

MÉTROLOGIE. — *Étude de la variation de la masse volumique de l'eau en fonction de sa composition isotopique.* Note de MM. **GEORGES GIRARD** et **MAURICE MENACHÉ**, présentée par M. André Gougenheim.

Dans bien des cas, la masse volumique de l'eau doit être connue maintenant à $1 \cdot 10^{-3}$ kg/m³. Les travaux sur lesquels on se base actuellement, et qui datent de près de 70 ans, n'ont pas tenu compte de l'influence de la composition isotopique de l'eau sur sa masse volumique. Nous essayons de vérifier expérimentalement une relation liant la masse volumique de l'eau à sa composition isotopique.

1. La détermination absolue de la masse volumique d'un corps exigerait, entre autres opérations, la mesure directe, par voie géométrique, du volume de ce corps, mesure très laborieuse et se prêtant peu à la haute précision. On procède généralement indirectement en comparant la masse d'un volume de ce corps à celle d'un volume égal d'un liquide de référence dont la masse volumique est supposée connue avec une précision suffisante dans les conditions de l'expérience.

Dans la très grande majorité des cas, le liquide de référence est l'eau pure.

En Océanographie physique, la connaissance de la masse volumique de l'eau de mer devient aujourd'hui nécessaire à la précision de ± 2 à $3 \cdot 10^{-3}$ kg/m³. Il en est de même, d'ailleurs, d'un grand nombre de liquides. Ceci exige la connaissance de la masse volumique de l'eau à la précision de $1 \cdot 10^{-3}$ kg/m³ (10^{-6} en valeur relative). Malheureusement cette précision est aujourd'hui loin d'être atteinte.

La détermination de la masse du décimètre cube d'eau privée d'air à 4°C et sous une atmosphère normale a été effectuée à plusieurs reprises au Bureau International des Poids et Mesures, ou avec sa collaboration, de 1895 à 1905 ⁽¹⁾, à une époque où l'eau était considérée comme un corps bien défini. Le résultat final avait conduit à admettre la valeur 0,999 973 kg, valeur très légèrement modifiée en 1927 ⁽²⁾ et qui devint 0,999 972 kg.

Malheureusement l'eau se révèle un liquide de composition isotopique variable, et la valeur ainsi obtenue se trouve, de ce fait, entachée d'une incertitude non négligeable.

De même, les valeurs obtenues à la même époque pour la dilatation thermique de l'eau présentent une incertitude notable, croissant avec la température et atteignant $6 \cdot 10^{-3}$ kg/m³ à 25°C.

Une nouvelle étude d'ensemble de la masse volumique de l'eau à la précision de $1 \cdot 10^{-3}$ kg/m³ devient donc indispensable et ne saurait être

O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

23 JANV 1968

n° 12025

menée à bien avant de connaître la loi de variation de la masse volumique de l'eau en fonction de sa composition isotopique.

2. C'est l'étude de cette loi de variation que nous avons entreprise et dont nous présentons ici les premiers résultats.

Ménaché ⁽³⁾, en partant de l'hypothèse que le volume moléculaire des différentes variétés isotopiques de l'eau est constant, a établi la formule suivante :

$$(1) \quad \Delta\rho \cdot 10^4 \text{ (kg/m}^3\text{)} = 2,3 \Delta\delta_{18} + 0,18 \Delta\delta_D.$$

Dans cette formule, $\Delta\rho = \rho' - \rho$ représente l'écart de masse volumique de deux échantillons d'eau de composition isotopique différente.

