

국가표준향상과 핵심국제비교를 위한 물의 삼중점 온도 측정

양인석^{1,+} · 이영희¹

Measurement of triple point of water temperature for improvement of the national standards and key comparison

Inseok Yang^{1,+} and Young Hee Lee¹

Abstract

The Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS), a National Metrology Institute of Korea, participated in the second-round of the international key comparison CCT-K7.2021 of triple point of water (TPW) cells. For the key comparison, three TPW cells, one of which had been used in the old CCT-K7 comparison, were assigned as the national standard of the TPW. The temperature difference (ΔT) between the average of the new and old national standards and ΔT between the new national standard and the transfer standard were measured. The comparison between the new and old national standards indicated a temperature increase of 69.5 μK after both the standards were corrected for the isotopic composition. The uncertainty of the national standard of the TPW temperature was 28 μK , and the uncertainty of ΔT was 14 μK . Three aspects of improvements in the new comparison compared to the old one were noted: (1) inclusion of two quartz cells in the national standard strengthens its long-term stability; (2) the standard deviation associated with the measurement of ΔT was reduced from 21 μK to 9.6 μK ; (3) and the measured immersion profile of the TPW cells was much closer to the theoretically predicted dependence.

Keywords : Triple point of water, International comparison, Kelvin, International temperature scale of 1990.

1. 서 론

물의 삼중점에서는 물이 고체, 액체, 기체의 세 가지 상태로 동시에 존재한다. 2019년 5월 20일에 열역학 온도의 단위인 켈빈 (K)이 재정의되었을 때까지 물의 삼중점 온도는 켈빈을 정의하는데 사용되어 273.16 K으로 고정되었다 [1]. 그 이후에 켈빈의 정의는 볼츠만 상수를 이용하는 것으로 바뀌었지만, 물의 삼중점은 여전히 국제온도준급-1990 (international temperature scale of 1990, ITS-90)에서 가장 중요한 고정점이며 ITS-90 내에서는 불확도 없이 273.16 K으로 정의되어 있다 [1,2]. 따라서 국가간 온도 표준의 동등성을 확인하기 위해 세계 각국에서 국가표준으로 사용하고 있는 물의 삼중점 셀이 얼마나 서로 가까

운 온도를 갖는지와 그 온도를 얼마나 정확하게 측정할 수 있는지를 비교하는 것이 매우 중요하다. 세계 102개국의 국가표준기관 (national metrology institute, NMI)들이 서명한 국제도량형위원회 (international committee of weights and measures, CIPM) 상호인정협정 (mutual recognition arrangement, MRA)에 의하면 이렇게 중요한 국가표준에 대해서는 핵심국제비교 (key comparison, KC)를 통하여 국가간 측정 표준의 동등성을 확인해야 한다 [3]. 한국표준과학연구원 (Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS)은 한국의 NMI로서 온도 표준의 국제적 동등성 확보를 위하여 CIPM MRA에 따른 KC에 참여해 왔다. 물의 삼중점에 대한 첫번째 KC는 2000년대 초반에 실행된 CCT-K7으로서 KRISS가 21개 참가기관 중 하나로 참여하였다 [4].

그 후 물의 삼중점의 실현과 측정에 대한 두번째 KC인 CCT-K7.2021이 2021년에 시작되었다. (이전의 KC와는 “2021”의 구분자로만 구별된다.) KRISS는 이 KC에 참여하여 물의 삼중점 측정의 국가표준향상을 시도하였다. 이 논문에서는 CCT-K7.2021을 위한 물의 삼중점 셀의 선정과 측정 과정을 상세하게 기술하였다. 정밀한 온도 측정과 온도계 교정을 위하여 표준백금저항온도계 (standard platinum resistance thermometer, SPRT)를 사용하는 대부분의 사용자들은 SPRT의 저항을 물의 삼중점에서

¹ 한국표준과학연구원 물리표준본부 (Division of Physical Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science)
KRISS, 267 Gajeong-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon 34113, Korea
⁺Corresponding author: iyang@kriiss.re.kr
(Received: Aug. 31, 2021, Accepted: Sep. 29, 2021)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

측정해야 한다. 이 논문에서 최고 수준의 재현성을 갖는 물의 삼중점 측정 방법을 기술하여 SPRT의 사용자들이 참고할 수 있도록 하였다.

2. 배 경

2.1 핵심국제비교 CCT-K7

물의 삼중점의 첫번째 KC인 CCT-K7은 2002년에서 2004년 사이에 수행되었으며 21개 NMI가 참여했다 [4]. 이 측정에서 우리나라의 물의 삼중점의 국가표준은 두 개의 물의 삼중점 셀 2000-5와 2002-7의 평균으로 정의되었다 [5]. 우리나라의 국가 표준을 주관기관의 표준과 비교하는데 사용하는 전달용 표준기로는 셀 2002-14가 사용되었다. 위에서 언급한 세 셀은 모두 KRISS에서 제작하였으며 셀의 몸체가 붕규산 유리 (borosilicate glass)로 만들어졌다. 이 KC의 결과로 KRISS가 선언한 불확도는 $55 \mu\text{K}$ ($k = 1$)였고, KRISS의 측정값이 국제비교 기준값 (key comparison reference value, KCRV) 보다 $47 \mu\text{K}$ 더 높은 것으로 나왔다. KC의 결과를 종합하면 21개 참가국들의 국가표준의 표준편차는 $50 \mu\text{K}$ 이었으며, 최대-최소의 차이는 $171 \mu\text{K}$ 이었다. 이 KC의 결과로 KRISS는 물의 삼중점에 대한 교정및측정능력 (calibration and measurement capability, CMC)을 등재하였고, 그 확장불확도는 $200 \mu\text{K}$ ($k = 2$)이다.

