

サブミリグラム領域の質量標準に関する調査研究

小森昌史*

(平成 26 年 5 月 26 日受理)

A survey on sub-milligram range mass standards

Masashi KOMORI

Abstract

In mass metrology, demand for mass measurements in the sub-milligram range, that is, under 1 mg, is increasing. However, mass standards in this range are not disseminated. In this survey, therefore, the system of supplying small mass standards is investigated, and two main problems in supplying the mass standards in the sub-milligram range are identified. One is the accumulation of uncertainty due to repetition of the subdivision process, and the other is the limitation in the stability of small weights. The survey also reports the present state of small mass measurements in industry. There are many fields which demand sub-milligram mass standards, for example, drug development, nanotechnology, and molecular biology. In addition, the survey summarizes the efforts for realizing the sub-milligram range mass standards made by other National Metrology Institutes. In conclusion, it was found that key technologies of supplying the sub-milligram mass standards are the development of weights made of materials other than stainless steel and the technology of realizing the new definition of the kilogram, such as small mass standards realized by the voltage-balance method.

1. はじめに

正確な質量計測は、公正な商取引や租税の徴収といった法定計量分野において欠かせないものである。加えて力・圧力・トルク・密度・質量流量といった力学量の他、硬さ・強度といった物性量、エネルギーや濃度といった組み立て量の単位の実現にも欠かせないことから、非常に重要度の高い計測である。特に近年では技術の発達により工業製品の小型化が進み、質量以外の量を測る計測装置も高感度化、高精度化してきていることから、質量計測においてもより小さな質量でより高精度な測定を行う必要性が増してきている。

一方で計測器を校正・点検する際に用いられ、その計測精度を大きく左右する質量標準については、確認する限り多くの主要な国家計量標準研究機関 (National

Metrology Institute: NMI) で 1 mg が供給の最小値となっており、サブミリグラム領域と呼ばれる 1 mg 未満の質量領域における、校正サービスは未だ行われていない^{1)~5)}。

このように計測への要求と標準供給の範囲にはギャップが存在しており、各国 NMI はその溝を埋めるべく努めている。独立行政法人産業技術総合研究所 計量標準総合センター (NMIJ) においても、質量標準の供給範囲の下限をサブミリグラム領域にまで拡大することが検討されており、それに向けた取り組みが求められている。

このような状況を踏まえ本調査研究では、NMIJ における現状の質量標準の供給体制を例として紹介し、それによってサブミリグラム領域の質量標準の供給に関する課題を明らかにした。またサブミリグラム領域の質量標準の供給が要求されている技術分野についても調査をし、他にも今後それらの標準の供給によって新たに出て

*計測標準研究部門力学計測科質量力標準研究室

来ると考えられる需要についても考察を行った。最後にサブミリグラム質量標準の供給に貢献すると考えられる技術や取り組みについて紹介し、今後の標準供給に向けての展望を示す。

2. 質量標準と質量計測の現状

2.1 質量の単位、キログラムの定義と質量計測のトレーサビリティ

「キログラムは質量の単位であって、単位の大きさは国際キログラム原器 (International Prototype of the Kilogram: IPK) の質量に等しい」と定義されている⁶⁾。国際キログラム原器は白金 90 %、イリジウム 10 % の合金で、密度約 21.54 g/cm³、直径高さ共に約 39 mm の直円筒型分銅であり、メートル条約に基づいてフランスにある国際度量衡局 (Bureau International des Poids et Mesures, BIPM) で保管されている。メートル条約加盟各国には国際キログラム原器と同じ材質、形状の分銅が配布され、それぞれの国における原器 (各国キログラム原器) となっている。この国際キログラム原器を頂点とした、日本における質量計測のトレーサビリティ体系を図 2 に示す。

日本においては No.6 と番号を付された白金イリジウ

ム合金製の分銅が 1889 年の第一回国際度量衡総会における決議によって配布されることが決定し、翌 1890 年に到着した。以来 No.6 が日本国キログラム原器として我が国の質量計測のトレーサビリティの起点となっている。日本国キログラム原器は 30 年~40 年に一度 BIPM において国際キログラム原器との質量比較により定期的に校正を受けることになっており、直近では第 3 回定期校正 (1988-1992) にて校正されている。日本では日本国キログラム原器の他にも同じ白金イリジウム合金製の No.30 と No.E59 の 2 つの分銅を所有しており、それぞれを副原器、実験原器として質量一次標準の維持と供給に使用している。また 2009 年には新たに同材料の No.94 を導入し、仲介器として国際比較などに利用している⁸⁾。副原器は日本国キログラム原器を用いて 10-15 年周期で校正され、さらにその値を用いて 5 年~7.5 年周期でステンレス製の 1 キログラム標準分銅の校正が行われてきた^{9),10)}。現在では校正に用いる機器として手動の機械式天びんに代えて、自動測定が可能な電磁力平衡式の真空天びんを導入したことにより質量比較を効率よく実施できるようになったことや、質量比較の不確かさを低減できたことから校正の周期は短縮されてきている。

分銅の質量は、公称質量が等しく質量値が既知である参照分銅と、校正対象の分銅との質量比較によって決定



図 1 国際キログラム原器 (IPK)⁷⁾ (This photograph is reproduced with permission of the BIPM, which retains full internationally protected copyright (Photograph courtesy of the BIPM).)

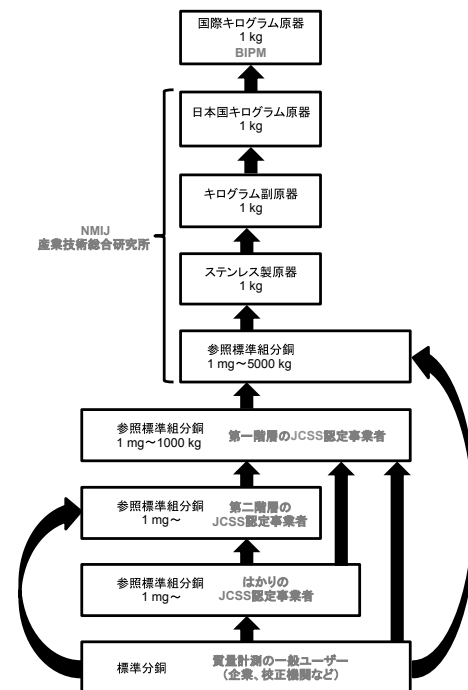


図 2 質量標準のトレーサビリティ体系

される。その際に使用される電磁力平衡式の真空天びんに代表される質量比較器では、分銅にはたらく重力を電磁力によって補償し、参照分銅と校正分銅との質量のわずかな差を釣り合いの位置を保つのに要する電流の差から算出する。このように比較する分銅の質量差を小さくすることで質量比較器の感度の非直線性による影響を軽減し、不確かさを減少させることができる。また特に白金イリジウム合金製分銅とステンレス鋼製分銅とを比較するときは両者の密度差が大きく、浮力補正による不確かさが大きくなってしまふ。この問題を解決するためにシンカー法¹¹⁾と呼ばれる方法で空気密度測定の不確かさを減少させている。

公称質量が等しい分銅どうしの校正は上述したように公称質量が等しい2つの分銅の対比較によって実現される。それに対して1 kg より大きい、もしくは小さい質量の分銅に値を付ける校正はそれぞれ倍量法、分量法と呼ばれる方法によって実現される。以下では参照分銅より小さい質量の分銅を校正する校正法である分量法¹²⁾について説明する。分量法は公称質量が等しい1個もしくは複数の分銅からなる分銅群の間の質量差を質量比較器によって測定することで実現する方法である。NMIJでは100 g, 200 g, 500 gといったように、最高位が1, 2, 5である分銅を参照分銅として値付けし質量標準として供給しており、これらの分銅を組み合わせることで公称質量の等しい分銅群を形成して質量比較を行っている。通常分量校正は参照分銅の十分の一の公称質量の分銅の校正を行うまでを1サイクルとしている。例えば1 kgの参照分銅から100 gの分銅を校正するためには、100 gの他にも同時に500 g, 200 gの分銅を用いて分量校正を行っている。この校正過程においては、公称質量が等しい組み合わせである1 kgと500 g×2, 500 gと200 g×2+100 g, 200 gと100 g×2といったように公称質量の等しい分銅群どうしの質量を比較していき、その結果得られた連立方程式を解くことで一つ一つの分銅の質量を決定し、最終的に1桁小さい100 gの分銅を校正する。このように参照分銅より一桁小さい質量の分銅を校正する作業を1サイクルとし、そのサイクルを繰り返すことによってNMIJでは最終的には最小1 mgまでの分銅の校正を行っている。

2.2 サブミリグラム分銅の校正に対する課題

分量法ではサイクルを繰り返すことによって原理的にはいくらでも小さい質量の校正を行うことができるが、実際には校正のサイクルの度に不確かさが積み重なるために、1 mg未満の分銅では校正の不確かさが相対的に

大きくなってしまい、標準分銅としての役割を果たすのが難しくなってしまうという問題がある。現状では1 mg分銅の校正において相対拡張不確かさ($k=2$)は0.1%程度であるが、これより不確かさが大きいとはかりの校正や点検のための参照分銅として使用できなくなる可能性がある。このことが現在サブミリグラム領域の質量標準を供給できていない一つの要因となっている。サブミリグラム領域の質量標準の実現性を占うために、海外のいくつかのNMIの間でサブミリグラム分銅を仲介器とした国際比較を行い、各NMIにおけるサブミリグラム領域の分銅の校正能力とその不確かさ評価の妥当性を検証したという報告がある¹³⁾。その報告では各機関において0.1 mg分銅の相対拡張不確かさが0.2%程度であると評価されたが、校正結果が不確かさの範囲内で一致しない事例も存在し、グラムのオーダーの分銅の校正と異なり整合性のある結果が得られていない。