Pour la signification des symboles $\Delta\delta_{18}$ et $\Delta\delta_D$, les explications suivantes sont nécessaires. Désignons par $[^{16}\text{O}]$, $[^{18}\text{O}]$, $[\text{H}]$, $[\text{D}]$ le nombre d'atomes de ces différents éléments contenus dans un volume donné d'un échantillon d'eau. Pour cet échantillon, les *rappports isotopiques* r_{18} et r_D sont définis par les relations suivantes :

$$r_{18} = \frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]}; \quad r_D = \frac{[\text{D}]}{[\text{H}]}.$$

Le SMOW (Standard Mean Ocean Water) est un étalon fictif d'isotopie, lui-même rapporté à un étalon fondamental « NBS-1 », distribué par le National Bureau of Standards à Washington. Pour le SMOW, les rapports isotopiques ont des valeurs très voisines de

$$r_{18} = 2\,000 \cdot 10^{-6}; \quad r_D = 160 \cdot 10^{-6}.$$

Pour un échantillon d'eau donné, les *déviations relatives* δ_{18} et δ_D ($\%_{100}$), par rapport au SMOW, sont données par les relations suivantes :

$$\delta_{18} = \left[\frac{r_{18}(\text{échantillon})}{r_{18}(\text{SMOW})} - 1 \right] \cdot 10^3;$$

$$\delta_D = \left[\frac{r_D(\text{échantillon})}{r_D(\text{SMOW})} - 1 \right] \cdot 10^3.$$

Si dans la formule (1) les déviations relatives sont δ_{18} et δ_D pour le premier échantillon, δ'_{18} et δ'_D pour le second, on a

$$\Delta\delta_{18} = \delta'_{18} - \delta_{18}; \quad \Delta\delta_D = \delta'_D - \delta_D.$$

3. La relation (1) a besoin d'être vérifiée expérimentalement et c'est ce que nous tentons de faire au Bureau International des Poids et Mesures.

La méthode consiste à peser un corps dans différents échantillons d'eau dont la composition isotopique est déterminée par ailleurs. Les différences entre les résultats obtenus avec les divers échantillons, si l'on tient compte

de tous les autres facteurs, représentent l'influence de la composition isotopique sur la masse volumique de ces différentes eaux.

Le corps utilisé est un cylindre en acier inoxydable « Nicral D », ayant une surface bien polie et une masse voisine de 1 kg. Son coefficient de dilatation thermique est connu et son volume, bien qu'il ne soit pas nécessaire de le connaître avec une grande précision, a été déterminé indirectement de nombreuses fois ⁽⁴⁾.

Les pesées hydrostatiques sont effectuées par Girard à l'aide de la balance de grande précision construite récemment par Stanton à Londres pour le Bureau International. Les commandes de cet instrument et l'observation des oscillations du fléau se font à distance. Cette balance est pourvue d'un mécanisme d'échange des masses placées dans l'air, masses intervenant dans les deux équilibrages, de la différence desquels résulte la valeur de la poussée hydrostatique de l'eau ⁽⁴⁾.

La masse volumique de l'eau varie en fonction de la pression, de la concentration en gaz atmosphériques dissous, de la température et de la composition isotopique. Si l'on cherche l'influence de ce dernier facteur il faut rendre les autres constants, car les différences à mettre en évidence sont de l'ordre de 1 à $2 \cdot 10^{-3}$ kg/m³.

Le coefficient de compressibilité de l'eau est suffisamment connu pour nos expériences ⁽⁵⁾. L'influence des gaz atmosphériques dissous est négligeable à la température de nos mesures ⁽⁶⁾; néanmoins, des prélèvements d'eau sont effectués sur lesquels la concentration en oxygène dissous est déterminée par la méthode de Winkler.

D'autre part, étant donné que la dilatation thermique de l'eau, étudiée par P. Chappuis ⁽⁷⁾, Thiesen et coll. ⁽⁸⁾, n'est pas connue avec la précision qui nous est nécessaire, nous avons été obligés de travailler à une température toujours la même et avons choisi $22 \pm 0,1^\circ\text{C}$ pour des raisons de commodité. A cette température, la masse volumique de l'eau, d'après Chappuis et Thiesen, varie de $22,7 \cdot 10^{-3}$ kg/m³ pour $0,1$ deg, ce qui nous impose de maintenir et de connaître la température du bain hydrostatique à $3 \cdot 10^{-3}$ degré près. La température de ce bain est mesurée à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine et son uniformité est contrôlée par des thermocouples différentiels.

