技 術 報 告

1 kg質量標準の校正（2008–2009）

水島茂喜*，上田和永*，大岩彰*

（平成22年10月13日受理）

The calibration of 1 kg mass standards (2008-2009)

Shigeki MIZUSHIMA, Kazunaga UEDA, Akira OOIWA

Abstract

In order to establish and maintain 1 kg mass standards in Japan, 1 kg Pt–Ir weights No. 30, No. E59, and the 1 kg stainless steel weights S1_1, S1_2, S2_1, S2_2 were recalibrated with respect to the national prototype of the kilogram of Japan, No. 6. In this recalibration, a mass correction of 26.7 μg with the estimated standard uncertainty of 15.9 μg was applied to account for the surface contamination of the national prototype No. 6. Weighings were carried out using a mass comparator installed in a vacuum chamber. A pair of air buoyancy artefacts was used for the precise mass comparison between the Pt–Ir weight No. E59 and the stainless steel weight S2_2. As a result, the combined standard uncertainties were evaluated to be 16.2 μg for the Pt–Ir weights, and 16.4 μg for the stainless steel weights. In 2009 the Pt–Ir prototype No. 94 was newly introduced to the NMIJ/AIST from the Bureau International des Poids et Mesures, and the results of the recalibration described above were verified to be consistent internationally.

1. はじめに

質量の単位「キログラム」は，国際単位系（SI）における7個の基本単位のうちの一つであり，国際度量衡局が保管している国際キログラム原器の質量として定義されている．国際キログラム原器は，白金90 %，イリジウム10 %の合金製で，直径と高さがともに約39 mmの円柱形をしている．この国際キログラム原器と同材料でつくられた同形状のものが，1889年の第1回度量衡総会において日本にも配布された．これがキログラム原器No. 6で，日本国キログラム原器と呼ばれている．

日本国キログラム原器No. 6の質量は，約40年に一度，国際度量衡局（BIPM）において国際キログラム原器の質量値に基づいて値付けされる．最新の値は第3回各国キログラム原器の定期校正（1988–1992）において決定された値である．日本における質量標準は，こうして値付けされた日本国キログラム原器に基づいて設定されることになっており，日本国キログラム副原器No. 30の校正は10–15年周期で，ステンレス鋼製1 kg標準分銅の校正は5–7.5年周期で行われてきた[1),2)]．このような質量標準の設定のための校正の過程と結果は，所内報告として残されている[3)–8)]．現在，産業技術総合研究所・計測標準研究部門・力学計測科では，こうした日本における質量標準の設定の役割を引き継いでいる．

近年，白金イリジウム製分銅とステンレス鋼製分銅の校正周期は，以前に比べて短くなっている．前回の校正は，4年前の2004年に実施されている[9)]．これは，1999年3月に，これまでの手動の機械式天秤に代えて，自動で秤量が可能な真空天秤を導入し，効率良く質量測定ができるようになったためである．また，質量の新定義を目指した国際アボガドロ・プロジェクト（2004–2010）において，より小さな不確かさでの質量測定が要求されていることも，この校正周期の短縮化に関係している[10)]．

本報告では，2008年6月から8月の間に実施した，白金イリジウム製分銅No. 30，No. E59，ステンレス鋼製分銅S1_1，S1_2，S2_1，S2_2の校正方法と校正結果を記述する．また，2009年9月にBIPMから新規に導入した白金イリジウム製原器No. 94の質量校正の結果についても報告する．今回の質量校正は，2007年8月から10月に行われた原器庫の改修後，初めての質量校正にな

* 計測標準研究部門　力学計測科

り，この改修が原器の質量値に与えた影響の有無を確認する上でも重要であると考える．

2. 質量の測定原理と計算式

2.1 2個の分銅間の質量比較

分銅の質量は，ほぼ質量が等しく，既知の質量値をもつ参照分銅との秤量比較によって測定される．質量差を小さくすることで，天秤の感度の非線形性を要因とする計測不確かさを減少させることができる．分銅1を参照分銅として，試験分銅である分銅2の質量を計測する場合について考える．試験分銅2の質量m_2は，次式のように，参照分銅1の質量m_1に分銅2と分銅1の間の質量差Δm_{21}を加えたもので与えられる．

$$m_2 = m_1 + \Delta m_{21} \tag{1a}$$

質量差Δm_{21}は，秤量差，空気浮力補正，重心高さ補正の和で与えられ，次式のようになる．

$$\Delta m_{21} = \Delta I_{21}/S_{21} + \rho_{a21}(V_2 - V_1) + (m_N\gamma/g)(h_2 - h_1) \tag{1b}$$

ここで，ΔI_{21}は天秤の表示差，S_{21}は天秤の感度，ρ_{a21}は空気密度，V_2とV_1はそれぞれ分銅2と分銅1の体積，m_Nは分銅の公称質量値で，ここでは1 kg，γは垂直重力勾配の大きさ，gは重力加速度，h_2とh_1はそれぞれ分銅2と分銅1の重心高さである．

天秤の表示差ΔI_{21}を得るための秤量比較は，参照分銅と試験分銅を同一の秤量皿に交互に載せて行う，置換秤量法によって行われる．これにより，天秤の表示のドリフトによる影響が取り除かれる．重力加速度の時間変化の影響は，その大部分が秤量セル内のおもりとの釣り合わせによって相殺され，残りも置換秤量法によって取り除かれる．

試験分銅2の質量m_2の不確かさ$u(m_2)$は次式で評価できる．

$$u^2(m_2) = u^2(m_1) + u^2(\Delta m_{21}) \tag{2a}$$

$$u^2(\Delta m_{21}) = u^2(\Delta I_{21}/S_{21}) + u^2(\rho_{a21}(V_2 - V_1)) + u^2((m_N\gamma/g)(h_2 - h_1)) + u^2(<\Delta m_{21}>) \tag{2b}$$

ここで，$u(m_1)$は参照分銅である分銅1の質量の不確かさ，$u(\Delta m_{21})$は分銅2と分銅1の間の質量差の不確かさ，$u(\Delta I_{21}/S_{21})$は秤量差の不確かさ，$u(\rho_{a21}(V_2-V_1))$は空気浮力補正の不確かさ，$u((m_N\gamma/g)(h_2-h_1))$は重心高さ補正の不確かさ，$u(<\Delta m_{21}>)$は分銅2と分銅1の間の質量差の繰り返し観測から推定される不確かさ（タイプA評価による不確かさ）である．

天秤の感度S_{21}がほぼ1に等しく，また，重力加速度の不確かさ$u(g)$，重心高さの不確かさ$u(h_2)$，$u(h_1)$による質量計測における不確かさへの寄与が十分に小さいとき，分散$u^2(\Delta m_{21})$は次式のように書き下すことができる．

$$u^2(\Delta m_{21}) = u^2(\Delta I_{21}) + (\Delta I_{21})^2u^2(S_{21}) + (V_2 - V_1)^2u^2(\rho_{a21}) + \rho_{a21}{}^2(u^2(V_2) + u^2(V_1)) + (m_N/g)^2(h_2 - h_1)^2u^2(\gamma) + u^2(<\Delta m_{21}>) \tag{3}$$

ここで，$u(\Delta I_{21})$は天秤の表示差の不確かさで，電気的秤量における非線形性による不確かさ，自動分銅交換器の位置による偏りに起因する不確かさ，デジタル表示の分解能による不確かさを合成したもの，$u(S_{21})$は天秤の感度の測定の不確かさ，$u(\rho_{a21})$は空気密度の不確かさ，$u(V_2)$と$u(V_1)$はそれぞれ分銅2と分銅1の体積の不確かさ，$u(\gamma)$は天秤内の垂直重力勾配の不確かさである．

2.2 質量比較の連鎖

さらに，分銅2を参照分銅として，分銅3の質量を校正する場合について考える．つまり，分銅3の質量が，分銅2を介した比較の連鎖によって，分銅1の質量に基づいて校正される場合である．分銅3の質量m_3は次式で与えられる．

$$m_3 = m_2 + \Delta m_{32} \tag{4a}$$

$$\Delta m_{32} = \Delta I_{32}/S_{32} + \rho_{a32}(V_3 - V_2) + (m_N\gamma/g)(h_3 - h_2) \tag{4b}$$

ある地点に固定された同一の天秤を使用して秤量する場合，重心高さ補正に用いる定数γとgは一定と考えて良い．従って，Δm_{31}を分銅3と分銅1の質量差とすると，式(1a)，式(1b)及び式(4a)，式(4b)から，

$$m_3 = m_1 + \Delta m_{31} \tag{5a}$$

$$\Delta m_{31} \equiv \Delta m_{21} + \Delta m_{32} = \Delta I_{21}/S_{21} + \Delta I_{32}/S_{32} + \rho_{a21}(V_2 - V_1) + \rho_{a32}(V_3 - V_2) + (m_N\gamma/g)(h_3 - h_1) \tag{5b}$$

となり，分銅2の重心高さh_2を含む項は相殺される．

温度と湿度が管理された実験室内の環境条件では，台風の接近時などを除き，空気密度は年間を通じて±2 %以内で安定している．従って，分銅2と分銅1の間の秤量の際と，分銅3と分銅2の間の秤量の際に，同一の計