またサブミリグラム質量標準の供給に向けての課題として校正による不確かさの積み重ねの他に、分銅自身にも大きな課題が存在する。1 mgの分銅はステンレス鋼のワイヤー製で、大きさは数 mm程度と非常に小さく、また非常に細いため取り扱いには熟練を要する。サブミリグラム領域になると分銅はより小さくなるため、取り扱いがさらに困難になると予想される。これは定期的にはかりの校正に標準分銅を使用しているユーザーからすると大きな問題である。取り扱いが困難なことに加えて形状安定性にも欠けるため、変形して識別が困難になることや、破損することも懸念される。加えて分銅は小さくなればなるほど質量に対する表面積の比率が大きくなるため、表面汚染や酸化などが分銅の質量に与える影響も大きくなることが予想され、長期的な質量安定性についても評価しなくてはならない。以上のように、1 mg未満のサブミリグラム領域では質量標準の供給には多くの課題が残っている。

3. 産業界における微小質量計測の現状

3.1 微小質量計測のニーズ

近年では最大ひょう量が数 g程度、最小表示が0.1 μgと非常に高感度で、表示桁が8桁にも及ぶウルトラマイクロ天びんと呼ばれる電子天びんが販売され^{14), 15)}、一般のユーザーでも手軽に1 mg未満の質量計測ができるようになってきている。これらの電子天びんの登場に伴って、サブミリグラム領域の質量計測に対する需要が今後も更に増大していくことが予想される。これらウルトラマイクロ天びんの動作原理は電磁力補償式というもので、

測定物による荷重と電磁力が釣り合うようにコイルに流れる電流を調整し、その電流値と質量が比例するという関係を利用して質量を測定している。しかしその比例関係は天びんの構造や、気温や気圧の変化といった外的要因によって理想的な値からは外れてしまう可能性が想定されるため、測定対象と質量の近い質量標準を用いることで、電子天びんが正しい値を示していることを定期的に確認することが非常に重要である。またサブミリグラム質量標準は、非常に高精度な質量比較が必要な原器用の質量比較器の感度を校正するためにも有用であると期待されている¹⁶⁾。

しかしながら、上述したようにサブミリグラム領域では標準分銅が供給されていないため、その領域での質量計測の精度については十分に保証できていないのが現状である。こういった問題を踏まえると、サブミリグラム領域の質量標準に関しては、この領域での高精度な質量測定を必要とする分野において、高精度な天びんの点検や校正の際に需要が見込まれる。そこで本調査研究ではサブミリグラム領域での高精度な質量測定を行っている、ウルトラマイクロ天びんのユーザーであるいくつかの企業に対して聞き取り調査を行い、微小質量計測に対する要求を調査した。具体的な調査内容は、ウルトラマイクロ天びんの使用用途、測定質量の範囲（主に下限値について）、要求精度などである。表1にヒアリング調査結果の中で、サブミリグラムの質量標準に関係が深いと考えられる企業と、そこで行われているウルトラマイクロ天びんの使用用途などを示す。

調査対象の中で、製薬会社A、Bはいずれもサブミリグラム領域の質量測定を行っており、それぞれ測定範囲の下限値は0.1 mgと0.5 mgであった。創薬プロセスでは多種多様で貴重な有機化合物を扱うため、一つ一つの化合物の合成量は必然的に少なくなり、各々の化学分析に用いる事のできる試料の量も限られてくる。また使用する試料を削減することによって開発段階でまだ効能が分かっていない薬品の暴露リスクの低減にもつながる。こういった理由から、製薬会社A、Bでは少量の試料の質量測定を行う測定の需要が生まれている。微小質量計測は固体試料を現状よりも削減するためには不可欠であ

る。また液体試料についても、溶液調整の段階において質量ベースで溶質を測定するものに関しては、溶質の削減が溶媒の削減にもつながるため、新薬開発過程において非常に重要である。これら2つの企業において1 mg未満の試料を用いる化学分析の手法として挙げられたのは、CHN元素分析などの元素分析法、定量NMR法、赤外分光法、イオンクロマトグラフ法といった試料の種類は固体液体様々で、微小な試料でも定量が可能な高精度測定法である。このような高精度な化学分析では、現在分析が行われているものよりも少量の試料でも定量が可能であるものの、質量測定の下限値の大きさが試料削減の足枷になっている事例がある。ウルトラマイクロ天びんの最小目盛りは0.1 μgであるため、現状でもマイクログラムレベルの質量測定は感度としては十分可能であるが、その領域において、現状では高精度な質量測定を行うのは不可能に近い。特に創薬の分野においては、最小計量値の決定に関して米国薬局方（United States Pharmacopeia: USP）というアメリカ合衆国の品質規格書が日本国内の多くの製薬会社でも基準として採用されており、質量測定において非常に厳しい精度が要求されている。米国薬局方の中では精密な化学分析のプロセスにおいて、そのプロセスの一部である質量計測では計測の不確かさが0.1%を超えないことが求められている¹⁷⁾。その基準を満たすことを保証するためには、計測の際に標準分銅を用いてその計測値の不確かさが0.1%以内であることを確認する作業が必要となるが、現時点では標準が供給されていない1 mg未満の領域でこの要求を満たすことは困難である。したがって現時点ではサブミリグラム領域では、米国薬局方に準拠する精確な分析を行うことは難しく、試料の削減がこれ以上進まない状況になっている。

以上のように、特に創薬分野においては高精度なサブミリグラム質量標準の供給による質量計測の高精度化が分析試料の削減に直結すると考えられる。そういった事情から、サブミリグラム質量標準の供給によって新たな薬品の開発効率が向上し、またコストダウンにも結びつくことで新薬開発のスピードアップに貢献できると期待できる。

表1. サブミリグラム計測の活用事例

対象企業	製薬会社A			製薬会社B			化学分析会社C			電気機器メーカーD
使用用途	元素分析 試料調整	イオンクロマト グラフィー試料調整	赤外分光 試料調整	元素分析 試料調整	定量NMR 試料調整	元素分析 試料調整	定量NMR 試料調整	熱ルミネッセンス法 試料調整	ダストの質量測定	
最小計測値	0.6 mg	0.1 mg	0.5 mg	0.5 mg	0.5 mg	2 mg	1 mg	1 mg 未満	10 μg	
要求精度	0.1%	0.1%	-	-	-	0.1%	可能な限り	可能な限り	-	

一方化学分析会社 C ではサブミリグラム領域の質量測定として熱ルミネッセンス法¹⁸⁾という分析手法の試料調整を行っている。熱ルミネッセンス法とは食品に対して行われた放射線照射による消毒の履歴を調べる方法で、食品の表層に付いている砂や土を集めて試料とするため得られる量が非常に少なくなり、微小な質量の計測が必要となる。またこの分析法自体は非破壊分析であり、その後にも試料は他の分析へと再利用されるため、サンプルの一部紛失などがないかを調べるためにマイクログラムオーダーの高感度な質量測定が必要になる。またサブミリグラム領域ではないが、CHN 元素分析や定量 NMR といった分析手法では数 mg の試料を扱っているとのことであった。同社では分析精度の管理として、測定対象の質量より一桁小さい質量の標準を用いて天びんの点検を行うことが社内規定で定められており、こういった 1 mg 以上の質量測定においてもサブミリグラム質量標準の供給が望まれている。

電気機器メーカー D では自社製品の環境安全性を確認するため、ドイツの環境ラベルであるブルーエンジェルマークの申請基準に基づいて、プリンタやコピー機から排出される粒子状物質の質量計測を行い、50 mg 程度のフィルターに捕集した 10 µg 程度の粒子の質量を計測している。計測される粒子の質量が規制基準値に近い場合は、質量計測の精度が基準の可否に直結するため、サブミリグラム領域での計測精度を高めることは重要であり、こういった環境分析の分野においてもサブミリグラム質量標準の需要が存在する。

微小質量計測はナノテクノロジーにも大きな役割を果たすと期待されている。その例として、インクジェット技術を応用した電子デバイスや三次元物体の作成が挙げられる。電子デバイスの製造にインクジェット技術を用いたものを特にプリンテッドエレクトロニクスと言い、近年その技術に注目が集まっている¹⁹⁾。プリンテッドエレクトロニクスではインクの代わりに半導体や金属を融解もしくは分散させた電子機能性インクの微小な液滴を基板に塗布することで微細な電子デバイスを作成することができる。プリンテッドエレクトロニクスのメリットとしては小面積から大面積の印刷が可能なこと、省資源かつ簡便に電子デバイスを作成できることや、作成したデバイスに可塑性を持たせることができる点などが挙げられ、今の半導体デバイスの作成法に比べて大幅な効率アップを見込むことができる。このプリンテッドエレクトロニクス技術では、電子機能性インクの液滴一つ一つの量制御が非常に重要な技術要素になるが、液滴の量を正確に評価することさえできていないのが現状である。

なぜならば液滴は数 pL ~ 数十 nL と非常に微量であるので、今現在は液滴の形状および断面積から体積を推定するしかなく、計測の不確かさが相当大きくなっているからである。もし微小質量標準によって電子機能性インク一滴の量を質量ベースで高精度に評価できるようになれば、プリンテッドエレクトロニクスによる電子デバイスの作成を今より高精度に行うことが可能になると期待される。

