

1990年国際温度目盛に関する補足情報*

(平成4年8月31日受理)

櫻井 弘久**
田村 收**
新井 優**

Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990

by Hirohisa SAKURAI
Osamu TAMURA
Masaru ARAI

1. はじめに

1927年から1975年までのさまざまな国際温度目盛のテキストには、それらの実現法に関して適度な分量の補足情報が含まれていた。しかし、この補足情報は十分とは言えなかった。また目盛の改訂の間隔が7年ないし21年という非常に長い期間にわたったため、補足情報の記述内容に時代遅れになる部分があった。1976年の『0.5 K-27 K 暫定1976年目盛』(EPT-76^{***})¹⁾には、補足情報は含まれていなかった。その代わり、より詳しく包括的な形で、しかもEPT-76と当時の温度標準であった『1968年国際実用温度目盛』(IPTS-68)の両方に関する補足情報として、1983年に国際度量衡局(BIPM)から「IPTS-68とEPT-76のための補足情報」²⁾が、また、1984年にその日本語訳が計量研究所から出版された³⁾。1990年の温度標準の変更に伴い、「補足情報」第2版が測温諮問委員会の第1作業部会で準備された。しかし、時間的制約などの理由で、この第2版は情報の収集とその内容の検討が十分行えたとはいえなかった。この結果、補間用気体温度計とヘリウム蒸気圧温度計については重点的に追加されたが、その他の温度領域の情

報は必ずしも更新されたわけではなかった。

本資料は補足情報第2版を基に翻訳したが必要に応じて説明を補足し、最近の技術的情報やその他の必要事項を追加するとともに、テキストと重複する部分や不用と思われる部分などを削除した。特に、数式処理法に関する事項を全面的に削除し、熱力学温度と国際温度目盛の関係を文献4を基に補足した。

1.1 適用範囲

この文書は『1990年国際温度目盛』(ITS-90)^{5),6)}を実現するための補足的事項やその背景を記述したものである。しかし、いかに実現されねばならないかを規定していると解釈すべきではない。特定の装置に関する記述も、規定というよりは例示のためのものであり、改良すべき点が多々あることを前提に記述した。さらに、引用された数値データや寸法も、ほとんどすべては手引きとなる一例にすぎない。目盛の実現方法は進歩し続けるであろう。

1.2 1990年国際温度目盛〔日本語訳〕について

『1990年国際温度目盛〔日本語訳〕』⁶⁾は計量研究所が国際度量衡局から出版されている仏文及び英文文書を基に日本語に訳したものである。この公式文書は国際度量衡委員会(CIPM)の諮問委員会の一つである測温諮問委員会(CCT)の作業部会が作成し、CCTが検討後、国際度量衡委員会に答申したものである。CCTでの議論は英語で行われていたため、測温諮問委員会が作成し

* Most of this document is a Japanese translation of the "Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990" published by the Bureau International de Poids et Mesures.

** 熱物性部

*** 略語の完全な表記は付録に与えられている。

た文書は英文であった。その後、国際度量局 (BIPM) で仏語に翻訳され公式文書になった。時間的制約、作業量の多さ、諮問委員会での議論の不足などのため、編集上の不備が日本語訳の準備段階で多数発見された。また、仏語版と英語版 (両者をまとめて以下「原文」という) のテキスト間にも多数の相違点がある。このため [日本語訳] では公式文書の逐語訳は好ましくないと考え、諮問委員会の議論を中心に内容を優先させた日本語訳の文書とした。この結果、原文との間に表現上の差が生じることとなった。以下にその概要と根拠を述べる。

1.2.1 日本語訳と仏語版及び英語版との違い

(a) 数値表現

実数の表現法については、1948年の国際度量衡総会で「整数部分と小数部分を区別する記号」として「,」または「.」を用いることが決議されており、また、3桁ごとに「,」を用いることを禁止している。現在では、小数コンマを使用することが一般的であるため、これに従って、原文は小数コンマ『,』で整数部分と小数部分を区別する表現法を使用している。一方計量研究所報告の投稿規定は、このメートル条約の表記法を認めておらず『.』のみを使用することを規定している。このため、[日本語訳] では小数コンマではなく、小数点を使用した。

