

水銀の三重点の代替となる温度定点の開発に関する調査研究

河村泰樹*

(2018年5月30日受理)

Review of temperature fixed points for replacing the triple point of mercury.

Yasuki KAWAMURA

Abstract

From 13.8033 K to 1234.93 K, the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) is defined by a standard platinum resistance thermometer (SPRT) calibrated at the defining fixed points. The triple point of mercury, which is one of the fixed points, is indispensable for the realization of the temperature scale below 273.16 K down to 13.8033 K. However, the restriction of use and transport of mercury has been intensified in recent years because of its negative impact on environment and human health. In order to retain the ITS-90, an alternative for the triple point of mercury, whose use is foreseen to become prohibited, is in urgent need. Therefore, this report reviews the structure of the ITS-90 and the methods for measuring the fixed points of the ITS-90 with high accuracy at low temperature, and presents a survey of research activities on the alternatives of the triple point of mercury to base the future ITS-90.

1. 温度の標準：1990年国際温度目盛 (ITS-90)

1.1 温度の単位・ケルビンと ITS-90

自然科学において温度といえば、熱力学に基づいて決定される物理量であり、一般に熱力学温度と呼ばれる。国際単位系 (Système International d'unités, SI) において熱力学温度 T の単位ケルビン (K) は、ボルツマン定数 k を 1.380649×10^{-23} J/K と定めることによって定義されている¹⁾。この熱力学温度 T は、理想気体を仮定すると、体積 V と圧力 P との間で $PV = nkN_A T$ という、いわゆる理想気体の状態方程式に従う。ここで n はモル数、 N_A はアボガドロ定数である。アボガドロ定数 N_A の値は SI において正確に $6.02214076 \times 10^{23}$ mol⁻¹ と定義されているため¹⁾、 P 、 V 、 n をそれぞれ測定することによって熱力学温度 T を得る事ができる。このようにボルツマン定数から熱力学温度を直接測定できる温度計を一次温度計 (熱力学温度計) という^{2), 3)}。

一方、一次温度計は一般に装置が大掛かりで所持している機関も限られており、また高精度に熱力学温度の値を求めようとすると長い時間と手間がかかってしまうため、温度の標準として日常的に用いるには実用的ではない。そこで、実用的な温度の標準として定められたのが、国際温度目盛である。この国際温度目盛は、一次温度計によって集積された熱力学温度の測定データを基に、熱力学温度の最良近似になるように定められている。現行の国際温度目盛は1990年に施行された1990年国際温度目盛 (International Temperature Scale of 1990, ITS-90) であり、ITS-90は、後の1.2節で詳述するが、水の三重点、水銀の三重点、アルゴンの三重点など、温度が一意に定められている定義定点と、白金抵抗温度計などの補間計器を、定められた組み合わせの定義定点で校正し、定められた補間手続きを使用することで実現される⁴⁾。

1.2 低温における ITS-90 の構造

ITS-90では、温度域によってそれぞれ温度目盛の実現方法が定められており、低温域の13.8033 K~273.16 K

*物理計測標準研究部門温度標準研究グループ

の範囲の温度目盛は、白金抵抗温度計を用いて定義されている。以下 ITS-90 によって定義された温度（国際ケルビン温度）を T_{90} と記述する。白金抵抗温度計は白金の電気抵抗が温度上昇に伴って増加することを利用した二次温度計（直接熱力学温度を求めることはできないが、温度依存性を持つ出力を測定することで温度を求める温度計）であり、非常に高い再現性と分解能を持った温度目盛が実現できる。白金抵抗温度計の中でも、特に ITS-90 に定められた条件を満たしたものは標準白金抵抗温度計（Standard Platinum Resistance Thermometer, SPRT）と呼ばれる。ITS-90 が SPRT に課している条件は純粋で歪みのない白金で作られていることであり、以下の (1) 式、(2) 式のうちどちらかを満たしている必要がある。

$$W(302.9146 \text{ K}) \geq 1.11807 \quad (1)$$

$$W(234.3156 \text{ K}) \leq 0.844235 \quad (2)$$

また、SPRT を 933.473 K 以上の温度で利用する場合、上記に加えて (3) 式を満たす必要がある。

$$W(1234.93 \text{ K}) \geq 4.2844 \quad (3)$$

ここで $W(T_{90})$ は、ある温度 T_{90} における SPRT の抵抗値 $R(T_{90})$ を、水の三重点温度 (273.16 K) の時の抵抗値 $R(273.16 \text{ K})$ で除した抵抗比 $W(T_{90}) = R(T_{90})/R(273.16 \text{ K})$ で定義される。

SPRT の温度目盛は、その抵抗比 W と T_{90} の関係として求められる。 W と T_{90} の関係を求めるためには、後ほど示す ITS-90 で定められている基準関数 W_f を用いる。この基準関数 W_f と抵抗比 W の差 $W_f - W$ は偏差関数と

表 1 ITS-90 で定義された低温 (273.16 K 以下) の定義定点一覧⁴⁾とその温度、及び典型的な定点温度実現の合成標準不確かさ^{5,6)}

温度定義定点	温度 /K	不確かさ / mK
水の三重点	273.16	0.02~0.6
水銀の三重点	234.3156	0.04~0.55
アルゴンの三重点	83.8058	0.03~0.55
酸素の三重点	54.3584	0.02~0.55
ネオンの三重点	24.5561	0.18~0.3
平衡水素の蒸気圧	約 20.3	0.2
平衡水素の蒸気圧	約 17	0.2
平衡水素の三重点	13.8033	0.02~0.25

呼ばれ、ITS-90 で定められている温度の定義定点（温度定義定点）で SPRT を校正することで求められる。その結果として、SPRT によって ITS-90 の温度目盛が実現されることになる。以下では ITS-90 の低温域における温度定義点と SPRT による補間方法に関して説明する。

温度定義点は物質の三重点や凝固点といった、熱的に安定で温度が一意に定められる状態を利用したもので、特に ITS-90 の定義に用いられる温度定義点を定義定義点という。定義定義点の温度値は過去の熱力学温度測定の結果を元に T_{90} が熱力学温度 T の最良近似となるよう ITS-90 で定義値として与えられている。273.16 K 以下の定義定義点は表 1 に示す通りで、水の三重点、水銀の三重点、アルゴンの三重点、酸素の三重点、ネオンの三重点、平衡水素の三重点と、平衡水素の蒸気圧と温度の関係、または He の気体温度計で決定される 2 点の合計 8 点が定められている。これらの定義定義点を用いて温度計の校正を行い、温度と SPRT の抵抗値を対応させ、定義定義点を基準関数と偏差関数を用いて補間することで、温度目盛を実現することができる。

偏差関数 $W(T_{90}) - W_f(T_{90})$ は、実現したい温度目盛の温度範囲（サブレンジ）によってそれぞれ定義されており 273.16 K 以下の低温では (4)、(5) 式の二つの関数のいずれかが用いられる。

$$W(T_{90}) - W_f(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + \sum_{i=1}^5 d_i [\ln(W(T_{90}))]^{i+n} \quad (4)$$

$$W(T_{90}) - W_f(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1] \ln[W(T_{90})] \quad (5)$$

ここで、基準関数 W_f は、273.16 K 以下の低温では (6) 式で定義されている。係数 A_i は表 2 に示す通りである。

$$\ln[W_f(T_{90})] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left(\frac{\ln(T_{90}/273.16 \text{ K}) + 1.5}{1.5} \right)^i \quad (13.8033 \text{ K} \leq T_{90} \leq 273.16 \text{ K}) \quad (6)$$

また (4)、(5) 式に含まれる変数 a 、 b 、 d_1 、 d_2 、 d_3 、 d_4 、 d_5 は、それぞれの定義定義点で SPRT を校正することによって決定される。サブレンジの温度範囲と用いる定義定義点、及び偏差関数の対応は表 3 の通りである。例えば 13.8033 K ~ 273.16 K の温度目盛を構築するには、低温において定められている 8 つの定義定義点全てを用いる事で SPRT を校正し、水の三重点の校正結果から求めら

表2 IT-90 で定められた基準関数 $W_i(T_{90})$ の係数⁴⁾

A_0	-2.13534729
A_1	3.18324720
A_2	-1.80143597
A_3	0.71727204
A_4	0.50344027
A_5	-0.61899395
A_6	-0.05332322
A_7	0.28021362
A_8	0.10715224
A_9	-0.29302865
A_{10}	0.04459872
A_{11}	0.11868632
A_{12}	-0.05248134

れる抵抗比 W と、水の三重点を除く7つの温度定点の校正結果から、(4) 式の $a \sim d_5$ の7つの変数が求められる。これらの変数と (6) 式を用いることで、 W と T_{90} の関係が定まり SPRT を用いて ITS-90 に従った温度目盛が実現できる。一方、産業的に特に利用の多い 83.8058 K ~ 273.16 K の温度域であれば、表3のサブレンジ4を選択し、水の三重点、水銀の三重点及びアルゴンの三重点の三点のみで SPRT を校正することで、温度目盛を得る事が可能である。

1.3 ITS-90 の課題・水銀の代替の探索

国際温度目盛はこれまでに、20年程度の間隔で大幅な見直しが行われてきた。ITS-90 がその前身の国際温度目盛である 1968 年国際実用温度目盛 (International Practical Temperature Scale of 1968, IPTS-68)^{7),8)} から移行する際には、既存の定義定点や補間式を見直すことにより温度目盛の実現不確かさを低減してきた。例えば、アルゴンの三重点は IPTS-68 成立時には組み込まれ

