

会 報

2018・3
第 79 号

Japan Association of Reference Materials

目次

- | | |
|---------------------------|----|
| 1. 平成29年度 標準物質協議会 講演会について | 1 |
| 2. 最近のトピックスから | 19 |
| 3. 編集後記 | 20 |

平成29年度 標準物質協議会 講演会について

標準物質協議会 事務局

平成30年3月16日(金)13時30分から東京工業大学 キャンパス・イノベーションセンター多目的会議室2において、平成29年度標準物質協議会 講演会が開催されました。

当日は、千葉光一会長はじめ、久保田正明 顧問、松本保輔 顧問にもご参加いただき、参加者数36名(講師含め)での講演会となり、盛会のうちに終えることができました。

講演会は、開会にあたっての千葉光一会長の挨拶で始まり、2題の講演がありました。本号では、講演会に参加できなかった会員の皆様にも情報を提供することを目的に、講演者のご許可のもと、当日の資料を掲載しました。当日、プロジェクターでは、本号掲載の資料以外も示して講演をいただきましたが、活発な質疑応答があり、大変有意義な講演会となりました。

講演プログラムは、「講演1 SI単位の再定義について」と題して、(国研)産業技術総合研究所 工学計測標準研究部門 首席研究員の藤井賢一博士、「講演2 標準物質の値付け方法としての定量核磁気共鳴分光法」と題して、(国研)産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門 総括研究主幹の井原俊英博士にそれぞれご講演いただきました。

本号では、紙面の都合上、藤井賢一博士の資料を掲載します。なお、井原俊英博士の資料は、次号に掲載します。



藤井賢一 博士 ご講演の様子



井原俊英 博士 ご講演の様子

標準物質協議会、2018年3月16日、東京工業大学キャンパスイノベーションセンター

プランク定数にもとづくキログラムの新しい定義

産業技術総合研究所
計量標準総合センター(NMIJ)
工学計測標準研究部門
藤井 賢一

- 2018年:キログラム、アンペア、ケルビン、モルの定義改定案の審議
キログラムについては130年ぶりの改定
- キログラムの定義改定に至った経緯
- 科学技術データ委員会(CODATA)による特別調整値の決定
- 新しい定義がもたらすもの

単位の実現方法

- 時間: 秒 (s)
セシウムの超微細準位間の放射の周期の9 192 631 770倍
- 長さ: メートル (m)
 $1/299\,792\,458$ 秒間に光が真空中を伝わる行程の長さ
- 温度: ケルビン (K)
水の三重点における熱力学温度の $1/273.16$
- 電圧: ボルト (V)
ジョゼフソン電圧: $U = n f / K_J = n f / (2e/h)$
- 抵抗: オーム (Ω)
量子化ホール抵抗: $R = R_K / i = (h/e^2) / i$
- 質量: キログラム (kg)
国際キログラム原器の質量(唯一の人工物)

現在の定義: 国際キログラム原器 International Prototype of the Kilogram (IPK)

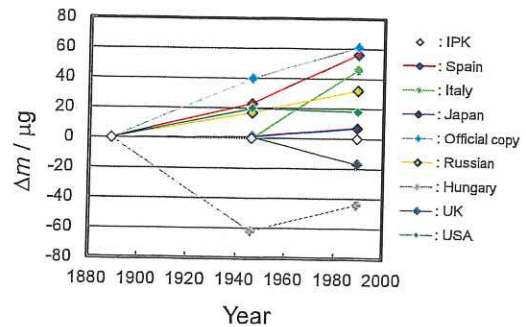
- 1790年代: ラボアジェによる純水1リットルの質量測定
確定キログラム原器(白金100%)
- 1889: 第1回国際度量衡総会 (CGPM)
質量の単位: IPK(白金90%、イリジウム10%)
- 1988: 第3回定期校正 (IPKの表面洗浄)
60 μg の質量減少、相対変化: 6×10^{-8}
IPKの質量の長期安定性: 5×10^{-8}



国立公文書館に保管されている確定キログラム原器



BIPMが保管するIPK



過去100年間に渡るIPKと各国原器との質量比較

キログラムの定義改定案

➤ 定義例(1)

キログラムは基底状態にある静止した自由な $5.018 \dots \times 10^{25}$ 個の炭素原子 ^{12}C の質量に等しい

$$\text{アボガドロ定数 } N_A = 6.022 \dots \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

➤ 定義例(2)

アインシュタインの関係式

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

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

キログラムは周波数が $[(299\,792\,458)^2/6.626 \dots] \times 10^{34}$ ヘルツの光子のエネルギーと等価な物体の質量である

$$\text{光速 } c = 299\,792\,458 \text{ m/s (定義)}$$

$$\text{プランク定数 } h = 6.626 \dots \times 10^{-34} \text{ J s}$$

アボガドロ定数とプランク定数との関係

基礎物理定数の関係式 $m_e = 2hR_\infty/(\alpha^2 c)$

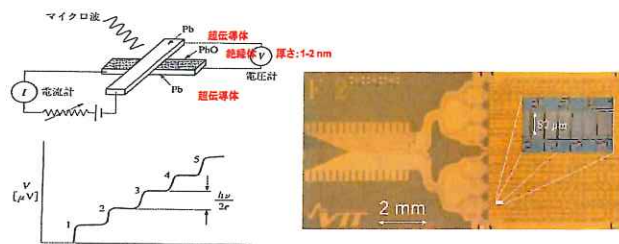
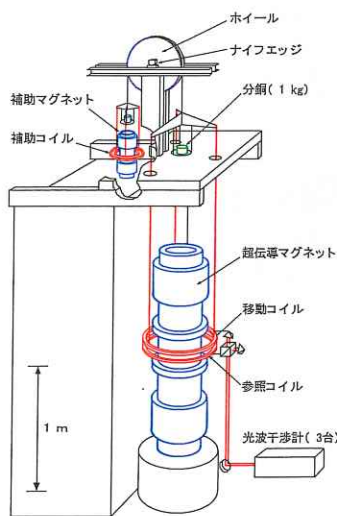


$$N_A = \frac{M_e}{m_e} = \frac{cM_e \alpha^2}{2R_\infty h}$$

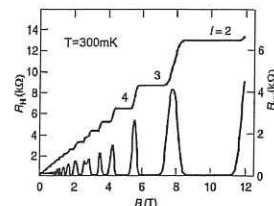
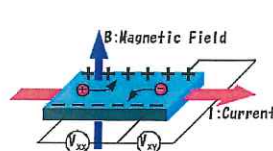


