12 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ was a small increase in mass detected in these cylinders. A 20 g cylinder showed a still larger variation in mass per unit area.

These results can be explained by assuming that outgassing from the bulk occurs with the thick samples, and continues until the occluded gas reaches equilibrium with the surrounding atmosphere. The mass increase that occurs after outgassing is complete could be explained by gettering of the clean Pt-Ir surface at high temperature. The main components of the desorbed gas were molecular hydrogen, carbon monoxide and water, but other species are also present. The most abundant species in the gas desorbed from bulk samples was, as expected, molecular hydrogen, but in thin samples the most abundant component was carbon monoxide. Ms Plassa concludes that the method of thermal outgassing in vacuo at 800 °C is suitable for the determination of total gas content in Pt-Ir alloys. The content of diffusing gas in commercial alloys was found to be as high as $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, i.e. 5×10^{-6} .

Mr Quinn asks if some information may be inferred about bulk outgassing at room temperature. Ms Plassa replies she cannot at present make a reasonable assumption on the diffusion coefficient of hydrogen in platinum at room temperature. The difference between old and recent samples of pure platinum-iridium alloy is also discussed, and Mr Tilford says that an attempt carried out at the NIST to determine the permeation coefficient of deuterium in platinum was not successful because of disturbing surface effects. He also suggests that the IMGC experiment could be reversed so as to determine the mass increase of the alloy exposed to D₂.

Ms Plassa informs the delegates that the NIM is continuing to study the two alloys specially developed for mass standards. The results could not be included in document CCM/93-7, but were reported at the working group meeting. The special Ni-based stainless steel used to manufacture these standards proved satisfactory from the point of view of density (very close to 8000 kg·m⁻³), magnetic susceptibility (very low at $3,5 \times 10^{-4}$) and stability (mass changes of few micrograms in two years). Production of small batches of this alloy has begun with the intention of preparing national secondary standards and of supplying high quality standards to other laboratories, both foreign and Chinese. Some problems have been experienced with the surface stability of the special Cu-based alloy and a study is being undertaken to improve it by coating with complex nitrides.

Mr Davis has developed a new force method for the measurement of volume magnetic susceptibility that has been published³, and can easily be used for mass standards.

Mr Bich (IMGC) has continued his research on the modelling of mass comparisons and has proposed a different estimator for mass values.

Ms Plassa closes this part of the report of the working group by concluding that further studies on cleaning and surface effects, on the evolution of gas from alloys (Pt-Ir and others) and on the effects produced by the conditions of maintenance are needed. She adds that maintenance conditions should be carefully controlled and/or monitored.

International comparisons of secondary standards

Ms Plassa reminds the delegates that in 1991 the working group decided to start an international comparison of stainless steel kilograms as soon as possible after the third verification of national prototypes, to verify the accuracy that is actually obtained when comparing medium density standards with platinum-iridium kilograms. The pilot laboratory is the

³ DAVIS R.S., New method to measure magnetic susceptibility, *Meas. Sci. Technol.*, 1993, **4**, 141-147.

BIPM and twelve laboratories will participate in the comparison. Some preparatory work has been done and Mr Davis reports on the main points.

The two pairs of transfer standards supplied by the VSL and the SMU are now at the BIPM ; their density and magnetic susceptibility have been measured and their mass stability is being checked. A previous decision to clean the standards has been reversed for fear of instability. There are still some problems to be solved as regards such practical items as travelling containers and lifters. Laboratory procedures and formats for the reporting of results have been agreed as has a tentative schedule for the comparison. Mr Davis will prepare a document within the next few months. It is noted that a similar comparison will take place in Europe within the framework of EUROMET ; for this, the NPL is the pilot laboratory and close contacts are being maintained between the BIPM and the NPL (Ms Lewis) for the exchange of ideas and experience. Another comparison will probably take place in the Asia/Pacific area.

This concludes the report on mass standards. The President thanks Ms Plassa and the other speakers, and calls upon Mr Davis to give his report on Working Group on Density.

4.2 Density

Mr Davis refers to his written report (document CCM/93-9) which was prepared before the meeting of the working group on 8 June 1993. The group has successfully completed the necessary changes to the constant parameters of the "Equation for the determination of the density of moist air (1981)" and the amended equation has been published (*Metrologia*, 1992, **29**, 67-70).

Compilation of a table for water density

The main task of the group in recent years has been to prepare a modern table of water density. The tables traditionally used have several sources of uncertainty, for example the temperature scale used by Chappuis and the isotopic composition of the water used in his studies. Progress has been made towards this goal. The NRLM and the CSIRO have reported final results for their absolute water density and thermal expansion measurements, which will be published in *Metrologia*. It is possible that the density of water could be recomputed to within 1×10^{-6} in the temperature range from 0 °C to 40 °C. Mr Stuart and Mr Tilford discuss with Mr Davis the influence of dissolved gas. The conclusion is that the agreement among the modern measurements is satisfactory.

Mr Davis mentions that, at the working group meeting, there have been reports on a EUROMET project on the direct determination of the density of air (Mr Gläser) and on a redetermination of the density of

mercury (Mr Sommer of the PTB). Small, systematic discrepancies have appeared between the measurement results found by Sommer and those reported by Cook.

The question of who should be the chairman of the working group was discussed, because Mr Davis is now a member of BIPM staff and working groups are usually chaired by a member of a national laboratory. The working group decided that Mr Davis should remain as a chairman until work on the recommended water density table is complete, and asked Mr Girard to continue as a consultant on this project.

The President thanks Mr Davis and calls upon Mr Peters to report on the activity of the Working Group on Force.

4.3 Force

Mr Peters refers to Document CCM/93-13 which describes briefly the meeting of the working group held at the NPL on 7 and 8 June 1993. The group met in Teddington to see the new 1,2 MN deadweight force standard machine which is now operational.

Measurement of large forces

In past years the working group has organized many international comparisons of force standard machines, but now the interest is focused on very big machines with capacities up to 5 MN. Deadweight standard machines for forces exceeding 1 MN are operational at the NIST and the PTB and they are extremely expensive. Hydraulic multiplication machines, which are in operation in Japan, in the People's Republic of China and in Germany (up to 20 MN) are satisfactory, but are also very expensive. High quality transducers do exist for forces exceeding 1 MN, but the need to calibrate high capacity force transducers is often satisfied much more cheaply by build-up systems or by force-standard machines which use strain gauge load cells. In the build-up system, three force transducers working in parallel are used for force control and these are independently calibrated in another standard machine of smaller capacity. The strain gauge load cell type machine uses only one force transducer for force control, but this must be calibrated in another force standard machine of the same capacity. Machines based on both principles are becoming increasingly important for national standards institutes.

Uncertainty evaluation

At the working group meeting, six presentations dealt with the problem of evaluating the uncertainties in high-force systems, and, although there was general agreement about the use of the ISO *Guide to the expression*

of uncertainty in measurement, the discussions showed that the various countries adopt significantly different viewpoints concerning the input for the calculation of the uncertainties for the build-up and the strain gauge load cell types. The weakest points in the calculation of the uncertainties are specific force-transducer problems, in particular creep, hysteresis, long-term stability and the calibration method. For example, some institutes do not undertake hysteresis measurements. As pointed out, hysteresis is a characteristic that will need more attention in the future because of the implementation of new standard procedures. The working group has discussed the various sources of hysteresis in different types of force standard machines and has agreed that the problem of hysteresis will be greater with machines using strain gauge load cells. The group discussed in detail problems of the national standards laboratories in determining the hysteresis of industrial force calibration machines ; it is clear that no standard approach exists. More information is required, and it was agreed that further analysis and experimental work must be undertaken so that a greater degree of harmonisation may be reached. Detailed information on this topic, in the form of written reports, will be sent to Mr Peters. These will be distributed to the members of the working group before the next meeting in spring 1995, when it should be possible to reach some conclusions.

The problem of the accreditation of the national standards laboratories was also discussed, and the delegates were reminded of the work of the WECC which is concerned with laboratories that are accredited to undertake calibration work.

Mr Peters concludes by informing the committee that a report will be prepared by the working group.

Discussion

Mr Bray suggests that the technical methods used in the application of build-up systems or strain gauge load cell machines should be defined in detail. Mr Peters agrees, but stresses that a stage of information exchange must come before a recommendation may be written. Mr Bray says that the third stage would be to arrange an international comparison to verify the claimed uncertainties. Mr Wilson asks how many laboratories can provide the data requested by Mr Peters, who replies that there are about fifteen laboratories (primary or industrial) that use build-up machines up to at least 1 MN.

Mr Li raises the problem of the evaluation of the stability of force machines ; the NIM proposes to use piezoelectric transducers and a paper will be published shortly on this subject. The NIM uses for its hydraulic machines a static cylinder, not one which turns, and the uncertainty obtained is good. Measurements with a multicomponent dynamometer should also be carried out on build-up machines. In Mr Peters' opinion no problem

arises at present with the accuracy of hydraulic machines, the only problem with this type of machine is its cost. With build-up systems the accuracy is not at present good enough to raise the problem of side force components.

Mr Davis asks about the results of a European project to circulate large weights for comparison. Mr Wilson replies that the manufacture of several large stainless steel weights had been commissioned by the NPL. These should be ready in the autumn of 1993 and will be used to compare large weighing facilities (up to five tonnes) at several European national measurement institutes.

The President asks whether transducer creep has a significant influence on build-up machines ; from the discussion, different opinions are evident. Mr Peters, replying to a question from Mr Molinar, says that the problem of hysteresis becomes more important at high force levels because it is not possible to do many international comparisons. In a build-up system there are nine transducers, and if one of them has large creep or side sensitivity the whole system is affected ; laboratories that use build-up systems do not usually have deadweight machines to keep all such effects under control.

In reply to a question by Mr Li, Mr Peters points out that torque calibrations are becoming increasingly important and the new torque laboratory at the PTB has many calibration requests from industry. Also, a dynamic torque measurement facility will be installed at the PTB in the future.

The President congratulates the Working Group on Force on its activity.

The President now calls on Mr Molinar to give his report on the activity of the Working Group on High Pressures.

4.4 High pressures

The written report of the working group is contained in document CCM/93-4. Mr Molinar begins by saying that the working group, following a decision approved during the 1991 CCM meeting, prepared a second edition of a *Directory of High Pressure Metrological Institutions* issued in February 1992, distributed in sixty copies plus those distributed as document CCM/93-1. The Working Groups on High Pressures and Medium Pressures organized the CCM Second International Seminar Pressure Metrology from 1 kPa to 1 GPa which was held at the LNE in Paris on 2, 3 and 4 June 1993, and is reported in an appendix to document CCM/93-4. After the seminar, the working group held a meeting at the BIPM on 7 June 1993.

CCM Seminar on pressure metrology from 1 kPa to 1 GPa

The most important activity of the group was the preparation of the seminar. This work began two years ago. Mr Molinar recalls that

a first seminar took place in 1988 with twenty-two participants ; the 1993 seminar comprised seven sessions, seven review papers, forty-two contributed papers, with an attendance of sixty scientists from twenty-four countries. The papers will be reviewed and published in a special issue of *Metrologia*, probably at the beginning of 1994. The main areas covered during the seminar were :

Manometry : Many refinements of mercury manometers, with relative uncertainties of a few parts in 10^6 , and new liquid manometers (oil, mercury, gallium) for the kilopascal pressure range were presented.

Gas piston gauges : Results presented at the seminar show that the effective area of a piston/cylinder assembly can change with the mode (absolute or gauge) and/or with the gas. There are attempts to deal with these effects from a theoretical point of view, but a sound and accepted theory does not exist so far to explain all the experimental results.

Liquid piston gauges : The stability of liquid piston gauges was of particular concern and the dominant problem dealt with was the calculation of piston/cylinder elastic distortions.

Properties of liquids and gases relevant to pressure metrology : Data about mercury, liquids (density and dynamic viscosity versus temperature and pressure) and gases were reviewed, pointing out the future needs for pressure metrology.

Pressure transducers and transfer standards : It was pointed out that better dissemination requires better transfer standards and that new materials (ceramics) can be used for this purpose. Results were presented for different new pressure transducers (strain gauge, manganin, thin film, thick film, semiconductor) having improved metrological characteristics and covering different pressure ranges.

Pressure standards comparisons, methods and results : An extensive review of the many international comparisons performed was presented, particularly :

- 100 MPa (liquid media), organized by the CCM ;
- 700 MPa (or 1000 MPa) (liquid media), organized by EUROMET ;
- 140 kPa (gas media), organized by the CCM.

Dynamic pressure measurements : New methods for dynamic pressure measurements (e.g. coherent antistokes Raman spectroscopy (CARS), on diatomic gas molecules at the NIST) were presented, as well as new studies and realizations based on shock tubes.

Pressure measurement uncertainty declarations : The uniformity of uncertainty declarations is improving, particularly for piston gauges (EUROMET 220 project, OIML document).

A discussion follows. Mr Peters asks if a pressure transducer up to 50 MPa, whose uncertainty (including hysteresis) is at the 0,01 % level, is commercially available. Mr Molinar replies in the affirmative and says that a specific paper on this subject was presented at the seminar. Mr Wilson

emphasizes that the repeatability of some commercial transducers is now claimed to be lower than the uncertainty of primary standards, so better primary standards may now be needed. Mr Molinar recalls that a BCR international comparison for differential pressures, carried out some years ago, showed that commercial transducers were available to within 0,1 % and the uncertainty of primary standards was only a little better. The commercial transducers used as transfer standards, however, were not very stable or reliable. In his opinion, certain comparisons require better transfer standards. Mr Tilford comments that some commercial transducers claim an instability much lower than that of primary standards, but that doubts may arise in some cases about such claims. He says that the CCM seminar was a unique opportunity for national standards laboratories and others to present their results and to discuss them. He thinks that the CCM, and Mr Molinar in particular, has rendered a great service in organizing this seminar. The President and all present join in approval.

International comparison in liquid media in the 700 MPa (or 1000 MPa) pressure range

Mr Molinar now continues his report with the results of a EUROMET international comparison in liquid media, that were published as a EUROMET report and also presented at the CCM Seminar. Six European laboratories took part in the international comparison (LNE pilot). The selected transfer standard was a commercially available hydraulic multiplier. The primary standards for the participant laboratories have stated uncertainties between 11×10^{-6} and 93×10^{-6} at 100 MPa and between 27×10^{-6} and 216×10^{-6} at 700 MPa. The observed differences among the participants were inside $\pm 50 \times 10^{-6}$ at 100 MPa and $\pm 170 \times 10^{-6}$ at 700 MPa, that is, always inside the pressure uncertainty at the 1σ level declared by the participants.

Another international comparison (500 MPa or 1 000 MPa) will start in 1995 (participants : NIST, NRLM, NPLI and others) with a transfer standard which has yet to be selected. When it ends, the pilot laboratory will organize a comparison with a European laboratory.

Decisions on future work

The international comparison will conclude with the participation of laboratories in other geographical areas. Focus points for additional activities are :

- the analysis of the sectors where it is now important to undertake other comparisons ;
- cooperation in the development of new pressure transducers (an example of such a development is a ceramic strain gauge pressure transducer) ;

- elastic distortion calculations for different piston/cylinder units ;
- organization of another seminar, in five to six years time, covering a range extended to lower pressures, down to few pascals, with the involvement of all CCM pressure working groups.

The President thanks Mr Molinar for his report and opens the discussion.

