

熱力学測定の数値的結果に対する不確定度の算定と提示について(暫定報告)

IUPAC 物理化学部門熱力学委員会熱力学データの不確定度の算定と提示に関する小委員会(1979-81年の構成:小委員長G. Olofsson(Sweden), 小委員S. Angus(U. K.), G. T. Armstrong(U. S. A.), A. N. Kornilov(U. S. S. R.))

菅 宏^{**}, 崎山 稔^{**} 共訳

1. 序 言

1972年に本委員会は「熱力学データの発表手続きに関する指針^{*1)}(以下では「指針」^{*1}と略称する)を発表した。これは実験の詳細な記述を行なう際に満たすべき必要事項を細かく定めたものである。この文書は実験結果の不確定度を報告する際の必要事項については次のように述べている。「データ自体の提示に加えて、著者はそのデータの精密度指数(precision index)および妥当と考えられる正確度をも記述しておくべきである。不確定度のいろいろの基因は、測定値の不精密度、数値解析の偏差および考え得る系統誤差を明瞭に区別して厳密に記述すべきである。統計的解析に用いた方法や仮定についても述べねばならない。系統誤差の生ずる原因を確認して、その大きさを見積ることも必要である」。本報告は、この部分をふえんし、必要があれば改定することを目的としている。読者は「指針」の他の推奨についてすでによく知っていることを前提として話を進める。

「指針」に含まれる諸推奨によって、測定装置と方法を理解し、その測定を行なうかどうかを決める信頼性を判定するに足る十分な知識をわれわれはもつことができる。その研究が信頼しうるやり方で行なわれたか否かを表わすのは一次結果の不確定度の記述であり、これが不完全乃至はあいまいであれば、研究の価値は著しく減退する。

以下では、記号と術語を扱った第2節以外では、確定的な推奨をしていないが、それは熱力学測定が極めて多岐にわたり、不確定度の提示についても簡潔で一般的な性格の記述が不可能だからである。しかし乍ら実験家は

数値的結果に付随する不確定度に何らかの表現を与える前に、先ずこの報告の関連部分を研究すべきである。

詳細な提案を順守すると、論文自体も、その作製に要する時間も長くなるという反論があるかも知れない。しかし、提案の主旨は研究報告が永遠の価値をもつために必要な最小限の細目を作製することにある。不確定度についての報告が不十分なために、互いに矛盾するデータの相対的な評価ができないことがある。これはわれわれすべてが経験する所である。かくて、結果を提示する際の著者の怠慢のために、また恐らくは、基本的に必要なスペースをめぐって編集者と争わなかったために、長年の研究が無用の長物と化すこともあり得るのである。

最後に、不確定度の報告は数値的結果の信頼性の検討にとっては重要であるが、数値的結果そのものの提示に対しては第二義的である、ということを強調したい。

2. 記号と術語

数値的結果の提示の際に以下の記号を使用することを推奨する。^{*2}その意味を簡単に記してあるが、詳細は実験値の統計処理に関する教科書を参照のこと。

一変数の場合

測定は一定条件下でくり返し行なわれるものとする。各変数(変量、可測量)を x で示す。

記 号	意 味
x_i	一連の測定で得た x の個々の値。
n	一連の測定で得た値の個数。
\bar{x} または $\langle x \rangle$	(代数)平均: $\bar{x} = \sum_i x_i / n$

<コメント>: n が十分大ならば、仮想的な、あるいは実在のくり返し測定の際の \bar{x} のとり得る値は、 x の分布の大小によらず、ほぼ正規分布(ガウス分布)をする。 x の分布がまずまず対称的で、散布し過ぎてなければ、適当な大きさ($n \geq 4$)の標本をとれば、 \bar{x} の分布の近似的な正

* 大阪大学理学部化学教室: 豊中市待兼山町1-1
〒560

** 大阪大学理学部化学熱学実験施設: 豊中市待兼山町
1-1 〒560

*¹ 熱測定, 6, No. 2, 別冊(1979)。

*² この記号はIUPAC分析化学部門「化学分析結果の提示に関する推奨」²⁾と同一である。

規性が保証されるものである。

$$d_i \quad \text{偏差: } d_i = x_i - \bar{x}$$

$$s, s_x \text{ または } s(x) \quad x \text{ の単独値の算出標準偏差: } s = \{ \sum (x_i - \bar{x})^2 / (n-1) \}^{1/2}$$

<コメント>: s に対する「標準誤差(standard error)」の使用は推奨しない。

σ, σ_x または $\sigma(x)$ n が増加した時の s の極限值。
<コメント>: n が十分大で、解析の結果、正規分布の近似的成立が示された時のみ σ を用いること。

$$s_{\bar{x}} \text{ または } s(\bar{x}) \quad \text{一連の測定値の平均値の算出標準偏差: } s_{\bar{x}} = s_x / n^{1/2}$$

<コメント>: この量に対する「標準誤差」の使用は推奨しない。

$\sigma_{\bar{x}}$ または $\sigma(\bar{x})$ s の極限值, すなわち σ_x を n で除した値: $\sigma_{\bar{x}} = \sigma_x / n^{1/2}$. σ_x に関するコメントを参照。

多変数の場合

$x, y, z \dots$ で個々の変数を示し, y が従属変数であるとする。

記号	意味
y_i	従属変数の個々の値。
y_{calc}	適合関数(fit): $y_{\text{calc}} = F(x, z, \dots)$ から算出した y の値。
d_i	残差(residual): $d_i = y_i - y_{\text{calc}}$
s_f	適合関数に対する算出標準偏差: $s_f = \{ \sum d_i^2 / (n-k) \}^{1/2}$

<コメント>: s_f は実験値の不精密度(imprecision)と適合式の適合の不十分さによるずれの両方を表す。

k 適合式に含まれる係数の個数。

実験値に各種関数を適合させて決まるパラメータの標準偏差の算出式は, 例えば文献3)~7)に詳しい。

以下では, **結果(result)** という用語をある物理的性質の数値という意味で使う。**一次結果(primary result)** は装置の読みに較正の補正を加え, 数値表現を得る式などを適用して出て来る前記物理量の数値である。**最終結果(final result)** を導くには, 例えば標準状態条件への換算を含む, 更に先の段階を必要とすることがあり得る。

3. 不確定度の算定

不確定度の分類

数量的結果に付属する不確定度は次に示すように三つのかなり明確に定義されるレベルに分類できる。

A, 標準偏差(standard deviation)として表わしうる不確定度。一組の一次結果の各値の間の変動を示し, 通常, ランダム誤差という。

B, 直接の読みから結果を導く際に必要な固定量に関

する不確定度。例えば, 較正の誤差や装置の構成要素を較正条件と僅かに異なる条件下で使用する事による補正などで, 一般に統計的処理になじみ, 相互間あるいはA項の不確定度との間で決った手続で結合しうる。通常はランダム誤差として生ずるが, その大きさは一定で, 適用の点では系統誤差と同じ扱いになる。