- M_e 電子1モルの質量
- m_e 電子1個あたりの質量
- c 光速度
- α 微細構造定数
- R_∞ リュードベリ定数
- $cM_e \alpha^2/(2R_\infty)$ の相対標準不確かさ: 4.5×10^{-10}

ワットバランス法によるプランク定数の測定



ジョセフソン効果: 電圧 $U = nfi(2elh)$



量子ホール効果: 電気抵抗 $R = (h/e^2)/i$

- ジョセフソン効果と量子ホール効果からプランク定数を決定
- 米、カナダ、仏、スイス、BIPM、韓国、中国などが開発中

アボガドロ定数の測定方法

X線結晶密度法

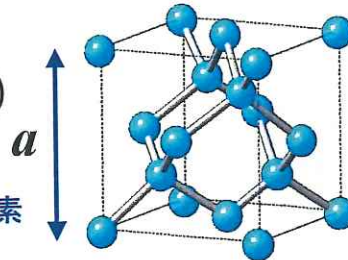
格子定数: a

密度: ρ

モル質量: M (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si の割合)

同位体: 陽子の数(原子番号)は同じでも

陽子と中性子の和(質量数)が異なる元素



立方晶の単位格子

Unit cell of a cubic crystal

単位格子の密度: $(8MN_A)/a^3 = \rho$

$$N_A = 8M/(\rho a^3)$$

$$= 6.022 \cdots \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

従来はモル質量の測定精度がボトルネック

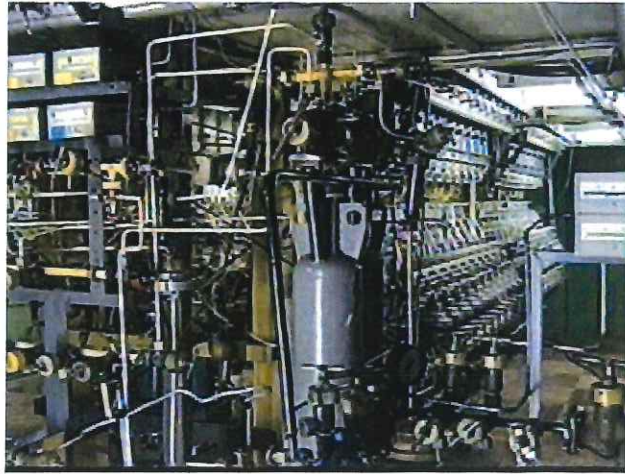
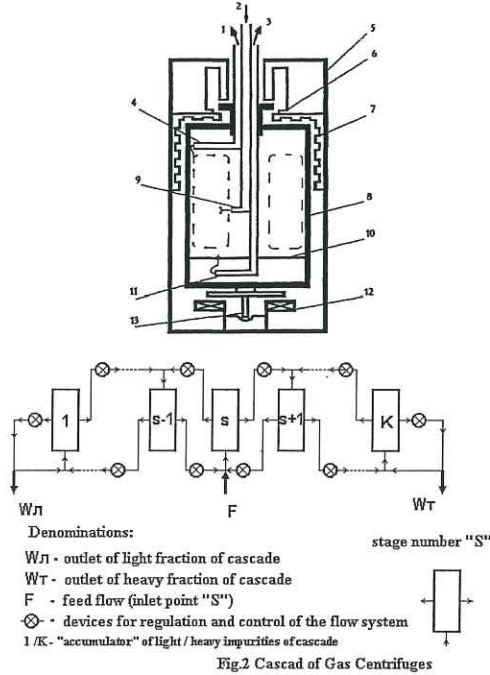
アボガドロ国際プロジェクト

- 共同研究期間 : 2004-2017
- シリコン同位体濃縮

	自然界の Si	同位体濃縮 Si
^{28}Si	92 %	99.994 %
^{29}Si	5 %	0.005 %
^{30}Si	3 %	0.001 %
$\Delta M/M$	1×10^{-7}	1×10^{-8}

- BIPM (国際度量衡局), INRIM (伊), IRMM (EU), NIST (米), NMIA (豪), NMIJ (日), NPL (英), and PTB (独)
- 目標: $\Delta N_A/N_A = 2 \times 10^{-8}$

