

# 第10回熱測定ワークショップ報告 —ITS-90 と熱測定—

## The New Temperature Scale ITS-90 in Calorimetry and Thermal Analysis

(Report of the 10th Workshop in Calorimetry and Thermal Analysis)

平成2年11月30日 於 東京工業大学100年記念館

### [I] まえがき

(世話人) 阿竹 徹, 神本正行

1990年1月1日をもって、水の沸点が100℃から99.975℃になるという報道は、広く一般雑誌、新聞紙上においても多くの人々の目に止まることとなった。以来「そもそも温度目盛は水の融点を0℃とし、沸点を100℃として定められたのではなかったのか?」という質問に遭遇された会員諸氏も少なからずおられると聞く。これに答えるに、単に「ルールが変更されたに過ぎない」と言うには、問題はあまりにも大きく深いものであるという認識が、本ワークショップを企画した原動力である。

熱力学温度目盛の正確な実現は、実に温度とは何かというその本質の理解にかかわっている。また実際上のルールに限ってみても、従来の IPTS-68 から ITS-90 への移行は、これまで蓄積されてきた熱力学データの改編をはじめ、熱測定のいくつかの分野において複雑で多様な対応を迫っている。これらに対して適切な対処をとることは、熱測定に携わる者の責任に属する問題であると考えられる。

本ワークショップは、日本化学会、日本物理学会、応用物理学会、日本金属学会および高分子学会の共催のもと、平成2年11月30日東京工業大学100年記念館において会員および非会員50名の参加を得て開催された。午前10時より谷口雅男会長の挨拶をいただき、その後各話題提供者による報告があり、これについて活発な討論がかわされた。本報告は当日の報告と議論の内容をまとめ、さらに残された問題点などについて提言していただいたものである。これを基に、ITS-90 と温度計測ならびに温度標準への取り組みが進行するこ

とを願ってやまない。

なお、本ワークショップ開催について多大の御支援をいただいた企画幹事中村邦雄、横川晴美、小國正晴の各氏および熱測定振興会に心より御礼申し上げる。

### [II] 国際温度目盛の歴史と ITS-90

(計量研) 櫻井 弘久

#### 1. 概要

国際温度目盛の歴史の概要、ITS-90 を決める過程での問題点、ITS-90 の役割などについて報告した。以下重要な点をまとめておく。

1. ITS-27 は、各国独自の温度標準を国際的な温度標準にするための実験的な温度目盛であった。現在の ITS-90 を含めて、その後の国際的な温度標準の基礎となった。

2. 1954年に従来の「温度目盛」という分割法を変更した。従来は、氷点と水の沸点を100分割する「熱力学温度目盛」であったが、一つの温度、水の三重点、を使って分割する方法に変更した。

3. 1967年に従来の「温度目盛」の概念を破棄し、物理量としての「温度」という概念を導入し、「単位」で表現することになった。

4. 熱力学温度と当時の温度標準であった1948年国際温度目盛 (ITS-48) の間に差があることが予想されたため、全温度領域で熱力学温度測定が完了するまでの暫定措置として、「温度目盛測定」に対して「国際実用温度目盛」と呼び方を変えた。IPTS-68 に「実用」を使った理由ははっきりしないが、当時の熱力学温度の測定結果は、政治力で平均されているため「実用」を取り除くだけの根拠がなかったのかもしれない。

(5) ITS-90は、現状での熱力学温度測定の精度の範囲で熱力学温度と一致していると推定されるため、『実用』を取り除いた。

(6) ITS-90は、これまでの国際温度目盛と同様に、補間計器を使って定義されており、温度計の違いによるITS-90の差を取り除くことはできない。この差が0.5mK以内になるように定義してある。

(7) 室温付近の温度測定を高精度で行えるように配慮してある。

(8) 温度標準も他の標準と同様に、できる限り『もの』に依存する方向から物理定数などのような、『もの』に依存しない標準にすることを目指している。

## 2. ITS-90に関する問題点

ワークショップでは、ITS-90、単位の定義、温度測定精度、温度計の校正法、などの関係が多少混乱していたと思われる。IPTS-68で校正した温度計がすべてIPTS 68の温度値を示すことはない。校正作業には誤差が伴い、温度計には経年変化があり、測定系(AC, DC, 標準抵抗器, 測定器)で値が変わる。以下個人的な意見を含め、話題となった点について補足する。

### (1) 定義定点

国際温度目盛に使われている温度定点が『定義定点』と呼ばれた時期は、次のようになっている。

『定義定点』が最初に使われたのは、IPTS-68の“Points fixé de définition de l'É.P.T.-68”からである。なお、IPTS-68の2次基準点(Points de référence secondaires)はITS-90では使用されていない。IPTS-68の段階で、従来の1次定点、2次定点の呼び名が消えている。

なお、単位の定義として使用されている水の三重点に関しては、現在のSIのテキストにも、基準点とか定義定点とかの特別な名称は与えられていない。他の単位の定義、例えばセシウムの遷移レベルにも特別な名称が与えられていない。SIでは特別な名称を付けない方針ではないか。

### (2) ITS-90と熱力学温度の関係

ITS-90は熱力学温度を近似するための一つの温度測定法を提示したものであり、温度標準として扱うことに比重を置いている。単位の定義と標準の実現法とが異なる例は他にもある。例えば、電気標準の $K_J$ ,  $R_H$ の値の決定と電流の単位の定義、安定化レーザーと長さの単位(光速)などがある。ITS-90が熱力学温度でないため、ITSではなく、IPTSであるべきとの意見

が国内外にあることも確かである。熱力学温度の測定精度で十分な場合や熱力学温度が測定できるような温度測定の場合には、ITS-90を持ち出す必要は全くない。どちらを選ぶかは測定温度領域と測定者の技術による。ITS-90の必要性は、簡単に熱力学温度に相当する温度が得られる点と、熱力学温度の測定精度の限界より再現性よい温度測定ができる点にある。例えば、白金抵抗温度計の再現性は熱力学温度の測定精度より約2桁よい。もちろん、熱力学温度の測定精度を越える部分は人工的に作成した目盛である。現状の技術では、ITS-90と熱力学温度との差を明確に示すことは、多分、困難である。一致しているものを区別する必要がないというのが国際度量衡局(長)の考え方である。

熱力学温度を温度標準として欲しいという人もいる。熱力学温度の測定法が簡単化されれば可能であり、最も好ましい。日本で熱力学温度を測定する人は、熱関係全体の研究者の多さにも拘らず諸外国に比べて少ない。熱力学温度を直接測るグループがいくつかあってもよいのではないか。

### (3) ITS-90の再現性

ITS-90は、その再現性が0.5mKの範囲を越えない範囲で、複数の定義を採用した。しかし、既にこの範囲を越えていることが明らかになりつつある。ITS-90を決める際に使用したデータにいくつか疑問があったが、十分議論がなされずに決定されたためである。白金抵抗温度計の低温域について例を示す。

#### (a) IPTS-68のノンユニークネス

IPTS-68のノンユニークネスを最初に指摘したのは英国NPLのデータであった。このデータに疑問が出されたが、最終的にITS-90の低温域はこのデータで作成された。Fig. 1(a)はそのデータの一部であり、Fig. 1(b)は我々が最近測定したデータの一部である。特に、54K-273Kでの違いが大きい。IPTS-68のノンユニークネスの評価は、過去のデータをITS-90に変換するためにも必要である。我々は、IPTS-68のノンユニークネスは、この温度領域で1mK程度であったと考えている。また、参考までに、我々のデータでのITS-90のノンユニークネスの例をFig. 1(c)に示しておく。IPTS-68に比べて改良されているし、白金線を使っている限り限界に近い。