Discussion

Following a question by Mr Peters, Mr Molinar describes the transfer standard used in the 700 MPa international comparison and states that the residual standard deviations of repeated measurements (performed at the LNE) of the ratio of effective areas were typically between 1×10^{-6} and 5×10^{-6} , and the uncertainty increases with increasing pressure. Mr Quinn wonders whether one must be satisfied that all measurements agree within 1σ because, if they are really independent, one third of them should be outside the 1σ range : either the uncertainties are overestimated or the measurements are correlated. Mr Molinar thinks that the first explanation is right, and that the uncertainty overestimation is due to the fact that this international comparison was the first exercise in this pressure range. The President asks whether new laboratories may join in the second part of the comparison, which will involve the American and Pacific areas, since the NRLM might be interested. Mr Molinar thinks there is no objection since the NRLM has a well-characterized primary standard. Other laboratories (from Australia, People's Republic of China, Republic of Korea...) may also be interested in participating. Mr Stuart points out that an international comparison was also carried out in Eastern Europe.

In reply to a question by Mr Bray, Mr Molinar says that few groups are working in the field of dynamic pressure ; some are industrial laboratories that have a modest interest in metrological aspects. Metrological institutions active in dynamic pressure measurements are the BNM-ENSAM in France, which uses mainly shock-tube techniques (i.e. a calculable method) and makes calibrations, and the NIST in the USA, which uses the sophisticated CARS method which will allow the correctness of the existing shock tube theory to be established. There is also some activity in the UK and Italy.

Mr Peters comments that the situation seems to him similar to the dynamic force field, where the PTB has started to work. It has been shown that, if a calibration is carried out in static conditions, but the transducer is operated in dynamic conditions, the difference may be as high as 30 % : now, therefore, a calibration certificate for a transducer may be supplied for static use or for dynamic use at a particular frequency. The variation due to frequency may be large or small depending on the construction used. Dynamic pressure applications may encounter similar problems. Mr Tilford comments that dynamic pressure calibration is a difficult problem, since the physical model is not well understood and additional

scientific understanding is required. The NIST research programme will consider pressure and temperature on a molecular basis. Mr Molinar points out that a single device, such as the shock tube, is not sufficient to cover all the pressure ranges and the different applications.

The discussion being concluded, the President asks Mr Stuart to give the report of the Working Group on Medium Pressures.

4.5 Medium pressures

Mr Stuart informs the delegates that a meeting of the working group was held on 8 June 1993, and it was preceded by the participation of several of its members in the seminar at the LNE. He thanks Mr Molinar for organizing the seminar, where about 40 % of the papers were relevant to the medium pressure field.

The trends highlighted by the seminar and by the working group meeting are towards :

- calibration automation, due to the increasing number of calibrations required ;
- implementation of low differential pressure standards ;
- digital pressure balances.

There is also much interest in uncertainty, first regarding the application of the ISO guide, but also for oil manometers, for which the main contribution is the oil density (in its turn a function of the gas content), and for mercury manometers, for which the predominant factor is uncertainty in the mercury density (influenced also by the source and by the isotopic content).

International comparisons

The major activity of the group was the continuation of the international comparison in the range 10 kPa to 140 kPa. Since the last CCM meeting the participants have been : NRLM, PTB (Berlin and Braunschweig), IMGIC (with two Hg manometers and one pressure balance), NRC and NPL (pilot laboratory). There has been some trouble with the transfer standard (crack in glass, leak, mass exchanger) but the problems have now been solved. Results are summarized in document CCM/93-12, which may be considered as a progress report. A more detailed multi-author paper will be prepared. The majority of results are good, better in the gauge mode and with larger discrepancies in the absolute mode, but there is evidence that the transfer standard behaves differently in the two modes. The international comparison will continue with new participant laboratories from India, the People's Republic of China, Switzerland and Hungary.

A new activity of the group will be an international comparison of gas pressure balances at higher pressures up to several megapascals. The NIST

has agreed to act as the pilot laboratory and the transfer standard will be a commercial pressure balance with two piston-cylinder assemblies, one to operate in the gauge and absolute modes up to 200 kPa, and the other in the gauge mode for pressure measurements from 200 kPa to several megapascals. There are now seven potential participants.

The President thanks Mr Stuart for his report and opens the discussion.

Discussion

Mr Quinn comments that the results so far obtained do not demonstrate that the mercury density uncertainty sets a limit to the measurement uncertainty. Mr Stuart replies that the determination of the mercury temperature, but also the reference pressure and the refractive index measurement, were reported to be a problem for some participants. Mr Quinn wonders whether there is a need to improve pressure measurement uncertainty. Several delegates believe that such a need exists, among them Mr Molinar and Mr Wilson state that industry requires better accuracy in the region close to and just above atmospheric pressure, and that some calibrations have to be done with reference to primary standards at the 10×10^{-6} level of relative uncertainty.

The discussion continues about the causes of the discrepancies found in the international comparison. Mr Tilford, Mr Chapman, Mr Ooiwa and Mr Stuart emphasize particular aspects of the comparison, among them possible transfer standard fluctuation and the importance of the piston rotation rate.

The President now calls on Mr Tilford to present the report of the Working Group on Low Pressures.

4.6 Low pressures

Mr Tilford says that the group has consolidated and has worked well in these years. A meeting was held just before the CCM.

International comparisons in various pressure regions

Some years ago there was an international comparison from 1 Pa to 1 kPa, and some difficulties arose in connection with the stability of the transfer standard. Since then some laboratories have renovated their primary standards, so the working group decided to repeat the comparison in the same range with the same type of transfer standard, namely capacitance diaphragm gauges. The pilot laboratory, the NIST, is developing an improved transfer standard of this type which is also designed to meet industrial needs (wind tunnel activity).

The organization of another comparison in the region from 10^{-7} Pa to 10^{-3} Pa has also started, and the selection of a suitable transfer standard was discussed at length. An offer by the PTB to act as pilot laboratory was accepted, and the PTB will also provide a transfer standard package including an extractor gauge, a Bayard Alpert gauge, a spinning rotor gauge and the necessary controllers. An initial round of comparisons will include the PTB, the NIST and the NPL, but other laboratories (IMGC, LNE) have already expressed their interest and will join later.

Since several laboratories have developed new standards for low range differential pressures, the possibility of an international comparison of these standards was also discussed. It was decided to defer action until results are available from a pending European comparison of differential pressure using a commercial transfer standard, which will provide an opportunity to evaluate the performance of the transfer standard.

The issue of partial pressure measurement was also raised. The working group decided not to become involved now in this subject : it seems that a comparison of standards would not be very useful at present, because problems arise mainly in the form of unreliable instrumentation. There is, however, a strong industrial interest in this field, because of the importance of controlling the effect of small amounts of gaseous impurities that may very significantly change the properties of solids, such as conductors or semiconductors, and standards laboratories may wish to become involved in the future.

The President thanks Mr Tilford for his report and opens the discussion.

Discussion

Ms Plassa asks if there are problems connected with partial pressure measurements. Mr Tilford gives some examples, among them the interferometer designed for gravity wave detection, whose path length is greater than ten kilometres and which can be subject to disturbances due to residual gas.

Mr Molinar asks if the thermal transpiration effect is of concern to the working group. Mr Tilford replies that, due to the thermal transpiration effect, different temperatures in different zones of the experiments (e.g. connecting tubes) lead to differences of density and pressure. At high pressures this effect usually has no practical consequence except in gas thermometry, but there are problems at medium pressures. There is no satisfactory theory and attempts are made to solve the problem experimentally by accurate temperature control.

Mr Quinn points out that the subject of partial pressure measurements is at the border between the pressure field and the amount of substance field. There is currently a great interest in the latter and he takes the opportunity to inform the CCM that the CIPM has appointed a Working Group on Metrology in Chemistry with the purpose of recommending a structure, at

a high level of accuracy, to link actual chemical measurements to SI base units. The stability in time of chemical measurements is very important for the environment, one instance being the determination of the heavy metals content of ocean waters. This concern for long term stability is a new aspect of metrology, as attention in the past was rather focused on worldwide uniformity and short term stability.

Mr Tilford recalls that in the low pressure field, when small leaks were involved, metrologists started to use the unit moles per second and people were rather shocked at first, but now everyone acknowledges that it is necessary to use the proper unit.

The President thanks Mr Tilford for his report, comments that very interesting subjects were discussed and congratulates all members of the pressure working groups on their successful work.

This concludes the reports of the working groups.

5. Developments of prototype balances

Mr Quinn gives a brief report on the meeting of the *Balance Club*, which was held on 8 June 1993 at BIPM. He reminds the delegates that the *Balance Club* is informal, with no official membership, but those interested in using, designing and manufacturing high-accuracy balances are invited. He summarizes the presentations given at the meeting.

Effect of convection on mass standards in balances

Mr Gläser published a paper on the effect of convection on mass standards and balances, and another will soon appear in *Metrologia*⁴. Apparent mass differences due to free convection were measured for 1 kg mass standards brought to a temperature different from that of the balance. A theoretical model was developed, that fits reasonably well with experimental data. The influence is such that if a balance accuracy of 1 μg is desired, the temperature difference should be below 1 mK. This confirms Mr Quinn in his opinion that the present limit to balance accuracy is set by convection currents caused by insufficient temperature uniformity.

Exchange of information on balances

With the Mettler HK 1000 balance, all laboratories can now reach a repeatability of few micrograms, better than some years ago. The results have improved thanks to the servocontrol, but the problem of magnetic

⁴ GLÄSER M., DO J. Y., Effect of Free Convection on the Apparent Mass of 1 kg Mass Standards, *Metrologia*, 1993, 30, 2, 67-73.

effects is now very important. The SMU is developing a balance, derived from a commercial mass comparator, with a stack of masses under the balance suspended by a universal joint. This could be used for gravity gradient measurements.

A EUROMET project on the metrological characterization of balances is being carried out ; participants were invited to the *Balance Club* meeting and contacts will be maintained.

Flexure-strip balances

The BIPM is now manufacturing a second 1 kg prototype flexure-strip balance with many improvements. At the IMGC a 50 kg balance, based on the same principles, is being designed. Tests have been carried out on a beam, which show good short term stability. A project to transform the INM comparator into a flexure-strip balance, which requires major transformations, is under consideration.

Discussion

Mr Peters asks Mr Spurný if he plans to calibrate masses with his balance. The answer is affirmative, since this device would allow simple manipulation and easy application of any calibration scheme. Mr Peters warns that difficulties may arise from axial misalignment and side force components ; experience in the force sector demonstrates that it is not easy to have uncertainties better than 1×10^{-5} . Mr Davis, Mr Quinn, Mr Wilson and Mr Tilford take part in the discussion, whose conclusion is that, provided the gimbal is sufficiently perfect and the forces are small, the system should work satisfactorily.

6. Present status and future work on a possible new definition of the kilogram

During the 4th CCM meeting in 1991 it was decided that a report should be presented on a possible new definition of the kilogram. Mr Gläser has taken up this task. He has prepared a written report (document CCM/93-10) and the President now calls upon him to present it. Mr Gläser starts by saying that the report summarizes experiments that may establish a link, either between the kilogram and electrical units, or between the kilogram and fundamental or natural constants such as the Avogadro constant or an atomic mass.

Watt balances

Two experiments are in progress, at the NPL and at the NIST. The NPL device operates in two experimental modes, which are based on

different physical effects. The first mode makes use of an equal-arm balance operating in substitution mode. A coil, suspended from the balance beam, is positioned in an external magnetic field. Reversal of the current I of the coil generates a change in force that corresponds to mg , where m is nominally 1 kg and g is the gravitational acceleration. In the second experimental mode, the coil is moved with a constant velocity v through the external magnetic field. During this movement, the induced voltage U is measured. The combination of the corresponding equations of the two experiments gives :

$$IU = mgv.$$

If the current is measured as the voltage drop over a quantum Hall resistance operating on the i th step and the two voltages U_g (weighing mode) and U_m (moving coil mode) are measured in terms of the Josephson voltage, the Planck constant h can be determined according to :

$$h = \frac{4mgv}{in_m f_m n_g f_g}$$

where f_m , f_g , are the microwave frequencies of the Josephson device measured in the moving coil mode and the weighing mode with corresponding integer steps n_m and n_g .

The new set-up of the moving coil balance is enclosed in a vacuum chamber to avoid the buoyancy correction and the correction of the laser wavelength for the refractive index of air. A mass exchange mechanism is installed so that two mass standards having different surface areas may be compared, making it possible to estimate the mass change due to desorption in vacuum. The quoted reproducibility corresponds to one part in 10^7 . A level of less than one part in 10^8 is expected in the future.

At the NIST a pulley is used instead of an equal-arm balance. This takes the form of a rotating wheel over which is placed a wire. From this hangs, on one side, the moving coil, placed in the field of a superconducting magnet, and a pan for the one kilogram mass. The other side carries an auxiliary drive coil and a set of conventional electromagnets. The principle of measurement is identical with that employed in the NPL experiment. The standard deviation obtained for a single measurement is $1,3 \times 10^{-7}$ and is 2×10^{-8} for the mean of 48 measurements, but systematic errors have still to be evaluated. A level of one part in 10^8 is expected in the future.

Silicon Avogadro experiments

The experiment to estimate the Avogadro constant from silicon consists in measuring the mass m , the volume V , the molar mass M and the volume of the crystal unit cell v_o of a silicon artefact. If n is the number of atoms in the unit cell, the Avogadro constant is :

$$N_A = \frac{MV/m}{v_o/n}.$$

The volume of the unit cell v_0 is determined by measuring the $d(220)$ lattice spacing, by means of an x-ray interferometer comprising three crystals. Natural silicon is composed of three isotopes, so the isotopic abundances have to be determined and combined with the isotopic masses to obtain the molar mass M of natural silicon. For this, a mass spectrometer and a chemical procedure using synthesized isotopic mixtures of known isotopic abundances are used. The use of crystals from very highly enriched silicon-28 could overcome the difficulties of this procedure. The volume V is calculated from dimensional measurements using interferometric methods which depend on the shape of the artefact used. In most cases, the volume and mass of a reference density standard are determined : this density reference is then used for comparison with a silicon crystal by means of hydrostatic balances or by the flotation method. The determination of the mass of the silicon crystal poses fewer problems.

In the PTB/CBNM* experiment, two cylindrical silicon crystals, each with a mass of about 850 g, have been used for the determination of mass and volume with relative uncertainties of 6×10^{-8} and 7×10^{-7} , respectively. The lattice parameter a_0 was determined to a relative uncertainty of 6×10^{-8} and the molar mass to 8×10^{-7} . These results give

$$N_A = 6,022\,136\,3 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

with a relative uncertainty of $1,1 \times 10^{-6}$. This value differs by only 7 parts in 10^8 from the result of the 1986 CODATA least squares adjustment. Improvements in the determination of isotopic abundances and in the volume (a few parts in 10^7 each) are expected in the future.

Work is also in progress at the NRLM, where the x-ray/optical interferometer is still under development (its reproducibility for silicon lattice measurements is about 6 parts in 10^7), and at the IMGIC, where the relative uncertainty of the silicon lattice parameter is expected to be close to 1×10^{-8} . The relative uncertainty of the density of a silicon sphere is quoted as 5×10^{-7} , and comparisons with the NRLM show agreement to within 1,6 parts in 10^7 .

Some work has also been carried out at the NIST, to clarify discrepancies in the silicon lattice constant, and at the VNIIM.

Voltage balances

Voltage balance experiments are based on the measurement of the electrostatic force between two electrodes in terms of mechanical units.

* renamed IRMM.

Several experiments have been done in the past, but all are now concluded or discontinued.

In the CSIRO experiment one electrode was solid. The other was of liquid mercury and its level changed, due to electrostatic forces, when a voltage difference was applied. The measured voltage difference was compared with that of a Josephson effect device, and the uncertainty of the voltage determination was $2,7 \times 10^{-7}$. The discrepancy between the $2e/h$ value determined by the CSIRO and the value recommended by the CIPM in 1990 is only 2 parts in 10^8 . No future work in this area is planned.