ロシアの研究機関によるシリコン同位体濃縮



カスケード型の遠心分離システム

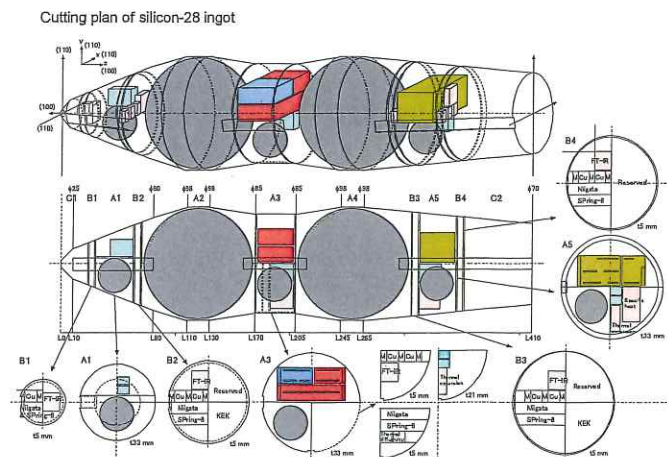
$^{28}\text{SiF}_4$ ガス: 28 kg

Fig.2 Cascad of Gas Centrifuges

5 kgの ^{28}Si 同位体濃縮結晶

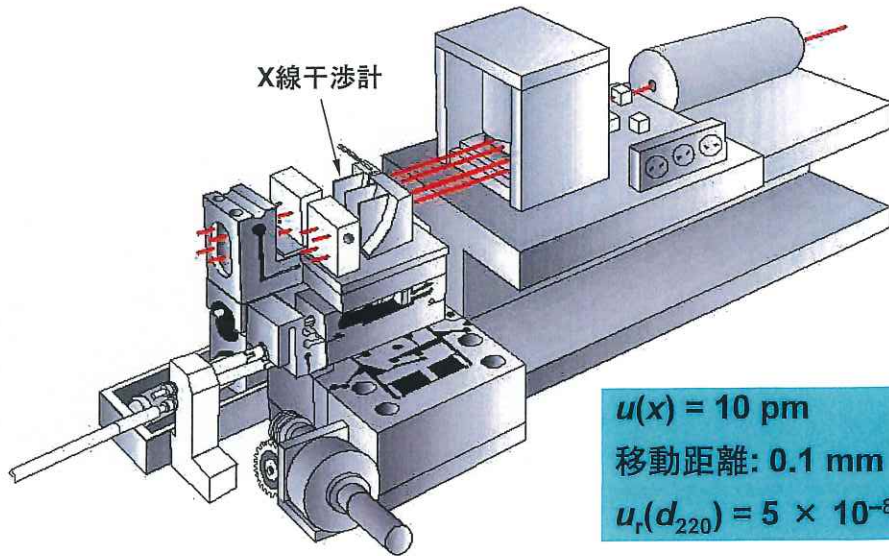


ドイツIKZで引き上げられた
 ^{28}Si 同位体濃縮結晶Avo28
 (FZ法、2007年5月)



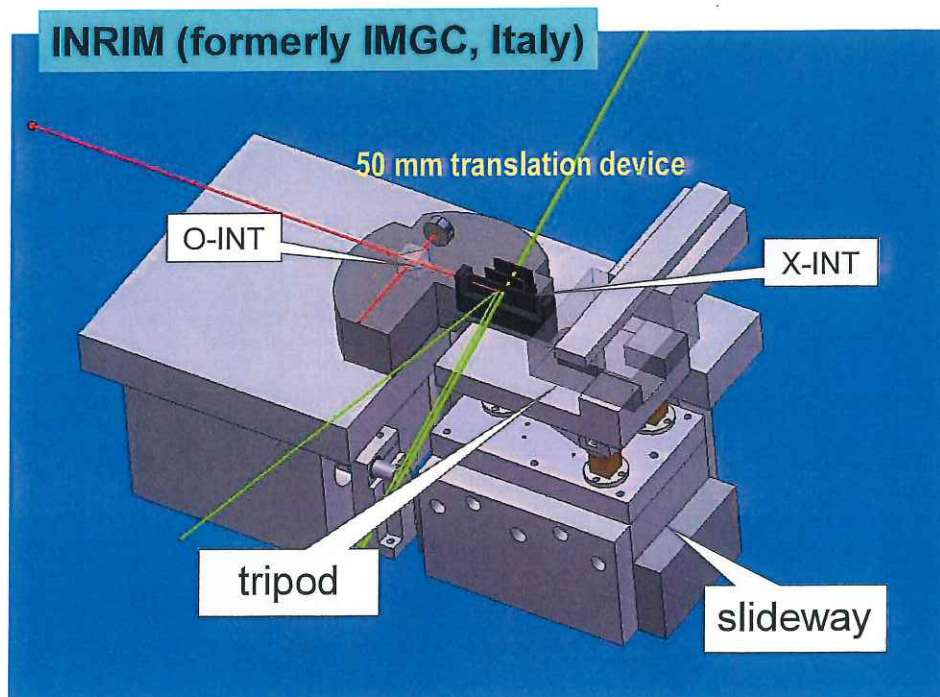
濃縮度: 99.99 %
 炭素濃度 $< 1.0 \times 10^{15} / \text{cm}^3$
 酸素濃度 $< 3.7 \times 10^{14} / \text{cm}^3$

産総研で開発したX線干渉計(2004年頃)

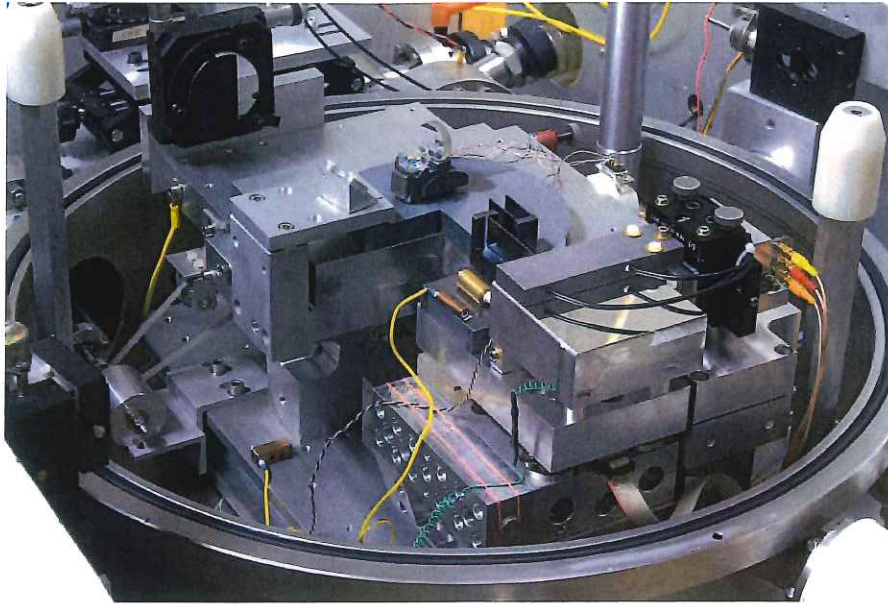


from G. Cavagnero, H. Fujimoto, G. Mana, E. Massa, K. Nakayama and G. Zosi,
 "Measurement repetitions of the Si(220) lattice spacing," *Metrologia*, 2004, Vol. 41, pp. 56-64.