(b) 定数記号の扱い

原文テキストでは、ヘリウムの蒸気圧式の定数、ビリアル係数、基準関数の定数、プランクの第2定数などの定数記号を互いに共用しており、さらにこれらの定数記号と変数の記号までも共用している。このため、各定数や変数は、本文のどの部分で使用されている定数であるかで意味や値が異なるという記述形式を採用している。短い文書で定数や変数の値が使用されている場所で異なるという事態は避けるべきである。このため、[日本語訳] では定数記号については共用を避けることにした。変数記号についても可能な範囲で区別し、混乱が生じないようにした。

(c) 記述順序

原文は、この文書を作成する際に用いたいくつかの部分的な文書をつぎはぎして作成されている。このため、記述順序に不統一な部分が残っている。[日本語訳] では記述順序を最小限の範囲で変更し、記述順序の整合と統一を図った。以下にいくつか例をあげる。

(1) 原文ではセルシウス温度の単位、セルシウス度『℃』を定義する前に記号『℃』を使っている。[日本語訳] では『℃』の定義の後に『℃』を使う順序に変更した。

(2) 原文では、白金抵抗温度計を使う温度領域と気体温度計を使う温度領域では、最も広い温度領域での定義の記述とそのサブレンジでの定義の記述の順序が逆になっている。[日本語訳] では白金抵抗温度計領域の記述順序に統一した。

(3) 原文では、白金抵抗温度計領域は、
白金抵抗温度計の条件、
基準関数、
各温度領域の偏差関数とその定数の決定法
の順序で書かれている。偏差関数が各温度領域の説明の中にあり、温度領域によっては、別の温度領域の偏差関数を引用しているなど、全体として見通しが悪くなっている。[日本語訳] では、

白金抵抗温度計の条件
補間式 (偏差関数, 基準関数)
補間式 (偏差関数) の定数決定法

の順序に変更した。

(d) 修正事項

原文では ITS-90 のテキストを作成する段階で使用した不用な文章が残っている部分がある。特に補足資料を引用する箇所の多くは、ITS-90 のテキストの作成を担当した測温諮問委員会の作業部会 (部会長, Preston-Thomas) が測温諮問委員からの意見に答える形で補足情報に述べることを注意書きしていたものである。これらの引用は補足情報と整合を取るべきものであったが、時間的制約のためか十分には行われず両者の間で矛盾している部分がある。また、『定義』として他の下位の資料を引用するのは避けるのが望ましく、さらに、引用している資料が必ずしも国際的に承認されたものではなく、個人の意見である点を考慮して、[日本語訳] ではできる限り引用を避け、定義を完結させた。

また、原文では過去の目盛についての説明があり、本資料の2章と重複している。IPTS-68 でも補足資料として扱っていたため、テキスト本文ではなく補足情報で扱うこととした。

補間用気体温度計に関しては、ITS-90 の原文テキストでは、ビリアル係数を補正する気体温度計に関して『⁴He の気体温度計は 4.2 K 以下で使う』と書かれているが、この記述は誤りであり、[日本語訳] では『4.2 K 以下まで使う』と変更した。

原文の IPTS-68 と ITS-90 の温度差の図及び表には、630℃以上に誤りがあるため、図は 630℃以下のみを示した。しかし、630℃以上 960℃の領域については原文の表の値をそのまま [日本語訳] の表の値に採用した。この部分の数値は誤りであるが、国際度量衡局から

の正式な変更文書がないため、数値は原文のとおりとした。

(e) 追加事項

IPTS-68 からの変換式については、各国の標準研究所からいくつか提案されている。また、国際度量衡局からも提案されている(2.4参照)が、物性データの変換にはまったく適さない。このため、2階微分が連続な変換式を参考として示した。

用語の訳の対応については、問題点のある部分を中心に示した。

引用文献

- 1) The 1976 Provisional 0.5 K to 30 K Temperature Scale (BIPM, 1976), Metrologia 20(1979) 65-68.
- 2) Supplementary Information for the IPTS-68 and the EPT-76 (Bureau International de Poids et Mesures, 1983).
- 3) Supplementary Information for the IPTS-68 and the EPT-76 (計量研究所, 1984).
- 4) 池田 進, 田村 収: 計測と制御 30(1991) 1110-1119.
- 5) The International Temperature Scale of 1990 (BIPM, 1990), H. Preston-Thomas: Metrologia 27(1990) 3-10, ibid 27(1990) 107.
- 6) 計量研究所報告 40(1991) 308-317.

