

水銀, 水, ガリウムの三重点温度の評価

桜井 弘久

(平成4年4月8日受理)

Thermal Analytical Estimation of the Triple Point Temperatures of Mercury, Water and Gallium

Hirohisa Sakurai

(Received April 8, 1992)

The triple point temperatures of pure mercury, water and gallium are estimated by a thermal analytical method using mercury samples with nominal purities of 7N and 9N, gallium with 7N and water with 5N. The differences between the triple point temperatures realized by the pure samples and by the conventional triple point equipment are less than 0.1 mK, which is estimated from the relation of melting temperature vs. the inverse of the fraction of melt. Concerning the triple point of water, the main source of the uncertainty is the ambiguity of the isotopic composition, rather than the error from impurities. The uncertainty of the unit of temperature, kelvin, is in the same situation. The definition of the unit by the gas constat has now a high potential to replace the present definition of the kelvin.

1. はじめに

メートル条約に基づく国際協約である「国際単位系(SI)」では、温度の単位ケルビンの大きさを水の三重点の熱力学温度の $1/273.16$ に等しい大きさと決めている¹⁾。さらに、この単位によって実際に温度を測定する方法の一つとして『国際温度目盛』があり、一般の温度測定の基準として用いることが勧められ、各国の温度標準となっている。水銀の三重点、水の三重点およびガリウムの融解点は『1990年国際温度目盛』(ITS-90)²⁾の定義定点として採用され、温度標準を設定する上で必要不可欠な温度定点である。

これらの温度定点を実現する装置は、ロングステム型温度計と呼ばれる温度計を校正することを目的に製作されている。水銀および水の三重点は約0.2~1 L程度のガ

ラス製セルで、また、ガリウムの融解点はナイロン製セルで、ほぼ同一構造のセルを使って実現されている。これらのセルで実現する三重点または融解点は、融解分率 F が1の近傍の温度を実現していることに相当し、不純物を含む試料の三重点であって、純物質の三重点や融解点ではないことが指摘されていた^{3,4)}。

一方、実際に温度標準を設定する分野では、いわゆる公称純度と三重点温度についての議論が中心であった。このため、使用している試料の純度を評価することは十分には行なわれておらず、単に融解曲線の平坦部の測定時間の長さや試料の違いのみが議論されていた⁵⁻⁸⁾。熱分析による純度評価法は、理想混合液体の仮定などのため必ずしもすべての三重点測定に適用できるものではないが、試料の純度と、純粋試料の定点温度を推定する一つの有力な評価方法である。ここでは水銀、水およびガリウムの三重点温度を、この方法で純度および従来の測定方法での温度値との差を評価した。

また、水の三重点は温度の単位ケルビンの定義にも使われているため、上記のセルで実現した温度とSIでの水

計量研究所：つくば市梅園1丁目1-4 〒305

National Research Laboratory of Metrology, 1-1-4
Umezono, Tsukuba 305, Japan

Table 1 Substances

substance	nominal purity	mass of sample	estimated impurity
mercury 1	99.9999999%	14g	5×10^{-8}
2	99.99999%	15g	1×10^{-7}
water	99.999%	1g	5×10^{-7}
gallium	99.99999%	1g	1×10^{-6}

の三重点との差を評価する必要性も指摘されている³⁾。このため、断熱カロリメトリによる純粋な水の三重点と従来のガラス製セルによる温度差を評価した。さらに、同位体組成のあいまいさやこれらの誤差要因を除く方法として物理定数を通して温度の単位を定義する可能性についても指摘する。

2. 定点セル

使用した試料はTable 1に示した公称純度が99.9999999% (9 N) および99.99999% (7 N) の水銀、99.999% (5 N) の水および99.99999% (7 N) のガリウムである。このうち水は空気を除いた試料の純度の値である。9 Nの水銀はガラス製容器に密封されたものである。また、7 Nの水銀も密封されていたが表面に僅かに酸化膜が観測された。ガリウムは有機物質容器に封入されていたが固体表面に酸化膜が観測された。なお、Table 1の試料の量は、空のセルと封じた後のセルとの質量差から推定した値であり、概略値である。

