

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26709011

研究課題名(和文) 気体定数への新たなアプローチ-6桁の精度で気体密度を測る

研究課題名(英文) A new approach to the determination of the gas constant by measuring gas-densities with 1 ppm precision

研究代表者

粥川 洋平 (Kayukawa, Yohei)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・工学計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号：50371034

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,700,000円

研究成果の概要(和文)：基礎物理定数のひとつである気体定数は現在、気体の音速測定結果から決定した値が採用されているが、他の独立な方法による測定結果との比較検証は未だに出来ていない。一方、近年の研究で密度の計測技術は信頼性が格段に向上しており、気体の密度計測から気体定数を決定する可能性が見えてきた。本研究では、気体密度測定の基準となる1 kgのシリコン単結晶球体およびタンタルディスクを作製し、これらに働く浮力の差を1マイクログラムの分解能をもつマスコンパレータで測定可能な気体密度測定システムを開発した。ヘリウムガスの密度、温度および圧力を高精度に測定することで、6桁精度で気体定数測定が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：The universal gas constant is determined by acoustic measurements of gases, however, other independent methods were not successful. On the other hand, recently, density measurement uncertainty has been reduced. In the present study, a new method for the determination of the gas constant was developed. A 1-kg silicon single crystal sphere and tantalum disks were prepared. By measuring the buoyancy force different, helium gas density can be obtained. From the measurement results for the temperature and the pressure with thus obtained gas density, it is shown that the gas constant can be determined with a relative uncertainty of several ppm.

研究分野：流体の熱物性、精密計測

キーワード：超精密計測 気体定数 基礎物理定数 シリコン球 気体密度

1. 研究開始当初の背景

現在、SI 単位改定の一環として、熱力学温度の再定義の動きがある。水の物性値に頼る現在の定義(水の三重点を 273.16 K とする)は、ボルツマン定数 k を用いた表現、 $E = kT$ に変更される見込みである。

ボルツマン定数(気体定数 R とアボガドロ定数 N_A の比)の不確かさのほとんどを気体定数のそれが占めているため、温度の再定義のためには気体定数を高精度に再決定することが求められる。

1988 年に決められた気体定数の値は $R = 8.314472 \pm 0.000015 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ であり、米国標準技術研究所 (NIST) によるアルゴンの音速測定結果に基づいている。これは近年までチャンピオンデータであった。

現在、温度の再定義のための気体定数の精度向上を目指した研究が各国で進められているが、ここで課題となるのが、測定結果の信頼性である。基礎物理定数のひとつである気体定数の決定には、独立した複数の方法で結果の一致を確認できることが望ましい。しかしながら他の気体定数決定法の不確かさは音速測定に比べて一桁以上大きく、測定精度の向上が急務であった。

2. 研究の目的

本研究ではこれに対し、理想気体の状態方程式 ($p_0 = \rho_0 RT$) からのアプローチを提案する。気体密度の測定精度はこれまで 4 桁程度と不足していたが、近年のアボガドロ定数やそれに付随する密度標準技術の向上により現実味を帯びてきた。

シリコン結晶の格子定数と密度からアボガドロ定数を決定するために作られた 1 kg の単結晶球体は、密度の特定標準器でもある報告者が開発した磁気浮上密度計はこのシリコン固体密度標準を利用することで 6 桁の精度で流体の PVT 性質計測が可能になった。この技術をさらに発展させ、気体の密度を ppm レベルの不確かさで測定することにより、音速測定とは異なるアプローチから気体定数を決定することが本研究課題の目的である。

3. 研究の方法

気体定数の導出はいたって単純であり、実在気体の状態方程式

$$p = \rho Z \frac{R}{m} T \quad (1)$$

において、圧力 p 、温度 T 、密度 ρ 、分子量 m から気体定数 R を求める。圧縮係数 Z は理想気体状態で $Z = 1$ となるため、複数の圧力における測定値の補外から $p = 0$ における R を求めればよい。

