



Główny  
Urząd  
Miar



*niepodlega*

## Samodzielne Laboratorium Masy

*Praktyczne aspekty realizacji definicji jednostki miary masy – schemat spójności pomiarowej a użytkownicy przyrządów pomiarowych*

2019

Jolanta Wasilewska  
Wojciech Wiśniewski  
Robert Ziółkowski  
EuroLab 14 marca 2019 r.

- W 1790 roku król Ludwik XVI zobowiązał francuskich uczonych do stworzenia spójnego systemu jednostek miar;
- 19 marca 1791 r. Francuska Akademia Nauk przyjęła definicję jednostki masy opartej na ściśle określonej objętości 1 dm<sup>3</sup> destylowanej wody w temperaturze 4 °C i ciśnieniu normalnym;
- 22 czerwca 1799 r. w Archives de la République w Paryżu zdeponowano dwa platynowe wzorce: metra i kilograma (tzw. Kilogramme des Archives);
- Kilogramme des Archives miał kształt walca i był wykonany z czystej platyny;
- W 1875 roku utworzono Międzynarodowe Biuro Miar (Bureau International des Poids et Mesures);
- W 1889 roku uchwałą I Generalnej Konferencji Miar przyjęto wzorzec wykonany z 90% platyny i 10% irydu tzw. Grand K.

Od roku 1889 wzorzec Grand K był wyjmowany z sejfu i używany tylko trzykrotnie:

- W 1939 roku (7 pomiarów),
- W 1946 roku (14 pomiarów),
- 1988-1989 większa liczba ważeń porównawczych.

Stosuje się sześć tzw. kopii oficjalnych.

Polska zakupiła wzorzec kilograma w 1952 roku za cenę ok. 125 średnich miesięcznych pensji z tamtego okresu.

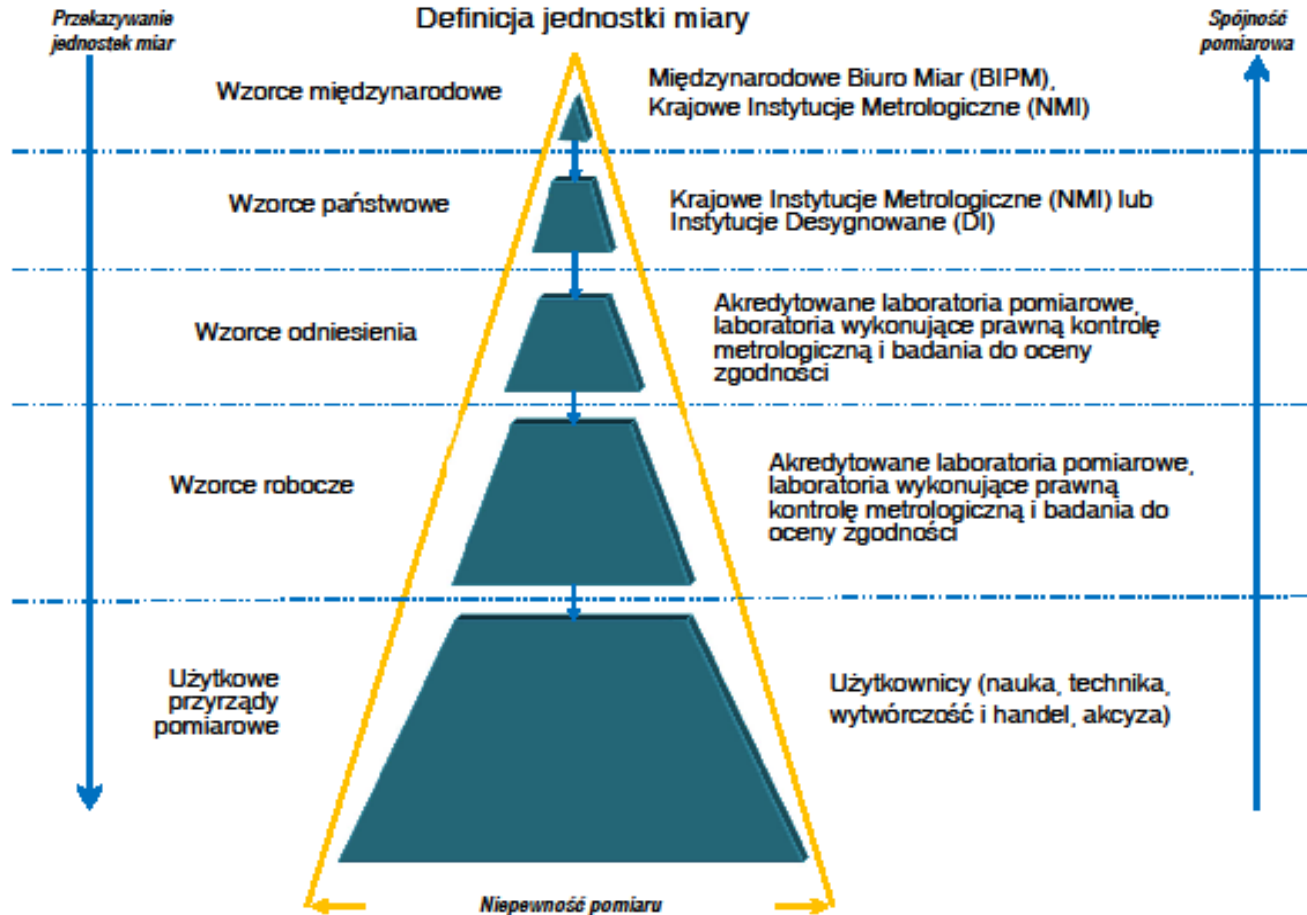
Obowiązująca od 1901 r. i ustalona przez 3. Generalną Konferencję Miar (CGPM) definicja jednostki masy – kilograma (IPK – International Prototype of Kilogram):

**Kilogram jest jednostką masy: jest on równy masie międzynarodowego wzorca kilograma (zaraz po czyszczeniu i myciu).**

## Wzorce Masy Międzynarodowego Biura Miar (BIPM)

Lp.	Oznaczenie wzorca	Rola wzorca	Data pierwszego porównania	Data ostatniego czyszczenia i mycia przed <i>Nadzwyczajnym wzorcowaniem</i>
1.	<b>IPK</b>	<b>Międzynarodowy prototyp kilograma (IPK)</b>	1889	1992
2.	<b>K1</b>	<b>Oficjalne kopie IPK</b>	1889	1992
3.	<b>7</b>		1925	1992
4.	<b>8 (41)</b>		1905	1992
5.	<b>32</b>		1905	1992
6.	<b>43</b>		1939	1992
7.	<b>47</b>		1939	1992
8.	<b>25</b>		<b>Wzorce robocze zarezerwowane do zastosowań specjalnych</b>	1958
9.	<b>73</b>	1988		2008
10.	<b>9</b>	<b>Wzorce robocze</b>	1889	2003*
11.	<b>31</b>		1889	2003
12.	<b>42'</b>		1953	1976
13.	<b>63</b>		1974	1982
14.	<b>77</b>		1992	2004
15.	<b>88</b>		2004	2003
16.	<b>91</b>		2004	2004
17.	<b>650</b>		1979	2001