3.2 微小力校正への応用例

SI (Le Système International d'Unités) 組立単位の一つで力学量の一つである力 (単位はニュートン (N)) は産業界の広い範囲で計測が行われている。力の標準は通常、質量と重力加速度の標準から組み立てて実現されるため、力標準の供給範囲は質量標準に大きく依存している。1 mg 未満の質量標準が供給されていないことから、1 mgf、つまり約 10 µN より小さい力の標準は、質量標準を基に力標準を実現している現状では実現できていない。NMIJ の 10 N を始めとして、実際に他国の主な NMI でも 1 N を下回る力標準を供給しているところは見当たらず^{5), 20)-22)}、質量標準の下限に相当する力よりも大きい範囲でしか力の標準は供給できていない。力標準の供給下限を下回る範囲で力計等を校正する必要がある場合は、ユーザー自身が標準分銅と各地で計測されている公知の重力加速度の値を用いて、校正を実施しているのが現状である。このことから特により小さい質量標準の供給が、力標準の下限の更なる拡張に直結する。したがって 10 µN 未満の微小力の標準が必要とされる分野においては、サブミリグラム領域の質量標準の需要が存在する。そのため、以下では 10 µN 未満の微小力を発生および測定する必要がある分野について記述する。

10 µN 未満の領域での力校正の需要としては、まず薄膜の材料特性を調べるナノインデンテーション法が挙げられる。薄膜は半導体デバイス、情報蓄積メディア、微小電子機械システム (MEMS) などの多くの工業製品に使用され、その物理特性は材質が同じでもバルクのそれとは異なると考えられているため、デバイスの設計、製造にはその物理特性の評価が非常に重要である^{23), 24)}。ナノインデンテーション法とは、薄膜にダイヤモンドチップからなる圧子押しこみ、圧子にかかる力 (荷重) と押し込み量 (変位) の関係から硬さやヤング率を算出し、薄膜の物理特性を評価する手法である。この方法では荷重-押し込み量の曲線を描くために広範囲の力の出力が必要となり、1 µN (およそ 0.1 mgf) といった微小

力も用いられることがある。ナノインデンテーション法における力の校正は標準分銅を用いて行われるが、標準分銅による力の下限 1 mgf (約 10 μ N) 以下の力に関しては、出力装置の直線性に頼るか電子天びんを用いて計測した 1 mg 未満の質量のおもりを用いて行われる。しかしながら前者には装置の直線性の問題が、後者には電子天びんの直線性のズレに関する問題が存在している。今後サブミリグラム質量標準が供給されることによって微小力の高精度な校正が実現できれば、荷重と押し込み量の関係をより正確に把握することができ、薄膜の性質をより詳細に評価することが可能になると期待される。

微小力校正の需要としても一つ挙げられるのが原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) のカンチレバーの校正である。AFM とは非常に小さな探針を試料に近づけた時に発生する原子間力を検出し、試料表面を走査することによって表面形状像を得る装置である。AFM には表面像を得ること以外にも、その探針に働く力の絶対量を測定することによって細胞の粘弾性や剛性を測定することや、引っ張り力の測定によって分子構造を明らかにすることにも応用が可能である。原子間力顕微鏡の探針はカンチレバーの先端に接続されており、そこに働く力はカンチレバーのバネ定数に探針の変位を乗じることで算出できる。探針の変位は光てこ方式によって長さの標準にトレーサブルに求められるが、カンチレバーのバネ定数は熱ゆらぎによる校正法が確立されているものの²⁵⁾、その方法は質量の標準にトレーサブルではなく、不確かさも % オーダーと大きい²⁶⁾。AFM による微小力測定には、ナノインデンテーション法のように生物分子の剛性などの機械的特性を調べるといった事例や、探針と生物分子の一部を固定して引っ張ることで、分子内にある原子どうしの結合エネルギーを測定して分子構造を明らかにするといった学術的な応用例もある^{27), 28)}。このような応用例では質量にして ng ~ μ g に相当する力の発生や測定を必要とするため、サブミリグラム領域の質量標準によってカンチレバーの校正を行うことが、測定の高精度化を図る上で今後必要になると考えられる。

4. 微小質量標準に関する取り組み

4.1 サブミリグラム領域の標準分銅の開発

これまで述べてきたように、サブミリグラム領域の質量標準の需要は近年高まってきている。こういった状況において、国内のある分銅メーカーは、0.1 mg ~ 0.8 mg のマイクログラム分銅の販売を開始した²⁹⁾。これらの分

銅はステンレス製で、薄い板の形状をしている (図 3)。

1 mg の標準分銅はステンレス鋼製のものが一般的であるが、この例のようにサブミリグラム領域の分銅も同素材で製造すると、体積が小さいために取り扱いが難しくなるなどの問題が生じることは先に述べた。実際に筆者がこのステンレス製の板状分銅を使用してみたところ、全長が数 mm と非常に小さいためピンセットで操作することが困難であった。また厚みが非常に薄いため丸まってしまうなどの変形が起こりやすく、時には破れてしまうこともあった。公称質量の同じ分銅が複数ある場合には分銅の表面に識別記号を刻印し、識別できるようになっているが、これも変形によってわかりにくくなってしまう危険性があった。このようにステンレス鋼製の分銅をサブミリグラム領域の標準として用いるにはまだ課題が多い。

このようなステンレス鋼製分銅の欠点を解決するために、1 mg 未満の標準分銅をステンレス鋼よりも密度の小さい素材で製造することによって体積を大きくし、扱いやすい分銅を作る取り組みが最近盛んになってきている。フランス LNE (Laboratoire national de métrologie et d'essais) では、質量比較器の感度校正に用いる分銅としてアルミニウム合金製の線状のマイクログラム分銅を作成して、その質量を評価したという報告がある³⁰⁾。LNE の作成した分銅の質量は 100 μ g ~ 900 μ g であり、その一部の分銅の形状は図 4 の通りである。これらの分銅について作成機関である LNE を含め、イギリス NPL (National Physical Laboratory)、ドイツ PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) の 3 機関によって 2008 年から 2009 年にかけて分量法で質量校正を行う国際比較が行われた。同時期に行われた 100 g と 10 g の分銅の質量比較の結果とともにこれらのマイクログラム分銅の質量比較の結果を図 5 ~ 図 9 に示す¹³⁾。この国際比較では

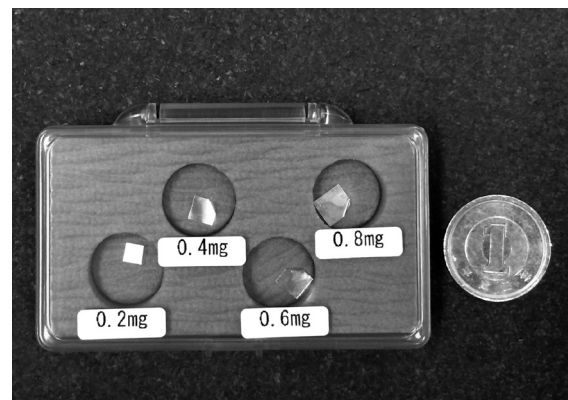


図 3 国内分銅メーカー製のマイクログラム板状分銅

期間中にLNEで1回, NPLで1回, LNEで2回, PTBで1回, LNEで1回という順に計6回質量測定を行っていて, 図の横軸は各測定が行われた日時を表している. 凡例の Excluded は6回の測定結果の中で外れているため除外された測定データである. 一方で Included は各分銅の質量を決定するために用いられ, その値から

各分銅の質量とその不確かさを Ref および $Ref \pm u$ としてプロットしている. 質量比較の結果, マイクログラム分銅において測定における拡張不確かさは $0.2 \mu\text{g}$ 程度であった. これは一番質量の小さい $100 \mu\text{g}$ の分銅において相対値で 0.2% となり, 非常に良好な結果であると言える. 10 g での6回の測定では各機関での値が