2.2 물의 삼중점 동위원소 보정

CCT-K7의 결과로 나타난 NMI들끼리의 물의 삼중점 온도 차이의 원인 중 하나로 물을 구성하고 있는 분자 내 수소와 산소의 동위원소 구성비가 지적되었다. 2005년에 당시 켈빈의 정의에 사용되던 물의 삼중점이 특정한 성분비의 동위원소를 구성하고 있어야 한다는 것을 명시하는 것으로 켈빈 정의가 보완되었다 [6]. 그리고 이 동위원소 구성비에서 벗어나는 물로 만들어진 물의 삼중점 셀은 정해진 식을 써서 온도 보정을 하여 사용하도록 지정하였다. 이 수정에 따라서 KRISS에서는 국가표준원기인 두 셀에 사용된 물의 동위원소를 측정하였다. 그 결과로 당시 국가표준원기로 사용되던 셀은 $45 \mu\text{K}$ 만큼 상방향의 보정을 가해야 수정된 정의에 부합한 물의 삼중점 온도가 된다는 것이 밝혀졌다 [7]. 이를 고려하면 CCT-K7의 KRISS 결과는 KCRV에 비해서 $92 \mu\text{K}$ 높은 값이 된다. 그러나 CCT-K7의 결과가 출판된 이후에 여러 NMI에서 동위원소 조성비를 측정하여 보정하였는데, 대부분 보정 방향이 온도를 더 높이는 방향이었으므로, KCRV를 다시 산출했다면 그 값 역시 상방향으로 조정되어 KRISS의 보정값과 더 가까워졌을 것으로 예측된다.

2.3 핵심국제비교 APMP.T-K7

아시아태평양측정기구 (Asian Pacific Metrology Programme, APMP)에 소속된 NMI의 물의 삼중점 국가표준을 CCT-K7의 결과와 연결하기 위하여 해당 지역 내 물의 삼중점의 KC인 APMP.T-K7을 수행하였다. 실제 측정은 2008년에서 2009년 사이에 이루어졌다. 이 국제비교에서도 KRISS는 CCT-K7에서 사용한 것과 동일한 국가표준 셀을 사용했는데, 이 때는 동위원소가 보정된 결과가 반영되었다. 최초에는 전달용 표준기로 CCT-K7에서 사용한 셀 2002-14가 이용되었으나, 주관기관인 대만 CMS의 측정 중에 파손되었다. 따라서 새롭게 셀 2000-24를 전달용 표준기로 사용하였다 [8].

이 측정의 결과를 통하여 KRISS에서 보유한 국가표준 셀을 CCT-K7의 KCRV와 연결하면 KCRV보다 $71 \mu\text{K}$ 더 높다. 이것은 CCT-K7의 직접적인 결과에 동위원소 효과를 보정한 $92 \mu\text{K}$ 보다 $21 \mu\text{K}$ 더 낮은 값이다. 두 국제비교를 연결하면서 생기는 불확도와 측정의 반복도에 의한 불확도를 감안하면 이 정도의 차이는 통계적으로 충분히 일어날 수 있는 차이로 보인다.

2.4 켈빈의 재정의와 핵심국제비교 CCT-K7.2021

2019년 5월 20일을 기점으로 열역학 온도의 단위인 켈빈의 정의가 변경되었다. 켈빈의 정의는 물의 삼중점을 기반으로 불츠만 상수를 기반으로 바뀌었다 [9]. 그러나 켈빈의 재정의에도 불구하고, ITS-90는 여전히 바뀌지 않았으므로 온도눈금 체계 내에서 물의 삼중점은 여전히 가장 중요한 지위를 유지하며 불확도를 갖지 않는다 [2].

물의 삼중점에 대한 최초의 KC가 20년 가까이 지났고, 그 이후에 동위원소와 그 보정 방법을 지정하면서 물의 삼중점 정의가 더 명확해지는 변화가 있었으므로 2020년 CCT (consultative committee for thermometry)에 의하여 물의 삼중점에 대한 두번째 KC가 계획되어 진행되었다. 이 국제비교 CCT-K7.2021은 캐나다의 표준기관인 NRC (National Research Council)가 주관하고 NRC를 포함하여 19개 표준기관이 참가하도록 계획되었다.

CCT WG-CMC (working group for CMC)의 물의 삼중점에 대한 CMC 심사 프로토콜에 의하면 $82 \mu\text{K}$ ($k = 2$) 보다 더 낮은 불확도의 CMC를 인정받기 위해서는 3개 이상의 물의 삼중점 셀로 이루어진 실험실 내 비교를 주기적으로 수행해야 한다 [10]. 따라서 이번 국제비교 측정을 위하여 기존에 국가표준을 구성하던 두 개의 셀에서 불순물로 인해 온도가 0.1 mK 이상 낮아진 하나의 셀을 빼고, 두 개의 셀을 더하여 세 셀의 평균으로 국가표준을 정의하였다. CCT-K7.2021에서는 KCRV를 물의 삼중점 온도의 이상적인 값에 최대한 가깝게 하기 위하여 국가표준 내에 퀴츠 셀이 하나 이상 포함된 측정값만을 KCRV에 반영한다고 프로토콜에 명시했다. 따라서 추가된 두 개의 셀은 KRISS에서 보유하고 있는 퀴츠 셀 중에서 선택하였다. KC의 방법은 전달용 셀을 하나 선정하여 그 셀과 국가표준셀의 차이 ΔT 를 두 개의 얼음 맨틀에 대해서 각각 10회 이상씩 측정하여

Table 1. Triple point of water cells measured in CCT-K7.2021.

Cell s/n	Material	Make	Model	h (mm)	ID ^d (mm)
2000-5 ^{a,b}	Borosilicate	KRISS	51-01-001	232	12
2002-7 ^a	Borosilicate	KRISS	51-01-001	251	12
1680Q ^b	Fused silica	Isotech	B11-65-270Q	237	11
Q1057 ^b	Fused silica	Fluke	5901C-Q	235	14.4
Q1060 ^c	Fused silica	Fluke	5901C-Q	232	14.4

^aNational standard used in CCT-K7

^bNational standard used in CCT-K7.2021

^cTransfer standard used in CCT.K7.2021

^dInner diameter of the thermometer well

ΔT 의 평균값을 구하는 것이다. 전달용 표준기는 KRISS에서 보유하고 있는 퀴츠 셀 중에서 안정도가 높은 것으로 선정하였다. 참여기관과 주관기관 사이의 국가온도표준의 차이가 ΔT 를 매개로 하여 비교되며, 참여기관들과 주관기관의 비교 결과를 다시 매개로 하여 참여기관들끼리의 국가표준의 차이가 비교된다.

