

熱量測定および熱分析用標準物質(II)

益子 洋一郎*

今回は米国 NBS の標準物質に関するカタログから熱関係のものを抜萃して記載する。前回と同じく密度、屈折率も加える。カタログの名称は下記のとおりである。

Catalog of NBS Standard Reference Materials 1975-76 Edition, NBS Special Publication 260

Office of Standard Reference Materials
Institute for Material Research
National Bureau of Standards
U.S. Department of Commerce
Washington, D.C. 20234 U.S.A.

以下の熱関係 SRM** は、産業、大学、および政府の研究機関でなされる熱および温度測定を国際実用温度目盛-1968**³ に関連づけるためのものである。

I. 温度測定用

超電導温度定点装置

これは 0.5-7 K の温度範囲を ± 0.001 K の精密度で温度校正するためのもので、物理現象あるいは極低温装置の温度再現性の決定を行なう場合、とくに ^3He - ^4He 希釈冷凍機の使用に当って有用である。

SRM	Type	Element	Nominal Temperature (K)
767	Superconductive Thermometric Fixed Point Device	Lead	7.2
		Indium	3.4
		Aluminum	1.2
		Zinc	0.8
		Cadmium	.5

凝固点 SRM

国際実用温度目盛-1968 の温度定点測定用の高純度のものである。

SRM	Type	Temperature °C	Wt./Unit (grams)
740	Zinc	419.58	350
741	Tin	231.9681	350

*1 東京工業試験所：東京都渋谷区本町 1

Yo-ichiro Mashiko: National Chemical Laboratory for Industry

** Standard Reference Materials は SRM と略称されている。SRM は JIS K 0501 の標準物質の定義と異なって、もっと広く解釈されており、環境測定用拡散透過(permeation)膜法標準ガス(SO₂, NO_x)発生管や電算機用標準磁気テープなども入っている。

**³ Metrologia 5, 35-44 (1969)

温度校正用 SRM

温度計、熱電対などの校正用のもので、確定された温度は国際実用温度目盛と一致している。ただし、SRM 13h は前記の SRM 710 ほどは高純度ではなく、その凝固点は 0.001°C 低い。

SRM	Type	Temperature °C	Wt./Unit (grams)
42g	Tin	231.967	350
43h	Zinc	419.58	350
44f	Aluminum	660.3	200
45d	Copper	1084.8	450
49e	Lead	327.493	600

融解点 SRM

これは焙焼 α -アルミナの 99.9+% の純度のもので、高温計・ハイロメーター 校正用である。

SRM	Type	Temperature °C	Wt./Unit (grams)
742	Alumina	2053	10

II. 熱量測定用

この SRM は化学反応あるいは温度変化によって増減するエネルギーおよび仕事量を SI 単位・International System of Units でのエネルギーおよび仕事量(ジュール**⁴)に関連づけるためのものである。

燃焼カロリメーター用 SRM

燃焼熱検定用。SRM 217b-8S は口を真空系に熔接してから、外気に接触しないで内部の熔封端を破砕して試料を採取できる特殊なアンフル入りで、その他のものは真空熔封の通常のアンフル入りである。

SRM	Type	Unit Amount
39i	Benzoic acid, 26.434 absolute kilojoules/gram	30 g
217b-5	2,2,4-Trimethylpentane, 47.713 absolute kilojoules/gram	5 ml
217b-8S	2,2,4-Trimethylpentane	8 ml
217b-25	2,2,4-Trimethylpentane	25 ml

溶液カロリメーター用 SRM

溶解熱および溶液中の反応熱検定用

**⁴ 1 カロリー = 4.181 ジュール

SRM	Type	Wt/Unit (grams)
724a	tris(hydroxymethyl)aminomethane	50
1654	α -Quartz for HF acid solution calorimetry	25

カロリメーター用発熱体 SRM

SRM	Type	Wt/Unit (grams)
1651	Zirconium-barium chromate heat source powder (ca 350 cal/g)	50
1652	Zirconium-barium chromate heat source powder (ca 390 cal/g)	50
1653	Zirconium-barium chromate heat source powder (ca 425 cal/g)	50