測器を使用して，ほぼ同一条件で空気密度を計測するような場合には，$\rho_{a21} \approx \rho_{a32} \approx \rho_a$とすることができる．この場合，分銅3の質量$m_3$の不確かさ$u(m_3)$の評価において，分銅2の体積$V_2$に関する項の寄与は打ち消しあって小さくなり，次式のようになる．

$$u^2(m_3) = u^2(m_1) + u^2(\Delta m_{31}) \tag{6a}$$

$$\begin{aligned} u^2(\Delta m_{31}) \approx\ & u^2(\Delta I_{21}) + u^2(\Delta I_{32}) \\ & + (\Delta I_{21})^2 u^2(S_{21}) + (\Delta I_{32})^2 u^2(S_{32}) \\ & + (V_3\text{-}V_1)^2 u^2(\rho_a) + \rho_a{}^2(u^2(V_3)+u^2(V_1)) \\ & + (m_N/g)^2(h_3\text{-}h_1)^2 u^2(\gamma) \\ & + u^2(<\Delta m_{21}>) + u^2(<\Delta m_{32}>) \end{aligned} \tag{6b}$$

ここで，$u(\Delta m_{31})$は分銅3と分銅1の間の質量差の不確かさ，$u(\rho_a)$は空気密度の不確かさ，$u(<\Delta m_{32}>)$は分銅3と分銅2の間の質量差の繰り返し観測から推定される不確かさである．

さらに，同一の天秤を使用した測定では，天秤の感度の測定の不確かさ$u(S_{21})$と$u(S_{32})$が相関していることを考慮し，$u(S_{21}) \approx u(S_{32}) \approx u(S)$とすると，質量差の不確かさ$u(\Delta m_{31})$は次のように評価できる．

$$\begin{aligned} u^2(\Delta m_{31}) \approx\ & u^2(\Delta I_{21}) + u^2(\Delta I_{32}) + (\Delta I_{21} + \Delta I_{32})^2 u^2(S) \\ & + (V_3\text{-}V_1)^2 u^2(\rho_a) \\ & + \rho_a{}^2(u^2(V_3)+u^2(V_1)) + (m_N/g)^2(h_3\text{-}h_1)^2 u^2(\gamma) \\ & + u^2(<\Delta m_{21}>) + u^2(<\Delta m_{32}>) \end{aligned} \tag{6c}$$

以上のことから，一般に，分銅1を参照して分銅2を校正し，分銅2を参照して分銅3を校正し，・・・，分銅(n−1)を参照して分銅nを校正し，と順番に校正を実施した場合，分銅nの質量は次式で与えられる．

$$m_n = m_1 + \Delta m_{n1} \tag{7a}$$

$$\begin{aligned} \Delta m_{n1} \equiv\ & \Sigma_{i=1}{}^{n-1} \Delta m_{(i+1)i} \\ =\ & \Sigma_{i=1}{}^{n-1} \Delta I_{(i+1)i}/S_{(i+1)i} + \Sigma_{i=1}{}^{n-1} \rho_{a(i+1)i}(V_{i+1}\text{-}V_i) \\ & + \Sigma_{i=1}{}^{n-1}(m_N\gamma/g)(h_{i+1}\text{-}h_i) \end{aligned} \tag{7b}$$

ここで，Δm_{n1}は分銅nと分銅1の質量差，$\Delta m_{(i+1)i}$は分銅(i+1)と分銅iの間の質量差，$\Delta I_{(i+1)i}$は分銅(i+1)と分銅iを交互に秤量した時の天秤の表示差，$S_{(i+1)i}$は秤量時の天秤の感度，$\rho_{a(i+1)i}$は秤量時の空気密度，V_iは分銅iの体積，h_iは分銅iの重心高さである．

同一の測定器を使用してほぼ同一の環境条件での測定を行う際には，体積V_i (i = 2, …, n-1)を含む項，重心高さh_i (i = 2, …, n-1)を含む項が相殺されるので，分銅nの質量m_nの不確かさ$u(m_n)$は，次式のように評価できる．

$$u^2(m_n) = u^2(m_1) + u^2(\Delta m_{n1}) \tag{8a}$$

$$\begin{aligned} u^2(m_{n1}) \approx\ & \Sigma_{i=1}{}^{n-1} u^2(\Delta I_{(i+1)i}) + (\Sigma_{i=1}{}^{n-1} \Delta I_{(i+1)i})^2 u^2(S) \\ & + (V_n\text{-}V_1)^2 u^2(\rho_a) + \rho_a{}^2(u^2(V_n)+u^2(V_1)) \\ & + (m_N/g)^2(h_n\text{-}h_1)^2 u^2(\gamma) + \Sigma_{i=1}{}^{n-1} u^2(<\Delta m_{(i+1)i}>) \end{aligned} \tag{8b}$$

ここで，$u(m_{n1})$は分銅nと分銅1の間の質量差の不確かさ，$u(\Delta I_{(i+1)i})$は分銅(i+1)と分銅iを交互に秤量した時の天秤の表示差の不確かさ，$u(<\Delta m_{(i+1)i}>)$は分銅(i+1)と分銅iの間の質量差の繰り返し観測から推定される不確かさである．

こうして得られた不確かさに対する有効自由度の計算は，Welch−Satterthwaiteの式を用いて行う．即ち，ある測定結果による量yの合成標準不確かさ$u_c(y)$が，

$$u_c{}^2(y) = \Sigma_j\ c_j{}^2 u_j{}^2(x_j) \tag{9}$$

のように，感度係数c_jと標準不確かさ$u_j(x_j)$を用いて評価されるとき，有効自由度V_{eff}は，各$u_j(x_j)$に対する自由度ν_jを用いて，

$$u_c{}^4(y)/\nu_{eff} = \Sigma_j\ c_j{}^4 u_j{}^4(x_j)/\nu_j \tag{10}$$

のように評価できる．

ここで，今回の校正における不確かさの評価で，なぜ最初の基点となる分銅から書き下した式(7a), (7b)を採用したかを説明したい．質量比較が連鎖する場合，分銅nの質量の決定に使用する参照分銅(n−1)の質量m_{n-1}と空気密度ρ_aの間，参照分銅の質量m_{n-1}と体積V_{n-1}の間にそれぞれ相関が生じることが指摘されている[11]．そして，分銅nの質量の不確かさ$u(m_n)$の評価の際に，これらの相関の効果を考慮する必要となる．つまり，分銅nの質量の不確かさ$u(m_n)$の算出のための分散の計算に，それらの共分散に相当する量$2(V_n\text{−}V_{n-1})(V_{n-1}\text{−}V_{n-2})u^2(\rho_a)$と$-2\rho_a u^2(V_{n-1})$を加える方法である．しかし，相関による共分散を露に含んだ，こうした不確かさ評価の方法では，上記のWelch−Satterthwaiteの式の適用による有効自由度の計算は容易でない．そのため，今回の校正では最初の基点となる分銅から書き下した式(7a)，(7b)を採用し，相関が現れないようにしたのである．

3. 日本国キログラム原器No. 6

3.1 質量値の評価式

第3回各国キログラム原器の定期校正（1988–1992）において，国際度量衡局のGirardは，キログラム原器の洗浄を行った．そして，多くのキログラム原器について，前回の洗浄からの年数が長いほど，洗浄による質量減少が大きいことを見出した[12]．こうした洗浄による質量減少の大きさは，洗浄直後の急速な汚染（+10 μg）と，それに続く緩やかな汚染（1年あたり +1 μg，つまり 2.74×10^{-3} μg·d^{-1}）に起因するものと結論付けられた．このような結果を受けて，質量の定義をより明確にするために，質量単位「キログラム」は洗浄直後の国際キログラム原器の質量値として解釈されることになった．

この第3回各国キログラム原器の定期校正では，日本国キログラム原器No. 6も校正されている．発行された校正証明書には，国際度量衡局が受け取った状態での日本国キログラム原器No. 6の質量値（1 kg + 0.208 mg）と洗浄直後の質量値（1 kg + 0.176 mg）の2つが記されている[13]．これら2つの質量値は共に，質量単位「キログラム」を洗浄直後の国際キログラム原器の質量値として解釈したときの値である．これらの結果から，日本国キログラム原器No. 6の質量値が，国際度量衡局における洗浄で，32 μg減少したことが分かる．さらに，これらの結果は日本国キログラム原器No. 6を参照分銅として使用する質量校正では，校正証明書に記された洗浄直後の質量値（1 kg + 0.176 mg）に，洗浄後の汚染による質量増加の補正を加えることが必要であることを示している．

以上のことから，洗浄から時間t（ここでは，1991年10月22日からの時間）経過した後の原器No. 6の質量を，次のように評価する．

$$m_{\mathrm{No.\,6}}(t) = m_{\mathrm{No.\,6}}(0) + \delta m_{\mathrm{C}}(t) + \delta m_{\mathrm{G}} \tag{11}$$

ここで，$m_{\mathrm{No.\,6}}(0)$は洗浄直後である1991年10月22日時点での原器No. 6の質量値，$\delta m_{\mathrm{C}}(t)$はその後の表面汚染による質量増加に対する補正量，δm_{G}は3個の白金イリジウム製分銅の相互比較（群管理）から推定される原器No. 6の質量値の変化に対する補正量である．

今回の校正では，洗浄から時間t経過した表面汚染による質量増加に対する補正量$\delta m_{\mathrm{C}}(t)$を，次式のように評価する．

$$\delta m_{\mathrm{C}}(t) = c_1 + c_2 t \tag{12}$$

ここで，c_1 = 10 μg，$c_2 = 2.74 \times 10^{-3}$ μg·d^{-1}（1年あたり +1 μg）である．

3.2 洗浄直後の原器No. 6の質量値$m_{\mathrm{No.\,6}}(0)$

1993年5月14日にBIPMが発行した校正証明書[13]によると，洗浄直後の原器No. 6の質量値$m_{\mathrm{No.\,6}}(0)$は，

$$m_{\mathrm{No.\,6}}(0) = 1\ \mathrm{kg} + 0.176\ \mathrm{mg} \tag{13}$$

である．その標準不確かさは0.0023 mgで，その有効自由度は12である．

3.3 表面汚染による質量増加に対する補正量$\delta m_{\mathrm{C}}(t)$

今回の校正を実施した2008年7月9日時点では，1991年10月22日からの時間が6.11×10^3 d（16.7年）であるので，表面汚染による原器No. 6の質量増加に対する補正量は，式(12)より，

$$\delta m_{\mathrm{C}}\ (t{=}6.11{\times}10^3\ \mathrm{d}) = 0.0267\ \mathrm{mg} \tag{14}$$