C, 存在が確認ないしは推定されるが, 統計的に妥当な取扱いをするには情報不足で, 結果への影響の大きさが論文作者の経験と判断に依存する不確定度。通常, 系統誤差という。

統計学的には数値の信頼度よりも不信頼度の方が自然に記述されるので, 術語として**不精密度(imprecision)**, **不正確度(inaccuracy)**を優先的に用いることにする。**A**項のランダム不確定度と, **B**項の不確定度の少なくとも一部は結果の不精密度に寄与する。不正確度は, すべてのランダムおよび非ランダム寄与に由来する全体的な不確定度である。

すべての測定が最高の正確度で行なわれる訳ではないから, その結果に対して最高に詳細な不確定度の解析を加えることは必ずしも適切ではない。しかし, どんな場合でも上記の三つの異なるレベルの不確定度がつきまとうことは理解すべきであり, 原論文ではそれぞれについて言及すべきである。

くり返し測定

先ず, ある性質を一定条件下でくり返し(replicate)測定する単純な場合を考える。文献1)の推奨によれば, 一次結果の不精密度を特徴づけるのに必要な最小限の情報は測定回数, 平均値と標準偏差である*3。**A**項参照。これらは常に記すべきであり, 95%信頼限界(confidence limit)の様な他の統計量も論文作製者の判断で包含すべきである。注意すべきは, 信頼限界, t検定などの有用な統計学的方策は測定値がガウス分布の一部を構成するという前提の下に妥当性をもつことである。だから, ガウス分布に従っているという証拠を示し, 十分な証拠を欠く場合は, そう仮定したことを明記すべきである。

一次結果の個数が膨大で, 全部を示せない時は, 結果の個数, 平均値, 標準偏差の記述をすることが不精密度の提示に止まらず, 実験結果の記述にもなる*4。この庄

*3 与えた数値が $s(x)$ なのか, $s(\bar{x})$ なのかを明確にしておくことが大切である。

*4 Kornilovらは一連の論文で熱力学の測定結果の簡潔な提示について論じている。例えば文献8)と9)を参照。“熱化学的および熱力学的研究の結果を発表する際の実験データの簡潔な提示に関するソ連科学アカデミー化学熱力学・熱化学評議会の推奨”¹⁰⁾はこの研究の総括で, そのテキストはA. N. Kornilov, L. B. Stepina, V. A. Sokoilovが作製した。

縮された記述で十分かどうかを示す若干の文章，例えば分布が対称的か否か，平均値からひどく離れた結果があるか否か，などを付け加えると役に立つ。われわれは多量の情報を簡潔に集約し，批判的読者にも役立つものとしてヒストグラムの使用を推奨する。

同一装置による過去の実験の履歴と不確定度に対する実験者の期待値も読者に役立つ情報である。不精密度の期待値と実際の値の関係も報告すべきである。不精密度の期待値の査定にはプールした標準偏差の使用を考慮すべきである。付録1参照。

一次結果に対する各種補正に含まれる不確定度の効果も論じる必要がある。B項参照。どれ程大きな不確定度が存在しても，結果に影響することの少ない補正は一寸触れるだけで十分である。測定を正確に同一の条件で行ない得ないことから来る不確定度もここで考慮するべきであろう。

補正に由来する不確定度で有意なものは「誤差の伝播」式で元来の一次不精密度と結合させることができる。もし，

$$y = F(x, z, \dots, w) \quad (1)$$

であって， x, z, \dots, w に含まれる不確定度をそれぞれ $\Delta x, \Delta z, \dots, \Delta w$ とすると， x, z, \dots, w が独立ならば， y の不確定度 Δy は次式で与えられる。

$$\Delta y = \{(\partial y / \partial x)^2 (\Delta x)^2 + (\partial y / \partial z)^2 (\Delta z)^2 + \dots + (\partial y / \partial w)^2 (\Delta w)^2\}^{1/2} \quad (2)$$

もし， $\Delta x, \Delta z, \dots, \Delta w$ を $\sigma(x), \sigma(z), \dots, \sigma(w)$ で置換すれば Δy は $\sigma(y)$ となり， $s(\bar{x}), s(\bar{z}), \dots, s(\bar{w})$ で置換すれば Δy は $s(\bar{y})$ となる。Kuの論文¹¹⁾では誤差伝播についての有益な議論が行なわれている。

これ以外に，実験者が制御できない不確定度や明白な関係式で結果に結び付かない不確定度もある。C項参照。典型例は対象物質(または系)の純度(組成)の不確定度である。これらは測定の不精密度には影響しない。それが影響を及ぼすのは特定の系や過程に対して行なった測定の確度に対してである。

実験方法に内在する系統誤差もこの範ちゅうに属する。測定過程の各段階の不確定度の限界を推定し，それらを互いに結合して総合(overall)不正確度の推定値を出すべきである。この見積りは素姓のよく知れた(well-characterized)基準物質^{13,14)}による測定で，でき得れば検証すべきである。推定手続の詳細は過去の論文の文献引用に委ねればよい。

非ランダム不確定度の限界を定めることは通常可能であるが，限界が準拠する統計的分布を決めるのは常に困難である。論文作成者は非ランダム不確定度を列挙し，その各々について考うる影響の見積りを示すのもよい

し，それが重要と思うなら，自らの与えた正確度に対するそれらの全体的影響についての自らの推定値を報告してもよい。かかる結合を取扱う満足な方法はなく，論文作成者が選択した方法の明記が基本的に重要である。

非ランダム不確定度の結合を扱う簡単な方法として次のものがある。もし，

$$y = F(x, z, \dots, w) \quad (3)$$

であって，付属する不確定度の見積りを $\Delta x, \Delta z, \dots, \Delta w$ とすると，対応する y の不確定度は，

$$\Delta y = |\partial y / \partial x| \Delta x + |\partial y / \partial z| \Delta z + \dots + |\partial y / \partial w| \Delta w \quad (4)$$

となる。この方法では Δy の大きさを過大評価することになり，あり得べき不確定度の最大限の見積りを与えると考えられる。通常より適当とされるのは誤差伝播式を用いることである。

$$\Delta y = \{(\partial y / \partial x)^2 (\Delta x)^2 + (\partial y / \partial z)^2 (\Delta z)^2 + \dots + (\partial y / \partial w)^2 (\Delta w)^2\}^{1/2} \quad (5)$$

不確定度の記述に関する種々の論争の問題についての興味深い議論がMullerの最近の論文¹⁵⁾に記されている。

上記の二法は時として決めにくい $(\partial y / \partial x)$ の見積りを必要とするが，ここでは誤差の誤差を扱っているのであり，極く荒い見積りで十分であることを想起しよう。

実験結果の不確定度の算定の中で，非ランダム誤差の見積りは最も重要かつ困難な部分である。多大の努力と工夫が必要である。しかし，結果の不精密度に続けて，きちんと定義しないで総合誤差の無制約な記述をすることは絶対に避けるべきである。かかる記述は誤差の真の意味を見出す責任を読者に転嫁するものである。文献16)*⁶と17)を参照。