水銀と水の三重点は白金製セルを用い、ガリウムはガラス製セルを用いて実現した。白金製のセルの大きさは、外径約6.5 mm、長さ約50 mmで、封じ切るために上部にガラス管を熔着し、ガラス管を通して試料を入れた。ガリウムはほぼ同じ外径で肉厚が約1.5 mmのガラス管のセルを用いた。これらのセルは洗浄を容易にするためと試料の純度を確保するために、試料内の熱平衡を促進するための加工は行わなかった。このため、熱平衡は試料自身の熱伝導によって実現した。

セルは硝酸およびアセトン中で数日間放置後、硝酸およびアセトン中で超音波洗浄を行った。さらに、水蒸気洗浄を約40時間行い、その後約250°Cで真空乾燥させた。また、脱ガス成分を確認するために、セルのみでの残留ガスの質量分析を行い、残留ガスの酸素、水、窒素(二酸化炭素を含む)成分が 10^{-8} Pa 以下になるまで加熱しながら排気した。

水銀試料は窒素雰囲気中でセルに入れ、直ちに真空排気した。7 Nの水銀は表面の酸化膜を避けて試料内部から吸い上げてセルに入れた。約1時間油拡散ポンプで排

気した後、ガラス部で封じた。

水の試料は最初に別のガラス管内で一回蒸留したものを用いた。水の三重点用セルはガラス管部分に、先端に約40 cm³の球状のガラス容器を取り付けた直径10 mmのガラス管を枝状に接続し、約100°Cで脱ガスした試料を一度この容器に入れた。このガラス容器を真空排気すると同時に水で冷却し、一度試料全体を粉末状の固体にし、拡散ポンプで2時間程度排気を続けた。次に真空排気を中断し、試料を暖め液体にし、再び排気と同時に冷却し試料を粉末の固体にして脱ガスした。この操作を3回繰り返した後、油拡散ポンプで排気しながらガラス管の一部を溶かして封じた。次に、白金製セルを断熱材で保温し、球状ガラス容器を約60°Cの水槽に入れ、試料を蒸留しつつ三重点セルに入れた。その後、三重点セルの上部のガラス管部分を溶かして封じた。

ガリウムは窒素雰囲気中で試料をガラス製セルに入れ、約24時間真空排気したのち上部のガラスを溶かして封じた。ガラスセル中のガリウムは約-5°Cで一昼夜放置したが液体の状態であった。このため、液体窒素からの蒸気によりガラス管の底面を急冷して底面より固体を作り試料とした。

3. 測定法

3.1 測定装置

断熱カロリメータは低温用定点装置を改良して使用した。クライオスタットの断面図をFig.1に示す、三重点セルと白金抵抗温度計は、銅薄板を巻き付け、アルミニウムブロックのウェルにアビエゾン N グリースを用いて取り付けた。このアルミニウムブロックの周囲は2重の断熱シールドで覆った。内側の断熱シールドの温度は、アルミニウムブロックと同一の温度に制御するため、金鉄/クロメル熱電対を3対シリーズに取り付け、電圧増幅器(大倉電気製)とアナログPID制御器を用いて制御した。導線中の寄生起電力は0.1 μ V程度あったが、室温の変動で電圧増幅器のオフセット電圧が変動するのを避けるため補正を行わなかった。外側の断熱シールドは、内側のシールドとの間にT熱電対を3対シリーズに取り付け、デジタルPID制御器(大倉電気製)で内側より約5 μ V (約40 mK 相当) 低い温度に制御した。

白金抵抗温度計は0°Cで約25.5 Ω の値を持つ(株)チノ製のR-800同等品を熱処理し、さらに熱交換用ヘリウムを入れ換え、温度計の自己加熱特性および安定性を改良したものを使用した。白金抵抗温度計の抵抗は直流電流比較ブリッジ(Guildline社製9975)を使用した。この測定器ではアナログの同期検波を使ってブリッジの平衡を検出しており、同期信号の非対称性、増幅器のドリフ

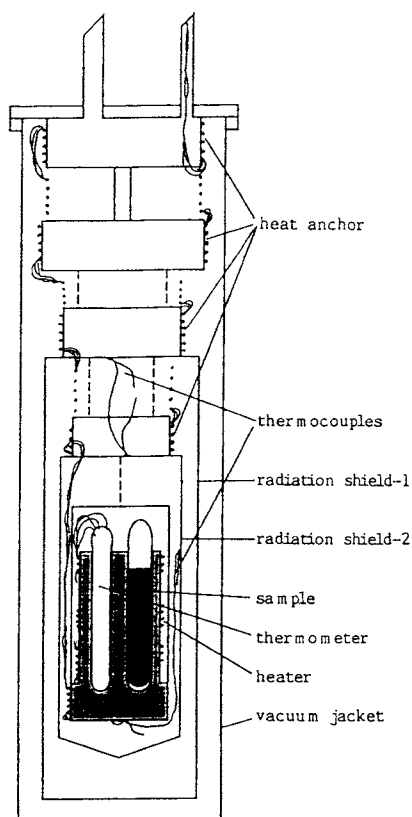


Fig. 1 Schematic diagram of the adiabatic calorimeter.