#### (b) ITS-90のコンシステンシー

ITS-90では実現性が複数あるため、その実現法の違いによる温度差がある。一例を、6本の温度計を使った14K-273Kの実現法と84K-273Kの実現法の違い

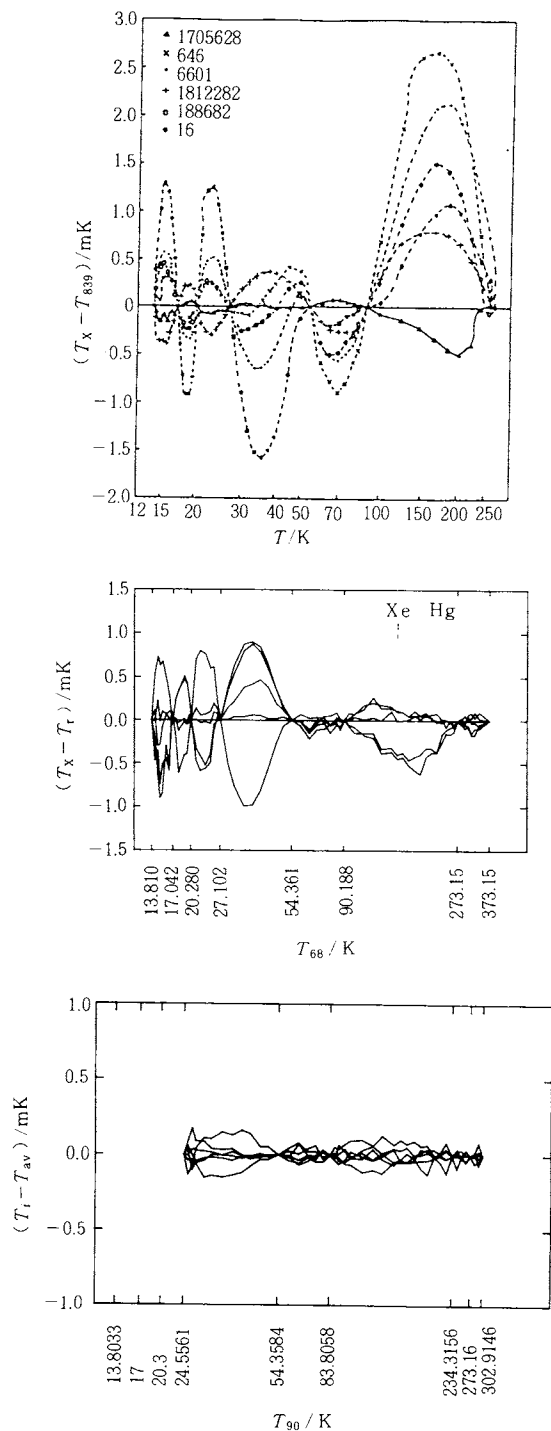


Fig. 1 The nonuniqueness of the IPTS 68 estimated by Ward and Compton (a) and by NRLM (c) and the non-uniqueness of the ITS-90 by NRLM.

による温度差を Fig. 2 (a)に示す。Fig. 2 (b)は、水銀点の ITS-90 の温度値を0.5mK だけ変えた時のコンシステンシーである。我々のデータの範囲では、ITS-90 の水銀点の温度値は約0.5mK 変更した方がよいと推定される。この温度での IPTS-68 から ITS-90 への変換精度は $\pm 0.5\text{mK}$  である。水銀点での校正が ITS-90 のコンシステンシーを議論するには必要であることになる。参考までに 14K-273K と 24K-273K のコンシステンシーも Fig. 2 (c)に示しておく。

(c) 定点の実現法

ITS-90 は、実現法の容易さと精度とのバランスで決められている。より厳密に定義定点を実現しても、温度計の個体差で定点以外の温度では不一致が生じる。凝固点、融解点、三重点の測定では、基本的には、融解分率の50%~100%の範囲で、0.5mK 程度の精度になる定点物質が現実に入手可能かどうかも定点選択の基準として考慮されている。(ただし、定点の選択になると政治力の方が強くなっている。)

水の三重点セルも既に半世紀近く使われている。ガラスセルの洗浄法、水の蒸留法、封入法に関する技術から、0.1mK 程度の安定度と再現性があると考えている。我々の測定でも、熱測定からの推定値と0.1mK 程度で一致している。0.1mK 以内での議論には、温度測定以前に、白金抵抗温度計の安定度、自己加熱の補正法(単に電流の変化でなく、その安定度、熱拡散などを検討する必要がある)、測定系の安定度(標準抵抗器の経年変化、管理、DC 測定の必要性、測定器の管理)、温度計の管理、などの確認が必要不可欠となる。現状ではガラス製セルと同等の精度を得るには、これらの環境要素をすべて制御することは困難である。

しかし、気体定数の測定精度が 1 ppm に近づき始めたため、単位の定義としての水の三重点セルの生命も終わりに近づいていることは確かであろう。国際度量衡局では数十個の三重点セルの既に 5 年以上にわたる経年変化を観測し続けているし、またセルに単結晶の水を付けて数年の間観測し続けている人もいる。純度の悪い物質を使って融解分率から理想的な三重点を推定する近似がよいか、純度を上げる努力をする方がよいかの結果はまだ出ていない。

(4) 蒸気圧温度計と抵抗温度計

低温域ではヘリウムの蒸気圧温度計が定義として使われている。実際は蒸気圧温度計で抵抗温度計を校正して使う。抵抗温度計で直接定義の方が便利なることは確かであるが校正法を規定するには余りにも温度特

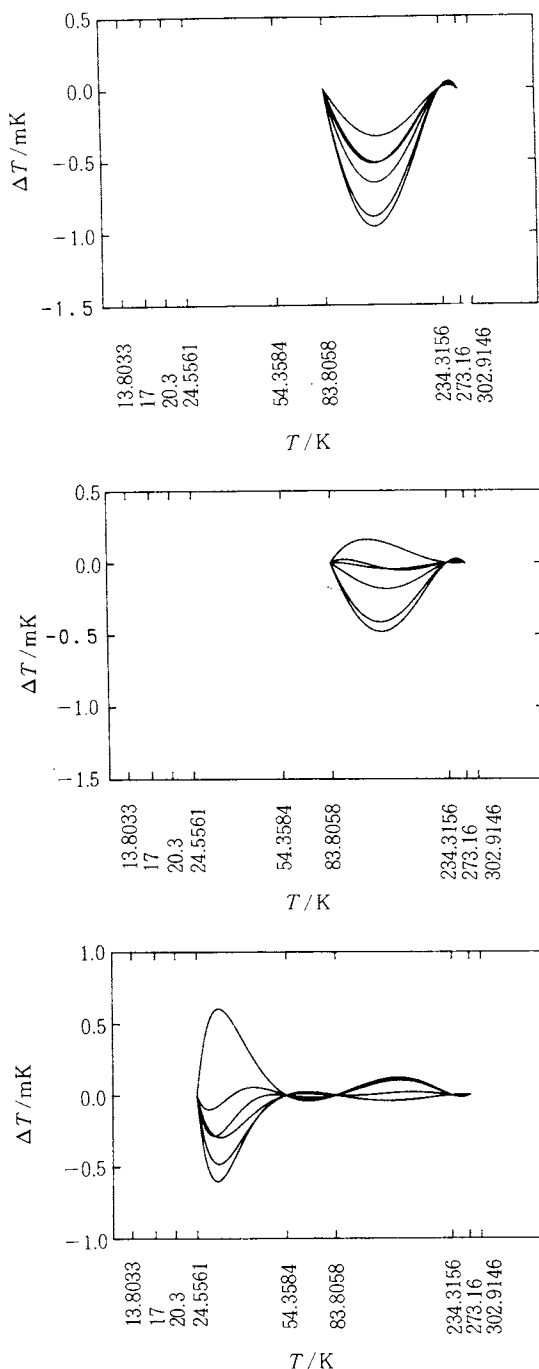


Fig. 2 The sub-range inconsistencies of the ITS-90 against the full range calibration.  
 (a) sub-range : 84K-273K.  
 (b) sub-range : 84K-273K, with 0.5mK correction at the Hg point  
 (c) sub-range : 24K-273K

性が複雑過ぎる Ge中のAsを規定して温度特性を与えるという意見もあったが、金属合金線という比較的处理しやすい系でさえ低温域で1mK以内に特性を揃えることは、温度計の構造、アニール処理法などを規定しても不可能に近い。純白金線でも補間式の大部分は24K以下の温度特性を処理するためにある。微量の不純物が残留抵抗として温度特性に影響している。半導体に不純物を混ぜる方法で温度特性の様な試料を作ることはさらに困難である。市販のこの種の温度計の特性表は幅を持って書かれている。白金抵抗温度計は多分低温端を除き、一本の線になる程度に一致しているが、それでも0.5mKで温度を一致させるには、偏差関数を8つの温度定点で調整することが必要である。目に見える幅を持った特性の温度計を0.5mKで一致させるには、多数の校正点が必要になる。

