

マイクロカロリメトリにおける温度目盛の問題 —新しい温度標準 (ITS-90) の勧告に際して—

稲葉 章

(平成元年11月13日受理)

Problems caused by an uneven temperature-scale used in microcalorimetry

Akira Inaba

1. はじめに

長年温度目盛の標準となってきた“*IPTS-68*”¹⁾が、1990年1月1日を期して“*ITS-90*”²⁾に代わることとなった。ユーザーの立場から、無用な混乱を避ける意味でも、これを機に熱測定との関わりをもう一度整理して考えてみようというのがこの小文の目的とするところである。ここでは、温度標準が変更されるたびに大きな影響を受けてきただけでなく、逆に、温度目盛の“まずさ”を指摘する積極的な役目も果たしてきた低温での精密熱容量測定³⁾を念頭におく。温度目盛が正確になっていく一方、試料サイズのマイクロ化が著しいこの分野で思わぬ落とし穴が温度目盛にあることを実例を示しながら述べてみたい。

2. ITS-90の目的

温度目盛の大改訂はこれまで約20年に一度行われてきた。*ITS-27*, *IPTS-48*, *IPTS-68*, そして今回の *ITS-90*である。この間さまざまな修正版や暫定目盛が現れ、これを補充してきた⁴⁾。*ITS-90*の内容の詳細についてはいずれ解説等で紹介されると思うので、その主旨のポイントだけを示すと、①熱力学温度により近く、②補間による誤差をより少なく、ということである。前者については、水の沸点が100°C (*IPTS-68*) から99.975°C (*ITS-90*) になったことが象徴的である⁵⁾。後者は、規格を満たした白金抵抗温度計を用いて校正して

もなお生じる補間計器の個体差と補間法による目盛のノンユニークネスの問題である⁶⁾。*ITS-90*ではこれらの点を改良して、適用温度域も従来の13.81 Kから低温域に拡張され0.65 K以上で定義されるが、ユーザーに対して自分で校正するようには言っているわけではない。最高精度の温度目盛の実現法は時代と共に益々専門化し、もはやユーザーの手には負えなくなっている。供給体制が必ずしも十分ではなく不満の残るところではあるが、新しい温度目盛の主旨を理解して、*ITS-90*に準拠した目盛をもつ温度計を目的に応じ選び、ユーザーとして入手した後の使用方法に注意を払うべきである。上記の①、②についてももう少し具体的に熱容量測定に対する影響を考えてみよう。

3. 熱力学温度変更の影響

熱容量のデータは、温度に対して熱容量値を表のかたちで与える。そこで、当然のことながら目盛の変更はそのまま温度値に、目盛の勾配の変更は熱容量値に影響を及ぼす。Fig. 1に、*ITS-90*と*IPTS-68*との差を示す²⁾。*IPTS-68*の熱力学温度からのずれは100分の1 K以上に及んでいたのである。本誌や*J.Chem. Thermodynamics*, *Thermochimica Acta*などで温度値 (T_m)としてmKの桁まで掲げている場合を見かけるが、それは熱力学温度としてそこまで正確という意味でないことを了解すべきである。かと言って全く無意味であった訳でもない。*IPTS-68*から*ITS-90*に変換操作をすることによって1000分の1 Kの桁が温度値として有効になってくるからである。一方、熱容量値については、目盛の差が特に低温領域で小刻みに振動しているため複雑であるが、熱容量測定の正確度が向上し誤差が0.1%程度となってきたことを考えれば、これはやや深刻であ

大阪大学理学部化学科：豊中市待兼山町1-1 ☎560

Department of Chemistry and Microcalorimetry
Research Center, Faculty of Science, Osaka
University, Toyonaka, Osaka 560

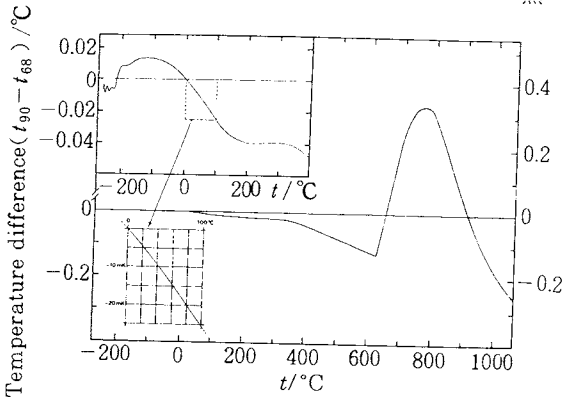


Fig. 1 Difference of the temperature scales between t_{90} and t_{68} (ref. 2).

