

수은 삼중점 온도 실현의 교정 기관 내 비교

양인석^{1,+} · 이영희¹

Intralaboratory Comparison of the Realization of the Triple-point Temperature of Mercury

Inseok Yang^{1,+} and Young Hee Lee¹

Abstract

An intralaboratory comparison of the realization of the triple-point temperature of mercury, which is defined as $-38.8344\text{ }^{\circ}\text{C}$ on the international temperature scale of 1990 (ITS-90), was conducted at the Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS), the national metrology institute of Korea. To this end, four triple-point-of-mercury cells were compared using the resistance ratio measurement of a standard platinum resistance thermometer to validate the calibration results obtained using the triple-point-of-mercury cells at KRISS. The triple-point temperatures of all the four cells, one of which is designated as the national standard cell, were within 0.3 mK of the national standard. Based on 13 experiments on the four triple-point-of-mercury cells, the uncertainty in the comparison of the triple-point-of-mercury cells was 0.08 mK, and the uncertainty in the realization of the triple-point temperature of mercury was 0.19 mK. The results of the intralaboratory comparison validated that utilizing any of the four triple-point-of-mercury cells would result in the realization of a temperature within 0.3 mK of the average value determined by two key international comparisons for the realization of $-38.8344\text{ }^{\circ}\text{C}$ following the ITS-90.

Keywords : Triple point of mercury, Intralaboratory comparison, International Temperature Scale of 1990, Validity of results

1. 서 론

수은 삼중점은 수은이 고체, 액체, 기체의 세 가지 상으로 동시에 존재하는 상태로서 그 온도는 국제온도눈금-1990에서 $-38.8344\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 정의되어 해당 온도의 온도 표준을 정의하는데 쓰이며 [1], 그 상태의 압력은 $1.65 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 이다. 수은 삼중점을 실현하고 이를 온도 센서를 교정하는데 이용하기 위해서는 순수한 수은의 상변화 온도와 외부의 온도계가 안정하게 열교환을 할 수 있도록 제작된 수은 삼중점 셀이 사용된다. 수은 삼중점 셀은 순수한 수은이 수직 방향으로 길게 저장되어 있는 밀폐된 용기이며, 용기의 중앙에는 막대 형태의 온도계가 150 mm 이상의 길이에 걸쳐 내부의 수은과 열교환을 할 수 있는 온도계 삽입구가 장착되어 있다.

이상적으로는 모든 수은 삼중점 셀이 $-38.8344\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 동일한 온도로 삼중점이 실현되어야 하지만, 실제로는 수은의 순도 차이와 내부 압력 효과 때문에 셀들 사이에 실현 온도 차이가 발생할 수 있다. 또 수은 삼중점 실현 상태에서 외부의 온도계와 평형 열교환을 해야 하므로 이 과정에서 열교환의 불완전성이 발생할 수 있다. 따라서 두 셀의 실현 온도를 외부의 온도계를 이용하여 비교하면 측정되는 온도에 차이가 발생하기도 한다.

국가측정표준기관 (NMI, National Metrology Institute)에서는 국제도량형위원회 상호인정협정[2]에 의해서 각국의 국가표준에 대한 상호비교를 실시하고 상호인정의 근거로 삼는다. 수은 삼중점 실현 온도에 해당하는 국제비교는 1997년에서 2001년 사이에 측정이 이루어져서 2002년에 그 결과가 발표된 CCT-K3가 있다 [3]. 그 후속으로 국제비교 CCT-K9이 실시되어 그 결과의 최종 승인을 앞두고 있다 [4].

CCT-K3에서는 우리나라 NMI인 KRISS (Korea Research Institute of Standards and Science)의 수은 삼중점 셀 측정 온도가 참여기관들의 가중 평균값이라고 할 수 있는 ARV (arbitrary reference value)에 비해서 0.46 mK 높은 것으로 나타났다 [3]. 이 결과를 바탕으로 KRISS는 0.5 mK (포함인자 $k = 2$)의 교정 및 측정능력 (CMC, calibration and measurement capability)을 등재하였다. 그 이후에 국가표준을 정의하는 셀이 다른 셀로 교체

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: Oct. 29, 2022, Accepted: Nov. 22, 2022)

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.

된 후 측정을 실시한 CCT-K9에서는 KRISS 셀의 측정 온도가 참여기관의 평균값인 KCRV (key comparison reference value)보다 0.19 mK 더 낮은 것으로 나타나 국제적 기준 평균값과의 차이는 더 줄어들었다. (CCT-K3에서는 참여국들 사이에 기준 평균값에 대한 합의가 완전하게 이루어지지 않았기 때문에 KCRV가 도출되지 못하고 그 보다 더 약한 의미에서 ARV만 도출되었다.) KRISS는 현재 수은 삼중점에서의 CMC를 0.42 mK로 산출하였다.