ついでに、ITS-90では沸点が消え、三重点が採用されて精度が向上したと考えられがちであるが、校正という面も含めると必ずしも良くなったとは言えない。

<sup>3</sup>Heはその価格と取り扱い法のため問題がなくはないが、他の温度計(例えば磁性温度計など)もやさしくはない。2.1K以下の温度で実験する人は<sup>3</sup>Heを使う場合がほとんどであると考えれば、歴史的背景も考慮して、ITS-90の定義は妥当なものである。蒸気圧温度計自身は1950年代から実用的に利用されているものであり、とくに難しい問題はない。1K以上の<sup>3</sup>He、2.2K以上の<sup>4</sup>Heでは、蒸気圧測定のための熱分子効果も無視できるので簡単な装置で、0.3mK程度の精度が実現できる。ゲルマニウムの単結晶にひ素をドーピングして0.3mKで特性の揃った温度計を作る技術より簡単である。

【III】熱量測定と温度計測

(東工大・工材研) 阿竹 徹

1. 熱容量と温度目盛

カロリメトリーはサーモメトリーなりと言われるほどに、温度計測の占める位置は重大である。断熱法による熱容量測定では、断熱条件下で最初温度  $T_1$  にあった試料容器にエネルギー  $\Delta E$  を印加して最終温度  $T_2$  を測定する。熱容量は、Curvature Correctionをしない場合、温度  $T_M = (T_1 + T_2)/2$  における平均値  $C = \Delta E / (T_2 - T_1)$  として得られる。したがって温度目盛の変更で  $T_1$  あるいは  $T_2$  の値が変化すれば、熱容量値

が変わることになる。 $T_1$ と $T_2$ がいつも同じ値だけ平行移動するのではないから、この変更は複雑である。

水の沸点とされていた $100^\circ\text{C}$ がITS-90では $99.975^\circ\text{C}$ となった。 $0^\circ\text{C}$ 付近ではほとんど変更がなく、この間でlinearに変化しているとすると、温度 $T_M$ ばかりでなくこの間の熱容量値が $0.025\%$ 変わることになる。このように温度目盛の変化は熱容量に鋭敏に現れる。これまでも温度目盛の不備による見掛けの熱容量異常が見い出された例は多い<sup>1,2)</sup>。

## 2. 温度目盛の不備による熱容量異常

IPTS-68以前のKBr結晶の熱容量の実測値<sup>3)</sup>に対応するデ바이特性温度に変換してFig. 1に示す。当時のIPTS-48では酸素の沸点より低温側の温度目盛は定義されていなかった。そのため米国NBS(現NIST)によるNBS-55目盛が用いられていた。この両者の温度は酸素の沸点で十分な精度で連結されていたが、微分係数はなめらかでなかったためそれが熱異常として現れている(図中矢印)。さらにNBS-55は11Kまでしか定義されておらず、それ以下の温度では<sup>4</sup>He気体温度計あるいは<sup>4</sup>He蒸気圧温度計により半導体の抵抗温度計を校正して用いていた。この部分においてもデータの乱れが見られる(拡大図中矢印)。

IPTS-68では、温度範囲が $13.81\text{K}$ まで拡張され熱力学温度とのズレも小さくなり、かなり改善された。しかし $90\text{K}$ 付近で精密な熱容量測定を行うと、依然として熱容量値がスムーズではないことがわかる。また $3.2\text{K}$ 以下では1962年<sup>3</sup>He蒸気圧温度目盛、 $2\sim 20\text{K}$ では1965年Provisional Helium Acoustic Scaleで校正した1本のゲルマニウム抵抗温度計(SI社製model N2D)を用いてビフェニル結晶の熱容量を測定した結果<sup>4,5)</sup>をFig. 2に示す。 $16.8\text{K}$ の熱異常はロークリン転移によるものであるが、 $9\text{K}$ 付近の異常は温度目盛による。この原因として、①熱力学温度目盛が正しく実現されていないこと、②校正の誤り、③抵抗-温度関数のフィッティングが不完全であることが考えられた<sup>6)</sup>。ITS-90ではどうなるであろうか。定義定点の実現精度や測定精度は、実験技術に依存するものであり、校正には誤差を伴う。つまりその時代によって異なるものであるから、機械的にITS-90との温度差で補正をすることはできない。

## 3. 真の熱力学温度の実現

元来、水の融点を $0^\circ\text{C}$ とし沸点を $100^\circ\text{C}$ として、この

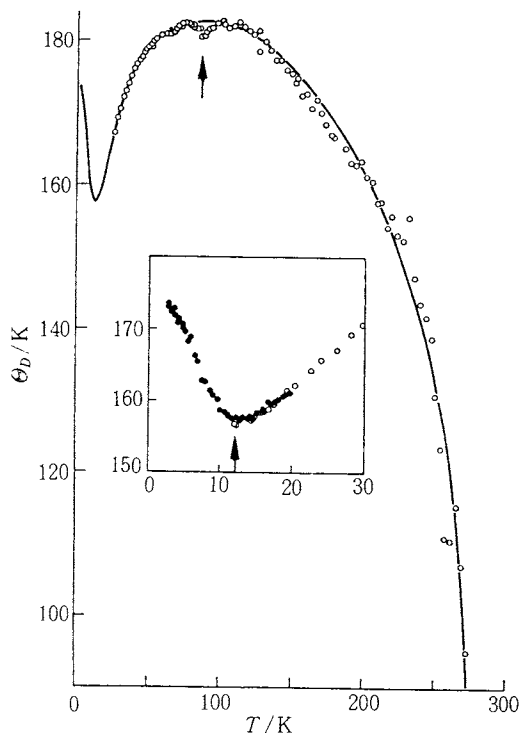


Fig. 1 Debye Characteristic Temperature of  $\text{KBr}$ .<sup>3)</sup>

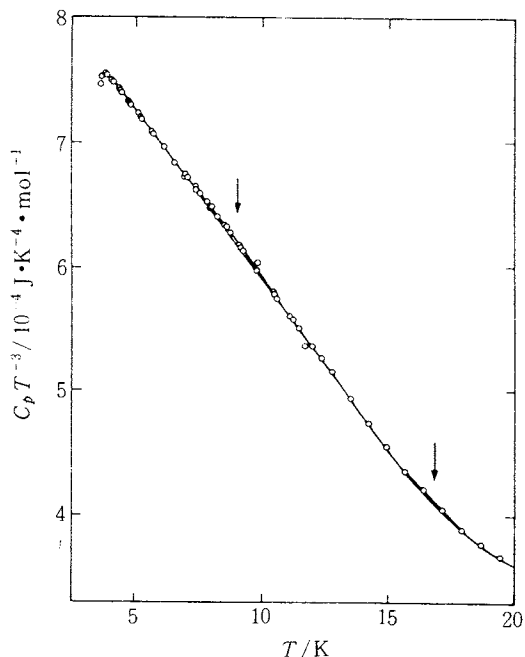


Fig. 2 Heat Capacity Data of Biphenyl.<sup>8)</sup>

間を100等分してセルシウス温度目盛が決められた。しかし実はただ1定点を定義すればよいことから、この目盛に合うように水の三重点を273.16Kとして絶対温度が決められ、国際温度目盛の基準となった。その結果0℃はもはや水の融点ではなく、 $0^\circ\text{C}=273.15\text{K}$ として2つの温度目盛の換算式でのみ意味をもつこととなった。一方水の沸点は、IPTS-68では定義定点の1つとして100℃とされていたが、ITS-90では定義定点ではなくなり約99.975℃であるとされている。0.025℃もの変化を単に定義定点からはずされたためと解説するのは暴論である。明らかに最初 IPTS-68 が想定した以上に真の熱力学温度目盛とのズレが大きいことは、後になってわかったことである。限りなく真の熱力学温度に近づいて行くことは科学技術の進歩によるものであり、研究の発展を意味する。ITS-90は真の熱力学温度からどれ程ズレているのであろうか？

最後に三重点について提言しておきたい。三重点の測定については、すべて融解分率とその平衡温度の実測をすべきである。このグラフの勾配は純度を示すから、その値に一定の限界を設定する必要がある。定義定点を、融解分率  $f$  が1.0の温度とするか  $1/f \rightarrow 0$  の外挿値とするかは議論の余地がある。いわゆる水の三重点セルと呼ばれるものは不確定要素が多いから廃止すべきである。とくに水の三重点は熱力学温度の唯一の基準であるから限りなく精確であるべきである。これに従う ITS-90 はこの限界を越えることはできない。

## 文 献

- 1) 阿竹 徹, 固体物理 **24**, 763 (1989) .
- 2) 阿竹 徹, 計測自動制御学会第81回温度計測部会資料1 (1990) .
- 3) W. T. Berg and J. A. Morrison, *Proc. Roy. Soc.* **A242**, 467 (1957) .
- 4) T. Atake and H. Chihara, *Solid State Commun.* **35**, 131 (1980) .
- 5) T. Atake, K. Saito and H. Chihara, *Chem. Lett.* 493 (1983) .
- 6) K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn* **19**, 633 (1987) .
- 7) K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 679 (1988) .
- 8) 阿竹 徹, 齋藤一弥, 千原秀昭, 第18回熱測定討論会 2218 (1982) .