D'autres prélèvements d'eau sont effectués, sur lesquels on détermine la teneur en oxygène 18 et en deutérium. A partir de ces analyses, qui sont confiées au Centre d'Études Nucléaires de Saclay [⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾], il nous est possible de calculer δ_{18} et δ_D puis, par la formule (1), $\Delta\rho$. La précision des résultats fournis nous permet d'avoir pour $\Delta\rho$, une incertitude de l'ordre de $0,06 \cdot 10^{-3}$ kg/m³.

Si aux résultats des pesées hydrostatiques, ramenés à 22°C , à la pression d'une atmosphère normale, à concentration nulle en gaz dissous, nous ajoutons les valeurs $-\Delta\rho$ calculées à partir de la relation (1), et si cette

relation est exacte, nous devrions obtenir *un nombre constant* K. Cette valeur résulte de mesures uniquement relatives.

4. Des mesures ont été effectuées au cours du mois de juin 1967 sur quatre échantillons d'eau dont deux (A et D) obtenus par bidistillation d'eau de mer relativement riche en isotopes lourds, les deux autres (B et C) était de l'eau ordinaire déminéralisée et distillée par rayonnement infrarouge. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Échantillon d'eau.	Résultats ramenés à 22°C sous 1 atm norm.				K.	Moyenne.
	(kg/m ³).	$\bar{\alpha}_{18}$ (‰).	δ_{11} (‰).	$-\Delta\varphi$ (10 ⁻³ kg/m ³).		
A { pesée 1.....	997,774 6	-2,4	-12,5	+0,8	997,775 4	} 997,775 2
» 2.....	4 2	-2,9	-10,5	+0,9	5 1	
B { pesée 1.....	2 5	-8,1	-42,5	+2,6	5 1	} 5 5
» 2.....	3 2	-8,0	-42	+2,6	5 8	
C.....	1 9	-7,6	-42	+2,5	4 4	4 4
D { pesée 1.....	4 2	-3,2	-14	+1,0	5 2	} 5 4
» 2.....	4 7	-3,0	-12	+0,9	5 6	

On peut noter que la reproductibilité, pour une même eau, est de $0,5 \cdot 10^{-3}$ kg/m³ et que l'écart maximal entre deux pesées quelconques passe de 2,8 à $1,4 \cdot 10^{-3}$ kg/m³ après application de la correction due à la composition isotopique de l'eau.

Ces résultats nous paraissent encourageants et nous nous proposons de poursuivre ces expériences sur des échantillons d'eau artificiellement enrichie en isotopes lourds.

(1) CH. ED. GUILLAUME, P. CHAPPUIS, J. MACÉ DE LÉPINAY, H. BUISSON et J. R. BENOIT, *Trav. et Mém. B. I. P. M.*, 14, 1910.

(2) *La création du B. I. P. M. et son œuvre*, Gauthier-Villars, Paris, 1927, p. 258.

(3) M. MENACHÉ, *Metrologia*, 3, n° 3, 1967, p. 58.

(4) A. BONHOURE, *Procès-Verbaux C. I. P. M.*, 32, 1964, p. 103.

(5) E. H. AMAGAT, *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, 29, 1893, p. 505.

(6) W. J. MAREK, *Ann. Phys. Chem.*, 44, 1891, p. 171.

(7) P. CHAPPUIS, *Dilatation de l'eau (Trav. et Mém. B. I. P. M.)*, 13, 1907.

(8) M. THIESEN, K. SCHEEL et H. DIESELHORST, *Wiss. Abh. P. T. R.*, 3, 1900, p. 1.

(9) G. NIEF et R. BOTTER, *Mass Spectrometric Analysis of simple Hydrogen Compounds. Advances in Mass Spectrometry*, p. 515, Pergamon Press, Londres.

(10) M. MAJZOUB et G. NIEF, *A Mass Spectrometer for the isotropic Oxygen Analysis of Water*, Joint Conference on mass spectrometry, Berlin, septembre 1967.

(Bureau International des Poids et Mesures,
Sèvres, Hauts-de-Seine
et Office de la Recherche scientifique et technique Outre-mer,
24, rue Bayard, Paris, 8^e.)