

Historia kilograma

History of the kilogram

Paweł Fotowicz (Główny Urząd Miar)

Przedstawiono historię kilograma w postaci wzorca materialnego, od jego początków w czasach Rewolucji Francuskiej, poprzez Konwencję Metryczną, aż po czasy współczesne. Omówiono najważniejsze fakty, które miały miejsce w jego ponad dwustuletnich dziejach. Wskazano na perspektywy, jakie rysują się przed nowym kilogramem po jego redefinicji.

The history of the kilogram as the mass measurement standard, from its beginnings during the French Revolution, through the Metre Convention, to modern times is presented. The most important facts that took place in its over two hundred years of the history were discussed. The perspectives of the new kilogram after its redefinition were pointed out.

Słowa kluczowe: kilogram, wzorzec pomiarowy masy

Keywords: kilogram, mass measurement standard

Rewolucyjny początek

Historia kilograma zaczyna się w dobie Rewolucji Francuskiej. Pomysłodawcą podstawowej jednostki masy systemu metrycznego był wybitny francuski fizyk i chemik Antoine Laurent de Lavoisier. Zaproponował, aby jednostką tą był graw, odpowiadający masie litra wody. Nazwa jednostki wywodziła się od grawitacji, ciężenia. Niestety rewolucjonistom francuskim sama nazwa jednostki źle się kojarzyła, bo ze szlacheckim tytułem niemieckim *graf*. Rewolucjoniści, z przyczyn politycznych, uważali, że nowe jednostki miar mają wyrażać ideę równości społecznej i zaproponowali nazwę gram, która była używana dla tysięcznej części grawa. Jednakże pierwotny pomysł Lavoisiera dotyczący jednostki masy był bardziej praktyczny, szczególnie gdy postanowiono wykonać wzorzec materialny. Dlatego w 1799 roku wykonano artefakt o masie tysiąca gramów, jako pierwotny wzorzec masy (systemu metrycznego), ale nie powrócono już do pierwszej nazwy (graw), lecz dodano przedrostek kilo (tysiąc), powołując do życia kilogram. Wzorzec ten wykonano z platyny w postaci walca o średnicy i wysokości ok. 39 mm.

Wzorzec Konwencji Metrycznej

Wzorzec kilograma, pamiętający czasy Rewolucji Francuskiej, nazywany Kilogramme des Archives, przetrwał do czasów Konwencji Metrycznej, podpisanej 20 maja 1875 roku w Paryżu. Wówczas postanowiono

wykonać nowe wzorce kilograma, wzmacniając ich materiał domieszką irydu. Iryd stanowił 10 % masy prototypu kilograma. Stop platynowo-irydowy opracowano specjalnie dla wzorców Konwencji Metrycznej, ponieważ charakteryzował się odpornością na korozję, wysoką gęstością, dobrym przewodnictwem elektrycznym i cieplnym oraz niską podatnością magnetyczną.

W roku 1880 wykonano pierwsze trzy prototypy ze stopu dostarczonego przez brytyjską firmę Johnson-Matthey. Forma nowych wzorców była taka sama jak wzorca francuskiego z czasów Rewolucji Francuskiej, czyli walca o średnicy i wysokości ok. 39 mm. Artefakty te były określane jako KI, KII i KIII. Pierwszym krokiem było porównanie ich z platynowym wzorem francuskim (Kilogramme des Archives), który otrzymał symbol A. Ponieważ jego gęstość była mniejsza, ze względu na większą gęstość irydu od platyny (ponad 6 %), niż w przypadku nowych wzorców kilograma, przy porównaniu artefaktów została zastosowana odpowiednia korekta wyporności. Po uwzględnieniu korekty związanej z wyporem powietrza stwierdzono, że masy wzorców KIII i A są takie same. Z tego powodu KIII wybrano jako międzynarodowy prototyp kilograma, a Międzynarodowy Komitet Miar formalnie przyjął decyzję o uznaniu tego wzorca w 1883 roku.

