

千原秀昭\*

## 1. まえがき

創刊号の紙面をけがすのは面映ゆい限りであるけれども、「学会ともなれば、同好会ではなくて日本のその分野の学術を代表することになるし、学問水準が学会の活動に反映することになるね」というような話を高橋編集幹事としたことがあった。水準を高めるにはどうしたらいいかということから、基礎が大切だということになり、気がついてみたら、基本的なことについて議論できるような材料を私が書くことになってしまっていた。

熱量測定は分解してみれば温度測定と制御、エネルギー測定とその流れの制御、それに時間測定につきる。そして熱測定のむつかしさは、第一に熱が目に見えないこと、第二に熱は移動がおそいことにある。この扱いにくい熱の挙動の監視役としてほとんど唯一のものが温度計である。そこでまず話は温度目盛と温度計から始めなければならない。そのあとでいろいろな熱測定法、代表的な熱量計の紹介の順に進むのがよいと思う。

## 2. 実用温度計とその使い方

熱力学的な温度計はカルノーサイクルであり、未知の温度を測定するには可逆カルノー機関を運転してその効率を測るのだが、これと同じ温度目盛は理想気体を作業物質とする理想気体温度計によって実現できることがわかっている。つまり理想気体の圧力 $p$ 、体積 $V$ 、気体の量 $n$ を決定して

$$T = \frac{pV}{nR} \quad (1)$$

によって温度 $T$ を知る。しかし理想気体温度計が実現できないので、ヘリウムなどを使ってなるべく理想気体に近い条件で運転するのである。しかし、これも世界に十指ほどのものがあるだけであり、日本には残念ながら完全なものはない。そこでもっと身近かな温度計を対象にすることにする。

## 2.1 温度目盛

室温の付近で便利な温度計は水銀温度計である。市販の棒状または封入型温度計をそのまま実験に使うこともあるが、これで読みとった温度はカルノーサイクルで

める温度とどんな関係にあるだろうか。あとで説明するように、水と氷と水蒸気が共存する三重点の温度は $+0.01$  C、水の1気圧のもとでの沸点は $100$  Cときめられているから、この2点について水銀温度計の指示値をしらべて、どれ位ずれているかを知り(器差という)、校正することができる。しかし $25$  Cのところではどうだろうか。水銀温度計の目盛はどうやって刻んであるのだろうか。0.01 Cの目盛と $100$  Cの目盛の間のガラスの長さを99.99等分してあるのであって、温度を等分してあるのではない。しかも肉眼でみても間隔が不揃いな温度計が横行している。誠に心細い現実であるが、これは計量法という法律に違反しない程度の正確さで作ってある温度計であって、科学的な確度よりも法律が優先しているからである。

それではどうすれば熱力学的な温度に準拠できるかというと、1968年に国際度量衡委員会が採択した国際実用温度目盛(IPTS-68という)が最もそれに近いものであって $13.81$  Kから $1337.58$  Kまでの範囲で定義されている。温度目盛が確立していないと、A君が測った $25.5$  CはB君の装置では $25.7$  Cであったり、みかけ上熱力学の法則が成立たなくなったりするわけである。“熱屋”としては自分の温度計は熱力学温度またはITPS-68からどれ位の誤差があるかは承知していなければならないし、機器のメーカーはカタログにそれを明記すべきである。たとえばA社のDTAで $250$  Cに融点を持つ物質がB社の機械では $255$  Cとなることもある。どちらが真実に近いかは神のみぞ知る状態では誠に心細い。

## 2.2 IPTS-68

IPTS-68の解説はMetrologia<sup>1)</sup>に掲載されているが、ここではその要点だけを紹介しよう。IPTS-48と比較して、 $13.81$  Kから $90.188$  Kの領域が新しく追加され、それ以上 $1337.58$  Kまでの範囲では定点の数値がかなり変更になっている。表1は温度定点の一覧表である。定点を実現するのは実は非常な手間のかかる仕事であって、物質の純度や平衡状態の確認は容易ではない<sup>2)</sup>。定点と定点との間の温度については、それぞれ使用するべき温度計と補間公式がきめられている。 $13.81$  Kから $630.74$  C (Sbの凝固点 表2を見よ)までの範囲では白金抵抗温