エンタルピーおよび熱容量用 SRM

273.15–2250 K の温度範囲で使用するための 99.95+% の α -アルミナ。

SRM	Type	Wt/Unit (grams)
720	Sapphire, synthetic (Al_2O_3)	15 g

Ⅲ. 示差熱分析用

SRM 755 と 756 は ICTA (International Confederation of Thermal Analysis) の勧告によって作成された示差熱分析装置検定用のもの。SRM 758, 759, 760 は ICTA と協力して示差熱分析および関連熱分析装置の使用条件の下での校正のために作成したもので、これらは全部で 8 種類の無機物質と 2 種類の金属からなっている。

SRM	Type	Temperature/Range (°C)	Unit of Issue
758	DTA Temperature Standard	125-435	Set of 5 (See below)
759	DTA Temperature Standard	295-675	Set of 5 (See below)
760	DTA Temperature Standard	570-940	Set of 5 (See below)

758 (125-435°C)	759 (295-675°C)	760 (570-940°C)	Peak Temp. °C	Wt(g)
KNO ₃	--	--	135	10
In (Metal)	--	--	159	3
Sn (Metal)	--	--	237	3
KClO ₄	KClO ₄	--	309	10
Ag ₂ SO ₄	Ag ₂ SO ₄	--	433	3
--	SiO ₂	SiO ₂	574	3
--	K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	588	10
--	K ₂ CrO ₄	K ₂ CrO ₄	673	10
--	--	BaCO ₃	819	10
--	--	SrCO ₃	938	10

Ⅳ. その他の熱測定用

蒸気圧 SRM

600–3,000 K の温度範囲にわたるが、白金、タンダステンは準備中である。

SRM	Type	Pressure Range (atmosphere)	Temperature Range (K)	Unit Size
745	Gold	10 ⁻³ to 10 ⁻⁸	1300–2100	Wire 1.44 mm × 152 mm
746	Cadmium	10 ⁻⁴ to 10 ⁻¹¹	350–594	Rod 6.4 mm × 64 mm
747	Platinum	--	--	IN PREP
748	Silver	10 ⁻³ to 10 ⁻¹²	800–1600	Rod 6.4 mm × 64 mm
749	Tungsten	--	--	IN PREP

熱伝導度 SRM

これらの SRM は熱伝導度の程度の大, 中, 小の範囲を校正できる。

SRM	Type	Temperature Range (K)	Diameter (mm)	Length (mm)
734-S	Electrolytic Iron	6-280	6.4	305
734-L1	Electrolytic Iron	6-280	31.8	152
734-L2	Electrolytic Iron	6-280	31.8	305
735-S	Stainless Steel	5-280	6.5	300
735-M1	Stainless Steel	5-280	12.5	150
735-M2	Stainless Steel	5-280	12.5	300
735-L1	Stainless Steel	5-280	35	50
735-L2	Stainless Steel	5-280	35	100

熱膨脹 SRM

これらは 20–1,900 K の温度範囲で 0.5–25 × 10⁻⁶ / K の熱膨脹率をもつ SRM である。

SRM	Type	Temperature Range (K)	Diameter (mm)	Length (mm)
731-L1	Borosilicate Glass	80–680	6.4	51
731-L2	Borosilicate Glass	80–680	6.4	102
731-L3	Borosilicate Glass	80–680	6.4	152
732-L1	Sapphire	IN PREP		
732-L2	Sapphire	IN PREP		
732-L3	Sapphire	IN PREP		
736-L1	Copper	20–800	6.4	51
736-L2	Copper	20–800	6.4	102
736-L3	Copper	20–800	6.4	152
737-L1	Tungsten	IN PREP		
737-L2	Tungsten	IN PREP		
737-L3	Tungsten	IN PREP		
739-L1	Fused Silica	80–1000	6.4	51
739-L2	Fused Silica	80–1000	6.4	102
739-L3	Fused Silica	80–1000	6.4	152

熱電対 SRM

製造された熱電対線を検定する標準熱電対起電力表作成用のものである。

SRM	Type	Form
733	Silver-28 Atomic Percent Gold	Wire: 32AWG(0.2019 mm) diameter 3 meters long

Ⅴ. 密度 SRM (Ⅱ. の燃焼カロリメーター用 SRM 参照)

ピクノメーターおよび密度天秤校正用のもので、1 気圧で空気飽和の状態、20, 25, および 30°C において ±0.00002 の精度で密度が求められていて証明書が添付されている。