Oficjalnie międzynarodowy prototyp kilograma, nazywany Le Grand K lub International Prototype of Kilogram (IPK), był usankcjonowany w 1889 roku na mocy rezolucji pierwszej Generalnej Konferencji Miar i do dziś jest przechowywany w Międzynarodowym



Biurze Miar (BIPM), w szafie panczernej pod trzema szklanymi kloszami, z których największy ma zawór na górze w celu odpompowywania powietrza. Klucze do szafy są w gestii dyrektora Międzynarodowego Biura Miar, przewodniczącego Międzynarodowego Komitetu Miar oraz Archives de France.

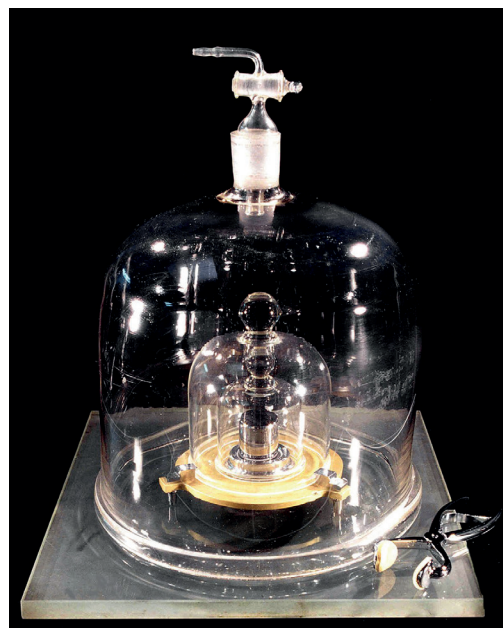
Po wykonaniu międzynarodowego prototypu zostało złożone drugie zamówienie w firmie Johnson-Matthey w celu wyprodukowania kolejnych 40 cylindrów, które miały się stać krajowymi wzorcami i dodatkowymi kopiami kilograma. Gęstość każdego prototypu określono przez ważenie hydrostatyczne, a każdy artefakt doprowadzono do masy kilograma z tolerancją ± 1 mg, w odniesieniu do międzynarodowego prototypu. Ścisłsza tolerancja wykonania została uznana za niepraktyczną. Prototypy zostały ponumerowane, a każdy z numerów był delikatnie wygrawerowany na ich powierzchni. Trzydzieści wzorców, wybranych na drodze losowania, zostało przekazanych członkom krajów Konwencji Metrycznej.

Dodatkowe kopie kilograma, mające status kopii oficjalnych, a jest ich sześć, są przechowywane w tym samym miejscu, co prototyp międzynarodowy, tylko znajdują się pod dwoma kloszami. Wraz z upływem czasu powstawała kwestia, czy wszystkie prototypy kilograma utrzymują swoją wzorcową masę. Odpowiedź na to pytanie mogły dać tylko porównania wzajemne ich mas.

Porównania wzorców kilograma

Historycznie pierwszym krokiem na tej drodze była pierwsza weryfikacja prototypów krajowych. Dziesięć lat po ich rozdysponowaniu pomiędzy kraje członkowskie Konwencji Metrycznej, państwa te zostały zaproszone do odesłania swoich wzorców kilograma z powrotem do BIPM w celu sprawdzenia ich stabilności. Pomiar przeprowadzono w różnych okresach od 1899 do 1911 roku, ostatecznie z udziałem 25 ponumerowanych prototypów. Jednakże w tamtym czasie międzynarodowy prototyp nie został użyty. Była to prawdziwa „weryfikacja”, ponieważ nie wydano prawie żadnego nowego świadectwa wzorcowania, z wyjątkiem sytuacji, gdy wartość masy danego prototypu, obliczona na koniec weryfikacji, zmieniła się o więcej niż 0,05 mg od wartości poświadczonej w 1889 roku.