ていなかったが、IPTS-68 の 1976 年修正版において、定義定点の一つであった酸素の沸点 (凝縮点) の代替として使用することが許容された定点である⁸⁾。また、水銀の三重点は ITS-90 で追加された定点で、IPTS-68 (修正版) の定義定点であるアルゴンの三重点と水の三重点の間にあった 200 K 程度の温度ギャップを埋めることで、定点間の補間方法に由来する温度目盛のずれを低減し、より高精度な目盛の実現に大きな役割を果たしている。

現行の ITS-90 は熱力学温度の最良近似として 30 年近くにわたり運用されてきたが、近年いくつかの問題が挙がっている。そのうちの 하나가、現在定義定点として用いられている水銀の三重点に関する問題である。低温において温度目盛を実現するには、表3に示す通りどのサブレンジを用いるにしても水銀の三重点を利用しなければならない。水銀は高純度試料の精製が比較的容易で、その三重点温度を高精度に再現性高く実現できるメリットがある。しかし、一方で水銀は人体や環境に悪影響を及ぼすとして、近年規制が強化されている物質でもある。そして 2017 年に発効された国際条約である水銀に関する水俣条約⁹⁾により、水銀の輸出輸入の制限に加え、一次鉱山も将来的には禁止される運びとなった。

これらの背景を受け、国際度量衡委員会 (Comité international des poids et mesures, CIPM) の測温諮問委員会 (Consultative Committee for Thermometry, CCT) では、将来的に水銀が利用出来なくなったとしても標準となる国際温度目盛が維持できるように、代替技術の研究開発を行うことを今後の温度標準の課題として挙げている¹⁰⁾。同委員会に提出された文書¹¹⁾では、代替の可能性として次の二つを提示している。一つは、偏差関数と基準関数を見直すことで水銀の三重点を用いずに温度目盛を実現する方法である。しかし、この手法は水の三重点からアルゴンの三重点の間の広い温度範囲において、温度目盛の不確かさが既存の温度目盛よりも大幅に大きく

表3 ITS-90 の低温におけるサブレンジ一覧⁴⁾

	温度範囲	利用する温度定点	偏差関数の条件
サブレンジ 1	13.8033 K to 273.16 K	H ₂ O, Hg, Ar, O ₂ , Ne, e-H ₂ , e-H ₂ 蒸気圧 (17 K, 20.3 K)	(4) 式, $n = 2$
サブレンジ 2	24.5561 K to 273.16 K	H ₂ O, Hg, Ar, O ₂ , Ne, e-H ₂	(4) 式, $n = 0$, $d_4 = d_5 = 0$
サブレンジ 3	54.3584 K to 273.16 K	H ₂ O, Hg, Ar, O ₂	(4) 式, $n = 1$, $d_2 = d_3 = d_4 = d_5 = 0$
サブレンジ 4	83.8058 K to 273.16 K	H ₂ O, Hg, Ar	(5) 式

表4 1996年に報告された、84 Kから273.16 Kの温度域にある二次参照点のITS-90に準拠した温度の推奨値とその不確かさ、及び、物質純度¹²⁾。また参考として水銀の三重点温度と、水銀の三重点を用いてSPRTを校正した時の不確かさを示す^{5),6)}

	T_{90} (K)	定点温度の不確かさ (mK)	校正不確かさ (mK)	純度
水銀の三重点	234.3156	-	0.04 ~ 0.55	-
六弗化硫黄の三重点	223.554	5	-	99.998
二酸化炭素の三重点	216.592	1	-	99.99
二酸化炭素の昇華点	194.686	3	-	99.99
キセノンの三重点	161.405	1	-	99.995
クリプトンの三重点	115.775	1	-	-
メタンの三重点	90.694	1	-	99.995
アルゴンの沸点	87.303	1	-	99.999
メタンの気液平衡相	90.7 to 190	50	-	99.99
二酸化炭素の固液平衡相	194 to 216.6	2	-	-
二酸化炭素の気液平衡相	216.6 to 304	15	-	99.99

なってしまうというデメリットを抱えている。もう一つが、水銀の三重点温度に近い新規温度定点を開発し、それを水銀の三重点の代替として用いるという選択肢である。代替候補として確実なものはまだないが、代替開発に向けて既にいくつかの候補を対象に研究が行われている。

そこで、本調査研究では水銀の三重点の代替に焦点を当て、代替候補についての先行研究について調査、及び、その実現方法と不確かさの評価方法について調査を行った結果を報告する。

2. 水銀の三重点の代替候補とその実現方法

2.1 水銀の三重点の代替に求められる条件

水銀の三重点を代替の温度定点に置き換える場合、温度目盛を求める際に次の要素が必要となる。まず、代替候補の定点温度が高い再現性を持ち、またその温度がITS-90に基づいて正確に求まっている必要がある。既存定点である水銀の三重点、アルゴンの三重点を用いた場合、表1に示すように0.04~0.55 mKの不確かさでSPRTは校正される。そのため、温度目盛の精度維持のためには新規定点を用いた場合においても同等以上の不確かさでSPRTを校正する必要がある。また、標準として利用するためには高い再現性が求められるため¹¹⁾、温度定点とするには、異なる研究機関において再現性が検証され、それを保証する引用可能な参考文献が少なくとも二本以上必要であるとされている¹²⁾。定点を実現するための物質に毒性などの利用の制限がなく、実用的に利用可能である点も重要である。

更に、定点間を補間するための偏差関数の見直しも重

要である¹¹⁾。1.2で述べた通り、13.8033 K~273.16 Kの温度目盛には4つのサブレンジが存在し、それぞれに定点間を補間するための偏差関数が定められている。水銀の三重点の代わりに代替定点を用いた場合においても、既存の温度目盛と有意な差が生じぬ様に偏差関数を定める必要がある。偏差関数を大きく変化させずに代替定点を利用しようとした場合には、代替定点は水銀の三重点温度に近いことが望ましい。

2.2 83.8058 K~273.16 Kの温度域にある代替候補の二次参照点

CCTではITS-90の採択後、国際温度目盛の定義定点ではないが、 T_{90} の推奨値を求めた温度定点を二次参照点としてまとめ、1996年に報告している¹²⁾。水銀の三重点の代替を考えた場合、二次参照点となっている物質の中で水銀の三重点に近い温度を持つものが有力な候補として考えられる。

そこで、83.8058 Kから273.16 Kの温度域にある二次参照点のリストを表4に示す。表4には比較対象として、水銀の三重点も記述した。水銀の三重点温度はITS-90において厳密に定義されているため、その温度には不確かさは伴わないが、実際に三重点を実現し、SPRTを校正する際には測定に起因した不確かさが生じる。表4の中では、気液平衡相や固液平衡相を利用した温度定点は広い範囲で温度を実現できるものの、圧力の制御を行うシステムを構築する必要がある。そのため、圧力制御及び圧力測定を要因とした不確かさを計上する必要がある。一方、物質の三重点は理想的には温度と圧力が一意に定まっており、潜熱を利用することで熱的にも非常

に安定しているため、高い再現性で定点温度を得る事ができる。1996年に二次参照点の温度推奨値が報告されてから今日まで、温度制御技術や温度測定技術、更には高純度ガスの精製技術の発展により、これらの三重点温度はより高精度に実現が可能になると考えられる。よって以下本章では物質の三重点に着目し、三重点を高精度に実現する方法、及びその不確かさの要因と見積り方法について調査した結果を報告する。

2.3 低温における三重点温度の実現と温度測定

固相、液相、気相の共存する物質の三重点は、理想的にはその温度と圧力は共に一意に定まる。しかし、三重点を実現する際に熱流が生じた場合、試料や容器に温度勾配が生じ、三重点温度測定に影響を与える。よって、三重点温度を高精度に求めようとした場合には、三重点温度測定を断熱状態で行うことが望ましい。そのために用いられるのが、断熱カロリメトリを用いたパルス加熱による融解法である¹³⁾。ITS-90では、低温の定義定点のうち、常温常圧で気体である物質の三重点は、断熱カロリメトリを用いて実現することを推奨している。

断熱カロリメトリ装置の一例として、産業技術総合研究所計量標準総合センターにおける断熱カロリメトリ装置の模式図を図1に示す¹⁴⁾。試料とSPRTを含んだ試料セルを断熱シールドと輻射シールドで覆い、セルと断熱シールドには温度モニター用の温度計がそれぞれ設置されている。断熱シールドに取り付けられたヒーターによって断熱シールドの温度を試料セルとの温度差が一定になるよう調節することで、試料セルへの熱流の影響を低減している。装置によっては、熱流入量を10 μW以下に抑える事が可能である。試料の加熱は試料セルに取

り付けられたヒーターで行うが、この際試料セルの温度上昇に合わせて断熱シールドの温度もヒーターによって上昇させ試料セルとの温度差を一定に保つことで、断熱シールドからの熱流入の影響を最低限に抑えている。試料の冷却は断熱シールドの温度を試料セルより下になるようにヒーターを調整することで行う。

断熱カロリメトリを用いて三重点温度を高精度に求めるためには、次の手順で三重点温度測定を行う。まず第一に、試料セルを三重点温度以下まで冷却し、試料全てを固化させる。この状態を初期状態とし、試料セルに取り付けられたヒーターを用いてパルス加熱を行う。図2は、パルス加熱を用いた融解法による三重点実現の融解曲線を示したものである。固体試料にパルス加熱を繰り返し加え昇温すると、三重点温度に達した所で温度が一定を示す、即ち三重点温度のプラトーが観測できる。三重点到達後は、パルスを印加している間は試料セルに温度分布ができ温度計の温度が僅かに上昇するが、パルス加熱を停止後に熱平衡状態になるまで待つことによって、高精度に三重点温度を得ることができる。試料固体が全て融解し液体となると、固体相と同様にパルス加熱毎に温度が上昇する。