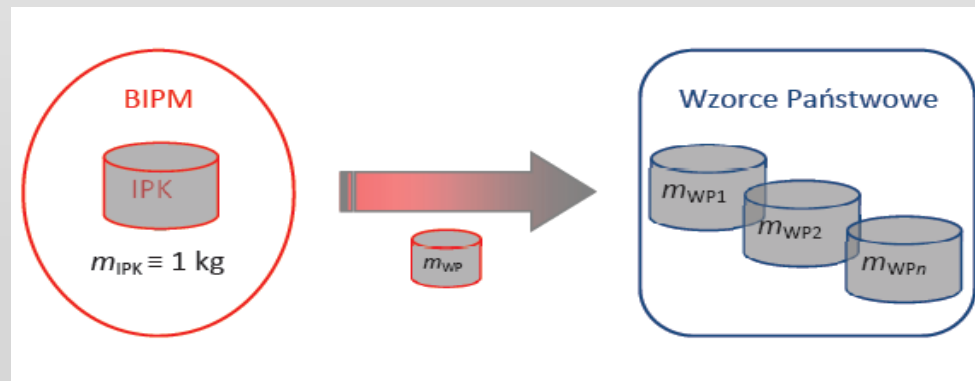
## Łańcuch spójności pomiarowej



Kilogram to jedyna jednostka wyrażona w formie wzorca materialnego.

Inne jednostki są zdefiniowane w sposób uniwersalny, w postaci ścisłych definicji fizycznych, na podstawie których można odtworzyć daną jednostkę w dowolnym czasie i dowolnym miejscu.

Polski państwowy wzorzec jednostki masy – prototyp kilograma nr 51 porównywano dwukrotnie w BIPM w 1951 r. ( $1 \text{ kg} + 0,185 \text{ mg}$ ) i w 1990 r. ( $1 \text{ kg} + 0,227 \text{ mg}$ ). Niepewność standardowa w roku 1990 wynosiła  $2,3 \mu\text{g}$ .



Schemat przekazywania jednostki masy od prototypu kilograma IPK [3]

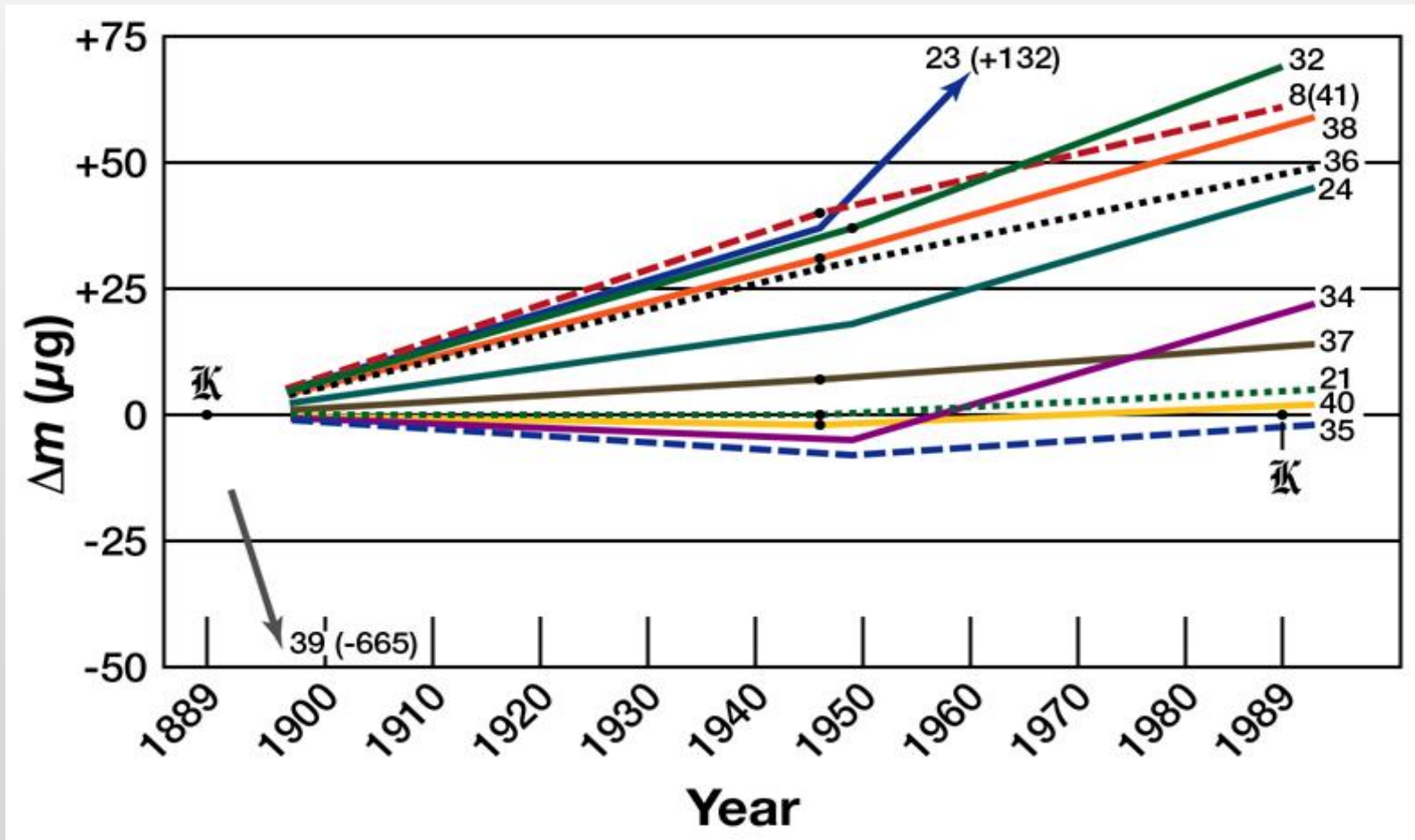


**Międzynarodowy prototyp kilograma  
przechowywany w Międzynarodowym  
Biurze Miar (BIPM)**

Rys. NIST

Zaobserwowano istotne zmiany masy większości kopii w odniesieniu do międzynarodowego prototypu kilograma (IPK).

