

質問箱

質問：我々の研究室では300 K付近での測定が主体なので、温度標準として水の三重点セルを自作し校正に用いていますが、一方300 K付近の校正は阪大理学部にお願いしているため頻りにチェックする訳にいかず不安を感じています。そこでフェノキシベンゼンの三重点セルを作りたいのですが、精製法、作り方、使用法、管理の方法等全般的にわしくお教え下さい。また、これらの三重点用セルはNBS, NPLから、あるいは国産のもの入手できるのでしょうか、その方法と費用を教えてください。

温度計の校正が手軽にかつ安価にできればと思います。我が国の温度標準は一体どのように設置され、管理され、また利用されているのでしょうか、お教え下さい（大阪市立大学理学部 田中礼二）。

回答者：稲葉 章，大阪大学理学部化学熱学実験施設，〒560 豊中市待兼山町1-1

ご質問の第一点、フェノキシベンゼン（ジフェニルエーテル）の三重点（300.02 K）セルに関して。要求精度や校正したい温度計の種類にも依りますが、既に水の三重点（273.16 K）セルを利用されているとのこと。そこで同種のものをご紹介したいと思います。御存知のように、図1は水の三重点セルを削氷の雰囲気（273.15 K）中で保存している状態です。測温部は三重点温度の水で囲まれており、氷のマントルはセルに密着していない。フェノキシベンゼンの場合にも、純粋で十分脱気した試料を封

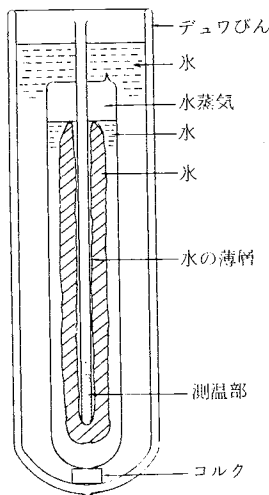


図1 水の三重点装置

入し、このような断熱的な温度環境を作ればよいわけです。試料をセルに導入する前に真空蒸留や分別融解（または凝固）などの方法で十分精製しておくことは勿論ですが、セル中でも分別凝固による精製を行うとよい¹⁾（図2）。10 mK以上の確度で得たい場合、99.99%以上の純度は欲しい。このセルを空のジュウビン中で使用した例では、10 mKより良い確度で基準点となり得ることがわかっております¹⁾。ただし固体のマントルが測温部に密着したままの測定です（氷は水より密度が小さいために浮くが、フェノキシベンゼンの場合には沈んでしまうため）。

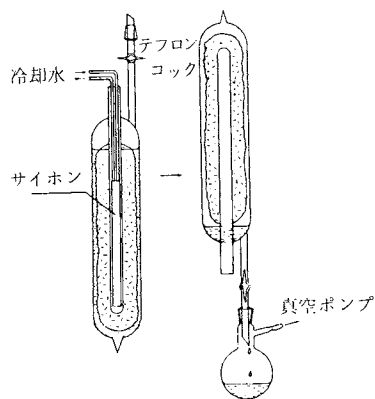


図2 分別凝固法による精製（文献1より）

水の三重点セルでは好条件が重なっているため実現精度は0.2 mKより良いとされており、削氷さえ欠かさなければ温度計の差し込みや放射による熱流入とバランスして半年程度は保存できます。ここでご紹介したフェノキシベンゼンの例では、その都度作成することになりますが、セル周囲の温度を制御し断熱を良くすれば、保存が可能になるだけでなく実現精度も1 mK程度になるはず

です。つぎに市販の三重点セルですが、国産では室工業K.K.が以前10種類（表1）のものを販売しておりました（現在製造中止）。1個10数万円でしたが自作をお勧めします。ただしこのうちIPTS-68の基準点として温度値が与えられているのは、水、フェノキシベンゼンのほかは安息香酸（395.52 K）だけです。室温付近に三重点をもつ物質は有機物が多いのですが、異性体や同素体をもたず重合体をつくらないなど化学的に安定なこと、しかも精製によって高純度試料が得やすいなどの条件が必要です。現在、CCT（測温諮問委員会）がIUPACと協力して温度

表1 市販の三重点セルと温度値
(カタログによる)

| | $t/^\circ\text{C}$ |
|--------------------|--------------------|
| 水 | 0.01 |
| アセトフェノン | 19.6 |
| フェノキシベンゼン | 26.8 |
| フェノール | 40.8 |
| パラジクロロベンゼン | 53.0 |
| バルミチン酸 | 62.4 |
| アズベンゼン | 67.9 |
| ナフタレン | 80.2 |
| <i>m</i> -ジニトロベンゼン | 96.0 |
| 安息香酸 | 122.3 |

基準点の開発に意欲を示しているため、近い将来種々の基準点が利用できるようになると思います。

一方、最近米国YSI社(代理店、日科機)から金属ガリウムの融点(三重点ではない)セルが販売されております。カタログによると融点は $(302.920 \pm 0.002)\text{K}$ ですが、Mangumら(NBS)の測定では $(302.9221 \pm 0.0025)\text{K}$ 、三重点温度は $(302.92406 \pm 0.00011)\text{K}$ となっております²⁾。ただ市販のセルはサーミスタ校正用に作られており、熱電対は可能ですが白金抵抗温度計は無理です。ガリウムは単体で高純度のものが得やすいという理由から、採取場所によって同位体組成比がわずかに異なる水に代えて、その三重点を温度の定義点にしようという提案があった程で、基準点としてよい物質であることは確かなようです。一式で100万円近くになるようです。

最後に国内の温度標準の体系についてですが、ごく大雑把には図3のようになっております。ここでユーザーから出発して矢印が国立標準研究所である計量研究所に

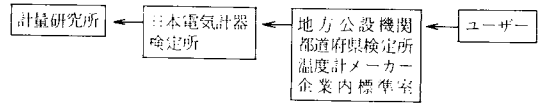


図3 温度標準トレーサビリティ体系

向っているのは、“トレーサビリティ”の思想を表わしたもので、国家標準がユーザーにまで下りてくる性質のものでないことを示しております。ユーザーの責任で自主的に行われた標準器や計測器の校正が、実はより高位の標準によって次々と校正され国家標準につながる経路が確立されている状態、これをトレーサビリティの確立とよびますが、そのために必要なマニュアル作りが最近精力的に行われております³⁾。当然のことながら、計量研究所の温度標準は IPTS-68 を通して各国の標準と結ばれており、その IPTS は熱力学温度に近いと思われる目盛で定義されております。

なお蛇足ではありますが、熱電対や抵抗温度計の場合にはガラス製温度計と違って、他の標準器や計測器(標準電池、標準抵抗器、電位差計、デジタル電圧計、ブリッジなど)を伴ってはじめて“温度計”であるわけで、電気標準の管理も欠かせない重要な点となります。

以上、必ずしも的を得た回答でないかもしれませんがご参考になれば幸いです。

文 献

- 1) 望月 武, 内山英樹, 応用物理, **39**, 173 (1970)
- 2) B. W. Mangum and D. D. Thornton, *Metrologia* **15**, 201 (1979)
- 3) 計量標準管理技術マニュアル II. 温度標準の管理, 計量管理協会(1979)