また、三重点では理想的には温度が一意に定まるが、実際には試料内に存在する微量の不純物による凝固点降下によってわずかにシフトする。不純物による凝固点降下 ΔT は、試料が高純度であり、且つ不純物が非電解質で全て液体中にあるとすると、ラウールの法則に従って次式で表すことができる¹³⁾。

$$\Delta T = \frac{x_{liq}RT_{TP}^2}{\Delta H} \quad (7)$$

ここで、 x_{liq} は溶液中の不純物の濃度、 T_{TP} は純物質の三

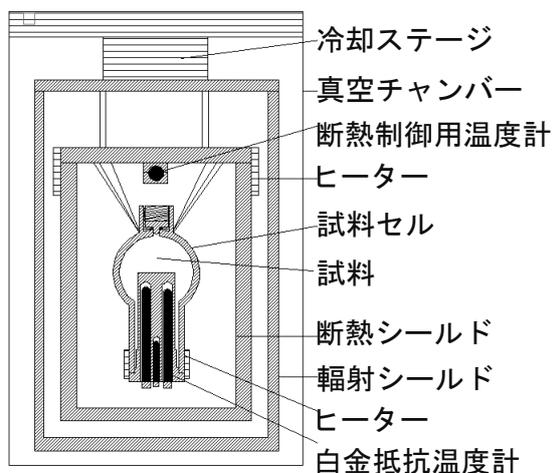


図1 断熱カロリメトリ装置の模式図¹⁴⁾

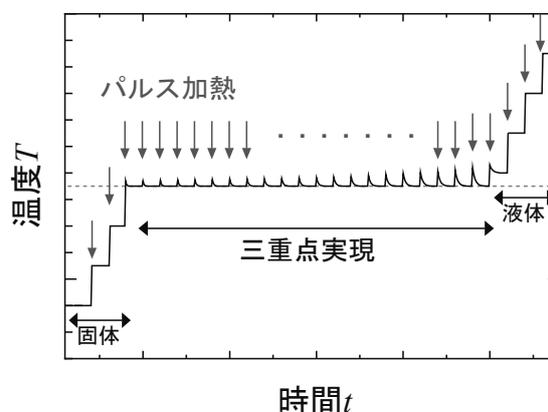


図2 断熱カロリメトリを用いたパルス加熱融解法による三重点温度の実現の模式図

重点温度, R は気体定数, ΔH は融解エンタルピーである. 三重点実現時に不純物が全て液体中に残っているとすれば, 試料中の不純物濃度を x , 液体の割合 (融解分率) を F とすると, 溶液中の不純物の濃度は x/F となる. よって (7) 式は (8) 式となる¹³⁾.

$$\Delta T = \frac{xRT_{TP}^2}{\Delta H} \cdot \frac{1}{F} \quad (8)$$

このように, ΔT は不純物濃度 x に比例し, 融解分率 F に反比例する.

CCT では, 三重点温度は固体が全て融解した時の温度, 即ち $F=1$ における温度で評価を行うことを推奨している¹³⁾. よって, 正確に三重点温度を評価するには, 図3のように融解分率 F と温度の関係を求め, 外挿することによって $F=1$ において固体が完全に液体になる温度を三重点の温度として求めることが望ましい. 断熱カロリメトリを用いたパルス加熱による融解法は融解分率 F を評価するためにも有用である. 三重点を実現したとき, 熱流の影響が無視できるとすると, 融解が開始してから n 回目のパルス加熱による融解分率 F は

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i}{\sum_{i=1}^N Q_i} \quad (9)$$

と見積もることができる. ここで Q_i は i 回目のパルス加熱による熱量, N は三重点実現開始から終了までに必要としたパルス加熱の回数である. また, この測定により, 全ての固体が融解するために要した熱量から, 融解エンタルピー ΔH も実験的に求めることが可能である. このように断熱カロリメトリを用いることによって, 外部からの熱流の影響を低減し, 融解分率 F と三重点温度を高精度に求めることができる.

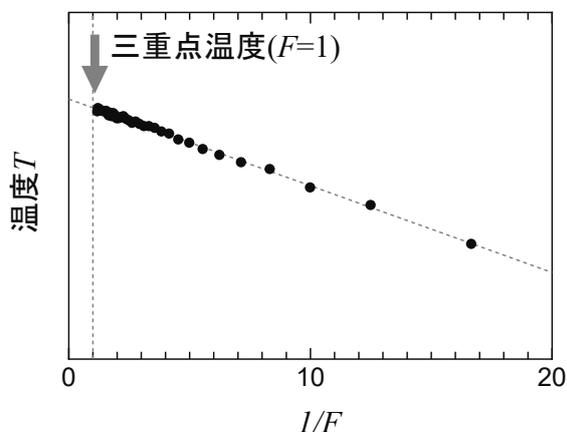


図3 三重点温度の融解分率 F 依存性

2.4 三重点温度の評価と不確かさ

正確に三重点温度を見積もるためには, 2.3 で述べた三重点測定に対し, いくつかの補正を行う必要がある. また, 温度定点として評価するためには不確かさの見積りも重要である. ここでは三重点温度の補正, 及び三重点温度測定の不確かさの要因とその算出方法について紹介する.

2.4.1 不純物の影響

三重点温度は物質により一意に決定できるが, 実際には試料内の不純物の影響を受ける. この不純物由来の不確かさは, Overall Maximum Estimate (OME) によって見積もることができる. これは (8) 式で表される凝固点降下 ΔT の, $F=1$ における値を矩形分布として不確かさに入れる手法である¹⁵⁾. 即ち, 不純物由来の不確かさ u_{imp} は気体定数 R , 不純物濃度 x , 純物質の三重点温度 T_{TP} , 融解エンタルピー ΔH を用いて,

$$u_{\text{imp}} = \frac{xRT_{TP}^2}{\sqrt{3}\Delta H} \quad (10)$$

で評価される. 即ち, 融解エンタルピーの大きい物質ほど不純物による三重点温度変化は小さくなる.

2.4.2 三重点における同位体の影響

物質の三重点温度は, その同位体組成によってわずかに変化することが知られている¹⁶⁾⁻¹⁸⁾. 例えば, CCT では各国の国家標準である水の三重点実現装置の温度比較を行い, 同位体効果の評価を行っている¹⁹⁾. また同様に平衡水素, ネオンについても同位体組成によって三重点温度が変化することが報告され, 同位体の影響について評価が行われている²⁰⁾⁻²²⁾. これらの結果, ITS-90 のいくつかの定点温度には基準となる同位体組成が定められた²³⁾.

上記の同位体の影響が調べられている物質の三重点温度を実現する際には, 同位体組成による補正または不確かさの評価を行えば良い²³⁾. 例えば水の三重点は, 地球の大洋の平均同位体組成 (Vienna Standard Mean Ocean Water, VSMOW) を基に, 同位体組成比が VSMOW からどれだけずれているかを各成分毎に算出して補正を行う. しかし, 同位体の影響が詳細に調べられていない物質も多い. 三重点温度は同位体組成の質量変化量に依存していることから, Tewらは同位体の影響を次式で評価することを提示している²⁴⁾.

$$\frac{\Delta T_{TP}}{T_{TP}} \sim \frac{\Delta M}{M^2} \quad (11)$$

ここで T_{TP} は三重点温度, ΔT_{TP} は同位体の影響による

三重点温度の変化量、 M は分子量、 ΔM は同位体組成による分子量の変化である。よって同位体の影響が詳細に調べられていない物質の三重点温度における同位体効果の不確かさを見積もる方法として、例えば天然同位体組成比からの分子量の差を ΔM とし、(11)から推定した ΔT_{TP} を同位体組成による三重点温度への影響の限界値と仮定して矩形分布で評価し不確かさとする手法が挙げられる。

2.4.3 静水圧

三重点実現セル内において、正確に固相、液相、気相の三相が共存しているのは液面部分である。この時、液面から深さ h にある液体には、静水圧により圧力が上昇し、温度の変化が生じる。この時の温度変化 ΔT は、液体の密度 ρ 、重力加速度 g 、圧力による温度変化 $\partial T/\partial p$ を用いて(12)式で表せる。

$$\Delta T = h g \rho \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right) \quad (12)$$

ここで $\partial T/\partial p$ はクラウジウス・クラペイロンの式より、融解エンタルピー $-\Delta H$ と融解前後の体積の変化 ΔV 、そして三重点温度 T_{TP} を用いて

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right) = \frac{\Delta V T_{TP}}{\Delta H} \quad (13)$$

で算出できる。ここで h が大きいときには、測定によって得られた三重点温度に補正をかける必要がある。断熱カロリメトリを用いた三重点実現では一般に静水圧の影響は小さいため、液面から液底までの温度差を最大幅として矩形分布で評価し不確かさとして評価することが多い。