Dryft masy kopii wobec IPK wynosił ok. 50  $\mu\text{g}$  na sto lat.



Zmiany masy oficjalnych kopii IPK i kopii NMI w odniesieniu do międzynarodowego prototypu kilogram (IPK) (wg BIPM)



Prawdopodobną przyczyną zmiany masy kopii IPK jest osadzanie się węglowodorów na ich powierzchni. Dodatkowym czynnikiem jest też utrata masy kopii po czynnościach czyszczenia i mycia przed pomiarami, w granicach 15  $\mu\text{g}$ .

W porównaniach przeprowadzonych w latach 2013 – 2014 okazało się, że zmiana masy kopii w odniesieniu do IPK od ostatniego *Trzeciego porównania* wynosiła 1  $\mu\text{g}$ . Oznacza to, że IPK i 6 oficjalnych kopii stanowi spójny zestaw wzorców.

Na podstawie obszernej bazy danych pomiarowych, BIPM opracował modele matematyczne opisujące zmiany masy w czasie z niepewnością 0,008 mg.

Dla kopii **nr 51** wyznaczono zależność:

$$m = m_o + (\Delta m_o + k \cdot \sigma m_D)$$

gdzie:

$m_o$ ,  $\Delta m_o$  – masa wyrażona w kg i błąd masy wyrażony w mg, dane ze świadectwa wzorcowania wystawionego w 1952 r. przez BIPM,

$k$  – bezwymiarowy współczynnik określający liczbę miesięcy, które minęły od wystawienia świadectwa wzorcowania do dnia wykonania ekstrapolacji,

$\sigma m_D$  – wyznaczony doświadczalnie przez BIPM dryft masy, który wynosi 0,1886  $\mu\text{g}/\text{miesiąc}$  [3].

- W celu wyeliminowania niekorzystnego zjawiska zmienności masy wzorca materialnego w czasie podjęto decyzję o redefinicji jednostki masy w oparciu o stałą fizyczną. Do realizacji tego pomysłu wybrano dwa projekty: wagę wata oraz International Avogadro Coordination (IAC).
- Pierwszy projekt wiąże wielkości mechaniczne i elektryczne, opierając jednostkę masy na stałej Plancka.
- Drugi projekt, wiąże masę z liczbą atomów  $^{28}\text{Si}$  w makroskopowym kryształe  $^{28}\text{Si}$ .

Masa 1 kg kuli wykonanej z monokryształu krzemu wyznaczana jest poprzez pomiary: stałej sieci krystalicznej  $a$ , składu izotopowego, objętości  $V_{\text{Si}}$ , warstwy powierzchniowej kuli (metoda XRCD – X-Ray Crystal Density).

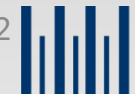
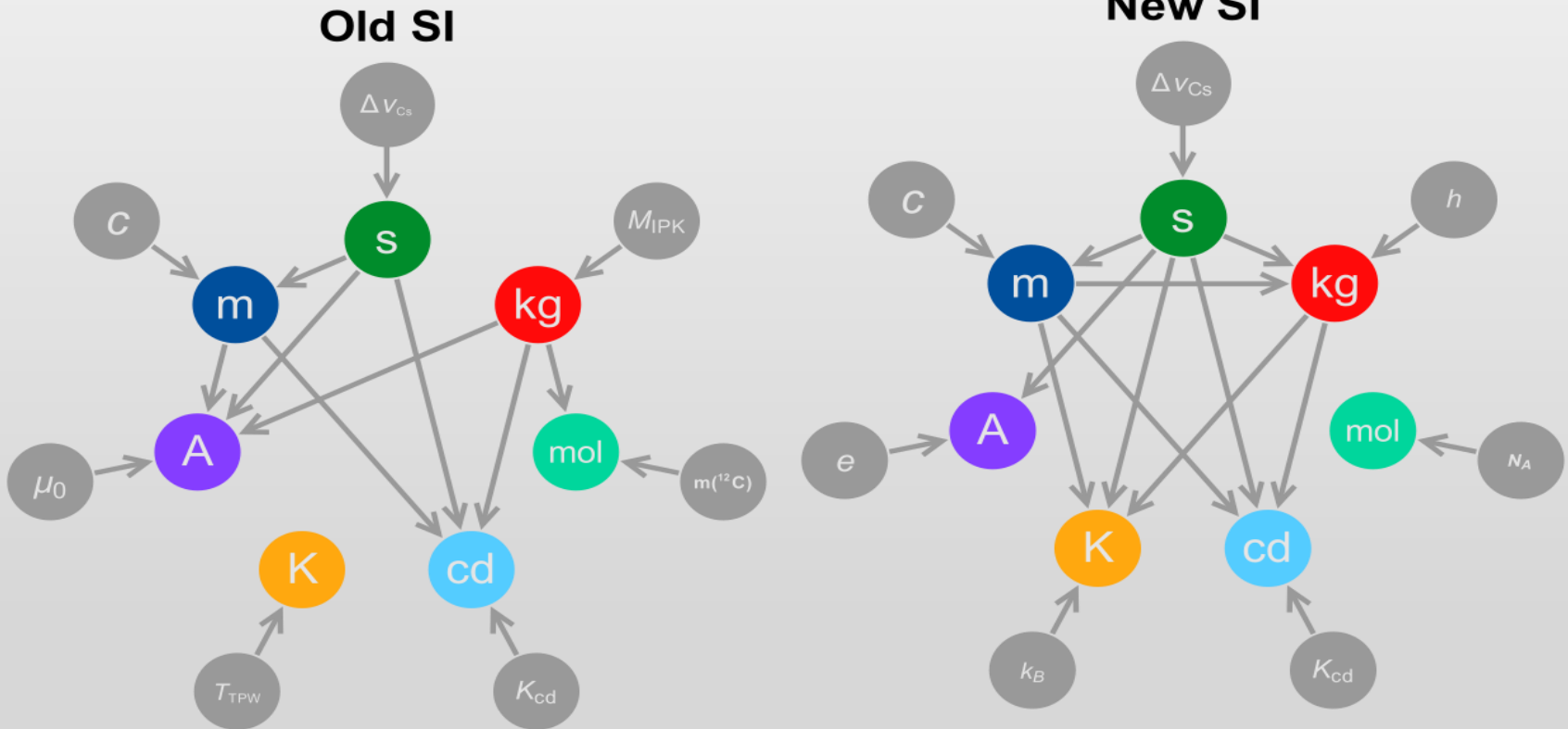
## Powiązanie jednostki masy ze stałą Plancka

20 maja 2019 r., zgodnie z decyzją CIPM/105-13 Międzynarodowego Komitetu Miar nastąpi historyczny dzień dla metrologii – redefinicja podstawowych jednostek miar układu SI.

