

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14543

研究課題名(和文) 水銀フリー温度標準の実現に向けた熱力学温度に基づく新規温度定点の開発と評価

研究課題名(英文) Development and Evaluation of Alternatives to the Triple Point of Mercury in the ITS-90 for a Mercury-Free Practical Temperature Scale

研究代表者

河村 泰樹 (Kawamura, Yasuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：80803858

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、熱力学温度の最良近似となる水銀フリーの実用温度目盛を実現することを目的とする。低温域において、現行の国際温度目盛の実現に必要な不可欠な水銀の三重点の代替として、二酸化炭素、六フッ化硫黄、キセノンの三重点に着目し、これらの代替定点候補を水銀の三重点における校正不確かさと同等の不確かさで実現することに成功した。また、代替定点候補を用いた水銀フリー温度目盛を構築し既存の国際温度目盛と比較した結果、不確かさの範囲で同等であることを明らかにした。また、代替定点候補の熱力学温度計測に向けて、低温用の音響気体温度計(AGT)を開発し、水銀の三重点温度において高精度な熱力学温度計測を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水銀の生産、輸送、使用に関する国際的な規制が年々強まる中、水銀の使用が不可欠である国際温度目盛の水銀フリー化は大きな課題であり、国際単位等に関して課題を具体的に検討する国際度量衡委員会の測温諮問委員会においても問題視されている。本研究の成果は、水銀の代替として二酸化炭素、六フッ化硫黄、キセノンを利用することで既存の国際温度目盛と同等の温度目盛を実現可能であることを示しており、将来的な水銀利用の低減に貢献することが期待できる。本成果は測温諮問委員会においても情報が共有されており、国際的な温度標準の持続、すなわち温度計測の信頼性を確保し続けるための重要な結果となり得る。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop and to evaluate the alternatives for the triple point of mercury used in the ITS-90 for proposing a mercury-free practical temperature scale as the best approximate of the thermodynamic temperature. As alternatives to the triple point of mercury, which is essential for realizing the ITS-90 in low-temperature, we focused on the triple point of carbon dioxide, sulfur hexafluoride, and xenon. In this study, these alternatives have successfully been realized with uncertainties equivalent to those of the triple point of mercury. A mercury-free temperature scale has also been constructed using these alternative fixed points and compared with the ITS-90, demonstrating equivalence in uncertainty. Furthermore, to provide the thermodynamic temperature of the alternative fixed points, a low-temperature AGT has been developed using which highly accurate thermodynamic temperature at the triple point of mercury has been measured.

研究分野：metrology

キーワード：温度標準 ITS-90 三重点 精密温度計測 水銀

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

国際単位系において温度の単位ケルビンはボルツマン定数を一意の値に定めることで定義されている。しかし、熱力学の法則に基づいた熱力学温度計測は標準として日常的に用いるには実用的ではなく、熱力学温度の最良近似となる実用温度目盛が国際的な協約として定められている。現行の実用温度目盛である 1990 年国際温度目盛 (ITS-90) では、凝固や融解などの温度が一意に定まる複数の純物質の相転移温度を温度定点として利用し、温度定点間を所定の方法で補間することで実現している。

近年、熱力学温度計測の精度向上により、ITS-90 の温度  $T_{90}$  と熱力学温度  $T$  の間に有意な差 ( $T - T_{90}$ ) が生じていることが分かってきた。熱力学温度と実用温度目盛が乖離していることは科学的に問題があるため、最新の高精度な熱力学温度測定結果を基に、実用温度目盛をその最良近似になるように改訂することが求められており、広い温度域において  $T - T_{90}$  の評価が進められている。温度定点は安定で再現性の高い  $T_{90}$  を実現可能なため、温度定点を用いた  $T - T_{90}$  の評価は高精度な  $T - T_{90}$  評価において重要である。

他方で、ITS-90 の低温度実現には、水銀の三重点 (234.3156 K) の利用が必要不可欠であるという問題がある。それは、近年の国際的な水銀の利用・輸送・産出の規制強化に起因しており、将来に亘って持続的に利用可能な水銀フリーの実用温度目盛の構築が強く求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では熱力学温度の最良近似となる実用温度目盛を水銀フリーで実現することを目的とする。温度目盛の水銀フリー化に関しては、水銀の三重点の代替として利用可能な温度定点の探索をする。現在利用されている標準の代替とするには、代替定点の温度が水銀の三重点温度に近く、代替定点の温度が現在の標準である ITS-90 に従って高精度に評価され、実現の不確かさが水銀の三重点と同等以上である必要がある。また、標準として利用するための簡易性、すなわち熱的・科学的に安定な物質であり、入手・利用の利便性が良いものが望まれる。