## [IV] 熱力学温度の測定

(東工大・エネセンタ) 大塚美枝子

### 1. はじめに

熱力学温度はカルノーの定理に基づいて定義されている。しかし熱力学温度をその都度各個人が測定することは不可能なので、国際温度目盛によって温度を定義している。したがって、換言すれば、国際温度目盛による温度は可能な限り熱力学温度に近くなるように努力されて定められている。また同時に、国際温度目盛は温度計測の実現が容易であるように配慮を行って定められるべく、努力はされている。しかし熱力学温度実現の精度を追究するあまり、それを計測する扱いやすい機器の開発が追いつかず、これらの両立が困難になってきており、とくに今回改訂された ITS-90 においては、このことがはっきりとうかがわれる。

現実には、ともかく、熱力学温度を知る必要がある。しかし、試料や実験装置の大きさや形の制限から、標準温度計や推奨されている温度計を使用できない場合が多い。そのような場合にはどうするか、なかなか簡単な解はない。ITS-90 を定めるにあたって基礎となった熱力学温度測定の実験は数多くあるが、それらをそのまま適用するのは無理であろう。そこで、以下では、熱力学温度測定方法の概略を述べ、各個人が測定する際の間願点について検討を行う。

### 2. 熱力学温度の測定

熱力学温度はカルノーの定理、 $T_2/T_1 = -Q_2/Q_1$  に基づいて定義されている。ここで基準となる温度を  $T_1$  として、それに水の三重点を選び、その熱力学温度値を273.16Kと定め、熱量の比または温度の比を測定して任意の熱力学温度値  $T_2$  を決定する。一般には熱量測定はより困難なので、温度の比を測定する手段の方が多いが、当然熱量測定は貴重なデータである。たとえば精密な比熱測定から、使用した温度目盛の温度間隔や不連続性などの検討を行うことができる<sup>1,2)</sup>。しかし、ここでは主として温度の比を測定する熱力学温度の測定方法について述べる。

#### (1) 気体温度計

気体温度計による熱力学温度の測定は、古くから継続的に研究が行われ、データが蓄積されていて<sup>3,4)</sup>、しかも温度の範囲も広範囲に使用されるので、最も信頼性が高いものである。

気体温度計では、実在気体の状態方程式を用いて温度が求められる。代表的な実験方法には、(a)等温定容気体温度計によるものと、(b)定積気体温度計によるものがある。(a)では、等温に保ちながら気体を加えて圧力を測定して温度を求めるものであるが、気体の量を変えることに誤差を生じやすい。それに比較して、(b)の方法では、気体の量が一定なので高い精度が得られ、もっぱらこちらの方法が用いられる。

気体温度計による測定において誤差の要因として考慮すべきことは、(i)ピリアル係数、(ii)圧力計測のための死体積、(iii)気体容器の膨張、(iv)気体容器などへの気体の吸着、等である

#### (2) 熱雑音温度計

固体中の電子のブラウン運動に基づく熱雑音から温度を求めるもので、抵抗体の温度  $T$  における Johnson noise を測定し、Nyquist の式を用いて  $T$  を求める。数100℃領域の高温における測定<sup>5)</sup>のみならず、最近では SQUID の発達により極低温領域でも測定が行われるなど、広範囲の温度領域で使用できそうではあるが、実際には高い精度を得るためには長時間の測定が必要とされ、その間温度を一定に保つこともなかなか困難であるという欠点もあり、実用としてはすすめられない。

#### (3) 音速温度計<sup>6)</sup>

音が気体中を伝播するとき、その周波数が分子の平均衝突数にくらべてあまり高くないとき、音速を等温で圧力  $p$  の関数として測定すれば、その外挿点 ( $p=0$ ) から温度を求めることができる。

しかし感温部分が大きくなるので、温度の均一性などの問題が生じる。

#### (4) 放射温度計

約1000℃以上になると、熱力学温度を知るためには、どうしても非接触で測定せざるを得ない。ITS-90 でも銀点以上の温度は Planck の式を用いて定義されているので、この方法を用いるしかない。

放射計測による温度計測では、いかに黒体に近づけるかが問題である<sup>7)</sup>。一般的には放射率の影響が極めて大きい。しかもその見積りが甚だ困難で大きな誤差を生じやすい。

Planck の式は単放射の場合に成立するが、この他にも熱力学温度測定には、Stefan-Boltzmann の式を用いた全放射計測による方法もある。

#### (5) 蒸気圧温度計

液体とその蒸気(気体)が平衡状態にあるときは、

飽和蒸気圧は温度によって熱力学的に一義的にきまるので、蒸気圧温度計は準熱力学温度計と考えられ、この飽和蒸気圧の測定から温度を求めることができる。したがって低温ではこの方法による研究が続けられ<sup>8,9)</sup>、ITS-90 では5.0K 以下でヘリウムの蒸気圧により温度が定義されている。

蒸気圧温度計使用の際には、温度分布の問題、配管の問題、圧力測定の問題等に考慮を要する。

### 3. 温度計測の現状

前節で述べた熱力学温度の測定を、一般の実験室での物性測定などと同時に行うことは非常に困難である。したがって一般には、比較的小型の実用温度計をなんらかの方法で校正して用いている。しかしこれらには、補間法にも問題があり、熱力学温度をできるだけ正確に知りたい場合には、当然不十分である。多くの人がよい温度計の必要性を感じ、探索しているにもかかわらず、なかなか進歩が遅いのが現状である。

### 4. 温度計校正における注意

温度値をより正確に知りたいために、各個人で温度計の校正を必要とする場合もあろう。あらゆる温度で熱力学温度を測定することは時間的にも困難なので、定点で校正することが多い。定点はほとんどが三重点または凝固点である。定点実現において注意すべき重要なことは、定点物質の純度、汚染、物質中の熱伝導、温度分布、および温度制御である。

温度計を校正する場合に、身近に適当な定点となるような物質または装置がある場合に適用できるように、IPTS-68 ではいくつかの2次基準点が推奨されてきた<sup>10)</sup>。これらの値がITS-90 での値に書き換えられることを期待している。

なお、温度目盛がいかに正確であっても、また温度計がいかに正確に目盛づけられていても、温度計測上の基本的条件、すなわち、熱平衡にあること、温度勾配ができる限り小さい、熱接触がよい、などを満足すべきことはいうまでもない。

### 5. おわりに

ITS-90 に関する問題点は、これから指摘され、研究がますます進められていかなければならない段階にある。熱測定からみた温度目盛の評価は、かつてはいくつかのグループにより行われていたが、温度目盛研究者の減少や研究の細分化に伴い、最近ではほとんど表面

にあらわれてこなくなってしまう。しかし是非必要なことである。温度計測は、必要性を認識しながらも、地味な仕事で、高精度、再現性を重要視する分野なので、歴史的に過去の経過をみても、明らかな進展をみるまでに20年はおかかっている。関心をもつ人が多くなって研究がおおいに発展することを期待している。

熱力学温度を直接測定して、ITS-90の温度目盛との比較を議論する場合には、前者を  $T$ 、後者を  $T_{90}$  として比較する。 $T_{90}$  は現在の実験技術の誤差範囲内で  $T$  と一致するように定められているはずなので、もし  $T_{90}$  と  $T$  の間にずれがあれば、それは将来の改訂に向けての貴重なデータである。そして、ITS-90 を利用した立場から、誤差や欠点を指摘することは必要なことである。

また、ITS-90 の弱点は、何といても13K 以下の標準温度計の問題である。適当な標準温度計を早期に開発することが今後の最重要の課題である。

## 文 献

- 1) G. T. Furukawa and M. L. Reilly, *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* **4**, 27 (1972) .
- 2) 阿竹 徹, 計測自動制御学会, 第18回温度計測部会 (1990) .
- 3) L. A. Guildner and R. E. Edsinger, *J. Res. Nat. Bur. Stds.* **80A**, 703 (1976) .
- 4) K. H. Berry, *Metrologia* **15**, 89 (1979) .
- 5) L. Crovini and A. Actis, *Metrologia* **14**, 69 (1978) .
- 6) H. H. Plumb and G. Cataland, *Metrologia* **2**, 127 (1966) .
- 7) M. Ohtsuka and R. E. Bedford, *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* **5**, 175 (1982) .
- 8) R. L. Rusby and C. A. Swenson, *Metrologia* **16**, 73 (1980) .
- 9) M. Durieux and R. L. Rusby, *Metrologia* **19**, 67 (1983) .
- 10) R. E. Bedford, G. Bonnier, H. Maas and F. Pavese, *Metrologia* **20**, 145 (1984)