\* 大阪大学理学部：豊中市待兼山町1-1

Hideaki Chihara: Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University

表1 IPTS 68による温度の1次定定点

状 態	$T_{68}$ K	$t_{68}$ °C
平衡水素の三重点 a)	13.81	259.34
33330.6 N m <sup>-2</sup> の圧力における 液体平衡水素の沸点	17.042	256.108
平衡水素の標準沸点	20.28	252.87
ネオンの標準沸点	27.102	246.048
酸素の三重点	54.361	218.789
酸素の標準沸点	90.188	182.962
水の三重点 b)	273.16	0.01
水の標準沸点 c)	373.15	100
亜鉛の凝固点	692.73	419.58
銀の凝固点	1235.08	961.93
金の凝固点	1337.58	1064.43

- a) オルト水素とパラ水素の比が平衡にあるもの
- b) 水の同位体組成が海水と同じもの
- c) スズの凝固点(231.9681°C)で代用してもよい

度計が指定温度計である。この白金線は0°Cと100°Cにおける電気抵抗の比が1.39250以上で、よく焼鈍した企みのないものでなければならない。0°C以下については標準関数があり、それからのずれのきめ方が指定されている。0°Cから630.74°Cまでの間は二つの区間にわけて多項式が与えられている。630.74°Cと1064.43°Cの間では白金-10%ロジウム対白金の熱電対を使い、その起電力を2次関数で表わす。この熱電対の性能についても細かな指定がある。1064.43°C以上では光高温計でプランクの放射公式を用いる。

一次定定点のほかに、表2に示す二次定定点がある。これは補助的な目的のものであるが、スズの凝固点は一次定定点のかわりに使ってもよい。あまり精度、確度を必要としない実験や、せまい温度範囲だけで温度計を校正しようとする場合などには二次定定点が便利である。

138.1 K以下の温度については、国際的に確立された目盛はまだないので、各研究者ごとに気体温度計などによって独立に熱力学目盛に近いものを作っているのが現状である。ただ0.2 Kから5.2 Kまでの間については<sup>4</sup>Heの蒸気圧目盛<sup>3)</sup>および<sup>3</sup>Heの蒸気圧目盛<sup>4)</sup>がある。これをそれぞれ $T_{5.8}$ 、 $T_{6.2}$ といっている。

2.3 温度目盛が狂っていたらどんな不都合が起こるか  
ある物質の融点や転移点をきめる場合には、使用した温度計が熱力学温度から0.1 Kずれていれば、それはそのまま融点などの誤差になるだけである。またエネルギー補償型の双子熱量計などで溶解熱を“恒温”で測定する場合25.0°Cで測定したつもりのものが実は25.1°Cであってもその誤差は、溶解熱の温度係数程度の誤差であるから、これもたいしたことはない。

温度計の目盛が重大な影響を及ぼすのは、熱量決定の

表2 IPTS 68の2次定定点

状 態	$T_{68}$ K	$t_{68}$ °C
普通水素の三重点	13.956	259.194
普通水素の標準沸点	20.397	252.753
ネオンの三重点	24.555	-248.595
窒素の三重点	63.148	210.002
窒素の沸点	77.348	195.802
二酸化炭素の昇華点	194.674	78.476
水銀の凝固点	234.288	38.862
空気で飽和した水の凝固点	273.15	0
フェノキソベンゼンの三重点	300.02	26.87
安息香酸の三重点	395.52	122.37
インジウムの凝固点	429.784	156.634
ビスマスの凝固点	544.592	271.442
カドミウムの凝固点	594.258	321.108
鉛の凝固点	600.652	327.502
水銀の標準沸点	629.81	356.66
硫黄の標準沸点	717.824	444.674
銅 アルミニウムの共晶点	821.38	548.23
アンチモンの凝固点	903.89	630.74
アルミニウムの凝固点	933.52	660.37
銅の凝固点	1357.6	1084.5
ニッケルの凝固点	1728	1455
コバルトの凝固点	1767	1494
パラジウムの凝固点	1827	1554
白金の凝固点	2045	1772
ロジウムの凝固点	2236	1963
イリジウムの凝固点	2720	2447
タングステンの融点	3660	3387