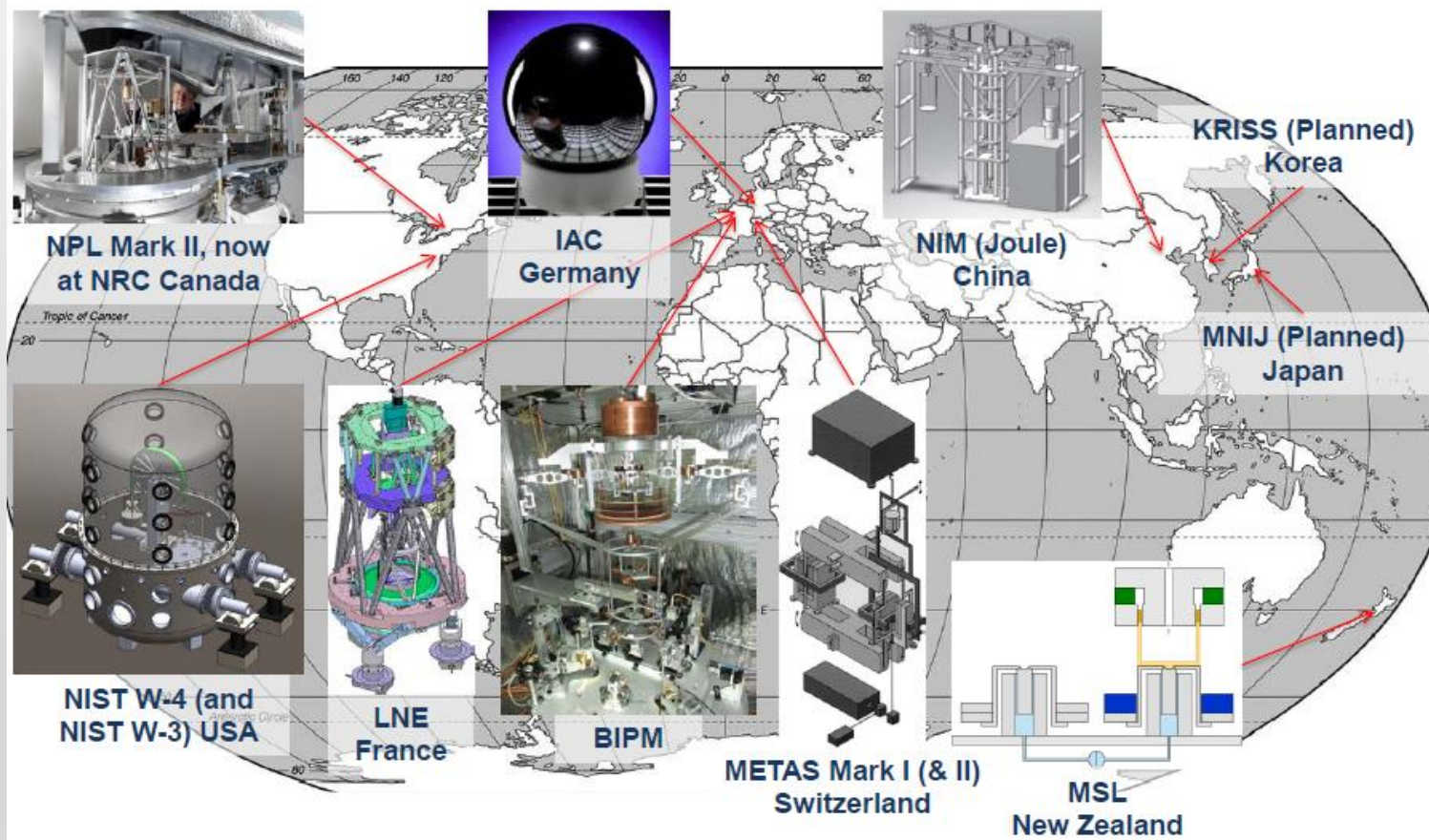
Kilogram, ostatnia podstawowa jednostka miary, zdefiniowana od ponad 100 lat przez wzorzec materialny, zostanie ustalona poprzez przyjęcie dokładnej wartości liczbowej stałej Plancka.

Kilogram – oznaczenie kg, jest jednostką masy układu SI, której wartość ustalono poprzez przyjęcie wartości liczbowej dla stałej Plancka  $h$  równej  $6,626\ 070\ 040 \cdot 10^{-34}$ , wyrażonej w jednostkach J·s, która jest równa  $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , gdzie metr i sekunda są zdefiniowane względem  $c$  i  $\Delta\nu_{\text{Cs}}$ .

# Międzynarodowy Układ Jednostek Miar



## Worldwide Realizations



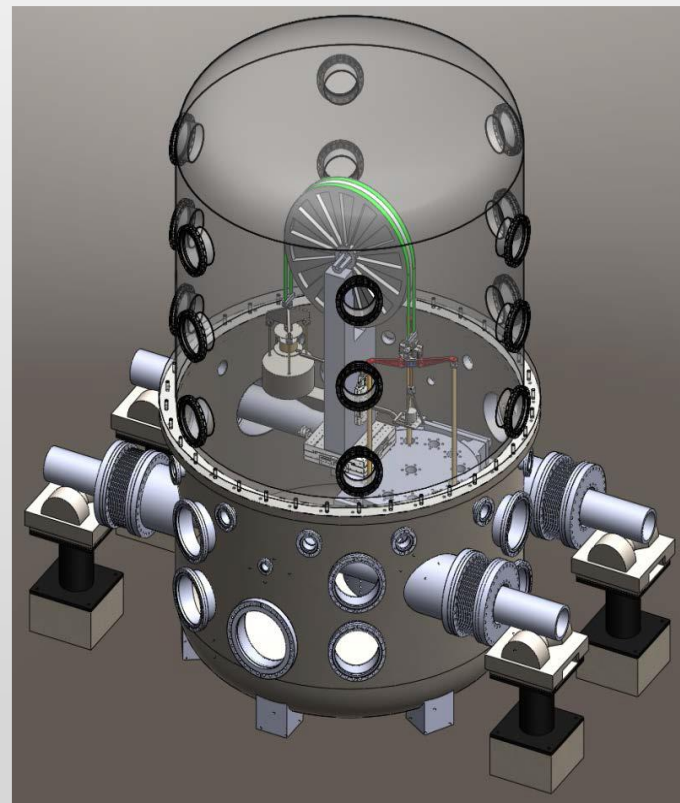
Rys. NIST

## Elektroniczna realizacja kilograma – Waga wata



Międzynarodowy prototyp kilograma (IPK)  
przechowywany w Międzynarodowym Biurze  
Miar