수은 삼중점에서의 온도 표준은 기준물의 특성상 그 온도를 구현하는 삼중점 셀이 파손되거나 오랜 시간에 걸쳐서 변질될 가능성이 있으므로 여러 개의 셀을 서로 비교하면서 동일한 교정 기관 내에서 그 안정성을 확인하는 것이 중요하다. 또 교정 기관 내 비교 (intralaboratory comparison)는 ISO/IEC 17025:2017 [5]의 7.7.1절에서 규정한 교정 결과의 유효성을 보장하기 위한 활동 중 하나에 속한다 [6]. 본 실험에서는 CCT-K3와 CCT-K9 측정 당시에 사용된 국가표준 셀을 포함한 네 개의 수은 삼중점 셀에 대한 교정 기관 내 비교를 실시하여 해당 온도 표준의 안정성을 확인하였다. 이 과정에서 사용한 측정 절차와 불확도 계산 과정을 상세히 서술함으로써 수은 삼중점을 이용하여 정밀하게 온도 센서를 교정하는 사용자들이 참고할 수 있도록 하였다.

2. 측정 장치와 절차

2.1 수은 삼중점 셀

이 비교에서 측정한 네 개의 수은 삼중점 셀을 Table 1에 정리하였다. 이 중 두 셀은 KRISS에서 자체 제작하였으며, 두 셀은 Isotech사에서 제작하여 구매한 셀이다. HgS02-1이 현재 수은 삼중점의 국가표준을 정의하고 있으며, 최근의 국제비교 CCT-K9에 참여한 셀이다. HgS02-1과 HgP02-1은 같은 구조로 만들어져 있고 수은이 담겨 있는 밀폐 용기의 재질이 HgS02-1은 스테인레스 스틸, HgP02-1은 붕규산 유리인 차이점만 있다. Hg015는 CCT-K3[3] 측정 당시 국가표준을 구성하였으며, 캡슐형 온도계의 국제 비교인 CCT-K2에도 사용되었고 [7, 8] 현재

Table 1. Triple point of mercury cells measured in this intralaboratory comparison

Cell s/n	Make	Model	Year ^a	Nominal purity ^b	<i>h</i> (mm)
HgS02-1 ^c	KRISS	KRISS Hg	2002	7N	155
HgP02-1	KRISS	KRISS Hg	2002	7N	155
Hg015 ^d	Isotech	M-17724	1990	7N	180
Hg246	Isotech	M-17724	2012	7N5	200

^aYear of fabrication or purchase

^b7N = 99.999 99%, 7N5 = 99.999 995%

^cNational standard used in CCT-K9

^dNational standard used in CCT-K3

는 온도계의 대외 교정 서비스에 사용되고 있다. Table 1에서는 추가로 각 셀을 제작 혹은 구매한 연도와 셀 내부 수은 순도의 명목값, 액체 수은의 높이 *h*를 표시하였다. 높이 *h*는 각 셀에서 측정된 값에 대해 담금 깊이 효과를 보정할 때 사용된다.

2.2 삼중점 셀 실현 장치

수은 삼중점 셀은 -40 °C 이하의 온도에서 수은을 완전히 열게 한 후 수은 삼중점인 -38.8344 °C 보다 0.3 ~ 0.5 °C 높은 온도에서 서서히 녹여가며 삼중점 상태를 실현한다. 이러한 온도 제어를 위하여 두 개의 저온 항온 장치를 사용하였다. Isotech사에서 제작한 수은 삼중점 실현장치 모델 17725를 주로 수은을 얼리거나 녹여서 삼중점을 실현하는데 사용하였다.

그러나 이 실현장치는 Isotech에서 제작한 수은 삼중점 셀 모델 M-17724를 실현하는 용도로 제작된 것이다. 반면에, KRISS에서 제작한 두 셀 HgS02-1과 HgP02-1은 Isotech 셀과는 수은이 저장되어 있는 수직 위치나 외부와의 열교환 방법이 다른 점이 있기 때문에, 이 장치를 이용하여 수은 삼중점을 실현할 때 평탄부가 두 부분으로 분리되어 나타나는 등의 이상 현상이 관찰되었다. 따라서 Fluke사에서 제작한 액체 항온조 모델 7381을 추가로 사용하였다. 이 항온조에는 에탄올을 채우고 구리 재질의 셀 삽입구 어댑터를 장착하여 셀을 셀 삽입구 어댑터에 넣도록 하였다. 이렇게 해서 셀이 액체 에탄올과 직접 접촉하지 않으면서 충분히 낮고 균일한 온도 환경에서 열교환을 할 수 있도록 하였다.