2. 熱力学温度と温度標準

2.1 熱力学温度の単位

熱力学温度は特定の物質の量、大きさ、性質によらず熱力学に基づいて定義された物質の熱的状态を表す物理量である。熱力学温度は、熱力学及び統計力学の出発点をどこに置かかて、いろいろな方法で定義されているが、これらはまったく等価である。たとえば、次のように定義される¹⁾。

二つの熱的状态 θ_1, θ_2 の間で作動する可逆的な熱機関を考える。代表的なこのような機関は可逆カルノーサイクルと呼ばれているものである。図 2.1 に示すように、このサイクルは一定量の物質が二つの熱的状态での可逆等温過程とそれらの熱的状态間を往復する可逆断熱過程を行うサイクルである。この1サイクル当たり一つ熱的状态 θ_1 で外部から得る熱量を Q_1 、他の熱的状态 θ_2 で外部から得る熱量を Q_2 とすると、 Q_1, Q_2 は符号が逆であるが、両者の比の絶対値 $|Q_2/Q_1|$ は物質の種類や量にかかわらず二つの熱的状态のみによって決まることが熱力学によって知られている。もう一つの熱的状态 θ_3 と θ_2 との間で同様の可逆サイクルを行っても、その熱量比の絶対値は同様に二つの熱的状态のみによって決まる。さらに、 θ_3 と θ_1 との間でも同様に

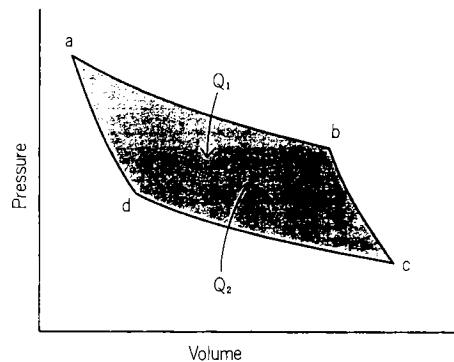


図 2.1 カルノーサイクル

a-b : 等温変化, b-c : 断熱変化, c-d : 等温変化, d-a : 断熱変化, Q_1 : a-b の等温変化中に系に入る熱量, Q_2 : c-d の等温変化中に系に入る熱量

ある。これらの三つの熱的状态で行う可逆サイクルでの熱の出入りの関係を満足するパラメータ T_1, T_2 として、 $|Q_2/Q_1| = T_2/T_1$ と定義すると、この T_2/T_1 は二つの熱的状态のみに依存する量となる。一つの熱的状态 T_1 を決めれば、他の熱的状态 T_2 を決めることができる。 T_1, T_2 を広義には熱力学温度と呼んでいる。

熱力学温度の単位の大きさは、特定の一つの再現可能な熱的状态(温度定点)によって定義できる。任意の熱力学温度をこの単位で表した値は、原理的には、その熱力学温度とこの定点の間で可逆カルノーサイクルを働かし、授受される熱量比を測定することによって求められる。国際単位系(略称 SI)²⁾ では、この温度定点に水の三重点を採用している。SI では熱力学温度の単位ケルビン(記号 K) の大きさを、

水の三重点の熱力学温度の $1/273.16$ に等しい大きさ

と定義している。一般には、この単位の大きさを含めて『熱力学温度』と呼んでいる。自然科学では特に断らない限り『温度』とはこの熱力学温度を指している。

歴史的背景により、SI ではセルシウス温度の単位を組立単位として扱っている。セルシウス温度 t は、その単位がセルシウス度(記号 $^{\circ}\text{C}$) で、熱力学温度 T に対して、

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15 \dots \dots \dots (2.1)$$

によって定義されている。

1954年までは、氷点を 0°C 、水の沸点を 100°C と定義し、この定点の間を熱力学温度で 100 等分することで温度目盛、『百分目盛』を定義していた。その後、水の三重点が氷点や水の沸点に比べて温度の再現性・安定度が優れていることが分かり、1954年の度量衡総会では水の三重点を熱力学温度目盛を定義する唯一の基準と

し、この温度定点を 273.16 ケルビン度 (記号 °K) とすることを決議した。また、従来使われていた百分割目盛を表す呼び名として『セルシウス度 (記号, °C, degré Celsius)』が採択された。

さらに、1967-68 年の国際度量衡総会は温度を表すのに従来の『目盛』ではなく、他の物理量と同様に『単位』で表すこととし、『熱力学温度目盛』に対応する量を『熱力学温度』とし、『ケルビン度』の『度』という名称、記号『°K』、『deg』を廃止し、温度の単位を『ケルビン』、記号『K』とした。『セルシウス度』の単位記号は従来どおりで変更はなかった。