3. 측정 장치

3.1 물의 삼중점 셀

본 측정에서 Table 1에 열거한 다섯 개의 물의 삼중점 셀의 온도 차이를 측정하였다. 이 중에서 셀 2000-5와 2002-7이 CCT-K7 당시에 우리나라의 국가표준을 정의했다. 이번 CCT-K7.2021에서는 2000-5, 1680Q와 Q1057 세 개의 셀을 이용하여 국가표준을 정의하였다. 셀 Q1060은 전달용 표준기로 사용하였다.

이 국제비교에서 셀 2002-7을 제외한 이유는 예비 측정 결과 다른 셀에 비해서 삼중점 온도가 0.1 mK 이상 낮은 것으로 측정되었기 때문이다. 이렇게 불규산 유리로 만들어진 셀은 시간이 흐르면서 불소 성분이 물에 녹아서 삼중점 온도가 낮아지는 현상이 다른 연구에서도 관찰되었다 [11]. 새로 추가한 두 셀은 몸체가 더 안정한 석영 (fused silica) 유리로 구성되어 있어 더 좋은 장기 안정도를 가질 것으로 예상된다.

측정의 프로토콜에서 이전의 CCT-K7 당시에 사용했던 셀을 여전히 쓸 수 있으면, CCT-K7 당시의 물의 삼중점 국가표준과 현재의 국가표준을 비교하여 보고하도록 되어 있기 때문에 국가표준의 구성에서 제외한 셀 2002-7도 마찬가지로 측정하였다. 전달용 표준기인 셀 Q1060은 측정을 완료한 후에 주관기관인 NRC로 보내져서 캐나다의 물의 삼중점 국가표준과 비교하게 된다.

Table 1에서 h 는 온도계 센서 중심부에서 물의 액체면까지의 높이를 나타내며, Fig. 1과 같이 정의된다. 이 높이는 4.1 절에서 언급할 담금깊이 보정을 위하여 필요하다. 본 실험에서 셀을 실현한 후 측정에 들어가기 전과 해당 맨틀의 측정을 마친 후

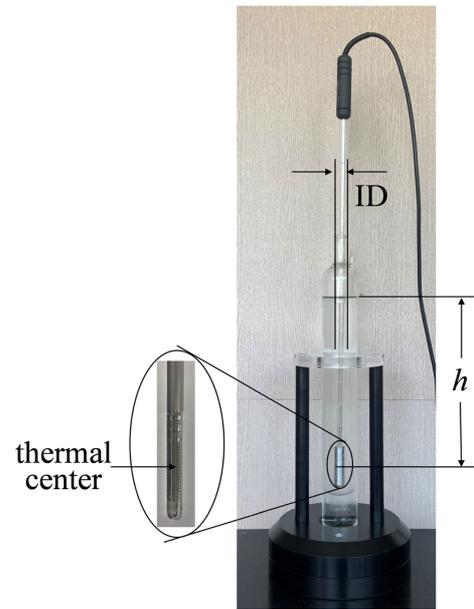


Fig. 1. Photograph of a water triple point cell and a thermometer inserted for the measurement.

에 h 를 측정하여 평균값을 Table 1에 표시하였으며 각 셀의 담금깊이 보정을 위해 이 값을 사용하였다.

3.2 삼중점 셀 유지 장치

삼중점 유지를 위하여 얼음을 채운 상자가 사용되었다. 이 상자에는 실현된 삼중점 셀을 네 개 보관할 수 있으며, 얼음을 2일 - 3일에 한번씩 보충하면 수개월 동안 물의 삼중점 셀의 실현 상태를 유지할 수 있다. 이번 KC를 위하여 한번에 다섯 개의 셀을 측정해야 하므로 추가로 얼음 보관상자 하나를 보조로 사용하였다. 하나의 측정 세트에서 두번째 셀을 측정한 이후에 그 셀을 보조 얼음 보관상자에 보관되어 있던 셀과 교환하고, 새로운 셀을 다섯번째로 측정하였다. 그러나 이 과정에서 셀의 위치를 교환하기 위하여 셀이 상온에 잠깐 노출되는데, 이 때문에 셀을 얼음 상자에 계속 보관하는 것에 비해 상당히 빨리 녹아 얼음 맨틀의 수명이 짧아지는 것으로 관찰되었다.

3.3 저항비 브리지

SPRT의 저항 측정을 위한 저항비 브리지는 ASL사의 AC 브리지인 모델 F900 (일련번호 7432/003/003)를 사용하였다. F900은 두 저항의 저항값의 비를 10^{-9} 의 분해능으로 측정하는 장비로서 측정을 위하여 AC 전류를 사용하며, 제조사에 의하면 2×10^{-8} 의 불확도를 갖고 있다. Table 2는 이번 측정에 사용한 저항비 브리지의 설정값을 보여준다. 저항비 브리지는 설정에 따라 측정 속도나 잡음 크기가 다르며 약간씩 다른 저항비 값

Table 2. Configurations for the F900 resistance bridge used in the measurement of CCT-K7.2021.

Property	Value
Gain	5×10^5
Band width	0.2 Hz
Quadrature gain	10
Measuring frequency	Low (30 Hz)
Measurement current	1 mA and 1.414 mA
Sampling period	17 s
Source impedance	100 Ω

을 출력할 수도 있다. 그러나 이 측정의 목적은 온도계 저항값의 작은 차이를 환산하여 작은 온도 차이를 측정하는 것이다. 따라서 일관된 브리지의 설정을 사용하면 10 μK 미만의 불확도로 온도 차이를 측정할 수 있어 측정의 목적을 달성할 수 있다.