気体密度測定システムは本研究でもっとも重要な要素であり、概要を図 1 に示す。密度の基準として最も体積の不確かさが小さい 1 kg シリコン球体を用意し、これに働く

気体の浮力を電子天秤により秤量する。このシステムを温度・圧力制御系により、273.15 K、 $\sim 7 \text{ MPa}$ の範囲で制御、測定する。測定気体としては空気の密度に近く分子量の不確かさが小さい、同位体濃縮アルゴン(^{40}Ar)を用いることを計画した。

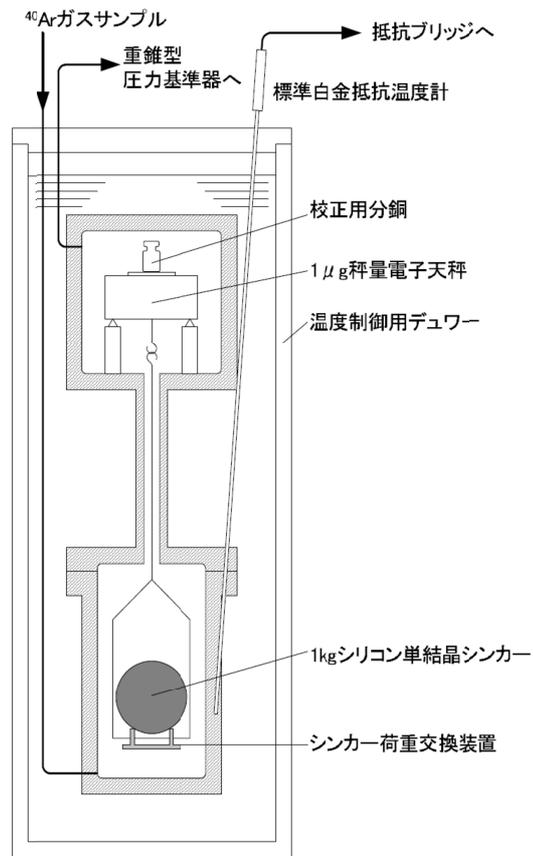


図 1: 気体定数決定のための気体 PVT 性質絶対測定装置の概念図

4. 研究成果

測定システムの開発にあたり、測定機器やガスサンプル等の要素の入手状況や、それによって実現可能な則て不確かさを総合的に検討したところ、同位体濃縮した高純度な ^{40}Ar サンプルは入手が困難であることが判明した。また、実在気体状態での測定値を補正する方法として、圧力 $p = 0$ までの外挿を行う場合、低圧において相対不確かさが大きくなる領域での寄与が大きくなることが予想された。気体誘電率から気体定数の決定を目指すドイツ PTB の研究者との情報交換も行い、測定気体としては、第 1 原理から第 2 ビリアル係数の正確な値が得られるヘリウムが、最適であるとの結論に至った。そこで、測定装置の仕様を再度見直すこととした。

シリコン球体

体積・質量ともに高精度に構成されたシリコン球体が、ヘリウムガスの密度測定の基準となる。本研究では、自然同位体比のシリコン

単結晶を球体に研磨し、約 1 kg のほぼ完全な球体を岡本光学加工所に依頼し作成した。この球体の質量および体積を、マスコンパレータおよび液中秤量装置を用いて校正した結果は以下の通りである。

表 1 : 1 kg シリコン球体 (S_R) の質量および体積の校正結果

	測定値	不確かさ
質量	1000.610 143 g	0.000 0161 g
体積	429.614 830 cm ³	0.000 065 cm ³

校正の結果、質量および体積の相対不確かさは 1.6×10^{-8} 、 1.5×10^{-7} となった。

タンタルディスク

ヘリウムガスの浮力測定においては、シリコン球体とほぼ同じ質量を有し、体積が大きくなる固体とのみかけの質量の差を測定することが測定精度上、有利である。このため、本研究では密度の大きい材料としてタンタルを選定し、シリコン球体とほぼ同じ直径を持つ、500 g のディスク 2 つを製作した。ディスク 2 つに分割することで、シリコン球体の表面積とディスクの表面積の合計はほぼ同じになり、ヘリウムガス分子の吸着影響を相殺する場合に最も有利だからである。