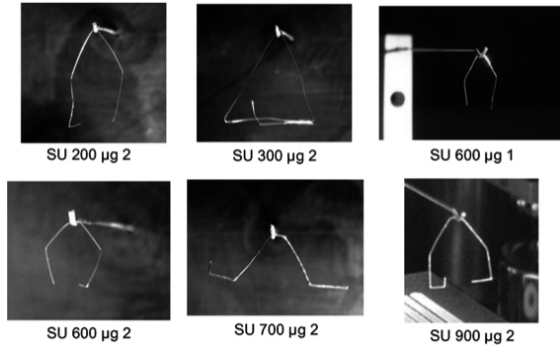


図4 LNEのマイクログラム線状分銅³⁰⁾

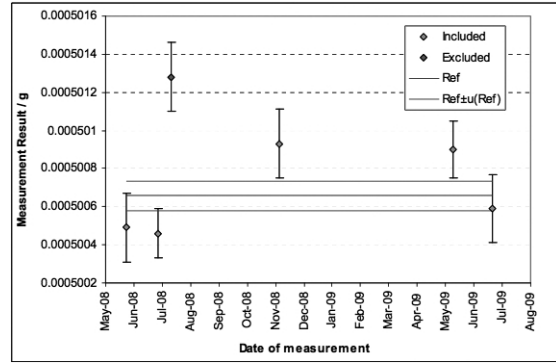


図7 0.5 mg分銅の国際比較の結果¹³⁾

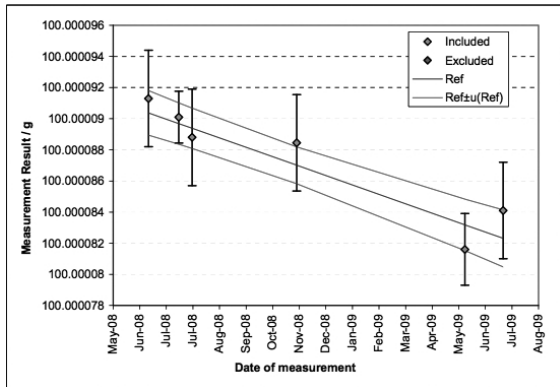


図5 100 g分銅の国際比較の結果¹³⁾

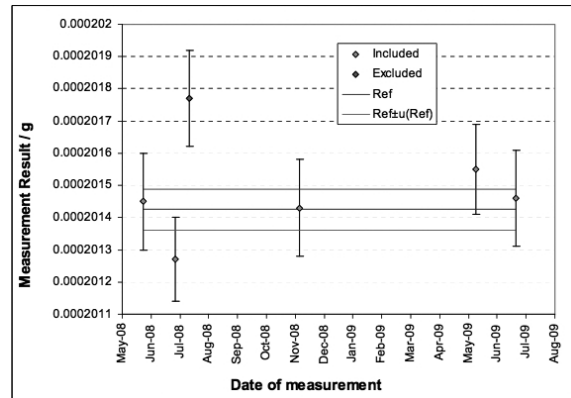


図8 0.2 mg分銅の国際比較の結果¹³⁾

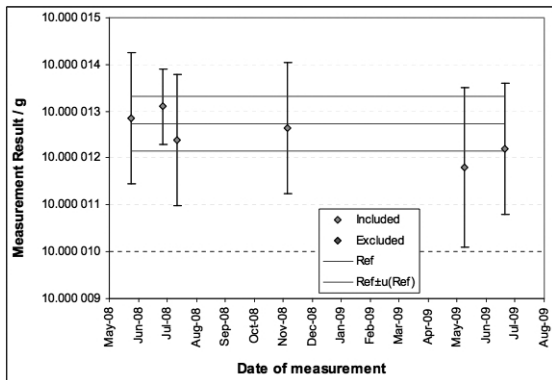


図6 10 g分銅の国際比較の結果¹³⁾

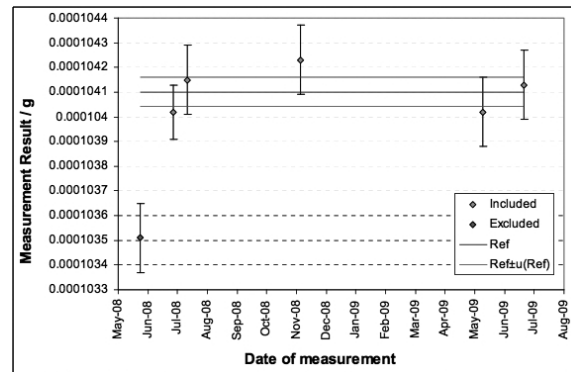


図9 0.1 mg分銅の国際比較の結果¹³⁾

(figure 4 to 9 are reproduced with permission of the BIPM, which retains full internationally protected copyright.)

非常に良く一致している。一方 100 g 分銅の測定結果が食い違っているように見えるが、LNE による同一機関による 4 つの測定値において時間による減少が見られることから、実際に分銅自体の質量減少があったと考えられる。その事を踏まえると 100 g 分銅の 6 回の測定は不確かさの範囲内でよく一致していると言える。しかし 0.5 mg, 0.2 mg, 0.1 mg の分銅では一貫した質量の増加や減少といった傾向も見られないにも関わらず、拡張不確かさの範囲を超えて整合性の取れない測定値が一部に見られた。

この報告では、これらの原因は測定の間偶然起こってしまった質量変化や、マイクログラム分銅の質量の長期安定性の問題ではないかと推測されている。現状でこれらの分銅を標準として用いる際には測定の不確かさに加えて、分銅の質量の不安定さを加味して不確かさを見積もる必要があると考えられる。

LNE の他にもアルミニウム製のマイクログラム分銅を作成、およびサブミリグラム質量標準として用いる動きがある。外国のある分銅・天びんメーカーはアルミニウム製で線状のマイクログラム分銅を商品として提供し始めている³¹⁾。また中国 NIM (National Institute of Metrology, China) において、そのマイクログラム分銅の質量評価が行われた³²⁾。NIM における質量評価はウルトラマイクロ天秤を用いた分量法によってなされ、100 μg における測定の拡張不確かさは 3 μg 程度だった。この結果は相対値で 3 % ほどであり、ほとんどの要因は参照標準の不確かさであるとされている。したがって NIM の質量校正においてはマイクログラム分銅の質量安定性よりも、分量の手順の繰り返しによる不確かさの累積の方が課題であることが浮き彫りになった。

筆者がこのアルミニウム製のマイクログラム線状分銅を試みに使用したところ、ステンレス鋼製の板状分銅に比べて視認性やピンセットでのハンドリングにおいてやや劣るものの十分に許容範囲であり、ハンドリング時に変形しにくいことから、全体としては使いやすいという印象を持った。その分銅を電子天秤に載せた様子の写真を図 10 に示す。一方で質量の長期安定性についてはまだ十分に評価はされていない。このようなアルミニウムを主成分とした素材で作られたマイクログラム分銅がサブミリグラム領域の標準分銅として用いることができるかを見極めるためにはその使いやすさ、すなわち形状安定性やハンドリングの容易さ、を今後より詳しく客観的に評価し、また質量の長期安定性についても調べていく必要があると考える。また同時並行でアルミニウム以外でも、低密度、表面の安定性、加工の容易さ、硬さといっ



図 10 ウルトラマイクロ天秤に載せられた外国メーカー製の 0.1 mg 線状分銅

た条件を満たす分銅に適した素材の探索や、ハンドリングや識別のしやすい形状の分銅の開発が、サブミリグラム領域の標準分銅の供給のためには必要になるであろう。

4.2 キログラムの再定義

2011 年に開催された第 24 回国際度量衡総会 (Conférence Générale des Poids et Mesures: CGPM) において、現在のキログラムの定義である国際キログラム原器を将来的に廃止し、基礎物理定数であるプランク定数 h に基づいてキログラムを再定義することが合意された³³⁾。長さの単位がメートル原器から光の速さに基づき再定義されたように、他の SI 基本単位がすべて基礎物理定数および普遍的な物理現象に基づいた定義へと移行した中、質量の単位キログラムだけが人工物による定義のままメートル条約締結以来 120 年余りが過ぎてしまっている。人工物による定義にはいくつか問題点が指摘されているが、その一つに定義される質量の不安定さがある。人工物であるキログラム原器には表面への不純物の吸着による質量の増加や、物理的な欠損による質量の減少といった危険性があり、実際に各国のキログラム原器の質量が最初に各国に配布された時と比べて $-50 \mu\text{g} \sim +65 \mu\text{g}$ 程度変化したことが、第三回定期校正 (1988-1992) の際に報告されている³⁴⁾。また国際キログラム原器自体の質量も第三回定期校正の前に行われた洗浄によって約 60 μg 減少したと報告されている³⁵⁾。このように現在の人工物による定義では時間の経過とともに各国キログラム原器の質量が変動することや、さらに言えばキログラムの定義そのものである国際キログラム原器の質量自体も変化するという危険性をはらんでお

り、一刻も早い再定義が望まれている状況である。

基礎物理定数によってキログラムが再定義されれば、実現される質量が不変であることから、キログラムの定義も時間変化しない不変なものになる。またこのような時間的な不変性以外にも、これまではBIPMに赴いて国際キログラム原器との比較を行うことが不可避であったものが世界中どこでもキログラムの定義を実現できるようになり、場所に依存しない空間的な普遍性をも持つことになる。加えて再定義後は必ずしも1 kgに限らず任意の質量においても定義を実現できるようになるため、何段階もの分量・倍量の校正作業を経ることなく小質量や大質量の標準を実現することが可能になる。これによって特に微小質量標準での不確かさを低減できると期待される。すなわち、前述したように、サブミリグラム領域の質量標準を設定し供給する際には、分量校正作業の繰り返しによる不確かさの積み重ねが深刻な課題の一つになるが、キログラムの再定義後には分量校正作業を経ずに定義から直接1 kg以外の質量の標準を実現することで不確かさの積み重ねを回避することが可能になると考えられている。

このようにキログラムの再定義は微小質量標準の実現に大きな役割を果たすことが期待されている。そこで以下でキログラムの再定義方法および再定義後のキログラムの実現方法について紹介する。