イタリアのグループが開発した新しいX線干渉計



INRIM(伊)のX線干渉計による²⁸Si格子定数の測定



格子定数の測定の不確かさ: 1.8×10^{-9}



CSIRO(豪)によるシリコン球 研磨技術の開発

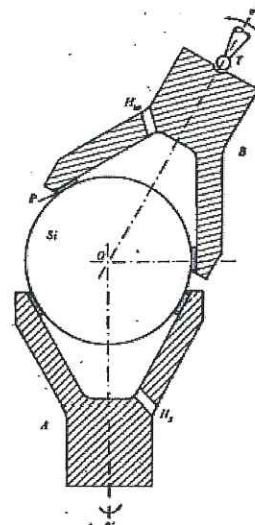
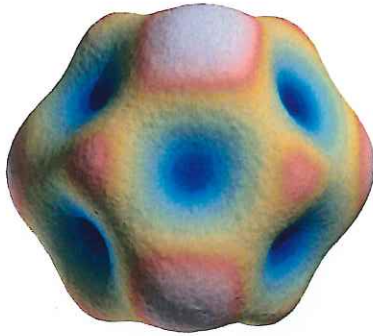


Fig. 1. Arrangement of cones A and B during final polishing. Cone A rotates around the fixed axis O-O'; cone B, while rotating around the axis O'-O'', is driven by the extremity T of an oscillating arm (not shown in the figure). The suspension of titanium dioxide and water is added through the hole H₂; slurry flows out of cone A through the hole H₁. P indicates the pitch ring, and Si is the silicon sphere.