一方で、実用温度目盛は熱力学温度の最良近似となることが望ましい。代替定点候補の熱力学温度を高精度に測定することで、 $T - T_{90}$  の精密評価を行い、熱力学温度の最良近似となる水銀フリー温度目盛の実現を目指す。

### 3. 研究の方法

これまでに三重点を高精度に実現するための試料セル作製技術、および外部からの熱流の影響を極力低減し三重点の高精度実現とその温度を精密評価可能な断熱カロリメトリ装置を開発してきた。そして、水銀の代替定点候補として二酸化炭素の三重点、六フッ化硫黄の三重点を 1/1000 K 未満の不確かさで実現し、その温度 ( $T_{90}$  準拠) を明らかにしてきた。本研究では、水銀の三重点の代替候補として新たに、 $T - T_{90}$  の乖離が最大になる温度の近傍にあるキセノンの三重点 (約 161 K) に着目する。これまでに確立した三重点の高精度実現技術とその温度の精密評価技術を用いることで、キセノンの三重点の高精度実現と  $T_{90}$  準拠の精密評価を目指す。また、これらの代替定点候補を実際に用いて水銀フリー温度目盛を実現し、既存の温度目盛との比較や目盛の精度に関して評価を行う。

一方で、実用温度目盛は熱力学温度の最良近似となることが望ましく、そのためには  $T - T_{90}$  の精密評価が重要である。上記で開発したキセノンの三重点、並びにこれまで開発してきた二酸化炭素の三重点、六フッ化硫黄の三重点を利用することで、より高精度な  $T - T_{90}$  の評価が期待できる。産総研ではこれまでに、ppm レベルの不確かさで熱力学温度を計測可能な音響気体温度計 (AGT) を開発してきた。産総研の AGT は球型の共鳴器に単原子分子であるアルゴンを充填し、試料気体の温度と圧力を安定させた状態で音響共鳴および電磁波共鳴を発生させ、そのときの音響共鳴周波数、及び電磁波共鳴周波数から気体の音速を求め、熱力学に基づく音速と熱力学温度の関係から熱力学温度  $T$  を決定する熱力学温度計である。本研究では、現在、水の三重点温度 (273.16 K) から 300 K の温度範囲で測定を行っている AGT のシステムをより低温側に拡張し、開発した新規温度定点候補を利用することで、二酸化炭素、六フッ化硫黄、キセノンの三重点における  $T - T_{90}$  の精密評価を目指す。

### 4. 研究成果

#### (1) キセノンの三重点の高精度実現とその温度の精密評価

キセノンの三重点実現用の無酸素銅製シールドセルを作製し、高純度キセノンガスを封入するためのガスハンドリングシステムを構築、高純度キセノン三重点実現セルの作製を行った。作製した試料セルを組み込んだ断熱カロリメトリ装置を構築し、キセノンの三重点の高精度実現とその温度評価を試みた結果、キセノンの三重点温度を 0.33 mK の不確かさと、水銀の三重点にお

ける校正不確かさと同等のレベルの不確かさで明らかにすることに成功した。一方で、試料に含まれる不純物による相転移温度変化は、定点温度実現における主要な不確かさの要因となり得る。そこで本研究では、キセノン試料中の不純物等がキセノンの三重点温度に与える影響を明らかにすべく、純度の異なる複数の高純度キセノン試料を用いて複数の三重点実現セルを作製した。実現セルをこれまで開発してきたキセノンの三重点実現装置に組み込み、キセノンの三重点を高精度に実現・評価した結果、試料中の不純物 1 ppm あたり約 0.04 mK キセノンの三重点温度が変化することを明らかにした。また、過去の報告から、キセノン中にキセノンに物性が近いクリプトンが混じっていると影響が生じると予想がなされている。本研究ではクリプトン濃度が異なる高純度試料 (99.9997 %以上) の三重点温度の比較も行った。結果、クリプトン濃度が 0.5 ppm 以下のキセノン試料においては、三重点温度は試料中の不純物総量の濃度との相関は強いが、クリプトン濃度との相関は見られず、高純度キセノン試料においてはクリプトンの影響は不確かさ要因として考慮する必要がないことを明らかにした。