At the PTB, a flexure-strip balance was used to equilibrate the mechanical energy of a 2 g mass in the gravitational field of the Earth with the electrostatic energy of a capacitor. The 2 g mass gave the largest contribution to the total relative uncertainty, which is $2,7 \times 10^{-7}$. The result differs from the $2e/h$ value recommended in 1990 by 2,7 parts in 10^8 .

At the ETF, University of Zagreb, where the operating principle of the voltage balance is similar to that at the PTB, a relative uncertainty of about 5×10^{-7} was achieved in 1988.

At the LCIE a Kelvin type electrometer was used with horizontal electrodes.

Magnetic levitation

Magnetic levitation experiments link a gravitational potential energy difference, $m_g (h_h - h_i)$, to the corresponding magnetic energy difference, when a mass m is raised through a height difference $(h_h - h_i)$ by increasing the magnetic flux Φ (flux-up mode). The equipment, which includes a superconducting coil and a Josephson voltage device, operates at cryogenic temperature and makes use of the Meissner effect. One important limit to accuracy is the mass change due to adsorption on the levitated mass under cryogenic conditions.

At the NRLM the levitated mass, of 24,47 g, is made of copper and covered with lead. The static character of the flux-up system provides an uncertainty in the voltage reference within about 1×10^{-7} . It is expected that reproducibilities of less than one part in 10^6 will be attained.

Ion accumulation

The ion accumulation experiment was described at the preceding CCM meeting, and is based on the determination of the atomic mass of an element with natural isotope abundance of 100 % (^{197}Au) by 1) accumulating the ions of an appropriate ion beam in vacuum, 2) measuring the ion current and accumulation time, and 3) weighing the accumulated atoms.

A first step in realization will be to control the collision and sputter effects that occur when the ions meet the ion collection device. At present,

a vacuum chamber with a Faraday cup and a gold ion source giving about 1 mA ion current is installed at the PTB. A dipole separator magnet and a magnetic quadrupole lens will begin operation at the end of 1993. The various contributions to uncertainty are being evaluated. First results with accumulated ions are expected in 1994.

There are also proposals for new experiments relating electrical to mechanical power, but no experiments have been reported so far. A new definition of mass as the de Broglie frequency of an atomic particle leading to the new quantity $m'' = mc^2/h$ has been proposed. There are practical difficulties because one kilogram would correspond to an extremely large number, about $1,36 \times 10^{50} \text{ s}^{-1}$. Alternatively, the kilogram could be defined on the basis of the mass of a neutron, but the realization of a mass of one kilogram would require the experimental determination of the neutron mass or another atomic mass in terms of the kilogram.

The reproducibility required for a new definition of the kilogram, or for monitoring the international prototype, should be of the order of a few parts in 10^8 , if one considers the observed deviations between platinum-iridium kilogram prototypes during the last hundred years. None of the reported experiments has so far achieved the required reproducibility. Mr Gläser, considering that the CCE has established a working group on electrical methods to monitor the stability of the kilogram and that many of the experiments just described are not electrical experiments, proposes to ask the chairman of this working group to invite participation from the CCM. Moreover he proposes that the CCM recommend that the CIPM should follow and encourage such experiments.

The President expresses his appreciation of the comprehensive review given by Mr Gläser and opens the discussion.

Discussion

Mr Quinn says that the CCE working group just mentioned, whose members are the NPL, the NIST and the BIPM, has the limited task of advising the BIPM on a possible electrical experiment to monitor the stability of the international prototype of the kilogram. The experiment will be set up only if a repeatability of less than 1×10^{-8} is reached, and it will be necessary to wait until the results of the NPL and the NIST experiments are available, possibly at the next Conference on Precision Electromagnetic Measurements (CPEM) in 1994.

Mr Gläser fears that the CCE working group may consider only electrical experiments, whereas all relevant activities should be taken into consideration, even if they are in a less advanced state. He thinks that there exists a need to organize meetings and evaluate comparisons (e.g. on silicon density and lattice constant). After some discussion it is agreed to make a recommendation to the CIPM that laboratories continue

experiments, or undertake new ones, that could be used to monitor the stability of the kilogram or to prepare a new definition for the unit of mass.

The President considers that the CPEM is a good forum in which to present and discuss experiments, but it is not a permanent one. He invites the Working Group on Mass Standards to follow future experiments in this field and to consider any necessary action.

Mr Chapman says that a new definition of the kilogram might not consider it as a base unit, but Mr Quinn thinks that for trade purposes the kilogram would still be necessary. Mr Tilford raises the question of the possibility of considering the Earth mass as the reference natural constant, but Mr Quinn underlines that the problem of deriving a 1 kg mass would not be easier than with a particle mass.

7. Humidity

The President now introduces the item on humidity and says that this topic was raised by the NIST. The first point to discuss is whether delegates think that the CCM should concern itself with this subject. Several delegates, Mr Wilson, Mr Tilford, Mr Peters, Mr Chapman, Mr Li, Ms Plassa, describe the situation in their countries. In most cases, but not all, humidity measurements are located in temperature departments, but they may be in other departments of the standards laboratory or, as in the People's Republic of China, in a different institution.

There is general consensus that the most accurate measurements are performed using gravimetric standards, but it was considered important that some institution or committee declare its interest and create the conditions necessary to set up an international comparison of standards. A major reason to consider this subject in the CCM, and not for instance in a possible consultative committee for the amount of substance, says Mr Tilford, is that humidity is connected with the air buoyancy correction. Mr Davis recalls that a change of 1 % in relative humidity corresponds to a 9 μg correction in a comparison between a platinum-iridium and a stainless steel kilogram.

Mr Morillon, Mr Peters and Mr Wilson point out that a European comparison of humidity standards is foreseen as a BCR project. Also, a comparison between the NPL and the NIST has been agreed. Mr Wilson informs the delegates that requests for calibrations at the NPL have recently doubled.

The President concludes that a distinct interest in the subject appears to exist and that a consensus should be sought on the best way to proceed.

Mr Quinn suggests that a small *ad hoc* group be established with the task of organizing an international comparison. This group should ensure that, as in other cases, two or three laboratories participate in both the CCM comparison and in regional comparisons such as those organized by

the BCR or EUROMET. Mr Peters would prefer as a first step a meeting open to all laboratories that are willing to participate, to decide how to proceed further. Mr Tilford objects that this way is more expensive, and Mr Quinn thinks that it would be useful first to prepare a draft protocol for an international comparison.

The President thinks that preliminary contacts between specialists would be advisable and, after further discussion and various proposals, it is agreed to charge the NPL with the task of sending a preliminary letter to laboratories that could possibly take part in an international comparison. Dew point meters could be used as transfer standards, since, in the opinion of Mr Wilson and of Mr Chapman, they are very reliable. The range could cover dew point temperatures from approximately 20 °C to -15 °C. Among those present, the following laboratories express an interest in participating in the international comparison : CSIRO, IMGc, KRISs, NIM, NIST, NPL, NRC, NRLM, PTB.

8. Working Group membership

Mr Peters raises the question of what to do when a member laboratory of a working group neither replies to letters nor sends a representative to meetings. Other group chairmen confirm that they face the same problem. Ms Plassa recalls that it was decided in 1985 that the membership of a laboratory that shows no sign of activity will expire.

Mr Quinn agrees that after at least two meetings without any sign of life the membership may be cancelled. After the CCM he will write to the directors of all laboratories that are members of a working group to ask for a confirmation of their willingness to take part in the work of the group.

The existing working groups and their chairmen are confirmed. Mr Stuart announces that he will retire in September 1993, and proposes that Mr D. Simpson of the NPL becomes chairman of the Working Group on Medium Pressures after his retirement. The KRISs, at its request, will become a member of the Working Group on High Pressures.

After some discussion about the publication of the list of working group members it is decided that the list will be sent to the chairmen after replies to Mr Quinn's letter have been received.

9. Miscellaneous

9.1 Report to the CIPM and recommendation

The final wording of the Declaration and of the Recommendation to the CIPM are approved. The report of the meeting will be presented to

the CIPM by the President, together with the Recommendation and the Declaration.

9.2 Next meeting and documents

The next meeting of the CCM will take place in 1996, at approximately the same time of the year.

The booklet containing all the working documents submitted to the CCM will be sent to all participants, and the list of participants will circulate with the draft minutes.

9.3 Questions concerning force, acceleration due to gravity, uncertainty, future BIPM work

Mr Peters brings to the attention of the CCM a special question concerning large forces, and reminds the delegates that only one deadweight force standard machine above 2 MN exists in the world, namely the 4,5 MN machine of the NIST, to which all countries refer for forces exceeding 2 MN. The NIST representatives give some information about the machine ; not only is the initial cost of such a machine very large, but its maintenance in good operational condition is also very expensive. The President emphasizes the service the NIST renders to everyone by its support of the 4,5 MN machine, and the CCM delegates unanimously express the hope that the NIST will continue to maintain it.

Mr Peters asks for information about the acceleration due to gravity, and the President says that the topic could be a subject of interest to the CCM. Mr Quinn says that, in practice, the subject has been kept outside the consultative committees because it is handled jointly by the BIPM and the International Union of Geodesy and Geophysics (IUGG). There are regular comparisons of absolute gravimeters, which have a relative uncertainty of the order of 10^{-8} , and results are published in the *Geophysical Journal*. These results could be included in the summary of international comparisons that will be published in *Metrologia*, so that the relevant information would become more readily available. The BIPM and the IUGG are considering the possibility of organizing another international comparison. Mr Wilson briefly describes the new transportable gravimeter at the NPL.

Mr Quinn gives some details of the future work programme of the BIPM to support the maintenance and the dissemination of the unit of mass, and states that the BIPM capability to work on g will be maintained.

The President introduces the topic of the ISO *Guide to the expression of uncertainty in measurement*, noting that the BIPM has contributed to its preparation. Mr Quinn says that the guide has just been definitively approved and will shortly be printed. He thinks it is clear enough to be

accepted and applied in practice. Mr Chapman supports this view, and says that he has already seen publications by industrial groups where the ISO guide prescriptions are applied.

9.4 Mr Girard's contributions to metrology

The CCM concludes its 5th meeting by honouring Mr Girard, who retired from the BIPM in March after forty-eight years of service.

The Director of the BIPM summarizes the work and career of Mr Girard during his stay at the BIPM and recalls his unique achievement in having not only carried out the third verification of national prototypes but having also worked at the second verification, by performing the calculations. He notes, moreover, that Mr Girard also contributed to a verification of national prototypes of the metre.

The President thanks Mr Girard for his contribution to the CCM and congratulates him on his successful career. Ms Plassa, on behalf of the working group chairmen, thanks Mr Girard for his continuous support to the activities of the working groups.

Mr Girard says he is touched by the appreciation expressed for his work, and recalls that when he entered the BIPM he did not expect to pursue such a career. He is glad to have concluded it with the third verification of national prototypes of the kilogram and is pleased that this work will soon be followed by the verification of the national stainless steel standards.

The President thanks the delegates for their participation and closes the meeting.

August 1993
revised November 1993

**Recommendation
of the
Comité Consultatif pour la Masse et les grandeurs apparentées
submitted
to the
Comité International des Poids et Mesures ***

Monitoring the stability of the international prototype of the kilogram

RECOMMENDATION G 1 (1993)

The Comité Consultatif pour la Masse et les grandeurs apparentées,
considering

— the results of the third periodic verification of national prototypes of the kilogram, which showed significant drifts of the national prototypes, the BIPM (Bureau International des Poids et Mesures) working copies and the official copies with respect to the international prototype,

— the fundamental impossibility of drawing definite conclusions from these results about the long-term stability of the international prototype and its copies,

— the results of work in many national laboratories aimed at understanding the processes that lead to instability of mass standards,

— the progress now being made in various laboratories towards independent methods of monitoring the stability of mass standards,

recommends that laboratories pursue their work on these experiments and develop new ones with a view to monitoring the stability of the international prototype of the kilogram and in due course opening the way to a new definition of the unit of mass based upon fundamental or atomic constants.

* This recommendation was approved by the Comité International des Poids et Mesures at its 82nd meeting as Recommendation 4 (CI-1993).

THE THIRD PERIODIC VERIFICATION
OF
NATIONAL PROTOTYPES OF THE KILOGRAM
(1988-1992)

G. GIRARD

Bureau International des Poids et Mesures

Introduction

The Convention du Mètre, signed in Paris on 20 May 1875 by representatives of seventeen states, specifies in Article 6 :

" *Le Bureau international des poids et mesures est chargé:*

...

3° Des comparaisons périodiques des étalons nationaux avec les prototypes internationaux et avec leurs témoins, ainsi que de celles des thermomètres étalons ;

... "

The mass of the international prototype of the kilogram represents the unit of mass. Each periodic comparison is referred to as a *periodic verification*.

The first periodic verification took place from 1899 to 1911 without recourse to the international prototype. The second periodic verification, begun in 1939, was interrupted by the Second World War and started anew in 1946. It was finished in 1953 and the complete results were presented at the 10th Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM) in 1954 [1]. The third periodic verification of national prototypes of the kilogram was anticipated by Resolution 1 of the 18th CGPM in 1987. It began in the autumn of 1988 and was finished in the autumn of 1992.

The standards involved (*see* Table I) are : the international prototype \bar{K} , its six official copies K1, Nos. 7, 8(41), 32, 43 and 47, all of which are stored at the BIPM in a safe in the lower vault, and the BIPM prototypes No. 25 for special use and Nos. 9, 31 and 67 for routine use. Two official copies (Nos. 8(41) and 32) were selected as reference standards for the direct verification of the national prototypes.

All thirty-four countries possessing at least one platinum-iridium prototype responded positively to the BIPM request that their national prototype be sent to the BIPM on this occasion. Five new prototypes of recent manufacture (machined, finished and adjusted at the BIPM using a diamond tool) were added to the thirty-four described above. Of these five, three were assigned to member states (though none of these is necessarily the national prototype): Israel (No. 71), the Republic of Korea (No. 72) and Canada (No. 74); one was purchased by the Government of Hong Kong (No. 75) and the last was kept by the BIPM (No. 77). Prototype No. 34 belonging to the Académie des Sciences of Paris was included in the third periodic verification because it is certain that it had not been used since 1961: it had remained sealed in its travelling container.

TABLE I

International prototype	8					
Official copies	K1	7	8(41)*	32	43	47
BIPM prototypes for special use			25			
for routine use		9	31	67		
	G1		G2		G3	G4
National prototypes	12		21		5	2
	16		36		6	20
	23		37		18	46
	35		38		24	57
	39		40		50	
	48		44		55	
	49		53		56	
	51		54		58	
	68		60		66	
	70		65		69	
New prototypes						71
						72
						74
						75
						77
Other prototype						34

* At the time it was made, official copy No. 8(41) was mistakenly marked with the identifier 41 instead of 8. The artefacts used in the third verification may be classed as: the international prototype, official copies, BIPM prototypes (working standards) for special or routine use, national prototypes, new prototypes, and one other prototype (No. 34). For the purposes of the verification, the national prototypes, new prototypes and the single other prototype were divided into four groups designated G1 to G4.

The course of the third periodic verification of national prototypes is shown in figure 1.