関数関係

くり返し(replicate)実験の条件が測定毎にかなり変わる場合，各測定を独立と考える必要を生ずることがある。温度の関数としての蒸気圧の測定はその一例である。問題の量が多変数の関数のことも少なくない。通常，一つの式に最小二乗法で結果を適合させて結果を見積る。

関数関係には三種類ある。第一は関数形もすべての係数も健全な理論的基礎に基づいて既知の場合で，これは稀である。第二はその関数関係の成立は既知であるが，係数が未定の場合である。第三は関数形，係数共未知の場合で，これが一番多い。最小二乗法を適用する時は第二の種類か，第三かを明記すべきである。正しい関数形が既知の時，理論に含まれる誤差の可能性を無視すれば，適合関数からの実験値の点のずれは実験誤差と数学的過程の誤差を結合したものを表わし，結果の全体的不確定

*⁶ 文献16)には実験結果の不精密度と正確度の評価に関する詳細な文献リストがある。

量の見積りを与える。係数に物理的意味があれば、係数の標準偏差を書いておくと役に立つ。この標準偏差が比較的小ならば、かなりの信頼度で微分が可能であり、関数形には理論的基礎があるのだから、理論が許容する限度内で補外が可能である。正しい関数形も係数も未知の場合、選んだ式の説明と調節可能なパラメータの個数の正当化が必要である(例えばF検定^{3,4,6,7,9})によって)。

従属関数の実測値と適合関数からの予測値の差は実測値の不精密度と選択した式の不十分さの両方の反映である。二つの誤差成分は、十分に多数のくり返し実験の末、不精密度の独立な評価が可能となって初めて、分離することができる。

適合関数の散布度(dispersion)は通常、適合関数の標準偏差 s_f で示す。残差は、例えば温度による組成の変化のような、独立変数の予想外の効果を考量できないので、不確定度の最小の見積りを与える。

最小二乗法適用の結果として、補間式の作製以上の何かが生じた場合、それを示すことは論文作製者の責任である。その式が測定値間の経験的な関係式以上のものかどうかは、その式による予測を他の測定、特に微分や補外に当る他の測定と比較して示し得る。かかる検証を欠く場合は測定でカバーされる領域以外での予測、すなわち補外は十分の用心の上でなされるべきである。補外の信頼性を統計的に決めることは不可能である。経験式の微分で得た結果も慎重に取扱うべきである。特に逐次微分の場合、一次結果の情報内容が有意の高次微分量をもたらさう程豊富か否かを考察せねばならない。モデル式の形が推定不確定度に及ぼす影響も考慮すべきである。これらの問題についての更に進んだ議論は付録2と文献4)を参照のこと。

4. 熱力学測定の結果の不確定度の提示

あらゆるタイプの熱力学的研究について、不確定度の提示方法の詳細な推奨をするのは実際的ではない。読者によって数値の利用のし方が違い、不確定度についても異なる形の情報を必要とすることもあることを念頭において、提示した結果の不確定度は実行可能な範囲で完全な記述をすることを目標とすべきである。異なるタイプの不確定度は、できれば上述の分類に基づいて慎重に識別すべきである。異なる範囲に属する不確定度は、それを導く方法と結合する方法を記述せねばならない。

不精密度の数値が2桁以上の有効数字に値することはほとんどない。報告する結果の有効数字の個数を決めるのは不精密度の大きさである。

次の論文では最終結果の不確定度の記述に関する有用な

議論が行なわれている: Kuの“報告値に付属する不精密度、系統誤差および不確定度の表現”¹⁸⁾, Eisenhartの“最終結果の不確定度の表現”¹⁷⁾および“装置校正系の精密度と正確度の現実的評価”¹⁹⁾。またCampion, Burns, Williamsの“正確度の詳述に関する実施法”²⁰⁾も同様に推奨される。

以下では、熱化学的、熱物理学的、および平衡論的研究のうち若干の重要なものについて、結果の不確定度の提示方法を議論する。図1に模式化した熱力学測定と熱力学量算出へのその利用に関する一般的な概念^{図21)}を利用すると便利である。

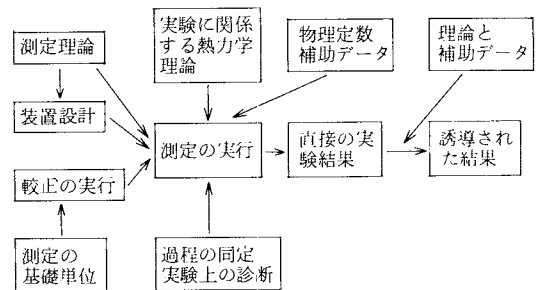


図1 熱力学測定概念図

実験の設計、実行、解析に含まれる項目は中央の「測定の実行」の箱に向って矢印が出ており、寄与として示してある。図の上部グループの寄与は実験の設計に関係し、実験の基礎となる熱力学と測定法の理論的概念、適した装置の設計と製作、および適当な物理定数と補助データの使用より成る。第二グループは測定が容認しうる測定単位に準拠するための計測器と測定装置の校正と確認に関するものである。校正には基準物質や基準過程の使用も含まれる。第三の最重要な寄与は生じた過程の同定、適当な診断テスト、分析による確認と定量化である。

装置と概念のこの集合から一次測定結果が出て、それから直接的結果を算出する。これは更に付加的な補助データと共に数学的処理をうけたり、適当な理論の中で用いられて、最終的な熱力学量となる。

ランダム不確定度と系統的不確定度の解析は図1の全寄与についてすべきであり、実験者が多分有意と考えたこれら以外の寄与についても同様である。これらの寄与は、その測定へのあり得べき直接的効果の他に、不確定度が最終計算結果に至る測定・計算手続を通じて伝播しうることからそ考慮するのである。測定を分類すると、先ず第一はくり返し測定である。第二はくり返しに近い測定であるが、実験ごとに異なる条件をあて調節して共通な条件に揃えることが容易な場合はくり返し測定とみなし得る。第三は独立変数(温度のことが多い)をある

範囲で系統的に変化させて対応の従属変数をそれぞれの条件下で測定する場合である。最後に、実験結果の微分、積分などの数学的処理で導出される量がある。

実験に対する成分寄与の大きさが実験毎に変化する限りにおいて、これらの寄与のランダム不確定度は実験結果のその中に包含される。実験では変化せず、定数として扱われる寄与は独立の標準偏差を持ち、その大きさがよく知られていることもあり、実験結果の標準偏差と式(2)で結合して総合標準偏差を求めるべきである。

熱化学的熱量測定

熱化学測定の不確定度の算定については、RossiniとDeming²²⁾、Rossini²³⁾、及び最近にはOlofsson²⁴⁾が論じている。これらは特に燃焼熱測定に関するものであるが、他の大抵の熱量測定に適用できる。熱量測定結果の報告は、可能な場合は次の諸点を包含すべきである。