Pierwsze prawdziwe porównania międzynarodowego prototypu i jego sześciu oficjalnych kopii zostały zapoczątkowane w 1939 roku. Pojawia się wówczas hipoteza o możliwości utraty masy, rzędu kilkunastu mikrogramów, przez międzynarodowy wzorec kilograma. Choć badanie to zostało przerwane przez wojnę, było już wtedy jasne, że metoda czyszczenia prototypów i jej powtarzalności będzie kluczowa dla oceny wyników porównań. Dlatego prace w latach wojennych zaowocowały



Międzynarodowy wzorec kilograma IPK
(publikacja zdjęcia za zgodą BIPM)

opracowaniem metody czyszczenia i mycia wzorców w BIPM. Działania te kontynuowano w 1946 roku, a wszystkie prototypy przed ich porównaniem zostały odpowiednio przygotowane. Na podstawie tego porównania, jeszcze nie było oczywiste, że IPK traci masę w stosunku do oficjalnych jego kopii, choć wydawało się to możliwe. Powstało wówczas pytanie, czy ewentualną przyczyną utraty masy jest przechowywanie Le Grand pod trzecim kloszem i przechowywanie go pod obniżonym ciśnieniem. Gdy porównania te zostały zakończone Międzynarodowy Komitet Miar (CIPM) wezwał do drugiej okresowej weryfikacji. Zostały wydane nowe certyfikaty dla każdego uczestniczącego prototypu. Zaproszenie do udziału w postępowaniu zostało wydane w 1947 roku, a pomiary zakończono w roku 1954. W tym czasie zostały wykonane również dodatkowe krajowe prototypy dla nowych członków Konwencji Metrycznej, uwzględnione w badaniach (jeden z takich prototypów o kolejnym numerze 51 otrzymała Polska). Ostatecznie stwierdzono, że cztery z oficjalnych kopii kilograma od 1889 roku zyskały ponad 0,03 mg, bez wyraźnego powodu.

Prace nad kolejnymi porównaniami i trzecią weryfikacją rozpoczęto w 1988 roku, a zakończono w 1992 roku. Weryfikacja ta była w dużej mierze motywowana znaczącym upływem czasu, sto lat od ustanowienia wzorca kilograma, jak również pojawieniem się nowej generacji komparatorów masy. Po raz pierwszy został zmierzony sam wpływ czyszczenia na wszystkie prototypy. Dostępność precyzyjnego komparatora masy umożliwiła też przeprowadzenie wstępnych badań dotyczących skutków tej czynności. Ustalono, że istotną kwestią jest sam

proces przygotowania do porównań prototypów, jako efekt stosowania powtarzanych procedur czyszczenia i mycia. Badania wykazały, że utrata masy z powodu kolejnego mycia staje się nieistotna po co najwyżej dwóch takich operacjach. Oznacza to też, że dwie takie operacje są wystarczające. Właśnie na podstawie tych badań, CIPM zdecydował, że definicja kilograma powinna być interpretowana jako odnosząca się do masy międzynarodowego prototypu po oczyszczeniu i myciu z zastosowaniem procedury BIPM.

Masa sześciu oficjalnych wzorców kilograma wzrosła w odniesieniu do IPK, od pierwszego wzorcowania, średnio o około 0,05 mg, przez 100 lat. Trzecia weryfikacja wykazała też, że masa 22 spośród 27 innych badanych artefaktów również wzrosła od ich początkowego wzorcowania. Nieuchronnym wnioskiem z przeprowadzonych weryfikacji było to, że masa krajowych prototypów i oficjalnych kopii ma tendencję do zwiększania się z upływem czasu, w odniesieniu do masy międzynarodowego prototypu.

Porównanie kilograma przed jego redefinicją

Przed planowaną redefinicją kilograma podjęto decyzję o przeprowadzeniu ponownego porównania artefaktów przechowywanych w BIPM. Celem było potwierdzenie, czy utrzymuje się stuletni trend zmiany masy pomiędzy jej wzorcami przetrzymywanymi w tym samym miejscu. Porównania te przeprowadzono w 2014 roku, a więc po 25 latach od trzeciej weryfikacji. Był to dostateczny czas, aby potwierdzić utrzymujący się trend dryfu masy międzynarodowego prototypu, o ile byłby on zauważony w wyniku przeprowadzonych porównań. Okazało się jednak, że średnia zmiana masy wynosiła zaledwie 1 μg od czasu ostatniego porównania. Wynik ten różni się od obserwacji poczynionych na etapie wcześniejszych porównań. Przyjęty dryf, ok. 50 μg na 100 lat, musiałby doprowadzić do zmiany masy kopii w stosunku do IPK o ponad 10 μg od 1991 roku, których jednak nie zaobserwowano. Wyniki badań sugerują, że IPK i sześć oficjalnych kopii zachowywało się stabilnie, co nie oznaczało, że wzorce utrzymują stałą masę na każdym etapie ich badania.

