

少量試料用断熱型熱量計の温度測定法

鍛示和利, 枋木憲治, 三沢 豊, 鈴木誉也

(平成4年8月10日受理)

Temperature Measurement Method in Adiabatic Calorimeter for Small Sample Amounts

Kazutoshi Kaji, Kenji Tochigi, Yutaka Misawa and Takaya Suzuki

(Received August 10, 1992)

1. はじめに

熱測定, 特に断熱型熱量計による熱容量測定は物質の相転移現象やガラス転移現象を解析する上で有効な測定法の1つである。その測定法は, 広い温度範囲にわたり高い精度で熱力学量を決定できる点において優れている。しかし, 従来の熱量計では多量(10-100g)の試料を必要とするため, 測定対象となる試料に制約があった。最近, 菅らは試料容器から温度計を分離し, 温度計用ブロックを設けることにより, 約0.3gの試料でも測定可能な断熱型熱量計を開発した¹⁾²⁾。今回我々は, 温度計を断熱シールドに取り付け, さらに少量の試料(0.1g以下)でも測定できる断熱型熱量計を開発した³⁾。しかし, 断熱シールド上の温度計を用いた温度測定法の精度については, これまでに報告されていない。したがって, 本報告では上記温度測定法の精度に対する検討結果について述べる。

2. 温度測定法

今回開発した断熱型熱量計の温度計(A), 試料容器(C), 断熱シールド(D)の概略図をFig.1に示す。この断熱型熱量計には, 断熱シールドの外側に4重のシールドがあり, それらは全て温度制御可能である(Fig.1ではそれらは省略)。温度計(白金抵抗温度計, 約25Ω, MINCO)は試料容器から

分離し断熱シールドの内側に取り付け(Fig.1参照), 試料容器の小型化と低熱容量化を図った。

断熱シールドに取り付けた温度計を用いて試料温度を測定する場合, 断熱シールドの温度を試料容器の温度と同一に制御することが課題となる。これを実現するために断熱シールドの温度は次の方法で制御する。試料容器と断熱シールドの間に3対のクロメル-コンスタンタン熱電対(Fig.1, B)を直列に接続する。Fig.1に示すように, 断熱

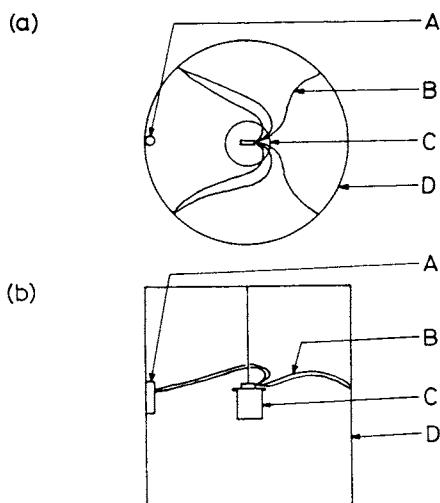


Fig.1 Schematic figures of the calorimeter cell and the adiabatic shield viewed from the top (a) and the side (b). A, thermometer; B, thermocouples; C, calorimeter cell; D, adiabatic shield.

(株)日立製作所日立研究所: 〒319-12 日立市大みか町7丁目1番1号

Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.: Hitachi, Ibaraki 319-12, Japan.

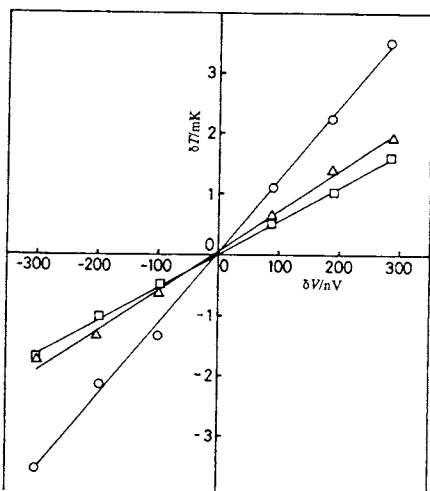


Fig.2 Sensitivities of thermocouples at various temperatures:○, 90K; △, 204K; □, 340K. δV is thermal electromotive force of thermocouples and δT is temperature difference between the calorimeter cell and the adiabatic shield.