通常、平均値の標準偏差 $s(\bar{x})$ として表わされる一次実験結果の不精密度は一連のくり返し (repeated) 実験から算出すべきである。平均値 \bar{x} の他に測定回数 n も報告すべきである。燃焼熱測定のように、熱量測定系の較正が別のシリーズの測定として行なわれる場合、エネルギー当量と共にその不精密度も報告すべきである。補助物質、補助データ、反応進行度 (extent of reaction)、副反応の影響などの不確定度も記すべきである。これらは通常、平均値の標準偏差として表わし得るか、またはそう見做し得るので、式(2)を用いて一次結果(較正を含む)の不精密度の推定値と結合して、平均値の総合標準偏差を求めるべきである。これが最終結果の全体的不精密度の推定値となる。

試料純度の不確定度、測定値(1個または複数)に対する不純物の効果は別に扱うか、上述の「反応進行度」にくりこむか。結果に影響しうりあり得べき非ランダム不確定度も記し、上記の様に取扱うべきである。

報告する最終値には、標準偏差かその倍数で表わした総合不精密度に関する独立の記述とあり得べき系統誤差の信ずるべき限界に関する記述を与えるべきである。

RossiniとDeming²²⁾とRossini²³⁾は熱化学値の不精密度を表わすのに不確定度区間(uncertainty interval)の使用を推奨した。これは本来、熱化学値の最終的な総合標準偏差の2倍と定義された量であるが、後には、報告した値の正確度を示すのに用いられるようになった。この術語の意味は曖昧になっており、使用の際には意味を明確に特定すべきである。

広い組成範囲にわたる(混合)過剰エンタルピーの測定結果を報告する最良の方法は、組成の関数として H^F を表わす経験式を、実測値とこの平滑化関数からの計算値の間のずれを示す図や表と共に、報告することである。

個別値の標準偏差と適合関数のそれという形で不精密度の見積りを報告すべきである。推奨されたテスト系¹⁹⁾ についての実験から見積った熱量測定の総合正確度についてもコメントをするべきである。

熱物理的熱量測定

この節では熱量測定で得られた熱容量、エンタルピー、または転移エンタルピーのような関連量、エントロピーのような誘導量について特に考察する。それぞれのタイプの測定に付随する不確定度の算定はMcCulloughとScottの成書²⁵⁾の幾つかの章で論じられている。

温度測定は全ての熱物理的測定に切離せない重要なものであり、次の三つのやり方がある：(1)ある物質の性質がどの温度での値かを指定する熱力学温度の決定；(2)熱容量測定のように温度上昇分の測定；(3)熱流測定、または制御のための温度差測定。これら3種の温度測定における不確定度は、実験の総合不確定度に全く違った影響を及ぼす。

第一の問題に対しては較正された温度計をもつことが前提となる。不確定度の要素として以下のことが考えられる：(1)抵抗温度計の抵抗値の絶対測定のように使用する測定器固有の不確定度；(2)温度計の読みをそのまま試料の温度としてとることの不確定度；(3)国際実用温度目盛(IPTS)の幾つかの温度定点に対して温度計を較正する際の不確定度；(4)特定温度計をIPTSの諸定点間の補間に使った式の忠実度由来する不確定度；(5)IPTS自身の熱力学温度目盛からの偏差。

温度計の読みを試料温度と取る際の考えられる不確定度を考察するには、行なった実験の手段の注意深い解析が必要となろう。実際に実験した人が、これを有効に行ない、その解析が正しいかどうかを判定し、測定器の読みの正確度を確認しうる最上の立場にある。

それ以外の不確定度は測温装置の較正の仕方、用いた温度目盛などに依存しよう。装置の検定機関は較正の不確定度を記載する必要がある。較正の有効期間については検定機関で表現しえないこともあろうが、論文作成者は不確定度の算定にあたって、このことを充分念頭におくべきである。IPTSと熱力学温度目盛との差については測温諮問委員会(CCT)第3作業部会が273.15 K以上の温度域について論じている^{26~28)}。273.16 K以下についての議論は文献(29)、(30)に記載されている。

較正点間の補間による誤差の記述の仕方は感熱素子の種類に応じてさまざまである。種々の熱電対に対してはPowellら³¹⁾により与えられ、同時に不安定度にも言及している。Riddleら³²⁾は白金抵抗温度計、KostkowskiとLee³³⁾は光高温計、Wise³⁴⁾は液体封入ガラス製温度計に対して記述している。

温度上昇分を決定する際の不確定度の原因には、測定器の読みを求める時の精密度と正確度、温度補間式の微係数を求める時の不確定度、初期温度と最終温度での温度計の読みをそれぞれの温度での試料温度としておきかえる時の不確定度などが含まれる。

温度差による熱流の有無を評価する際の不確定度の算出が恐らく最も困難な作業である。その因子としては：(1)感熱部が温度差を測定しようとしている両表面上にしっかり固定されているか、どうか；(2)比較的小さい部分で測られた表面温度が、その表面全体の温度を正しく代表しているか、どうか；(3)温度計の読みが見掛け上とまっていることが、試料容器への熱移動のないことを本当に反映しているか、などが考えられよう。

Hartshorn と McNish³⁶⁾ は電気エネルギーの測定基本単位との関係および不確定度を一般的に論じている。適切な注意を払えば熱量測定のための誤差に較べて充分小さな不正確度で測定しうることは明らかである。しかし、全ての電氣的測定が最大級の正確度でなされるわけではなく、実験家は使用したエネルギー測定法の不正確度を明らかにすることが大切である。エネルギーの測定そのものより更に重要なことは、実際に試料に移ったエネルギー量、および他の原因で試料に移動したエネルギー量やエネルギー損失量を正しく評価することである。この評価の特別な例として Ginnings と West³⁶⁾ はヒーター導線で消費される電気エネルギーに由来する誤差を論じている。

個々の熱量測定と関係して高温投下法熱量測定に付随した精密度と正確度の議論が、古くは Ginnings と Corruccini³⁸⁾、Furukawa ら³⁹⁾、Hoch と Johnston⁴⁰⁾ により、また最近では Douglas と King³⁷⁾ によって論じられている。測定自体から生じる誤差の原因として：試料温度の測定；熱量計の較正；標準電池、電位差計、温度計ブリッジ、熱電対、高温計などの機器の較正；熱量測定そのものの誤差として熱リーク補正、試料の不純物や質量変化など；空容器実験；投下中及び熱量計中の試料からの測定不能な熱損失；などが挙げられる。これらの装置の幾つかの較正不確定度が Hartshorn と McNish³⁶⁾ によって論じられた誤差の一部である。

投下型熱量測定では実験結果は投下後熱量計最終温度 T_{ref} 基準のエンタルピー差 $\{H(T) - H(T_{ref})\}$ である。この差は熱量計に移った熱（仕事）として測られ、熱量計の較正定数が重要な量である。測定温度 T の上限は試料温度の測定精度によって決まり、光高温計による直接測定、または炉温度からの推測によって行なわれるが、その推定にも不確定度がつきまとう。投下中に失われるエンタルピー損失についても考察せねばならない。この損