4.2.1 キログラムの新定義の現示方法

キログラムの新しい定義は“キログラム、kgは質量のSI単位であり、その大きさはプランク定数が $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$ および J s という単位で表されるとき、厳密に 6.626068×10^{-34} に等しいとすることにより定められる。”という表現になる見通しであることが、国際度量衡委員会(International Committee for Weights and Measures, CIPM)の質量関連量諮問委員会(Consultative Committee for Mass and Related Quantities, CCM)のキログラムの現示作業部会(Working Group on the Realization of the Kilogram, WGR-kg)で現在検討されている*Mise en Pratique of the definition of the kilogram*という文書の草案に記されている³⁶⁾。プランク定数 h は普遍的な基礎物理定数であり、以下の式の通りエネルギー E を介して質量 m と光子の周波数 ν を結びつけるので、また真空中での光の速さ c はすでに定義値となっているのでプランク定数から質量を定義することが可能である。

$$E = mc^2 = h\nu$$

一方で現在のところプランク定数は不確かさを持った値

であるため、この方法でキログラムを再定義するためにはプランク定数を定義値にすることが必要となる。プランク定数を定義値にするためにはプランク定数をより高い精度で実験的に決定することが課題である。キログラムの定義を切り替える際に、プランク定数の測定精度が相対値で現状の国際キログラム原器の質量の安定性よりも大きいと、再定義の前後で現示される1 kgの値に無視できない程の差異が生じて、世の中で行われている質量計測にも大きな混乱をもたらす恐れがあるためである。このようにキログラムの定義を、今実現している質量から大きな齟齬が生じないように移行するためには、国際キログラム原器の質量の相対的な安定性である 5×10^{-8} 程度を上回る精度でプランク定数を測定することが不可欠であり、多くのNMIにおいてプランク定数の高精度な測定を目指した実験が進められている。そのプランク定数の高精度な測定には有望とされる方法が2つある。ひとつはワットバランス法でもう一つはX線結晶密度法である。すでにいくつかのNMIではこれらの方法の開発に取り組んでおり、相対値で 5×10^{-8} に迫るか上回る精度でプランク定数の測定がなされている。以下でその方法の詳細について述べる。

4.2.2 ワットバランス法

ワットバランス法の概念は1976年にNPL(英)のKibbleらによって提唱されたものであり³⁷⁾、電気的に発生させた力と重力を釣り合わせてプランク定数の測定を実現させる方法である。中でも特に電磁気力を用いる手法をワットバランス法という。ワットバランス法の概要とプランク定数の測定についてはA.Eichenbergerらの報告³⁸⁾が詳しい。ここでは簡単にその原理と測定方法を紹介する。ワットバランス法によるプランク定数の測定には大きく分けて2つの実験モードが存在しており、それぞれを静的モードと動的モードとここでは呼ぶことにする。

(1) 静的モード

1つ目の測定モードである静的モードは、電流を流した磁場中にあるコイルに働く力と分銅にはたらく重力が釣り合うように分銅を静止させるモードである。磁場中に垂直な向きで置かれたコイルに電流を流すと磁場から図11(1)のようにローレンツ力を受ける。その大きさは、電流および磁束密度、コイルの巻数などのパラメータによって決定される。コイルに働く電磁気力と質量が既知の参照分銅にはたらく重力が釣り合うように電流を制御した状態では、次式が成り立つ。

$$F = mg = -I \frac{\partial \phi}{\partial z}$$

ここで F はコイルに働く力, I はコイルに流れる電流, Φ はコイルを貫く磁束, z はコイルの鉛直方向の移動距離である. また m は参照分銅の質量, g は重力加速度である. このように静的モードでは, 分銅にはたらく重力と電磁力のつり合いの式を得ることができる. ここで式中の $\partial\Phi/\partial z$ はコイルの形状や磁場の強さから決定されるファクターであり, 基本的にその値は実験中で一定であるとみなすことができる.

(2) 動的モード

動的モードでは一様で時間変化のない磁場中でコイルを一定速度で動かすことで, 電磁誘導によりコイルの両端には以下の式で表される電位差 $U[V]$ が発生する.

$$U = -\frac{\partial\phi}{\partial t} = -\frac{\partial\phi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{\partial\phi}{\partial z} v$$

ここで Φ はコイルを貫く磁束, t は時間, z はコイルの鉛直方向の移動距離, v はコイルの動く速度である. このように動的モードの実験では電圧, コイルの移動速度の計測からコイルや磁場の形状ファクターである $\partial\Phi/\partial z$ を算出することができる. したがって静的モードによって得られた式とこの式を合わせることによって次式を得ることができる.

$$UI = mgv$$

この式の両辺の次元は仕事率 W であり, この手法がワットバランス法と呼ばれる所以となっている.

2つのモードでの測定によって電圧と電流, 重力加速度, コイルの移動速度と質量が一つの式によって結びつくわけであるが, この式から質量とプランク定数の関係を論じるために先ず密接に関係する現在の電気標準の実現法について説明する. 今日電気量については, 2つの量子的な現象であるジョセフソン効果と量子ホール効果

によって高精度な標準が実現されている³⁹⁾. ジョセフソン効果とは薄い絶縁層を挟んだ2つの超電導体のジョセフソン接合において, トンネル効果によって電流が流れる現象である⁴⁰⁾. ジョセフソン効果の中でも特に交流ジョセフソン効果 (ジョセフソン素子にマイクロ波を照射すると, そのマイクロ波の周波数に応じて以下のようなステップ電圧 U_n が発生する現象) を利用することによって, 非常に高精度な電圧標準が実現されている. その時 n 番目のステップのジョセフソン電圧 U_n は以下の式で表される.

$$U_n = \frac{nf}{K_J} = \frac{nfh}{2e}$$

ここで f はマイクロ波の振動数, K_J はジョセフソン定数 ($K_J = 2e/h$, e は電荷素量) と呼ばれる定数である. この式によって電圧 U をプランク定数 h と電荷素量 e で表し, 電圧標準が実現されている.

また量子ホール効果とは, 異なる種類の半導体の接合面などに現れる二次元電子系を低温, 強磁場化に置くとプラトーと呼ばれる領域において抵抗値が量子化される現象である⁴¹⁾. 今日ではその現象を利用して電気抵抗の標準が作られ, その抵抗値は以下の式で表すことができる.

$$R_{H(i)} = \frac{R_K}{i}$$

ここで i は整数, R_K はフォンクリッツィング定数 ($R_K = h/e^2$) であり, これによって抵抗値をプランク定数と電荷素量によって表すことができる.

これらの量子的な電気標準を用いた高精度な測定から電圧, 電流を求める式とワットバランス法の2つのモードでの測定結果を結びつける式から, 以下の式が得られる.

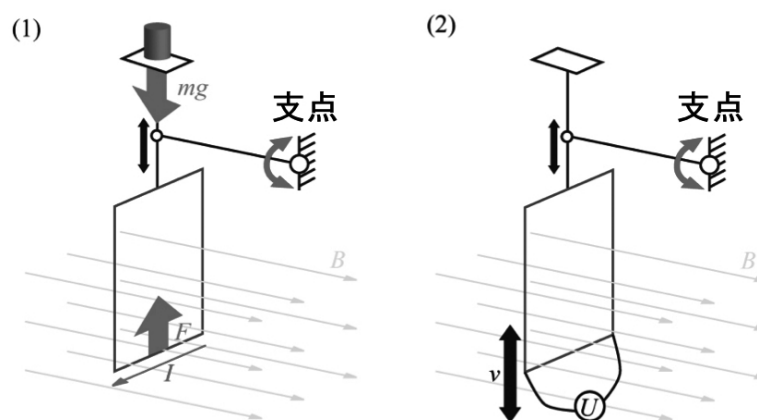


図 11 ワットバランス法の2つのモードの概念図

$$h = Cmgv$$

ここで C はワットバランス法の2つのモードにおいて、電流や電圧の測定の際に算出されるパラメータである。このように、ワットバランス法では質量、重力加速度、速度、電圧や抵抗といった量の測定値からプランク定数を算出することができる。これらの測定を 10^{-8} よりよい相対不確かさで行うことができれば、プランク定数は最終的に 10^{-8} 程度の不確かさで求めることができると考えられている。ワットバランス法を用いて今現在プランク定数の測定を行っている研究機関には、アメリカ NIST (National Institute of Standards and Technology)⁴²⁾、フランス LNE⁴³⁾、BIPM⁴⁴⁾、スイス METAS (The national metrology institute)⁴⁵⁾、カナダ NRC (National Research Council Canada)⁴⁶⁾ があり、その測定結果に関しては後述する。

4.2.3 X線結晶密度 (X-Ray Crystal Density, XRCD) 法

ワットバランス法により決定したプランク定数を用いたキログラムの再定義とは異なるもう一つのアプローチとして、以前からアボガドロ定数を用いて原子の個数によって質量を定義するという考えが提唱されてきた。アボガドロ定数はミクロな原子や分子の質量とマクロな質量を結びつける定数であるため、それを用いての質量の再定義方法は非常に自然な考え方であり、プランク定数を用いたものに比べて直感的に分かりやすいものであると言える。具体的には“キログラムは基底状態にある静止した $5.018\cdots \times 10^{25}$ 個の炭素原子¹²Cの質量に等しい”といった定義が考えられる。ここで $5.018\cdots \times 10^{25}$ はアボガドロ定数の1000/12倍の値である。一方でアボガドロ定数は現在、相対質量が12である炭素の安定同位体¹²Cの12g中に含まれる原子の個数として定義されているが、やはりこの値もプランク定数同様、現状では不確かさを持った値である。アボガドロ定数に基づいたキログラムの定義を実現するためには 10^{-8} 程度の不確かさでアボガドロ定数の測定を行って、再定義の前後で現示される1kgの値に不連続が起こらないことを確認し、最終的にはアボガドロ定数の方を定義値するという段階を踏む必要がある。そのためのアボガドロ定数の精密測定法が、ここで紹介するX線結晶密度法である。X線結晶密度法については藤井らの解説が詳しいので、以下の記述ではそれらを参考にした^{47), 48)}。X線結晶密度法によるアボガドロ定数の精密測定と、それによるキログラムの再定義は一見プランク定数を用いたキログラムの再定義とは互いに独立した方法のように見える。しかしプラ