W trakcie porównań ustalono, że istotny wpływ na badane wzorce ma proces czyszczenia i mycia artefaktów, jednakże objawiający się w zróżnicowany sposób. Okazało się, że po pierwszym oczyszczeniu wszystkie wzorce w stosunku do IPK utraciły od 8 μg do 16 μg . Artefakty, w celach badawczych, poddano też ponownemu oczyszczeniu, po którym nie stwierdzono w większości przypadków znaczących ubytków masy, a których już na pewno nie obserwowano po trzecim procesie czyszczenia.

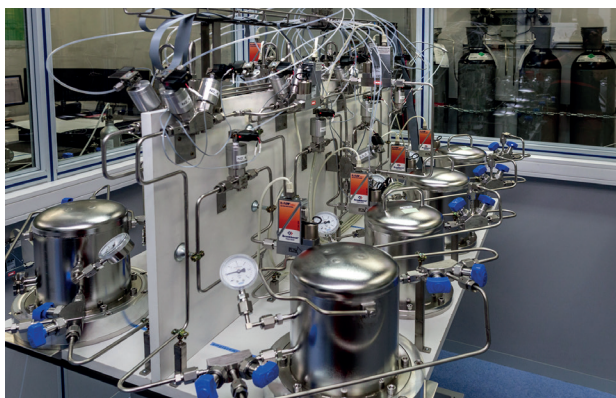
Co więcej, zaobserwowano zjawisko przerostu masy wzorców po wykonaniu czynności ich oczyszczenia. Początkowy wzrost masy IPK wynosił 0,02 μg na dzień, lecz był w dłuższym okresie czasu, do 300 dni, najmniejszym przyrostem ze wszystkich artefaktów, wynoszącym ok. 1 μg . Masy pozostałych wzorców kopii, w porównywalnym okresie 300 dni, wzrosły od 1,5 μg do 3 μg .

Działania podjęte w związku z redefinicją kilograma

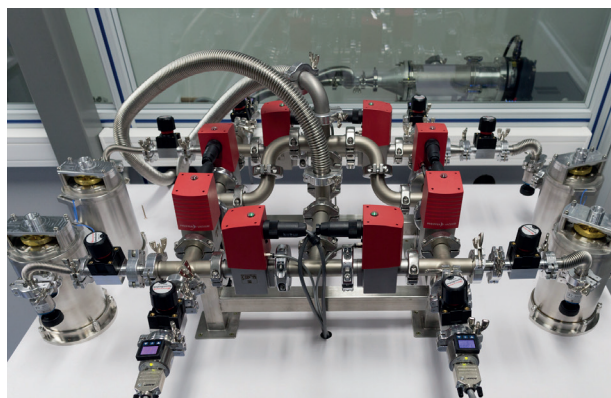
Od 2011 roku w BIPM tworzony jest nowoczesny system przechowywania wzorców kilograma. Zespół nowych artefaktów, nazywany wzorcami odniesienia masy ERMS (ensemble of reference mass standards), składa się z czterech wzorców platynowo-irydowych, czterech wykonanych ze stali nierdzewnej i czterech sferycznych wzorców krzemowych. Wzorce przechowywane są w czterech różnych środowiskach: powietrzu, próżni, argonie i azocie. Każdy z wzorców, wykonany z określonego materiału, przechowywany jest na stałe w tych środowiskach. Z dotychczasowych obserwacji wynika, że czynnikami mającymi wpływ na zmianę masy prototypów kilograma mogą być takie składniki powietrza, jak tlen, woda i węglowodory. Te ostatnie podejrzewane są najbardziej. Dlatego zdecydowano się na ciekawy, wieloletni eksperyment, który będzie polegał na stałej obserwacji masy wzorców wchodzących w skład zespołu artefaktów ERMS, poprzez ich częste wzajemne porównywanie. Szczególnie dotyczy to wzorców przechowywanych w powietrzu, a więc w warunkach w jakich do tej pory przechowywane były wzorce kopii kilograma międzynarodowego. Aby zapewnić izolację pozostałych nowych wzorców kilograma, w BIPM stworzono przepływową instalację z rygorystycznie stabilizowanym środowiskiem gazów obojętnych, argonem i azotem o ekstremalnie małej, stale monitorowanej, zawartości zanieczyszczeń. Stały przepływ gazów obojętnych uniemożliwi ewentualne osiadanie na powierzchni artefaktów jakichkolwiek szczątkowych ilości węglowodorów, jako najbardziej podejrzewanego czynnika wpływającego na zmianę mas wzorców kilograma. Drugą instalacją BIPM magazynowania wzorców jest instalacja przechowywania ich w środowisku wysokiej próżni.