失の不確定度は試料のエンタルピー値の誤差となる。この種の実験に付随する他の型の不確定度は、最終温度での試料の準安定状態の凍結から生じる。凍結がランダムに起これば、その度合いは不精密度に効いてくる。凍結に再現性があれば、その度合いは測定の系統不確定度に影響する。この非平衡状態の出現を取除く方法が見付ければ、不確定度も減少し、消滅する。

エンタルピー差の測定結果を用いて熱容量やエントロピーの値を誘導することができる。熱容量値の不確定度は推定するのが困難である（平衡測定の微分量の項参照）。エンタルピーを微分する操作は、もし熱容量自体が急激な温度変化を示すような場合には、エンタルピーの相対不確定度より 2 以上の因子で熱容量特有の相対不確定度を誘発する場合もある。エントロピーの不確定度はもっと明確である。エントロピーは次式より求められる。

$$S(T) - S(T_{ref}) = \{H(T) - H(T_{ref})\} / T + \int_{T_{ref}}^T \{[H(T) - H(T_{ref})] / T^2\} dT \quad (6)$$

右辺第 2 項にエンタルピー測定の不確定度を代入し、それを関式積分すればエントロピーの不確定度が決定される。エンタルピー差に対すると同じ相対不確定度がエントロピー差にも生じると仮定できよう。

この例は、測定値と既知の熱力学関係式を使って誘導量を導くという、熱物理的熱量測定に共通した問題の好例である。これらの測定では微分関数も積分関数も、共に興味の対象となる。このような数学操作で誘導された結果の不確定度の推定は、誤差伝播式、関式評価、乃至はモデルによるシミュレーション法によって可能となろう。Cezairliyan と Beckett⁴¹⁾ は超高速高温熱測定（ミリ秒分解能）に対するデータの処理法と不確定度の議論を行なっている。

熱量測定結果の信頼性を高める重要な方法は標準物質を用いることであり、別々の研究室で行なわれた測定の直接比較が可能となる。物理化学的測定と標準化に関する IUPAC 委員会は、すでに熱量測定に適した一連の標準物質を推奨している¹³⁾。この中には熱容量測定や転移エンタルピー測定のための標準物質も含まれている。同じ方法によって測定された標準物質の研究を引用しておけば、報告された一連のエンタルピー測定の確度を示す貴重な手段となるので、このような標準物質の使用が薦められる。

熱量測定以外の熱物理的測定の不確定度

次に、 (p, V, T) 測定、密度測定、あるいは流体の (p, V, T) 曲面の知見を与えるような熱測定以外の他の測定を考える。一般的な実験手続きは、一つの変数の値を

固定して他の二つの変数に対して一連の実験を行ない、次に固定した変数を別の値に変えて実験を繰返す方法である。そのやり方としては等温線を求める場合もあるし、等容線、まれには等圧線のこともある。2相共存域での測定は飽和蒸気圧下として記述される。

圧力の測定は Le Neindre と Vodar による成書⁴²⁾の幾つかの節で詳細に書かれており、測定器の読みに必要な種々の補正はその不精密度と共に記載することが大切である。補正項のどれかが無視しうることがわかれば、そのことも触れておくべきである。0.1~500 MPa の圧力範囲で最も精密な測定装置とされるピストンゲージは、圧力に比例してその不精密度が増える。このゲージは大気圧を超える圧力を測定し、大気圧は標準的気圧計で測り、その測定誤差は無視しうることが暗黙の裡に仮定される。しかし、誤差伝播の原理に基づいて、二つの測定誤差は $\sigma(p) = (a^2 + b^2 p^2)^{1/2}$ の形で結ばれる。ここで、 a は気圧計の読みの標準偏差 σ 、 b はゲージの読みの相対標準偏差 σ_r (付録 1 参照) を示す。

流体の比体積の測定についても上記の成書⁴²⁾で論じられている。これには容器の体積、流体の質量の二つを測定する必要がある。後者は二回の天秤の読みの差、あるいは状態式が正確に知られている圧力まで流体を膨脹さすことによって得られるであろう。どの場合にも不確定度の原因はわかっており、別々に定量的評価することが可能である。容器の体積は常温、常圧で正確に決定するが、圧力および温度依存性は計算によってのみ求められ、誤差の主要な原因となる。計算そのものが必然的に不精密であるだけでなく、なされた仮定にも誤差が含まれ、その誤差自身も温度と圧力の関数となる。この問題は標準偏差として表わしうる不確定度と、系統誤差になる不確定度との間に明瞭な区別をつけて詳細に論じる必要がある。

流体温度の測定誤差は流体を閉じ込める重い容器によって問題が生じるので、もっと直截的である。容器の外側に温度計が付けられていると、温度計の示す値が流体温度になっていることを証明する必要があるであろう。そのために系を長時間、放置するやり方をすれば、恒温槽の温度安定度を論じる必要がある。温度計が容器内にある時には(抵抗温度計の)抵抗値、あるいは(熱電対温度計の)熱起電力に及ぼす圧力効果を考えねばならないが、これについての情報は殆ど無い。

(p, V, T) 曲面の大きな領域にわたって測定を行なう必要性から、これ迄の報告の通例としては、標準偏差の確かな値を得るに十分な回数の測定が繰返されていない。もっとも、時には多数回繰返し測定の前平均値をとっている場合もある。このような報告に引用されている、例

えば“温度は ± 0.01 K 以上は狂っていない”という誤差表現は長い経験の賜物として尊重に値するが、統計的な性格のものではない。読者にお奨めしたい有用なやり方は各点を何回か繰返して測定し、各データのグループを大きな数の母集団から抽出した少数の標本のように扱うことである(付録 1 参照)。ここでは工業的品質管理の管理図(例えば文献 4))に付随する種々の表が使われよう。この方法で各標本の平均値の範囲は(正規分布しているのは p ではなくて、 $\ln p$ であることに注意して)標準偏差に変換することができる。これらの標準偏差は、もしお互いに有意の差を示すか否かを知りたいのであれば、例えば Bartlett 検定⁴³⁾によってしらべることができる。

他の平衡測定

平衡測定から導かれた熱力学的結果の不確定度を論じるためには、前の熱力学実験の一般的概念図と熱力学量算出への利用に関する図 1 に立ち戻らう。熱力学実験の不確定度を正規に取扱うには、図 1 の全寄与とそれらの最終結果への伝播についての注意深い検討が必要である。代表的な平衡測定には次のものがある。広い圧力範囲にわたり動的、または静的方法による蒸気圧測定; 溶解度; 分配係数または分布定数; 解離その他の化学平衡定数; 吸着平衡; 固相間相平衡; 電極電位; その他ガルバーニ電池の起電力。平衡測定に密接に関係した誘導量としては活量係数、滲透圧係数が一方にあり、またギブズエネルギー変化が他方で考えられる。