3.4 표준백금저항온도계

물의 삼중점 온도 측정을 위하여 0.01 $^{\circ}\text{C}$ 에서 25.5 Ω 저항을 갖는 롱스텝형 SPRT를 선택하였다. 이 경우 물의 삼중점 근처에서 0.1 $\mu\Omega$ 의 저항 차이가 약 1 μK 의 온도 차이에 해당한다. 선택한 온도계는 Hart Scientific사의 모델 5681 일련번호 2030 온도계이다. 온도계 보호관의 외경은 7 mm이며, 온도를 측정하는 백금선 저항은 온도계 스텝 끝에서부터 10 mm 지점과 42 mm 지점 사이에 위치한다. 따라서 온도계 스텝 끝에서 센서 중심까지의 거리는 26 mm이다. 이 센서 중심이 Fig. 1에서 h 를 정의하는데 사용된 한쪽 끝이다.

다양한 내경의 온도계 우물에 갖는 셀과 온도계가 좋은 열접촉을 할 수 있게 하기 위하여 알루미늄으로 만들어진 부싱을 사용하였다. 정확한 담금 깊이 보상을 위하여 알루미늄 부싱의 중심과 센서의 중심이 같은 높이가 되도록 부싱의 전체 길이를 55 mm로 만들었다. 부싱을 넣을 때 물리적 충격을 방지하고 온도계 우물의 끝이 얼음의 감싸는 압력에 의해 비정상적으로 낮은 온도를 형성하는 것을 막기 위하여 부싱 아래에 작은 스펀지 조각을 넣었다.

3.5 표준저항 및 표준저항 항온조

저항비 브리지는 SPRT의 저항값과 표준저항의 저항값의 비를 측정해서 SPRT의 저항값을 정밀하게 측정하는 장비이다. 이 측정에서 사용한 표준저항은 Tinsley 사의 모델 5685A 표준저항 (일련번호: 248844)이며, 명목저항값은 100 Ω 이다. 측정 중에 표준저항이 안정된 저항값을 갖도록 액체 항온조 안에 설치되었다. 표준저항 항온조는 Hart Scientific 사의 모델 7108을 사용하였으며, 표준저항을 교정한 온도 및 항온조를 설정한 온도는 모두 25 $^{\circ}\text{C}$ 였다. 항온조의 온도 안정도 측정을 위해 표준저

항 중앙에 있는 온도계 우물에 온도계를 넣어 측정하였을 때 최대-최소간 차이가 1 mK를 넘지 않았다. 온도 24 $^{\circ}\text{C}$ 에서 26 $^{\circ}\text{C}$ 사이에서 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 단위로 표준저항의 저항값을 측정하여 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 기울기로 산출한 표준저항의 온도계수는 $0.11 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 이므로 항온조의 온도 변화로 인한 상대저항변화는 0.11×10^{-9} 미만이이다. 이를 25.5 Ω SPRT의 저항으로 환산하면 3 n Ω 이하로서 (온도로는 0.03 μK 이하) 온도 측정에 전혀 영향을 주지 않는다.

4. 측정 결과

4.1 삼중점 셀의 실현과 측정

물의 삼중점 셀은 가늘게 뿔은 고체 드라이아이스를 온도계 우물에 넣어서 얼음 맨틀을 만들어서 실현하였다. 셀에 얼음 맨틀을 만든 후 최소한 일주일의 지나 얼음 결정이 안정된 후 측정을 시작하였다.

실현된 물의 삼중점 셀에 온도계를 담근 후 열적 평형을 이루면 측정을 시작했다. 측정 전류에 의한 줄(joule)열의 발생으로 온도계가 측정하고자 하는 온도보다 높은 온도를 지시하는 자기가열 효과를 보정하기 위하여 두 가지 측정 전류를 이용하여 저항을 측정하였다. Fig. 2에서 보인 바와 같이 측정 전류 1 mA, 1.414 mA, 1 mA 순서로 온도계의 저항을 측정했다. 각 측정 전류에서의 저항 측정은 저항이 안정될 때까지 16개의 측정값을 버린 후 저항 브리지로부터 균형된 신호가 16개 나올 때까지 측정하여 그 평균값 $R_{1\text{mA},1}$, $R_{1.414\text{mA}}$, $R_{1\text{mA},2}$ 을 각각 구하였다. 이렇게 측정했을 때 각 측정 전류에서 저항값의 측정 표준편차는 보통 1 $\mu\Omega$ (10 μK 에 해당)이내이다. 평균값 $R_{1\text{mA},1}$ 과 $R_{1\text{mA},2}$ 이 1 $\mu\Omega$ 이상 차이 나면 그 측정은 안정되지 않은 것으로 판단하고 다시 측정하였다. 재측정을 하지 않는 경우 하나의 셀

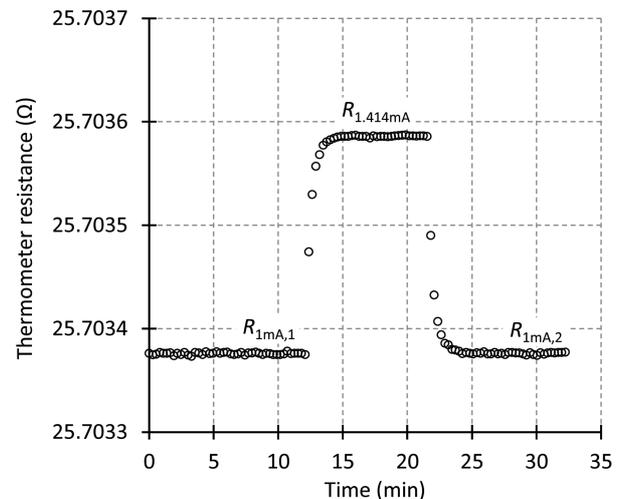


Fig. 2. Typical example of a measurement of one TPW cell in a set of measurement

을 측정하는데 40분 정도의 시간이 소요된다.