ときに温度差を使う場合である。わかりやすい例として熱容量を測る場合を考えてみよう。いま温度計の校正が熱力学目盛から0.02 Kの範囲内でずれているとしよう。日本の現状では、これよりもよい温度計はおそらく両手と両足で数えられるくらいしか存在しない。試料の温度を1 K上昇させて、このとき吸収された熱量をQとすれば熱容量の誤差は2%である。こまかな温度変化を知ろうとして温度上昇を0.4 Kとすれば、熱容量の誤差は5%となる。これは測定点がなめらかな温度変化の曲線に乗るかどうか(これは精度の問題)とは無関係な確度の問題である。双子熱量計でも熱電素子を多数直列接続して、すばらしい感度を得ても、それで測った温度差の値を熱量決定に使う場合には、温度差の確度がそのまま測定値に反映する。

カロリメトリの誤差の原因は大別すると二つある。一つは、カロリメータへの熱の出入を完全に把握していないための、いわゆる熱洩れ)のものと、もう一つは温度目盛の狂いによるものである。過説的な言い方になるが、温度目盛の誤差が反映しているような熱量計はかなり優秀なものだということもできよう。つまり温度目盛以外の第一の誤差はるかに大きければ、熱力学温度などと

は無縁のデータであって、そのような場合には使用している温度計の日盛のことをカタログや論文に記載する必要もないことになる。

すべての温度計を1本ずつ温度定点で校正する必要はない。各研究室で1本だけそのような日盛に合致したものがあればよい。これを laboratory standard という。他の温度計はこれに対して校正してあればよい。要するにどの温度計でも熱力学温度（気体温度計による）または IPTS-68（定点と補間公式による）に traceable であればよい。

近い将来、日本でも計量研究所で校正してもらったものを laboratory standard とすることができるようになると思うが、現在では米国家标准局（U.S. National Bureau of Standards）での校正サービスが一番入手しやすい標準である。その校正サービスの詳細は文献<sup>2)</sup>に出ている。

#### 2.4 液体温度計

液体をガラスまたはシリカに封入した温度計のうちで熱測定に使えるのは水銀温度計だけである。高温用としてはシリカの中にガリウムを入れたもの（1100℃まで）、低温用としてアルコールかトルエン（-56℃まで）やイソヘンタン（-196℃まで）がある。

水銀温度計は手軽であるが、精密な目的にはかえって厄介なことがいろいろある。すなわち経年変化、熱履歴、水銀とガラスの付着、種々の補正がそれで、0℃に保存した温度計で100℃を測定し、再び0℃にもどしたときはふつつ低すぎる示度を与え、もとに戻るのに3日くらいかかる。したがって使用前に氷点で校正する必要がある。水の三重点を正しく実現することはほかの温度測定技術でも重要なので、その要領を紹介しよう。図1はNBSで使っている水の定点セルである。ガラス管に精製した水を蒸留して封入し、これを水と氷のはいたデュワー瓶に入れる。中央の井戸をよく乾かし、ここへドライアイスを下からつめてゆく。ドライアイスを超えず補充して20分間おく。この間に氷が成長して4~8mmの厚さのマントルができる。20分たったらドライアイスは昇華させて井戸をからにする。セルを氷水の中に深く沈めて井戸の中まで水がはいるようにする（水を入れてはいけない）。次に室温のガラス棒を数秒間井戸へ挿入する。これによって内側の氷がすこしとける。セルをその軸のまわりにすこし回してみれば氷の回り方から、氷とセルの間に水の層ができたかどうか分かる。これで三重点ができたわけであるが、新しく作った三重点セルは真の三重点よりも  $2 \times 10^{-4}$ ℃くらい低いので、1日おいてから使用する。井戸の中へ、あらかじめほとんど0℃に冷やした温度計を挿入すればよい。