シールド側の熱電対は等間隔に配置する。そして、熱電対の熱起電力をナノボルトメーター(モデル181, Keithley)で検出し、P.I.D.調整器に信号を送信する。P.I.D.調整器で調整した出力に応じて、両者の温度差が零になるように、定電圧直流電源から断熱シールドに巻いたヒーターに電流を流す。このような制御条件下で、熱電対の熱起電力($\delta V = \pm 100, \pm 200, \pm 300 \text{ nV}$)と、その時の断熱シールドと試料容器間の温度差(δT)を測定した。その結果をFig.2に示す。90, 204, 340Kにおける結果をそれぞれ直線で近似すると次式となった。

$$\delta T / \text{K} = 1.19 \times 10^4 \times \delta V / \text{V} + 9.7 \times 10^{-5}, \text{ at } 90\text{K} \quad (1)$$

$$\delta T / \text{K} = 6.60 \times 10^3 \times \delta V / \text{V} + 6.1 \times 10^{-5}, \text{ at } 204\text{K} \quad (2)$$

$$\delta T / \text{K} = 5.52 \times 10^3 \times \delta V / \text{V} + 9.7 \times 10^{-6}, \text{ at } 340\text{K} \quad (3)$$

また、試料容器を加熱する前後での断熱シールドの温度、及び熱起電力の時間変化を測定した。その結果をFig. 3に示す。試料加熱速度は0.09 K/minである(試料容器のヒーターの抵抗は約100Ω, 電流は5.3mAである)。Fig.3にプロットした各測定点は温度測定の場合36点、熱起電力の場合加熱中は5点、加熱後は36点の平均値である。断熱シールドは加熱終了7-8分後には一定の時間変化(約-0.1 K/min)となり、熱起電力も2分後には $-10 \pm 5 \text{ nV}$ の範囲内に収まった。つまり、本断熱型熱量計では熱起電力(δV)が $-10 \pm 5 \text{ nV}$ の範囲内に収まるよう断熱シールドの温度を制御することができる。この値と式(1)-(3)より、各温度に

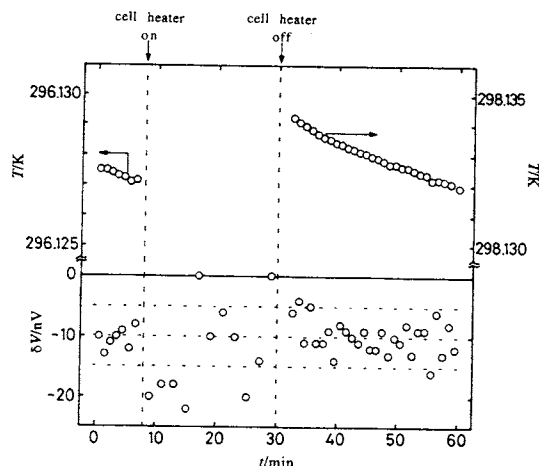


Fig.3 Time dependences of the adiabatic shield temperatures and the thermal electromotive forces of the thermocouples that are connected between the calorimeter cell and the adiabatic shield.

おける断熱シールドと試料容器の温度差は、90Kで $-0.12 \pm 0.10 \text{ mK}$, 204Kで $-0.07 \pm 0.06 \text{ mK}$, 340Kで $-0.05 \pm 0.02 \text{ mK}$ の範囲内で同一に制御可能であることがわかった。これは温度計の精確度と同程度であり、この温度測定法が熱容量測定に適用できることがわかった。

3. おわりに

断熱シールドに取り付けた温度計による、試料温度測定法の精確度について、今回開発した断熱型熱量計³⁾を用いて検討した。本断熱型熱量計では、試料温度と断熱シールド間の熱起電力を $-10 \pm 5 \text{ nV}$ の範囲内に制御することができる。この値と、両者間の温度差と熱起電力との関係式より、断熱シールドと試料容器間の温度差は $-0.12 \pm 0.10 \text{ mK}$ (90K)から $-0.05 \pm 0.02 \text{ mK}$ (340K)の範囲で制御可能であることがわかった。したがって、温度計の精確度と比較して、本方法は同程度の精確度で温度測定が可能であり、本方法を熱容量測定に用いることができることがわかった。

断熱型熱量計の開発に際し、有益な御助言を頂いた大阪大学理学部菅宏教授、徂徠道夫教授、松尾隆祐助教授に感謝致します。

参考文献

- 1) Y. Ogata, K. Kobayashi, T. Matsuo and H. Suga, *J. Phys. E:Sci. Instrum.* **17**, 1054(1984).
- 2) T. Matsuo and H. Suga, *Thermochim. Acta*, **88**, 149 (1985).
- 3) K. Kaji, K. Tochigi, Y. Misawa and T. Suzuki, *J. Chem. Thermodyn.*, in press (1993).