繰返し実験が同じ実験系で行なわれる限り、繰返し中に変動する部分からのランダム不確定度は、平均値の算出標準偏差に含まれる。他方、実験中変化せずに一定として扱える部分は独立な標準偏差をもつと考えられるので、最終結果の総合標準偏差を得る際に、先の標準偏差と結びつける必要がある。可能な系統誤差の原因は実験手続きの種類によっても変る。見落としがちな誤差の裡で最も重要なものは熱力学平衡量を算定すべきプロセスの同定であって、ここに含まれるある種の誤差は測定値を全く無意味化してしう。測定した量がまさしく指定されたプロセスに付随することを示す検証(診断)を行なっておくことは、この種の測定結果を報告する上で本質的に重要である。実際に実験を行なった人がこれを確認しうる最上の立場にある。

ある一つの実験から得られる数値データが都合良く厳密に再現できないことがある。この場合には、ほぼ同じ条件下での数回の測定により近似的な繰返し実験を行ない、変数間の理論関係式を用いて同一基準条件下での値に換算できることが多い。この方法を使うと標準偏差を推定するに十分な情報が得られよう。変数間の関係を見

出すことが目標であるような実験では、3節で述べた最小二乗法による結果の解析が必要となる。

測定値から微分操作によって誘導量を得る場合には、誘導量の不精密度、乃至は不正確度を推定することも忘れてはならない。数学的に導かれた結果に誤差がどのように伝播するかを評価するには、Timini⁴⁴⁾が行なったような入力データのシミュレートされた誤差を使って誘導過程のモデル化を行なう方法が推奨される。

微分操作が必要な時には測定データを平滑化した値よりも、元のデータの数学的処理によって微分することが奨められよう(文献45)、46参照)。数値微分⁴⁷⁾はまた、実験結果によって裏打ちされた多項式をどこまで選ぶかの合理的判断を与えるであろう。

熔融塩の起電力測定のための主要な誤差については(温度、組成、不純物などに関する一般的な誤差と切離して)Braunsteinら⁴⁸⁾が論じている。Takaishi⁴⁹⁾は吸着に関する関係した圧力、等温線の測定の際の主要な誤差を、またWhalley⁵⁰⁾は特に液体圧縮の測定につきものの誤差をそれぞれ論じている。Le NeindreとVodarの成書には平衡測定に関係した系統誤差、すなわち測定の感度ないしは分解能、数値処理に含まれる仮定、補正の施せる系統誤差と施せない誤差、他の研究から引用した補助データの不確定度、計算法の不確定度などが論じられている。この成書⁵¹⁾は最終結果の不確定度を記述する良法を明確に与えているので、一読をお奨めしたい。

付録1. プールした標準偏差

よく似た条件下での数シリーズの測定の結果を総合して、不精密度のより良い推定値を求めたいことがしばしば起こる。各シリーズの平均値は異なっている、不精密度が同じと仮定しうる場合には、 k 個の測定シリーズのプールした標準偏差(pooled standard deviation) s_p を次のように算出する^{4, 5, 52)}。

$$s_p = \{[(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 + \dots + (n_k - 1)s_k^2] / (n_1 + n_2 + \dots + n_k)\}^{1/2} \quad (7)$$

下つき添字1, 2, ..., k は測定シリーズを示す。この場合、全体を通じての1個の標準偏差 σ が存在し、プールした標準偏差 s_p は個々の算出標準偏差 s_1, s_2, \dots, s_k に比較して、それのより良い推定値であるとの仮定がなされている。

k 組のくり返し(duplicate)実験という特別の場合には式(7)は次の形になる。

$$s_p = \left\{ \sum_i^k (x_{i1} - x_{i2})^2 / 2k \right\}^{1/2} \quad (8)$$

多くの場合、各シリーズの不精密度は一定の大きさではなく、測定量の大きさに比例する。そこで、不精密度

を表わす量として**相対標準偏差**^{*6)}(relative standard deviation) σ_r または $\sigma_r(x)$ が存在し、その大きさが一定であると仮定するのが合理的である。(x の単独値の) **算出相対標準偏差**は s_r または $s_r(x)$ で表わし、一連の実験の結果から次式で算出する。

$$s_r = s(x) / \bar{x} = \{ \bar{x}^{-2} \sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1) \}^{1/2} \quad (9)$$

各シリーズの結果を結合してプールした相対標準偏差 $s_{r,p}$ を求めるには次のようにする。

$$s_{r,p} = \{ \sum (n_i - 1) s_{r,i}^2 / \sum (n_i - 1) \}^{1/2} = \{ \sum (n_i - 1) s_i^2 \bar{x}_i^{-2} / \sum (n_i - 1) \}^{1/2} \quad (10)$$

$s_{r,p}$ を算出する別の方法が文献4)にある：

$$s_{r,p} = \{ \sum (n_i - 1) s_i^2 (\ln x) / \sum (n_i - 1) \}^{1/2} \quad (11)$$

すなわち、 $\ln x$ の算出標準偏差を結合するのである。二つの方法は同等な結果を与えるように思われる⁵³⁾。

実際に結合しようとする各シリーズの測定が同じ不精密度をもつか否かを調べるには算出標準偏差を比較すれば良い。その最もよく知られた方法にBartlett法⁴³⁾があるが、これはガウス分布の仮定からのずれに対して敏感である。この仮定を要しない方法が文献4)の付録6Eにある。

付録2. 不確定度と最小二乗法

実験から得られた一組の離散的な結果を連続関数で置き換える必要がある時に殆ど常に用いられるのが最小二乗法で、このことが不確定度算定にも意味をもつ。最小二乗法を次のように定義する。

一組の変数 y, x_0, x_1, \dots に対して n 個の実測値 $y_i, x_{0i}, x_{1i}, \dots$ が存在し、次の関係式を書くとする：

$$y = f(a_0, a_1, \dots, a_K; x_0, x_1, \dots) \quad (12)$$

ここで、 a_0, a_1, \dots, a_K は未定係数である。 y の各実測値 y_i に付属し、不確定度を示す数を w_i^{-1} とすると、

$$S = \sum_i \{ w_i (y - f) \}^2 \quad (13)$$

で定義される変数 S をつくり、

$$(\partial S / \partial a_j)_{\bar{a}_j} = 0, \quad (\bar{a}_j = a_j \text{ を除くすべての } a) \quad (14)$$

と書いて得られる方程式を解いて、 a_0, a_1, \dots, a_K の数値を推定しうる。 a と y の関係が線型ならば、これは多数の実験値を一つの式に適合させる、おなじみの最小二乗法である。非線型ならば、解を見出す困難は増すが、問題の本質は不変である。

得られる結果は一組の離散的な点を使い易い連続関数として表現したものである。各点の w_i^{-1} が $\sigma^2(y_i)$ で、 y_i がすべてガウス分布をし、 $\sigma(x_i)$ はすべて無視しうるならば、得られる結果は他の方法に比較して最小の S を持つ不偏推定値(unbiased estimate)である。この結

*6) 相対標準偏差の代りとして変動係数(coefficient of variance)なる術語の使用は推奨しない²⁾。

果はその関数が研究した現象に対する正しい関数であることが先験的に知られている時にのみ、最良の推定値となり得ることは明らかである。実際にそうである場合、求められた係数の値は物理的意味を持ち、その標準偏差にも関心が持たれることになる。