2.4.4 温度安定性

2.3で述べたように、三重点温度の測定は断熱条件下で行うことが望ましい。しかし、完全な断熱状態を実現するのは非常に難しく、外部からの熱流の影響は僅かながら存在する。そのため、熱流が生じた場合に三重点温度がどの程度シフトするかを評価する必要がある。それを調べるには、実際に熱流を変化させて三重点温度測定を行えばよい。このとき、熱流 P_S による三重点温度値のシフト $T_{st}(P_S) - T_{st}(0)$ は次の式となる²⁵⁾。

$$T_{st}(P_S) - T_{st}(0) = R_{CS} P_S \quad (14)$$

ここで R_{CS} は試料とセルの間の熱抵抗、 P_S は外部からの熱流である。 P_S はセルと断熱シールドの間に一定の温度差を与えることで制御でき、その値は試料とセルの熱容量 C_e 、及び、三重点実現直前（または直後）にお

ける熱流による温度のドリフト dT/dt から、 $P_S = C_e dT/dt$ と求めることができる。即ち、複数の熱流条件で測定した三重点温度から R_{CS} を求め、熱流がゼロのときの三重点温度 $T_{st}(0)$ を見積り、測定値との差を最大幅として矩形分布で評価することにより、熱流の影響由来の不確かさを計算できる。

また、断熱カロリメトリを用いて三重点測定を行う場合、図2のように、パルス加熱を行った後に熱平衡状態になるまで待つ必要がある。しかし熱平衡に向かう緩和時間 τ_0 が大きい場合、測定した温度 T_{meas} と熱平衡状態の温度 T_{eq} に差が生じることがある。パルス加熱後の温度の緩和応答は、熱平衡温度 T_{eq} 、加熱を停止してからの時間 t と、パルス加熱によって上昇した温度 ΔT_{peak} を用いて(15)式で評価できる²⁵⁾。

$$T = \Delta T_{peak} e^{-\frac{t}{\tau_0}} + T_{eq} \quad (15)$$

上記 T_{eq} は実際に測定した三重点温度の緩和曲線を(15)式によりフィットすることで求めることができる。即ち、測定した温度と十分に熱平衡になった場合に予想される温度との差 $T_{eq} - T_{meas}$ を限界値として矩形分布と仮定することで、不確かさとして評価すればよい。

2.4.5 定点温度の決定

2.3で述べたように、三重点温度を評価する際には融解分率 $F=1$ における温度を外挿によって求める。そのため、外挿の際のfittingによる不確かさが生じる。

2.4.6 水の三重点 (TPW) における抵抗値測定からの不確かさの伝播

温度計の抵抗比 W はTPWにおける抵抗値を元に算出される。よって、TPWにおける抵抗値測定の不確かさの伝播は無視できない要素となる。TPWの不確かさからくる不確かさの伝播 $u(R)$ は、TPWにおけるSPRTの抵抗値 R_{TPW} とその不確かさ $u_{R_{TPW}}$ 、測定する三重点温度の抵抗値 R を用いて(16)式となる²⁶⁾。

$$u_{TPW}(R) = \frac{R}{R_{TPW}} u_{R_{TPW}} \quad (16)$$

2.4.7 SPRTの校正による不確かさの伝播

ITS-90に従った温度目盛は、SPRTを定義定点で校正することによって実現している。それぞれの定点における校正には不確かさが伴うため、温度目盛にはその不確かさの伝播が生じる。ある温度 T の時の抵抗比 $W(T_{90})$ の不確かさ $u(W(T_{90}))$ は、校正に用いる n 個の定点のうち i 番目の定点における抵抗比 $W_i(T_{90})$ の校正の不確かさ u_i を用いて次の式で表せる⁶⁾。

$$u(W(T_{90}))^2 = \sum_i^n f_i(W(T_{90}))^2 u_i^2 \quad (17)$$

ここで f_i は定義定点における温度計校正の不確かさの伝播を示す感度係数であり、定点 i における基準関数の値 $W_r(T_i)$ を用いて次式を満たす。

$$1 = \sum_i^n f_i(W(T_{90})) \quad (18)$$

$$W_r(W(T_{90})) = \sum_i^n f_i(W(T_{90})) W_r(T_i) \quad (19)$$

即ち $f_i(W(T_{90}))$ は用いるサブレンジと温度計の特性による関数であり、それぞれの定点で校正を行うことによって求められる。一例として、ある SPRT の低温の 24.5561 K から 273.16 K における $f_i(W)$ を計算すると、その温度依存性は図 4 の通りとなる。

2.4.8 SPRT の自己加熱と抵抗測定

SPRT を用いる場合、その抵抗値を計測することになる。一般に高精度に抵抗値を得る場合には抵抗ブリッジを用いるが、測定時には抵抗体に電流を流す必要があり、温度計の感温部にもジュール熱による発熱が生じる。この発熱は、一般に自己加熱と呼ばれている。実際の測定では異なる電流値を用いた複数の測定を行い、ジュール熱がゼロの時の温度を外挿して求める。ここで電流 I_1 を用いた時の抵抗値を R_1 、電流 I_2 を用いた時の抵抗値を R_2 とし、温度計の抵抗変化が温度に比例すると仮定する。発熱量は I^2 に比例するため、発熱量が 0 の時の抵抗値 R_0 は

$$R_0 = \frac{R_1 I_2^2 - R_2 I_1^2}{I_2^2 - I_1^2} \quad (20)$$

と見積もる事ができる。この時、 $R_1 - R_0$ が電流 I_1 を用いて温度測定を行った場合の、自己加熱による抵抗値の変化量である。

また R_1 、 R_2 それぞれの実験標準偏差を σ_1 、 σ_2 とすると、 R_0 の実験標準偏差 σ_0 は

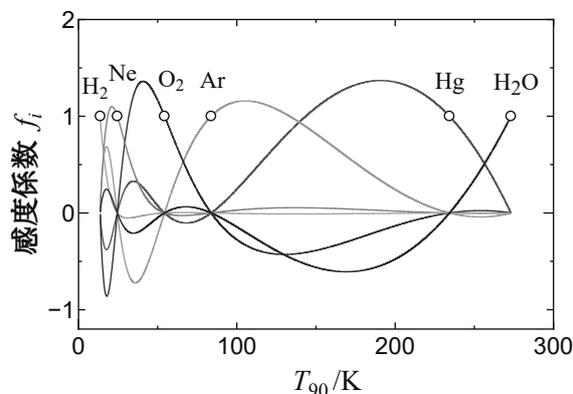


図 4 24.5561 K から 273.16 K の温度目盛における定点点校正不確かさ伝播の感度係数⁶⁾

$$\sigma_0 = \sqrt{\left(\frac{\sigma_1 I_2^2}{I_2^2 - I_1^2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_2 I_1^2}{I_2^2 - I_1^2}\right)^2} \quad (21)$$

で算出できる。

更に、抵抗測定を行う際には抵抗ブリッジの精度も考慮にいれなければならない。加えて、ブリッジによる抵抗測定には参照抵抗が必要であるため、参照抵抗の不確かさも考慮する必要がある。

2.4.9 SPRT の安定性

SPRT は非常に再現性の高い抵抗温度計であり、長期にわたって安定している²⁷⁾。しかし、一方で衝撃に弱く、歪みや表面状態の変化などによりわずかに値がシフトする可能性がある。安定性の評価方法は様々だが、一例としては水の三重点セルを用い使用前後の抵抗値の評価、もしくは長期的な抵抗値の変化を評価すればよい。

2.4.10 type 1 ノンユニークネス

ITS-90 では利用したい温度によってサブレンジを選択し温度目盛の実現を行うが、一部のサブレンジには重複する温度域が存在する。ITS-90 ではどのサブレンジを用いた場合でも同等の温度目盛となるように定められているが、実際にはサブレンジによって算出される温度値に僅かな差が生じる。このサブレンジの違いによる温度目盛の差は type 1 ノンユニークネスと呼ばれる。type 1 ノンユニークネスによる不確かさはこれまで報告された SPRT の比較測定結果を集積し評価されており²⁸⁾、サブレンジ i における type 1 ノンユニークネスの不確かさ $u_{1,i}$ は次式で評価できる。

$$u_{1,i} = \sum_{j=1}^5 B_{ij} (T_{90} - T_0)^j \times 10^{-3} \quad (22)$$

ここで B_{ij} と T_0 は表 5 に示す通りである。

図 5 はサブレンジ i における type 1 ノンユニークネスによる不確かさ $u_{1,i}$ を示したもので、サブレンジ 1 から 4 はそれぞれ表 3 のサブレンジと対応している。

2.4.11 type 3 ノンユニークネス

ITS-90 の温度目盛を実現する SPRT は純粋で歪みのない白金を用いることと定められており、(1) 式もしくは(2) 式のいずれかを満たす必要がある。しかし ITS-90 の条件を満たした SPRT でも、個体差による温度目盛のずれはどうしても生じてしまう。この SPRT の個体差由来の温度目盛のずれを type 3 ノンユニークネスという。type 3 ノンユニークネス由来の不確かさ u_3 は、複数の SPRT の評価結果を集積し次式で評価できると報告されている⁶⁾。