となる．

標準不確かさと自由度の算出には，第3回定期校正における，前回の洗浄からの経過年数と，洗浄による45個の原器の質量変化の関係のデータを読み取り，利用した．これらのデータは，Girardによる報告書[12]内のFigure 9に記載されている．読み取った45個のデータを表1に示す．

洗浄による質量減少量の大きさを，経過時間t_{i}の間に増加した表面の汚染量δm_{i}と仮定する．各データ点について，補正式(12)からのずれは，$\delta m_{\mathrm{i}} - \delta m(t_{\mathrm{i}})$で表すことができ，補正式の周りの$n$個のデータのばらつきは，次式で計算される標準偏差$s$で評価できる．

$$s^2 = \Sigma_{\mathrm{i}=1}^{n}\ (\delta m_{\mathrm{i}} - \delta m(t_{\mathrm{i}}))^2\ /(n-1) \tag{15}$$

また，ずれ$\delta m_{\mathrm{i}} - \delta m(t_{\mathrm{i}})$と標準偏差$s$の比$r_{\mathrm{i}}$は次式で評価できる．

$$r_{\mathrm{i}} = (\delta m_{\mathrm{i}} - \delta m(t_{\mathrm{i}}))\ /\ s \tag{16}$$

各データについてr_{i}を計算し，その絶対値$|r_{\mathrm{i}}|$が最も大きいものを異常なデータとして取り除き，標準偏差sを再計算する．すべてのデータについて$|r_{\mathrm{i}}|$が2.5以下になるまで繰り返した．結果として，$|r_{\mathrm{i}}|$が2.5を越えるデータ4個（原器番号5，48，55，58）は，異常なデータとして取り除いた．このとき，データ数nは45 − 4 = 41であり，標準偏差sは15.9 μgとなった．この標準偏差sの値を，表面汚染による質量増加の補正の標準不確かさとして採用した．補正式(12)では2つの定数を使用しているので，この標準不確かさに対する自由度は41−2 = 39となる．

表1　経過時間と推定される表面汚染量の関係のデータ

原器番号	前回の洗浄からの経過時間 t_i/(365.25 d)	推定汚染量 δm_i/μg	補正式からのずれ $\delta m_i - \delta m(t_i)$/μg
K	42.0	61.8	+9.8
K_1	30.8	17.1	−23.7
2	15.3	59.0	+33.7
3	42.9	22.2	−30.7
5	43.1	213.1	+160.0
7	30.9	41.1	+0.2
8_{41}	23.5	19.0	−14.5
12	11.6	32.9	+11.3
16	40.6	49.0	−1.5
18	6.6	23.1	+6.5
20	8.0	8.1	−9.9
21	42.5	50.0	−2.5
23	5.3	14.1	−1.2
24	41.9	37.1	−14.9
25	6.0	6.2	−9.8
32	30.8	26.9	−13.9
34	42.2	32.0	−20.2
35	41.7	50.1	−1.5
36	43.0	52.1	−1.0
37	18.5	38.9	+10.4
38	41.0	19.0	−32.0
39	8.1	39.0	+20.8
40	7.2	19.1	+1.9
43	23.5	25.8	−7.6
44	11.4	31.0	+9.6
46	17.9	21.0	−6.9
47	30.8	35.8	−5.0
48	26.5	92.0	+55.6
49	26.4	47.1	+10.7
50	5.9	19.1	+3.2
51	39.3	85.0	+35.7
53	37.7	26.1	−21.5
54	37.6	32.2	−15.4
55	6.7	63.1	+46.4
56	5.5	16.0	+0.4
57	6.3	50.0	+33.7
58	27.8	269.8	+232.0
60	25.8	35.0	−0.8
62	18.7	59.2	+30.6
64	9.1	19.0	−0.1
65	8.9	14.2	−4.7
66	8.2	19.0	+0.8
68	3.1	17.1	+4.0
69	4.2	12.1	−2.1
70	1.8	16.0	+4.2

前回の洗浄からの経過年数と推定汚染量は，Girard, Metrologia 31, 317–336 (1994)の中のFigure 9 から読み取ったデータである。

3.4　3個の白金イリジウム製分銅の相互比較（群管理）から推定される原器No. 6の質量値の変化に対する補正量 δm_G

1993年12月10日から2008年7月9日までの5.33×10^3 d（14.6年）で，3個の白金イリジウム製分銅間の測定は4回実施された（1993年, 1998年, 2004年, 2008年）．これら4回の測定における質量差(No.30)−(No.6)，質量差(No.E59)−(No.6)の変化量は最大でそれぞれ0.7 μg（1993年と2004年のデータ間），7.0 μg（1993年と1998年のデータ間）であった．質量差(No.E59)−(No.6)の変化量が大きいのは，No.E59は真空中での秤量でも使用されていて，真空ポンプ等からの汚染物質の影響があるためと考えられる．白金イリジウム製分銅No.6とNo.30間の質量差は安定しており（質量差の変化率は最大で1.3×10^{-4} μg·d^{-1}），今回の校正において原器No. 6の質量値を補正する必要はないと考えられる．

$$\delta m_G = 0.000\ \text{mg} \tag{17}$$

単位時間あたりの質量差の変化率の上限を$+5.0 \times 10^{-4}$ μg·d^{-1}，下限を-5.0×10^{-4} μg·d^{-1}とする矩形分布を仮定すると，単位時間あたりの質量差の変化率の標準不確かさは，2.9×10^{-4} μg·d^{-1}，その自由度は∞とすることができる．この値に1991年10月22日から2008年7月9日までの時間6.11×10^3 d（16.7年）を掛けて得られる値1.8 μgを，3個の白金イリジウム製分銅の相互比較から推定される原器No. 6の質量値の変化に対する補正量δm_Gに対する標準不確かさとする．また，その自由度は∞と評価する．

以上をまとめた，日本国キログラム原器No. 6の質量の不確かさのバジェットを表2に示す．

4.　装置と分銅

4.1　装置

1 kg分銅の質量の校正には，2004年の校正[9]で使用したのと同じ，真空容器内に設置されたマスコンパレータ（真空天秤）が用いられた．真空天秤を用いることによって，真空から大気圧までの一定圧力条件下での自動秤量が可能である．図1に真空天秤の概略図を示す．秤量セルにはAT1006電子天秤の電磁力補償機構と板ばねが組み込まれている．最大秤量と分解能はそれぞれ1201.5 g，0.1 μgである．電気的秤量範囲は1.5 gで，感度は1 gの線状分銅によって確認される．自動分銅交換器は4個の分銅を保持することができ，秤量皿への分銅の加除は自動で実行できる．直径22 mmから90 mm，高さ100 mm以下の円柱形の分銅を秤量することができる．2個の電動モーターによる自動分銅交換器の垂直運動と回転運動は，磁性流体フィードスルーを介して真空容器内に導入される．真空容器は質量約380 kgの石定盤に固定されており，真空容器内の温度は100 Ω白金抵抗温度計2個を用いて測定される．

自動分銅交換器上に載せられた分銅の外側には，それぞれ図2に示したアルミニウム製の覆い（外径95 mm，高さ90 mm，厚さ3 mm）を取り付けることができる．これにより，空気対流による秤量への影響を小さくすることができる．

4.2　分銅

2008年から2009年に実施した校正では白金イリジウ

表2　原器No. 6の質量の不確かさのバジェット

量 X_i	推定値 x_i	標準不確かさ $u(x_i)$	確率分布	不確かさの型	感度係数 c_i	標準不確かさへの寄与 $u_i(y)$	有効自由度 ν_i
$m_{\mathrm{No.\,6}}(0)$	1 kg　+ 0.1760 mg	0.0023 mg	正規	B	1.0	0.0023 mg	12
$\delta m_{\mathrm{C}}(t=6.11\times10^3\ \mathrm{d})$	+ 0.0267 mg	0.0159 mg	正規	B	1.0	0.0159 mg	39
δm_{G}	+ 0.0000 mg	0.0018 mg	矩形	B	1.0	0.0018 mg	∞
$m_{\mathrm{No.\,6}}(t=6.11\times10^3\ \mathrm{d})$	1 kg　+ 0.2027 mg					0.0162 mg	41.6

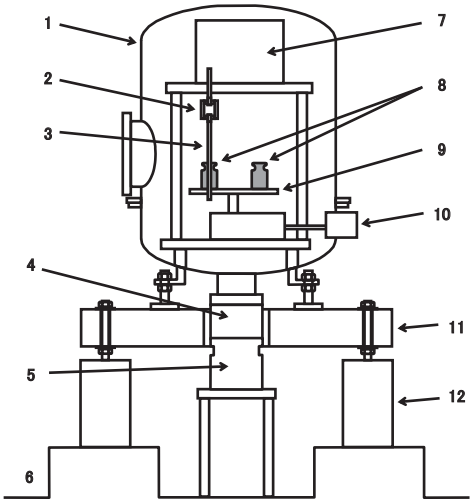


図1　真空天秤の概略図
1 真空容器，2 ジンバル，3 皿づる，4 除振ベロー，5 ターボ分子ポンプ，6 床，7 秤量セル，8 分銅，9 自動分銅交換器，10 磁性流体フィードスルー，11 石定盤，12 基礎