KRISS에서 제작한 두 셀은 완전한 응고 상태를 만들기 위해서 Fluke 항온조를 -50 °C로 설정해서 안정된 후 셀 삽입구 어댑터 내부에 넣고 충분한 시간을 기다려 열게 했다. 그 후 수은 삼중점보다 0.3 °C 높은 온도로 설정한 Isotech 실현 장치로 옮기는 방법으로 수은 삼중점을 실현하였다. 이 과정에서 셀 어댑터 바닥에 물기가 있으면 셀이 내부에서 얼어버려서 옮길 수 없게 된다. 따라서 어댑터에 셀을 넣기 전에 어댑터 내부의 물기를 완전히 닦아서 얼음이 발생하지 않도록 주의하였다. 셀이 Isotech 실현 장치 내부에서 삼중점 온도에 접근하게 되면 셀의 온도계 삽입구에 꽂혀 있는 모니터용 온도계를 제거하고 상온의 구리 막대 2개를 차례로 셀의 온도계 삽입구에 넣었다. 이는 셀 내부의 온도계 삽입구 주변 벽에 붙어 있는 수은을 녹게 하기 위한 것이다. 그 후에 다시 모니터용 온도계를 넣은 시점을 삼중점 실현을 위한 용융의 시작점으로 정의하였다. 셀의 온도계 삽입구에는 온도계와 셀 사이의 열교환을 좋게 하기 위해서 에탄올을 내부 수은의 높이에 해당하는 정도의 높이가 되는 양만큼 넣었다.

2.3 온도계와 저항 측정 장비

수은 삼중점 셀 사이의 온도 차이 측정을 위한 모니터용 온도계로서 Leeds and Northrup사의 모델 8163-Q 표준백금저항

온도계 (SPRT, standard platinum resistance thermometer; 일련번호: 1849612)를 사용하였다. 이 저항 온도계의 물의 삼중점에서의 명목값은 25.5 Ω이다. SPRT의 저항 측정을 위하여 저항비 브리지, 표준저항, 표준저항 항온조를 사용하였다. 저항비 브리지는 SPRT의 저항과 표준저항의 저항비를 10⁻⁹의 분해능으로 측정할 수 있는 ASL 사의 모델 F900을 사용하였다. 표준저항은 Tinsley 사의 모델 5685A 중 저항의 명목값이 100 Ω인 것을 사용하였으며, 이 저항을 25 °C로 설정되어 있는 Fluke 사의 표준저항 항온조 모델 7108에 넣어서 사용하였다.

수은 삼중점 셀 사이의 온도 차이는 수은 삼중점에서의 SPRT의 저항값 R_{Hg} 와 물의 삼중점 (TPW, triple point of water)에서의 SPRT의 저항값 R_{TPW} 의 비 $W (= R_{Hg}/R_{TPW})$ 를 통하여 비교된다. 따라서 물의 삼중점 셀도 필요하며, 이 실험에서 세 개의 물의 삼중점 셀을 사용하였다. 저항 측정 장비와 측정에 사용한 설정에 대한 좀 더 자세한 설명은 이전의 물의 삼중점 국제 비교 수행 과정에 대한 논문 [9]에서 찾아볼 수 있다.

2.4 측정 절차

측정은 모니터용 SPRT를 이용하여 각 수은 셀에서 삼중점 저항값을 측정함으로써 이루어졌다. 사용한 SPRT의 수은 삼중점 셀 측정값을 저항비 W 로 환산하고, 모니터용 SPRT의 안정성을 평가하기 위하여 측정 도중에 두 세 번의 수은 삼중점을 측정 한 후에는 물의 삼중점에서의 SPRT의 저항을 측정하였다. 측정 순서는 Table 2에 요약되어 있다. 물의 삼중점 측정에는 세 개의 물의 삼중점 셀 (일련번호 1680Q, Q1057, Q1060)이 사용되었는데 이 셀들의 실험 온도는 0.02 mK 이내에서 일치하는 것으로 나타났으므로 [9] 수은 삼중점 셀들 사이의 온도 비교 측정값에는 영향을 주지 않는다.

Fig. 1은 전체 측정 전후를 포함하여 수은 삼중점 온도 측정 전후의 SPRT의 물의 삼중점 저항값 R_{TPW} 의 변화를 나타냈다. Fig. 1에서 한 눈금은 0.039 mK의 차이를 나타낸다. Fig. 1에서 보는 것과 같이 측정의 전 과정에 걸쳐서 물의 삼중점 저항값의 최댓값과 최솟값의 차이는 온도 차이로 0.11 mK 이하에 해당한다. 또 각 수은 삼중점 셀의 저항비 (W) 계산을 위하여 해당 수은 삼중점 셀 측정 전후의 물의 삼중점 저항값의 평균을 R_{TPW} 으로 사용하여 물의 삼중점 저항의 변화로부터 전파되는 불확도를 최소화하였다.

수은 삼중점의 실험 측정은 Table 1의 네 개의 셀을 번갈아가며 세 번씩 실시하였으며, 국가표준 셀인 HgS02-1 셀은 네 번 측정하였다. Isotech 17725 내부에서 수은을 서서히 녹이면서 수은 삼중점 실현 상태에서 측정하는 도중에 반복적으로 측정 전류를 1 mA와 $\sqrt{2}$ mA로 바꾸어 줌으로써 영전류 보정된 저항값을 산출하였다. 영전류 보정을 위한 자세한 방법은 참고 문헌 [9]에 서술하였다.