マスコンパレータ

本研究では、シリコン球体およびタンタルディスクに働くヘリウムガスのわずかな浮力を精密に測定するため、1011 g までの質量を 1 μg の分解能で測定可能な、マスコンパレータ (Mettler, AT1006) を用いた。このマスコンパレータを高圧容器内にインストールする必要があるため、外装を分解して取り外し、質量測定に必要な秤量モジュールのみを取り外して使用した。秤量モジュールの電気系統は、高圧フィードスルーを通して天秤チャンバー外に引き出した。

ガス密度測定システム

上述したシリコン球体、タンタルディスクおよびマスコンパレータを、高圧のヘリウムガスで満たされた圧力容器内に搭載し、密度計測を行うガス密度測定システムを開発した。同システムの形状を図 2 に示す。

ガス密度測定システムは、100 mm 角の高剛性アルミ構造フレーム上に設置される。マスコンパレータ・モジュール (B) は矩形のアルミ合金製チャンバー (A) に収納される。同チャンバーの下にはステンレス製の中空ロッドを介してステンレス製の円筒型圧力容器が取り付けられ、この中に、500 g のタンタルディスク (E) 2 つで上下から挟み込むように 1 kg シリコン球体 (D) が設置される。これらを、ステッピングモータ (G) によって駆動される荷重交換機構 (F) によってマスコンパレータ・モジュールの床下秤量

フックにつりさげられたサスペンションに載せ降ろしすることで、気体の密度測定を可能としている。

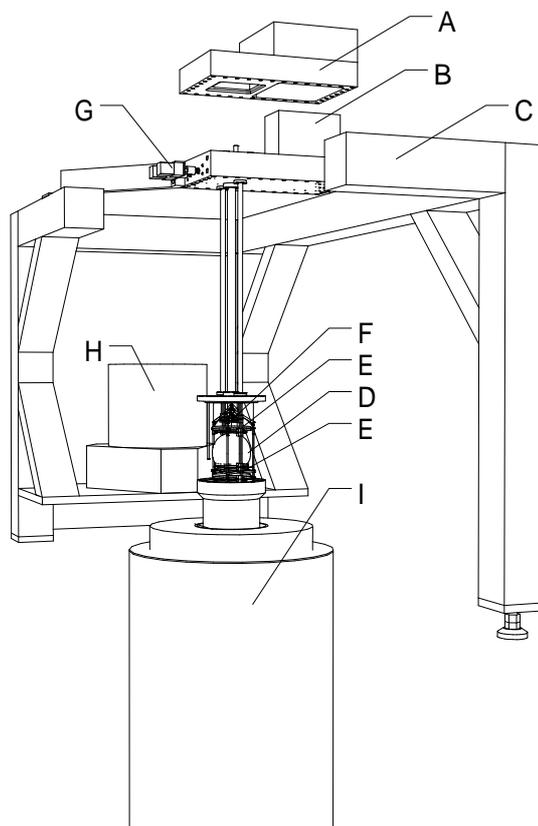


図 2 : 本研究で開発したガス密度測定システム。A : 天秤チャンバー, B : マスコンパレータ・モジュール, C : アルミ構造フレーム, D : シリコン球体, E : タンタルディスク, F : 荷重交換機構, G : 駆動用ステッピングモータ, H : 重錘型圧力天秤, I : 恒温槽デューワー