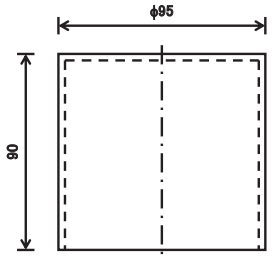


図2　アルミニウム製覆い（寸法単位mm）

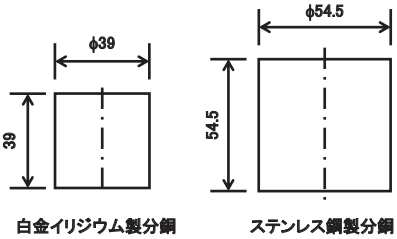


図3　白金イリジウム製分銅とステンレス鋼製分銅の形状（寸法単位mm）

ム製分銅4個（No. 6, No. 30, No. E59, No. 94），ステンレス鋼製分銅4個（S1_1，S1_2，S2_1，S2_2），空気密度測定用シンカー（sinker）1組（中空形Hと糸巻形I）の合わせて10個の分銅が用いられた．

図3に白金イリジウム製分銅とステンレス鋼製分銅の形状を示す．白金イリジウム製分銅は直径，高さがともに約39 mmの円柱形をしている．原器No. 6は1889年に，原器No. 30は1894年にそれぞれBIPMから購入したものである．白金イリジウム製分銅No. E59は1963年に英国Stanton Instruments社で表面仕上げと質量調整された後，購入したものである．また，2009年9月には，国際度量衡局から原器No. 94を新規に購入した．原器No. 94は，質量標準の設定における不確かさの低減と国際的な整合性を維持するため，今後BIPMと定期的に行う比較測定の仲介器として使用することを目的として購入された．

ステンレス鋼製分銅は直径，高さがともに約54.5 mmの円柱形をしている．真空溶解法で造られた25Cr，20Niの非磁性ステンレス鋼製で，密度が最大になるように鍛造してある．このステンレス鋼製分銅は純ニッケル製の分銅に代えて導入された分銅である[8]．

図4に，空気密度の精密計測に用いられるシンカーの形状を示す．ステンレス鋼製分銅と同一の材料で造られている[14]．空気密度を精密に測定するために，体積差は大きく造られている（ΔV=215.9 cm^3）．一方，水分子等の吸着の影響を減らすために，表面仕上げは同一で，表面積差は小さく造られている（ΔS=2.0 cm^2）．

表3は今回の校正に用いた，これら10個の分銅の体積，熱膨張係数，幾何学的表面積，重心高さをまとめたものである．白金イリジウム製分銅の熱膨張係数は，第3回各国キログラム原器の定期校正（1988–1992）以降の国際度量衡局の校正で用いられている値である．分銅H, I, S2_2の体積と熱膨張係数は2000年に物性計測研究室（現在の液体標準研究室）で校正された値である．校正にはトリデカンを作業液体として用い，単結晶シリコン球が密度の基準として用いられた．

表3　分銅の特性値

分銅	20°C における体積 V/cm^3	20°C における熱膨張係数/K^{-1}	幾何学的表面積 S/cm^2	重心高さ h_G/mm
No. 6	46.4417	2.5982×10^{-5}	71.7	19.50
No. 30	46.4363	2.5982×10^{-5}	71.7	19.50
No. E59	46.4095	2.5982×10^{-5}	71.7	19.50
No. 94	46.4334	2.5982×10^{-5}	71.7	19.50
H	343.4092	4.58×10^{-5}	270.1	38.00
I	127.4661	4.54×10^{-5}	268.1	38.05
S1_1	126.8942	4.52×10^{-5}	138.4	27.25
S1_2	126.9007	4.52×10^{-5}	138.4	27.25
S2_1	126.8905	4.52×10^{-5}	138.4	27.25
S2_2	126.8912	4.52×10^{-5}	138.4	27.25

白金イリジウム製分銅の熱膨張係数は，第3回各国キログラム原器の定期校正（1988–1992）以降の国際度量衡局の校正で用いられている値である．分銅 H，I，S2_2 の体積と熱膨張係数は 2000 年に物性計測研究室（現在の流体標準研究室）で校正された値である．

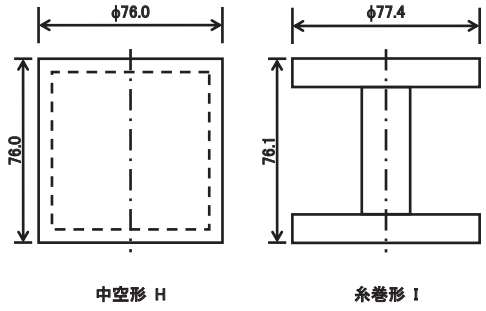
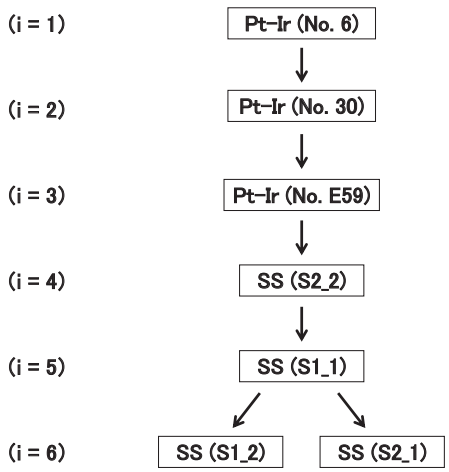


図4　シンカー（sinker）の形状（寸法単位mm）



（Pt–Ir：白金イリジウム製分銅，SS：ステンレス鋼製分銅）

図5　原器No. 6を基点とした1 kg質量標準の体系

5.　校正方法

5.1　校正の手順

図5に今回の校正で構築した，原器No. 6を基点とした1 kg質量標準の体系を示す．校正結果は，1991年に国際度量衡局において値付けされた白金イリジウム製原器No. 6の質量値に基づいている．ただし，No. 6の質量値には，第3節で示したように表面の汚染による質量増加量の補正が加えられている．原器No. 6を基点とし，原器No. 30，白金イリジウム製分銅No. E59，原器No. 94，ステンレス鋼製分銅S1_1，S1_2，S2_1，S2_2のそれぞれの質量値が，質量比較の連鎖によって決められていく．原器No. 6を基点の分銅(i=1)とすると，例えば，ステンレス鋼製分銅S1_2とS2_1は，5回の質量比較の連鎖で決定される分銅(i=6)に相当する．このような階層構造をもった体系を構築することにより，階層の上位に近い分銅の使用頻度を減らし，分銅の質量値をより安定に維持することができる．

また，前述したように，原器No. 6の質量値の国際整合性を確認するため，図6に示されるような原器No. 94を仲介器として国際度量衡局（BIPM）と計量標準総合センター（NMIJ）の間の質量標準の比較も行った．

今回の質量校正における質量比較は，主として下記の3つに分類される．

(1) 白金イリジウム製分銅4個，即ちNo. 6，No. 30，No. E59，No. 94の間の質量比較．
(2) 白金イリジウム製分銅No. E59とステンレス鋼製分銅

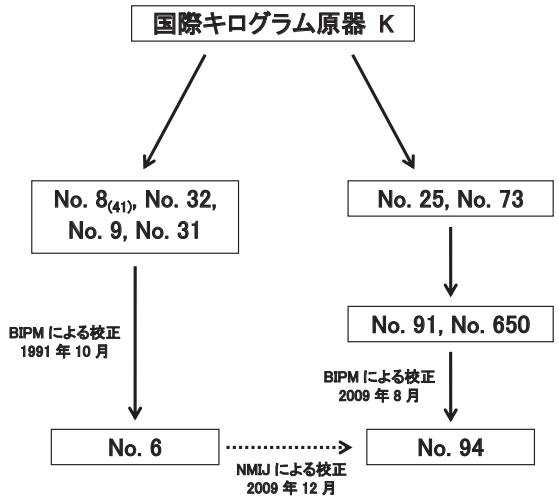


図6 原器No. 94を仲介器としたBIPMとNMIJ間の質量標準の比較

S2_2の質量比較.
(3) ステンレス鋼製分銅4個，即ちS1_1，S1_2，S2_1，S2_2間の質量比較.

質量比較(1)と(3)は，分銅間の体積差がわずかであるため，空気浮力補正が容易で，短期間（通常，3–4日）の測定で済む．それに対して，質量比較(2)は分銅間の体積差が大きく，シンカー法を用いた高精度な空気密度計測を必要とする．さらに，空気浮力補正の正しさを確認するために，空気中，窒素ガス中，真空条件下での秤量を繰り返して行うので，測定は長期に渡る（通常，15–30日）.

5.2 秤量

秤量には，真空天秤が用いられる．天秤の操作とデータ収集にはMS-DOSベースのソフトウェア「ATMassPC ver. 1.5b」が使用された[9]．2008年12月以降の測定では，PCを更新し，Windowsベースのソフトウェア「M4 control ver. 1.3（メトラー・トレド社）」を使用した．ソフトウェア「M4 control ver. 1.3」を使用した測定では，参照分銅Rと試験分銅Tの間の1つの秤量比較は，11回の連続する秤量R_0，T_0，R_1，T_1，R_2，T_2，R_3，T_3，R_4，T_4，R_5からなる．秤量開始前の影響を取り除き，データのばらつきを小さくするため，最初の2回の秤量結果R_0，T_0は天秤の表示差（秤量差）の計算には使用されない．それに引き続いて実行される9回の秤量から，秤量比較における表示差ΔIは，次式で与えられる.

$$\Delta I = (\Delta I_1 + \Delta I_2 + \Delta I_3)/3 \tag{18a}$$

$$\Delta I_1 \equiv T_1 - (R_1+R_2)/2 \tag{18b}$$

$$\Delta I_2 \equiv (T_2+T_3)/2 - R_3 \tag{18c}$$

$$\Delta I_3 \equiv T_4 - (R_4+R_5)/2 \tag{18d}$$

秤量の制動時間，安定時間，積分時間は通常，それぞれ10 s，40 s，10 sに設定された．これらの条件で1回の秤量比較に要する時間は約29分である．計算された秤量結果は0.000 01 mgの桁まで記録される.