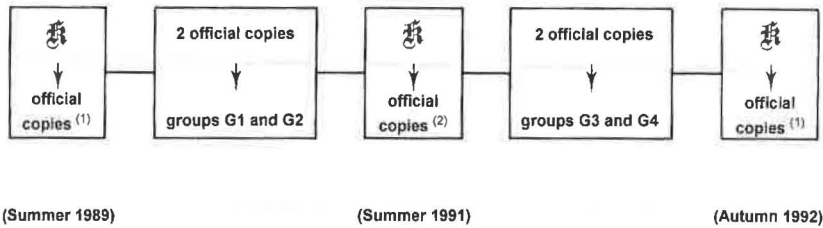


Fig. 1. — Course of the third periodic verification of national prototypes of the kilogram. The international prototype \mathfrak{K} was used on three occasions for direct comparisons with its six official copies and the four BIPM working standards ⁽¹⁾ and three of the official copies and two of the BIPM working standards ⁽²⁾. Two of the official copies were selected for direct comparisons with the national prototypes and were included with the groups G1 through G4.

The first and the last comparisons of the international prototype \mathfrak{K} with its six official copies and with the four working standards of the BIPM were carried out in the summer of 1989 and the autumn of 1992 respectively.

Prototypes Nos. 9 and 31 of the BIPM were neither cleaned nor washed throughout the entire period of the third verification (their last such treatment took place in 1978).

Preliminary comparisons

In the autumn of 1988, the international prototype, its official copies and prototype No. 25 were compared with prototypes Nos. 9 and 31 before and after two successive cleaning and washings (*see* figure 2). One may note that the effect of these treatments on these standards was not insignificant, confirming measurements carried out on platinum-iridium standards brought to the BIPM since 1973 to be compared with our working standards. Figure 3 shows the change in mass (Δm) caused by cleaning and washing of such standards as a function of the number of years since their previous cleaning and washing. The straight line with slope $-1 \mu\text{g/a}$ is a good fit to the filled circles \bullet (the point representing prototype No. 57 has been excluded). The data for prototypes whose surface quality is poor are represented by the open circles \circ . They have not been included in calculation of the slope. The line does not pass through the origin, indicating that the variation of surface pollution with time may be more rapid just after washing and cleaning.

In 1985, the change in mass after cleaning and washing of prototype No. 18 was followed for 415 days, but the comparisons, with respect to two reference standards, only began after 26 days [2, (Fig. 9)]. The results of this study led us to undertake another which followed the change in mass of the international prototype starting just after it had been cleaned and washed, for it is this mass which is the ultimate reference. This study compared the international prototype, official copy No. 7 and two standards (Nos. 67 and 73) made by diamond machining with the two

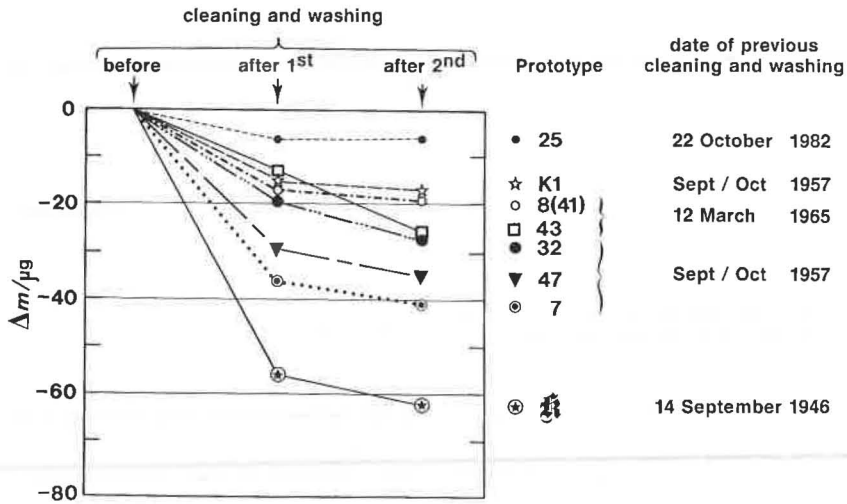


Fig. 2. — Change in mass Δm observed after each cleaning and washing of the international prototype ⊗ , its six official copies and prototype No. 25.

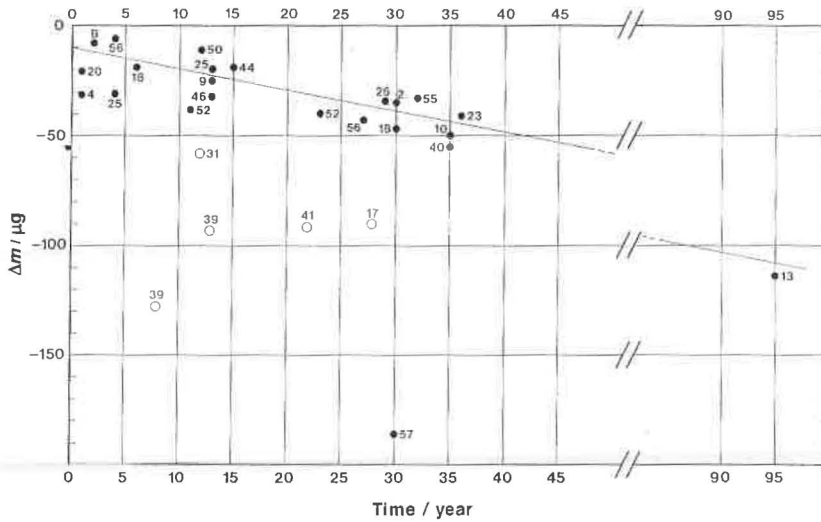


Fig. 3. — Change in mass Δm due to cleaning and washing of platinum-iridium prototypes as a function of the number of years since their previous cleaning and washing. The open circles \circ represent prototypes whose surface is of relatively poor quality.

reference standards Nos. 9 and 31. Figure 4 shows that during the first 120 days the change in the mass of the international prototype is linear with a slope of $+0,0368 \mu\text{g/d}$. This value was later applied to all the prototypes during the course of the third verification.

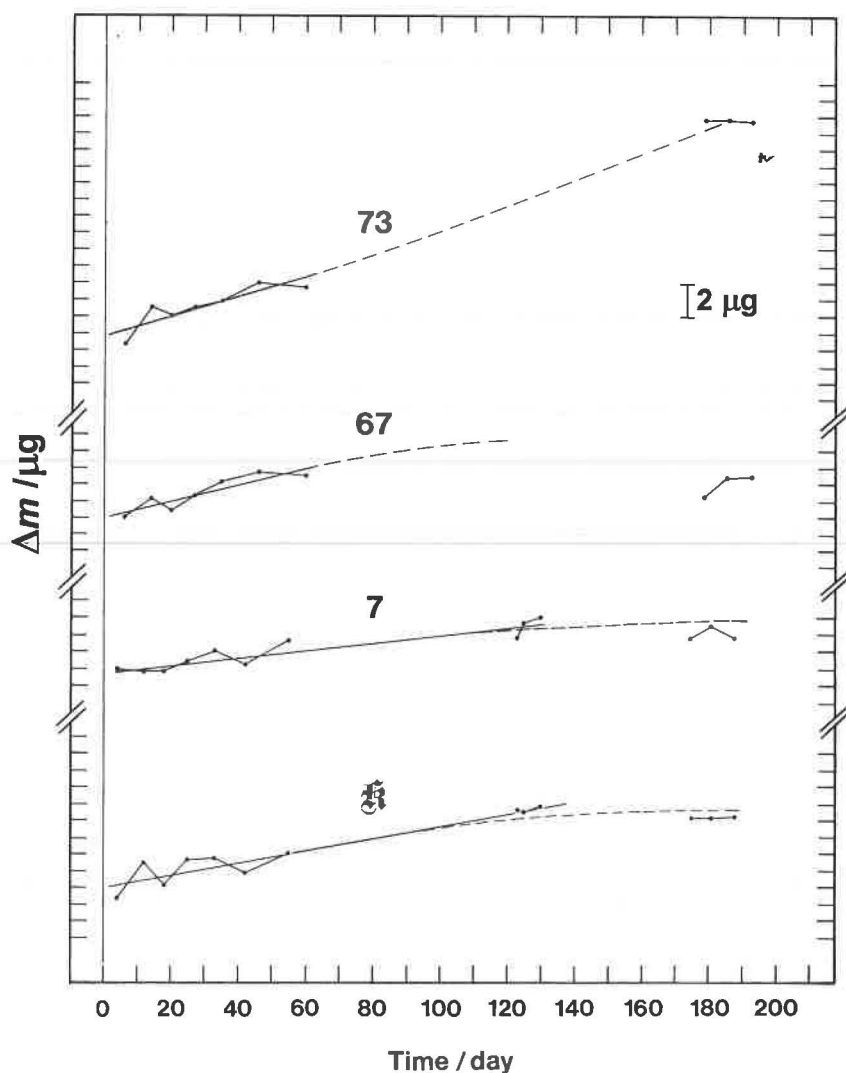


Fig. 4. — Increase in mass Δm during the first six months after cleaning and washing. Shown are the international prototype Ⓢ , an official copy (No. 7) and two prototypes made (polished and adjusted) by diamond turning.

Comparisons with the international prototype

The comparison of the international prototype, its six official copies and the four working standards of the BIPM took place during the summer of 1989.

The NBS-2 balance was used for the weighings of the third verification (see Appendix 1). Its carousel can accommodate six standards and we thus

refer to a carousel with six weights as a full load or *balancée*. Comparison weighings were made with the following full loads :

- a) \mathfrak{K} and five prototypes, including No. 31 ;
- b) \mathfrak{K} and the other five prototypes, including No. 9 ;
- c) three prototypes from load a), including No. 31, and three from load b), including No. 9 ;
- d) the two remaining prototypes from a) with No. 31 and the two remaining prototypes from b) with No. 9.

Based on the value of the international prototype (always 1 kg exactly) one may deduce mass values for the others. Figure 5 represents the change in mass, with respect to that of the international prototype, of the four official copies (K1, Nos. 7, 8(41) and 32) and of prototype No. 25 between 1889 and 1989 and of the other official copies (Nos. 43 and 47) since 1946. Changes in prototypes Nos. 9 and 31 are not shown on this figure since they were neither cleaned nor washed.

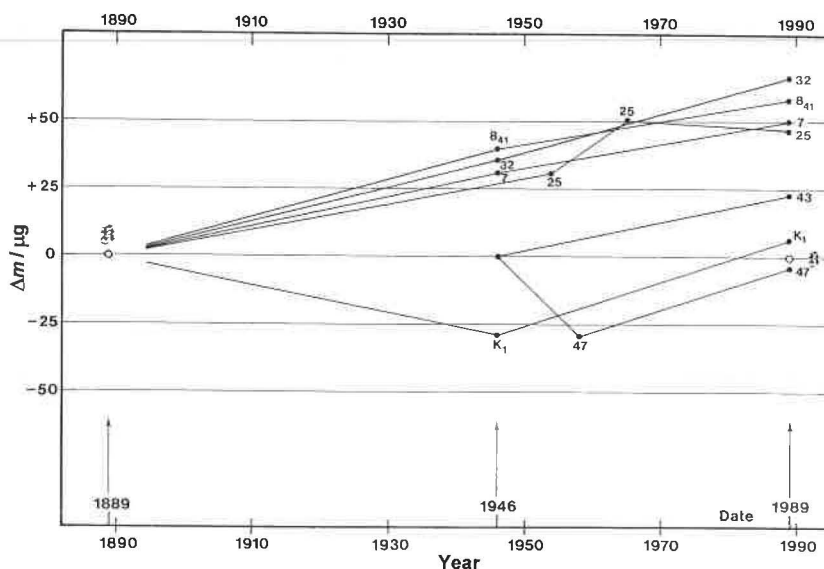


Fig. 5. — Change in mass Δm of the six official copies and of prototype No. 25 with respect to the mass of the international prototype \mathfrak{K} .

These results along with those of the preliminary comparisons led the CIPM, in September 1989, to take two decisions [3] :

1. to interpret the 1889 definition of the kilogram as referring to the mass of the international prototype just after cleaning and washing using the BIPM procedure [4] and to deduce this mass by extrapolation using the measured slope of $+0,0368 \mu\text{g/d}$;
2. that the President of the CCM and the Director of the BIPM, after consulting the CCM Working Group on Mass Standards, should

decide whether national prototypes submitted for the third verification should be cleaned and washed.

In November 1989, the working group gave its opinion that the national prototypes should indeed be cleaned and washed, an opinion that was accepted.

Verification of the national prototypes

The forty prototypes, national and others, were divided into four groups of ten according to their order of arrival at the BIPM. To each group (Table I, G1 to G4) were added the two official copies Nos. 8(41) and 32.

The following measurement algorithm was employed for the first group, G1 :

1. The prototypes of group G1 were compared in their state upon arrival at the BIPM (that is, before the two cleanings and washings) with two platinum-iridium standards of the BIPM.
2. Prototypes Nos. 9 and 31 were compared with the two official copies
 - a) before cleaning and washing of these official copies ;
 - b) after cleaning and washing of these two official copies and of the prototypes in G1, the cleanings and washings all taking place at approximately the same time.
3. The ten prototypes of G1 were compared with the two official copies using four full loads in the following way
 - a) No. 8(41) with five of the prototypes ;
 - b) No. 32 with the remaining five prototypes ;
 - c) No. 8(41) with two prototypes from load a) and three prototypes from load b) ;
 - d) No. 32 with the three remaining prototypes of load a) and the two remaining prototypes of load b).
4. Prototypes Nos. 9 and 31 were again compared with the two official copies.

This scheme of comparisons was repeated for group G3. For groups G2 and G4, step 2a) was omitted since it is identical with step 4 of the preceding group.

Between the measurements on groups G2 and G3 new comparisons were made with the international prototype, official copies Nos. 8(41), 32 and 7 and prototypes Nos. 9 and 31. Recall that official copy No. 7 had already been used in the study described on page G 129. The goal of these comparisons was to verify the stability of the two official copies Nos. 8(41) and 32.

After the measurements of group G4, a new comparison of the international prototype, its official copies and the working standards of

the BIPM was carried out. The third periodic verification of national prototypes of the kilogram was thus completed in the autumn of 1992.

Results

All weighings were carried out on the NBS-2 balance except those preceding the cleaning and washing of groups G3 and G4, which were made on the Mettler HK 1000 MC balance.

Corrections for air buoyancy were calculated using the « Equation for the determination of the density of moist air (1981) » [5] - and not that of 1991 [6] - since the third periodic verification began in 1988. In any event, the changes to the equation adopted in 1991 would have no significant bearing on the results. Instruments used to measure temperature, pressure, humidity and CO₂ fraction were checked periodically. The uncertainty in the mass comparisons arising from the measurement of these parameters is negligible (*see* Appendix 2).

During the course of the comparisons it was possible to make preliminary estimates of the masses of the official copies and BIPM standards with respect to that of the international prototype. It appeared from this analysis that the mass of official copies Nos. 8(41) and 32 had diminished by a significant amount over the three years of the verification. As these provide the link between the international prototype and the national prototypes, the changes in Nos. 8(41) and 32 were examined in great detail.

A calculation taking into account all the observational data of the third verification was carried out with several different hypotheses. In the end, the most satisfactory of these added an adjustable parameter for each of the official copies, Nos. 8(41) and 32, which allowed its mass to vary linearly as a function of use. The other prototypes were assumed to be stable throughout the course of the measurements. Data received preliminary correction, using the linear coefficient given on page G 130, to eliminate mass increases between the dates of cleaning and washing and of comparison weighings made shortly thereafter.

All calculations, made with whatever hypothesis, show that the mass of BIPM prototype No. 67 was unstable in the period under consideration. It was, therefore, decided to eliminate the observations, taken in the summer of 1989 and the autumn of 1992, which involve this prototype.

After the third verification, several additional comparisons were carried out on a limited number of prototypes chosen from the each group. The new results are in satisfactory agreement with the values obtained from the third verification.

Table II shows the final results calculated for the prototypes included in the third periodic verification.