上記の諸条件は最小二乗法の標準的取扱いとして教科書に書かれている事柄である。しかし、各変数の相対標準偏差(付録 1 を見よ)が各点に於て小でなければならぬというもう一つの条件が指摘されることは稀である。この条件が満たされれば、他の条件が満たされなくても、求めた関数は非常に有用である(すなわち、二次微分が正確である)。逆の場合は求まる関数は補間式以上のものではあり得ず、特に a_0, a_1, \dots, a_K の値は交叉的に関連し合い、どの実験データを適合操作に用いたかということに著しく左右される。

誘導される最終結果の不確定度を査定するには、**実験的摂動計算法**⁶⁴⁾を用いて入力データの誤差に対する出力データの感度を調べれば良い。種々の摂動を加えた入力データで計算をくり返し行ない、入力データの変動(摂動)と出力データの変動の関係を調べるのである。摂動は一次結果の不確定度の分布を模倣するよう選んだ分布関数をもつ乱数を用いて生成させることが望ましい。残念乍ら、上記文献⁶⁴⁾に於てすら、数値実験の計画と解析の記述は驚くべき貧弱さである。

不確定度推定のもう一つの方法は区間代数を用いる**区間解析**(interval analysis)である。入力データは一次結果とその不確定度を表わす区間限界(limit of interval)である。出力データは誘導量とそれの最大不確定度の悲観的見積りを表わす区間限界である。文献 55)にはこの方法の計算機プログラムがある。現状でこの方法の利用を阻害するのは算出不確定度限界の意味を説明する上での困難と長い計算時間である。しかし速やかな進歩が期待できるので、誘導熱力学量の不確定度を推定す

る有用な方法となるのは間近い。

独立変数の標準偏差が従属変数のそれに比して無視できない時、 w の推定値を得るのに通常は誤差伝播式を用いるのであるが、かなりの工夫を要することが時々ある。誤差伝播式は関数に用いる独立変数がそれ自体測定変数の複合関数(compound function)である時に適用できなくなる。これは測定変数間の関係を知るのにそれらの微分量が必要であるが、それが不明だからである。相対標準偏差が小ならば、重み(weight)は荒っぽい推定値で十分である。逆の場合、重みのとり方にいくら凝っても不良のデータを良質のデータに変えることはできない。Haar と Gallagher⁶⁶⁾が液体及び気体アンモニアの熱力学データの研究に用いた方法はうまい方法で、文献 56)の記述は優れたものである。その統計学的妥当性がいかなるものであるかは結果を見れば明らかである。すなわち、実験誤差の範囲内でデータを適合させて得た(p, V, T)曲面がその結果であり、それを微分して求めた熱容量、音速、ジュール・トムソン係数などは他の実験値とそれぞれの不精密度の範囲内で一致している。

訳者あとがき：この翻訳は *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 53, No. 9 (1981), pp. 1805-1825 および IUPAC との取り決めにより *J. Chem. Thermodynamics*, Vol. 13 (1981), p. 603 に英文で発表された IUPAC 報告原文の公式日本語訳である。翻訳を許可された IUPAC に謝意を表す。

本推奨に対するコメントは 1981 年 9 月より 8 ヶ月以内に下記まで送られたし。

Dr. G. Olofsson, Chemical Center, Thermochemistry, University of Lund, POB 740, S-22007, Lund 7, SWEDEN.

英語以外の言語の立場からするコメントは特に歓迎される。

REFERENCES

1. *Pure Appl. Chem.* **1972**, 29, 397; *J. Chem. Thermodynamics* **1972**, 4, 511; *Indian J. Chem.* **1972**, 10, 51; *CODATA Newsletter* **1972**, No. 8, 4; *Indian J. Phys.* **1972**, 12, 51; *The Society for Calorimetry and Thermal Analysis* **1971** (in Japanese); *Bull. Soc. Chim. France* **1973**, 1 (in French); *J. Chim. Phys.* **1973**, 69, 17 (in French).
2. *Compendium of Analytical Nomenclature, Definitive Rules* 1977, chap. 1. IUPAC Publication prepared by Irving, H. M. N. H.; Freiser, H.; West, T. S. Pergamon Press: Oxford. **1978**.
3. Bevington, P. R. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw Hill: New York. **1969**.
4. *Statistical Methods in Research and Production with special reference to the Chemical Industry*, 4th revised edition. Davies, O. L.; Goldsmith, P. L.: editors. Longman Group Ltd.: London. **1977**.
5. Lark, P. D.; Craven, B. R.; Bosworth, R. C. L. *The Handling of Chemical Data*. Pergamon Press: Oxford. **1968**.