さらに，幾つかの秤量比較で構成される秤量組の前後で，天秤の感度が計測される．R_Sを参照分銅に感度分銅を加えて秤量したときの天秤の表示とすると，3回の連続する秤量R_6，R_S，R_7から，天秤の感度Sは次式で計算される.

$$S = [R_S - (R_6+R_7)/2]/(m_S - \rho_a \cdot V_S) \tag{19}$$

ここで，m_SとV_Sはそれぞれ感度分銅の質量と体積，ρ_aは空気密度である.

4個の分銅間の比較では，4個の分銅から2個の分銅を選択するすべての可能な組み合わせ，つまり，合わせて6通りの秤量比較が実行される．これらの秤量比較を1回の秤量組として実行するのに要する時間は，約3時間である.得られた4個の分銅間の6個の秤量差のデータは，最小自乗法によって，独立な3個の秤量差の結果に集約される．秤量結果の平均値と標準偏差は，数日間連続して行われる少なくとも8回の安定した秤量組の結果から計算された.

5.3 空気密度の計測

空気中での質量計測では，空気浮力補正を必要とする．空気浮力補正は，秤量する分銅間の体積差と空気密度の積で表される．本節では，空気密度の計測に使用した2つの方法，シンカー法とCIPM式，について述べる．なお，以下の例示では，特に断りが無い場合，空気の基準状態として圧力101.3 kPa，温度20.0 ℃，相対湿度50.0 %，空気密度1.20 mg·cm^{-3}の場合について示す.

5.3.1 シンカー法

図7にシンカー（sinker）法[14]による空気密度測定の原理を示す．真空中及び空気中で，体積差が既知の一組のシンカー（中空形Hと糸巻形I）を秤量比較する．真空中での秤量差には,空気浮力の影響を含まない．他方，空気中での秤量差には，体積差に応じた空気浮力による影響を含むことになる．従って，空気密度ρ_aは次式から

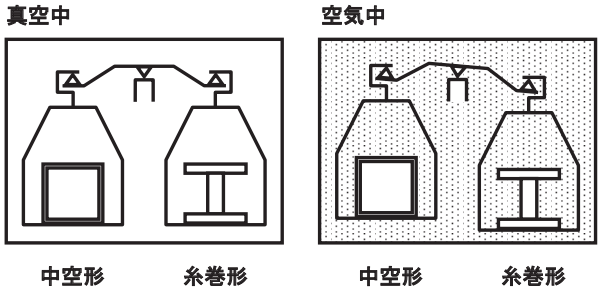


図7　シンカー法による空気密度の測定原理

得ることができる．

$$\rho_a = (\Delta I_v/S_v - \Delta I_a/S_a)/\Delta V \quad (20)$$

ここで，ΔI_vとS_vはそれぞれ真空中での天秤の表示差と感度，ΔI_aとS_aはそれぞれ空気中での天秤の表示差と感度，ΔVはシンカー間の体積差である．

シンカー法による空気密度計測の不確かさ$u(\rho_a)$は，次式によって評価できる．

$$u^2(\rho_a) = [u^2(\Delta I_v) + u^2(\Delta I_a) + (\Delta I_v)^2 u^2(S_v) + (\Delta I_a)^2 u^2(S_a) + u^2(\Delta m_{ads}) + \rho_a{}^2 u^2(\Delta V) + u^2(<\Delta I_v/S_v>) + u^2(<\Delta I_a/S_a>)] [\Delta V]^{-2} \quad (21)$$

ここで，$u(\Delta I_v)$と$u(\Delta I_a)$はそれぞれ真空中と空気中での天秤の表示差の不確かさ，$u(S_v)$と$u(S_a)$はそれぞれ真空中と空気中での感度測定の不確かさ，$u(\Delta m_{ads})$はガス吸着によるシンカー間の質量差の変化の不確かさ，$u(\Delta V)$はシンカー間の体積差の不確かさ，$u(<\Delta I_v/S_v>)$と$u(<\Delta I_a/S_a>)$はそれぞれ真空中と空気中での繰り返し観測から推定される不確かさである．式は感度S_vとS_aがほぼ1に等しいことを利用して簡単にしてある．

表4にシンカー法による空気密度測定の不確かさのバジェットの一例を示す．標準不確かさは2.0×10^{-5} mg·cm^{-3}と評価できる．これは相対標準不確かさでは1.7×10^{-5}に相当する．1 kgの白金イリジウム製分銅とステンレス鋼製分銅の間の質量比較で必要な浮力補正の大きさはおよそ96 mgであるので，この場合，浮力補正の標準不確かさは1.6 μgとなる．

5.3.2　CIPM式

秤量中の空気の圧力，温度，相対湿度，二酸化炭素濃度を計測することで，浮力補正に必要な空気密度を算出することができる．即ち，圧縮係数を考慮した気体状態方程式を利用して，空気密度を算出する方法である．現在，質量計測の分野においては，空気密度は国際度量衡委員会（CIPM）で推奨された空気密度計算式（CIPM式と呼ばれている）が利用されている．空気密度ρ_aを計算するためのCIPM式は，次式で与えられる[15)-17)]．

$$\rho_a = (pM_a/ZRT)\,[1-x_V(1-M_V/M_a)] \quad (22)$$

ここで，pは圧力，M_aは乾燥空気のモル質量，Zは圧縮係数，Rはモル気体定数，Tは絶対温度，x_Vは水蒸気のモル分率，M_Vは水のモル質量である．

CIPM式で使用されている定数は，これまでに2回修正されている．1991年の最初の修正では，主として圧縮係数とモル気体定数の変更により，空気密度計算値が3.0×10^{-5}（3.6×10^{-5} mg·cm^{-3}）減少した．2007年に決定された２回目の修正では，主として空気中のアルゴン濃度の変更により，1991年の修正式に比べて空気密度計算値が逆に7.2×10^{-5}（8.6×10^{-5} mg·cm^{-3}）増加することになった．1 kgの白金イリジウム製分銅とステンレス鋼製分銅の間の質量比較で必要な浮力補正の大きさはおよそ96 mgであるので，これらの変更によって浮力補正量はそれぞれ−3 μg，+7 μg変化することになる．

表4　シンカー法による空気密度測定の不確かさのバジェットの一例

量 X_i	推定値 x_i	標準不確かさ $u(x_i)$	確率分布	不確かさの型	感度係数 c_i	標準不確かさへの寄与 $u_i(y)$	有効自由度 ν_i
ΔI_v	260.2720 mg	0.0023 mg	矩形	B	0.0046 cm^{-3}	1.1×10^{-5} mg·cm^{-3}	∞
ΔI_a	1.1190 mg	0.0003 mg	矩形	B	−0.0046 cm^{-3}	-1.2×10^{-6} mg·cm^{-3}	∞
S_v	1.000080	3.7×10^{-6}	矩形	B	−1.21 mg·cm^{-3}	-4.5×10^{-6} mg·cm^{-3}	∞
S_a	1.000140	2.3×10^{-6}	矩形	B	0.005 mg·cm^{-3}	1.2×10^{-8} mg·cm^{-3}	∞
Δm_{ads}	---	0.0029 mg	矩形	B	0.0046 cm^{-3}	1.3×10^{-5} mg·cm^{-3}	∞
ΔV	215.9430 cm^3	2.5×10^{-4} cm^3	正規	B	−0.0056 mg·cm^{-6}	-1.4×10^{-6} mg·cm^{-3}	∞
$<\Delta I_v>$	---	0.0001 mg	正規	A	0.0046 cm^{-3}	4.6×10^{-7} mg·cm^{-3}	9
$<\Delta I_a>$	---	0.002 mg	正規	A	−0.0046 cm^{-3}	-9.3×10^{-6} mg·cm^{-3}	9
ρ_a	1.20000 mg·cm^{-3}					2.0×10^{-5} mg·cm^{-3}	198

今回の校正において，CIPM式による空気密度計測の結果とシンカー法による空気密度計測の結果を実際に比較してみると，CIPM式による値は2.6×10^{-4} (3.1×10^{-4} mg·cm^{-3}) だけ小さくなった．この不一致は，圧力計測，温度計測，相対湿度計測のずれに換算すると，それぞれ−26 Pa, +70 mK, +3.0 %に相当する．ちなみに純窒素ガス中（圧力96.2 kPa）での比較結果では，CIPM式による値は逆に3.5×10^{-4} (3.9×10^{-4} mg·cm^{-3}) だけ大きくなった．これらの結果を考慮し，今回の質量校正ではCIPM式による空気密度測定の不確かさを半幅4.0×10^{-4} mg·cm^{-3}の矩形分布，つまり，標準不確かさ2.3×10^{-4} mg·cm^{-3}と評価する．この不確かさに対する自由度は∞と評価する．

5.4　重心高さ補正

万有引力の大きさは質点間の距離の2乗に反比例する．したがって，地球からの引力（重力）を利用する高精度な秤量比較では，地球の中心からの距離の差（分銅の重心高さの差）による引力の差を補正しなくてはならない．これは重心高さ補正と呼ばれ，式(1b)で記したように$(m_N\gamma/g)(h_2-h_1)$で表される．

地表からの高さによる重力加速度の減少の割合は，垂直重力勾配と呼ばれ，地表ではおよそ$\gamma=3.08 \times 10^{-6}$ s^{-2}，地下ではおよそ$\gamma=2 \times 10^{-6}$ s^{-2}の大きさをもつことが知られており，地表と地下の間で重力勾配は大きく変化する．さらに，天秤の基盤としてしばしば用いられる質量数百kgの石定盤は，天秤内の重力勾配値を変化させる．そのため，本校正で使用した真空天秤内の垂直重力勾配値は，重心高さが46 mm異なる分銅を用いて2000年に実測された．その値は$\gamma = 2.89 \times 10^{-6}$ s^{-2}である[18]．