TABLE II

*Results of the third periodic verification
of national prototypes of the kilogram
(May 1989 - October 1992)*

International prototype		⌘	1 kg	
Official copies	K1	1 kg + 0,135 mg		No. 32 1 kg + 0,139 mg
	No. 7	1 kg - 0,481 mg		No. 43 1 kg + 0,330 mg
	No. 8(41)	1 kg + 0,321 mg		No. 47 1 kg + 0,403 mg
BIPM prototypes		No. 25	1 kg + 0,158 mg	
		No. 9	1 kg + 0,312 mg	
		No. 31	1 kg + 0,131 mg	
National and other prototypes	No. 2	Romania		1 kg - 1,127 mg
	No. 5	Italy		1 kg + 0,064 mg
	No. 6	Japan		1 kg + 0,176 mg
	No. 12	Russian Federation		1 kg + 0,100 mg
	No. 16	Hungary		1 kg + 0,012 mg
	No. 18	United Kingdom		1 kg + 0,053 mg
	No. 20	United States of America		1 kg - 0,021 mg
	No. 21	Mexico		1 kg + 0,068 mg
	No. 23	Finland		1 kg + 0,193 mg
	No. 24	Spain		1 kg - 0,146 mg
	No. 34	Académie des Sciences de Paris		1 kg - 0,051 mg
	No. 35	France		1 kg + 0,189 mg
	No. 36	Norway		1 kg + 0,206 mg
	No. 37	Belgium		1 kg + 0,258 mg
	No. 38	Switzerland		1 kg + 0,242 mg
	No. 39	Rep. of Korea		1 kg - 0,783 mg
	No. 40	Sweden		1 kg - 0,035 mg
	No. 44	Australia		1 kg + 0,287 mg
	No. 46	Indonesia		1 kg + 0,321 mg
	No. 48	Denmark		1 kg + 0,112 mg
	No. 49	Austria		1 kg - 0,271 mg
	No. 50	Canada		1 kg - 0,111 mg
	No. 51	Poland		1 kg + 0,227 mg
	No. 53	Netherlands		1 kg + 0,121 mg
	No. 54	Turkey		1 kg + 0,203 mg
	No. 55	Fed. Rep. of Germany		1 kg + 0,252 mg
	No. 56	South Africa		1 kg + 0,240 mg
	No. 57	India		1 kg - 0,036 mg
	No. 58	Egypt		1 kg - 0,120 mg
	No. 60	People's Rep. of China		1 kg + 0,295 mg
	No. 65	Slovak Rep.		1 kg + 0,208 mg
	No. 66	Brazil		1 kg + 0,135 mg
	No. 68	Dem. People's Rep. of Korea		1 kg + 0,365 mg
	No. 69	Portugal		1 kg + 0,207 mg
	No. 70	Fed. Rep. of Germany		1 kg - 0,236 mg
	No. 71	Israel		1 kg + 0,372 mg
	No. 72	Rep. of Korea		1 kg + 0,446 mg
	No. 74	Canada		1 kg + 0,446 mg
	No. 75	Hong Kong		1 kg + 0,132 mg
	No. 3	Spain		1 kg + 0,077 mg
	No. 62	Italy (IMGC)		1 kg - 0,907 mg
	No. 64	People's Rep. of China		1 kg + 0,251 mg

TABLE III
*Evolution of the mass
of platinum-iridium prototypes
(mass in μg in excess of 1 kg)*

No.	Country	1889 (1)	1946/53 (2)	1989/92 (3)	(2)-(1)	(3)-(1)
⚭	International prototype	0	0	0	0	0
K1	Official copy	+ 127	+ 98	+ 135	- 29	+ 8
7	Official copy	- 530	- 499	- 481	+ 31	+ 49
8(41)	Official copy	+ 260	+ 300	+ 321	+ 40	+ 61
32	Official copy	+ 70	+ 107	+ 139	+ 37	+ 69
43	Official copy		+ 306	+ 330		
47	Official copy		+ 405	+ 403		
2	Romania	- 953	- 992	- 1127	- 39	- 174
5	Italy	+ 18	+ 18	+ 64	0	+ 46
6	Japan	+ 169	+ 170	+ 176	+ 1	+ 7
12	Russian Federation	+ 68	+ 85	+ 100	+ 17	+ 32
16	Hungary	+ 56	- 6	+ 12	- 62	- 44
18	United Kingdom	+ 70	+ 71	+ 53	+ 1	- 17
20	United States of America	- 39	- 19	- 21	+ 20	+ 18
21	Mexico	+ 63	+ 63	+ 68	0	+ 5
23	Finland	+ 61	+ 98	+ 193	+ 37	+ 132
24	Spain	- 191	- 173	- 146	+ 18	+ 45
34	Acad. sci. Paris	- 73	- 78	- 51	- 5	+ 22
35	France	+ 191	+ 183	+ 189	- 8	- 2
36	Norway	+ 157	+ 186	+ 206	+ 29	+ 49
37	Belgium	+ 244	+ 251	+ 258	+ 7	+ 14
38	Switzerland	+ 183	+ 214	+ 242	+ 31	+ 59
39	Rep. of Korea	- 118		- 783		- 665
40	Sweden	- 37	- 39	- 35	- 2	+ 2
44	Australia		+ 270	+ 287		
46	Indonesia		+ 294	+ 321		
48	Denmark		+ 81	+ 112		
49	Austria		- 325	- 271		
50	Canada		- 130	- 111		
51	Poland		+ 185	+ 227		
53	Netherlands		+ 85	+ 121		
54	Turkey		+ 160	+ 203		
55	Fed. Rep. of Germany		+ 208	+ 252		
3	Spain	+ 21	+ 44	+ 77	+ 23	+ 56

Table III shows the change in mass, with respect to that of the international prototype, of the official copies, the BIPM working standards and other prototypes. For official copies Nos. 8(41) and 32 and selected national prototypes, the changes observed since fabrication are shown in figures 6, 7 and 8. The original mass is considered to be, for prototypes Nos. 1 to 40, the value obtained in 1889. For the rest, it is the mass obtained the first time they were included in a periodic verification : for prototypes Nos. 41 to 55 this was the second periodic verification (1946-1953) ; for Nos. 56 to 72, 74, 75 and 77 it was the third.

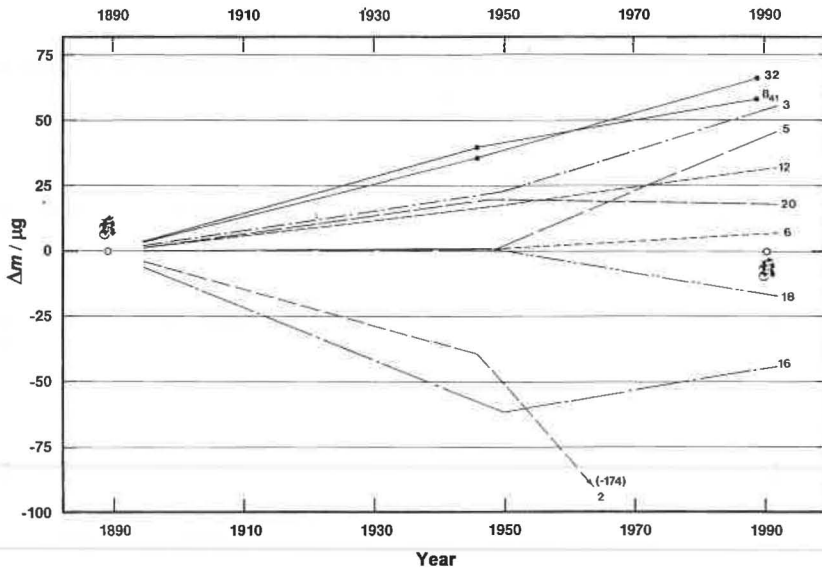


Fig. 6. — Change in mass Δm of national prototypes Nos. 2 to 20 and of official copies No. 8(41) and No. 32, with respect to the international prototype \mathfrak{K} .

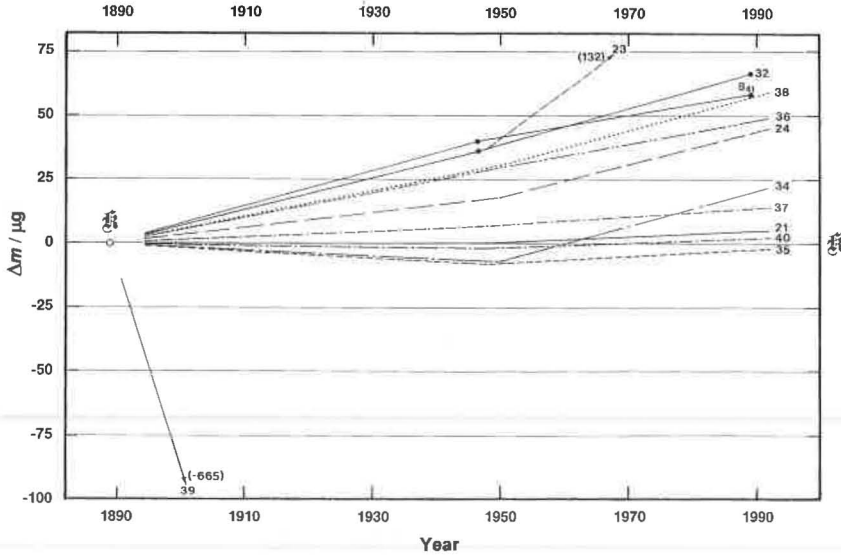


Fig. 7. — Change in mass Δm of national prototypes Nos. 21 to 40, and of official copies No. 8(41) and No. 32, with respect to the international prototype \mathfrak{K} .

It is possible to assess the effect of cleaning and washing on the masses of the prototypes by comparing their masses before and after cleaning and washing. Figure 9 shows the effect of this treatment on each prototype as

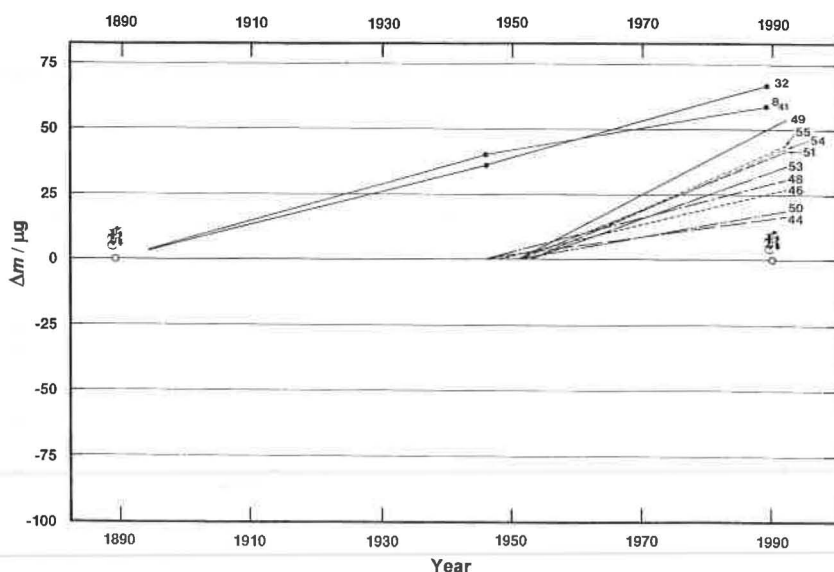


Fig. 8. — Change in mass Δm of national prototypes No. 44 to No. 55, and of official copies No. 8(41) and No. 32, with respect to the international prototype Pt .

a function of the number of years since the previous cleaning and washing. Note that the points representing the prototypes are much more dispersed than on figure 3, from which the slope of $-1 \mu\text{g/a}$ is reproduced.

Appended comparisons

The People's Republic of China and Spain each sent two prototypes to the BIPM. Only the national prototypes, Nos. 60 and 24 respectively, were included in the third periodic verification. The second prototypes, Nos. 64 and 3 respectively, were compared with our two working standards Nos. 9 and 31 and the two national prototypes at the end of the third verification. The data obtained were inserted into the global calculation. The masses of these prototypes are :

No. 64 1 kg + 0,251 mg ;

No. 3 1 kg + 0,077 mg.

The Istituto di Metrologia G. Colonnetti in Turin (Italy) had asked that its platinum-iridium prototype, No. 62, be calibrated by the BIPM at the time of the third verification. This was compared, among others, with the two working standards, Nos. 9 and 31, at the start of 1993. Its mass is :

No. 62 1 kg - 0,907 mg.

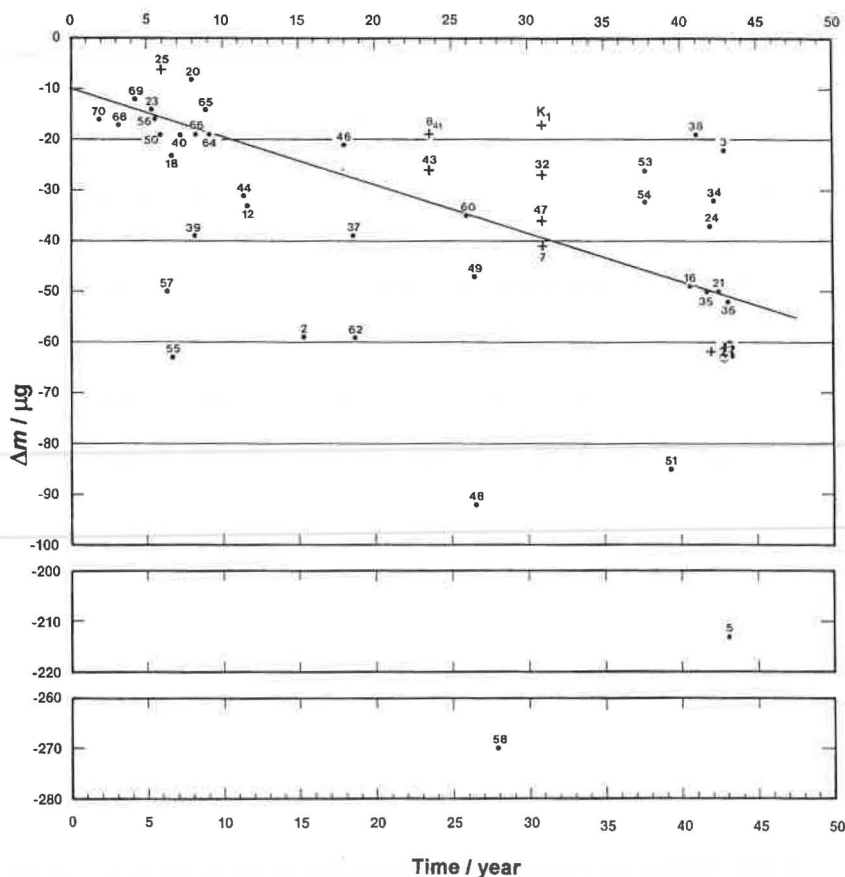


Fig. 9. — Change in mass Δm due to cleaning and washing of the prototypes that figured in the third verification. The change is plotted as a function of the number of years since the previous cleaning and washing. (● national prototypes ; + international prototype, its official copies and prototype No. 25).

Calculation of uncertainty

The least-squares method can be used to calculate the mass of the prototypes within a group, either with respect to the international prototype or with respect to the two official copies. As a by-product, the calculation gives the standard deviation of a single observation as well as that of the mass calculated for each unknown standard.

For the seven such groups comprising the third verification, the standard deviation of a single observation ranges from 1,1 μg to 1,5 μg . The resulting standard deviation of the mass of a standard ranges from 0,4 μg to 0,6 μg . These uncertainties are type A since they are calculated by statistical inference.