## [V] 熱力学データベースと温度目盛

(国立リハセンタ) 山内繁, (化技研) 横川晴美

熱力学データベースは熱力学関数を取り扱っており、その温度変化を重要な情報の一つとして収録している。温度目盛が熱力学的温度とどの程度一致しているか、あるいは国際的にどのように温度目盛が実現されているかに無関心ではいられない。しかし、温度目盛が今回変更したからといって、熱力学データベースを維持して行くために具体的に何らかの作業が必要かという点、差し迫ったものはないというのが実状である。このことを多少なりとも理解してもらうには、熱力学データベースに格納されているデータがどのように決められているかを知ってもらうのが一番であると思うが、紙数が限られているので文献<sup>1)</sup>を参照してもらうことにして、ここではいまままでに温度目盛に関連してどのようなことが実際に行われてきたかを概観してみたい。

熱力学データベースに格納されているデータの中で最も温度目盛に影響を受けるのは、エントロピーと高温熱容量および相転移温度などの熱的性質と呼ばれるものである。これらの関数を表現するためにデータベースでは熱力学温度と実用温度の両方が使われている。気相種のエントロピー、熱容量は理想気体近似で統計力学的に計算される。従って、用いている温度は熱力学温度なので、温度目盛には依存しない。

凝縮相のエントロピーは低温熱容量の実測値を積分して得られるので、こちらは温度目盛の影響を受けるはずである。ところが、温度目盛が変わっても、測定値をある変換公式を用いて補正し、積分をやり直して標準温度でのエントロピーを再導出する作業は行われない。これは、補正すべき量が小さく問題にならないと判断されているためである。例えば、 IPTS-68 に準拠している JANAF 熱化学表に IPTS-48 に準拠して作製された Hultgren のデータ集の値が何の補正もされずに掲載されている。低温熱容量の新しい測定が行われて、それが新しい温度目盛で測定されているとすると、その測定値を含めた再評価が行われる時に新しい温度目盛での積分が行われるものと思われる。例えば我々の知る限りでは、低温熱容量の測定値を最も網羅的に比較検討した結果を公表しているのは Furukawa ら<sup>2)</sup>による Cu, Ag, Au についてである。各測定者の用いた熱量計、温度計、温度目盛、冷却法などを列



挙して比較しているが、各温度目盛間の違いによる熱容量の違いは補正せずに比較している。このため、極低温では温度目盛の違いによる測定値の違いが顕著になるが、評価値を出すときに最新の温度目盛に従った確度の高い測定値を用いることによって、温度目盛の違いを解決している。

高温の熱容量も温度目盛の影響を受けるが、低温領域よりも更に温度目盛による値の違いが目に見えてこない。この原因は、熱容量測定精度が低温に比べて落ちること、相対エンタルピーから熱容量をどのように導出するかデータの処理法の方がより重要なためである。

このような熱的性質を利用して、高温蒸気圧測定などから標準温度での生成エンタルピー、生成ギブズエネルギーを導出するが、そのデータ処理段階では温度目盛の違いが意識されることはあまりない。

温度目盛が最も重要な影響を及ぼすのは、相転移温度などの相平衡データである。最近は熱力学データ評価の対象が熱化学データのネットワークの解析から相平衡データとの整合性の検討まで拡大してきているので、温度目盛の取扱いが面倒になってきている。例えば、2元合金系の相平衡の測定の大部分は1950年代から1960年代にかけて行われている。したがって、温度目盛としては IPTS-48 に準拠するのが妥当である。このため、1980年に刊行された Brewer のデータ集ではあえて、IPTS-48 に準拠して、熱力学データと相平衡データの整合性を保持している。CODATA の最近のデータ集では IPTS-68 に準拠していると明記されているが、合金相平衡データの値を変更したかを明記していない。このことから類推すると、熱力学データと相平衡データとの整合性を確保していく作業の中でどのように温度目盛を取り扱うかは、評価する人によって異なる対応がなされると予想される。ただし、実際問題としては、温度目盛に伴う差よりも測定の不正確度の方が大きいと判断して間違いはない。この意味で、国際温度目盛が1927年、1948年、1968年、更に今回の1990年と制定されてきた中で、基本的な温度目盛の実現が達成されてきたと言っても良いのではないだろうか。熱力学データベースもそのような大きな流れの中では国際温度目盛の恩恵を十分に受けていると言えよう。

文 献

1) 山内 繁, 熱測定 12, 142 (1985) .

2) 横川晴美, 熱測定 12, 144 (1985) .  
 3) 横川晴美, 山内 繁, 熱測定の進歩 4, 19 (1986) .  
 4) 横川晴美, 新熱測定の進歩 1, 125 (1990) .  
 5) G. T. Furukawa, W. G. Saba and M. L. Reilly, "Critical Analysis of the Heat-Capacity Data of the Literature and Evaluation of Thermodynamic Properties of Copper, Silver, and Gold from 0 to 300 °K", NSRDS-NBS 18 (1968) .

[VI] ITS-90 に対応するためのソフトウェア

(都立大・理) 齋藤 一弥

温度目盛の変更に対して必要となるソフトウェアとしては、個々の温度計の目盛の付けなおしなどと、既存のデータの変換に必要なものがある。

前者にはそれぞれの研究者が変更内容をよく吟味した上で対応することになるが、同じ補間計器が指定されている場合には、IPTS-68 における温度値を用いて目盛の付け直しをするのが現実的であろう。このような状況は、白金抵抗温度計 (13.8033K-903K) および放射温度計 (1337.33K 以上) が指定されている領域で実現している。白金抵抗温度計が指定されている領域を例にして、ITS-90 の実現に必要な定点を Table 1 に示す。これらの定点の内、水銀とネオンの三重点を除けば同一の物理状態が IPTS-68 でも定点として指定されているので、これらはそのまま用いればよい。IPTS-68 で定点として指定されていない点に対しては ITS-90 のテキストリに従って温度値を補正した値

Table 1 "Fixed points" in  $T_{68}$  and  $T_{90}$ . The values in parentheses are not defined but estimated ones.

Fixed point	$T_{68}$ K	$T_{90}$ K
Triple point of equilibrium H <sub>2</sub>	13.81	13.8033
Equilibrium between gas and liquid under 3339.6 Pa of equilibrium H <sub>2</sub>	17.042	(17.036)
Normal boiling point of equilibrium H <sub>2</sub>	20.28	(20.271)
Triple point of Ne	(24.561)	24.5561
Triple point of O <sub>2</sub>	54.361	54.3584
Triple point of Ar	83.798	83.8058
Triple point of Hg	(234.308)	234.3156
Triple point of H <sub>2</sub> O	273.16	273.16
Freezing point of Sn	505.1181	505.078
Freezing point of Zn	692.73	692.677

(Table 1の括弧内)を採用することにすれば、ITS-90に従って目盛付けをすることができる。すなわち、Table 1の各点について  $T_{68}$  を用いて抵抗比  $W(T_{68}) (=R(T_{68})/R(273.15K))$  を計算し、これにITS-90の  $W_r(273.15K)$  を乗じてITS-90の  $W(T_{90}) (=R(T_{90})/R_r(273.16K))$  にし偏差関数を決定すればよい。同様の手順により放射温度計の領域でも新しい目盛を付与することができる。なお、 $T_{68}$  に対してITS-90のテキストに従って補正を加えて  $T_{90}$  にするという方法も考えられる。自分の行っている測定の精度なども考慮して行えば、この方法でも支障はないと思われる。いずれの方法も厳密にITS-90に従っているわけではないので、この点には留意する必要がある。

既存のデータの変換には、IPTS-48からIPTS-68への移行の際にDouglas<sup>2)</sup>が示したように、温度の差  $\mu (=T_{90} - T_{68})$  とその微分  $d\mu/dT_{90}$  があればほぼ充分である。ITS-90のテキストには  $\mu$  しか与えられていないが、同じ補間計器が指定されている場合には我々ユーザーにも  $\mu$  と  $d\mu/dT_{90}$  を計算することができる。