表5 type 1 ノンユニークネス (式 (22)) の係数 $B_{ij}^{(6)}$

		24 K to 54 K	54 K to 84 K	84 K to 234 K	234 K to 273 K
	T_0	24.5561	54.3584	83.8058	234.3156
サブレンジ 1	B_{11}	1.22672×10^{-1}	1.03503×10^{-2}	5.93767×10^{-3}	4.29253×10^{-4}
	B_{12}	-1.88293×10^{-2}	-9.83657×10^{-4}	-1.19004×10^{-4}	-8.51144×10^{-6}
	B_{13}	1.16274×10^{-3}	4.04173×10^{-5}	9.79845×10^{-7}	-6.16575×10^{-8}
	B_{14}	-3.32079×10^{-5}	-8.84429×10^{-7}	-4.11701×10^{-9}	0
	B_{15}	3.61210×10^{-7}	8.18525×10^{-9}	7.43745×10^{-12}	0
サブレンジ 2	B_{21}	1.22672×10^{-1}	1.46965×10^{-2}	8.17935×10^{-3}	1.12123×10^{-3}
	B_{22}	-1.88293×10^{-2}	-1.22528×10^{-3}	-1.17448×10^{-4}	-2.41884×10^{-5}
	B_{23}	1.16274×10^{-3}	4.42159×10^{-5}	5.21656×10^{-7}	-1.18754×10^{-7}
	B_{24}	-3.32079×10^{-5}	-9.02157×10^{-7}	-6.27718×10^{-10}	0
	B_{25}	3.61210×10^{-7}	8.08877×10^{-9}	-3.52429×10^{-13}	0
サブレンジ 3	B_{31}		2.44661×10^{-2}	4.51632×10^{-3}	7.57190×10^{-4}
	B_{32}		-2.17672×10^{-3}	-4.24606×10^{-5}	-1.63114×10^{-5}
	B_{33}		8.4103×10^{-5}	-1.54105×10^{-7}	-8.05881×10^{-8}
	B_{34}		-1.78294×10^{-6}	2.65234×10^{-9}	0
	B_{35}		1.6272×10^{-8}	-7.17817×10^{-12}	0
サブレンジ 4	B_{41}			1.26290×10^{-2}	9.61622×10^{-4}
	B_{42}			-2.62539×10^{-4}	-1.95292×10^{-5}
	B_{43}			2.32229×10^{-6}	-1.27628×10^{-7}
	B_{44}			-1.07172×10^{-8}	0
	B_{45}			2.11043×10^{-11}	0

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned}
 & 1.5 \times 10^{-4} \times (T_{90}/\text{K} - 24.5561) \\
 & \times (54.3584 - T_{90}/\text{K})^{1.5} \\
 & (24.5561 \text{ K} \leq T_{90} \leq 54.3584 \text{ K}) \\
 & 1.1 \times 10^{-3} \times (T_{90}/\text{K} - 54.3584)^{0.75} \\
 & \times (83.8058 - T_{90}/\text{K})^{0.75} \\
 & (54.3584 \text{ K} \leq T_{90} \leq 83.8058 \text{ K}) \\
 & 2.2 \times 10^{-4} \times (T_{90}/\text{K} - 83.8058)^{0.75} \\
 & \times (234.3156 - T_{90}/\text{K})^{0.75} \\
 & (83.8058 \text{ K} \leq T_{90} \leq 234.3156 \text{ K}) \\
 & 1.1 \times 10^{-5} \times (T_{90}/\text{K} - 234.3156)^2 \\
 & \times (273.16 - T_{90}/\text{K}) \\
 & (234.3156 \text{ K} \leq T_{90} \leq 273.16 \text{ K})
 \end{aligned} \right\} u_{3i}/\text{mk}
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

また、補足情報ではあるが type 2 ノンユニークネスも存在する。ITS-90 では温度域によって温度目盛を実現するための温度計がそれぞれ定義されており、例えば 13.8033 K から 1234.93 K までは白金抵抗温度計によって定義され、3.0 K から 24.5561 K までの温度域はヘリウム気体温度計によって定義されている。この時、13.8033 K から 24.5561 K までの温度目盛は、SPRT・ヘリウム気体温度計のどちらを利用しても実現できるが、

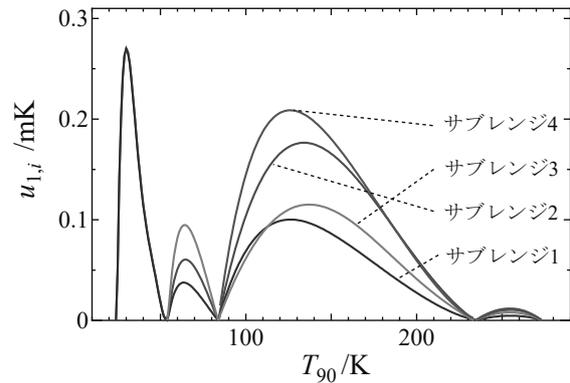


図5 低温における type 1 ノンユニークネスによる不確かさ $u_{1,i}$ の温度依存性 (Meyer らの報告²⁸⁾ を元に計算). 24 K から 54 K におけるサブレンジ 1 と 2 の不確かさは同等となっている

温度計の種類による温度目盛の差が生じる。これを type 2 ノンユニークネスという^{6), 29)}。

3. 水銀の三重点の代替に関する研究

水銀の三重点に替わる新規温度定点の候補として特に注目されている物質の三重点は、表 4 の中でも特に水銀の三重点温度に近い六弗化硫黄 (SF_6) の三重点、二酸化炭素 (CO_2) の三重点、そしてやや温度は離れるがキ

セノン (Xe) の三重点である。本章では、候補物質の三重点精密測定報告を調査し、その三重点温度と温度定點としての評価についてまとめた結果を報告する。

3.1 六弗化硫黄 (SF₆) の三重点

SF₆ は硫黄を中心にフッ素が正八面体構造を持つ、化学的、電気的、熱的に非常に安定した物質である。SF₆ の三重点温度は 1993 年に Blanke らによって報告され、その値は 223.555 K ± 5 mK と求められていた³⁰⁾。この三重点温度が水銀の三重点温度にとっても近いことから、近年水銀の三重点の代替候補として注目を浴び、2016 年には Rourke らによって 223.55523 K、不確かさ 0.49 mK と高精度に三重点温度が求められている³¹⁾。Rourke らの測定における三重点温度の不確かさは表 6 に示す通りである。合成標準不確かさ 0.49 mK に対して不純物由来の不確かさが 0.41 mK であり、主な不確かさの要因となっている。Rourke らの試料においては不純物濃度 $x=9$ ppm、融解エンタルピー $\Delta H=5.28$ kJ/mol とされており、(10) 式を用いることで、不純物由来の不確かさを 0.41 mK と評価している。

また SF₆ の利点とし、SF₆ を構成するフッ素には安定同位体が一種しか存在しない事が挙げられる。三重点温度は同位体の組成により僅かにシフトすることが水の三重点やネオンの三重点などの研究によって報告されており^{16), 19), 20), 22)}、これらの三重点温度の決定には同位体組成による補正が必要であった。しかし SF₆ の三重点に関しては硫黄の同位体の影響のみが効いてくるため同位体効果が非常に小さく、2.4.2 節を基に計算したとしても、不確かさとして 1 μ K 程度になるであろうと推定されている。

一方で、標準として用いるためには再現性の検証が必要である。表 7 に、これまで報告された SF₆ の三重点温度を示す。Rourke らの報告後、Tew らによって SF₆ の三重点温度の高精度測定が行われたが、その三重点温度には有意な差が見られた³²⁾。この原因に関して、Tew らは不純物の影響を挙げている。Tew らの報告によると、SF₆ は三重点温度のプラトーが 1 mK を超える幅をもっており、標準として用いるにはこれらの課題を解決する必要がある。

また、SF₆ は 100 年間の地球温暖化係数¹ が 24900 と非常に大きく³³⁾、排出規制が進みつつある物質であるということには留意しなければならない。

¹Global Warming Potential. その物質が一定期間で地球温暖化に寄与する能力を表した指標で、二酸化炭素の地球温暖化能力を 1 とした場合における数値³³⁾

表 6 Rourke らによる SF₆ 三重点温度測定の不確かさパジェット³¹⁾

	SF ₆ 不確かさ / μ K
不純物	410
同位体効果	1
静水圧	76
温度安定性	22
定點温度決定	27
SPRT 校正の伝播	232
SPRT 自己加熱	18
SPRT 安定性	10
水の三重点からの伝播	80
type3 ノンユニークネス	53
抵抗ブリッジ	13
標準抵抗	2
熱平衡	1
合成標準不確かさ	489

表 7 これまでに報告された SF₆ の三重点温度とその不確かさ^{30)-32), 34)}

Citation	SF ₆ の三重点温度/K	不確かさ /mK	報告年
Blanke et al.	223.555	5	1993
Funke et al.	223.555	3	2001
Rourke	223.55523	0.49	2016
Tew et al.	223.55607	0.35	2018

3.2 二酸化炭素 (CO₂) の三重点

CO₂ は大気中に 400 ppm ほどの濃度で含まれており、産業的に利用の多い物質である。入手が比較的容易であるため、利用の簡易性も求められる標準として適していると考えられる。CO₂ の三重点は 1933 年の Meyers らによって 216.579 K と求められた³⁵⁾。その後も 1990 年代始めまでに複数の三重点温度測定報告がなされている。図 6 はこれまでに報告された CO₂ の三重点温度をまとめたものであるが、報告されている値に最大で 5 mK 程度の差が生じている。また三重点温度測定結果についての報告のほとんどは ITS-90 が成立する以前に測定されたものであり、不確かさも詳細には報告されていない。

この三重点温度測定結果の報告されている値のばらつき³⁶⁾の要因としては、試料内に存在する不純物の影響、三重点温度測定時の熱流の問題、ITS-90 が成立する以前の温度目盛そのものの不確かさなどが考えられる。その中でも支配的と思われる要因は不純物の影響と ITS-90 以前の温度目盛の不確かさである。過去に CO₂ の三重点の測定に用いられた試料は純度 99.99 % ~ 99.998 % 程度である。式 (10) を用いて CO₂ の融解エンタルピー $\Delta H=8.33$ kJ/mol と純度 x から不純物による三重点温度の不