In the same way, one obtains from the simultaneous least-squares fit to all the data a standard deviation of $1,58 \mu\text{g}$ for a single observation. The standard deviation of the mass of each prototype ranges from $0,35 \mu\text{g}$ to $0,65 \mu\text{g}$, depending on the number of times the prototype was used during the comparisons. One may note that $1,58 \mu\text{g}$ is slightly greater than the standard deviation of an observation calculated for a single group. This is due to the fact that our hypothesis, that the masses of copies Nos. 8(41) and 32 vary as linear functions of their use is, perhaps, not exact.

To estimate the additional uncertainty introduced by the hypothesis, two methods were used :

— On the one hand, the global calculation allows us to predict the average of the masses of the two official copies each time they are used. The calculation is based on values measured just after their initial cleaning and washing and the fitted coefficient that takes account of their change with use. The predicted values are the open circles of figure 10.

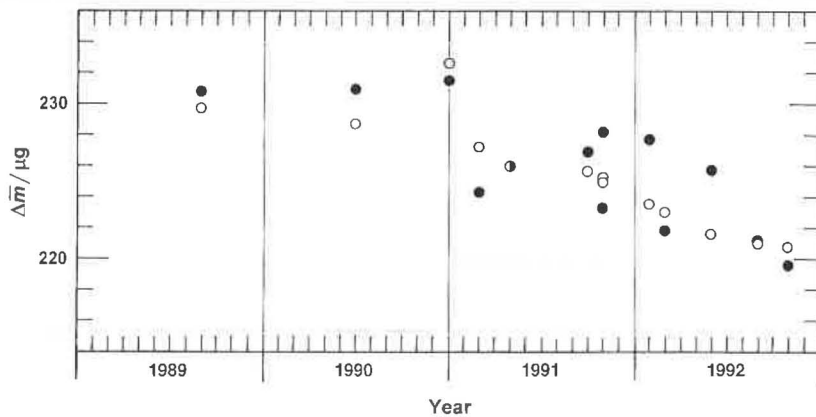


Fig. 10. — Variation of the excess, $\Delta\bar{m}$, with respect to the nominal value of the average mass of official copies Nos. 8(41) and 32. The dots ● represent values found from limited data sets. The open circles ○ represent values obtained from a global calculation.

— On the other hand, relying on the three groups containing the international prototype and on the comparisons of the two official copies with BIPM working standards Nos. 9 and 31, one may estimate the average of the masses of the two official copies at the times they were used with the groups G1 through G4. These are the filled circles of figure 10.

The two methods of calculation lead to slightly different mass values for the two official copies. The standard deviation of the thirteen differences ($2,3 \mu\text{g}$) gives a value for the additional uncertainty, again of type A. This additional component propagates directly to the prototypes of groups G1 to G4 since their link to the international prototype is through the average of the masses of the two official copies. The combined uncertainty u_c (with

$k = 1$) for the mass of each prototype in groups G1 through G4 is thus calculated to be $2,3 \mu\text{g}$ based on 12 degrees of freedom. The combined uncertainty is, in essence, dominated by the uncertainty in the average mass of the official copies.

Conclusions

It is possible to draw several conclusions from the comparisons made during the course of the third verification.

The changes in mass of prototypes whose fabrication dates from 1886 (Nos. 1 to 40), whose mass values were sanctioned by the first CGPM in 1889 and which were included in the third periodic verification confirm the trend observed at the time of the second periodic verification (1946-1953). Note that the mass referred to here is that just after cleaning and washing and the observed increase is not, therefore, that discussed earlier (*see* Fig. 3), which is considered to be due to contamination and is removed by cleaning and washing. There are, to be sure, several standards that have been accidentally damaged and so cannot be taken into account (Nos. 2, 16, 39). Also of note is the peculiar behaviour of prototype No. 23 since 1948.

The mass of apparently well-stored, carefully-used national prototypes in the first batch has, on average, grown by $0,25 \mu\text{g/a}$.

The masses of prototypes Nos. 44 to 55 which participated in the third verification show a greater rate of change, about $0,9 \mu\text{g/a}$, since the second periodic verification.

The rates of change must be interpreted with care. They are influenced, in aggregate with respect to the international prototype, by loss of mass from wear during use, increase in mass from irreversible surface contamination and, possibly, additional processes that are not yet understood.

The case of prototype No. 34 belonging to the Académie des Sciences de Paris (not to be confused with the national prototype of France) is of particular interest. It was calibrated at its time of fabrication, in 1950 and during the third verification. It was used in 1961 at the BIPM for some special comparisons but after that remained sealed in its travel case. Its successive values are :

1889	1 kg – 0,073 mg ;
1950	1 kg – 0,078 mg ;
1992	1 kg – 0,051 mg.

The increase in its mass relative to that of the international prototype, + 0,027 mg between 1950 and 1992, may thus be considered both significant and certain.

Figure 9, which may be compared with figure 3, shows the variations in mass caused by cleaning and washing of the prototypes that participated in the third periodic verification. This change is a function of the number of years since the previous cleaning and washing, generally at the BIPM. The dispersion of the points is partly due to the quality of conservation of the standard but probably also to the state of its surface and the use to which it has been put. Even so, one may note the large dispersion among measured values for the international prototype and its official copies, all of which have been maintained in the same way.

The interpretation of figure 9 must be made with some care since certain prototypes have been submitted to cleaning processes other than that used at the BIPM and their effects may be different (which would imply a vertical displacement of the corresponding representative point on the figure). This is the case, among others, for prototype No. 6 which could not be included in figure 9 and of prototypes Nos. 4 and 20 (*see* figure 3) which had undergone cleaning and washing in their laboratories one year before.

The third verification of national prototypes of the kilogram was an occasion which brought together the national standard of all member states of the Convention du Mètre possessing a platinum-iridium prototype. During the verification each mass was determined, with respect to the mass of the international prototype with a combined uncertainty of 2,3 µg. This constitutes a good foundation for future work in the mass field.

Acknowledgements

I am grateful to several people without whose help I would not have been able to see this important task to fruition. They include P. Carré (computers), J. Hamon (interferometry), J.-M. Chartier (lasers), J. Hostache (electronics) and the staff of the workshop. I would like to mention in particular Mrs M.-J. Coarasa who carried out the weighings before the cleaning and washing of groups G3 and G4 and who, during the third periodic verification but also for many years before, provided very valuable help and sensible advice. I also thank Mr T. J. Quinn, director of the BIPM, for his advice and support, as well as R. S. Davis, now Head of the Mass section of the BIPM. I should be remiss were I not to thank as well those at NIST (USA) who, in the 1960s, built and perfected the NBS-2 balance. Its operation has never been called into question and it has permitted the achievement of weighings of very high quality.

September 1993

APPENDIX 1

The NBS-2 balance

The NBS-2 balance was developed at the National Bureau of Standards (today the National Institute of Standards and Technology) in the United States of America and is described in [7]. In 1970, it was given to the BIPM. It was permanently installed in the basement of the former balance room at the BIPM where the first official weighings were carried out in 1973. The balance is of single-pan design and has two knives. A 1 kg standard placed on the pan is balanced against a counterweight of platinum-iridium (if necessary, counterweights in stainless steel may be used). The length of each arm of the beam is 5,08 cm. The period of oscillation is about 37 s. The knives and flats stay in contact, under full load, throughout the weighings. A carousel on which six 1 kg standards may be placed is used to place the desired standard on the balance pan. It is therefore possible to compare up to six standards in all pairwise combinations. In practice, all the weighings were carried out by comparisons of all pairwise combinations of four standards.

Several improvements were made to the balance over the years :

- 1) installation of an aluminium belljar over the balance in order to create an airtight enclosure [8] ;
- 2) improvement of the thermal insulation so as to allow a natural temperature difference between the levels of the pan and the beam of about 0,01 °C [8] ;
- 3) installation of two counterweights to decrease friction when the carousel is moved vertically ;
- 4) installation of better vacuum feedthroughs.

More recently, an angle interferometer with fringe counter and computer link [9] was added to complement the original optical system for reading the beam oscillations. Data from the fringe counter are acquired by a special program, written several years ago, which calculates, with respect to a reference standard, the masses involved in the weighing.

In using the balance, particularly during the third periodic verification, six standards, here designated A, B, C, D, E and F, are placed on the carousel. This constitutes a full load or *balancée*. A weighing or *pesée* involves four of the standards, for example A, B, C and D. The six standards of a full load are compared in three weighings :

1st weighing : standards A, B, C, D ;

2nd weighing : standards C, D, E, F ;

3rd weighing : standards E, F, A, B.

Around 1982, a special study made it clear that in the weighings the value obtained for the mass of an unknown with respect to the reference standard may vary significantly depending on the order in which the standards are compared. A more searching study was undertaken which led us to modify our procedure [10].

A weighing involving four standards used to comprise only six subweighings (*sous-pesées*). To these “*direct*” subweighings we now add six “*opposed*” (*opposée*) subweighings. For four standards A, B, C, D this takes the form :

direct weighing : A versus B, B versus C, C versus D,
D versus A, A versus C, B versus D ;

opposed weighing : B versus A, C versus B, D versus C,
A versus D, C versus A, D versus B.

The direct and opposed weighings are carried out under conditions that are as similar as possible, for example at the same time on two consecutive days.

To calculate the results of a weighing, we use the method of least squares applied to the means of corresponding subweighings from the direct and opposed weighings.

The comparison or *observation* of two standards (A and B for example) is carried out by comparing each with the counterweight. The equilibrium positions of the beam, which are read in terms of an arbitrary scale (either the ruled optical scale used in 1970 or the output of the fringe counter used now), correspond to the following loads :

- a) standard A ;
- b) standard B ;
- c) standard B + sensitivity weight S ;
- d) standard A + sensitivity weight S ;
- e) standard A.

Standards A and B are exchanged in the corresponding opposed subweighing.

The sensitivity weight is a small, calibrated rider of 3 mg which serves to determine the value in mass for one division of whichever scale is used.

Figure 1 shows an example of a complete weighing (direct and opposed) between four prototypes. A least squares adjustment of the mass of the three unknown prototypes in terms of the reference mass is also given. The unadjusted observations of these four prototypes may then be associated with additional observations for the same group.

PESÉE À LA BALANCE NBS-2							
Registre :		5 Mars 1991		(8 h 20-10 h 54)			
R10-51							
Kilogrammes	[8(41)]	[21]	[36]	[37]			
Thermomètre : RE2		Résistance étalon : 225350					
Pont : F17A		Temp. R. étalon : 20,5 °C		Corr. j. pression : 781 Pa			
Sous-pesées	A	B	B + S	A + S	A	A - B	
1	7 468	8 842	27 362	25 899	7 501	- 1 418,1	
2	8 193	7 339	25 798	26 601	8 265	828,2	
3	8 407	8 105	26 533	26 793	8 473	280,7	
4	8 674	8 298	26 728	27 066	8 768	357,2	
5	8 091	8 598	27 029	26 435	8 165	- 550,5	
6	8 300	7 190	25 532	26 626	8 411	1 102,3	
Lect. ASL	Temp. °C	Lect. Press	Pression Pa	Hygr.	CO ₂	M. vol. air	
1	2,754 831 0	20,378	100 505,0	101 286,0	0,490	0,000 65	1,197 36
2	2,754 835 0	20,378	100 505,0	101 286,0	0,490	0,000 65	1,197 36
3	2,754 841 0	20,379	100 505,0	101 286,0	0,490	0,000 65	1,197 35
4	2,754 848 0	20,380	100 505,0	101 286,0	0,490	0,000 65	1,197 35
5	2,754 857 0	20,381	100 505,0	101 286,0	0,490	0,000 65	1,197 35
6	2,754 867 0	20,382	100 505,0	101 286,0	0,490	0,000 65	1,197 34
Masse de la surcharge : 3,026 6 mg							
Comparaison	Val. div. (microg)	Diff. (mg)	Obs.-Calc. (mg)	Dérives en mg			
				chgt. masse	déplt. surch.		
[21]-[8(41)]	0,163 962	- 0,253 25	0,000 85	- 0,007 33	0,010 04		
[36]-[21]	0,164 512	0,139 49	- 0,001 38	- 0,004 19	0,010 09		
[37]-[36]	0,164 722	0,056 78	0,003 57	- 0,003 50	0,008 95		
[8(41)]-[37]	0,164 811	0,065 81	0,005 80	- 0,003 25	0,010 94		
[36]-[8(41)]	0,164 932	- 0,108 28	0,004 95	- 0,007 23	0,013 29		
[37]-[21]	0,165 586	0,196 30	0,002 23	- 0,001 36	0,010 51		
Contrainte n° 1		[8(41)] = 0,300 0 mg (valeur du fichier)					
		Differences : "direct" weighing					
RÉSULTAT DE LA PESÉE							
Masses	Val. nom. (mg)	Excès (mg)	Écart-type (mg)				
[8(41)]	1 000 000	0,300 00	0,000 00				
[21]	1 000 000	0,045 91	0,003 61				
[36]	1 000 000	0,186 77	0,003 61				
[37]	1 000 000	0,239 98	0,003 61				
Écart-type de la sous-pesée : 0,005 11 mg							
Cette pesée est stockée sous le nom PES/91-63 sur le disque BNBSO4 et traitée avec le fichier R10-50 enregistré PRE/91-59.							

Fig. 1 (a). — Example of computer output for a single "direct" weighing. The first block of data specifies the prototypes and equipment used, the second the balance readings in scale divisions, and the third environmental readings for each weighing. This is followed by the observed mass differences and the results of the weighings.

PESÉE À LA BALANCE NBS-2							
Registre : R10-52		6 Mars 1991		(9 h 09-12 h 28)			
Kilogrammes [8(41)]		[21]	[36]	[37]			
Thermomètre : RE2		Résistance étalon : 225350					
Pont : F17A		Temp. R. étalon : 20,5 °C		Corr. j. pression : 781 Pa			
Sous-pesées	B	A	A + S	B + S	B	B - A	
1	8 827	7 406	25 989	27 358	8 827	1 394,7	
2	7 147	7 896	26 281	25 440	7 236	- 795,1	
3	8 089	8 277	26 796	26 538	8 169	- 222,8	
4	8 305	8 574	27 046	26 722	8 382	- 296,2	
5	8 593	7 976	26 359	26 971	8 650	614,1	
6	7 137	8 129	26 594	25 492	7 245	- 1 047,0	
Lect. ASL	Temp. °C	Lect. Press	Pression Pa	Hygr.	CO ₂	M. vol. air	
1	2,754 857 0	20,381	100 497,0	101 278,0	0,490	0,000 65	1,197 25
	2,754 861 0		100 497,0				
	2,754 914 0		100 497,0				
2	2,754 925 0	20,387	100 496,0	101 277,5	0,490	0,000 65	1,197 22
	2,754 872 0		100 496,0				
3	2,754 872 0	20,382	100 496,0	101 277,0	0,490	0,000 65	1,197 23
	2,754 881 0		100 496,0				
4	2,754 881 0	20,383	100 496,0	101 277,0	0,490	0,000 65	1,197 23
	2,754 891 0		100 496,0				
5	2,754 902 0	20,384	100 497,0	101 277,5	0,490	0,000 65	1,197 23
	2,754 914 0		100 497,0				
6	2,754 914 0	20,385	100 497,0	101 278,0	0,490	0,000 65	1,197 23
	2,754 914 0		100 497,0				
Masse de la surcharge : 3,026 6 mg							
Comparaison	Val. div. (microg)	Diff. (mg)	Obs.-Calc. (mg)	Dérives en mg			
				chgt. masse	déplt. surch.		
[8(41)]-[21]	0,163 097	0,248 20	0,000 20	- 0,004 20	0,004 21		
[21]-[36]	0,165 434	- 0,134 77	- 0,000 20	- 0,007 66	0,015 00		
[36]-[37]	0,164 094	- 0,047 10	0,005 14	- 0,005 80	0,012 31		
[37]-[8(41)]	0,164 433	- 0,055 66	0,005 54	- 0,004 57	0,010 85		
[8(41)]-[36]	0,164 918	0,118 77	0,005 34	- 0,000 48	0,005 15		
[21]-[37]	0,164 886	- 0,186 41	0,000 40	- 0,009 10	0,018 03		
Contrainte n° 1 [8(41)] = 0,300 0 mg (valeur du fichier)							
Differences : "opposed" weighing							
RÉSULTAT DE LA PESÉE							
Masses	Val. nom. (mg)	Excès (mg)	Écart-type (mg)				
[8(41)]	1 000 000	0,300 00	0,000 00				
[21]	1 000 000	0,052 00	0,003 78				
[36]	1 000 000	0,186 57	0,003 78				
[37]	1 000 000	0,238 81	0,003 78				
Écart-type de la sous-pesée : 0,005 35 mg							
Cette pesée est stockée sous le nom PES/91-65 sur le disque BNBSO4 et traitée avec le fichier R10-50 enregistré PRE/91-59.							