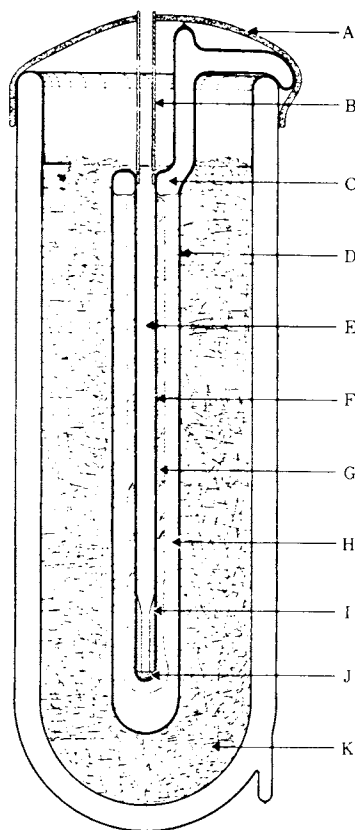


図1 水の三重点セル<sup>2)</sup>(NBS)

- A 外部からの放射熱を防ぐための黒い厚手のフェルト
- B 温度計をさし込むガイド（ポリエチレン）
- C 水蒸気
- D ホウケイ酸塩ガラス
- E 水
- F 温度計挿入口
- G 氷のマントル
- H 脱気した水
- I アルミニウムブッシング（抵抗温度計の自己加熱防止用）
- J ホリウレタンスホンジ
- K 細かく砕いた氷水

Beckmann 温度計は温度差の測定用として便利なものであるが、熱電対やサーミスターで不正確な測定をするよりはだいぶよいデータが得られる。しかし水銀がガラスに付着することは避け難いので読みとる前に頭部を軽く叩くのがよい。もちろん水銀の量についての補正や露出部の補正が必要である。

水銀温度計、とくに Beckmann 温度計は感温部の熱容量が大きく、ガラスという熱の不良導体を介しているか

ら、被測定物と同じ温度になるまで待つことが必要である。このとき漠然と待つのではなく指示値を時間の関数としてプロットして一定値に達するのを確かめ、数回の読み取りの平均をとるのがよい。白金抵抗温度計も熱容量が大きいので同じ注意がいる。被測定物の熱容量が小さいときや、速く変化する温度を追跡するような目的には適していない。また、あとで熱量計の説明のときに再び触れるが、試料の中に定常的な熱の流れが生じているときにも温度はみかけ上一定に止まるから、だまされないようにしなければならない。これはすべての温度計について言えることである。

### 2.5 熱 電 対

最近ではカロリーメーター用の温度計としては、電気的測定が圧倒的に多い。これは電子機器の進歩によりS/N比よく微弱な信号が検出できるようになったことと、デジタル化が可能になったためであろう。特に積分型デジタルボルトメーターは熱測定の分野でも“カッコイイ”測定器の一つとなっている。今後ともこの傾向は促進されることはあっても後退することはなく、さらにコンピューターによる制御とデータ集録の方向へ向うであろう。ところがここにちょっとした盲点がある。機械が数字でデータを表示したり印刷したりすると、メータの針の指示を読みちがえるということもなく安心感があって信用してしまう。特に積分型デジタルボルトメーターであるとパルスの雑音入力とはえあっても見えず、表示値がすこし大きく出るだけなので、それが正しい値だと思ひこむ。熱電対線や途中の導線がさびたり迷起電力を出したりしていても、機械は教えてくれない。正直に入力端子の電圧を表示するのである。そこで、機械に温度を正しく示す起電力を入力として与えなければならぬが、そのことの配慮はなかなか行き届かず、電子回路技術を過信しがちである。試料と熱電対の間の熱接触が悪くて応答がおそいのにも、電子回路の時定数を下げることに努力を払っても無意味である。