トおよびガルバノメータの機械的振動などのため抵抗値を0.1ppmで比較することは困難である。このため、このブリッジの同期検波以降の回路をAD変換器と12次のFIR低域フィルターを用い、ブリッジの平衡検出をデジタル処理する方法に変更した。これにより温度定点の自動測定が可能になり、同期信号、増幅器のドリフトおよびガルバノメータの機械的振動による誤差が軽減され、分解能が0.01 ppmとなった。

熱量測定用のヒータはエバノーム線をアルミブロックに約2m(約1k Ω)巻き付けた。電流は定電流電源からヒータと標準抵抗器(1k Ω , Barstar社製)をシリーズに接続して流し、両者の電圧測定を行い、通電時間の測定から熱量を計算した。電流は最大時で約100 mAであった。

3.2 測定法および精度評価

測定法は熱容量測定と同様の方法で行った。1回の加熱時間は1min~15minで1J~50Jの熱量を加えた。三重点状態では試料とアルミニウムブロックとの熱平衡を確保するため、加熱後、4時間以上放置した後に測定した。さらに試料の熱平衡状態を確認するため、約1時間

放置して再び測定を行った。

抵抗測定の分解能は上記の電流比較ブリッジの回路の変更により0.5 $\mu\Omega$ 程度である。一方、抵抗測定の再現性は標準抵抗器の安定度で決まり、数ppm/y程度であったため、抵抗値で測定値を1か月以上維持することは困難であった。このため、ガラス製水の三重点セルで実現した三重点温度での抵抗値との比によって維持した。このガラス製セルを使った水の三重点での測定は数カ月毎に行い、その間の標準抵抗器の変化は別の白金抵抗温度計を使って監視した。

抵抗測定による測定電流のために白金抵抗温度計は周囲温度より0.6~0.8mK高い温度となり、この温度上昇は温度計の取り付け状態に依存した。この自己加熱を補正するために、1mAと $\sqrt{2}$ mAの二つ測定電流で抵抗値を測定し、0mAでの抵抗値に換算した値を測定値として採用した。この補正の精度は、再現性から0.08 mKと推定した。

断熱制御の不完全性による一定量の熱の流出入は、熱容量を測定する際にはある程度補正することができるが、温度定点の測定では熱平衡に達するのに長時間を必要とするため誤差となる。今回は温度差を制御する熱電対およびその導線中に発生する寄生起電力の補正を行わなかったため、アルミニウムブロックは断熱シールドの温度に影響されて変化する可能性がある。

三重点状態で周囲温度の影響を推定するため、セルの周囲の断熱シールドの温度を10mK程度変化させ、アルミニウムブロックの温度変化を観測した。この結果、 $1/F$ が1.5以下では周囲温度の影響があり、 $1/F$ の値が1に近づく程大きくなり、水銀では0.1 mK程度に達した。 $1/F$ が1.5以上では有意な影響が観測されなかった。このため、 $1/F$ と融解温度との関係を直線近似して純度および純粋物質の三重点を推定する際には、 $1/F=1.5$ 以下ではデータの重みを調整する必要がある。しかし、後に示すように実際の測定データでは、 $1/F=1.5$ 以下のデータもほとんど直線上にあり、断熱シールドとアルミニウムブロックの温度差は少なかったと推定される。

三重点以外の温度では、アルミニウムブロックの温度は時間と共に変化した。これは白金抵抗温度計の測定に1mAの電流を流しているための発熱量によるものと断熱状態が十分でないためによるものである。白金抵抗温度計に1mAの測定電流を使用したときの発熱量は約0.09 J $\cdot$ h $^{-1}$ である。アルミニウムブロックのみの熱容量は約106 J $\cdot$ h $^{-1}$ である。したがって断熱状態では、アルミニウムブロックが測定電流によって加熱され、0.8 mK $\cdot$ h $^{-1}$ で温度上昇することになる。このドリフトは断熱制御の状態にも依存する。この熱の流出入は0.1 J $\cdot$ h $^{-1}$ 程度と見積れるが、定