Fig. 1 (b). — The "opposed" weighing corresponding to the "direct" weighing of Fig. 1 (a) above.

5/6 mars 1991

Comparaison des prototypes nationaux (Groupe 2)

Liste des étalons : 8(41) 21 36 37

Contrainte

8(41) = 0,321 54

Observations		Val. observ.	Val. calc.	Écart
8(41)-21	=	0,250 73	0,251 05	- 0,000 32
21-36	=	- 0,137 13	- 0,137 72	0,000 59
36-37	=	- 0,051 94	- 0,052 72	0,000 78
37-8(41)	=	- 0,060 74	- 0,060 61	- 0,000 13
8(41)-36	=	0,113 53	0,113 33	0,000 20
21-37	=	- 0,191 36	- 0,190 44	- 0,000 91
Écart-type d'une observation				0,000 81

Masses des étalons et écarts-types

8(41)	:	0,321 54	0,000 00
21	:	0,070 49	0,000 57
36	:	0,208 21	0,000 57
37	:	0,260 93	0,000 57

Équations normales

3	- 1	- 1	- 1	1	0,424 99
- 1	3	- 1	- 1	0	- 0,579 21
- 1	- 1	3	- 1	0	- 0,028 34
- 1	- 1	- 1	3	0	0,182 56
1	0	0	0	0	0,321 54

Variance et covariances réduites (multipliées par 1 000)

0	0	0	0
0	500	250	250
0	250	500	250
0	250	250	500

Observations et contraintes enregistrées dans le fichier R10-51/52 du disque FIMAO2.

averages : "direct" and
"opposed"
weighing

Fig. 1 (c). — Calculated mass differences as a least squares fit to the averages of each subweighing of Fig. 1 (a) and 1 (b) above, constrained by a provisional value for prototype No. 8(41). These are followed by the mass values in milligrams in excess of 1 kg and the associated uncertainties of the prototypes that were compared.

5 mars/25 avril 1991

Comparaison des prototypes nationaux (Groupe 2)

Liste des étalons : 8(41) 21 36 37 38 40 44 53 54 32 60 65

Contrainte		averages for weighings of 5/6 March 1991	
Observations	Val. observ.	Val. calc.	Écarts
8(41)	= 0,321 54		
8(41)-21	= 0,250 73	0,250 50	0,000 23
21-36	= - 0,137 13	- 0,138 19	0,001 06
36-37	= - 0,051 94	- 0,051 80	- 0,000 14
37-8(41)	= - 0,060 74	- 0,060 50	- 0,000 23
8(41)-36	= 0,113 53	0,112 31	0,001 22
21-37	= - 0,191 36	- 0,189 99	- 0,001 36
36-37	= - 0,051 62	- 0,051 80	0,000 19
37-38	= 0,017 14	0,016 34	0,000 80
38-40	= 0,277 46	0,276 22	0,001 23
40-36	= - 0,241 06	- 0,240 76	- 0,000 30
36-38	= - 0,035 08	- 0,035 46	0,000 38
37-40	= 0,291 96	0,292 56	- 0,000 60
38-40	= 0,277 27	0,276 22	0,001 05
40-8(41)	= - 0,353 08	- 0,353 06	- 0,000 01
8(41)-21	= 0,252 03	0,250 50	0,001 53
21-38	= - 0,175 18	- 0,173 65	- 0,001 52
38-8(41)	= - 0,075 46	- 0,076 84	0,001 38
40-21	= - 0,103 60	- 0,102 57	- 0,001 03
44-53	= 0,165 65	0,165 60	0,000 05
53-54	= - 0,080 50	- 0,081 67	0,001 17
54-32	= 0,066 87	0,067 33	- 0,000 46
32-44	= - 0,151 89	- 0,151 26	- 0,000 62
44-54	= 0,084 07	0,083 93	0,000 14
53-32	= - 0,013 79	- 0,014 34	0,000 55
54-32	= 0,066 95	0,067 33	- 0,000 38
32-60	= - 0,158 96	- 0,159 72	0,000 76
60-65	= 0,087 09	0,087 14	- 0,000 06
65-54	= 0,006 32	0,005 25	0,001 07
54-60	= - 0,095 05	- 0,092 39	- 0,002 66
32-65	= - 0,074 00	- 0,072 58	- 0,001 42
60-65	= 0,086 58	0,087 14	- 0,000 56
65-44	= - 0,077 86	- 0,078 69	0,000 83
44-53	= 0,166 33	0,165 60	0,000 73
53-60	= - 0,173 64	- 0,174 06	0,000 42
60-44	= 0,010 07	0,008 46	0,001 61
65-53	= 0,087 72	0,086 91	0,000 81

Fig. 1 (d). — Truncated series of results for G2 beginning with the values in Fig. 1 (c) above.

APPENDIX 2

Correction for air buoyancy

Throughout the comparisons of the third verification, it was necessary to apply an air buoyancy correction. This is calculated from the volume of the standards and the density of the air. The latter is determined by means of the "Equation for the determination of the density of moist air (1981)" [5] based on measurements of temperature, atmospheric pressure, relative humidity and carbon dioxide (CO₂) level.

The temperature sensor is a Rosemount capsule-type platinum resistance thermometer (PRT) with a nominal resistance of 25 Ω. The precise resistance was measured using a bridge manufactured by Automated Systems Laboratories (ASL, model F17A). The least significant digit of the bridge output represents 0,1 mK. In 1991, the resistance of the PRT was compared at ambient temperature with that of a Tinsley standard platinum resistance thermometer (SPRT) which confirmed that the stability of the PRT is excellent.

Atmospheric pressure within the balance enclosure is measured using a Garrett gauge operating in the absolute mode. This gauge, which employs a capacitive sensor constructed largely of fused silica, operates over a range between zero and 120 000 Pa and has a precision of 1 Pa. The gauge was compared every month or two with the BIPM interferometric manobarometer [11] which has an uncertainty of the order of 0,2 Pa. Between two comparisons one may consider that the atmospheric pressure within the balance enclosure was known to about 2 Pa.

Humidity was measured with a Hydrodynamics resistive transducer (based on lithium chloride) and its associated electronics. It was compared with an EG and G dew-point meter by means of circulating air in a closed circuit within the balance. This was done four times during the course of the third verification. The uncertainty in the measurement of relative humidity was probably less than 0,01.

The level of CO₂ was measured after the preparation of each *balancée*, by sampling air at the level of the balance pan, before the enclosure was shut. The measurement was made with a Lira 3000 infrared analyser made by MSA. To calibrate the instrument, use was made of standard mixtures of pure nitrogen and nitrogen containing 900×10^{-6} of CO₂. The range that was calibrated has a maximum of 1000×10^{-6} .

In calculations, the volume used for each prototype was that determined at its initial calibration. The maximum volume difference between two standards that participated in the third verification was about $0,12 \text{ cm}^3$.

During the course of the third periodic verification, the following extreme values were recorded for temperature, atmospheric pressure, relative humidity and CO_2 level:

- temperature: $20,2 \text{ }^\circ\text{C}$ to $21,2 \text{ }^\circ\text{C}$;
- atmospheric pressure: $101\,260 \text{ Pa}$ to $101\,500 \text{ Pa}$;
- humidity: $0,45$ to $0,54$;
- CO_2 level: 550×10^{-6} to 750×10^{-6} .

It should be noted that the pressure within the airtight enclosure of the balance was adjusted slightly to compensate for unusually high or low atmospheric pressure within the laboratory at the time the enclosure was sealed. Humidity in the laboratory is controlled to remain within the range given above.

If one wishes to avoid uncertainties greater than $0,2 \mu\text{g}$ in air buoyancy corrections, given a maximum volume difference of $0,12 \text{ cm}^3$, the density of air must be known to a relative uncertainty of about 1×10^{-3} . As can be inferred from the above, the uncertainty actually realised was far lower.

Finally, relative uncertainties intrinsic to the equation of state for the density of moist air (1981) or the (1981/91) version are well below 1×10^{-3} and are thus insignificant.

APPENDIX 3

Fabrication of prototypes in platinum-iridium

In the two published reports of the initial comparisons of the first forty platinum-iridium prototypes, among themselves and with the international prototype [13], as well as in the report of the second periodic verification of national prototypes [1], one may find a certain amount of information about the alloy composition and density of prototypes Nos. 1 to 61.

I wish, in this appendix, to provide similar information for the prototypes fabricated over the past twenty or so years (Nos. 62 to 80). These data may prove useful to the metrological community interested in mass. The term "prototype" refers to those platinum-iridium standards whose physical characteristics were determined by the BIPM and whose mass is 1 kg to within 1 mg. The list of "prototypes" is numbered from 1 to 80 (September 1993).

Platinum-iridium alloy — realization of the prototypes

All ingots were obtained from Johnson-Matthey Ltd. (London, UK). The alloy from which the prototypes are fabricated, nominally 90 % platinum and 10 % iridium, contains other metals in trace amounts. Spectroscopic and chemical analyses were performed on each ingot immediately after its fabrication and gamma-ray photography was used to verify the absence of cavities.

In the following list*, artefacts fabricated from a common ingot are shown in the same line ; shown also is the year of fabrication :

Prototypes Nos. 62 and 63, 1972 ;

Prototypes Nos. 65 to 67 and standards Nos. 650 and 651, 1979 ;

Prototypes Nos. 68 to 73 and standard No. 690, 1981 ;

Prototypes Nos. 74 to 80, 1986.

Standards Nos. 650, 651, 690 and 691 are standards that fell below the acceptable tolerance (1 kg – 1 mg). Standard No. 651 was traded with the National Physical Laboratory (UK) in exchange for a rough casting supplied by Englehard (UK), from which No. 691 was fabricated.

The composition of the ingots is listed in Table IV.

TABLE IV

Alloy composition of platinum-iridium prototypes No. 62 to No. 80

Nos.	62-63	64	65-66-67 650-651	68 to 73 690	74 to 80
Component	Mass fraction × 10 ⁶				
Iridium	98 700	100 400	97 000	97 500	99 600
Palladium	70	7	10	20	20
Rhodium	50	20	300	50	70
Silver	10	30	10	10	2
Boron	10	6			1
Calcium	1	2	< 1	< 1	< 1
Copper	20	6	50	100	20
Iron	50	10	100	200	20
Magnesium	1	< 1	< 1	< 1	< 10
Manganese			< 1		
Nickel	20		20	20	10
Gold	30	10	< 1	20	10
Lead	3				
Silicon	30	8	10		20
Platinum	remainder				

* The same information, concerning certain of the older prototypes, has not been published elsewhere :

Nos. 41 and 42, 1928.

Nos. 43, 44 and 47, 1938.

Nos. 45, 46 and 48, 1938.

Nos. 49 and 50, 1949.

Nos. 60 and 61 (as well as E59, described in Appendix 4), 1963.

The ingots used for prototypes Nos. 62 to 64 were manufactured following the process described by A. Bonhoure [14]. Later ingots were manufactured according to an amended procedure [12].

Rough cuttings from the ingots are brought to a mass some tens of grams above 1 kg. The density of the alloy is then determined at the BIPM for each rough cutting. The polishing and adjustment of Nos. 62 and 63 was achieved by applying successively finer grades of diamond paste. All prototypes with numbers between 64 and 80 were machined, adjusted and finished by diamond turning [12].

Density determinations

The density of artefacts in the rough-cut state is determined by hydrostatic weighing using doubly distilled tap water from the BIPM as the reference standard. We take its density at 4 °C to be $999,972 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and its thermal expansion to be that given by Chappuis [15].

In 1976 the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) recommended a density table for Standard Mean Ocean Water (SMOW) [16]. In this table, the density at 4 °C was taken to be $999,975 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and the thermal expansion to be a weighted mean proposed by Bigg [17]. The density of doubly-distilled tap water at the BIPM is about $0,003 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ less than that of SMOW and thus has the value $999,972 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [18]. In order to maintain continuity and homogeneity, the thermal expansion proposed by Chappuis has been kept. When a new table of water density is established by the Comité Consultatif pour la Masse et les grandeurs apparentées (CCM), it will thus be a simple matter to convert the values of density (or volume).

Since work on prototype No. 65 in 1980, we have corrected for the amount of dissolved gas in the water at the time of the hydrostatic weighings. The difference in density as a function of temperature between water saturated with dissolved air and degassed water has been studied by several investigators [19]. Research at the BIPM in 1981 [20] demonstrated that, at a fixed temperature, the effect on the density of water from dissolved air varies linearly with the amount of air relative to the amount at saturation.

Based on experimental procedures used at the BIPM until September 1993, we estimate that the level of dissolved atmospheric gas at the temperature of the hydrostatic weighings (about 22 °C) was approximately 0,6 times that of saturation for all measurements reported here.

Table V lists the densities determined for prototypes and standards since 1972. The spaces separate prototypes and standards fabricated from a single ingot. Note the narrow spread of densities from each ingot which suggests that the homogeneity of the material is excellent.

TABLE V

*Density at 0 °C of platinum-iridium prototypes No. 62 to No. 80
and of standards Nos. 650, 651, 690, 691*

No.	Density/kg·m ⁻³
62	21 546,64
63	21 546,68
64	21 555,98
65	21 535,30
66	21 535,27
67	21 535,40
650	21 535,37
651	21 535,15
68	21 544,82
69	21 544,53
70	21 544,57
71	21 545,10
72	21 544,68
73	21 544,62
690	21 544,65
74	21 557,34
75	21 557,23
76	21 557,27
77	21 557,32
78	21 557,33
79	21 557,37
80	21 557,31
691	21 534,38

APPENDIX 4

Documented history of platinum-iridium prototypes

No.	Allocation
K1	Official copy of $\text{Pt}_{10}\text{Ir}_{90}$, as of 1889 ^(a) .
1	Official copy of $\text{Pt}_{10}\text{Ir}_{90}$ as of 1889 ^(a) : removed from service in 1925 after having fallen and replaced as an official copy by No. 7 (not yet allocated).
2	Allocated to Romania in 1891 (PV* 1891, p. 29).
3	Allocated to Spain in 1889 ^(b) .
4	Allocated to the United States of America in 1889 ^(b) .
5	Allocated to Italy in 1889 ^(b) .
6	Allocated to Japan in 1889 ^(b) .
7	Official copy of $\text{Pt}_{10}\text{Ir}_{90}$ since 1925 (PV 1925, p. 62 ; 7th CGPM ⁺ , 1927, p. 79).
8(41)	Bears the number 41, but its accessories carry the number 8 : since there is no prototype marked 8, this prototype is referred to as 8(41) ; designated an official copy of $\text{Pt}_{10}\text{Ir}_{90}$ in 1905 (PV 1905, p. 110 ; 4th CGPM, 1907, p. 37).
9	Allocated to the BIPM in 1889 ^(b) ; fell in the Bunge balance in September 1949 (PV 1950, p. 32).
10	Allocated to Portugal in 1889 ^(b) .
11	Allocated to Serbia in 1889 ^(b) ; damaged in 1907 and replaced in 1925 by No. 29 which previously belonged to the Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, France (PV 1925, p. 15 and p. 82).
12	Allocated to Russia in 1889 ^(b) .
13	Allocated to France in 1889 ^(b) .
14	Allocated to Austria in 1889 ^(b) .
15	Allocated to Bavaria in 1889 ^(b) .
16	Allocated to Hungary in 1889 ^(b) .