迷起電力のトラブルは実は合金線について一般的に考えられることであって、熱電対による温度測定法の最大の泣き所である。熱量計の心臓部に熱電対を使うとき、それが正しい起電力を示すような使い方をしなければ、いくらあとの電気回路が精緻なものであっても、あやしい電圧を精密測定していることになる。気をつけるべき点を列挙すると

(1) 線はよく焼鈍した均一なものを使うこと。銅線はソフト銅をそのまま(接点を作るときに焼入れしてしまうことがよくある)使う。合金線については熱電対用として作られたコンスタンタン(Leeds & Northrup社で作っている)などは比較的よいが、その他のものは

十分高温で焼鈍するのがよい。

(2) 線の太さは目的に合致したものを選ぶこと。金属線は一般に細いものほど不純物が少ないが、細すぎると折損の原因が多くなる。また太すぎると線を通っての熱の移動が無視できなくなり、正しい温度が測れない。この妥協策として一般に行なわれているのは被測定物のまわりに熱電対線を何回も巻き、それをグリツターラッカー(あるいはエポキシ樹脂)など安定な接着剤でかためて、十分熱交換させてから熱量計の外へ引出すことである。接点だけが被測定物に接触しているのでは、とんでもない温度を測ってしまうのがふつうである。

(3) 線が途中で折れたり、ねじれたりしないように配線すること。一度折れまがったら、たとえもとに戻してもその場所の転位(dislocation)は消滅しないから、ここに不純物が集まるとか、加工硬化をひきおこし、迷起電力の原因になる。

(4) 接点は放射熱を受けないように保護すること。

(5) 途中で線をハンダやターミナルで接続するときには、その場所での起電力が出るのを防ぐため、十分大きな熱容量を持たせ、かりに熱起電力が発生しても打消し合うような配置にすること。つまり2組の接続部が同じ温度になるようにし、スイッチ板やターミナルは厚く大きな銅板を使う。

(6) ハムを拾うことのないように、2本の線でループを作らないように配線する。特に被測定物に巻きつける時はインダクタンスレスの巻き方(図2)にする。

(7) 測定器が非平衡回路のときは、低インピーダンス側をアースするとS/Nがよくなることもあるが、細い線を使うと熱電対自身が数オームの抵抗を持つので、一点アースでなければならない。

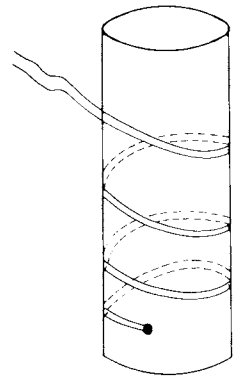


図2 インダクタンスレスの巻き線。2本を離さず一緒に巻く

残念ながら、これらの項目それぞれについて生ずる測定誤差の大きさを指摘することはできないが、全体として0.1%程度の誤差は容易に発生する。これは温度に換算して0.05~0.2 Kの程度である。

さらに都合の悪いことには、万一迷起電力が発生しても、その大きさを知ることができない点である。これは次節で述べる抵抗温度計と比較して大きな弱点である。もちろん大きな利点として応答が速いこと、熱容量が小さいことがある。