温度および圧力の制御・測定

ヘリウムガスの密度の測定温度は、熱力学温度の定義に用いられる、水の三重点 (273.16 K) 近傍が最も不確かさが小さい。本研究では、ステンレス製の円筒型圧力容器を温度制御可能な、円筒型の 2 重断熱式恒温槽を作製した。同恒温槽は、温度制御媒体である水を満たしたステンレス製の円筒容器の周りを厚さ 50 mm のフェノールフォーム断熱材で多い、これをアルミ合金製の円筒容器に収納する。アルミ合金製の円筒容器の外周には銅管が巻き付けられており、ここに氷点 (273.15 K) に保たれた水を循環させることで、温度制御媒体への熱の流入を極限まで低下させている。このアルミ合金製円筒のまわりをさらに 50 mm のフェノールフォームで多い、その外側をステンレスの円筒で覆った多重構造としている。

温度は、ステンレス円筒型圧力容器の内部に、ステンレスシース型標準白金抵抗温度計を挿入して直接、ヘリウムガスの温度を測定する。白金抵抗温度計 (100 Ω) の抵抗値は、経年変化の極めて小さい標準抵抗 (アルファ

エレクトロニクス, CSR-101SF)との抵抗比を, 10 ppb の分解能を持つ精密交流ブリッジ (ASL, F900) を用いて, 測定し, 国際温度目盛 (ITS-90) に基づいて温度を算出する.

ヘリウムガスの圧力は, 密度の測定値に直接影響するため, 極めて高精度に制御・測定する必要がある. 本研究では, 高精度気体圧力コントローラ (DHI, PPC4) を用いてヘリウムガスボンベからの流入圧力を制御し, このヘリウムガスの温度を恒温槽内のコイル配管で十分に測定温度に安定させたのち, 圧力容器に導入する. ヘリウムガスはシリコン球体やタンタルディスクのある圧力容器から天秤チャンバーを通して圧力測定用の重錘型圧力天秤 (DHI, PG7601) により圧力を測定する.

重錘型圧力天秤は, ピストンシリンダの断面積と重錘の質量から気体圧力を算出する. PG7601 はピストンシリンダの外側はガラス製のベルジャーで覆われているため真空排気することが可能で, これにより絶対圧を測定することができる. 本研究では, 重錘に関しても最大秤量 2 kg, 分解能 0.1 mg の電子天秤 (Mettler, PR2004) で校正できるように 2 kg のステンレス製ディスク 20 個を作製した.

気体定数の測定および不確かさ

以上の要素から構成される気体密度測定システムを用い, ヘリウムガスの気体密度測定不確かさを検討した.

密度に関しては, PG7601 のピストンシリンダが対応する最高圧力 1.75 MPa において,

$\rho = (3.056 \pm 0.000\ 0023) \text{ kg/m}^3$	(2)
---	-----

となる. これは, 相対不確かさ 0.76 ppm に相当する.

一方, 温度については, 温度制御の時間変動の標準偏差から, 0.1 mK (0.36 ppm) と推定される. 最大の不確かさ要因は圧力測定であり, 現状では, ピストンシリンダの断面積の不確かさが支配的であり, 気体定数の相対不確かさは約 15 ppm となった.

本研究における, ヘリウムガス密度の不確かさの低減のためには, 圧力測定精度の向上が不可欠である. 現在, 日本の気体圧力の標準は光波干渉式の水銀マノメータにより大気圧において 2.7 ppm と報告されている. これと比較測定することにより, ピストンシリンダの断面積を約 3 ppm の相対不確かさで構成することは可能と考えられ, このとき気体定数の測定不確かさは 3.1 ppm まで向上させることが期待できる. 現在の気体定数の不確かさは約 0.9 ppm であるが, 気体の音速測定以外の独立した測定値がない現状では, 両者が相互の不確かさがないで一致することを確認することは有意義であり, さらに測定精度向上に向けた研究開発が必要と考える.

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

Y. Kayukawa, A feasibility study on a determination of the universal gas constant by a precise gas densimetry, Proceedings of the 20th European Conference on Thermophysical Properties, Porto, 2014.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

粥川 洋平 (KAYUKAWA, Yohei)

産業技術総合研究所

工学計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号: 50371034