確かさを見積もると、純度 99.99 %では最大で 4 mK 程度となる。

また、CO₂の同位体組成が三重点温度に与える影響は未だ調べられていないが、報告されている天然同位体の存在範囲⁵⁰⁾から 2.4.2 を基に評価すると 10 μK 程度の不確かさに相当するため、同位体の影響は不純物の影響に比べて小さいと予想される。

表 1 に示した通り、水銀の三重点は最大で 0.55 mK 程度の不確かさで実現し SPRT を校正しているため、水銀の三重点の代替定点として用いるには同程度の不確かさで三重点温度が求められている必要がある。よって CO₂の三重点を温度定点として用いるには、不確かさの低減が課題となっている。CO₂は融解エンタルピーが候補物質の中でも比較的大きいため、不純物 1 ppm あたりの不確かさは小さい。純度 99.999 %を超える高純度の試料を用いることが出来れば、不確かさの低減が可能になると期待される。

また、ITS-90 以前の温度目盛の不確かさも無視できない要因である。ITS-90 の前身となる温度目盛として用いられていたのは、1.3 で述べた IPTS-68 である。しかし IPTS-68 は、90.188 K から 273.15 K の間の温度目盛の再現性が、特に定点から離れる程悪くなり、最大で ± 5 mK ほどの幅を持っていることがわかっている³⁶⁾。ITS-90 では、温度目盛の不確かさは 2.4.10、2.4.11 で述べたノンユニークネスと 2.4.7 で述べた定点校正の不確かさの伝播からくるもので、定点校正の不確かさにもよるが、CO₂の三重点温度では 0.2 mK 程度である。よって、

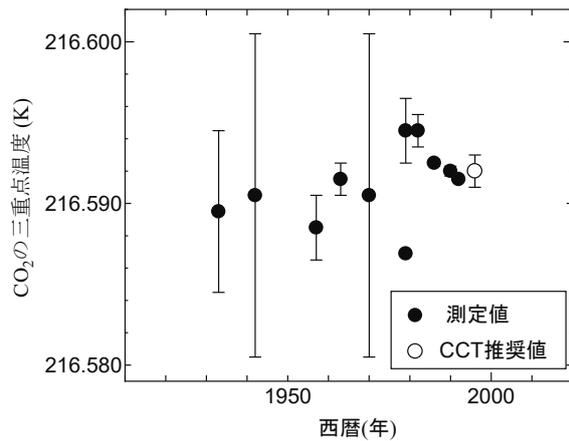


図 6 これまでに報告された CO₂ 三重点温度の測定値^{35), 37)-46)}と、過去の測定値から求められた CCT による推奨値¹²⁾。測定値のエラーバーは測定誤差を示し CCT 推奨値のエラーバーは不確かさを示す。三重点温度は ITS-90 の温度 T_{90} に換算している

水銀の三重点の代替として検討するためには、 T_{90} による三重点温度の評価と再現性の検証が必要である。

3.3 キセノン (Xe) の三重点

ITS-90 の前身である IPTS-68 では、水の三重点とアルゴンの三重点間の温度が離れていたため、その間の温度域における温度目盛の精度が悪かった。そのため、水の三重点とアルゴンの三重点の間の温度である Xe の三重点は ITS-90 が成立する以前から、定義定点の候補として研究がなされてきた⁴⁷⁾⁻⁴⁹⁾。しかし Xe の三重点温度実現は試料依存性が大きい事が報告されており、1990 年に ITS-90 が成立した際には定義定点として採用されなかった経緯がある。当初これは 8 種以上存在する Xe の同位体による効果ではないかと考えられていたが、Hill らは複数の Xe 試料を用いた三重点温度測定と高精度な同位体分析、及び不純物分析を行い、Xe の三重点温度の試料依存性は、2 μK 程度の不確かさになる同位体の影響よりも、不純物として含まれているクリプトン (Kr) の影響が主であることを明らかにした⁵¹⁾。

図 7 は試料中の Kr 濃度と Xe の三重点温度をプロットしたもので、2 ppm 程度の Kr が Xe の三重点温度を 0.5 mK 以上変化させることを示している。この Kr の効果を軽減するため、Hill らは Kr 濃度が 0.003 ppm である、純度 99.99999 % の特殊な Xe 試料を用いることにより、Xe の三重点温度を 161.40596 K ± 0.32 mK と高精度に得た。その不確かさバジェットは表 8 に示す通りで、主な不確かさの要因は SPRT の校正によるものである。また近年、Steur らは Hill らが用いた Xe ガスと同一のソースを持つ試料を用いた実験ではあるが、Xe の三重点温度を 161.40582 K ± 0.27 mK と報告し Hill らの結果の再

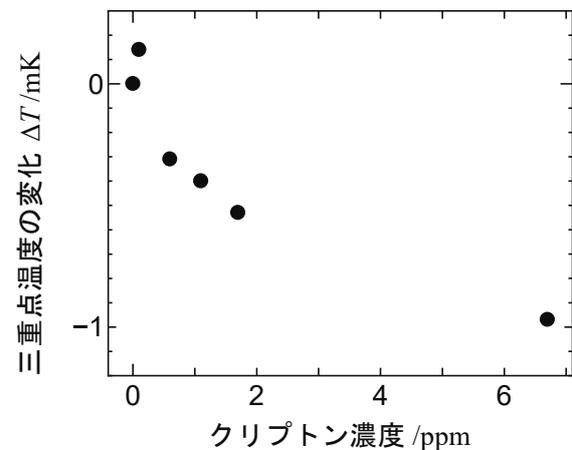


図 7 Hill らによって報告された Xe の三重点温度の Kr 濃度依存性⁵¹⁾

現性の検証を行っている⁵²⁾。

しかし、Xe ガス中の Kr を除去するのは非常に難しく、市販の最高純度のものでも Kr が 1~2 ppm ほど残留してしまう。Xe の三重点を標準とするためには、安価で実用的な Kr の分離技術が求められる。

3.4 温度定点候補のまとめ

これまでに述べてきた新規温度定点候補物質とその三

表 8 Hill らによる Xe の三重点温度測定の不確かさパ
ジェット³¹⁾

	Xe 不確かさ / μ K
不純物	2
同位体効果	2
静水圧	22
温度安定性	10
定点温度決定	10
SPRT 校正の伝播	291
SPRT 自己加熱	7
SPRT 安定性	10
水の三重点からの伝播	50
SPRT のノンユニークネス	120
抵抗ブリッジ	13
標準抵抗	2
再現性	48
合成標準不確かさ	324

重点温度測定結果を、表9にまとめた。校正不確かさは、代替候補を用いて実際に SPRT を校正する場合に予想される不確かさである。即ち、報告されている三重点温度の不確かさから温度目盛に由来する不確かさを除外して評価した値である。SF₆ は三重点温度が水銀の三重点温度と近く、三重点温度のプラトーに幅があるものの、融解分率 $F=1$ における三重点温度の不確かさは 0.49 mK と、定点として用いるには十分な精度で評価されている。報告されている三重点温度の精密測定結果に僅かながら差が生じており、高精度測定による再現性の検証が課題となっている。また SF₆ は地球温暖化係数が 24900 と非常に大きく排出規制の対象となっているガスであることを留意する必要がある。

CO₂ はこれまでに報告されている三重点温度にばらつきがあり、近年の測定報告がない。三重点温度値のばらつきの主な原因の一つは不純物効果であると推測され、それについては近年 99.999 % を超える高純度 CO₂ ガスの入手が比較的容易になってきたため改善の余地がある。CO₂ は候補物質の中では融解エンタルピーが大きいいため、不純物 1 ppm あたりの不確かさは小さく、また静水圧の影響も小さい。また、過去の測定結果は ITS-90 以前の温度目盛を用いているものが多いため、温度目盛の精度も原因の一つと考えられる。よって CO₂ を代替とするには、高純度試料を用いた最新の技術と ITS-90

表 9 温度定点候補物質の三重点温度とその不確かさ^{12), 31), 32), 51), 52)}、及び特徴の一覧。CO₂, Xe の融解エンタルピーの値は化学便覧⁵³⁾より引用、SF₆ の融解エンタルピーは Rourke らの結果³¹⁾より引用している。また、静水圧の影響は文献⁵⁴⁾⁻⁵⁸⁾から引用した値を元に計算している

温度定点候補物質	六弗化硫黄の三重点		二酸化炭素の三重点	キセノンの三重点	
三重点温度/K	223.55523 ³¹⁾	223.55607 ³²⁾	216.592 ¹²⁾	161.40596 ⁵¹⁾	161.40582 ⁵²⁾
三重点温度不確かさ /mK	0.49 ³¹⁾	0.36 ³²⁾	1 ¹²⁾	0.32 ⁵¹⁾	0.27 ⁵²⁾
校正不確かさ /mK	0.43 ³¹⁾	0.24 ³²⁾	-	0.08 ⁵¹⁾	0.12 ⁵²⁾
融解エンタルピー /kJ · mol ⁻¹		5.28	8.33		2.3
静水圧の影響 /mK · cm ⁻¹		0.106	0.013		0.118
不純物 1 ppm あたりの凝固点降下/mK		0.079	0.046		0.094
利点	同位体が少ない 水銀の三重点温度に近い		安価かつ入手が容易 水銀の三重点温度に近い	高純度試料であれば不確か さが小さい	
課題	地球温暖化係数大 再現性の調査		報告されている三重点温度 の差が大きい 近年の高精度測定なし	高純度試料の入手が難しい Kr 濃度によって三重点温 度に変化	