ンク定数とアボガドロ定数には以下の様な厳密な関係式が成り立つことがわかっている。

$$h = \frac{cM_e\alpha^2}{2R_\infty N_A}$$

ここで h はプランク定数、 c は光速、 M_e は電子のモル質量、 α は微細構造定数、 R_∞ はリュードベリ定数、 N_A はアボガドロ定数である。これらの定数の中で、プランク定数とアボガドロ定数以外は良好な精度で求められており、右辺でアボガドロ定数を除いた

$$\frac{cM_e\alpha^2}{2R_\infty}$$

の項の現時点での相対標準不確かさは 7.0×10^{-10} と、プランク定数やアボガドロ定数に比べて一桁以上も小さい不確かさで求められている⁴⁹⁾。したがって 10^{-8} 程度の相対不確かさでアボガドロ定数を決定することができれば、プランク定数もほぼ同等の相対不確かさで決定できる。つまり、アボガドロ定数を高精度に求めることはプランク定数を高精度に求めることと同義であるといえる。現在ではキログラムの新しい定義はアボガドロ定数ではなく、上で述べたようにプランク定数を用いてなされることで合意されている。プランク定数はジョセフソン定数やフォン・クリッツィング定数を介して電気標準とも密接に関わりを持っているため、プランク定数による新定義の方が、利点が多いと考えられているためである。したがってX線結晶密度法はアボガドロ定数を精密に測定する方法ではあるが、ワットバランス法とは別のアプローチでプランク定数を間接的に測定する方法であるとも位置づけられる。

X線結晶密度法とは単結晶シリコンの質量、体積、モル質量からアボガドロ定数を精密測定する手法である。シリコンの単結晶中において、シリコン原子は図12のようなダイヤモンド構造を取り、単位格子あたりに含まれる原子の数は8つである。したがって純粋なシリコン結晶が存在し、その体積が明らかであれば、結晶が単位格子の何単位分かを計算することによって、結晶中のシリコン原子の数を求めることができる。また、そのシリコン結晶の質量とモル質量の比から物質量が算出することができるため、物質量と原子の個数からアボガドロ定数を計算することができる。このときアボガドロ定数 N_A は

$$N_A = \frac{8MV}{m\alpha^3}$$

と表される。ここで m はシリコン球の質量、 α はシリコン単結晶の格子定数、 M はシリコンのモル質量、 V はシリコン球の体積である。

この実験ではそれぞれの量を、アボガドロ定数の相対不確かさの目標である 10^{-8} より良い精度で測定することが肝心である。各測定を高精度に行うために、NMIJを始め、ドイツPTB、オーストラリアNMIA (National Measurement Institute, Australia)、アメリカNIST、イタリアINRIM (Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica)、BIPM、ベルギーIRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) といった多くの機関が測定に関わってこの実験が実際に行われている⁵⁰⁾。

4.2.4 プランク定数の測定の現状とキログラムの再定義への道のり

ワットバランス法によるプランク定数の測定は20年以上前から行われており、X線結晶密度法による測定は2011年に最新の値が公表されている。これまでに行われたワットバランス法やX線結晶密度法によるプランク定数の測定結果を図13に示す。横軸が測定を行った機関および年代を表している。IAC-2011が2011年に発表されたNMIJを含むアボガドロ国際プロジェクトで得られたX線結晶密度法からのプランク定数の値である。ほかの測定値はすべてワットバランス法によるものである。2013年までの測定値の中で不確かさの小さい測定値がNIST (US) -2007とIAC-2011である。その相対標準不確かさはNIST (US) -2007が 3.6×10^{-8} で、IAC-11が 3.0×10^{-8} と、すでに国際キログラム原器の質量安定性を上回りつつあった。しかしこれら2つの値の間には不確かさの範囲を超えた差が存在しており、差異の原因の究明が待たれている。最終的に再定義を実行するためには、質量標準の連続性を保つために、互いに矛盾しない3つ以上の独立した測定データが必要であり、またそれらの相対標準不確かさが 5×10^{-8} 以下であり、かつ少なくともひとつは 2×10^{-8} 以下であることが必要である

と2010年にCCMは勧告している⁵¹⁾。2014年になってカナダNRCとアメリカNISTから最新のワットバランスによるプランク定数の測定値が発表された。図14に近年のプランク定数の主要な測定値であるNISTの2007年、2014年の測定値 (NIST-3, 2007とNIST-3, 2014)、アボガドロ国際プロジェクトの測定値 (IAC, 2011)、METASの2011年の測定値 (METAS-1, 2011)、NRCの2014年測定値 (NRC-1, 2014) の比較を示す。NISTの最新データ (NIST-3, 2014) はNISTの2007年の測定データ (NIST-3, 2007) より不確かさは大きくなっているものの、アボガドロ国際プロジェクト (IAC, 2011) と不確かさの範囲内で一致している。NRCの最新データ (NRC-1, 2014) は相対標準不確かさが 1.8×10^{-8} とプランク定数の測定値の中でもっとも良いものとなっていて、アボガドロ国際プロジェクト (IAC, 2011) と不確かさの範囲内で一致している。しかしNISTの最新データ (NIST-3, 2014) とNRCの最新データ (NRC-1, 2014) は不確かさの範囲を超えて差が存在しているため、再定義のためには更に新たなプランク定数の測定が望まれる。

4.3 微小質量の実現方法 - ボルトバランス法 -

プランク定数が定義値となった暁には、プランク定数を測定する方法によって今度は逆にプランク定数から質量を決定することができる。したがってキログラムの再定義後にはX線結晶密度法のシリコン球がそのまま1kgで定義を現示する器物となり、またワットバランス法が100gから1kg程度の質量での現示方法、すなわち質量の一次標準となる見込みである。キログラムの新定義には、サブミリグラム領域の微小な質量の標準を1ステップで実現できる可能性が秘められているが、実際にはいくつかの理由からX線結晶密度法やワットバラ

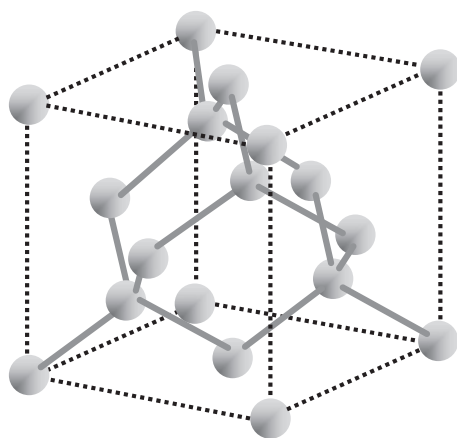


図12 シリコン結晶の単位格子

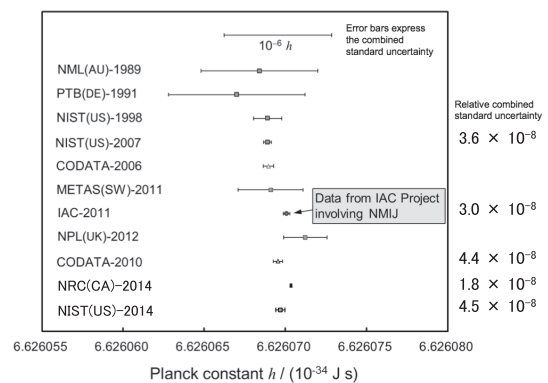


図13 標準機関によるプランク定数の測定値^{48), 52), 53)}

ンス法はその実現方法としては最適ではないと考えられている。

X線結晶密度法でシリコン球の質量を高精度に測定するためにはその体積を高精度に測定し、表面のシリコン以外の層の質量を正確に評価し補正する必要がある。しかし1 kgのシリコン球よりも小さい質量のシリコン球を用いる場合相対的に体積の測定精度が落ち、またシリコン以外の表層部の質量の影響が大きくなり、それらの要因の質量測定の不確かさへの影響が大きくなってしまふ。また小さい質量ではシリコン球の扱いの難しさなども懸念される。

ワットバランス法では、静的モードにおいて電流を調節することで原理的にはどんなに小さい質量でも定義を実現できると考えられるが、動的モードにおいてコイルを一定速度で動かせるように相応の移動スペースを確保することが必要になるため小型化することが難しい。また装置が比較的大型であるがゆえに、微小質量の分銅を校正する際には装置の振動の抑制や、十分な感度の確保が困難な課題になると懸念される。

そこで微小質量の実現方法として現在有力と考えられているのがボルトバランス法（電圧天びん）である。ボルトバランス法は電気的な力を発生させて重力による荷重と釣り合わせ、重力加速度と電気力の測定から質量を測定する方法であり、その点ではワットバランス法に似た方法である。しかしワットバランス法が電磁力を用いているのに対し、ボルトバランス法では静電力を用いるという点で大きな違いがある。図15にボルトバランス法の概念図を示す。

ボルトバランス法において、重力による荷重と釣り合いを取る電気的な力はコンデンサの極板間に働く静電力である。コンデンサの形状には特に制限はないが、ここでは簡便化のために、力の発生機構が図16のような同軸二重円筒のコンデンサの例で説明する。

外電極を固定し、内電極のみが軸方向に動くようになっている同軸二重円筒のコンデンサにおいて、内電極と外電極に電位差を与えると、動径方向の力は対称性のためにキャンセルされ、軸方向に沿った力のみが生じる。その力 F の大きさはコンデンサに蓄えられるエネルギーを軸方向の変位 z で偏微分した値であることか

ら、以下のように表すことができる。

$$F = -\frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{2} CV^2 \right) = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} \cdot V^2$$

ここで U はコンデンサに蓄えられた静電エネルギー、 C はコンデンサの静電容量、 V は極板間に生じている電位差で、一定という条件である。この原理を利用して、ボルトバランス法では以下の2つのステップにて質量の測定を行うことができる。