Table 2 Uncertainties of this measurement*)

Error sources	uncertainties**) 3 σ /mK		
	Hg	H ₂ O	Ga
resistance measurement	0.02		
standard resistor	0.04		
self-heating	0.08		
adiabatic control		0.02	0.06
thermal equilibrium	< 0.01	0.03	0.07
1/F=0 estimation	0.04	0.02	0.05
Total***)	0.10	0.10	0.13

*) The uncertainty of isotopic composition is not included.

**) The maximum value of each error source.

***) Square root of the sum of the squares

点の測定では、これは融解分率 F を決定する際の誤差となる。本測定では、融解熱が100 J～300 Jであるため、 $1/F$ が5より小さい値に対しては数%以下の誤差となる。融解曲線を $1/F$ の直線で近似したとき、純度の推定値への影響は数%となり無視することができる。また、 $1/F=0$ の値への影響は純度により異なるが、水銀と水の場合では、 $1/F=1$ と $1/F=8$ との差は0.2 mK以下であるため0.02 mKより小さく、ガリウムでも0.06 mK以下である。

測定誤差の評価をまとめてTable 2に示す。なお、ここでの数値は推定値の最大値を採用した。また熱平衡に関する項目は、試料の液相と固相の境界面の温度とアルミニウムブロックの温度差を評価したものである。自己加熱や熱の流入がある場合、液相－固相の境界面とアルミニウムブロックとに温度差が生ずる。金属製セルの場合はこの温度差は試料の液体部分に生ずる。試料が円筒状に融解すると仮定すると、 $0.1 \text{ J} \cdot \text{h}^{-1}$ の熱流がある場合、水銀では、この境界面とアルミブロックの温度差は0.01 mK以下となる。水の場合には、水の熱伝導率を約 $0.5 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ とすると、 $1/F=2$ 近傍では約0.03 mKとなる。ガラス製セルを使ったガリウムではガラスの熱伝導率が $1.1 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ で、金属に比べて約2桁小さいため、温度差は主にガラス部分に生じ、約0.07 mKの温度差があると推定される。また、Table 1の $1/F=0$ の推定値の誤差は、測定データのばらつきによるものである。

4. 測定結果と考察

融解曲線の測定結果をFig. 2 (水銀)、Fig. 3 (水)、Fig. 4 (ガリウム)に示す。なお、図は横軸は融解分率 F の逆数であり、縦軸は白金抵抗温度計の抵抗値とガラス製セルによる水の三重点での抵抗値との比である。また、図では測定法で述べた2つの測定値を示してある。灰色印のデータは白印データを測定した後、約1時間放置して測定したものである。

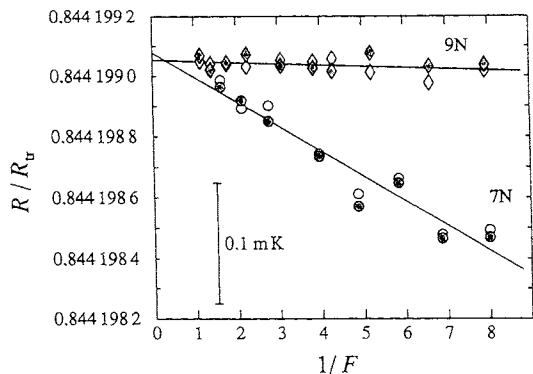


Fig. 2 Melting curves of the triple point of mercury expressed by the resistance of the thermometer vs. the inverse of the fraction of melt, $1/F$. The resistances are normalized by the value at the triple point of water realized by a conventional glass water cell. The data filled with gray were measured at 1 h later than those without gray.