from Applied Optics, Vol. 26, No. 4, pp. 600-601, 1987

1 kgの²⁸Si濃縮シリコン球体の真球度

Avo28-S5



AVO28-S5c, (p-v)_{diameter} = 69 nm

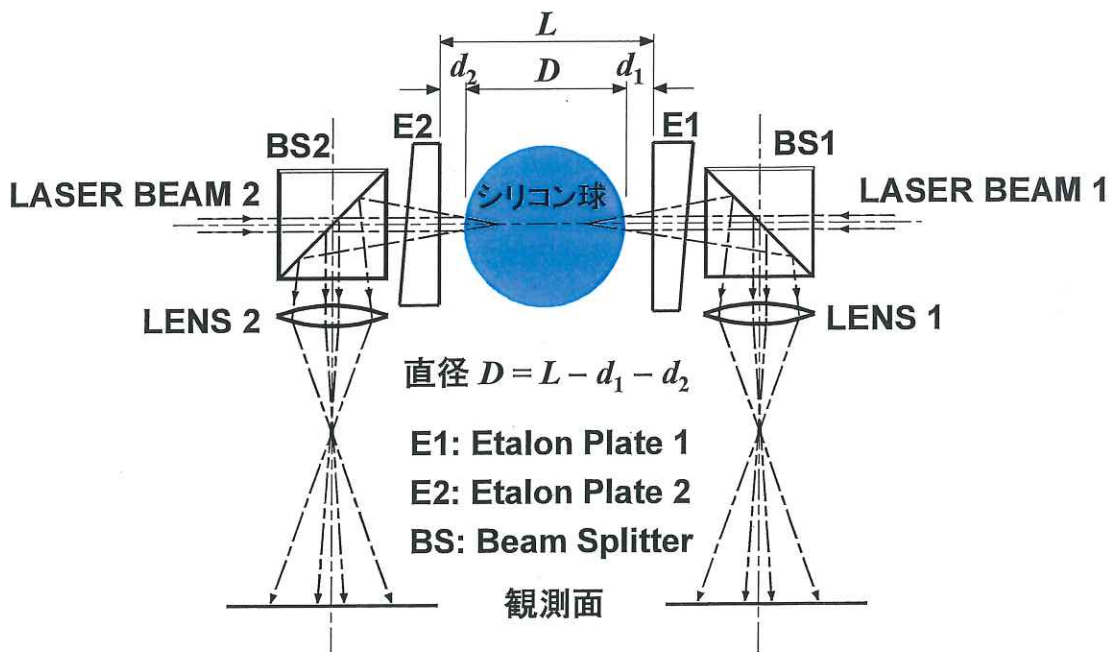
Avo28-S8



AVO28-S8c, (p-v)_{diameter} = 38 nm

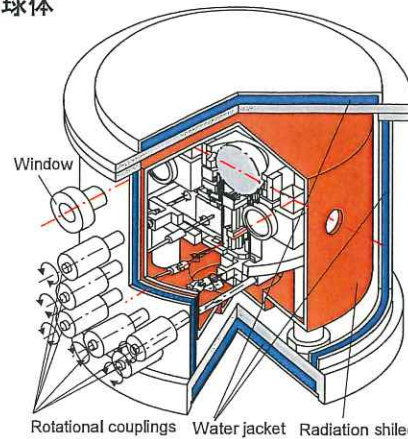
質量1 kg、直径94 mm、凹凸の標準偏差: 5 nm

レーザ干渉計による直径の測定原理



NMIJ(産総研)のレーザ干渉計によるシリコン球体の直径測定

単結晶シリコン球体



温度の均一性と安定性 < 1 mK

約1000方位からの直径測定

直径測定の不確かさ: 0.5 nm

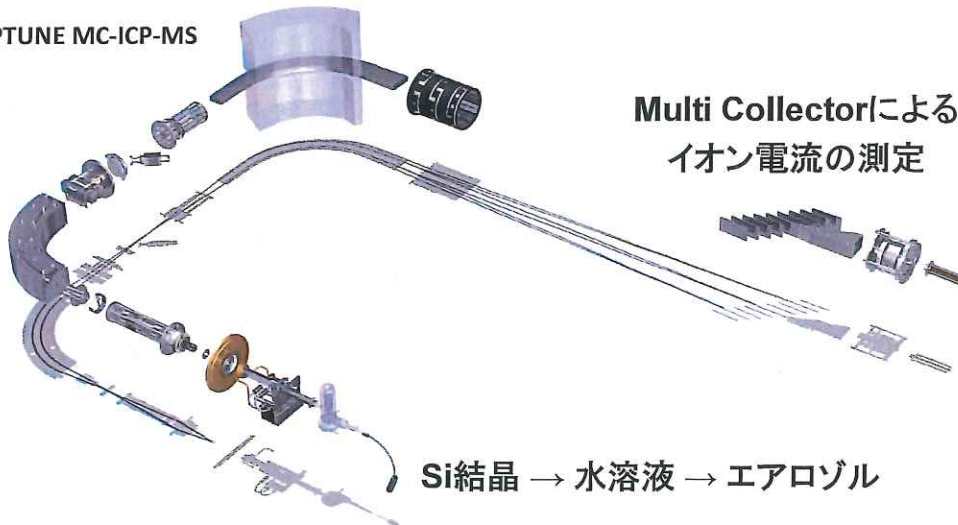
表面酸化膜の評価: SE, XRR, XPS, XRF

体積の測定の不確かさ: 2.0×10^{-8}

同位体希釈分析による²⁸Siのモル質量の測定

Inductively Coupled Plasma (ICP): 誘導結合プラズマ

NEPTUNE MC-ICP-MS

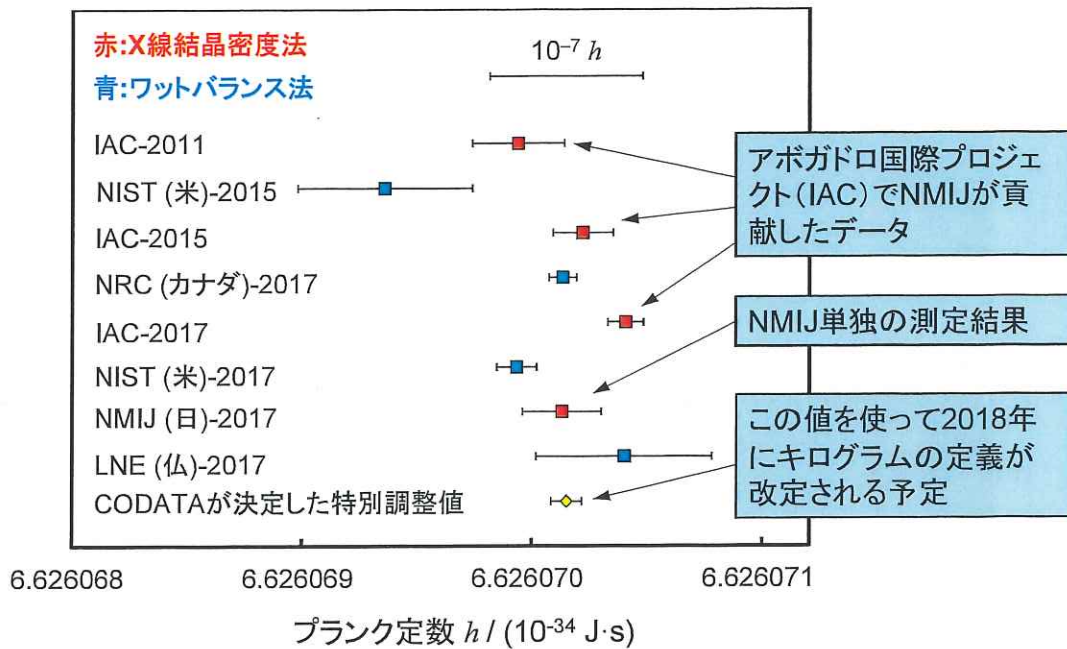


Multi Collectorによる
イオン電流の測定

Si結晶 → 水溶液 → エアロゾル

モル質量の測定の不確かさ: 5.6×10^{-9}

CODATAによるプランク定数の特別調整(2017年)



2017年10月20日: 国際度量衡委員会 (CIPM) の決議

<https://www.bipm.org/en/committees/cipm/meeting/106.html>

- SI基本単位の定義改定に関する条件が全て満足されたことを認識し、そのための草案を2018年11月に開催される第26回国際度量衡総会(CGPM)に提出することを決定した。
- キログラム、アンペア、ケルビン、モルの定義改定を進めるための全ての必要な措置を講じる。
- **CODATA基礎定数作業部会(TGFC)**が決定したプランク定数 h 、電気素量 e 、ボルツマン定数 k 、アボガドロ定数 N_A の値を、**SIの新しい定義に用いる値として公表**することを承認する。

SIの新しい定義で用いられる基礎物理定数 CODATA 2017 Special Adjustment

➤ CODATAによる2017年特別調整結果

基礎物理定数	値	相対標準不確かさ u_r
プランク定数 h	$6.626\ 070\ 150(69) \times 10^{-34}\ \text{J s}$	1.0×10^{-8}
電気素量 e	$1.602\ 176\ 6341(83) \times 10^{-19}\ \text{C}$	5.2×10^{-9}
ボルツマン定数 k	$1.380\ 649\ 03(51) \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$	3.7×10^{-7}
アボガドロ定数 N_A	$6.022\ 140\ 758(62) \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$	1.0×10^{-8}

➤ SIの新しい定義で用いられる値

基礎物理定数	値
プランク定数 h	$6.626\ 070\ 15 \times 10^{-34}\ \text{J s}$
電気素量 e	$1.602\ 176\ 634 \times 10^{-19}\ \text{C}$
ボルツマン定数 k	$1.380\ 649 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$
アボガドロ定数 N_A	$6.022\ 140\ 76 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$

$$\mu_0 = \frac{2\alpha h}{ce^2}$$

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

D. Newell, F. Cabiati, J. Fischer, **K. Fujii**, S. Karshenboim, H. S. Margolis, E. de Mirandes, P. J. Mohr, F. Nez, K. Pachucki, T. J. Quinn, B. N. Taylor, M. Wang, B. M. Wood, Z. Zhang: The CODATA 2017 Values of h , e , k , and N_A for the Revision of the SI, *Metrologia*, 55 (2018) L13-L16. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1681-7575/aa950a/pdf>