さて次に熱電対の校正であるが、熱電対で直接定点をとることはあまりなく、laboratory standardである白金抵抗温度計との比較によって校正することが多い。どちらの場合にも熱電対の応答時間が短いので、わざと銅の塊の中に接点を埋め込む（必要ならば電氣的に絶縁して）ことがコツである。白金温度計が温度上昇を示しているのに熱電対は降下を示したりすることがよくあるが、これは熱容量と応答時間の差がもたらしたはずであって、このような時に指示を比較しても意味がない。両方が少くとも5分間停止しているときの値を採用しなければならない。校正のための配置の一例を図3に示す。銅の円筒Cに孔をあけて温度計をさし込む。白金温度計は白金カプセルにはいつているから、すき間にウッド合金やハンダを流してかためる。熱電対はガラス保護管に入れ、その内外に絶縁油（またはその温度に適した液体）を入れて熱接触をはかる。マントルヒーターBを調節して温度計の指示が止まるようにすればよい。同時に作った合金線の熱電対については代表的な1本について校正すれば他のものは同じ校正でよいと言われている。しかし、図3の装置で校正するとき、3対の熱電対を同時に校正し、その偏差をしらべておくのが安全であろう。月日とともに線が酸化（特に不均一に）されると校正は変化する。190℃から300℃くらいの範囲ではべき級数の校正式が適当である。

測定温度領域に適した熱電対の種類は便覧や成書<sup>5)</sup>に出ているから、代表的なものだけを掲げておく（表3）。

引用文献

- 1) The International Temperature Scale of 1968. Metrologia 5(2), 35-44 (1969). これは次の文献2にも収録されている。
- 2) Platinum Resistance Thermometry. NBS Monograph 126. U.S. National Bureau of Standards, 1973. これには白金抵抗温度計に関するすべてのことが書いてある。
- 3) F.G. Brickwedde, H. van Dijk, M. Durieux, J.R. Clement, J.K. Logan, J. Res. Nat. Bur. Standards 64A, 1 (1960).
- 4) S.G. Sydorik, T.R. Roberts, R.H. Sherman, F.G. Brickwedde, Rapport du Comité Consultatif de Thermométrie au Comité Internationale des Poids et Mesures, 6<sup>e</sup> Session (1962).
- 5) Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol. I. American Institute of Physics, Reinhold, N.Y. (1941); Vol. II. Reinhold, N.Y. (1955); Vol. III, Part 1, Part 2, Reinhold, N.Y. (1962).

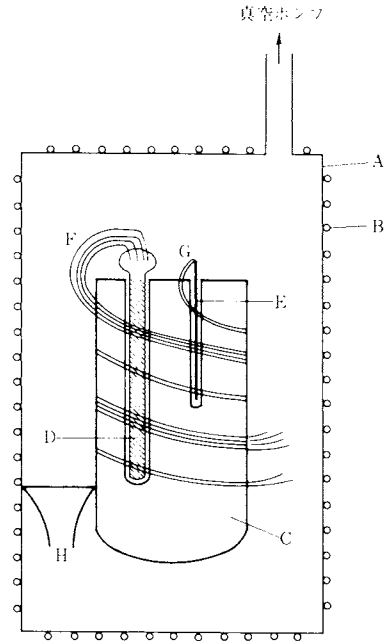


図3 熱電対と白金抵抗温度計の比較

- A 断熱用マントル
- B マントルヒーター（インダクタンスレスに巻く）
- C 銅ブロック
- D 白金抵抗温度計
- E 熱電対（ガラス管で保護）
- F 白金温度計導線
- G 熱電対線
- H 断熱監視用熱電対

表3 主要な熱電対（組成は重量％）

90Pt/10Rh 対 Pt	IPTS 68の指定熱電対、感度低い。
70Pt/30Rh 対 94Pt/6Rh	高温で安定、1800℃まで使用可。
50Ir/50Rh 対 Ir	2100℃まで使用可。
W 対 74W/26Re	2300℃まで可、多分3000℃でも。
Fe 対 コンスタンタン (57Cu/43Ni)	-190℃~800℃耐酸化性、安価。
Cu 対 コンスタンタン	-200℃~350℃
クロメル 対 アルメル	--200℃~1300℃
クロメル 対 コンスタンタン	-250℃~900℃
90Pt/10Rh 対 60Au/40Pd	1000℃以上まで