また，天秤室の重力加速度値は1980年に地質調査所（現在の産総研・地圏資源環境研究部門）がラコステ重力計を用いて測定した値g =9.799 492 m·s^{-2}（床面上での値）を利用する．この値は1998年以降，産総研が絶対重力計FG5を用いて，近隣の建物内で測定した値と必要な精度で整合している．これに天秤の高さ（1.2 m）による重力加速度の減少を補正すると，天秤内の重力加速度値はg =9.799 489 m·s^{-2}となる．

6.　校正結果

6.1　白金イリジウム製分銅No. 6, No. 30, No. E59, No. 94の間の比較

原器No. 6と原器No. 30の間の質量差測定は，2008年7月7日に開始し，7月9日まで行った．秤量はすべて空気中で行った．秤量を真空中ではなく，空気中で行う理由は2つある．第1に，白金イリジウム製分銅が通常空気中で保管されており，その状態で質量が定義されていること．第2に，真空状態にすることで，分銅表面や内部からのガス放出や真空排気装置から分銅表面への汚染によって分銅の質量の安定性が損なわれる危険性があることである．圧力，温度，相対湿度の平均値は，それぞれ101.0 kPa，20.3 ℃，63.7 %であった．分銅間の体積差は0.04 cm^{3}より小さく，空気浮力補正のための空気密度はCIPM式を用いて計算した．10回実施した秤量結果の標準偏差は0.1 μg程度になった．原器No. 30原器とNo. 6の間の質量差(No. 30)−(No. 6)は−0.0269 mgで，4年前からの変化量は−0.5 μgとなった．

表5に原器No. 30の質量校正の不確かさのバジェットを示す．秤量差に対する標準不確かさは，4個の不確か

表5　原器No. 30の質量校正の不確かさのバジェット

量 X_i	推定値 x_i	標準不確かさ $u(x_i)$	確率分布	不確かさの型	感度係数 c_i	標準不確かさへの寄与 $u_i(y)$	有効自由度 ν_i
$\Delta I_{21}/S_{21}$	− 0.0205 mg	0.0003 mg	4個の矩形分布の合成	B	1.0	0.0003 mg	∞
$\rho_a(V_2-V_1)$	− 0.0064 mg	0.0005 mg	3個の矩形分布の合成	B	1.0	0.0005 mg	∞
$\langle\Delta m_{21}\rangle$	---	0.00004 mg	正規	A	1.0	0.00004 mg	9
Δm_{21}	− 0.0269 mg					0.0006 mg	3.7×10^5

量 X_i	推定値 x_i	標準不確かさ $u(x_i)$	確率分布	不確かさの型	感度係数 c_i	標準不確かさへの寄与 $u_i(y)$	有効自由度 ν_i
m_1	1 kg + 0.2027 mg	0.0162 mg	正規	B	1.0	0.0162 mg	41.6
Δm_{21}	− 0.0269 mg	0.0006 mg	正規	B	1.0	0.0006 mg	3.7×10^5
m_2	1 kg + 0.1758 mg					0.0162 mg	41.7

さ要素（電気的秤量における非線形性，自動分銅交換器の偏り，デジタル表示の分解能，天秤の感度の測定に対する不確かさ要素で，それぞれが矩形分布を持つ）を合成したもので，0.3 μgとなった．浮力補正に対する標準不確かさは，3個の不確かさ要素（空気密度，試験分銅の体積，参照分銅の体積に対する不確かさ要素で，それぞれが矩形分布を持つ）を合成したもので，0.5 μgとなった．質量差の繰り返し測定から推定される標準不確かさは0.04 μgとなった．原器の重心高さは等しいので，重心高さ補正は必要なく，その補正の不確かさも無視できる．以上のすべての不確かさ要素を合成すると，原器No. 6と原器No. 30との間の質量差の合成標準不確かさは0.6 μgとなった．

これを表面汚染による質量増加の補正が為された原器No. 6の標準不確かさ16.2 μgと合成し，0.01 μgの桁で四捨五入すると，原器No. 30の合成標準不確かさは，原器No. 6の標準不確かさと同じ16.2 μgとなった．

分銅No. 30と分銅No. E59の間の質量差測定は，2008年7月7日から7月9日まで行った．さらに，分銅No. E59とステンレス鋼製分銅S2_2の間の質量差の測定後の2008年8月25日から8月28日の期間にも行った．空気浮力補正のための空気密度はCIPM式を用いて計算した．分銅No. E59と原器No. 30の間の質量差(No. E59)−(No. 30)は4.7605 mgで，4年前からの変化量は，+1.1 μgとなった．

原器No. 6と原器No. 94の間の質量差測定は，2009年10月13日から10月15日まで行った．空気浮力補正のための空気密度はCIPM式を用いて計算した．原器No. 94と原器No. 6の間の質量差(No. 94)−(No. 6)は0.1399 mg，標準不確かさ0.0006 mgとなった．2009年10月15日における，表面汚染による質量増加量の補正後の原器No. 6の質量値は1 kg ＋ 0.204 mg，標準不確かさ0.0162 mgであるので，原器No. 94の質量値は1 kg + 0.344 mg，標準不確かさ0.0162 mgとなった．

他方，2009年9月18日に発行されたBIPMの校正証明書[19]によると，2009年8月17日から8月21日の間の原器No. 94の質量値は1 kg ＋ 0.360 mg，標準不確かさ0.006 mgであった．

今回のNMIJとBIPMで実施した質量測定に使用した原器No. 94の質量が，航空輸送を間に含んだ測定期間中に安定であったと仮定する．その仮定の下で，2009年の時点でのNMIJとBIPMの質量標準の差とその不確かさは次のようになり，包含計数k=1の合成標準不確かさの範囲内でも一致していることが確認できた．

$$[\mathrm{NMIJ\ 2009}] - [\mathrm{BIPM\ 2009}] = -0.016\ \mathrm{mg} \quad (23a)$$

$$u = 0.017\ \mathrm{mg} \quad (23b)$$

図6に示したように，BIPMとNMIJの間のキログラム原器の比較校正は，1991年（原器No. 6に対する校正）以来のことになる．このような比較校正は，1 kg質量標準の国際的な整合性の確保する上で重要であり，航空輸送の際の保安検査等による質量変化の危険があるものの，可能な限り繰り返して実施したいと考えている．

6.2 白金イリジウム製分銅No. E59とステンレス鋼製分銅S2_2の比較

白金イリジウム製分銅No. E59とステンレス鋼製分銅S2_2の間の質量差の測定に先立って，分銅表面の汚染量を把握するため，分銅S2_2の洗浄を行った．分銅S2_2は，2008年5月12日から5月16日まで5回に渡って石鹸と蒸留水を使用して洗浄され，合わせて53 μgの質量減少を観測した．洗浄後，分銅S2_2は空気中，真空中，窒素ガス中での秤量に使用された．洗浄後，表面の再汚染により，分銅S2_2の質量は増加し，100日間の質量変化率は+0.4 μg·d^{-1}から+0.2 μg·d^{-1}であった．洗浄後100日後には，結局29 μgの質量が回復した．これらの質量変化の観測には，同形状のステンレス鋼製分銅S1_1を使用した．洗浄後の分銅の質量変化は保管環境に大きく依存する．

分銅No. E59と分銅S2_2の間の質量差の測定は，2008年7月10日から8月18日まで行った．真空天秤が設置された真空容器内の環境を空気，真空，窒素ガス(96.2 kPa)，真空，空気に順に変えて秤量を実行した．大気圧下での秤量では，温度変化による空気浮力の変化，空気対流は，秤量結果に偏りやばらつきをもたらす．特に，白金イリジウム製分銅とステンレス鋼製分銅との間のように体積差が大きい場合，その偏りやばらつきは大きくなる．今回測定した質量差(S2_2)−(No. E59)では，1時間あたり10 mKの天秤内の温度変化に対し，10 μg程度のばらつきが観測された．

図8に分銅No. E59と分銅S2_2の間の質量比較データを示す．ばらつきの少ない真空中でのデータ6個と空気中でのデータ28個が示されている．真空中での測定における圧力，温度の平均値はそれぞれ2.8×10^{-3} Pa，20.6 ℃であった．空気中での測定における，圧力，温度，相対湿度の平均値は，それぞれ100.8 kPa，20.3 ℃，55.7 %であった．分銅間の体積差が80.5 cm^{3}と大きく，空気中での測定では96 mgの空気浮力補正量を必要とする．そのため，空気密度の測定は高精度に実施できるシンカー法を用いた．また，分銅間の重心高さ差7.8 mm

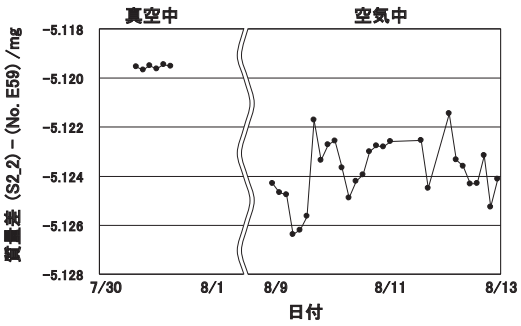


図8 白金イリジウム製分銅No. E59とステンレス鋼製分銅S2_2の間の質量比較データ

に対する重心高さ補正量は+2.3 μgとなった.