Fig. 2은 하나의 수은 셀의 삼중점을 한 번 실현한 전형적인

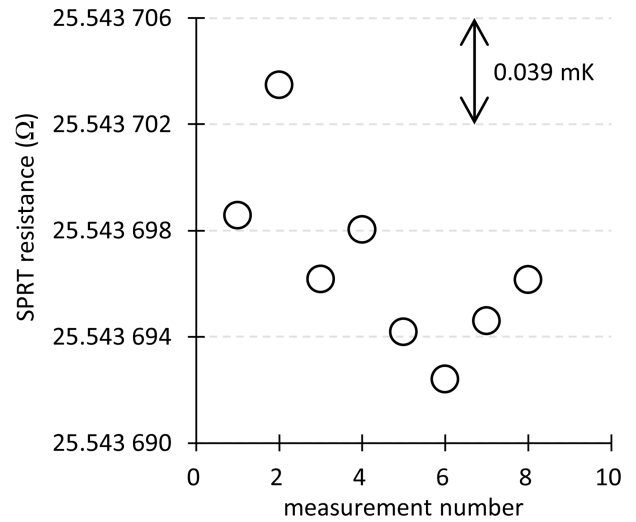


Fig. 1. Change of monitoring SPRT resistance at the triple-point-of-water throughout this comparison.

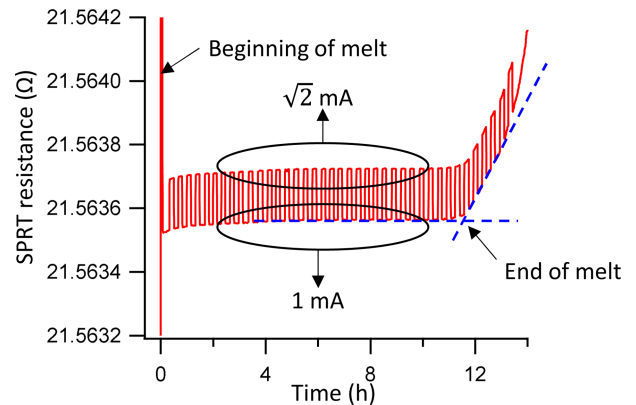


Fig. 2. Typical realization of triple-point-of-mercury and how beginning and end of melt were defined.

결과를 보여주고 있다. 평탄부에서 계단식으로 저항값이 올라갔다 내려가기를 반복하는 것은 사용 전류를 번갈아 가며 1 mA, $\sqrt{2}$ mA로 바꾼 것에 대한 저항값 변화이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 수은의 용융이 거의 끝날 시점에 SPRT의 저항값이 선형적으로 상승하는 구간이 시작된다. 평탄부의 저항값과 선형 상승 구간의 저항값을 연장하여 만나는 점을 용융의 끝점으로 정의하였다. 앞에서 정의한 용융의 시작점과 함께 끝점을 이렇게 정의한 후 그 사이의 임의의 시각에서는 시간에 대해 선형적으로 내삽하여 시료가 녹은 비율 f 를 정의하였다.

3. 측정 결과

3.1 각 수은 셀의 삼중점 실현 결과

Fig. 3은 수은 셀 중 하나의 전형적인 전체 용융 곡선을 보여

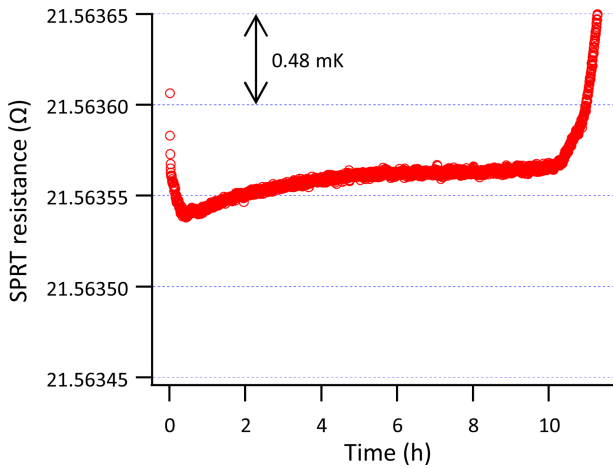


Fig. 3. Typical full melting curve of the triple-point state of mercury cell.

주고 있다. 2.2절에서 서술한 측정절차로 실현했을 때 10시간 이상 삼중점 상태가 지속되며 이 셀의 평탄부의 온도 폭은 0.227 mK이다. 이 용융 곡선은 전체 용융 곡선의 모양과 주어진 온도 설정에서 삼중점의 지속 시간을 알아내기 위해서 실시한 실험 으로서 수은 삼중점 셀 사이의 온도 차이를 측정하는 실험 세트 중 하나에 해당하지 않는다.