6. Green, J. R.; Margerison, D. *Statistical Treatment of Experimental Data*. Elsevier: Amsterdam. 1977.
7. Pattengill, M. D.; Sands, D. E. *J. Chem. Educ.* 1979, 56, 244.
8. Kornilov, A. N.; Stepina, L. B. *Zh. Fiz. Khim.* 1970, 44, 1932 (*Russ. J. Phys. Chem.* 1970, 44, 1094).
9. Kornilov, A. N.; Stepina, L. B.; Sokolov, V. A. *Zh. Fiz. Khim.* 1972, 46, 593 (*Russ. J. Phys. Chem.* 1972, 46, 342).
10. *Zh. Fiz. Khim.* 1972, 46, 2975 (*Russ. J. Phys. Chem.* 1972, 46, 1700).
11. Ku, H. H. *J. Res. Natl Bur. Stand. Sect. C* 1966, 70, 263, reprinted in reference 12, paper 5: 3.
12. *Precision Measurements and Calibration, Statistical Concepts and Procedures*. Ku, H. H.: editor. National Bureau of Standards Special Publication 300, Volume 1. U.S. Government Printing Office: Washington, D.C. 1969.
13. *Recommended reference materials for realization of physicochemical properties*. Herington, E. F. G.: editor. *Pure Appl. Chem.* 1974, 40, 393; McGlashan, M. L.; Stoeckli, H. F. *J. Chem. Thermodynamics* 1969, 1, 589.
14. *Pure Appl. Chem.* 1976, 48, 505.
15. Müller, J. W. *Nucl. Instrum. Methods* 1979, 163, 241.
16. Curie, L. A. *Treatise on Analytical Chemistry. Part I: Theory and Practice*, 2nd edition, Volume 1, chap. 4. Kolthoff, I. M.; Elving, P. J.: editors. John Wiley & Sons: New York. 1978.
17. Eisenhart, C. *J. Res. Natl Bur. Stand. Sect. C* 1963, 67, 161; reprinted in reference 12, paper 1: 2.
18. Ku, H. H. *Measurements and Data* 1968, 2, 72; reprinted in reference 12, paper 1: 7.
19. Eisenhart, C. *Science* 1968, 160, 1201; reprinted in reference 12, paper 1: 6.
20. Campion, P. J.; Burns, J. E.; Williams, A. *A code of practice for the detailed statement of accuracy*. Her Majesty's Stationery Office: London. 1973.
21. Armstrong, G. T. *The infrastructure of the thermochemical measurement system*. Quatrième conférence internationale de thermodynamique chimique, 26 to 30 August 1975, Montpellier, France, p. I/11.
22. Rossini, F. D.; Deming, W. E. *J. Wash. Acad. Sci.* 1939, 29, 416.
23. Rossini, F. D. *Experimental Thermochemistry*, chap. 14. Rossini, F. D.: editor. Interscience: New York. 1956.
24. Olofsson, G. *Experimental Chemical Thermodynamics, Volume 1. Combustion Calorimetry*, chap. 6. Sunner, S.; Månsson, M.: editors. Pergamon Press: Oxford. 1979.
25. *Experimental Thermodynamics, Volume 1. Calorimetry of Non-reacting Systems*. McCullough, J. P.; Scott, D. W.: editors. Butterworths: London. 1969.
26. Quinn, T. J.; Guildner, L. A.; Thomas, W. *Metrologia* 1977, 13, 177.
27. Quinn, T. J.; Guildner, L. A.; Thomas, W. *Metrologia* 1977, 13, 175.
28. Guildner, L. A.; Edsinger, R. E. *J. Res. Natl Bur. Stand. Sect. A* 1976, 80, 703.
29. Hust, J. G. *Cryogenics* 1969, 9, 443.
30. Kemp, R. C.; Besley, L. M.; Kemp, W. R. G. *Metrologia* 1978, 14, 137.
31. Powell, R. L.; Hall, W. J.; Hyink, C. H., Jr.; Sparks, L. L.; Burns, G. W.; Scroger, M. G.; Plumb, H. H. *Thermocouple Reference Tables based on the IPTS-68*. National Bureau of Standards Monograph 125. U.S. Government Printing Office: Washington, D.C. 1974.
32. Riddle, J. L.; Furukawa, G. T.; Plumb, H. H. *Platinum resistance thermometry*. National Bureau of Standards Monograph 126. U.S. Government Printing Office: Washington, D.C. 1973.
33. Kostkowski, H. J.; Lee, R. D. *Theory and methods of optical pyrometry*. National Bureau of Standards Monograph 41. U.S. Government Printing Office: Washington, D.C. 1972.
34. Wise, J. A. *Liquid-in-glass thermometry*. National Bureau of Standards Monograph 150. U.S. Government Printing Office: Washington, D.C. 1976.
35. Hartshorn, L.; McNish, A. G. *Experimental Thermodynamics, Volume 1. Calorimetry of Non-reacting Systems*, chap. 3. McCullough, J. P.; Scott, D. W.: editors. Butterworths: London. 1969. pp. 78-84.
36. Ginnings, D. C.; West, E. D. *Experimental Thermodynamics, Volume 1. Calorimetry of Non-reacting Systems*, chap. 4. McCullough, J. P.; Scott, D. W.: editors. Butterworths: London. 1969.
37. Douglas, T. B.; King, E. G. *Experimental Thermodynamics, Volume 1. Calorimetry of Non-reacting Systems*, chap. 8. McCullough, J. P.; Scott, D. W.: editors. Butterworths: London. 1969. pp. 329-330.
38. Ginnings, D. C.; Corruccini, R. J. *J. Res. Natl Bur. Stand.* 1947, 38, 593.
39. Furukawa, G. T.; Douglas, T. B.; McCoskey, R. E.; Ginnings, D. C. *J. Res. Natl Bur. Stand.* 1956, 57, 67.
40. Hoch, M.; Johnston, H. L. *J. Phys. Chem.* 1961, 65, 855.
41. Cezairliyan, A.; Morse, M. S.; Berman, H. A.; Beckett, C. W. *J. Res. Natl Bur. Stand. Sect. A* 1970, 74, 65.

42. *Experimental Thermodynamics, Volume II. Experimental Thermodynamics of Non-reacting Fluids*. Le Neindre, B.; Vodar, B.: editors. Butterworths: London. 1975.
43. Bartlett, M. S. *Proc. R. Soc. A* 1937, 160, 268.
44. Timini, B. A. *Electrochim. Acta* 1974, 19, 149.
45. Ives, D. J. G.; Moseley, P. G. N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 1976, 72, 1132.
46. Everett, D. H.; Wynne-Jones, W. F. K. *Trans. Faraday Soc.* 1939, 35, 1380.
47. Whittaker, E.; Robinson, G. *The Calculus of Observations* 4th edition. Blackie: London. 1944; Dover (reprint): New York. 1969.
48. Braunstein, J.; Braunstein, H. *Experimental Thermodynamics, Volume II. Experimental Thermodynamics of Non-reacting Fluids*, chap. 18. Le Neindre, B.; Vodar, B.: editors. Butterworths: London. 1975.
49. Takaishi, T. *Experimental Thermodynamics, Volume II. Experimental Thermodynamics of Non-reacting Fluids*, chap. 21. Le Neindre, B.; Vodar, B.: editors. Butterworths: London. 1975.
50. Whalley, E. *Experimental Thermodynamics, Volume II. Experimental Thermodynamics of Non-reacting Fluids*, chap. 9. Le Neindre, B.; Vodar, B.: editors. Butterworths: London. 1975.
51. Le Neindre, B.; Vodar, B. *Experimental Thermodynamics, Volume II. Experimental Thermodynamics of Non-reacting Fluids*, chap. 1. Le Neindre, B.; Vodar, B.: editors. Butterworths: London. 1975.
52. Ku, H. H. *Handbook of Industrial Metrology*, chap. 2. American Society of Tool and Manufacturing Engineers. Prentice Hall: New York. 1967; reprinted in reference 12, paper 5: 2.
53. Lanke, J. Personal communication.
54. Dahlquist, G.; Björk, Å. *Numerical Methods*, chap. 2. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, New Jersey. 1974.
55. Yoke, J. M. *ACM Trans. Math. Software* 1979, 5.
56. Haar, L.; Gallagher, J. S. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1978, 7, 635.

熱測定関係の新しい標準物質

CRM NEWS (Office of Reference Materials, NPL, UK) No. 5, Dec. 1981 より.

1. Vapor pressure

- a) 2,4-dichlorophenoxyacetate ['2:4-D (butyl ester)']
Catalogue No. M17-03, Current Price £ 36/5g
- b) dibutyl phthalate
Catalogue No. M17-04, Current Price £ 36/5g

以上2点の文献: J. L. Hales et al., *J. Chem. Thermodynamics*, 13, 591 (1981).

2. Triple-point cells

1,3-dioxolan-2-one, 実現温度: 36.32°C
clinical chemistry 及び関連 biochemistry 方面で
用いると便利.

水 (0.01°C), diphenyl ether (26.87°C) は既発表.

問合せ先:

Office of Reference Materials,
National Physical Laboratory, Teddington,
Middlesex, TW11 0LW

(阪大理 崎山 稔)