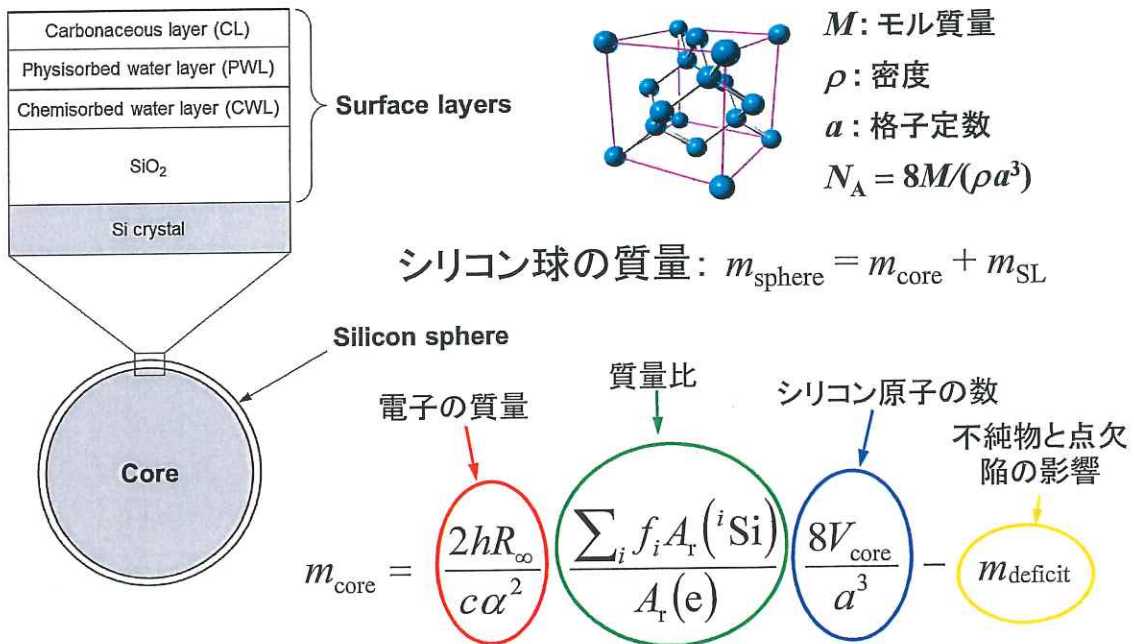
プレス発表 (2017年10月24日)

http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2017/pr20171024/pr20171024.html

- プレス発表後の3日間で約11 000件のアクセス
- 30紙以上の新聞に掲載



X線結晶密度法によるキログラムの実現方法

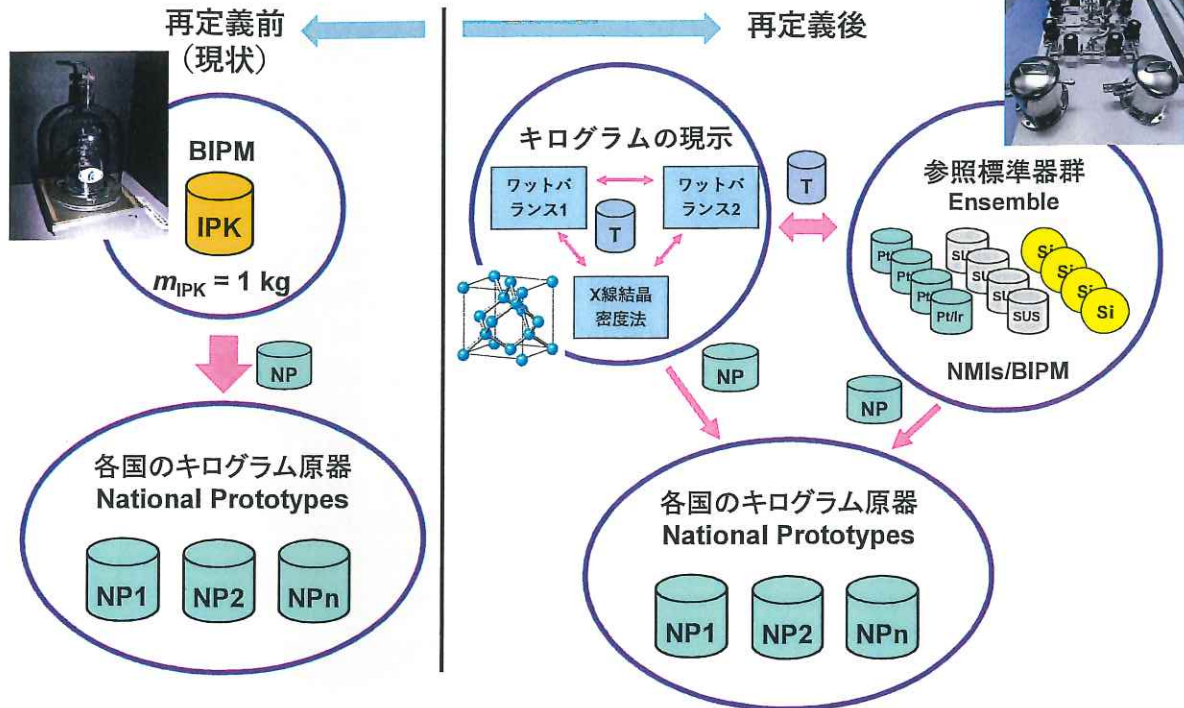


NMIJにおけるキログラムの実現方法



IPKの質量の長期安定性よりも良い精度でキログラムを実現できているのは今のところカナダ、ドイツ、日本、米国の4カ国のみ

世界の質量標準体系



定義改定の影響

➤ 磁気定数(真空の透磁率)

現行の定義: $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m

新しい定義: $\mu_0 = \frac{2\alpha h}{ce^2}$

➤ 炭素12のモル質量

現行の定義: $M(^{12}\text{C}) = 12$ g/mol

新しい定義: $M(^{12}\text{C}) = \frac{2N_A h R_\infty m(^{12}\text{C})/m_e}{c\alpha^2}$