Fig. 4는 실험에서 비교한 네 셀의 용융 비율 f 에 따른 측정 온도 변화를 보여주고 있다. 측정 온도 변화는 SPRT의 저항비 W 의 변화로 나타내었으며, 그림의 수직 방향 한 눈금이 0.1 mK에 해당한다. 모든 셀은 Fig. 2와 같은 측정 과정을 세 번씩 거쳐서 Fig. 4에 그 결과를 표시하였다. 측정 전류 1 mA 사용한 측정과 $\sqrt{2}$ mA 사용한 측정이 한 주기 지나면 그 측정 결과를 이용하여 영전류 저항을 구했다. 거기에 담금 깊이 보정을 하고 그 측정 전후에 측정된 물의 삼중점 저항의 평균인 R_{TPW} 를 나누어 W 값으로 환산하였다. Fig. 4는 이렇게 구해진 W 값을 꺾은 선 그래프로 이은 것이다. 그러나 HgS02-1 셀은 맨 처음 측정

Table 2. Resistance of the SPRT at mercury- and water-triple-points during the intralaboratory comparison

Meas. No.	Cell ID	R_{Hg} (Ω)	R_{TPW} (Ω)	W
1	TPW		25.543 6986	
2	Hg246	21.563 2706		0.844 171 87
3	TPW		25.543 7035	
4	HgS02-1	21.563 2982		0.844 171 78
5	TPW		25.543 6962	
6	Hg015	21.563 2982		0.844 172 95
7	HgP02-1	21.563 2823		0.844 172 33
8	TPW		25.543 6980	
9	Hg246	21.563 2754		0.844 172 09
10	TPW		25.543 6942	
11	HgS02-1	21.563 2678		0.844 171 89
12	Hg015	21.563 2995		0.844 173 13
13	HgP02-1	21.563 2769		0.844 172 25
14	TPW		25.543 6924	
15	Hg246	21.563 2749		0.844 172 16
16	HgS02-1	21.563 2744		0.844 172 14
17	Hg015	21.563 2967		0.844 173 01
18	TPW		25.543 6946	
19	HgP02-1	21.563 2800		0.844 172 30
20	HgS02-1	21.563 2692		0.844 171 87
21	TPW		25.543 6961	

(Table 2의 측정 번호 4번에 해당)에서 자기가열효과 실험을 반복적으로 수행하지 않고 녹은 비율 0.17 부근과 0.57 부근에서 두 번 만 측정하였다. 이 셀에 대해 Fig. 2와 같은 실험을 추가 하여 모두 네 세트의 측정 결과를 Fig. 4에 표시하였다.

Table 2는 각 수은 셀의 삼중점에서의 SPRT의 저항값과 측정 전후에 수 번 측정된 물의 삼중점에서의 SPRT의 저항값을 보

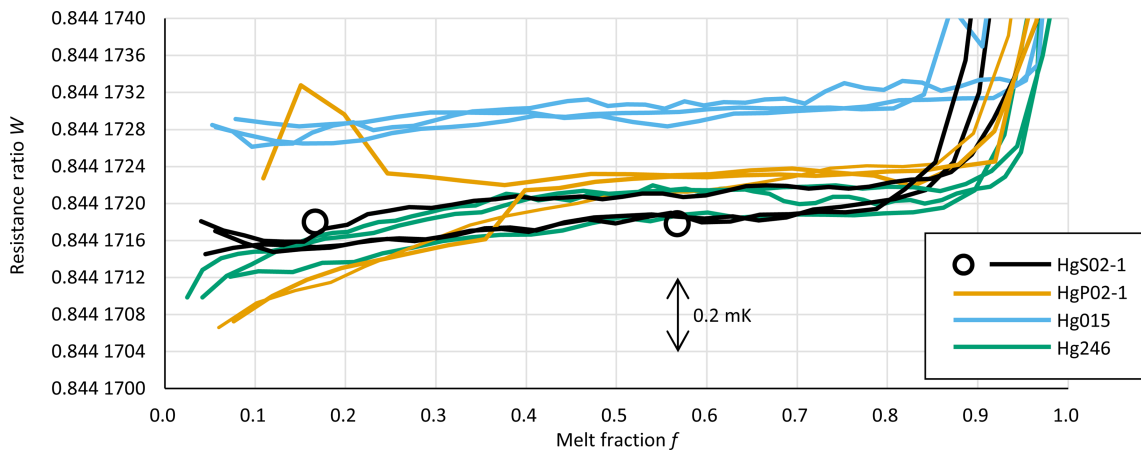


Fig. 4. Full melting curves of triple-point-of-mercury realizations of the four mercury cells in this work.