측정결과에는 자기가열 보정과 담금 깊이 보정, 동위원소 효과에 의한 보정을 가하였다. 측정전류 1 mA일 때 자기가열 효과로 인한 저항 상승 ($R_{1mA} - R_0$)에 비해서 (여기서 R_0 는 측정 전류가 0일 때 측정되는 이상적인 저항) 측정전류 1.414 mA일 때 자기가열 효과로 인한 저항 상승 ($R_{1.414mA} - R_0$)이 두배이므로 다음의 식이 성립한다.

$$2 \times (R_{1mA} - R_0) = R_{1.414mA} - R_0 \quad (1)$$

두 번 1 mA로 측정한 평균값 $R_{1mA} = (R_{1mA,1} + R_{1mA,2}) / 2$ 를 이용하면 자기가열효과를 보정한 저항값을 다음 식과 같이 구할 수 있다.

$$R_0 = 2 \times \frac{R_{1mA,1} + R_{1mA,2}}{2} - R_{1.414mA} \quad (2)$$

물의 삼중점은 정확하게는 액체 및 고체 물과 수증기의 경계면의 온도이다. 그러나 실제의 온도 측정은 충분한 깊이로 온도를 담가 외부로부터의 열유입을 차단하여 측정해야 한다. 이때 압력에 의한 효과 때문에 측정값이 물의 삼중점 온도에서 벗어난다. 물은 압력이 내려갈 때 어는점이 낮아지는 성질을 갖고 있으며 밀도를 이용하여 그 효과의 크기를 계산하면 1 cm 마다 $7.3 \mu K$ 이다 [2]. (즉, $c = 7.3 \mu K/cm.$) 따라서 정확한 삼중점의 온도를 계산하기 위하여 아래와 같은 담금 깊이 보정을 수행한다.

$$R = R_0(1 + chdW/dT) \quad (3)$$

마지막으로 동위원소 효과에 의한 보정에서 셀 2000-5는 측정 결과에 따라 $47.1 \mu K$ 에 해당하는 저항만큼 올려주는 보정 [7], Q1057은 $0.3 \mu K$ 에 해당하는 저항만큼 낮춰주는 보정을 가하였다. 1680Q는 개별 셀에 대해 동위원소를 측정한 값이 없고, 기준이 되는 물의 삼중점으로부터 $20 \mu K$ 이내에서 일치한다는 제작사의 사양에 따라서 보정을 가하지 않고 불확도로 평가하였다.

하나의 측정 세트는 5개의 셀을 임의의 순서로 한번씩 측정 한 후 처음 측정한 셀을 마지막에 한 번 더 측정하는 것으로 구성된다. 같은 셀을 측정한 처음과 마지막의 SPRT의 저항값 차이가 $3 \mu\Omega$ ($30 \mu K$ 에 해당)이하일 때만 그 측정 세트를 유효한 것으로 간주하였다. 그렇지 않으면 측정 중에 SPRT가 물리적 충격으로 인해 변했다고 가정하고 해당 세트의 측정 결과를 폐기하였다. 하나의 세트 측정에 소요되는 시간은 재측정 하는 셀의 수에 따라 4시간에서 6시간 사이이다.

하나의 얼음 맨틀을 만든 후 일주일을 기다리고 12개의 유효한 측정세트를 얻은 후 셀을 완전히 녹였다. 그 이후에 두번째 맨틀을 만들고, 역시 일주일을 기다린 후 12개의 유효한 측정 세트를 얻었다. 따라서 총 24개 세트의 측정값을 얻었다.

각 셀로 측정한 SPRT의 저항에 자기가열과 담금깊이 효과,

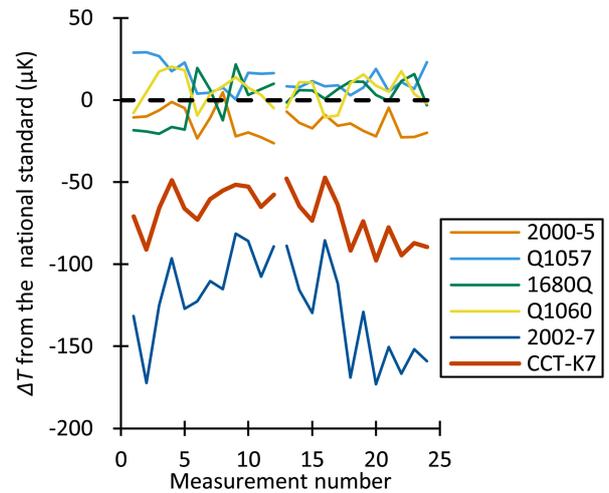


Fig. 3. Temperature deviation of the measurement of each cell from the average value of the national standards.

동위원소 효과를 보정한 값을 R_x (X는 셀의 ID)라고 할 때, 이번 측정에서 국가표준에서 측정한 SPRT 저항값 R_{KRIS} 은 식 (4)와 같이 쓸 수 있다.

$$R_{KRIS} = \frac{R_{2000-5} + R_{1680Q} + R_{Q1057}}{3} \quad (4)$$

이 값을 기준값으로 하여 각각의 셀을 매 세트에서 측정한 온도 편차를 Fig. 3에 나타내었다. 측정한 저항값에서 셀 간의 온도 차이를 구하기 위하여 식 (5)을 사용하였다.

$$\Delta T = \frac{(R_x - R_{KRIS}) / R_{KRIS}}{dW/dT} \quad (5)$$

여기서 dW/dT 는 물의 삼중점 부근에서 SPRT의 저항비 W 가 온도에 따라서 변화하는 값이며, ITS-90에서 정한 기준 함수를 이용하여 $273.16 K$ 에서의 값인 $0.00398528 K^{-1}$ 로 고정하여 계산하였다 [2].