➤ 電気標準

電圧: $U = nfk_J$ $k_J = \frac{2e}{h}$

電気抵抗: $R = R_K/i$ $R_K = \frac{h}{e^2}$

現在の協定値

$k_{J-90} = 483\,597.9 \times 10^9$ Hz V⁻¹

$R_{K-90} = 25\,812.807$ Ω

CODATAの2017年調整値

$k_J = 483\,597.8484 \times 10^9$ Hz V⁻¹

$R_K = 25\,812.807\,459$ Ω

相対差: -1.07×10^{-7}

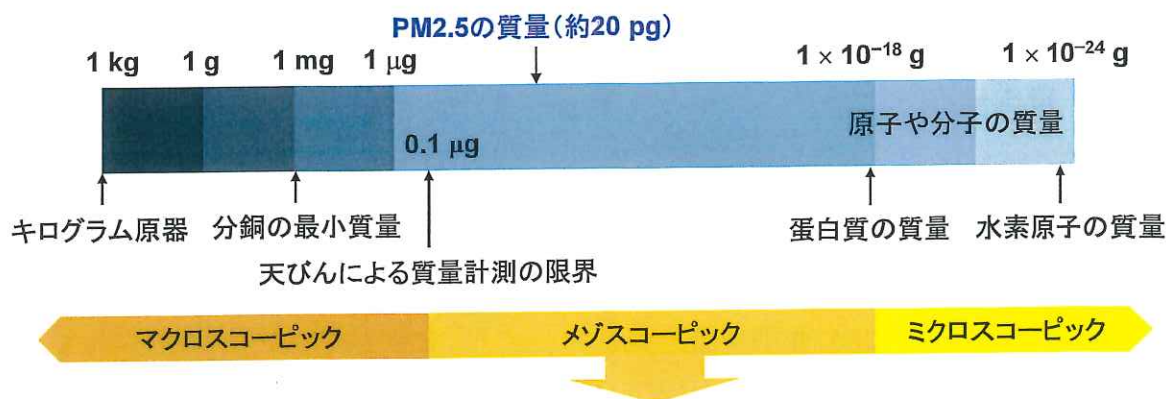
相対差: $+1.78 \times 10^{-8}$

定義改定の影響

Quantity	Symbol	2017 CODATA $u_r \times 10^9$	Revised SI $u_r \times 10^9$
Josephson constant	K_J	5.2	0
von Klitzing constant	R_K	0.23	0
Electron mass	m_e	10	0.45
Unified atomic mass constant	m_u	10	0.45
Mass of carbon-12	$m(^{12}\text{C})$	10	0.45
Molar gas constant	R	370	0
Faraday constant	F	5.2	0
Stefan-Boltzmann constant	σ	1500	0
Fine-structure constant	α	0.23	0.23
International Prototype of the kilogram	$m(\text{K})$	0	10
Permeability of free space	μ_0	0	0.23
Permittivity of free space	ϵ_0	0	0.23
Triple point of water	T_{TPW}	0	370
Molar mass of carbon-12	$M(^{12}\text{C})$	0	0.45

キログラムの定義改定がもたらすもの

- メートルが光速 c で定義され、光周波数さえ測れば誰もが長さの単位を実現できるようになったように、プランク定数 h やアボガドロ定数 N_A を基準として誰もがキログラムを実現することができるようになる。
- 新しい質量の定義 ⇒ **微小質量計測技術**への応用



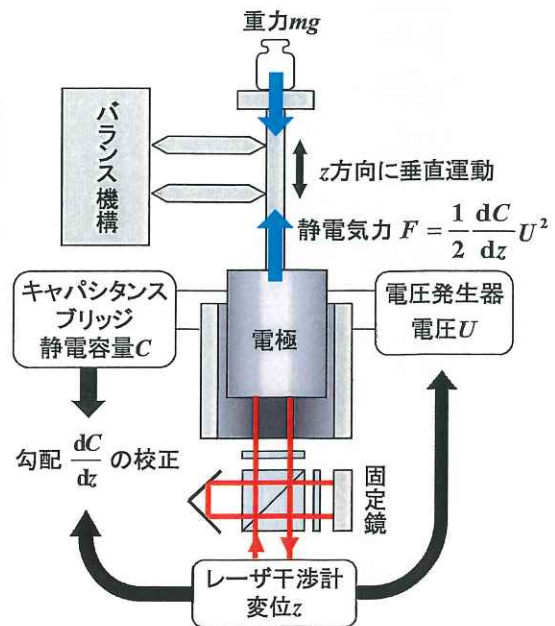
電圧天びんによる微小質量計測技術の開発

測定原理

- 静電容量勾配の測定
電極が直線運動をするキャパシタの、運動方向における静電容量変化率 dC/dz を測定
- 質量(荷重)の測定
荷重と静電気が釣り合うように電圧 U を制御。そのときの静電気力 F と荷重 mg を釣り合わせる。

$$mg = F = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} U^2$$

- 電圧の調整によって任意の質量を実現
- 電気、長さ、時間という不確かさの小さい量の測定から微小質量を直接的に実現
- 分銅に頼らない新しい微小質量標準



電圧天びんの概要

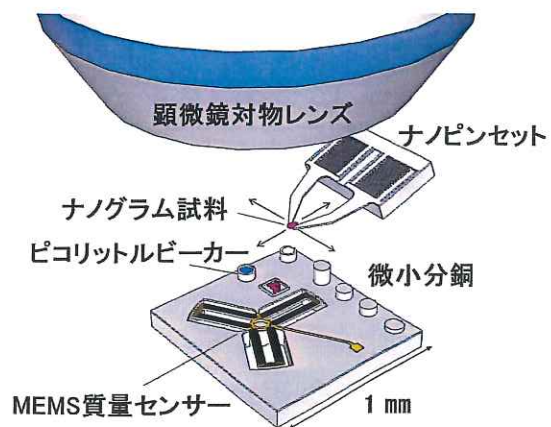
産総研における微小質量計測技術の開発状況

ナノグラム領域



一体型ヒンジ機構を用いた電圧天びん

ピコグラム領域



MEMS技術を用いた顕微鏡下での微小質量計測

山本泰之, 藤井賢一, 藤田一慧, ボルトバランス法を用いた微小質量計測技術の開発, 第34回有機微量分析研究懇談会合同シンポジウム, 大阪, pp. 19-20, June 22-23 2017.