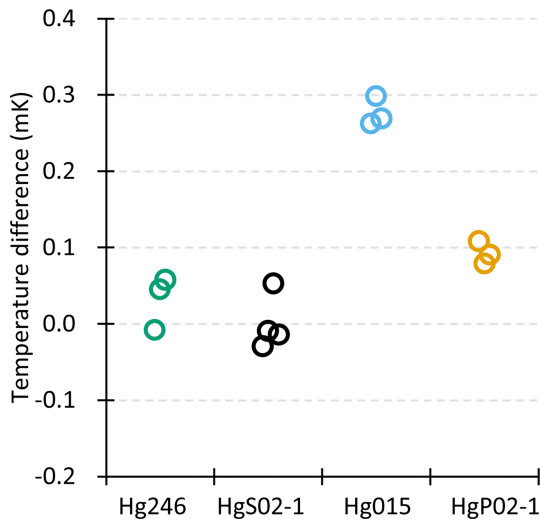


Fig. 5. Temperature deviation of the measurement of each realization from the average value of the national standard cell HgS02-1.

여준다. 모든 저항 측정값은 자기가열효과 및 담금 깊이 효과를 보정한 것이다. 수은에서의 저항값 R_{Hg} 는 Fig. 4의 데이터에서 녹은 비율 f 가 $0.5 < f < 0.8$ 일 때 측정된 값을 평균한 것이다. 이 부분은 Fig. 3에도 잘 나타나 있듯이 가장 반복도가 좋고 평탄부의 기울기 혹은 온도 변화가 낮은 곳이다.

Fig. 5는 국가표준 수은 셀인 HgS02-1의 측정온도의 평균값을 기준으로 하여 각 셀을 실현한 결과의 온도 차이를 나타낸 것이다. 실현한 결과의 온도 차이는 HgS02-1의 삼중점을 측정 한 SPRT의 저항비 W 의 평균인 $\overline{W}_{HgS02-1}$ 로부터 아래와 같이 계산한다.

$$\Delta t = \frac{W - \overline{W}_{HgS02-1}}{dW_{r,Hg}/dt} \quad (1)$$

여기서 $dW_{r,Hg}/dt$ 는 수은 삼중점에서의 SPRT의 기준 함수 W_r 의 온도에 대한 미분값으로서 $0.004\ 037\ K^{-1}$ 으로 정해져 있다 [1]. 각 셀을 3번 - 4번 실현한 결과로 계산된 온도 차이 Δt 의 평균과 그 표준편차를 Table 3에 나타내었다. HgS02-1 셀은 정의에 의해서 온도 차이가 0이고 다른 세 셀은 기준 셀 HgS02-1과의 차이의 크기가 모두 0.3 mK 미만이었다. 각 온도 차이 측정의 표준 편차는 0.04 mK 미만이었다.

3.2 담금 깊이에 따른 온도 차이 측정

Fig. 6는 이번 측정에 사용한 수은 셀 중에 하나인 Hg015의 담금 깊이에 따른 온도 차이를 보여준다. 온도계 삽입구 내부에 온도계를 끝까지 담금 상태를 온도의 기준점으로 삼아 1 cm - 2 cm씩 온도계를 올려가며 온도의 차이를 측정하였다. 각 담금 깊이에서 자기 가열 효과가 다를 수 있으므로 1 mA와 $\sqrt{2}$ mA 측정을 모두 해서 영전류 보정을 하였다. 측정 과정에서 Fig. 3

Table 3. Average difference Δt of each cell from the national reference cell HgS02-1 and its standard deviation of measurement

Cell s/n	Average Δt (mK)	Standard deviation of Δt (mK)
HgS02-1	0	0.038
HgP02-1	0.091	0.011
Hg015	0.275	0.022
Hg246	0.029	0.038

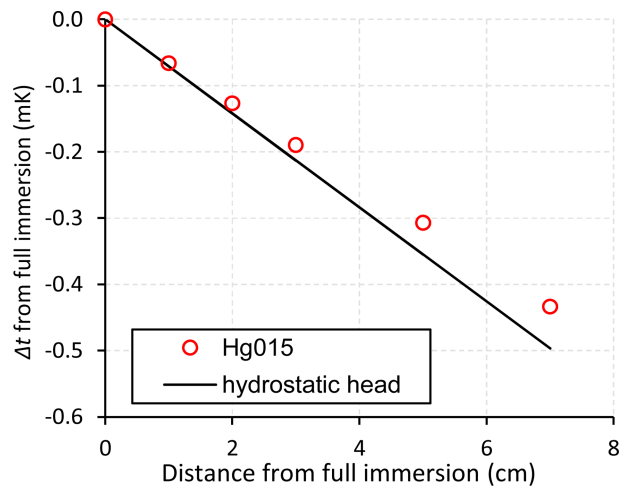


Fig. 6. Immersion profile of Hg015 mercury cell.