Fig. 3은 새롭게 국가표준 셀로 지정한 세 개의 셀을 각 회차에서 측정한 평균값 R_{KRIS} 를 기준으로 하여, 다섯 개의 삼중점 셀의 온도 차이를 24세트에 걸쳐 측정한 결과를 보여준다. 굵은 선은 CCT-K7에서 국가표준으로 사용되었던 셀 2000-5과 2002-7의 평균값으로서 CCT-K7에 사용된 셀을 현재 측정했을 때의 온도와 새롭게 국가표준 셀로 지정한 셀들의 평균 온도가 얼마나 차이 나는지 보여준다. Fig. 3에서 보이듯이 CCT-K7에 사용된 셀은 CCT-K7.2021에 사용된 셀의 온도보다 $69.5 \mu K$ 더 낮다.

Table 3에는 각 셀을 두 번씩 실험한 맨틀을 각 12번 측정된 평균과 국가표준의 평균 측정값의 온도 차이를 요약하였다. 표에 나타낸 값은 “평균값 ± 측정값의 표준편차”의 형식이며 단위는 μK 이다. 이 측정 결과에 따라서 전달용 표준셀인 Q1060 값을 국가표준에 비해서 $5.5 \mu K$ 높은 값으로 지정하였다. Q1060

Table 3. Temperature difference between the national standard and each TPW cell in two realizations of ice mantle. The values are in the unit of μK .

Cell ID	2000-5	2002-7	1680Q	Q1057	Q1060
1 st mantel	-12.7 ± 9.9	-113.7 ± 25.1	-3.1 ± 15.9	15.9 ± 10.0	6.3 ± 10.1
2 nd mantel	-15.6 ± 6.1	-135.9 ± 30.5	5.6 ± 6.0	10.0 ± 5.7	4.7 ± 9.4
Avg.	-14.2 ± 8.2	-124.8 ± 29.6	1.2 ± 12.6	12.9 ± 8.5	5.5 ± 9.6

의 ΔT 의 표준편차는 $9.6 \mu\text{K}$ 이다. 이 표준편차는 CCT-K7 측정 당시의 전달용 표준기와 국가표준의 온도 차이의 측정값의 표준편차인 $21 \mu\text{K}$ 의 절반 이하이다. 2002년 측정에 비해서 그만큼 측정 장비와 기술이 발전한 것으로 볼 수 있다.

Table 3에서 볼 수 있듯이 CCT-K7에 사용되었던 두 셀 2000-5와 2002-7의 평균은 CCT-K7.2021에 국가표준을 정의하는데 사용된 세 셀의 평균에 비하여 $69.5 \mu\text{K}$ 더 낮다. 그런데 CCT-K7 측정 당시에는 동위원소 보정을 하지 않았으므로, 이 당시의 국가표준 값은 CCT-K7.2021을 위해 다시 측정하여 보정해 준 값보다 $47.1 \mu\text{K}$ 더 낮다고 보아야 한다. 따라서 CCT-K7의 국가표준에 비해서 CCT-K7.2021의 국가표준이 $116.6 \mu\text{K}$ 더 상승했다고 볼 수 있다. 물론 이 차이는 CCT-K7의 결과를 바탕으로 KRIS가 현재 보유하고 있는 물의 삼중점의 CMC 확장 불확도인 0.2 mK 보다 더 작은 차이이다.

4.2 담금 깊이 profile 측정

온도계가 정확한 물의 세 상의 경계면을 측정하고 있는지 확인하기 위해서는 담금 깊이에 대한 온도 구배를 측정해야 한다.

Table 4. Uncertainty budget of the national standard of TPW and the difference between the national standard and the transfer cell

Uncertainty Component	u ($k = 1$) (μK)	Degree of Freedom
National Reference Cell		
Impurity content	27	∞
Isotopic composition	4	∞
Residual gas pressure	5	∞
Reproducibility	4	3
Comparison of transfer cell		
Repeatability for a single ice mantle	4	18
Reproducibility for difference ice mantles	4	3
Hydrostatic head	3	∞
SPRT self-heating	1	∞
Standard resistor	0	∞
Resistance ratio bridge	6	∞
Perturbing heat exchanges	11	∞
Standard Uncertainty ($k = 1$)	31	> 3000

Table 5. Uncertainty budget from impurity contents and isotopic composition for three cells comprising the national standard of TPW.

component	2000-5	1680Q	Q1057	Combined
Impurity contents (μK)	58	8	58	27
Isotopic composition (μK)	1	8	7	4

이론적으로는 물의 어는점의 압력 효과에 의하여 물의 삼중점 셀을 측정한 온도는 담금 깊이가 깊을수록 더 낮은 온도가 측정되며 그 기울기는 1 cm 당 $7.3 \mu\text{K}$ 이다 [2]. Fig. 4는 전달용 셀 Q1060의 담금 깊이에 대한 온도 측정값을 나타낸 그래프이다. 가장 깊게 담갔을 때의 온도를 기준으로 하고, 온도계를 3 cm 까지는 1 cm , 이후 13 cm 까지는 2 cm 씩 빼면서 기준 온도와 측정된 온도와의 차이를 y 축에 표시하였다. 담금 깊이에 따라 자기가열효과가 다르므로 각 담금깊이에서 측정전류 1 mA 와 1.414 mA 로 온도계의 저항을 측정한 후 자기가열 효과를 보정하였다. 다만 담금 깊이가 깊지 않을 때에는 측정 전류를 바꿀 때 온도가 안정되는 시간이 길어지므로, Fig. 2와 같은 일반적인 측정보다 더 길게 기다린 후 평균값을 취했다.