SRM 1815 と 1816 は ASTM Method D 1217 で決定されたビンガム・ピクノメーターによる液体密度および

び比重検定用である。

SRM	Type	Approx. d_{20}^4	Amount (ml)
217b-5	2,2,4-Trimethylpentane	0.6918	5
217b-8S	2,2,4-Trimethylpentane	.6918	8
217b-25	2,2,4-Trimethylpentane	.6918	25
1815	n-Heptane	.6838	1000
1816	Isooctane (2,2,4-Trimethylpentane)	.6919	1000

VI. 屈折率 SRM (V.を参照)

20, 25, および 30°Cにおける屈折率が, He 668と 502, H₂ 656(C)と 486(F), Hg 546(e)と 436(g), および Na 589(D₁, D₂)の7波長(nm単位)を用いて ±0.00002の精度で確定されている。

ただし, SRM 1815と 1816は Na 589(D₁, D₂)を用いて 20°Cにおいてだけ検定されている。これらは標準

燃料であるのでVに記載されているように 1 l 単位で出荷されている。

SRM 1820は 404.7-706.5 nm間の 13 波長で屈折率が検定されており, 屈折計校正用および屈折率測定浸漬液体検定用のものであり, 2枚の方形ガラス板の組で, 一方は屈折計校正用の磨かれた面をもつもので, 他方は磨かれてなく砕いて顕微鏡を用いて浸漬液体の屈折率を検定するためのものである。

SRM	Type	Approx. n_D^{20}	Quantity (ml)
217b-5	2,2,4-Trimethylpentane	1.39147	5
217b-8S	2,2,4-Trimethylpentane	1.39147	8
217b-25	2,2,4-Trimethylpentane	1.39147	25
1815	n-Heptane	1.38776	
1816	Isooctane (2,2,4-Trimethylpentane)	1.39148	
1820	Glass (Borosilicate)	1.48755	

寄 贈 書

「固体の関与する無機反応」

日本化学会編 化学総説No.9(1975)
東京大学出版会

上記の本が編集代表者谷口雅男氏の御厚意により, 日本化学会より熱測定学会に寄贈された。本書は主として無機固体物質が関与する化学反応について, 固体化学の立場から無機反応に関する分野の体系化を試みるという視点で企画され, 総説されたものである。その内容は先ず第1章において固体化学の分野における固相反応の位置づけとその特色が述べられ, 次いで第2~4章においては固相反応を考察する上での共通の基盤ともなる格子欠陥, 拡散, 結晶核生成など, 固体構造化学の立場からの重要事項が詳細に記述されている。第5章以降は固相が反応する際の環境の質的差異によって固体-固体間, 固体-液体間, 固体-気体間の諸反応が多彩で豊富な実例に基づいて記述され, さらに固体の熱分解, 焼結現象など基本面でも応用面でも重要な固体反応についての特色とその機構が論じられている。

- | | |
|-------------|---|
| まえがき | 谷口雅男 |
| 1. 総論 | 久保輝一郎 |
| 2. 格子欠陥 | 笛木和雄, 山内 繁 |
| 3. 拡散 | 大石行理, 安藤 健 |
| 4. 結晶核生成 | 桐山良一, 坂東尚周, 高田利夫 |
| 5. 固相-固相反応 | 山口悟郎 |
| 6. 固相-気相反応 | 清山哲郎, 佐多敏之, 坂東尚周,
加藤昭夫, 谷口雅男, 金沢孝文, 近沢正敏 |
| 7. 固相-液相系反応 | 岡部泰二郎, 溝口忠昭, 成田栄一 |
| 8. 固体の熱分解反応 | 橋本栄久 |
| 9. 焼結 | 小松和蔵, 下平高次郎 |

限られた頁数に第一線で活躍する研究者が最新のデータを駆使して, これだけ豊富な内容を一貫した流れのもとに系統的に解説した本は他にあまり例を見ないであろう。しかし直接, 固相反応を研究対象としていない人達にもその内容が理解しうるよう, 苦心の跡が随所にみられ, この比較的新しい研究分野に多くの読者の関心を向けさせる魅力を与えたという意味で, 編者の意図は成功したものとえよう。

(菅 宏)