放射温度計の領域では解析的に求めることができ

$$\mu = \mu_0 \cdot \left( \frac{T_{90}}{T_{90}^0} \right)^2 \cdot \frac{\exp(c_2/\lambda T_{90}) - 1}{\exp(c_2/\lambda T_{90}^0) - 1}$$

$$\times \frac{\exp(c_2/\lambda T_{90}^0)}{\exp(c_2/\lambda T_{90}^0) - 1}$$

$$\frac{d\mu}{dT_{90}} = 1 - \left( \frac{T_{68}}{T_{90}} \right)^2 \cdot \frac{\exp(c_2/\lambda T_{68}^0) - 1}{\exp(c_2/\lambda T_{68}^0) - 1}$$

$$\times \frac{\exp(c_2/\lambda T_{90}^0)}{\exp(c_2/\lambda T_{90}^0) - 1}$$

となる。ただし、 $\mu_0 = T_{90}^0 - T_{68}^0$ 、 $T_{90}^0 = 1337.33K$ 、 $T_{68}^0 = 1337.58K$  である。ここで注意すべきことは、温度決定の式としてPlanckの放射則の式が用いられているが、本来独立でない温度値と  $c_2 (=ch/k_b)$  が与えられているために、もはや物理法則の表式ではなくなっていることである。このため、得られる  $\mu$  と  $d\mu/dT_{90}$  が  $\lambda$  に依存することになる。当日の櫻井氏のお話によれば  $\lambda$  の値としては650nmが暗黙の内に仮定されているとのことであった。

白金抵抗温度計の領域では  $T_{90}$ 、 $T_{68}$  の数値の与え方が複雑なため数値計算が必要である。温度計の個体差によるノンユニークネスの問題もあり、原理的には各温度計によりわずかな違いが現れる可能性があるが、

ここでは  $W_r(T_{90})$  という特性を持った抵抗温度計を仮定した場合について述べる。温度目盛の付け直しで行ったのと同様にしてIPTS-68の実現に当たって必要な温度定点の温度値を求め、IPTS-68のテキストに従って決定した偏差関数中の係数をTable 2に示す。

これらを使えば白金抵抗温度計領域の任意の  $T_{90}$  に対し  $T_{68}$ 、つまり  $\mu$  を計算することができる。計算した結果をFig. 1に示す。得られた  $\mu$  はITS-90のテキストの結果を完全には再現していないが、これは  $W_r(T_{90})$  という特性を持つ単一の温度計が存在しないという事情によるものようで、Supplementary Information<sup>3)</sup> が出版されれば解決されるものと思われる。 $T_{90}$  と  $T_{68}$  が求められれば、 $\mu$  と  $d\mu/dT_{90}$  の計算は比較的容易である。計算結果をFig. 2に示す。本報告ではグラフのみを示し数値は与えないが、当日の資料集には14Kから900Kの間で1Kおきに  $\mu$  と  $d\mu/dT_{90}$  の数値表を載せた。これについては近く公表の予定である。

Table 2 Coefficients in the IPTS 68 for  $W_r$  of the ITS-90.

$a = 3.92727823 \cdot 10^{-3}$	$K^{-1}$	$a_2 = -2.80090295 \cdot 10^{-4}$
$b = 1.49613809 \cdot 10^0$	$K$	$b_2 = 5.20740844 \cdot 10^{-6}$
		$c_2 = -2.36612626 \cdot 10^{-7}$
		$K^{-2}$
$a_4 = 1.31143 \cdot 10^{-6}$	$K^{-1}$	$d_2 = 2.77258992 \cdot 10^{-9}$
$c_4 = 3.03617057 \cdot 10^{-14}$	$K^{-4}$	
		$a_1 = -5.18853066 \cdot 10^{-4}$
$a_3 = -6.67527251 \cdot 10^{-4}$		$b_1 = 6.31472499 \cdot 10^{-5}$
$b_3 = 1.12683020 \cdot 10^{-5}$	$K^{-1}$	$c_1 = -4.20898671 \cdot 10^{-6}$
$c_3 = 6.62781930 \cdot 10^{-8}$	$K^{-2}$	$d_1 = 8.63977379 \cdot 10^{-8}$
		$K^{-3}$

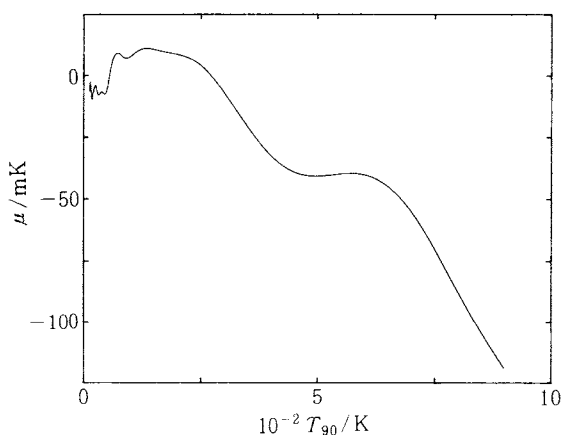


Fig. 1 Difference ( $\mu = T_{90} - T_{68}$ ) as a function of  $T_{90}$ .

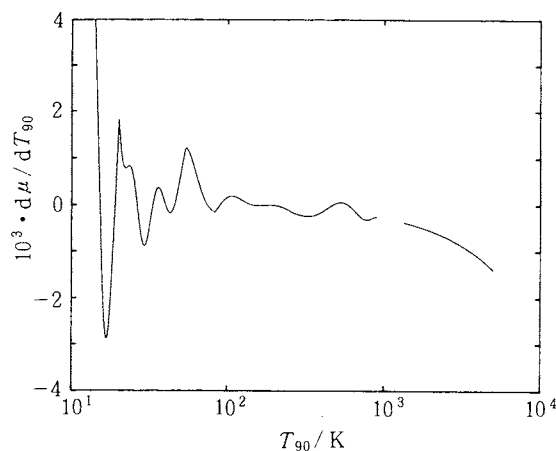


Fig. 2 Differential of  $\mu$  as a function of  $T_{90}$ .

以上のことから理解されるとおり異なる補間計器が指定されている場合には我々ユーザーには $\mu$ ,  $d\mu/dT_{90}$ とともに計算する手だてが無い。IPITS-68で熱電対が採用されていた領域がその好例である。したがって、温度目盛の変更に当たっては $\mu$ だけでなく $d\mu/dT$ についても詳細な情報が提供される必要がある。先人達の努力の結晶である貴重なデータを無駄にしないためにも、このことは重要なことであると思われる。また今後の温度目盛では(再現性等が許される範囲で)できるだけ同じ補間計器を指定することを希望したい。

今回の結果を計算するのに使用したプログラムはFORTRAN77で記述しており、その主要部は $T_{90}$ を入力すると $\mu$ と $d\mu/dT_{90}$ が計算されるSUBROUTINEとなっている。改良を行いプログラムのまま提供できるようにする予定である。

## 文 献

- 1) H. Preston-Thomas, *Metrologia* 27, 3 (1990).
- 2) T. B. Douglas, *J. Res. NBS* 73A, 451 (1969).
- 3) Supplementary Information for the ITS-90, unpublished.

## [VII] ITS-90 と熱分析

(電総研) 神本 正行

### 1. はじめに

ICTA (国際熱分析連合) の定義によれば、熱分析は

「物質の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、その物質のある物理的性質の温度依存性を測定する一連の技法の総称」である。この定義によれば多くの物性測定が熱分析となる。しかし一般には、熱分析と言えば主に等速昇温で行われる簡便な分析法(例えばTG-DTA)を指すことが多く、このような測定から得られる温度や熱容量、潜熱は厳密な平衡測定により得られる値に比べれば精度が落ちる。

今回の温度目盛の改訂についても、いわゆる熱分析屋の関心はそれほど高くないのが実状である。ICTAにおいても組織的な取り組みは行われてはいない。いわゆる簡便法としての熱分析では、温度目盛の変更が測定誤差の範囲に収まってしまうと考えられているからであろう。

とはいえ、工夫をすれば熱分析により正確に相変化温度を決定することは可能であり、DSCによる注意深い熱容量測定ではかなり高い精度での測定が行われている。ここでは熱分析による精密な相変化温度の測定法と熱容量測定法を簡単に紹介し、温度目盛との関わりについて触れてみたい。

## 2. 熱分析による相変化温度の決定

代表的な熱分析手法であるTGでは標準物質のキュリー点を、DTA、DSCでは標準物質の相変化温度をもとに測定温度を校正する。TG-DTAあるいはTG-DSC同時測定では、DTAまたはDSCの温度測定値を採用した方がより正確である。