온도계를 깊은 담금 깊이로부터 올리면 온도계 우물에 담긴 물의 액위가 낮아진다. 온도계 직경이 0.7 cm 인 것을 고려하면 온도계를 1 cm 씩 올릴 때 물 0.385 cm^3 를 온도계 우물에 보충해야 온도계 우물에 담긴 물의 액위가 셀내부의 물의 액위와 같아진다. 온도계 우물에 물을 정확하게 보충하기 위해서는 온도계를 제거하고 피펫으로 보충해야 하는데, 이 과정에서 온도계에 작은 물리적 충격이 가해지면 수십 μK 정도 변하는 경우가 흔하므로 의미 있는 담금 깊이 효과 측정을 할 수 없게 된다. 따라서 온도계가 온도계 우물에 담긴 상태에서 온도계의 기둥을 따라 흐르도록 물을 주입했으며, 이 과정에서 일부의 물이 온도계 기둥에 남아 있게 된다. 이 점을 고려하여 온도계를 1 cm 씩 올릴 때 약 0.5 cm^3 의 0°C 에 가까운 물을 주입하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 담금 깊이에 따른 온도 차이의 측정값은 이론적인 예측값을 대체로 잘 따르고 있지만, 예측값보다 수 μK 에서 $30 \mu\text{K}$ 정도 더 높은 것으로 나타났다. Fig. 4에 표시한 측정값과 이론값의 차이의 표준편차는 $11 \mu\text{K}$ 이며, 이를 삼중점 온도 측정에서 열유입에 의한 불확도 요소로서 불확도 평가에 사용하였다.

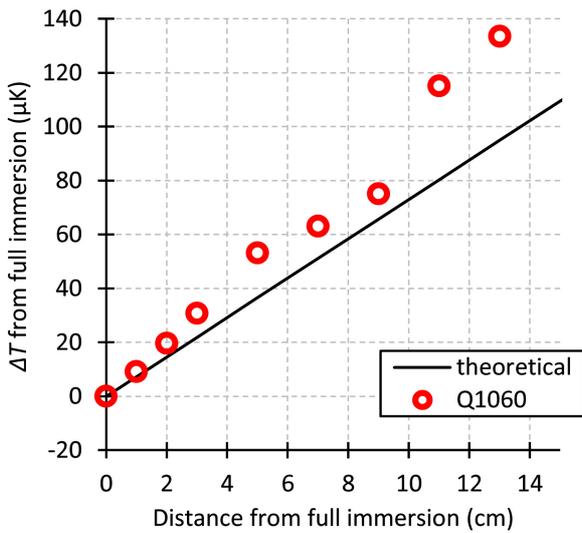


Fig. 4. Immersion profile of the transfer triple point of water cell.

4.3 불확도 평가

Table 4에 국가표준 셀의 불확도와 국가표준 셀과 전달용 셀의 온도 차이 ΔT의 불확도 평가표를 나타내었다. 이 중 불순물과 동위원소 효과에 의한 불확도는 국가표준을 정의하는데 사용한 세 셀의 평가불확도를 서로 상관관계가 없는 것으로 간주하여 평균값의 불확도를 구하는 것으로 하였다. 즉, 어느 하나의 불확도 인자에 대해서 세 셀이 갖는 불확도가 각각 u_1, u_2, u_3 이고 서로 상관관계가 없을 때, 이 세 셀의 평균으로 결정되는 값의 해당 인자에 대한 불확도는 u 는 아래와 같다.

$$u = \frac{\sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2}}{3} \quad (6)$$

불순물과 동위원소 효과에 의한 불확도 요소에 대해서 국가표준을 구성하는 세 셀의 불확도를 각각 평가한 것을 Table 5에 따라 나타냈다. 불순물에 의한 효과는 셀 2000-5와 Q1057은 100 μK를 반쪽으로 하는 직사각형 분포를 가정하여 58 μK를 표준불확도로 평가하였다. 셀 1680Q는 제작사에서 제시한 스펙에 따른 셀의 정확도 값인 20 μK를 반쪽으로 하는 직사각형 분포의 표준불확도인 14 μK를 불순물에 의한 불확도 8 μK와 동위원소에 의한 불확도 8 μK로 나누어 가정하였다. 셀 2000-5와 Q1057의 동위원소에 의한 불확도는 각각 실제로 측정된 결과에 따라서 1 μK와 [7] 7 μK이다. 이것을 바탕으로 국가표준 셀의 불순물에 의한 불확도는 27 μK으로, 동위원소 효과에 의한 불확도는 4 μK로 평가하였다.

셀 내부의 잔류 기체 압력에 의한 불확도는 McLeod 게이지 방법에 따라 공기 방울의 압축 정도를 측정하여 [12] 5 μK 미만으로 산정하였다. 국가표준 셀의 재현성은 각각의 셀의 얼음 맨틀을 두 번 실현한 온도 평균값의 차이를 이용하여 4 μK로

평가하였다. 이상을 종합한 결과 국가표준 셀의 합성표준불확도는 28 μK으로 계산되었다.

표준 셀과 전달용 셀의 온도차이 ΔT의 불확도 요소 중 단일 얼음 맨틀의 반복도에 의한 불확도는 각 맨틀을 12번 측정 한 온도 차이의 평균의 표준편차를 이용하여 4 μK로 평가하였다. 동일 셀의 다른 얼음 맨틀에 의한 재현성은 국가표준 셀과 마찬가지로 4 μK로 평가했다. Hydrostatic head에 의한 효과는 센서 중심부에서 얼음 높이의 수직 거리에 대한 표준 불확도를 4 mm로 평가하여 이를 온도로 환산한 3 μK이다. 여기에는 수직 높이의 시간에 따른 변화의 그 측정에 의해 생기는 불확도를 모두 포함한다. 브리지가 저항 측정을 위해 사용하는 전류는 그 명목값에서 벗어나더라도 각각의 셀을 측정할 때마다 강한 상관관계를 갖고 있어 오차의 요인이 상쇄된다. 또 전류계를 이용하여 직접 측정된 결과 측정 전류는 0.002% 이내에서 안정하기 때문에 자기가열 효과 보정에 의한 불확도는 1 μK 이하이다. 표준저항에 의한 불확도는 3.5절에서 설명한 것과 같이 무시할 정도로 작게 나타난다. 저항브리지에 의한 불확도는 저항 브리지가 저항비 1 미만의 측정에서 보이는 미분비선형성으로 평가하였다. 브리지를 저항 브리지 교정기로 평가한 결과의 잔차의 표준편차를 미분비선형성으로 평가하면 6 μK에 해당한다. 열교환에 의한 불확도는 4.2절과 Fig. 4에 보인 바와 같이 11 μK이다. 이상을 종합했을 때 ΔT의 불확도는 14 μK으로 평가하였다.