4.1 水銀の三重点

水銀に関してはFig. 2からの推定不純物濃度は、 4.9×10^{-9} 、および 1×10^{-7} であり、公称純度とほぼ一致している。公称純度7 Nの試料でも $1/F$ が1と0の差は0.01 mK以内である。9 Nの試料および7 Nの試料のデータからの $1/F=0$ への推定値の誤差は、それぞれ、0.02 mK および0.04 mKであり、図ではこれらの誤差の範囲以内で一致している。水銀中の白金の溶解度は約 2×10^{-6} 程度と推定されている⁹⁾。9 Nの試料をセル化した時期と7 Nの試料によるセルの製作時期は約6カ月間の差があり、また、7 Nの試料は製作直後に測定した。図の結果では、短期間で水銀試料が白金から汚染されることはないと推定できる。

また、水銀の三重点は、従来ロングステム型白金抵抗温度計用に製作されたガラス製セルで実現されていたが、このようなガラス製セルで実現される水銀の三重点が $1/F=1 \sim 2$ の近傍の温度を測定しているとすれば、7 Nの試料でも0.1 mK以内で $1/F=0$ の値と一致していると推定される。さらに、一般の白金抵抗温度計の個体差や安定度が0.2 mK程度であるため、実用性を考慮すると従来の方で温度計を校正することに大きな問題はないと解釈できる。

4.2 水の三重点

水に関してはFig. 3に示すように $1/F=0$ と1との差は約0.05 mKである。また、縦軸は従来の方で実現した水の三重点セルでの温度計の抵抗値との比であり、両者の差も0.05 mK程度で一致している。使用した水の純度

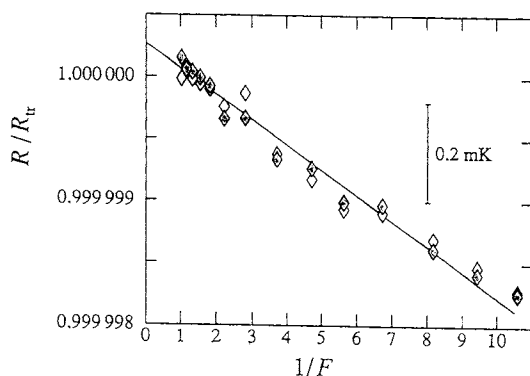


Fig. 3 Melting curve of the triple point of water.
The symbols are the same as in Fig. 2.

が5 Nであり、定點試料の純度としては十分とはいえないが、一般に使われているガラス製三重点セルでは、同様の純度の水を数回蒸留して使用している。今回も、空気を除く操作と2回の蒸留過程を経ていることから、試料の量を除けば同等の試料で実現したことに相当する。また、ガラス製大型セル間で実現した三重点の温度も個々のセルで0.1 mK程度の差があるため、本測定で実現した水の三重点温度とこれらのセルとの温度は、誤差の範囲で一致しているといえる。また、Fig. 3の勾配から求めた試料の不純物濃度は 5×10^{-7} である。試料水の中の空気を取り除くための排気と2回の蒸留しているため、入手した試料の公称純度より良くなっている。

一般に、水の三重点を実現するためには、大洋と同一の同位体組成の水を用いることになっているが、中緯度域で得られる水は、この同位体組成の違いによる影響が最大0.25 mK程度であると推定されている^[10]。この温度差は本測定での温度差に比べて大きい。したがって、5 N程度の純度の水を使って製作したガラス製セルを用いた水の三重点の温度値と純粋な水の試料での三重点との差より水の同位体組成の違いによるあいまいさの方が大きい。

温度の単位ケルビンの定義に用いられている水の三重点は、以上の誤差を含んでいると考えると、1 ppm程度の精度で大きさが定義されていることになる。一方、温度の単位は気体定数またはボルツマン定数を通して他の単位と結び付いている。気体定数の測定精度は、最近の測定結果^[11]では約1.5 ppmであり、現状では水の三重点によるケルビンの定義の方が精度がややよいと言える。しかし、気体定数の測定精度が向上すれば、水の純度、測定法、同位体組成などのあいまいさを考慮すると、水の三重点による温度の単位の定義より気体定数による温度の単位の定義の方が望ましい。

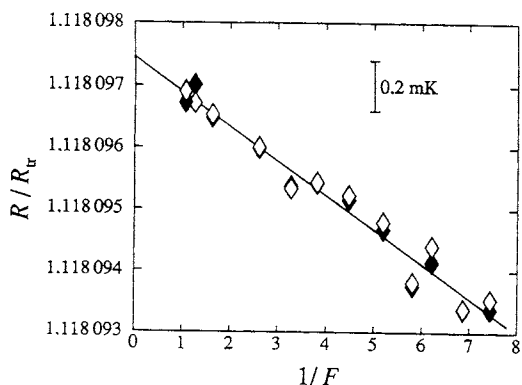


Fig. 4 Melting curve of the triple point of gallium.
The symbols are the same as in Fig. 2.