キログラム、アンペア、ケルビン、モルの定義の同時改定(案)

SI基本単位	単位記号	現行の定義	定義改定案
キログラム	kg	国際キログラム原器の質量	プランク定数 h を定義
アンペア	A	間隔1メートルの二本の導体を通り、長さ1メートルにつき 2×10^{-7} ニュートンの力を及ぼし合う電流 真空の透磁率: $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$	電荷素量 e を定義 電流 $I = ef$ (f : 周波数) μ_0 は実験で決まる測定量 $\mu_0 = 2\alpha h/(ce^2)$
ケルビン	K	水の三重点における熱力学温度の1/273.16	ボルツマン定数 k を定義 例) 理想気体中の音速を w 、モル質量を M 、比熱比を γ とすれば $T = w^2 M / (\gamma N_A k)$
モル	mol	結合していない静止した0.012キログラムの炭素原子 ^{12}C 中に存在する原子の数に等しい要素粒子を含む系の物質質量 炭素 ^{12}C のモル質量: $M(^{12}\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$	アボガドロ定数 N_A を定義 $M(^{12}\text{C})$ は実験で決まる測定量 $N_A h = c\alpha^2 M(^{12}\text{C}) / \{2R_\infty [m(^{12}\text{C})/m_e]\}$
秒	s	セシウムの超微細準位間の放射の周期の9 192 631 770倍	変更なし。将来(2026年頃)にはマイクロ波(約10 GHz)から光周波数(約500 THz)へ
メートル	m	1/299 792 458秒間に光が真空中を伝わる行程の長さ 真空中の光の速さ: $c = 299 792 458 \text{ m/s}$	変更なし。
カンデラ	cd	540×10^{12} ヘルツの単色放射の強度が1/683ワット毎ステラジアンとなる光度	変更なし。ただし、基本単位である必要はないとの認識は広まっている。

キログラムの将来

- > 1889年に国際キログラム原器(IPK)が質量の単位として定義されて以来、ようやくアボガドロ定数やプランク定数の測定精度のほうがIPKの質量安定性よりもよくなってきた。
- > キログラム、アンペア、ケルビン、モルの定義を改定するかどうかは**2018年**に開催されるメートル条約の総会で審議される。
可決されればキログラムについては130年ぶりの大改定
- > 歴史上初めてキログラムの定義が人工物から切り離されて、普遍的な定数と結びつく。
- > プランク定数にもとづくキログラムの新しい定義は、これまで測れなかった**微小質量**の測定を可能にする。

最近のトピックスから

一般財団法人化学物質評価研究機構
四角目 和広

1. アジア太平洋計量計画 技術委員会、シンポジウム及び総会の開催

APMP(アジア太平洋計量計画:Asia Pacific Metrology Programme)のTC(技術委員会:Technical Committee)、シンポジウム及びGA(総会:General Assembly)が、平成29年11月27日から12月1日までインド・デリーで開催されました。JCSSなどを含めた各国(経済圏)の計量標準の信頼性確保に直接関係する会議となっています。

TCは技術分野ごとに開催され、標準物質に関連するTCQM(物質質量技術委員会)では、各国が参加する国際基幹比較などの現状、APMPとしての食品安全や気候変動など特定研究への取り組みなどが議論されました。

また、GAでは、APMPとして各技術委員会や特定研究実施のための基本的ルール作り、そのための予算、各種活動の計画及び結果報告、APLAC(アジア太平洋試験所認定協力機構)、APEC(アジア太平洋経済協力)、APMP以外の地域計量機関などとの協力関係の現状などが議論されていました。最近の標準物質などの計量標準にとって、トレーサビリティや他国(経済圏)との関係が非常に重要となっており、APMP内での活動が重要な意味を持ってきています。また、APMP会議に先立ち、気候変動、ガス分析、食の安全及び純物質と標準液に関する各ワークショップも開催されました。

2. 計測標準フォーラム第15回講演会

平成30年1月24日にTKP 東京駅大手町カンファランスセンターにて「NMIJ 国際計

量標準シンポジウム 2018 “新時代を迎える計量基本単位-SI 定義改定のインパクト-”との共催として「計測標準フォーラム第15回講演会」が開催されました。計測標準フォーラムは、標準物質協議会も会員となっている計量・計測関係団体の任意的な集まりです。

現在、国際単位系(SI)の基本単位であるキログラム、モル、アンペア、ケルビンの定義の変更に関する手続きが進められており、特にキログラムの定義変更をもたらす新しい測定技術は大変興味深いものがありました。

以下のURLで当日の資料を確認できます。

<https://www.nmij.jp/public/event/2017/Forum2017/before/>

3. 計量行政審議会 計量標準部会 開催

平成30年2月16日に経済産業省にて計量行政審議会 計量標準部会が開催されました。標準物質5件(フェノール類6種混合標準液、かび臭2種混合標準液、ハロ酢酸4種混合標準液、銀標準液、亜塩素酸イオン標準液)及び分光全放射束の6件について、計量法第135条第1項の規定による特定標準器による校正等の実施について審議され、いずれも承認されました。特に、標準液については、2018年4月以降のJCSS 実用標準液の供給開始に向けて準備を進めていくことになります。

以下のURLで当日の資料を確認できます。

http://www.meti.go.jp/committee/gizi_0000004.html#meti0004535

編集後記

今年の桜は、開花が早く、CERI 東京事業所に咲く桜もちょうど満開となっています。このまま、春の暖かさが続いてくれることを期待しますが、皆さまいかがお過ごしでしょうか。会報第 79 号をお届けいたします。

本号では、3 月 16 日に開催されました標準物質協議会講演会の資料を掲載しました。諸事情により、当日ご参加いただけなかった会員の皆様方にも当日のご講演内容をお知らせいたします。紙面の都合で、今号は、藤井様のご講演資料を掲載しました。国際単位系の定義改定に向けた動きでは、質量、物質量 (モル)、電流、熱力学温度の状況について、現状をご紹介いただきました。特に、中でも標準物質に大き

く関連する質量と物質量 (モル) については、大変興味深いものがありました。

井原様のご講演については、次号掲載とさせていただきますが、最近、特に話題となっております、核磁気共鳴装置を用いた有機標準物質の校正について、技術面のみならず、これまでのご苦勞を織り交ぜながら、今後の展開も含めご紹介いただきました。今後ますます発展していく技術であることを実感しました。

皆様方のご協力によりまして第 79 号を発行することができました。引き続き、皆様からのご寄稿をいただきたく、よろしくお願い申し上げます。

(四角目)



(ブルーデイジー 埼玉県宮代町)

〒345-0043

埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地

一般財団法人化学物質評価研究機構内

標準物質協議会 事務局 四角目和広

Tel. 0480-37-2601 Fax. 0480-37-2521

E-mail shikakume-kazuhiro@ceri.jp