- 17 Allocated to France in 1889^(b), held by the Administration des Monnaies, then by the Service des Instruments de Mesure (PV 1952, p. 46) ; in 1993 was deposited at the Département Métrologie et Qualité in Ivry-sur-Seine, a division of the École des Mines of Douai (France).
- 18 Allocated to Great-Britain in 1889^(b).
- 19 Allocated to Italy in 1889^(b).
- 20 Allocated to the United States of America in 1889^(b).
- 21 Allocated to Mexico in 1891 (PV 1891, p. 28).
- 22 Allocated to Germany in 1889^(b) ; damaged in Berlin in 1944.
- 23 Allocated to Finland in 1890 (PV 1890, p. 52).
- 24 Allocated to Spain in 1889^(b).
- 25 Allocated to France in 1889^(b) ; held by the Observatoire de Paris until 1958 when purchased by the BIPM (PV 1958, p. 19).
- 26 Allocated to the Academy of St. Petersburg (Russia) in 1889^(b).
- 27 Allocated to Denmark in 1889^(b) ; removed from service in 1946 and replaced by No. 48 in 1949 (PV 1950, p. 16).
- 28 Allocated to Belgium in 1889^(b).
- 29 Belonged to the Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, France until 1925 ; transferred to the Kingdom of the Serbs, Croats and Slovenians as a replacement for No. 11, which was damaged (PV 1925, p. 15).
- 30 Allocated to Japan in 1894 (PV 1894, p. 91).
- 31 Allocated to the BIPM in 1889^(b) ; fell in the Bunge balance in February 1951 (PV 1952, p. 45).
- 32 Official copy of ~~the~~ as of 1905 (PV 1905, p. 110 ; 4th CGPM, 1907, p. 37).
- 33 Allocated to Austria in 1889^(b).
- 34 Allocated to France in 1889^(b) ; kept by the Académie des Sciences de Paris.
- 35 Allocated to France in 1889^(b).
- 36 Allocated to Norway in 1889^(b).
- 37 Allocated to Belgium in 1889^(b).
- 38 Allocated to Switzerland in 1889^(b).
- 39 Allocated to Japan in 1894 (PV 1894, p. 91) ; in 1958, following World War II, it was ceded to the Republic of Korea.

- 40 Allocated to Sweden in 1889^(b).
- 41 Allocated to Czechoslovakia in 1929 (8th CGPM, 1933, p. 38) ; has belonged to the Slovak Republic since 1993.
- 42 Allocated to Turkey in 1935 (PV 1935, p. 26) ; removed from service in 1953 (PV 1954, p. 22) and exchanged for No. 54 ; No. 42 has since been kept at the BIPM where it is now known as No. 42' since it is always used in conjunction with a small added mass.
- 43 Official copy of \mathfrak{K} since 1939 (PV 1939, p. D 10).
- 44 Allocated to Australia in 1947 (PV 1948, p. 30).
- 45 Allocated to Argentina in 1939 (PV 1939, p. D 11) ; lost in 1986.
- 46 Allocated to the Dutch East Indies in 1939 (PV 1939, p. D 11), which became Indonesia.
- 47 Official copy of \mathfrak{K} since 1939 (PV 1939, p. D 10).
- 48 Allocated to Denmark in 1949 as a replacement for No. 27 (PV 1950, p. 16).
- 49 Allocated to Austria in 1951 (PV 1952, p. 30).
- 50 Allocated to Canada in 1951 (PV 1952, p. 30).
- 51 Allocated to Poland in 1952 (PV 1952, p. 30).
- 52 Allocated to Germany in 1954 (PV 1954, p. 22).
- 53 Allocated to Netherlands in 1953 (PV 1954, p. 22).
- 54 Allocated to Turkey in 1953 (PV 1954, p. 22) as a replacement for No. 42.
- 55 Allocated to Germany in 1954 (PV 1956, p. 45) ; following reunification in 1990, it has belonged to the Federal Republic of Germany.
- 56 Allocated to South Africa in 1955 (PV 1956, p. 25).
- 57 Allocated to India in 1958 (PV 1958, p. 19).
- 58 Allocated to the United Arab Republic in 1963 (PV 1964, p. 44) ; now belongs to the Arab Republic of Egypt.
- 59 Purchased by the National Research Laboratory of Metrology (Japan) from Stanton Instruments (United Kingdom) in 1963 ; included by error in the list of platinum-iridium prototypes ; at the NRLM bears the number E59.
- 60 Allocated to the People's Republic of China in 1963 (PV 1965, p. 39).
- 61 Allocated to the People's Republic of China in 1963 (PV 1965, p. 39) ; taken out of service in 1978 and replaced by No. 64.

- 62 Has belonged to the Istituto di Metrologia G. Colonnetti, Turin, Italy since 1974 (PV 1974, p. 41).
- 63 Has belonged to the BIPM since 1974.
(Prototypes Nos. 62 and 63 are the only two which were polished and adjusted using diamond paste.)
- 64 Allocated to the People's Republic of China in 1983 (PV 1984, p. 50) ; this is the first prototype to be finished and adjusted by diamond machining.
- 65 Allocated to Czechoslovakia in 1981 (PV 1982, p. 36) ; has belonged to the Slovak Republic since 1993.
- 66 Allocated to Brazil in 1983 (PV 1984, p. 50).
- 67 Has belonged to the BIPM since 1983 (PV 1984, p. 50).
- 68 Allocated to the Democratic People's Republic of Korea in 1987 (PV 1987, p. 37).
- 69 Allocated to Portugal in 1987 (PV 1987, p. 37).
- 70 Allocated to the Federal Republic of Germany in 1987 (PV 1987, p. 37).
- 71 Allocated to Israel in 1987^(c).
- 72 Allocated to the Republic of Korea in 1989^(c).
- 73 Has belonged to the BIPM since 1988^(c).
- 74 Allocated to Canada in 1989^(c).
- 75 Has belonged to the Hong Kong Government Standards and Calibration Laboratory, Hong Kong, since 1992^(c).
- 76 Has belonged to the Istituto di Metrologia G. Colonnetti, Turin, Italy, since 1993 (PV 1994, to be published).
- 77 Has belonged to the BIPM since 1992^(c).
- 78 Not yet allocated.
- 79 Not yet allocated.
- 80 Not yet allocated.

* PV : *Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures.*

+ CGPM : *Comptes Rendus Conf. Gén. Poids et Mesures.*

^(a) 1st CGPM, 1889, p. 48.

^(b) 1st CGPM, 1889, p. 40.

^(c) distributed in 1993 after the third periodic verification of national prototypes of the kilogram.

BIBLIOGRAPHY

1. BONHOURE A., *BIPM Travaux et Mémoires*, 1966, **22**, C1-C71.
2. *BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures*, 1986, **54**, 56-58.
3. *BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures*, 1989, **57**, 15-16.
4. GIRARD G., The washing and cleaning of kilogram prototypes at the BIPM, BIPM 1990, 19 pages.
5. GIACOMO P., *Metrologia*, 1982, **18**, 33-40.
6. DAVIS R. S., *Metrologia*, 1992, **29**, 67-70.
7. ALMER H. E., *J. Res. N.B.S.*, 1972, **76C**, 1-10.
8. *BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures*, 1974, **42**, 37-40.
9. *BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures*, 1988, **56**, 59-61.
10. *BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures*, 1983, **51**, 40-43.
CARRÉ P., DAVIS R. S., *J. Res. N.B.S.*, 1985, **90**, 331-339.
11. BONHOURE J., TERRIEN J., *Metrologia*, 1968, **4**, 59-68 and 148.
12. QUINN T. J., *Platinum Metals Review*, Johnson Matthey, 1986, **30**, 74-79.
BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures, 1981, **49**, 40-43.
13. TORNOË H., *BIPM Travaux et Mémoires*, 1890, **7**, 1-9.
THIESEN M., *BIPM Travaux et Mémoires*, 1898, **9**, 3-21, B3-B48, C3-C48.
14. BONHOURE A., *Microtecnic*, 1952, **VI**, 204-206.
15. CHAPPUIS P., *BIPM Travaux et Mémoires*, 1907, **13**, D1-D41.
16. IUPAC Commission I.4, Recommendation for Redetermination of the Absolute Density of Water, *Pure and Appl. Chem.*, 1976, **45**, 1-9.
17. BIGG P. H., *Brit. J. Appl. Phys.*, 1967, **18**, 521-525.
18. GIRARD G., MENACHÉ M., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1972, **274**, Série B, 377-379.
MENACHÉ M., BEAUVERGER C., GIRARD G., *Annales Hydrographiques*, Paris, 1978, **6**, N° 750, 37-76.
19. BIGNELL N., *Metrologia*, 1983, **19**, 57-59.
20. GIRARD G., COARASA M.-J., *Proc. Conf. Precise Measurement Fundamental Constants II*, 1981, NBS Special Pub. **617**, 1984, 453-459.

TABLE DES MATIÈRES
TABLE OF CONTENTS

COMITÉ CONSULTATIF POUR LA MASSE
ET LES GRANDEURS APPARENTÉES

5^e session (1993)
5th Meeting (1993)

	Pages
Liste des sigles utilisés dans le présent volume	V
List of acronyms used in the present volume	V
Le BIPM et la Convention du Mètre	IX
Liste des membres du Comité consultatif pour la masse et les grandeurs apparentées	XI
Ordre du jour	XIV
Rapport au Comité international des poids et mesures, par M. Plassa	G 1
1. Ouverture de la session	G 2
2. Troisième vérification périodique des prototypes nationaux	G 2
Déroulement de la vérification	G 3
Calculs	G 4
Résultats	G 4
Incertitude	G 5
Conclusions	G 5
Discussion	G 5
Certificats	G 6
Déclaration	G 7
3. Accréditation	G 7
4. Rapports des groupes de travail	G 8
4.1 Étalons de masse	G 9

Influence des différents paramètres du milieu ambiant sur les étalons en platine iridié et en acier inoxydable	G 9
Nettoyage et recontamination	G 11
Détermination de différentes propriétés des matériaux utilisés pour les étalons de masse	G 15
Comparaisons internationales d'étalons secondaires	G 18
4.2 Masse volumique	G 19
Établissement d'une table pour la masse volumique de l'eau	G 19
4.3 Force	G 20
Mesure de forces élevées	G 20
Évaluation des incertitudes	G 20
Discussion	G 21
4.4 Hautes pressions	G 22
Séminaire du CCM sur la métrologie des pressions dans le domaine de 1 kPa à 1 GPa	G 22
Comparaison internationale en milieu liquide dans le domaine de pression de 700 MPa (ou 1000 MPa)	G 24
Décisions concernant les travaux futurs	G 25
Discussion	G 25
4.5 Moyennes pressions	G 26
Comparaisons internationales	G 27
Discussion	G 27
4.6 Basses pressions	G 28
Comparaisons internationales dans divers domaines de pression	G 28
Discussion	G 29
5. Progrès des balances prototypes	G 30
Effet de convection sur les masses dans les balances	G 30
Échange d'informations sur les balances	G 30
Balances à suspensions flexibles	G 31
Discussion	G 31
6. Situation actuelle et travaux futurs sur une éventuelle nouvelle définition du kilogramme	G 31
Balances du watt	G 32
Expériences relatives à la constante d'Avogadro	G 33
Balances de tension	G 34
Lévitation magnétique	G 34
Accumulation d'ions	G 35
Discussion	G 36
7. Humidité	G 36

8. Composition des groupes de travail	G 38
9. Questions diverses	G 38
9.1 Rapport au CIPM et recommandation	G 38
9.2 Prochaine session et documents	G 38
9.3 Questions relatives aux forces, à l'accélération due à la pesanteur, aux incertitudes, et aux travaux futurs du BIPM	G 39
9.4 Contribution de M. Girard à la métrologie	G 39

Recommandation au Comité international des poids et mesures :

G 1 (1993) : Contrôle de la stabilité du prototype international du kilogramme ..	G 41
---	------

Annexe :

G 1. Documents de travail présentés à la 5 ^e session du CCM	G 42
--	------

La troisième vérification périodique des prototypes nationaux du kilogramme (1988-1992), par G. Girard	G 45
--	------

English text of the report

Note on the use of the English text. Note sur l'utilisation du texte anglais	G 81
The BIPM and the Convention du Mètre	G 83
Members of the Comité Consultatif pour la Masse et les grandeurs apparentées	G 85
Agenda	G 88

Report to the Comité International des Poids et Mesures, by M. Plassa	G 89
1. Opening of the meeting	G 90
2. Third periodic verification of national prototypes	G 90
Procedures	G 91
Calculations	G 92
Results	G 92
Uncertainty	G 92
Conclusions	G 93
Discussion	G 93
Certificates	G 94
Declaration	G 94
3. Accreditation	G 95
4. Reports of the Working Groups	G 96
4.1 Mass standards	G 96

Influence of ambient parameters on platinum-iridium and stainless steel standards	G 96
Cleaning and recontamination	G 99
Determination of various properties of the materials used for mass standards	G 102
International comparisons of secondary standards	G 104
4.2 Density	G 105
Compilation of a table for water density	G 105
4.3 Force	G 106
Measurement of large forces	G 106
Uncertainty evaluation	G 106
Discussion	G 107
4.4 High pressures	G 108
CCM Seminar on pressure metrology from 1 kPa to 1 GPa	G 108
International comparison in liquid media in the 700 MPa (or 1000 MPa) pressure range	G 110
Decisions on future work	G 110
Discussion	G 111
4.5 Medium pressures	G 112
International comparisons	G 112
Discussion	G 113
4.6 Low pressures	G 113
International comparisons in various pressure regions	G 113
Discussion	G 114
5. Developments of prototype balances	G 115
Effect of convection on mass standards in balances	G 115
Exchange of information on balances	G 115
Flexure-strip balances	G 116
Discussion	G 116
6. Present status and future work on a possible new definition of the kilogram	G 116
Watt balances	G 116
Silicon Avogadro experiments	G 117
Voltage balances	G 118
Magnetic levitation	G 119
Ion accumulation	G 119
Discussion	G 120
7. Humidity	G 121
8. Working Group membership	G 122

9. Miscellaneous	G 122
9.1 Report to the CIPM and recommendation	G 122
9.2 Next meeting and documents	G 123
9.3 Questions concerning force, acceleration due to gravity, uncertainty, future BIPM work	G 123
9.4 Mr Girard's contributions to metrology.....	G 124

Recommendation submitted to the Comité International des Poids et
Mesures :

G 1 (1993) : Monitoring the stability of the international prototype of the kilogram . G 125

Appendix :

G 1. Working documents submitted to the CCM at its 5th Meeting (see page G 42) . G 126

**The third periodic verification of national prototypes of the kilogram (1988-
1992), by G. Girard** G 127



IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

PARIS 18^e

Dépôt légal : Imprimeur, 1994, n° 4214

ISBN 92-822-2132-6

ISSN1016-3778

ACHEVÉ D'IMPRIMER : AOÛT 1994

Imprimé en France