なお、1980 年の国際度量衡委員会は、経過措置として使用を認めてきた『°K』と『deg』の使用を廃止することとした。

2.2 熱力学温度と国際温度目盛

自然科学において温度と言えば一般に熱力学温度を意味し、物理・化学の法則の中に現れる温度、たとえば理想気体の状態式 ($pV=nRT$) の中の温度 T は熱力学温度である。カルノーサイクルの中で授受される熱量の比から熱力学温度を測定する方法は精度が低く、実行されることは希である。一般に、熱力学温度の測定には、上で定義された熱力学温度との関係が理論的に知られている他の測定可能な物理量に置き換える方法で測定されている。気体の状態式に基づく気体温度計、電気抵抗の熱雑音電圧の 2 乗平均と熱力学温度の比例関係 (ナイキストの定理) に基づく雑音温度計などがその例である。熱力学温度を測ることのできるこれらの温度計を 1 次温度計と呼んでいる。

これらの温度計で得た熱力学温度値を基に、温度と出力の関係を決定することによって初めて使える温度計は 2 次温度計と呼ばれている。液体封入ガラス製温度計・熱電温度計・抵抗温度計などは 2 次温度計である。同程度の精密さで温度計測を行う場合、一般に 2 次温度計は 1 次温度計と比べて装置や測定手続きが簡単である。1 次温度計は一般に非常に複雑で、大掛かりな装置と手続きが必要であり、実用的に温度を測定することには使用できない。

温度標準が水の三重点を唯一の起点にして 1 次温度計だけを用いて定義されれば話は簡単であり、事実、初期の温度標準は熱力学温度で設定する方向で検討されていた。しかし、現実はそうならない。2 次温度計の中に再現性・安定度が 1 次温度計よりも優れたものがあるからである。このため、1 次温度計によりその温度特性が把握された 2 次温度計によって温度標準を定義する方

が、1 次温度計によって直接定義するよりも、分解能と再現性の優れた温度標準を設定できる。しかもその温度値は 1 次温度計による熱力学温度測定の誤差の範囲以内で熱力学温度に一致させることができる。このような温度標準の設定方法を世界共通に、一意的に定義した国際協約が『国際温度目盛』である。

国際温度目盛はその設定された時点で最も信頼度の高い熱力学温度測定に基づき、安定で再現性のよい 2 次温度計の特性を使って定義されている。一般に、この国際温度目盛はその当時の熱力学温度測定の最もよい精度に比べて 1 桁以上よい再現性を持っている。このため、この 2 次温度計の持つ再現性の範囲で、将来熱力学温度の測定精度が向上し、温度標準が改訂された場合でも新しい温度目盛に換算することができるという特長を持っている。国際温度目盛を決めるために使われる 1 次温度計の例を表 2.1 に示す。

国際温度目盛では、温度領域を複数に分け、各温度領域で再現性・安定度が優れ個々の温度計間の特性差が小さい 2 次温度計を用いている。これらの 2 次温度計の出力と温度の関係式は、1 次温度計を使って測定した最も信頼できる熱力学温度によって与えられている。個々の温度計間の出力-温度特性の差が比較的大きい 2 次温度計については、いくつかの温度定点で校正して特性差を補償するように出力-温度の関係式が作られている。この目盛に従い温度標準を設定すれば、最も信頼できる熱力学温度値を 1 次温度計なしで得ることができる。各国の温度標準はこの国際目盛によって設定されている。

なお、国際温度目盛に使われている 2 次温度計 (補間計器という) の出力-温度の関係式 (補間式) は、その 2 次温度計の出力と熱力学温度との関係が最もよく表現できるような関数を採用しているのであって、温度定点の熱力学温度だけを 1 次温度計によって求め、適当な補間式を使用したものではない。温度定点は個々の温度計の特性差を最もよく表現するように選択されたものである。

1927 年に最初の国際温度目盛として『1927 年国際温度目盛』(略称 ITS-27) が暫定的な温度標準として定

表 2.1 熱力学温度を測る 1 次温度計の例

温度計	使用する法則	測定実績
気体温度計	理想気体の状態方程式	0.8~1300 K
音速温度計	気体の音速の方程式	4 K~20 K, 300 K
熱雑音温度計	ナイキストの定理	0.05 K~2000 K
放射温度計	プランクの法則 シュテファンボルツマンの法則	100 K 以上