DTAやDSCの装置によってはセンサーの特性を電氣的に直線化したり、直線化した上で標準物質の融点と装置の表示する温度が一致するように電氣的に調整するものもある。高温DTAでは調整のための標準試料として金などが用いられる。現状ではこのような調整を行っただけで熱分析装置を使用するユーザーが多いように思われる。この場合、(1)動的な測定なのでセンサーの温度と試料の温度には若干のずれがあること、(2)センサーの特性の直線性がどの程度完全か、といった問題がある。このため、相変化温度の異なる数種類の標準物質により装置ごとの温度目盛の校正が必要となる。このとき(1)標準物質として何を選ぶか、(2)ピークのどの点を標準物質の相変化温度とするか(Fig. 1参照)、が重要である。

ICTAはTable 1<sup>1)</sup>に示す標準物質を推奨しているが、ラウンドロビンの結果から、 $KNO_3$ ,  $KClO_4$ ,  $Ag_2SO_4$ は標準物質としての使用に問題があるとの指

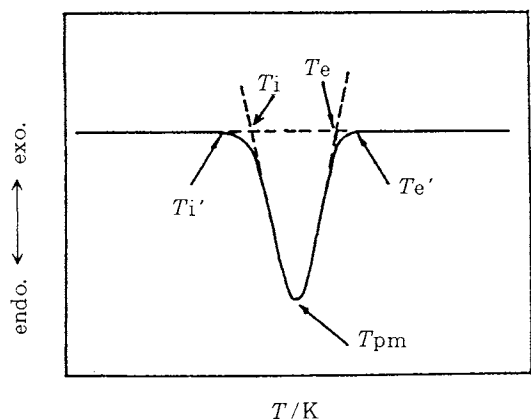


Fig. 1 Determination of Melting Point by DTA and DSC.

Table 1 ICTA Certified Reference Materials for Temperature Measurement

	Substance	$t/^\circ\text{C}$
GM 754	Polystyrene	105
GM 757	1,2-Dichloroethane	-32
	Cyclohexane (transition)	-83
	(melting)	+7
	Phenyl ether	30
	o-Terphenyl	58
GM 758	Potassium nitrate	128
	Indium	157
	Tin	232
	Potassium perchlorate	300
	Silver sulfate	430
GM 759	Potassium perchlorate	300
	Silver sulfate	430
	Quartz	573
	Potassium sulfate	583
	Potassium chromate	665
GM 760	Quartz	573
	Potassium sulfate	583
	Potassium chromate	665
	Barium carbonate	810
	Strontium carbonate	925
GM 761 (TG 専用)	Permanorm 3	259
	Nickel	353
	Mumetal	381
	Permanorm 5	454
	Trafoperm	750

果からも、原理的にも、 $T_i$ を選ぶべきである。

普通はいつも同じ昇温速度で測定を行い、 $T_m - T_i$  ( $T_m$ は既知の融点)を  $T_i$ に対してプロットした補正曲線を作り装置の温度目盛を補正する。この操作により測定者間の測定結果のバラツキは減少するというのが、 $T_m$ が平衡状態における値であることから、より正確に融点を求めるには、複数の昇温速度での測定を行い、昇温速度0に外挿した値で温度較正を行うのがよい。

最近の GEFTA, FRG (Gesellschaft für Thermische Analyse e. V.) の working group "Calibration of Scanning Calorimeters" から走査熱量計の温度較正法についての推奨とその検討結果についての報告がなされている(以下に示す)<sup>3)</sup>。この温度較正法は DTA にも適用可能である。しかし、このような精密な測定を行ったとしても、現実には今回の温度目盛の変更が温度測定に影響を与えることは殆どないと思われる。むしろこれを機会に温度較正が普及し、より信頼性の高いデータが報告されることが望まれる。

TEMPERATURE CALIBRATION PROCEDURE

- From the list of calibration substances recommended, at least three substances are selected which cover the temperature range in question.
- Of each these substances, several samples of a specified weight are taken whose masses should more or less correspond to the mass recommended for the respective calorimeter and used for routine measurements.
- With these samples the event is to be measured at least five different heating rates  $\beta$  in the range of interest, including the smallest possible one. At each heating rate, at least two experiments are to be carried out.
- For each of the peaks obtained the extrapolated peak onset temperature  $T_i$  is determined.
- It is to be checked whether the temperatures  $T_i$  thus obtained differ significantly between the first and the second experiment or whether they are a function not only of the heating rate but also of other sample parameters (e.g. the mass or position of the sample).
- If not,  $T_i$  will be represented as a function of the heating rate and extrapolated to zero heating

摘がある<sup>2)</sup>。一方、市販の純度99.99%以上の In, Sn, Pb, Zn は標準物質として適当と判断されている<sup>2)</sup>。標準物質の相変化温度としては、ラウンドロビンテストの結

rate. The value obtained is compared with the respective fixed point temperature  $T_{fix}$ .

Any difference obtained either serves as a basis for changing the calibration of the instrument to be carried out according to the manufacturer's specifications or is allowed for in a calibration table or curve. Should  $T$  be a function not only of the heating rate but also of other parameters, these dependencies are also to be represented accordingly.

### 3. DSC による熱容量測定

DSC による熱容量測定の確度は、注意深く測定すれば100K~1000K で±2%程度以下と考えられる<sup>4)</sup>が、測定精度の点からいえば±0.1%以下での測定例も報告されている<sup>5)</sup>。

DSC によるこのような精密熱容量測定においても、やはり温度目盛改訂の影響は余りないと言ってよい。測定の確度が低温における断熱法に比べて低いこと、1回の測定の温度上昇が大きいこと(通常10~60K程度)、極低温や超高温での測定装置がないこと、などによるものと思われる。将来的には、DSCの確度の向上と測定範囲の拡大に伴い、温度目盛がより重要と認識されるようになるかも知れない。

### 4. おわりに

相変化温度と熱容量測定について、熱分析と温度目盛の関わりを若干述べた。今回の温度目盛の改訂は熱分析に余り大きな影響を与えないが、これをきっかけに熱分析装置の精度が向上し温度較正が普及し、より良質のデータが報告されるようになることを期待したい。

### 文 献

- 1) 日本熱測定学会編、新熱分析の基礎と応用、リアライズ社(1989)。
- 2) 有機・複合系新素材の試験・評価等補助事業報告書「高分子の熱分析手順とデータ解析」—JIS化の基礎資料—、高分子素材センター(1986)。
- 3) G. W. H. Hohne, *et al.*, *Thermochim. Acta* **160**, 1 (1990)。
- 4) 神本正行, 高橋義夫, 熱測定 **13**, 9 (1986)。
- 5) H. Suzuki and B. Wunderlich, *J. Thermal. Anal.* **29**, 1369 (1984)。

## [VIII] 総 括

(阪大・理) 徂徠 道夫

1990年1月1日を期して、従来の温度標準であった「1968年国際実用温度目盛(IPTS-68)」に代って、「1990年国際温度目盛(ITS-90)」を採用することが第18回国際度量衡総会で決議された。「水の沸点が26mKもずれている」というショッキングなニュースが学会関係のみならず商業紙にも報道され、温度測定を重要な手段とする当熱測定学会も黙っておれないという訳で本ワークショップが開催された。

開催の趣旨は、勿論ITS-90の勉強会という受身の意味もあるが、本学会の歴史的背景と現在の力量を考えたとき、必然的に開催されてしかるべき能動的な性格のものであった。第1回熱測定討論会が開催されたのが1965年であり、熱測定研究会の設立は1969年である。日本熱測定学会として発足したのは、さらに遅れて1973年のことである。IPTS-68の公式ドキュメント<sup>1)</sup>が出たのは、熱測定研究会が発足した年であり、当時はドキュメントを絶対的なもの、金科玉条とみなし、各人が文句も言わずにせせと手持ちの温度計の目盛変更をしたものである。しかしITS-90のドキュメント<sup>2)</sup>が出た今日、本学会は会員数の増加はもとより、その活動内容に於て他国に劣らないところまで成長している。IPTS-68の時と比較して、事情は大幅に変化している。

さて本ワークショップの目的を、世話人の意向を踏まえて要約すると次の3点になる。

- (1) 学会活動の一環として、皆でITS-90を詳細に検討し、問題点を指摘すること。
- (2) IPTS-68からITS-90への実際的な変換法を見出すこと。
- (3) ワークショップから有意義な提言ができないものかどうかを模索する。