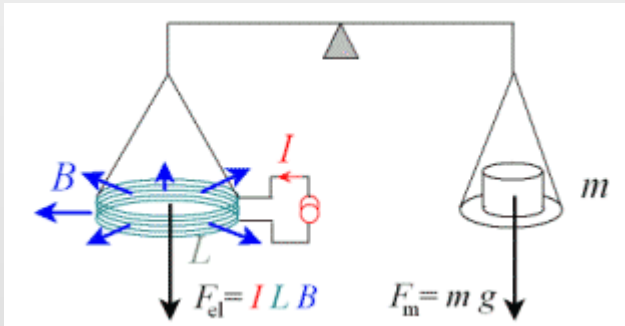
Rys. NIST



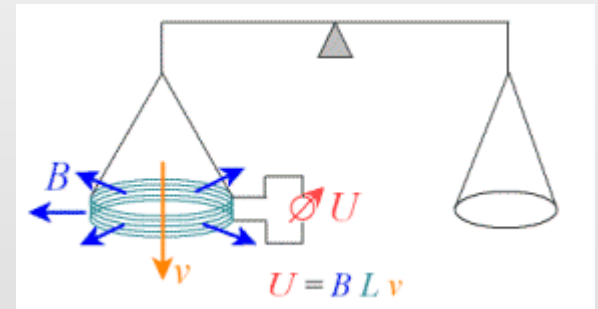
Waga wata

Rys. NIST

# Waga Wata



$$m \cdot g = I \cdot B \cdot l$$



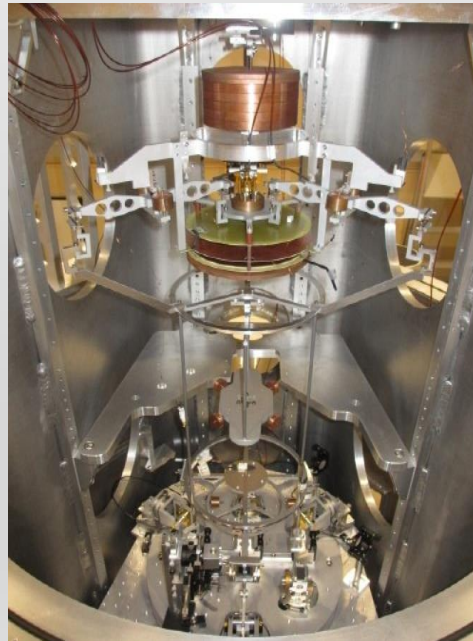
$$U = v \cdot B \cdot l$$

$$m \cdot g \cdot v = I \cdot U$$

$$m \cdot v = I \cdot U / g$$

$$m = h \cdot (b \cdot f^2 / 4) \cdot (1 / g \cdot v)$$

Wartość stałej Plancka otrzymana w 2015 r.  
w National Research Council Canada (NRC) wynosi  
 $h = 6,626\ 070\ 16(13) \cdot 10^{-34}$  J·s, niepewność  $2,0 \cdot 10^{-8}$   
przy zastosowaniu wagi wata.

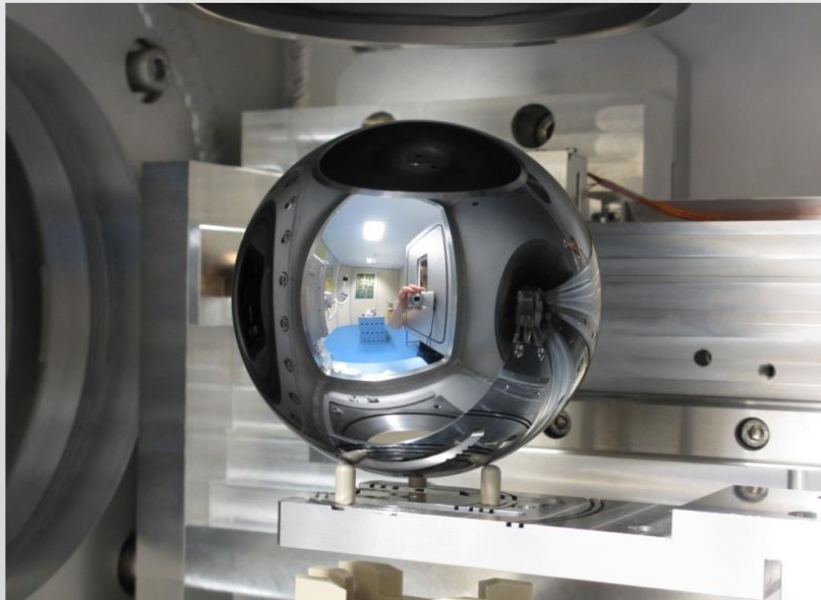


Waga wata  
Rys. BIPM



## Projekt Avogadro International Avogadro Coordination IAC

W projekcie IAC, liczbę Avogadro  $N_A$  i stałą Plancka  $h$  wyznacza się za pomocą monokryształów wykonanych z izotopu krzemu  $^{28}\text{Si}$ , w postaci kul o masie 1 kg. W projekcie brały udział dwie kule oznaczone AVO28-S5c i AVO28-S8c o zawartości 99,9958 % izotopu krzemu  $^{28}\text{Si}$  i kula dodatkowo wzbogacona izotopem  $^{28}\text{Si}$  oznaczona SI28-23Pr11 o zawartości 99,9984 % izotopu krzemu  $^{28}\text{Si}$ .