과 같이 평탄부의 유한한 온도 폭 때문에 온도 변화가 생길 수 있는데, 이 변화가 1 cm당 이론적으로 예측되는 변화인 0.071 mK에 비해서 무시할 수 없을 정도이다. 따라서 담금 깊이를 바꾸어 가며 온도를 측정하기 전후에 끝까지 담금 상태에서 온도 측정을 실시하여 전후 측정의 평균값을 해당 담금 깊이에서의 온도 차이 측정의 기준값으로 삼았다.

Fig. 6의 실선은 수은의 압력에 따른 녹는점 변화와 수은 밀도를 고려하여 담금 깊이에 따른 이론적인 온도 변화 예측을 나타낸 선이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 이론적으로 예측되는 경향과 정확하게 일치하는 경향을 보이고 있으나 약간 더 완만한 기울기로 낮아지고 있음을 보인다. 담금 깊이 7 cm에서 이론적인 예측치 $-0.497\ mK$ 보다 $0.064\ mK$ 더 높은 값이 측정되었다. 이 차이는 예측하기 어려운 열교환으로 인한 불확도에 반영된다.

3.3 불확도 평가

Table 3에 표시한 평균 Δt 값은 SPRT를 저항비 브리지로 측정 한 결과로부터 나타난다. 측정된 Δt 의 불확도 인자를 Table 4의 상단부에 나타내었다. 실현의 반복도로 인한 불확도는 측정된 Δt 의 표준편차를 \sqrt{n} 으로 나누어 (n : 측정 횟수; 3 혹은 4) 0.022

Table 4. Uncertainty budget of the measured Δt and the temperature of the national standard cell of the triple-point-of-mercury

Uncertainty Component	u ($k = 1$) (mK)
Comparison of cells	
Repeatability of realization	0.022
Hydrostatic head	0.071
SPRT self-heating	0.001
Resistance ratio bridge	0.006
Perturbing heat exchanges	0.025
National reference cell	
Impurity content	0.114
Hydrostatic head	0.071
Repeatability of realization	0.022
Width of plateau	0.131
Perturbing heat exchanges	0.025
Standard Uncertainty ($k = 1$)	0.21

mK으로 평가하였다. 정수두 (hydrostatic head) 보정에 의한 불확도는 수은 정수두의 높이를 추정하는데 1 cm의 표준불확도가 있다고 가정하고 온도로 환산하였다. 예측하기 어려운 열교환으로 인한 불확도는 Fig. 6의 담금 깊이 실험에서 실험값과 이론적 예상값의 차이의 표준편차를 이용하여 평가하였다. 그 외에 자기가열효과에 의한 불확도와 저항비 브리지 측정의 한 불확도는 물의 삼중점 셀의 비교와 동일하며 참고문헌[9]에서 자세하게 설명하였다. 온도차이 Δt 측정의 불확도를 종합하면 0.079 mK을 얻는다.

셀들 사이의 온도 차이인 Δt 의 불확도와는 달리 특정한 수은 셀이 삼중점 상태에서 보이는 온도의 불확도를 계산하기 위해서는 셀 중 특정한 하나에 대해서 셀이 실현하는 온도에 대한 불확도를 알아야 한다. Table 4의 하단부에는 국가표준셀을 예로 하여 수은 삼중점 셀의 실현 불확도를 나타내었다. 불확도 인자 중에 정수두 보정에 의한 불확도, 반복도에 의한 불확도, 예측하기 어려운 열교환으로 인한 불확도는 상단의 Δt 의 불확도를 환산할 때와 동일하다. 수은 셀의 불순물에 의한 불확도는 수은의 빙점 강하 상수 (198 K)와 불순물 몰 농도의 값 10^{-6} 을 가정하여 직사각형 분포 [10]로 계산하였다. 제조사에서 제시한 명목 순도에 따르면 불순물의 몰농도가 셀에 따라 $(0.5 \sim 1) \times 10^{-7}$ 이지만, 수은을 셀에 넣는 과정에서 불순물이 증가할 수 있으므로 보수적으로 불확도를 평가하였다. 평탄부의 폭에 의한 불확도는 삼중점 평탄부의 폭을 Fig. 3의 예와 같이 0.227 mK으로 평가하여 직사각형 분포로 계산하였다. 이렇게 기준 수은 삼중점 셀 실현 온도의 불확도를 종합하면 0.191 mK이 나온다. 앞서의 Δt 측정의 불확도를 합하면 상호 비교를 통하여 기준 셀이 아닌 다른 셀의 온도를 결정할 때의 불확도는 0.21 mK이 된다.