今回の校正では，真空中での質量差が空気中での質量差より4.3 μg大きくなった．同様な現象が2004年の測定でも観測されている．この現象は水蒸気の吸着のみではうまく説明できない．今後，分銅No. E59の体積値の再確認及び使用したステンレス鋼製分銅の洗浄と保管方法の検討を行いたいと考えている．

2008年8月9日から8月12日までの，空気中での質量差(S2_2)−(No. E59)の28個のデータの平均値は，−5.1238 mgとなり，これを今回の質量校正結果として採用した．4年前からの変化量は，−10.6 μgとなった．これは主として，分銅S2_2の洗浄のためであると考えられる．

6.3 ステンレス鋼製分銅S1_1，S1_2，S2_1，S2_2間の比較

ステンレス鋼製分銅S2_2とS1_1の間の質量差の決定には，2008年7月27日から8月23日までのデータを利用した．空気浮力の補正のための，空気密度の算出にはCIPM式を利用した．この期間において分銅S2_2は，+0.18 μg·d^{-1}の質量変化率を示している．これは，前述のように，分銅S2_2が2008年5月12日から5月16日まで5回に渡って石鹸と蒸留水を使用して洗浄されたためである．今回の校正では，質量差(S1_1)−(S2_2)は，測定データの内挿によって，2008年8月9日時点での値0.6124 mgを採用した. 4年前の校正結果からの変化量は，+4.8 μgとなった.

次に，ステンレス鋼製分銅S1_1とS1_2の間の質量差及びステンレス鋼製分銅S1_1とS2_1の間の質量差を測定した．質量差の算出には，2008年6月29日から6月30日までのデータを利用した．空気浮力の補正のための，空気密度の算出にはCIPM式を利用した．今回の校正では，質量差(S1_2)−(S1_1)と質量差(S2_1)−(S1_1)は，それぞれ−1.7219 mg，0.0145 mgとなった．4年前の校正結果からの変化量は，それぞれ−0.5 μg，+1.7 μgとなった.

表6はステンレス鋼製分銅S2_1の質量校正の不確かさのバジェットである．分銅S2_1の質量は，原器No. 6を基点とすると，5回の質量比較の連鎖で決定される．秤量差に対する合成標準不確かさは，5回の質量比較に対してそれぞれ4個の不確かさ要素（電気的秤量における非線形性，自動分銅交換器の偏り，デジタル表示の分解能，天秤の感度の測定に対する不確かさ要素で，それぞれが矩形分布を持つ）があるので，合わせて20(=5×4)個の不確かさ要素を合成して得られる．その大きさは2.4 μgとなった．浮力補正に対する合成標準不確かさは，3種類の質量比較（白金イリジウム製分銅間，白金イリジウム製分銅とステンレス鋼製分銅の間，ステンレス鋼製分銅間）に対してそれぞれ3個不確かさ要素（空気密度，試験分銅の体積，参照分銅の体積に対する不確かさ要素で，それぞれが矩形分布を持つ）があるので，合わせて9(=3×3)個の不確かさ要素を合成して得られる．その大きさは1.8 μgとなった．重心高さ補正に対する標準不確かさは0.1 μgとなった．質量差の繰り返し測定から推定される標準不確かさは，連鎖する5回の質量比較に対してそれぞれ0.04 μg，0.05 μg，0.23 μg，0.03 μg，0.02 μgとなった．以上のすべての不確かさ要素を合成すると，原器No. 6とステンレス鋼製分銅S2_1との間の質量差の合成標準不確かさは3.0 μgとなった.

これを表面汚染による質量増加の補正が為された原器No. 6の標準不確かさ16.2 μgと合成し，0.01 μgの桁で四捨五入すると，原器No. 30の合成標準不確かさは，16.4 μgとなった.

以上の測定によって得られた校正結果を表7にまとめる．白金イリジウム製分銅の質量校正結果の合成標準不確かさは，表面汚染による質量増加の補正後の原器No. 6の合成標準不確かさと同じ16.2 μg，ステンレス鋼製分銅の質量校正結果の不確かさは，それよりわずかに大きく16.4 μgとなった.

また，表8に2004年の校正結果[9]と2008年の校正結果の比較を示す．2004年の結果と比較すると，白金イリジウム製分銅No. 30，No. E59の質量値は4 μgから5 μg増加した．この原因は主に，表面の汚染による質量増加に対する補正のためである．また，ステンレス鋼製分銅S2_2の質量値の変化−6 μgの原因は，前述したように，洗浄のためである．また，2005年から窒素ガス中で保管したS1_1，S1_2，S2_1の質量値の変化は−3 μgから−1 μgであり，比較的よく安定していたことが分かった.

表9，表10，表11，表12は，それぞれ白金イリジウ

表6　ステンレス鋼製標準分銅S2_1の質量校正の不確かさのバジェット

量 X_i	推定値 x_i	標準不確かさ $u(x_i)$	確率分布	不確かさの型	感度係数 c_i	標準不確かさへの寄与 $u_i(y)$	有効自由度 ν_i
$\Sigma_{i=1}^{5}\Delta I_{(i+1)i}/S_{(i+1)i}$	− 95.6619 mg	0.0024 mg	20 個の矩形分布の合成	B	1.0	0.0024 mg	∞
$\Sigma_{i=1}^{5}\rho_{a(i+1)i}(V_{i+1}-V_i)$	+ 95.8963 mg	0.0018 mg	9 個の矩形分布の合成	B	1.0	0.0018 mg	∞
$\Sigma_{i=1}^{5}(m_N\gamma/g)(h_{i+1}-h_i)$	+ 0.0023 mg	0.0001 mg	矩形	B	1.0	0.0001 mg	∞
$\langle\Delta m_{21}\rangle$	–––	0.00004 mg	正規	A	1.0	0.00004 mg	9
$\langle\Delta m_{32}\rangle$	–––	0.00005 mg	正規	A	1.0	0.00005 mg	7
$\langle\Delta m_{43}\rangle$	–––	0.00023 mg	正規	A	1.0	0.00023 mg	27
$\langle\Delta m_{54}\rangle$	–––	0.00003 mg	正規	A	1.0	0.00003 mg	8
$\langle\Delta m_{65}\rangle$	–––	0.00002 mg	正規	A	1.0	0.00002 mg	9
Δm_{61}	+ 0.2367 mg					0.0030 mg	2.4×10^3

量 X_i	推定値 x_i	標準不確かさ $u(x_i)$	確率分布	不確かさの型	感度係数 c_i	標準不確かさへの寄与 $u_i(y)$	有効自由度 ν_i
m_1	1 kg + 0.2027 mg	0.0162 mg	正規	B	1.0	0.0162 mg	41.6
Δm_{61}	+ 0.2367 mg	0.0030 mg	正規	B	1.0	0.0030 mg	2.4×10^3
m_6	1 kg + 0.4394 mg					0.0164 mg	44.5

表7　校正結果

分銅名	質量値	標準不確かさ /mg	有効自由度	校正日	使用した天秤	校正機関
国際キログラム原器 K	1 kg + 0.000 mg	0.0000	–––––	–––––	–––––	–––––
白金イリジウム製原器 No. 6	1 kg + 0.176 mg	0.0023	12	1991/10/22	NBS-2	BIPM
白金イリジウム製原器 No. 6（16.7 年分の表面汚染による質量増加を補正した 2008 年 7 月 9 日時点での質量値）	1 kg + 0.203 mg	0.0162	42	(2008/7/9)	–––––	(NMIJ/AIST)
白金イリジウム製原器 No. 30	1 kg + 0.176 mg	0.0162	42	2008/7/9	真空天秤	NMIJ/AIST
白金イリジウム製分銅 No. E59	1 kg + 4.936 mg	0.0162	42	2008/8/28	真空天秤	NMIJ/AIST
白金イリジウム製原器 No. 94	1 kg + 0.344 mg	0.0162	42	2009/10/15	真空天秤	NMIJ/AIST
ステンレス鋼製標準分銅 S2_2	1 kg − 0.188 mg	0.0164	44	2008/8/9	真空天秤	NMIJ/AIST
ステンレス鋼製標準分銅 S1_1	1 kg + 0.425 mg	0.0164	44	2008/8/9	真空天秤	NMIJ/AIST
ステンレス鋼製標準分銅 S1_2	1 kg − 1.297 mg	0.0164	44	2008/6/30	真空天秤	NMIJ/AIST
ステンレス鋼製標準分銅 S2_1	1 kg + 0.439 mg	0.0164	44	2008/6/30	真空天秤	NMIJ/AIST

ム製分銅No. 6，No. 30，No. E59，No. 94の履歴値を，それらの購入時点にまで遡ってまとめたものである．特に，原器No. 6は120年以上，原器No. 30は115年以上に渡って日本の質量標準を支えてきた，貴重な分銅であると言える．

7．まとめ

日本国キログラム原器No. 6を用いて，日本国キログラム副原器No. 30，白金イリジウム製分銅No. E59，ステンレス鋼製1 kg標準分銅S1_1，S1_2，S2_1，S2_2の再校正を行った．参照分銅として再校正に用いた原器No. 6の質量値には，表面汚染による質量増加量が補正された．秤量には，真空容器内に設置されたマスコンパレータ（真空天秤）が用いられた．さらに，白金イリジウム製分銅No. E59とステンレス鋼製分銅S2_2の比較に必要な浮力補正は，シンカー法が用いられた．白金イリジウム製分銅No. 30，No. E59，No. 94の質量校正結果の標準不確かさは16.2 μg，ステンレス鋼製分銅の質量校正結果の合成標準不確かさは16.4 μgとなった．2009年