(1) 静電容量勾配測定モード

上式の dC/dz は内電極の変位に対するコンデンサの静電容量の変化率を意味しており、ここでは静電容量勾配と呼ぶことにする。同軸二重円筒型のコンデンサにおいては静電容量は向かい合う極板の面積に比例するため、変位と静電容量も比例関係にある。したがって重なっていない電極の端の影響が無視できるように、十分

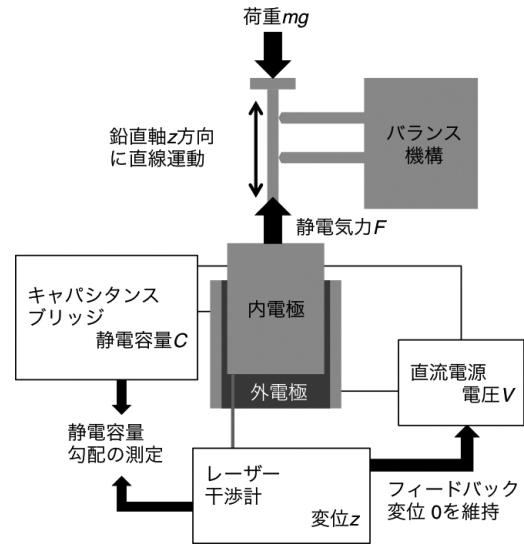


図15 ボルトバランス法の概念図

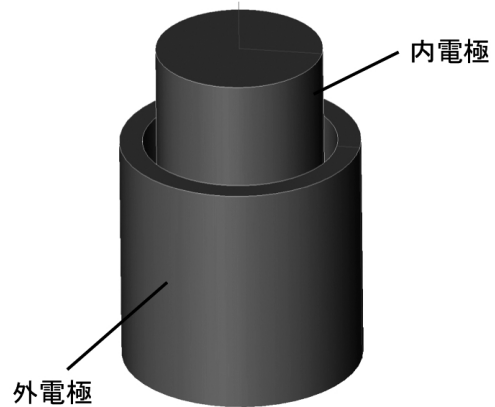


図16 同軸二重円筒形のコンデンサ

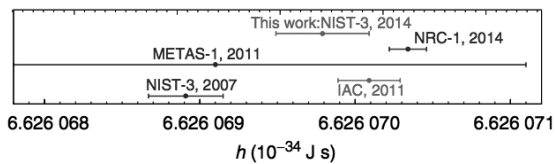


図14 主要なプランク定数の測定値⁵³⁾

に長い電極どうしを同軸上に配置した場合は、静電容量勾配が一定であると見なすことができる。その性質を利用して静電容量勾配測定モードでは、釣り合いの位置から内電極を上下にわずかに変位させた時のコンデンサの静電容量を測定することによって、図 17 のグラフのようにデータを取得し、静電容量勾配 dC/dz を算出する。

(2) ひょう量モード

ひょう量モードは、内電極に荷重を加えたときに、その荷重と釣り合うように静電気力を発生させ、最終的な内電極の変位が 0 となるようにコンデンサ間の電圧を調整することで実現される。このときに重力による荷重 mg と静電気力 F は釣り合わせれば、静電容量勾配と電圧から荷重の大きさを求めることができる。したがって予め重力加速度 g を測定しておくことで、質量を求めることができる。

ボルトバランス法は、ワットバランス法に比べて、天びんに大きな動作が必要でないため小型化に向いているという利点がある。このことは微小質量標準を実現する際にヒステリシスや振動の影響を軽減できるなど、非常に大きなメリットとなる。ボルトバランス法を用いた装置は、微小力の校正装置としての位置づけでアメリカ NIST⁵⁴⁾ やイギリス NPL⁵⁵⁾ などで開発が進められている。特に NIST の装置 EFB (Electrostatic Force Balance) は 2000 年代の前半から既に開発が始まり、最小で 1 nN (約 0.1 μ g 相当) 程度の力測定が可能である。また 20 μ N (約 2 mg) においては相対拡張不確かさが 10^{-4} のオーダーであり、従来の分量法を用いた質量測定と同等の測定不確かさが実現されている。

NMIJ においてもキログラムの再定義後の微小質量標準として、電圧天びんの開発に着手した。

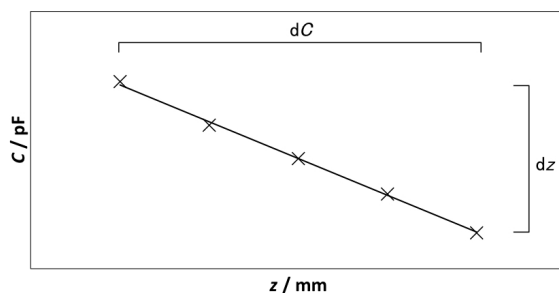


図 17 静電容量勾配測定例

5. まとめ

サブミリグラム質量標準は創薬や環境分析といった分野において需要が存在しており、またナノテクノロジーや学術領域の発展にも大きな役割を持つことができると考えられる。一方でその供給に向けては、不確かさを低減する校正方法と、トランスファー標準の開発という 2 つの大きな課題が存在する。サブミリグラムの微小質量領域での校正技術の高精度化に関しては、キログラム定義改訂によりあらたな質量の現示方法の一つになると目されているボルトバランス法が解決策になると考えられる。ボルトバランス法はもともと微小力を実現する標準として開発が進められてきたが、微小な質量も高精度に測定できる。またトランスファー標準の第一候補である分銅については、1 mg 以上の分銅がステンレス鋼製であるのに対し、サブミリグラム領域の質量ではアルミニウム製などで密度を小さくし、体積を大きくして扱いやすくするなどの取り組みがなされており、今後はこのようなアルミニウム製分銅が標準として利用に耐えるかを評価していく必要がある。またアルミニウム以外にも

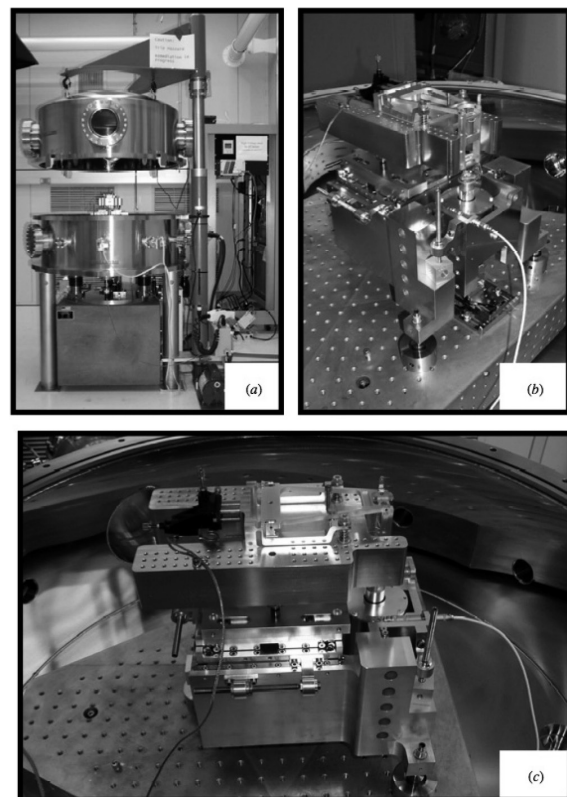


図 18 NIST の電圧天びん⁵³⁾ (This picture is reproduced with permission of the IOP)

マイクログラム分銅に適した素材や扱いやすい形状を検討していくことも重要である。しかし分銅を小さくするにも限りがあり、分銅のハンドリングを考慮すると0.1 mg程度が実用上の最小値になるのではないかと考えられる。それ以下の質量に対しては、ボルトバランス法を動作原理とした電圧天びん自体が標準となり、直接電圧天びんを校正するという可能性も考えられる。さらに将来的には電圧天びんを小型化し、分銅による校正を必要としない天びんとして一般に使用することが可能になるであろう。