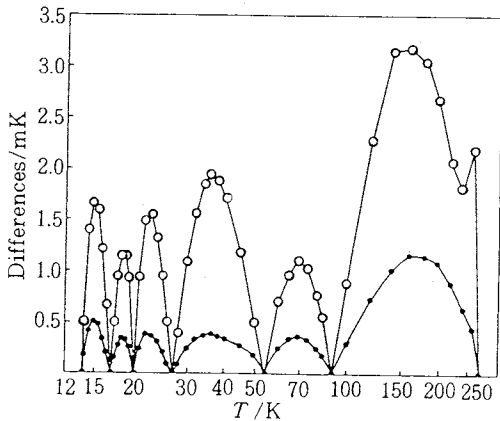


Fig. 2 Non-uniqueness evaluated for the temperature scale IPTS-68 (ref. 7). Although 35 thermometers were all calibrated at seven fixed points based on the IPTS-68, the non-uniqueness was significant in the region between fixed points: ○, maximum deviation; ●, average deviation.

ったといえよう。今回の改訂でこの点での心配はなくなりそうである。

4. 目盛のノンユニークネスの問題

この問題は、原理的には校正点を無数にとれば解決される問題であるが、実際上は、できる限り少ない校正点でうまく補間法(補間式)を用いて済まそうとするところから生まれる問題である。IPTS-68では、白金抵抗温度計に対して0°Cを含め低温で7点の定点校正をするだけであった。このため生じていたノンユニークネスは

調査の結果、Fig.2のようになっている⁷⁾。熱容量にはせいぜい0.1%程度の影響しかなかったようである。ITS-90が具体的にどんな補間計器や補間法を推奨するのか今のところ明らかではないが、いずれにしても改善されるということなので、最高精度の熱容量測定でも安心して使えそうである。

5. 起こりうる問題は何か

それでは、仮にITS-90の目盛のついた温度計が手に入ったとしよう。室温以下の低温用だとすれば、白金抵抗温度計がロジウム-鉄合金抵抗温度計ということになる。13.81 K程度以下では、白金温度計の感度が悪くなるのでロジウム-鉄温度計か別にゲルマニウム温度計など半導体抵抗温度計を使うことになる。0.65 Kから室温まで1本の温度計でというのは無理な話で、複数個の温度計を使う羽目になる。それどころか、校正点の数をいくら多くとっても補間法の補間式が1通りという訳にはいかない。いくつかの温度領域に分けた校正式が与えられることが予想される。

実はこれはすでにロジウム-鉄温度計について現在行われていることであって、校正付きの温度計を購入すれば30 K付近を境に2つの温度域に分けて校正式が与えられている。校正精度は30 K以下でEPT-76^{8,9)}に対して±3 mK以内、それ以上ではIPTS-68に対して±5 mK以内とされており、補間式によって前者は±0.01 K、後者は±0.02 Kでそれぞれの目盛に準拠しているという。両目盛自体は本来、30 Kでスムーズにつながっているのに、問題は校正式のかたちで表現した場合に導入される継目をどうするかである。

6. ミクロカロリーメトリにおける問題の実例

微量の試料を対象とするマイクロカロリーメトリでは、できる限り正確度を犠牲にせずに測定を行うものであるが、われわれが対象としている吸着膜の熱容量測定では、温度値(T_m)の絶対精度として±0.02 Kで十分で、熱容量値として±1%程度を目標にしている。バルク試料の場合と比較して、いずれも1桁ずつ諦めた格好になっている。しかし落とし穴は実はここにあって、この場合には温度目盛が非常に重要になるという実例を次に示そう。

ゼオライトの一種であるモルデナイト(0.35 g)に吸収された窒素(0.83 mmol)を対象として3 Kから100 Kの温度範囲で熱容量を測定した¹⁰⁾。温度計は上に述べた校正付きのロジウム-鉄温度計をそのまま用いている。窒素吸収前を“空セル”としてその熱容量をあらかじめ測定しておき、窒素導入後に測定した熱容量からこれを

差し引くことによって吸収された状態での窒素の熱容量を求めたわけである。そこで通常よく行うように、“空セル”の熱容量の測定値を最小自乗法によってスムージングを行っておいたところ、得られた窒素のモル熱容量は Fig. 3 のようになって、見かけの熱異常を示してしまった。