Po redefinicji kilograma

Zespół wzorców odniesienia masy ERMS, utrzymywany w BIPM, stanie się unikatowym eksperymentem naukowym w dziedzinie metrologii masy. Dostarczy użytecznych informacji, dotyczących wpływu na masę artefaktów długoterminowego ich przechowywania w różnych środowiskach oraz materiału, z którego wykonany jest



Instalacja przepływowa magazynowania wzorców kilograma
w BIPM
(publikacja zdjęcia za zgodą BIPM)



Instalacja próżniowa magazynowania wzorców kilograma
w BIPM
(publikacja zdjęcia za zgodą BIPM)

każdy wzorzec. Oczekuje się, że osiągnie się w ten sposób stabilność i przewidywalność masy, pozwalając jednocześnie na wyznaczenie jej wartości średniej, jako odniesienia przy zapewnieniu spójności pomiarowej w skali międzynarodowej.

Podsumowanie

Choć nowa definicja kilograma, odwołująca się do ustalonej wartości stałej Plancka, teoretycznie zmniejsza rangę wzorca materialnego, to nadal artefakty będą miały kluczowy wpływ na rozwój metrologii masy i to w znacznie większym stopniu niż do tej pory. Szczególnie dotyczy to będzie oczekiwanego, stopniowego zmniejszania niepewności jej wyznaczenia, wraz z postępem technologicznym w postaci poszukiwania nowych materiałów i technik jej odtwarzania. Niezmienna w czasie i przestrzeni stała fizyczna, definiująca jednostkę masy, w przeciwieństwie do jej materialnego wzorca, umożliwi w uzasadniony naukowo sposób przyjęcie umownie zerowej niepewności definicyjnej, co było kłopotliwe w przypadku definicji opartej o zmienny i nieprzewidywalny artefakt. Nowe wzorce kilograma, w przeciwieństwie do dawnego wzorca międzynarodowego, będą aktywnie uczestniczyły

w regularnych porównaniach z wzorcami utrzymywanymi przez krajowe instytucje metrologiczne, wzmacniając tym samym spójność pomiarową. Zatem kilogram, w swojej ponad dwustuletniej historii, uzyskał nową wiarygodność i perspektywy dalszego technologicznego rozwoju.

Szczegółowe informacje podane w artykule zostały zaczerpnięte z publikacji [1-4] i stron internetowych Międzynarodowego Biura Miar.

Literatura

- [1] Davis R.: The SI unit of mass. *Metrologia*, vol. 40 (2003), s. 299-305.
- [2] Stock M., Barat P., Davis R., Picard A., Milton M.: Calibration campaign against the international prototype of the kilogram in anticipation of the redefinition of the kilogram part I: comparison of the international prototype with its official copies. *Metrologia*, vol. 52 (2015), s. 310-316.
- [3] Davis R., Barat P., Stock M.: A brief history of the unit of mass: continuity of successive definitions of the kilogram. *Metrologia*, vol. 53 (2016), s. A12-A18.
- [4] Stock M., Davidson S., Fang H., Milton M., de Mirandés E., Richard P., Sutton C.: Maintaining and disseminating the kilogram following its redefinition. *Metrologia*, vol. 54 (2017), s. S99-S107.