謝辞

本調査研究を執筆するにあたり御指導・御助言いただきました藤井賢一 力学計測科長、上田和永 質量力標準研究室長、ならびに質量力標準研究室の皆様へ感謝申し上げます。また計量標準システム科、有機分析科の方々、および聞き取り調査に御協力頂いた企業の皆様に、この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- 1) NIST, Mechanical Measurements: http://www.nist.gov/calibrations/mass_standards.cfm (2014.3.28 アクセス)
- 2) NPL, Calibration of Weight, all OIML classes: <http://www.npl.co.uk/science-technology/mass-and-force/services/calibration-of-weights-all-oiml-classes> (2014.3.28 アクセス)
- 3) PTB, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) Services offered: <http://www.ptb.de/cms/en/fachabteilungen/abt1/fb-11/ag-111/services-offered.html> (2014.3.28 アクセス)
- 4) LNE, Calibration and Measurement Capabilities: http://kcdb.bipm.org/appendixC/M/FR/M_FR.pdf (2014.3.28 アクセス)
- 5) NRC, Mass standards - National Research Council Canada: http://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/solutions/advisory/calibration/mass_standards.html (2014.3.28 アクセス)
- 6) 独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター (訳編者): 国際単位系 (SI) 国際文書第8版 (2006) / 日本語版, 日本規格協会 (2007).
- 7) BIPM, 国際度量衡局 (BIPM) ウェブサイト: <http://www.bipm.org/en/scientific/mass/prototype.html> (2014.3.28 アクセス)
- 8) 水島茂喜, 上田和永, 大岩彰: 1 kg 質量標準の校正 (2008-2009), 産総研計量標準報告, **8** (2) (2011) 185-200.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) 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** (1981) 1-66.
- 12) 大岩彰, 植木正明: トレーサブルな計測と国際比較 第10回: 質量, 計測と制御, **41** (5) (2002) 359-365.
- 13) S.Davidson: Report on EURAMET.M.M-S2: Supplementary comparison of 100 gram, 10 gram, 500 microgram, 200 microgram and 100 microgram weights, *Metrologia*, **48** (1A) (2011) 07005.
- 14) メトラー・トレド, XP2U ウルトラマイクロ天びん - メトラー・トレド: http://japan.mt.com/jp/ja/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/MX-UMX/XP2U_Ultra-microbalance_1.html (2014.3.28 アクセス)
- 15) ザルトリウス・ジャパン, ザルトリウス・ジャパン > 科学機器事業部 > ミクロ・ウルトラマイクロシリーズ: http://www.sartorius.co.jp/html/mec_tenbin/w_micro_new.html (2014.3.28 アクセス)
- 16) M. S. Kim and J. R. Pratt: SI traceability: current status and future trends for forces below 10 micro newtons, *Measurement*, **43** (2) (2010) 169-182.
- 17) U.S. Pharmacopeial Convention, US Pharmacopeia. 41 weights and balances: www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_c41.html (2014.3.30 アクセス)
- 18) 高島勲: 熱ルミネッセンス年代測定 - 特に石英に寄る火山岩類の測定精度について -, 第四紀研究 (*The Quaternary Research*), **34** (3) (1995) 209-220.
- 19) 菅沼克昭, 能木雅也: プリントド・エレクトロニクス技術、表面技術, **61** (12) (2010) 795-800.
- 20) T. W. Bartel, S. L. Yaniv, R. L. Seifarth: Force Measurement Services at NIST: Equipment, Procedures and Uncertainties, 1997 NCSL Workshop and Symposium, (1997) 421-431.
- 21) Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Force transducer calibrations and machine hire: <http://www.npl.co.uk/science-technology/mass-and-force/ser>

- vices/force-transducer-calibrations-and-machine-hire (2014.3.28 アクセス)
- 22) Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Measuring Devices: <http://www.ptb.de/cms/en/fachabteilungen/abt1/fb-12/ag-121/measuring-devices.html> (2014.3.28 アクセス)
- 23) 中上明光, 川上信之: ナノインデンテーション法による薄膜の機械的特性評価, KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, **52**(2) (2002) 74-77.
- 24) R. Saha, W. D. Nix: Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation, *Acta Materialia*, **50** (1) (2002) 23-38.
- 25) J. L. Hutter, J. Bechhoefer: Calibration of atomic-force microscope tips, *Rev. Sci. Instrum.*, **64** (7) (1993) 1868-1873.
- 26) M. S. Kim, J. H. Choi, J. H. Kim, Y. K. Park: SI-traceable determination of spring constants of various atomic force microscope cantilevers with a small uncertainty of 1%, *Meas. Sci. Technol.*, **18** (11) (2007) 3351-3358.
- 27) O. H. Willemsen, M. M. E. Snel, A. Cambi, J. Greve, B.G. D. Grooth, C. G. Figdor: Biomolecular Interactions Measured by Atomic Force Microscopy, *Biophysical Journal*, **79** (6) (2000) 3267-3281.
- 28) A. Alessandrini, P. Facci: AFM: a versatile tool in biophysics, *Meas. Sci. Technol.*, **16** (2005) R65-R92.
- 29) 大正天びんウェブサイト: <http://www.taisho-balance.co.jp/itajyou-frame.htm> (2014.3.28 アクセス)
- 30) T. Madec, G. Mann, P. A. Meury, T. Rabault: Micro-mass standards to calibrate the sensitivity of mass comparators, *Metrologia*, **44** (5) (2007) 266-274.
- 31) METTLER TOLEDO, マイクログラム分銅-特定のニーズに対応するソリューション: http://japan.mt.com/jp/ja/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/Accessories/Weights/microgram_weights.html (2014.11.20 アクセス)
- 32) M. H. Hu, J. Wang, C. Q. Cai, R. L. Zhong, H. Yao, J. A. Ding: Research on micro-gram weight standards below 1 mg in NIM, proceedings of the 20th IMEKO World Congress 2012, I (2012) 172.
- 33) BIPM, Resolutions adopted by the General Conference on Weights and Measures (24th meeting): http://www.bipm.org/utis/common/pdf/24_CGPM_Resolutions.pdf (2014.11.20 アクセス)
- 34) G. Girard: The third periodic verification of national prototypes of the kilogram, *Metrologia*, **31** (4) (1994) 317.
- 35) Terry Quinn: "From Artefacts to Atoms: The BIPM and the Search for Ultimate Measurement Standards" 342.
- 36) BIPM, What is a mise en pratique?: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/64/7/10.1063/1.1143970> (2014.11.20 アクセス)
- 37) B. P. Kibble, G. J. Hunt: A Measurement of the Gyromagnetic Ratio of the Proton by the Strong Field Method, *Metrologia*, **15** (1) (1979) 5.
- 38) A. Eichenberger, G. Genevès, and P. Gournay: Determination of the Planck constant by means of a watt balance, *Eur. Phys. J. Special Topics*, **172** (1) (2009) 363-383.
- 39) 遠藤忠: 電磁気量標準の成り立ち, 日本物理學會誌, **54**(10) (1999) 787-792.
- 40) 丸山道隆: ジョセフソン電圧標準の現状, 産総研計量標準報告, **8**(2) (2011) 263-278.
- 41) 金子晋久: 量子ホール効果抵抗標準の研究の現状, 産総研計量標準報告, **2** (4) (2004) 617-625.
- 42) D. Haddad, S. Schlamminger, D. B. Newell, R. Liu, E. R. Williams, J. R. Pratt: Towards a fixed value of the Planck constant: Reproducibility and an updated NIST-3 watt balance, *Precision Electromagnetic Measurements (CPEM), 2012 Conference on*, (2012), 430-431.
- 43) G. Genevès, P. Gournay, F. Villar, D. Haddad, C. Hauck, M. Wakim, P. A. Meury, T. Madec, P. Pinot, P. Juncar, S. Merlet, F. P. Santos, J. David, L. Chassagne, S. Topcu, Progress on the LNE watt balance project, *Precision Electromagnetic Measurements Digest, CPEM 2008. Conference on*, (2008) 658 - 659.
- 44) A. Picard, M. P. Bradley, H. Fang, A. Kiss, E. Mirandes, B. Parker, S. Solve, M. Stock: The BIPM Watt Balance: Improvements and Developments, *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, **60** (7) (2011) 2378-2386.
- 45) H. Baumann, A. Eichenberger, F. Cosandier, B. Jeckelmann, R. Clavel, D. Reber, D. Tommasini: Design of the new METAS watt balance experiment Mark II, *Metrologia*, **50** (3) (2013) 235-242.
- 46) A.D. Inglis, C.A. Sanchez, B.M. Wood: The NRC watt balance project, *Digest 2010 Conf. on Precision Electromagnetic Measurements*, (2010) 514-515.
- 47) 藤井賢一, 大苗敦: 基礎物理定数の新しい推奨値

- アボガドロ定数とプランク定数の決定をめぐる最近の動き, 日本物理学会誌, **57**(4) (2002) 239–246.
- 48) 藤井賢一: 質量標準の現状とキログラム (kg) の定義改定をめぐる最新動向, 計測と制御, **53**(2) (2014) 144–149.
- 49) P. J. Mohr, B. N. Taylor, D. B. Newell: CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010, *Reviews of Modern Physics*, **84** (4) (2012) 1527–1605.
- 50) B. Andreas, Y. Azuma, G. Bartl, P. Becker, H. Bettin, M. Borys, I. Busch, M. Gray, P. Fuchs, K. Fujii, H. Fujimoto, E. Kessler, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto, G. Mana, P. Manson, E. Massa, S. Mizushima, A. Nicolaus, A. Picard, A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel, S. Valkiers, A. Waseda: Determination of the Avogadro Constant by Counting the Atoms in a ^{28}Si Crystal, *Phys. Rev. Lett.*, **106** (3) (2011) 030801.
- 51) BIPM, Consultative Committee for Mass and Related Quantities (CCM), Report of the 12th meeting (26 March 2010) to the International Committee for Weights and Measures: <http://www.bipm.org/utis/common/pdf/CC/CCM/CCM12.pdf> (2014.11.20 アクセス)
- 52) C. A. Sanchez, B. M. Wood, R. G. Green, J. O. Liard, D. Inglis: A determination of Planck's constant using the NRC watt balance, *Metrologia*, **51** (2) (2014) S5-S14.
- 53) S. Schlamming, D. Haddad, F. Seifert, L. S. Chao, D. B. Newell, R. Liu, R. L. Steiner, J. R. Pratt: Determination of the Planck constant using a watt balance with a superconducting magnet system at the National Institute of Standards and Technology, *Metrologia*, **51** (2) (2014) S15-S24.
- 54) J. R. Pratt, J. A. Kramar, D. B. Newell, D. T. Smith: Review of SI traceable force metrology for instrumented indentation and atomic force microscopy, *Meas. Sci. Technol.*, **16** (11) (2005) 2129–2137.
- 55) R. K. Leach, S. Oldfield, S. A. Awan, J. Blackburn, J. M. Williams: Design of a bi-directional electrostatic actuator for realising nanonewton to micronewton forces, NPL REPORT DEPC-EM 001, (2004) 1.