の温度目盛 T_{90} による三重点温度の高精度評価、及び再現性の検証が必要である。

Xe は水銀の三重点温度とはやや離れているものの、現状の報告されている結果を元に評価すると、代替候補の中では最も小さい不確かさで三重点温度の測定が可能となる。また、不純物が三重点に与える影響も詳細に報告されている。しかし純度 99.99999 % を超える超高純度の試料の入手は難しく、また少なくとも現状市販されている高純度 Xe 試料内の Kr 濃度は 2 ppm 程度であり、Hill らの報告を元に評価すれば、Xe 試料中の Kr により三重点温度は理想的な値に比べると 0.5 mK 超低下すると推定される。Xe の三重点を標準として用いるには、高純度 Xe 試料の準備と Kr 濃度の高精度分析・評価が課題となっている。

今回の調査の結果、それぞれの代替候補に利点、及び課題が存在していることがわかった。また、各物質に共通する問題として試料内の不純物による凝固点降下の影響があり、水銀の三重点の代替として評価するためには不純物の影響の調査、及び不純物の低減が課題となりそうである。また、実際に水銀の三重点の代わりに代替候補を利用した場合には、代替定点を用いた場合の温度目盛と既存の温度目盛の評価が必要であるが、その評価は未だ為されていない。よってこれらの候補物質を水銀の代替とするには、更なる研究が必要となっているのが現状である。

4. 1990 年国際温度目盛の課題 $T-T_{90}$

ここまで水銀の三重点の代替として、代替候補物質を用いた新規温度定点の開発について述べてきた。水銀の三重点の代替開発は国際的な温度の標準である ITS-90 の維持のために重要な課題となっている。一方で 1.1 で述べた通り、ITS-90 は熱力学温度の最良近似として定められた実用的な温度目盛である。しかし近年、熱力学温度測定の精度向上に伴い、 T と T_{90} に有意な差が生じていることが判明してきている。SI における単位の定義から決まる熱力学温度と実用的な温度目盛によって定められた温度に差が生じていることには問題があると考えられており、CCT では温度標準の課題として熱力学温度と ITS-90 で定められている温度との差 $T-T_{90}$ の評価が進められている⁵⁹⁾⁻⁶¹⁾。

図 8 は熱力学温度計の一つである音響気体温度計 (Acoustic Gas Thermometer, AGT) を用いて各国標準研究機関によって測定された $T-T_{90}$ の結果をまとめたものである⁶²⁾⁻⁶⁴⁾。273.16 K 以下の低温においては、 T と

T_{90} には 150 K 付近で最大で 10 mK 近い差が生じている。更に、報告している機関によって、 $T-T_{90}$ は測定の不確かさを超えている部分がある。

この $T-T_{90}$ の不確かさを超えた原因としては、熱力学温度計の差の他に、 $T-T_{90}$ を比較する基となる各国の T_{90} に差が生じている可能性も挙げられる。定義定点以外の温度に関しては SPRT の個体差により、 T_{90} に type1 と type3 のノンユニークネスの不確かさを超えた差を生じさせている可能性は否定出来ない。

この問題に対して有用なのが、温度が一意に定まる温度定点を活用した $T-T_{90}$ の比較である。 T_{90} が一意に定まっている温度定点を用いれば、SPRT の個体差に由来する T_{90} 自体の不確かさを低減し、異なる機関における $T-T_{90}$ の評価の信頼性が向上すると期待される。また多くの熱力学温度計では、高精度に温度を求めるためには非常に長い時間をかけて測定を行う必要がある。物質の三重点や融点などといった相変化を利用している温度定点は、その状態が実現している限り 0.1 mK のオーダーで長時間安定した温度場が実現できるため、温度定点を利用することによって熱力学温度測定の高精度化も期待できる。このように温度定点の開発は、水銀代替のみならず、温度標準の課題となっている $T-T_{90}$ の評価にも利用できると期待される。

5. 結論

13.8033 K~273.16 K の温度の標準は、国際的な温度の標準である 1990 年国際温度目盛 (International Temperature Scale of 1990, ITS-90) に従い、温度定点と

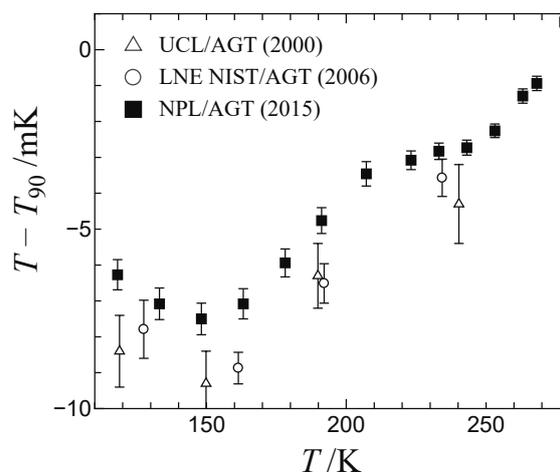


図 8 NIST, UCL, LNE/CNAM によって報告された音響気体温度計 (AGT) による $T-T_{90}$ の評価⁶²⁾⁻⁶⁴⁾

補間計器である白金抵抗温度計によって実現されている。この温度域の温度目盛を実現するためには水銀の三重点の利用が必要不可欠であるが、水銀は近年規制が強化されつつあり、将来的には利用が難しくなる可能性がある。この課題に対し、本稿では温度の標準である国際温度目盛の構造についてまとめ、水銀の三重点の代替となる新規温度定点の開発の必要性について報告した後、代替候補となる温度定点とその実現方法、不確かさの評価方法についてまとめ、新規温度定点の有力な候補である SF₆ の三重点、CO₂ の三重点、Xe の三重点について、現在報告されている研究結果を調査し報告した。最後に温度標準のもう一つの課題である熱力学温度と ITS-90 の温度目盛の差 $T - T_{90}$ について調査し、代替温度定点開発が $T - T_{90}$ の評価にも活用可能な技術であることを提示した。本調査研究における調査結果を元に、候補物質を用いた三重点実現システムの構築と三重点温度精密測定を行い、新規温度定点の開発を進めたい。

6. 謝辞

本調査研究を行うにあたり、中野享温度標準研究グループ長、齊藤郁彦研究員には多くの知識とアドバイスを頂きました。また温度標準研究グループ、極限温度計測研究グループの皆様にも、調査研究を行うにあたり様々なご助言を頂きました。感謝致します。

参考文献

- 1) M. Stock, R. Davis, E. Mirands and M. J. T. Milton: The revision of the SI the result of three decades of progress in metrology, *Metrologia* 56 (2019) 022001
- 2) J. Fischer: Progress towards a new definition of the kelvin, *Metrologia* 52 (2015) S364S375
- 3) 三澤哲郎：音響気体温度計による熱力学温度測定に関する調査研究, 計量標準報告 Vol.9, No.1, 75-98
- 4) H. P. Thomas: The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia* 77 (1990) 3-10
- 5) 櫻井弘久, 田村牧, 新井優：1990 年国際温度目盛に関する補足情報, 計量研究所報告 Vol. 41, No. 4 (1992) 307-358
- 6) Guide to the Realization of the ITS-90 Platinum Resistance Thermometry, https://www.bipm.org/utils/common/pdf/ITS-90/Guide ITS-90_5_SPRT_2018.pdf (accessed 2019-06-24)
- 7) C. R. Barber: The International Practical Temperature Scale of 1968, *Metrologia*, 5, 2 (1969) 35-44
- 8) H. P. Thomas: The International Practical Temperature Scale of 1968 Amended Edition of 1975, *Metrologia* 12 (1976) 7-17
- 9) Minamata Convention on Mercury, http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/conventionText/Minamata%20Convention%20on%20Mercury_e.pdf (accessed 2019-03-05)
- 10) CCT strategy - Summary, <https://www.bipm.org/utils/en/pdf/CCT-strategy-summary.pdf> (accessed 2019-03-05)
- 11) D. R. White and P. M. C. Rourke: Towards ITS-XX, CCT 28th Session, Doc. CCT/17-17 (2017) (This document is available on request from the BIPM.)
- 12) R. E. Bedford, G. Bonnier, H. Maas and F. Pavese: Recommended values of temperature on the International Temperature Scale of 1990 for a selected set of secondary reference points, *Metrologia*, 33 (1996) 133-154
- 13) Guide to the Realization of the ITS-90 Cryogenic Fixed Points, https://www.bipm.org/utils/common/pdf/ITS-90/Guide ITS-90_2_3_Cryogenic_FP_2018.pdf (accessed 2019-03-05)
- 14) T. Nakano, O. Tamura, H. Sakurai: Realization of Low-Temperature Fixed Points of the ITS-90 at NMIJ/AIST, *Int J Thermophys* 28 (2007) 1893-1903
- 15) B. Fellmuth, K. D. Hill, P. Bloembergen, M. de Groot, Y. Hermier, M. Matveyev, A. Pokhodun, D. Ripple, and P. P. M. Steur: Methodologies for the estimation of uncertainties and the correction of fixed-point temperatures attributable to the influence of chemical impurities, Doc. CCT/05-08. CCT working documents: 23rd meeting (2005), <https://www.bipm.org/cc/CCT/Allowed/23/CCT 05 08 rev.pdf> (accessed 2019-03-05)
- 16) G. F. Strouse, M. Zhao: The Impact of Isotopic Concentration, Impurities, and Cell Aging on the Water Triple-Point Temperature, *Int J Thermophys*, 28 (2007) 1913-1922
- 17) 中野享：温度定点の同位体効果とその不確かさへの寄与に関する調査研究, 計量研究所報告 Vol. 49, No. 2 (2001) 97-109
- 18) D. R. White et al., Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol 7, Ed. Ripple D.C. AIP, New York, (2003) 221-226
- 19) M. Stock et al.: Final Report on CCT-K7: Key com-