国際(実用)温度目盛はこれまで、約20年毎に改訂されている。ITS-90も従来よりは熱力学温度により近づいたもので、基本的にはIPTS-68よりも改良されていることは事実である。しかし目盛の現示法については、ユーザー側に戸惑いがあるのも事実である。この点について、我国に於ける温度目盛の管理機関である計量研の櫻井弘久氏が幾つかの指摘を行った。例えば、①0.65K~5.0K領域はヘリウムの蒸気圧温度計を用いることになっているが、実際には1K以下の<sup>3</sup>He及

び超流動状態での<sup>4</sup>Heの蒸気圧測定は、精度上問題がある。②3.0K~24.5561K領域はヘリウム気体温度計を用いることになっているが、ドキュメント中の定義式の一部は不必要である。③13.8033K~961.78℃領域は白金抵抗温度計を用いることになっているが、600℃以上での使用には安定性の点で問題が残る。④ドキュメント中の数値について、決定された経緯が不明のものがある。阿竹徹氏(東工大)は熱容量測定立場から温度計測の問題点を指摘した。例えば、⑤水の三重点が基準定義定点なのに、三重点セルでは不純物効果を無視している。⑥各研究室単位で、高精度度の気体温度計や蒸気圧温度計を装備することは、実際問題として不可能である。以上①~⑥の指摘はワークショップの目的(1)に対応するものである。

温度計の「まずさ」の直接的な被害を受けるのはミクロカロリメトリーであろう。IPTS-68では0℃以下に限っても、幾つかの温度領域に分けて校正を行う繋ぎ目の問題があった。当日出席されなかったが稲葉章氏(阪大)が本紙で指摘している<sup>3)</sup>。この点に関してITS-90は繋ぎ目の数が大幅に削減されているので、幾分改良されたと言える。IPTS-68では室温近辺のみで白金抵抗温度計を用いて精密温度測定を行いたい場合でも、平衡水素の三重点( $T_{88}=13.81\text{K}$ )から校正を始めないと目盛付けができなかったが、ITS-90では下限温度と上限温度の組合せで11種類の温度領域で独立に校正できるようになったのは便利である。勿論、重複する温度域での整合性に問題が生じるかもしれないという不安は残るであろう。

⑥の指摘に関連して、ITS-90を実現するための補間計器としての温度計と、研究者が実際に使用する作動温度計との関係が問題となる。ITS-90の補間計器は、低温側からヘリウム蒸気圧温度計(0.65K~5.0K)、ヘリウム気体温度計(3.0K~24.5561K)、白金抵抗温度計(13.8033K~961.78℃)、放射温度計(961.78℃以上)となっている。IPTS-68では、630.74℃~1064.43℃領域の補間計器は標準熱電対(白金ロジウム合金対白金)であったが、ITS-90では熱電対は排除されている。補間計器はあくまでも国際温度目盛を現示する温度計であり、現実にはどのような作動温度計を用いて測温してもよい訳だが、できることならば補間計器と作動温度計が一致しているに越したことはない。目盛転写による誤差の導入も無くなるからである。気体温度計や蒸気圧温度計といった熱力学温度計が、多くの場合、多彩な熱測定と馴染まないのは明らかであるし、個々

の研究室でこれらの温度計を装備することは確かに不可能である。現実には、低温でゲルマニウムや炭素抵抗温度計が用いられ、中高温ではサーミスターや水晶温度計、熱電対がよく用いられている。従って、白金抵抗温度計と放射温度計を除けば、他の補間計器類は実用温度計にはならないことになる。国際温度目盛を可能な限り熱力学温度に近づけたいとする国際度量衡委員会の精神はよく理解できるが、熱電対を補間計器からはずし、実際の温度計を補間計器に採用する努力がみられないのは残念なことである。ゲルマニウムや炭素抵抗温度計のような半導体感温素子に、純金属と同レベルの普遍性を期待するのは無理かもしれないが、気体温度計や蒸気圧温度計といった熱力学温度計のみを与えておけば事が足りるという時代は去ったように思われる。

補間計器を含め、各種の作動温度計に関する温度計測の詳細な紹介と問題点の指摘が大塚美枝子氏(東工大)からなされた。物理量が再現よく温度変化するものであれば原理的に作動温度計になり得る訳で、今後の意欲的な開発が待たれるところである。

ITS-90に基づいて新たに温度校正を始める場合を除けば、さし当てる作業は各人が現在使用中の温度計の目盛をIPTS-68からITS-90に変換することである。精度度を落さずに簡便に変更する方法を見出そうというのが本ワークショップの2番目の目的である。その為にはITS-90目盛がIPTS-68目盛からどれだけずれているかを式の形で与えてあればよい訳だが、ドキュメントには因と平滑温度での値の表しか記載されていない。国際度量衡委員会としては、具体的な変換法を“Supplementary Information for the ITS-90”として、将来Metrologia誌に出版するとの予告があるが、計量研(櫻井氏)の情報としては、当分出版の見込みは無いとのことである。目盛のずれは低温で複雑に波打っており、与えられた表の値の単なる多項式フィットでは不安が残ろう。この点に関して、斎藤一弥氏(都立大)は変換プログラムをFORTRAN77で作成し、白金抵抗温度計の場合の具体例を示した。基準関数 $W(T_{90})$ という特性を持った白金抵抗温度計を仮定し、温度差 $\mu(=T_{90}-T_{88})$ とその微分 $d\mu/dT_{90}$ を計算したものである。せっかくの力作なので、広く熱測定学会会員にも利用させてほしいとの要望が出され、いずれ何らかの形で公表する旨、斎藤氏から回答があった。

ワークショップでは、熱力学データベース及び熱分析に及ぼす ITS-90 の影響について、山内繁氏(国立リハビリセンター)と神本正行氏(電総研)からそれぞれ報告があった。熱力学データベースについては、山内氏らが自ら作成された MALT を例に挙げて、温度目盛の変更が及ぼす影響を評価された。かつて標準圧力が 101325 Pa から 100 kPa に変更された時ほどの影響は無く、むしろ熱力学データの整合性の方が問題である旨の指摘があった。熱分析については、温度校正用標準物質の温度定点の変動が関係してくる訳だが、現時点ではその変動が大きな影響を及ぼすとは考えられないとの指摘であった。

最後に、ワークショップの目的(3)の提言について記したい。今回のワークショップでの成果をまとめ、*Thermochimica Acta* と *Journal of Chemical Thermodynamics* 両誌に投稿できれば有意義であろうというのが、世話人である阿竹、神本両氏の当初の意向であった。幸いなことに、前誌に関しては小沢丈夫氏(ダイセル化学工業)と菅宏氏(阪大)が、後誌については筆者が編集顧問を担当している。また後誌の編集委員長である McGlashan 教授も、もしそのような申し出があれば紙面を割り当てることを了解されている。しかし筆者の感想としては、現時点ではいささか時期尚早のように思われる。ITS-90 への苦言や指摘は可能であろうが、それらの解決策を提言するには 1 回だけのワークショップでは準備不足の感を免れないからである。今後この種のワークショップを継続し、まとまった段階で、日本熱測定学会からの提言として是非投稿したいものである。その為には地道な活動が必要とな

ろう。例えば、温度校正をより容易にする一つの方策として定義定点をもっと増やすことが考えられる。適切な物質を選定し、新しい定義定点を設定したり、より現実的な補間計器を策定できれば素晴らしいことであろう。日本の代表機関である計量研のお墨付きとなればそれに越したことはないが、せめて日本熱測定学会推奨でもよいのではないかという意見が山内氏から出された。かつて 1948 年及び 1965 年の米国熱測定会議で、熱容量の標準物質として  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、安息香酸、n-ヘプタンや純銅を準備した例もある。ワークショップの開会と閉会の辞を述べられた谷口雅男会長からも、良いアイデアだから積極的に取り組むようにとの激励をいただいた。

以上、11月30日に行われた第10回熱測定ワークショップ当日の印象をまとめてみたが、事が温度測定という極めて地味な分野であるだけに、これからの大変であろう。熱測定学会の会員諸兄姉の御協力を得て、日本熱測定学会からも国際温度目盛策定に応分の寄与ができることを心から願ってやまない。末筆ながら、各分野に亘って、誠に適切な話題提供者を選定され、ワークショップを成功に導く原動力となった世話人の阿竹氏と神本氏に深く感謝の意を表したい。

## 文 献

- 1) "The International Practical Temperature Scale of 1968", *Metrologia* **5**, 35 (1969) .
- 2) "The International Temperature Scale of 1990", H. Preston-Thomas, *Metrologia* **27**, 3 (1990) .
- 3) 稲葉 章, 熱測定 **17**, 92 (1990) .