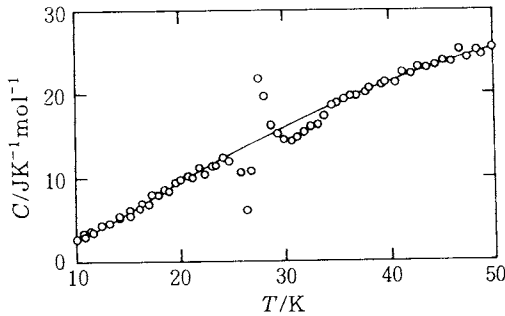


Fig. 3 A spurious anomaly in heat capacity seen for the nitrogen absorbed in mordenite which is brought in by the temperature scale with a junction at 27 K; —, the corrected heat capacity.

実は温度目盛をよく調べてみると、27Kの継目で、校正式の間温度にして約6 mK、温度勾配には約1%弱のジャンプがあることがわかった。この継目をまたいだ測定点は当然影響をこうむるものの、それ以外は T_m に対する影響だけでわれわれの測定で問題になる大きさではないと考えていた。目盛の温度勾配はそのまま熱容量の測定誤差として反映されるのであるが、もしこれが対象とする窒素の熱容量の測定誤差であるのなら我々できる範囲内であると思ったのである。失敗だったのは、目盛の継目のおかげで現れた“空セル”熱容量の見かけの継目をスムージングしてしまったところにあったのである。この場合、窒素の熱容量寄与は全体の1%程度しかないので、誤差が増幅されたわけである。そこで、現在では27Kの継目で“空セル”熱容量にも見かけの継目を作り、それぞれの領域で対象とするものの熱容量を求めている。つまり、結果として現れる約1%の熱容量のジャンプに甘んじているわけである。同じように校正された同種の温度計を別に使用しているが、やはり同程度の継目の問題を有している。また、別の熱量計セルでは

グラファイト吸着系を扱っているが、これにはゲルマニウム温度計と白金温度計を装着しており、この場合は15 Kを境に使い分けている。やはり“空セル”の熱容量測定値を別々にスムージングして用いている。目盛の継目でその微係数が連続でないという問題は、実は IPTS-68の低温度目盛で、人為的に導入した偏差関数を用いてではあるが、すでに解決されていたものである。ITS-90でどのような工夫がされているか興味深いところである。

7. 終わりに

温度目盛の問題は、実はカロリメトリに対してこのような予想外な形で顔を出してくるのであって、標準の問題だからと無関心でいることは許されない。場合によっては、自分で温度計¹¹⁾や温度定点^{12,13)}の試作、あるいは校正¹⁴⁾をする必要に迫られる場合もある。かといって必要以上に神経質になることもなく、例えば工業用の安価な白金温度計を使って、高精度で熱容量測定が行える場合もある¹⁵⁾。温度標準自体はわずかずつではあるが着実に精度向上の道を歩んでいるようである。これと切っても切れない関係にある熱測定の分野で、温度目盛をうまく使いこなしたいものである。

文 献

- 1) The International Practical Temperature Scale of 1968, *Metrologia* **5**, 35 (1969).
- 2) T. J. Quinn, *Metrologia* **26**, 69 (1989).
- 3) 千原秀昭, 稲葉章, 低温工学 **10**, 84 (1975).
- 4) 稲葉章, 三井清人, 現代化学 1977年8月号, p32.
- 5) 日本学術会議標準研究連絡委員会, 日本物理学会誌 **44**, 779 (1989).
- 6) 櫻井弘久, 応用物理 **57**, 1353 (1988).
- 7) S. D. Ward and J. P. Compton, *Metrologia* **15**, 31 (1979).
- 8) The 1976 Provisional 0.5 K to 30 K Temperature Scale, *Metrologia* **15**, 65 (1979).
- 9) 稲葉章, 熱測定 **7**, 73 (1980).
- 10) 河岸健二, 稲葉章, 千原秀昭, 未発表.
- 11) 稲葉章, 熱測定 **10**, 97 (1983).
- 12) 稲葉章, 三井清人, 低温工学 **14**, 128 (1979).
- 13) A. Inaba, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 1553 (1980).
- 14) 稲葉章, 熱測定 **7**, 4 (1980).
- 15) 稲葉章, 藤井均, 崎山稔, 熱測定 **11**, 3 (1984).