Kula z monokryształu krzemu ważona na komparatorze firmy Sartorius CCL1007  
Rys. BIPM

W celu wyznaczenia stałej (liczby) Avogadro metodą XRCD (X-Ray Crystal Density), określono następujące parametry kul:

- $M$  – masę molową – spektrometrem masowym MC ICP-MS lub IDMS,
- $a$  – stałą sieci krystalicznej – rentgenowskim interferometrem optycznym,
- $V_{Si}$  – objętość kuli – interferometrem optycznym,
- skład warstwy powierzchniowej – cząsteczki wody (wagowo),  $SiO_2$  (XRR/XRF/SE), zanieczyszczenia węglowe (XRF) [6].
- **Ilość atomów w makroskopowym kryształce:**

$$N = 8 \cdot V_{Si} / a(^{28}Si)^3$$

$$N_A = 6,022\,140\,76(12) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \text{ niepewność } 2 \cdot 10^{-8} \text{ (IAC 2015)}$$

- Masa 1 kg kuli  $^{28}\text{Si}$  wyrażona jako iloczyn liczby atomów  $^{28}\text{Si}$  i masy pojedynczego atomu określonego metodą XRCD [7]:

$$m_s = N \cdot m (^{28}\text{Si}) = h \cdot N [m (^{28}\text{Si})/h]$$

$$h = 6,626\,070\,16(13) \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}, \text{ niepewność } 2 \cdot 10^{-8} \text{ (IAC 2015)}$$



UHV ultra wysoka próżnia współpracująca z fluorescencyjną spektroskopią rentgenowską i spektroskopią fotoelektronową do określania składu warstwy powierzchniowej monokryształu krzemu  $^{28}\text{Si}$

Rys. PTB

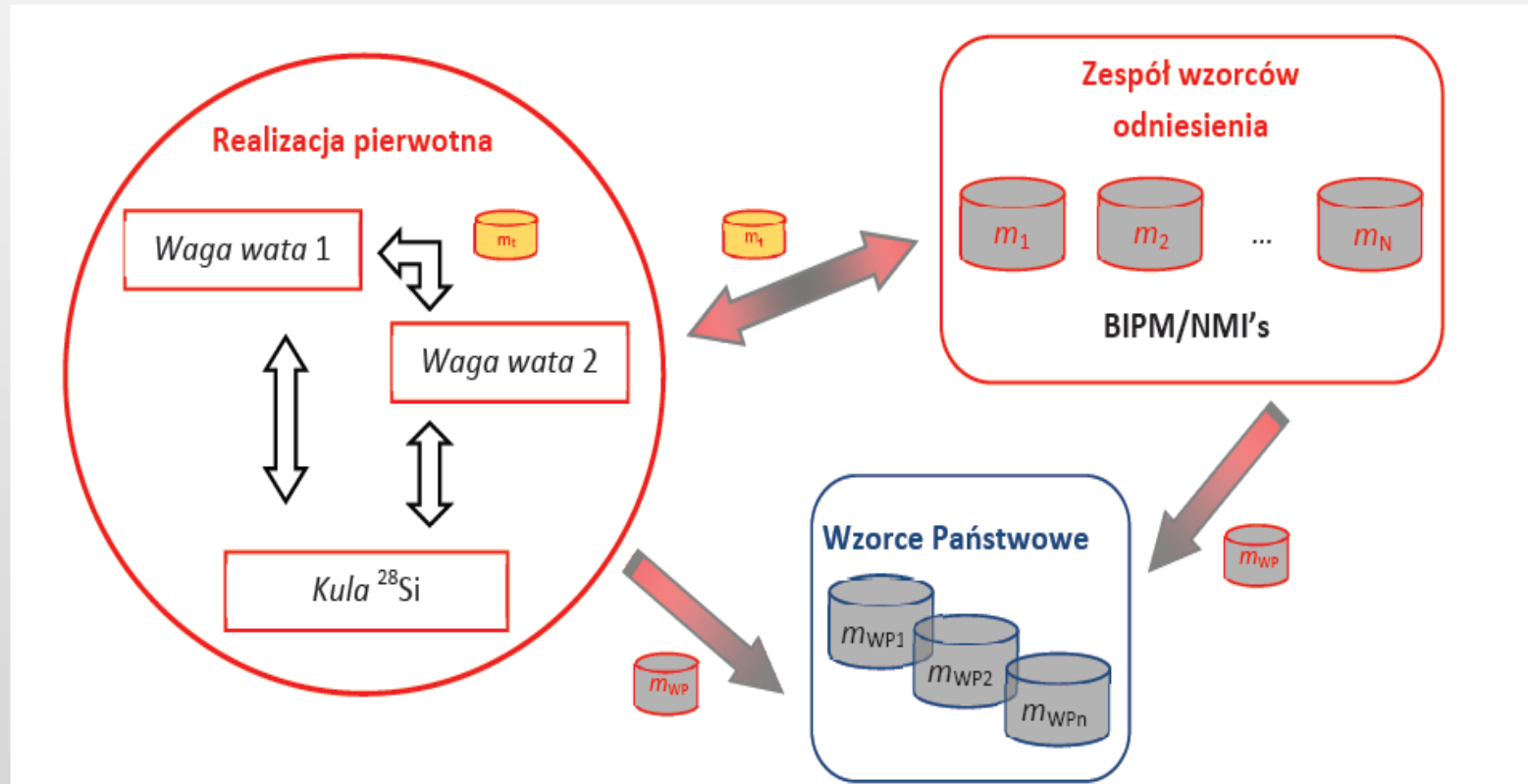
## Stanowisko państwowego wzorca jednostki miary masy – 1kg w Głównym Urzędzie Miar – przed redefinicją



Komparator MT AT 1006 o obciążeniu  
max 1011 g, z dz. el.  $d = 1 \mu\text{g}$

Stacja klimatyczna, bezpośrednio współpracująca  
z komparatorem, mierzy temperaturę w komorze  
ważenia, ciśnienie i wilgotność

Stanowisko państwowego wzorca jednostki miary masy jest całkowicie zautomatyzowane,  
wykonywane są na nim porównania wzorców masy 1 kg



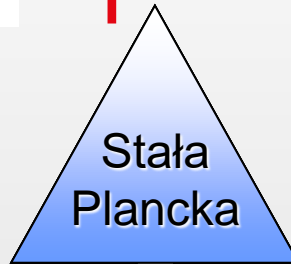
Przekazywanie jednostki miary masy po redefinicji kilograma

W celu realizacji nowej definicji kilograma opartej na stałej fizycznej Plancka, Komitet Doradczy Masy i Wielkości Pochodnych (CCM, zalecenie G1, 2013 r.) sformułował 4 cele:

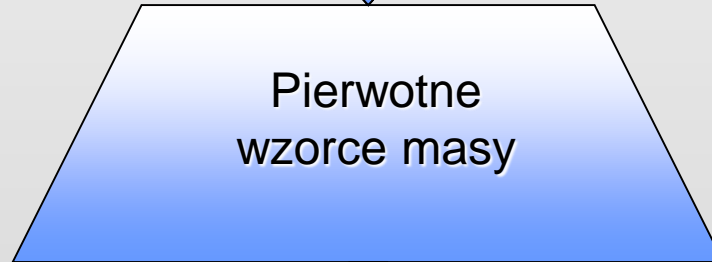
1. **zgodność** – co najmniej trzy niezależne eksperymenty, w tym projekty wagi wata i XRCD (X-Ray Crystal Density), w których otrzymano wartości stałej Plancka ze względną niepewnością standardową nie większą niż  $5 \cdot 10^{-8}$ ,
2. **niepewność** – przynajmniej jeden z ww. wyników powinien mieć względną niepewność standardową nie większą niż  $2 \cdot 10^{-8}$ ,
3. **spójność** – kopie IPK z BIPM, zestaw wzorców odniesienia z BIPM, wzorce masy stosowane w wadze wata i w metodzie XRCD powinny być bezpośrednio, na ile to możliwe, porównane z IPK,
4. **walidacja przez porównania** – procedury do dalszej realizacji i przekazywania kilograma opisane w *mise en pratique* powinny być zwalidowane zgodnie z zasadami *Porozumienia o wzajemnym uznawaniu państwowych wzorców jednostek miar oraz świadectw wzorcowania CIPM MRA* [4].

# Zachowanie spójności pomiarowej po redefinicji jednostki masy

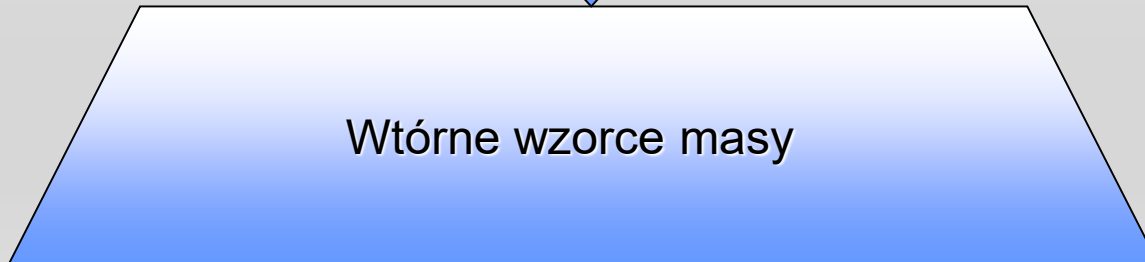
## SAMODZIELNE LABORATORIUM MASY



Podstawowe (pierwotne) metody  
realizacji definicji j. masy

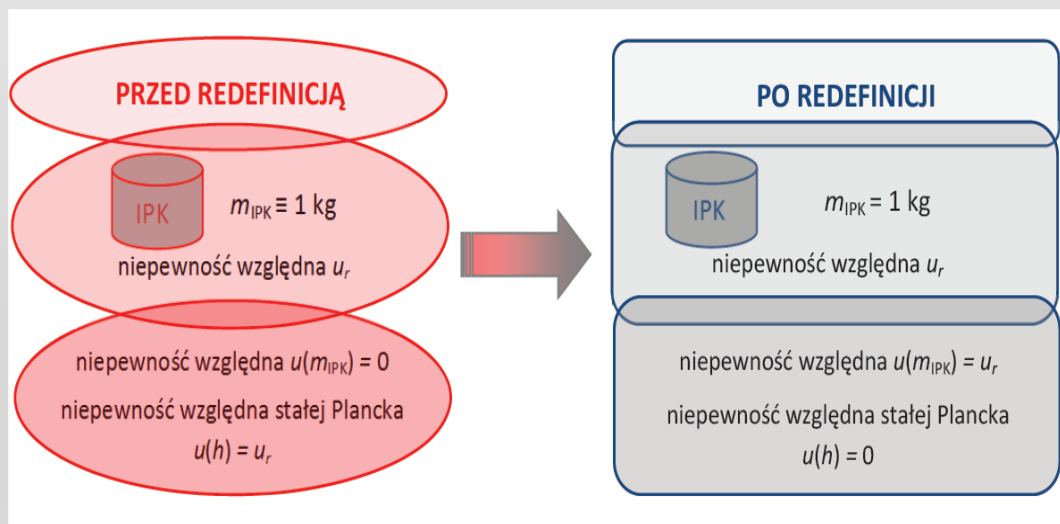


Przekazywanie jednostki masy



## Procedura przekazywania jednostki masy *mise en pratique*

Przed redefinicją międzynarodowy prototyp kilograma IPK, o masie 1 kg (bez przypisanej niepewności) przekazuje jednostkę masy wzorcom transferowym, aby w trakcie porównań kluczowych między pierwotnymi realizacjami (wagi wata) określić jak najdokładniej wartość liczbową stałej Plancka  $h$  (z niepewnością względną rzędu  $10^{-8}$ ). W momencie redefinicji ustalona zostanie wartość stałej Plancka  $h$ , o niepewności równej 0, a dotychczasową niepewność wyznaczania stałej Plancka  $h$  przejmie IPK.