### (2) 水銀の三重点の代替定点候補を用いた水銀フリー温度目盛の実現と評価

13.8033 K から 273.16 K の広い温度域に関して、 $T_{90}$  は標準白金抵抗温度計 (SPRT) を、定められた温度定点によって校正することで、白金抵抗温度計の電気抵抗値と  $T_{90}$  の関係を求め、定点間における電気抵抗値と  $T_{90}$  の関係を所定の補間関数を構築することで決定される。本研究では水銀の三重点の代替として開発してきた代替定点候補であるキセノンの三重点、二酸化炭素の三重点、六フッ化硫黄の三重点を利用した場合における水銀フリー温度目盛を構築し、その評価を行った。複数本の SPRT をこれまで開発してきたキセノンの三重点、二酸化炭素の三重点、六フッ化硫黄の三重点の高精度実現装置を用いることで校正するとともに、既存の温度目盛である ITS-90 で定められた 7 つの低温温度定点 (平衡水素の三重点 (13.8033 K)、平衡水素の蒸気圧または気体温度計から求められる 2 点 (約 17 K、約 20.3 K)、ネオンの三重点 (24.5561 K)、酸素の三重点 (54.3584 K)、アルゴンの三重点 (83.8058 K)、水銀の三重点 (234.3156 K)、水の三重点 (273.16 K)) も用いて校正し、温度と SPRT の電気抵抗値との関数を構築することによって、水銀フリー温度目盛  $T_{XX}$  と  $T_{90}$  との比較を行った。結果、水銀の三重点温度に遠い代替定点候補ほど  $T_{XX}$  と  $T_{90}$  との差は大きくなり、最大で 160 K 近傍において 0.4 mK 程度の差が生じることが判明した。一方で、この差は  $T_{90}$  そのものの不確かさよりも小さく、代替定点候補を用いた水銀フリー温度目盛が ITS-90 と不確かさの範囲で十分に同等であることを示した。

### (3) 低温における熱力学温度測定に向けた音響気体温度計の構築

水銀の三重点の代替候補の二酸化炭素の三重点、六フッ化硫黄の三重点の熱力学温度  $T$  を AGT で計測するために、273.16 K 以上において稼働することを想定された AGT システムに関して、低温で正常動作しない部分 (ガス封止システム等) や圧力容器に関して、273.16 K 以下の低温測定に適するよう再構築した。また、これまで開発してきた二酸化炭素の三重点、六フッ化硫黄の三重点の高精度実現装置を用いて構成された複数の SPRT を AGT に取り付け、二酸化炭素の三重点温度、六フッ化硫黄の三重点温度における  $T-T_{90}$  を評価するための準備を行った。本研究で構築した低温用 AGT を用いて、まずは既存の温度定点である水銀の三重点温度における  $T-T_{90}$  を評価したところ、 $-2.7 \text{ mK} \pm 0.9 \text{ mK}$  と高精度に求めることに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yasuki Kawamura, Nobuhiro Matsumoto and Tohru Nakano	4. 巻 9
2. 論文標題 Investigation to replace the triple point of Hg in the ITS-90	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 AIP Conference Proceedings (Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawamura Yasuki, Nakano Tohru	4. 巻 24
2. 論文標題 Non-uniqueness and propagating uncertainties of the temperature scale realized using the triple point of sulfur hexafluoride	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Measurement: Sensors	6. 最初と最後の頁 100464 ~ 100464
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.measen.2022.100464	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kawamura Yasuki, Nakano Tohru	4. 巻 18
2. 論文標題 Evaluation of the temperature scale of SPRT calibrated at the triple point of sulfur hexafluoride	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Measurement: Sensors	6. 最初と最後の頁 100211 ~ 100211
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.measen.2021.100211	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Yasuki Kawamura, Nobuhiro Matsumoto and Tohru Nakano
2. 発表標題 Evaluation of the triple point of xenon and temperature scales of SPRTs calibrated at the tripe point of xenon, carbon dioxide and sulfur hexafluoride
3. 学会等名 10th International Temperature Symposium（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yasuki Kawamura and Tohru Nakano
2. 発表標題 Impurity effect on the triple point temperature of xenon
3. 学会等名 EUROPEAN CONFERENCE ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 河村泰樹、中野享
2. 発表標題 水銀フリー温度目盛におけるノンユニークネスの評価
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuki Kawamura and Tohru Nakano
2. 発表標題 Evaluation of the temperature scale of SPRT calibrated at the triple point of sulfur hexafluoride
3. 学会等名 IMEKO XXIII World Congress (IMEKO2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------