- parison of water triple point cells, *Metrologia Technol. Suppl.* 43 (2006) 03001
- 20) B. Fellmuth et al.: Isotopic and other influences on the realization of the triple point of hydrogen, *Metrologia*, 42 (2005) 171-193
- 21) T. Nakano, O. Tamura, H. Sakurai: New sealed cells for the realization of Cryogenic fixed points at NMIJ/AIST, *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, Vol 7, Ed. Ripple D.C. AIP, New York, (2003) 185-190
- 22) F. Pavese, B. Fellmuth, K. D. Hill, D. Head, Y. Hermier, L. Lipinski, T. Nakano, A. Peruzzi, H. Sakurai, A. Szmyrka-Grzebyk, A. G. Steele, P. P. M. Steur, O. Tamura, W. L. Tew, S. Valkiers, L. Wolber: Progress Towards the Determination of the Relationship of Triple Point Temperature versus Isotopic Composition of Neon, *Int J Thermophys*, 29 (2008) 57-66
- 23) Technical Annex for the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), https://www.bipm.org/utls/en/pdf/MeP_K_Technical_Annex.pdf (accessed 2019-10-03)
- 24) W. L. Tew: Estimate the Triple-Point Isotope Effect and the Corresponding Uncertainties for Cryogenic Fixed Points, *Thermophys*, 29 (2008) 67-81
- 25) F. Pavese, B. Fellmuth, D. Head, Y. Hermier, A. Peruzzi, A. Szmyrka-Grzebyk, and L. Zanin: MULTICELLS: A European Project on Cryogenic Temperature Fixed Points in Sealed Cells, *Temperature: its Measurement and Control in Science and Industry Vol. 7*, Ed. D.C. Ripple, AIP, New York, (2003) 161-166
- 26) Guide to the Realization of the ITS-90 Platinum Resistance Thermometry, https://www.bipm.org/utls/common/pdf/ITS-90/Guide ITS-90_5_SPRT_2018.pdf (accessed 2019-03-06)
- 27) T. Nakano: Stability of Standard Platinum Resistance Thermometers and Rhodium Iron Resistance Thermometers for the Past Decade in NMIJ/AIST, *Int J Thermophys* 38 63 (2017) 1-9
- 28) C. W. Meyer and W. L. Tew: ITS-90 non-uniqueness from PRT subrange inconsistencies over the range 24.56 K to 273.16 K, *Metrologia*, 43 (2006) 341-352
- 29) T. Nakano, O. Tamura and K. Nagao: Comparison of the Triple-Point Temperature of ^{20}Ne , ^{22}Ne and Normal Ne, *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, Vol. 8 AIP Conf. Proc. 1552 (2013) 180-185
- 30) W. Blanke, G. Klingenberg and R. Weiss *PTB-Mitt.*103 (1993) 27-35
- 31) P. M. C. Rourke: The triple point of sulfur hexafluoride, *Metrologia*, 53 (2016) L1-L6
- 32) W. L. Tew and K. N. Quelhas: Realizations of the Triple Point of Sulfur Hexafluoride in Transportable and Refillable Cells, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 123 (2018) 123013
- 33) *Climate Change 1994 Radiative Forcing of Climate Change and An Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*, Edited by J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, J. Bruce, Hoesung Lee, B.A. Callander, E. Haites, N. Harris and K. Maskell (1994) p32-34, https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/climate_change_1994-2.pdf (accessed 2019-03-06)
- 34) M. Funke, R. Kleinrahm and W. Wagner: Measurement and correlation of the (ρ , ρ , T) relation of sulphur hexafluoride (SF₆). II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve, *J. Chem. Thermodyn*, 34 (2001) 735-54
- 35) C. H. Meyers and M. S. Van Dusen: The vapor pressure of liquid and solid carbon dioxide, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 10 (1933) 381
- 36) R. E. Bedford et al.: A Note on the Reproducibility of the IPTS-68 Below 273.15 K, *metrologia* 6, 3 (1970) 89-94
- 37) A. Michels, B. Blaisse and J. Hoogschagen: THE MELTING LINE OF CARBON DIOXIDE UP TO 2800 ATMOSPHERES, *Physica*, 9 (1942) 565
- 38) A. Michels, T. Wassenaar, Th. Sluyters, W. De Graaff: The triple points of carbon dioxide and of argon as fixed points for the calibration of thermometers, *Physica*, 23 (1957) 89
- 39) D. R. Lovejoy: SOME BOILING AND TRIPLE POINTS BELOW 0°C, *nature*, 197 (1963) 353-354
- 40) M.J. Hiza: Solid-vapour equilibria research on systems of interest in cryogenics, *Cryogenics*, 10 (1970) 106
- 41) A. Inaba and K. Mitsui: Overheating and Undercooling Phenomena of Carbon Dioxide at Its Triple Point, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 18 (1979) 2019
- 42) E. Haro, E.F. Fernandez, F. del Rio, *Rev Soc Quim Mex* 23 (1980) 369

- 43) R. Blanes-Rex, E.P.A. Fernandez, F. Guzman: On the triple point temperature of CO₂, *Cryogenics* 22 (1982) 113-114
- 44) Y. Hermier and G. Bonnier: ON THE USE OF A MULTICOMPARTMENT CELL IN IPTS SECONDARY TRIPLE POINTS REALIZATIONS, *Temperature Measurement, Proceeding of ISTM in Industry and Science*, (1986) 72-78
- 45) D. I. Head, Y. Hermier, R. L. Rusby, B. Bonnier, Mao Wei: MEASUREMENTS OF CARBON DIOXIDE AND XENON TRIPLE POINT CELLS, *TEMPMECO* 90 (1990) 118-125
- 46) J. Ancsin: Development of Cryogenic Sealed Cells as Temperature Standards: their Filling Systems and the Purification of CO₂, *Metrologia*, 29 (1992) 71-78
- 47) R. C. Kemp et al.: The Triple Point of Xenon as a Possible Defining Point on an International Temperature Scale, *Metrologia* 21 (1985) 43-48
- 48) R. C. Kemp et al.: *Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry* vol 5, Ed J F Schooley, AIP New York, (1988) 22930
- 49) J. Ancsin: Triple Point of Xenon, *Metrologia* 25 (1988) 2215
- 50) J. Meija et al.: Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem.* 88(3) (2016) 265291
- 51) K. D. Hill and A. G. Steele: The triple point of xenon, *Metrologia*, 42 (2005) 278-288
- 52) P. P. M. Steur, D. Giraudi: Preliminary Measurements of the Xenon Triple Point, *Int J Thermophys* 35 (2014) 604-610
- 53) 化学便覧 基礎編 改訂5版, 丸善
- 54) F. Pavese and G. Molinar: *Modern Gas-Based Temperature and Pressure Measurements*, Springer (2013)
- 55) J. K. Tison and E. R. Hunt: Self-Diffusion, Spin-Lattice Relaxation, and Density of SF₆ near the Critical Point, *J. chem. phys.* 54 (1971) 1526
- 56) H. Kieft, R. Penney, and M. J. Clouter: Brillouin scattering studies of the SF₆ crystal, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 5846
- 57) H. J. M. Hanley, R. D. McCarty, and W. M. Haynes: The Viscosity and Thermal Conductivity Coefficients for Dense Gaseous and Liquid Argon, Krypton, Xenon, Nitrogen, and Oxygen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 3 (1974) 979
- 58) R. Span and W. Wagner: A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25 (1996) 1509
- 59) R. Underwood, G. Sutton, M. de Podesta, L. Stanger, R. Rusby, P. Harris, P. Morantz, G. Machin: Estimates of the difference between thermodynamic temperature and the ITS-90 in the range 118 K to 303 K, *Phil. Trans R. Soc. A.* 374 (2016) 20150048
- 60) R. M. Gavioso, D. M. Ripa, P. P. M. Steur, C. Gaiser, T. Zandt, B. Fellmuth, M. de Podesta, R. Underwood, G. Sutton, L. Pitre, F. Sparasci, L. Risegari, L. Gianfrani, A. Castrillo, G. Machin: Progress towards the determination of the thermodynamic temperature with ultra-low uncertainty, *Phil. Trans R. Soc. A.* 374 (2016) 20150046
- 61) Estimates of the Differences between Thermodynamic Temperature and the ITS-90, https://www.bipm.org/utis/common/pdf/ITS-90/Estimates_Differences_T-T90_2010.pdf (accessed 20190305)
- 62) R. Underwood, M. de Podesta, G. Sutton, L. Stanger, R. Rusby, P. Harris, P. Morantz and G. Machin: Estimates of the difference between thermodynamic temperature and the International Temperature Scale of 1990 in the range 118 K to 303 K, *Phil. Trans. R. Soc. A* 374 (2015): 20150048
- 63) L. Pitre, M. R. Moldover and W. L. Tew: Acoustic thermometry: new results from 273K to 77K and progress towards 4K, *Metrologia* 43 (2006) 142162
- 64) M. B. Ewing and J. P. M. Trusler: Primary acoustic thermometry between $T=90$ K and $T=300$ K, *J. Chem. Thermodynamics*, 32 (2000) 12291255