4. 고찰 및 결론

수은 셀 Hg015를 국가표준으로 정의했던 CCT-K3에서 KRISS의 측정값은 CCT-K3의 ARV 보다 0.46 mK 높았고, 수은 셀 HgS02-1을 국가표준으로 정의한 CCT-K9에서 KRISS의 측정값은 CCT-K9의 KCRV보다 0.19 mK 더 낮은 것으로 나타났다. 셀 Hg015의 실현 온도가 전혀 변하지 않았고, 국제적 가중 평균값에 해당하는 ARV 혹은 KCRV가 두 국제비교에 걸쳐서 완전히 동일하다고 가정하면 Hg015의 실현 온도는 HgS02-1에 비해서 0.65 mK 더 높은 것으로 환산된다. 본 실험의 결과는 Hg015가 0.28 mK 더 높은 것으로 나와서 그 방향은 맞지만 크기가 0.37 mK 차이 난다. 이 차이는 앞서 몇 가지 가정했던 것과는 달리 Hg015가 20년 이상의 기간 동안 실현 온도가 변했을 수도 있고, CCT-K3 당시 측정되었던 수은 삼중점 온도의 국제적 평균값이 CCT-K9 당시의 국제적 평균값과 완전히 동일하지 않을 수도 있다. 실제로 CCT-K3에서 KRISS 측정값과 ARV의 차이 값은 0.21 mK의 불확도를 갖고 있으며, CCT-K9에서 KRISS 측정값과 KCRV의 차이 값은 0.40 mK의 불확도를 갖고 있어 (두 불확도 모두 포함인자 $k = 2$), 불확도를 감안하면 모든 측정 결과가 충분히 일치한다고 판단할 수 있다.

본 실험 결과로 측정에 사용한 네 개의 수은 셀이 국가표준 셀과 모두 0.3 mK 내에서 삼중점 실현 온도가 일치함을 보였다. 그리고 CCT-K9의 KCRV와 비교하면 모두 ± 0.2 mK 이내에서 수은 삼중점이 실현 가능하고 불확도 내에서 일치한다는 것을 보였다. 즉, 어느 수은 셀을 사용하여도 KRISS가 보유하고 있는 CMC 내에서 수은 삼중점 셀의 표준 온도인 -38.8344 °C를 구현한다는 것을 보여준다.

감사의 글

이 논문은 2022년도 한국표준과학연구원 물리 측정표준기술 고도화 재원으로 지원을 받아 수행된 연구임 (한국표준과학연구원 - 2022 - GP2022-0001-10)

REFERENCES

- [1] H. Preston-Thomas, "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", *Metrologia*, Vol. 27, No. 1, pp. 3-10, 1990.
- [2] <https://www.bipm.org/en/cipm-mra/cipm-mra-documents/> (retrieved on Oct. 28, 2022).
- [3] B. W. Mangum, G. F. Strouse, W. F. Guthrie, R. Pello, M. Stock, E. Renaot, Y. Hermier, G. Bonnier, P. Marcarino, K. S. Gam, K. H. Kang, Y. G. Kim, J. V. Nicholas, D. R. White, T. D. Dransfield, Y. Duan, Y. Qu, J. Connolly, R. L. Rusby, J. Gray, G. J. Sutton, D. I. Head, K. D. Hill, A. Steele, K. Nara, E. Tegeler, U. Noatsch, D. Heyer, B. Fell-

- muth, B. Thiele-Krivoj, S. Duris, A. I. Pokhodun, N. P. Moiseeva, A. G. Ivanova, M. J. de Groot, and J. F. Dubbeldam, Summary of comparison of realizations of the ITS-90 over the range 83.8058 K to 993.473 K: CCT comparison CCT-K3”, *Metrologia*, Vol. 39, No. 2, pp. 119-205, 2002.
- [4] <https://www.bipm.org/kcdb/comparison?id=1110>(retrieved on Oct. 28, 2022).
- [5] International Organization for Standardization and International Electrotechnical Commission, “General requirement for the competence of testing and calibration laboratories”, ISO/IEC 17025 Nov., 2017.
- [6] K. S. Gam, C. -S. Kang, Y. J. Lee, K. B. Lee, Y. -G. Kim, and S. N. Park, “Inter-comparison of temperature measurement capability using standard platinum resistance thermometers, *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 18, No. 1, pp. 86-94, 2009.
- [7] K. H. Kang, Y. G. Kim, and K. S. Gam, “Realization of triple point of Ne, O₂, Ar, Hg and H₂O for international comparison of capsule-type platinum resistance thermometer, *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 9, No. 3, pp. 153-162, 2000.
- [8] A. G. Steele, B. Fellmuth, D. I. Head, Y. Hermier, K. H. Kang, P. P. M. Steur, and W. L. Tew, CCT-K2: key comparison of capsule-type standard platinum resistance thermometers from 13.8 K to 273.16 K”, *Metrologia*, Vol. 39, No. 6, pp. 551-571, 2002.
- [9] I. Yang and Y. H. Lee, “Measurement of triple point of water temperature for improvement of the national standards and key comparison, *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 30, No. 5, pp. 349-356, 2022.
- [10] Joint Committee for Guides in Metrology, “Evaluation of measurement data – Guides to the expression of uncertainty in measurement”, JCGM 100 Sep., 2008.