4.3 ガリウムの三重点

ガリウムに関してはFig. 4に示すように $1/F=0$ と1の差は約0.1 mKであった。また、Fig. 4から求めた試料の不純物濃度は 1.0×10^{-6} であり、公称純度7 Nに比べて多少悪い。しかし、 $1/F$ に対してほぼ直線的に変化しており、不純物は液相にほとんど含まれていることを示している。

ITS-90ではガリウムの融解点が定義定點として扱われており、一般にナイロン製セルで実現されている。しかし、ナイロンセルを使ったセルの長期間の安定性を測定した例はなく、また、この実験で使用した試料では表面に酸化膜があり、酸化膜が三重点の温度値に影響する可能性もある^[12]。ナイロン製セルの場合では使用中に純度が劣化することは避けられなく、また、公称純度7 Nの試料が今回の熱分析では6 Nと推定されている点を考慮すると、従来、欧米の標準研究所で行われている実現法は再検討する必要がある。また、定義定點としても三重点の方が望ましい^[13]。

5. 結 句

従来ロングステム型温度計用定點セルで実現している公称純度5 Nの水、7 Nの水銀および7 Nのガリウムで実現する三重点の温度を $1/F=1$ 近傍の値と考えれば、これらの温度は純粋な試料の三重点と0.1 mKで一致している。白金抵抗温度計の安定度や個体差が0.2 mK程度と考えると、これらのセルで温度計を校正することが無意味であることはない。ガリウムに関しては、長期間に純度が劣化することと公称純度と熱分析による純度の違いを考えると、ITS-90の定義定點としては融解点の必要性は全くなく、三重点の方が全ての面で望ましい。

水の三重点は温度の単位、ケルビン、の大きさを定義する温度定點としても使われているが、市販されている

多くのガラス製セルを使って実現した三重点温度は、0.1 mK 以内で純粋な水の三重点の温度と一致していると推定される。しかし、水の同位体組成のあいまいさのため 0.2 mK よりよい精度での議論は困難である。このため水の三重点に代わって、気体定数など物理定数を通して温度の単位を定義することが望ましい。しかし、物理定数の測定精度の向上が必要となる。

文 献

- 1) 計量研究所, 日本計量協会訳編, 国際単位系, (第6版) 日本語版, 日本規格協会, 東京 (1992).
- 2) H. Preston-Thomas, *metrologia* **27**, 3 (1990).
- 3) 阿竹 徹, 熱測定, **18** 100 (1991).
- 4) J. D. Cox and M. F. Vaughan, "Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry", Vol. 5, 267, American Institute of Physics, New York (1982).
- 5) J. Ancsin, "Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry", Vol. 5, 281, American Institute of Physics, New York (1982).
- 6) B. W. Mangum, "Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry", Col. 5, 299, American Institute of Physics, New York (1982).
- 7) Y. Hermier and G. Bonnier, "Thermal and Temperature Measurement in Science and Industry", 333,

Institute of Measurement & Control, London (1987).

- 8) B. W. Mangum and G. Furukawa, "NIST Technical Note" 1265, Washington DC (1990).
- 9) Y. Hermier, (private communication).
- 10) The International Practical Temperature Scale of 1968, *Metrologia* **5**, 35 (1969).
- 11) M. R. Moldover, J.P.M. Trusler, T. J. Edwards, J. B. Mehl and R. S. Davis *Phys. Rev. Lett.* **60**, 249 (1988).
- 12) M. Arai and H. Sakurai, "Tempmeko-90" 80, Finish Society of Automatic Control, Helsinki (1990).
- 13) M. Arai and H. Sakurai, "Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry", Vol. 6 (to be published).

要 旨

熱分析法により公称純度 9 N 及び 7 N の水銀, 5 N の水, 及び 7 N のガリウムを用いて純物質の三重点温度を推定した。融解分率の逆数と融解温度との関係を利用して求めた純物質の三重点温度と従来から使われている三重点装置で得られる温度とは 0.1 mK 以内で一致していると推定できる。また、水の三重点に関しては、純度より同位体組成のあいまいさが誤差要因となっており、温度の単位ケルビンの定義の不確かさとなっている。この不確かさを除くためには、気体定数で温度の単位を定義する方法が有力である。