Zachowanie spójności pomiarowej po redefinicji jednostki miary masy

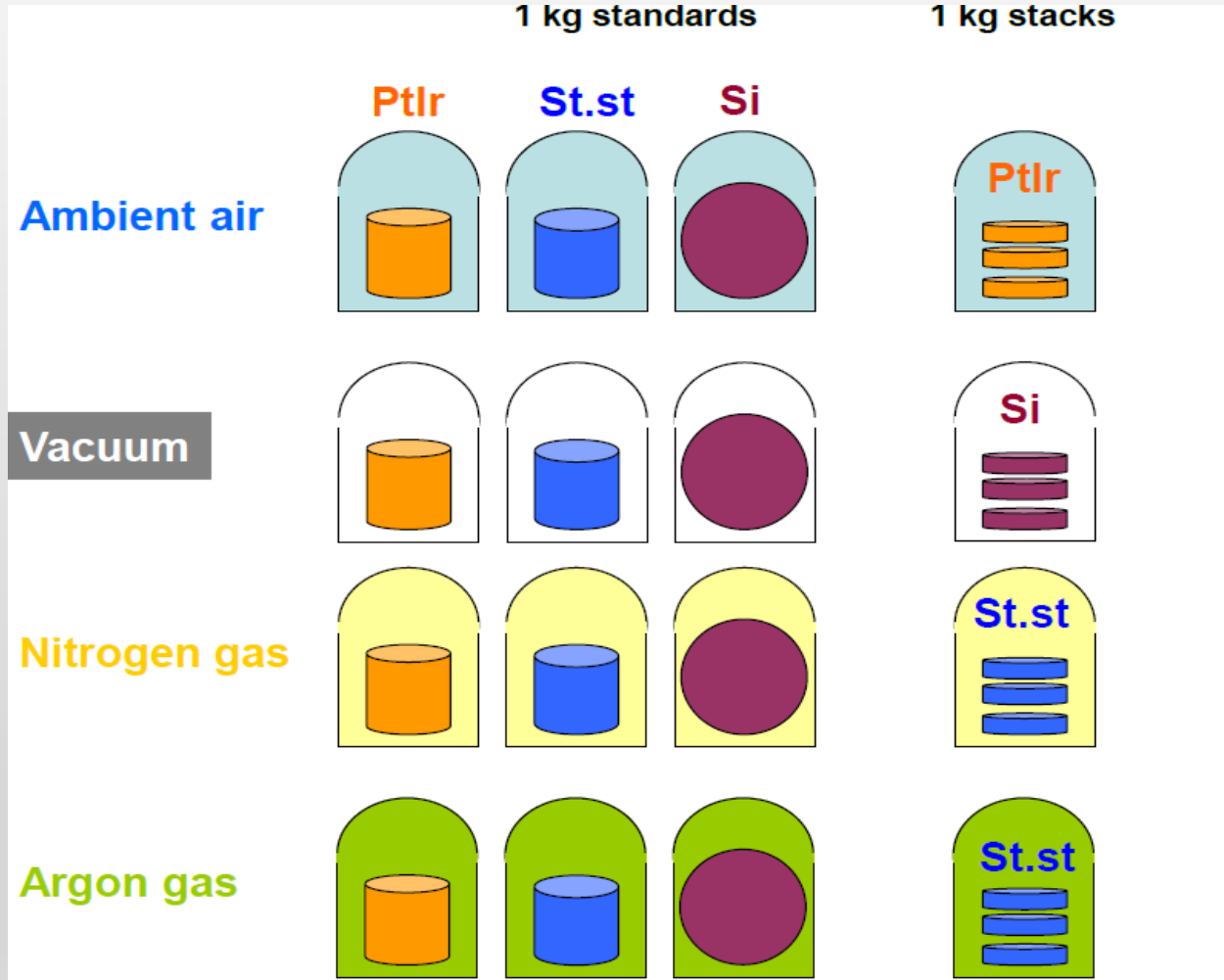


Zestaw 12 wzorców odniesienia ERMS (*ensemble of reference mass standards*) związanych z IPK, który będzie stanowił wartość odniesienia w porównaniach kluczowych.

Zestaw składa się z wzorców masy: 4 kul z monokryształu krzemu o naturalnym składzie izotopowym, 4 walców platynowo-irydowych i 4 walców stalowych.

Każdy wzorzec ERMS z danej grupy przechowywany jest w innych warunkach: argonie, azocie, powietrzu i próżni.

ERMS ma odtwarzać wartość masy 1kg w oparciu o średnią ważoną wartości mas 12 wzorców i powinien zapewnić w sposób ciągły znacznie bardziej stabilne, solidne i wiarygodne źródło odniesienia niż obecny międzynarodowy prototyp kilograma IPK.



12 wzorców odniesienia i artefakty do pomiarów powierzchniowych

Rys. BIPM



Rys. BIPM

Przechowywanie wzorców odniesienia ERMS w laboratorium BIPM

## Stanowisko państwowego wzorca jednostki miary masy – 1 kg w Głównym Urzędzie Miar – **po redefinicji**

Budowa modułowego stanowiska pomiarowego państwowego wzorca jednostki masy – prototypu kilograma nr 51, zbudowanego w oparciu o automatyczny próżniowy komparator masy z adiustacją zewnętrzną, o następującej charakterystyce: obciążenie maksymalne  $\geq 1$  kg, z dz. el.  $d \leq 0,1$   $\mu\text{g}$ ,

Stanowisko będzie zawierać :

- komparator masy,
- zestaw wzorców masy (15 wzorców kopii 1 kg: 2 walce stalowe, 10 walców z główką, docelowo również 2 wzorce zespołowe 100 g ÷ 500 g i 1 kulę krzemową),
- moduł pomiarowy wysokiej próżni,
- moduł pomiarowy umożliwiający pomiar masy w osłonie gazów obojętnych: argonu i azotu,
- moduł pomiarowy umożliwiający badanie własności magnetycznych wzorców masy.

## Stanowisko państwowego wzorca jednostki miary masy – 1 kg w Głównym Urzędzie Miar – po redefinicji



# Automatyczny próżniowy komparator masy AVK-1000

Próżniowa komparacja z najwyższą możliwą dokładnością



AVK-1000



LOAD LOCK - skraca czas uzyskania odpowiedniej wartości próżni do około 5 godzin od uruchomienia



Magazyn na 6 obiektów komparacji







Wymiana lub dokładanie artefaktów bez konieczności otwarcia komory głównej



Specjalnie zaprojektowana szalka wisząca eliminująca błędy niecentryczności odważnika

## Dane techniczne

		<b>AVK- 1000</b>
Zakres wzorcowania wg. OIML - E1		100 g ÷ 1 kg
Zakres wzorcowania wg. OIML - E2		100 g ÷ 1 kg
Zakres wzorcowania wg. OIML - F1		100 g ÷ 1 kg
Zakres wzorcowania wg. OIML - F2		100 g ÷ 1 kg
Obciążenie maksymalne [Max]		1002 g
Dokładność odczytu [d]		0,1 µg
Powtarzalność dla obciążenia nom.*		0,5 µg
Czas stabilizacji		60 s
Adiustacja		zewnętrzna
Zakres równoważenia elektrycznego		-1 g ÷ +2 g
Odważniki balastowe zewnętrzne		500 g; 800 g; 900 g
Wymiary obiektów do komparacji		cyldryczne ø (22-95) x110; kuliste ø (40-100) mm
Magazynek odważników		6
Temperatura pracy		+15 ÷ +30 °C
Szybkość zmian temperatury pracy		±0,1 °C / 12 h
Ciśnienie w komorze próżniowej		10 <sup>-6</sup> mBar
Wilgotność względna powietrza***		45 ÷ 60%
Temperatura transportu i przechowywania		-20 ÷ +50 °C
Wymiar szalki		ø 100 mm

Dziękuję za uwagę

[jolanta.wasilewska@gum.gov.pl](mailto:jolanta.wasilewska@gum.gov.pl)

[wojciech.wisniewski@gum.gov.pl](mailto:wojciech.wisniewski@gum.gov.pl)

[robert.ziolkowski@gum.gov.pl](mailto:robert.ziolkowski@gum.gov.pl)