국가표준 셀의 불확도 28 μK과 ΔT의 불확도 14 μK를 종합하면, KRISS에서 측정된 전달용 셀과 이상적인 물의 삼중점과의 온도 차이의 불확도는 31 μK으로 평가하여 CCT-K7.2021의 결과로 보고하였다.

5. 결 론

KRISS는 국가측정대표기관으로서 물의 삼중점에 대한 두번째 국제비교인 CCT-K7.2021에 참가하였다. 이 논문에서 KRISS의 측정결과와 그 측정 과정을 요약 보고하였다. 국제비교를 위해 이전의 CCT-K7에서 국가표준으로 정의되었던 셀 하나를 포함하여 세 개의 셀을 국가표준으로 정의하고, 이전의 국가표준과 새로운 국가표준의 차이, 새로운 국가표준과 전달용 표준기와의 차이를 측정하였다. 모든 셀의 동위원소 효과를 보정한 후에 새로운 물의 삼중점 국가표준은 이전의 국가표준에 비해서 70 μK 더 높은 것으로 측정되었다. 새로운 국제비교의 참여 결과는 이전의 국제비교를 위한 측정에 비해서 세 가지 점에서 향상되었다. (1) 두개의 석영 유리 셀을 포함한 세 개의 셀의 평균을 물의 삼중점 국가표준으로 지정하여 국가표준의 장기 안정도를 높였다. (2) 온도 차이 ΔT 측정의 표준편차를 CCT-K7의 21 μK으로부터 CCT-K7.2021에서 그 절반인 10 μK 이하로 줄였다. (3) 담금 깊이 효과 측정이 이전의 측정에 비해서 이론적으로 예측한 결과와 훨씬 더 가깝게 측정되었다. 이상은 20년

동안의 측정 장비와 측정 기술의 발전이 반영된 것이다. CCT-K7.2021의 결과가 마무리되면 KRISS의 물의 삼중점 측정의 확장불확도 ($k=2$)를 $62 \mu\text{K}$ 으로 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

감사의 글

이 논문은 2021년도 한국표준과학연구원의 물리 측정표준기술 고도화 재원으로 지원을 받아 수행된 연구이다 (한국표준과학연구원 - 2021 - GP2021-0002).

REFERENCES

- [1] I. Yang, "Redefinition of the Kelvin, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, Vol. 35, No. 4, pp. 399–404, 2018.
- [2] H. Preston-Thomas, "The international temperature scale of 1990 (ITS-90)", *Metrologia*, Vol. 27, No. 1, pp. 3–10, 1990.
- [3] <https://www.bipm.org/en/cipm-mra/cipm-mra-documents/> (retrieved on Sep. 29, 2021).
- [4] M. Stock, S. Solve, D. del Campo, V. Chimenti, E. Méndez-Lango, H. Liedberg, P. P. M. Steur, P. Marcarino, R. Dematteis, E. Filipe, I. Lobo, K. H. Kang, K. S. Gam, Y. G. Kim, E. Renaot, G. Bonnier, M. Valin, R. White, T. D. Dransfield, Y. Duan, Y. Xiaoke, G. Strouse, M. Ballico, D. Sukkar, M. Arai, A. Mans, M. de Groot, O. Kerkhof, R. Rusby, J. Gray, D. Head, K. Hill, E. Tegeler, U. Noatsch, S. Duris, H. Y. Kho, S. Ugur, A. Pokhodun, and S. F. Gerasimov, "Final report on CCT-K7 : Key Comparison of water triple point cells", *Metrologia*, Vol. 43, No. 1A, p. 03001, 2006.
- [5] K. H. Kang, Y. G. Kim, and K. S. Gam, "Construction and comparison measurement of triple point of water cells for using key comparison and evaluation of uncertainty, *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 13, No. 2, pp. 114–120, 2004.
- [6] <https://www.bipm.org/en/committees/cc/cct/temperature-scales/> (retrieved on Sep. 29, 2021).
- [7] K. S. Gam, K. H. Kang, Y. G. Kim, and I. Yang, "Isotopic composition of water used in triple-point cells", *Int. J. Thermophys.*, Vol. 29, No. 3, pp. 808–814, 2008.
- [8] S. F. Tsai, R. White, J. Tamba, K. Yamazawa, M. K. Ho, C. M. Tsui, G. Zaid, A. Achmadi, K. S. Gam, H. Othman, N. M. Ali, K. H. Yuan, Y. Shaochun, H. Liedberg, and C. Yaokulbodee, "Final report on APMP.T-K7 key comparison of water triple point cells", *Metrologia*, Vol. 53, No. 1A, p. 03004, 2016.
- [9] <https://www.bipm.org/utis/common/pdf/si-brochure/SI-Brochure-9-EN.pdf> (retrieved on Sep. 29, 2021).
- [10] <https://www.bipm.org/en/committees/cc/cct/publications/> (retrieved on Sep. 29, 2021).
- [11] S. N. Dedyulin, R. Emms, L. Yang, A. D. W. Todd, Z. Mester, A. Peruzzi, J. van Geel, M. Dobre, D. Van Den Bergh, R. Senn, and M. J. de Groot, "On the long-term stability of the triple-point-of-water cells", *Metrologia*, Vol. 57, No. 6, pp. 065032(1)-065032(11), 2020.
- [12] D. R. White, "Measuring the residual air pressure in triple-point-of-water cells, *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 15, No. 1, pp. N15–N16, 2003.