表8　2004年の校正結果と2008年の校正結果の比較

分銅名	2004 年の結果	2008 年の結果	差（2008 年）－（2004 年）	分銅の保管環境	備考
白金イリジウム製原器 No.6	1 kg + 0.198 mg	1 kg + 0.203 mg	+0.004 mg	乾燥空気中	質量値は表面汚染の補正後の値
白金イリジウム製原器 No.30	1 kg + 0.172 mg	1 kg + 0.176 mg	+0.004 mg	乾燥空気中	
白金イリジウム製分銅 No.E59	1 kg + 4.931 mg	1 kg + 4.936 mg	+0.005 mg	乾燥空気中	
ステンレス鋼製標準分銅 S2_2	1 kg − 0.182 mg	1 kg − 0.188 mg	−0.006 mg	2005 年から窒素ガス中	2008 年 5 月に洗浄
ステンレス鋼製標準分銅 S1_1	1 kg + 0.426 mg	1 kg + 0.425 mg	−0.001 mg	2005 年から窒素ガス中	
ステンレス鋼製標準分銅 S1_2	1 kg − 1.296 mg	1 kg − 1.297 mg	−0.001 mg	2005 年から窒素ガス中	
ステンレス鋼製標準分銅 S2_1	1 kg + 0.442 mg	1 kg + 0.439 mg	−0.003 mg	2005 年から窒素ガス中	

0.0001 mg の桁での四捨五入したため，質量値と質量差の間に見かけ上の不整合が起きる場合がある。

表9　日本国キログラム原器No. 6の質量値の履歴

年月日	校正機関	参照分銅	表面汚染の補正量	校正値	標準不確かさ	文献番号，備考
1889	BIPM			1 kg + 0.169 mg	0.002 mg	20)
1889	BIPM から購入。					12)
1910	BIPM			1 kg + 0.149 mg		4)
1944–1946	柿岡地磁気観測所に疎開。					21)
1950	BIPM			1 kg + 0.170 mg		4)
1958	銀座から板橋に移転。					
1979–1980	板橋から筑波研究学園都市に移転。					
1984	BIPM との国際比較(1979–1980)で質量増加が判明。					22)
1985/6/17	有機溶媒で洗浄。					1992/5/25 付け資料
1988/5–1989/9	有機溶媒洗浄および水蒸気洗浄。					22)
1990 年または 1991 年	BIPM	No.8, No.32		1 kg + 0.208 mg		13), 洗浄前
1991/10/22	BIPM	No.8, No.32		1 kg + 0.176 mg	0.002 mg	13), 洗浄後
2008/7/9	NMIJ		+ 0.027 mg	(1 kg + 0.203 mg)	0.016 mg	表面汚染による質量増加を補正した値

表10　日本国キログラム副原器No. 30の質量値の履歴

年月日	校正機関	参照分銅	表面汚染の補正量	校正値	標準不確かさ	文献，備考
1889	BIPM			1 kg + 0.123 mg		4)
1894	BIPM から購入。					12)
1938	NRLM	$No.6_{(1910)}$	0.000 mg	1 kg + 0.128 mg	0.010 mg	4)
1944	NRLM	$No.6_{(1910)}$	0.000 mg	1 kg + 0.136 mg	0.020 mg	4)
1956	NRLM	$No.6_{(1950)}$	0.000 mg	1 kg + 0.143 mg	0.002 mg	4)
1958	銀座から板橋に移転。					
1959	NRLM	$No.6_{(1950)}$	0.000 mg	1 kg + 0.140 mg	0.002 mg	7)
1979–1980	板橋から筑波研究学園都市に移転。					
1984	BIPM との国際比較(1979–1980)で質量増加が判明。					22)
1988/5–1989/9	有機溶媒洗浄および水蒸気洗浄。					22)
1993–1997	NRLM	$No.6_{(1991)}$	0.000 mg	1 kg + 0.149 mg	0.003 mg	23)
1998/6/25	NRLM	$No.6_{(1991)}$	+ 0.017 mg	1 kg + 0.166 mg	0.010 mg	原器用天秤(NRLM–2)で測定
2004/3/16	NMIJ	$No.6_{(1991)}$	+ 0.022 mg	1 kg + 0.172 mg	0.015 mg	9)
2008/7/9	NMIJ	$No.6_{(1991)}$	+ 0.027 mg	1 kg + 0.176 mg	0.015 mg	マスコンパレータ(真空天秤)で測定

表11　白金イリジウム製分銅No. E59の質量値の履歴

年月日	校正機関	参照分銅	表面汚染の補正量	校正値	標準不確かさ	文献，備考
1963	英国 Johnson-Matthey 社で合金を製造，英国 Stanton Instruments 社で表面仕上げと質量調整。					12)
1979	BIPM	No.9, No.31		1 kg + 4.926 mg		24)，洗浄前
1979/9-10	BIPM	No.9, No.31		1 kg + 4.872 mg	0.008 mg	24)，洗浄後
1993-1997	NRLM	$No.6_{(1991)}$	0.000 mg	1 kg + 4.905 mg	0.003 mg	23)
1998/6/25	NRLM	$No.6_{(1991)}$	+ 0.017 mg	1 kg + 4.929 mg	0.010 mg	原器用天秤(NRLM-2)で測定
2004/3/16	NMIJ	$No.6_{(1991)}$	+ 0.022 mg	1 kg + 4.931 mg	0.015 mg	9)
2008/7/9	NMIJ	$No.6_{(1991)}$	+ 0.027 mg	1 kg + 4.936 mg	0.015 mg	マスコンパレータ(真空天秤)で測定

表12　白金イリジウム製原器No. 94の質量値の履歴

年月日	校正機関	参照分銅	表面汚染の補正量	校正値	標準不確かさ	文献，備考
2008/11/27	BIPM	No.91, No.650		1 kg + 0.349 mg	0.006 mg	19)，洗浄後
2009/4/17	BIPM	No.91, No.650		1 kg + 0.354 mg	0.006 mg	19)
2009/7/31	BIPM	No.91, No.650		1 kg + 0.360 mg	0.006 mg	19)
2009/8/21	BIPM	No.91, No.650		1 kg + 0.360 mg	0.006 mg	19)
2009/9	BIPM から購入。					
2009/10/15	NMIJ	$No.6_{(1991)}$	+0.028 mg	1 kg + 0.344 mg	0.016 mg	マスコンパレータ(真空天秤)で測定
2009/10/18	NMIJ	$No.30_{(2008)}$	+0.001 mg (1991 年からの累計+0.028 mg)	1 kg + 0.344 mg	0.016 mg	マスコンパレータ(真空天秤)で測定

には，国際度量衡局からキログラム原器No. 94を新規に導入し，上記の結果が国際的に整合していることを確認した．

質量校正における今後の課題として，引き続き，秤量データの安定性向上，分銅の保管方法（不活性ガス下での保管）と洗浄方法の改良等に努めていきたい．

参考文献

1)　計量研究所・計量技術ハンドブック編集委員会編：改定・計量技術ハンドブック（コロナ社，1972）21-30.

2)　計量研究所・計量技術ハンドブック編集委員会編：新版・計量技術ハンドブック（コロナ社，1987）21-32.

3)　佐藤朗：二次分銅の較正について，中央度量衡検定所報告 1-1（1951）13-25.

4)　加藤芳三，小林好夫，須藤清二，水島敏男：キログラム原器と副原器の比較測定，中央計量検定所報告 5-3（1956）330-337.

5)　加藤芳三，小林好夫，水島敏男：キログラム副原器No. 30と第二次分銅1 kgとの比較，中央計量検定所報告 6-3（1957）507-520.

6)　高橋照二，小林好夫，水島敏男：第２次分銅の較正，中央計量検定所報告 7-1（1958）31-38.

7)　大山勲，小林好夫，三宅史，内川恵三郎：庁舎移転後のキログラム原器と副原器の比較，中央計量検定所報告 8-4（20）（1960）35-43.

8)　小林好夫，才野武彦，笠原剛，清水嘉彦：正分銅の校正，計量研究書報告31-3（1982）202-206.

9)　水島茂喜：1 kg質量標準の校正（2004），産総研計量標準報告4-1（2005）17-25.

10）A. Picard, N Bignell, M Borys, S Downes and S Mizushima: Mass comparison of the 1 kg silicon sphere AVO#3 traceable to the International Prototype K, Metrologia 46 (2009) 1-10.

11）R. Schwartz: Realization of the PTB’s mass scale from 1 mg to 10 kg, PTB-Bericht MA-21e (1991) 1-48.

12）G. Girard: The third periodic verification of national prototypes of the kilogram (1988-1992), Metrologia 31 (1994) 317-336.

13）BIPM: Certificate of mass prototype No. 6 belonging to Japan, Certificate No. 8 (1993).

14）小林好夫，質量標準の設定精度の向上に関する研

究，計量研究所報告30-Supplement（1981）107-172.
15）P. Giacomo: Equation for the determination of the density of moist air (1981), Metrologia 18 (1982) 33-40.
16）R.S. Davis: Equation for the determination of the density of moist air (1981/91), Metrologia 29 (1992) 67-70.
17）A. Picard, R. S. Davis, M. Gläser and K. Fujii: Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007), Metrologia 45 (2008) 149-155.
18）水島茂喜，植木正明，根津嘉明，大岩彰：1 kg電子天秤を用いた重力勾配測定，計量研究所成果発表会資料（2000）39-41.
19）BIPM: Certificate for 1 kg mass prototype No. 94 (2009).
20）BIPM: Certificat du BIPM pour le Kilogramme Prototype No. 6 (1889).
21）小泉袈裟勝：度量衡の歴史（工業技術院中央計量検定所，1961）220-223.
22）根津嘉明：キログラム原器の水蒸気洗浄と質量変動，第32回SICE学術講演会予稿（1993）.
23）根津嘉明，植木正明，大岩彰：キログラム原器（No. 6）によるキログラム副原器の校正，計量研究所成果発表会資料（1997）1.
24）BIPM: Certificat du Kilogramme E 59 en platine iridié (1979).