められた。科学技術の進歩と共に、1次温度計による熱力学温度測定の精度や2次温度計の特性、定点実現技術が向上し、また測定温度領域が拡大し、国際温度目盛も改訂が必要になった。このため、各国専門家による測定・測定結果の比較・検討・合意を経て、国際温度目盛はその後、1948年、1960年、1968年、1975年、1990年と改訂を重ねてきた。この間1960年から1989年までは国際実用温度目盛と呼ばれていた。

2.3 歴史的背景

1990年国際温度目盛^{3),4)} (以下 ITS-90 と略す) はそれ以前の一連の国際温度目盛から発展したものである。これらの目盛は、温度測定が精密に再現性を持ってなされ、しかもこれらの目盛により測定された温度が、対応する熱力学温度にできるだけ近い近似になるように決められている⁵⁾。以下では、目盛の間および同じ目盛の異なる版の間の差違を簡単に記述する。

2.3.1 標準水素目盛

標準水素目盛は国際度量衡委員会 (CIPM) の第6回会合 (1887年) で採択された後、第1回国際度量衡学会により承認された⁶⁾。この温度目盛は国際度量衡局 (BIPM) の研究室の Chappuis により開発されたものであった。これは0℃の氷点と100℃の水の沸点を定点として用いた気体温度計の測定に基づいて実現され、他の研究所への配布のためにガラス製水銀温度計に値を移された。当時この目盛の温度範囲は-25℃から100℃*までであったが、後年その範囲は次第に拡張されていった。1913年第5回総会は、水素以外の気体を使用することを承認するとともに、熱力学温度の測定が実用的になった時はすぐに標準水素目盛をそれに置き換える方針であることを表明した。

2.3.2 1927年国際温度目盛 (ITS-27)

第7回総会は、より良い熱力学データが得られるまでの間の暫定的なものとして、『1927年国際温度目盛』(ITS-27) を採択した⁸⁾。ITS-27は、数値が付与された再現可能ないくつかの温度、すなわち温度定点及び、それらの定点の一つ以上で校正される三つの標準計器に基づいて作られた。この校正により、さまざまな温度領域の温度を定義する式の中の定数の値が決定される。白金抵抗

温度計、白金10%ロジウム/白金 (Pt-10% Rh/Pt)** 熱電対および光高温計が、それぞれ最低温度領域、中間温度領域及び最高温度領域に対して用いられた***。

白金抵抗温度計領域の定点は、氷の融解点 (当時は0.000℃) と、当時は-182.97℃、100.000℃及び444.60℃とそれぞれ定義されていた酸素、水及び硫黄の沸点であった。抵抗-温度の補間式は、0℃と660℃の間は Callendar 式 (2次式) であり、-190℃から0℃の間は Callendar-van Dusen 式 (2次式と4次項) であった。これらの式の定数の値に許容範囲を設定したことにより、温度計製作上の品質管理をある程度課したことになる。

Pt-10% Rh/Pt 熱電対領域の定点は、当時はそれぞれ960.5℃及び1063℃と定義されていた銀及び金の融解点 (より精密に言えば、標準大気圧の下での固相と液相の平衡状態の温度) であり、更に三番目の校正点 (定点ではない) としてアンチモンの凝固点 (約630.5℃) があった。最後の校正点の温度値としては、校正済みの標準白金抵抗温度計による測定値を用いた。起電力-温度補間式は660℃と1063℃の間の温度を定義する2次式であった。ここでも定数の値の許容範囲の設定により、熱電対素線の成分にある程度の品質管理が課せられた。白金抵抗温度計に割り当てられた温度領域の下限及び上限は、この温度計の校正温度の約90K及び444℃よりもそれぞれ外側に拡張されている。高温側へ拡張されたためにもたらされた厄介な結果の一つは、アルミニウムの凝固点に対して公式の温度値が存在しないということであった。この凝固点は、抵抗温度計領域と熱電対領域の境界温度として決められた660℃に極めて近かった。しかしこの温度は、白金抵抗温度計に付与された上限温度よりも少し高く、白金ロジウム-白金熱電対に付与された下限温度よりも少し低いことが後に分かった。抵抗温度計領域の下限に関しては、最低校正温度よりもかなり低い温度では熱力学温度からのずれが容認できないくらい大きいことが分かった。

光高温計のための定点は金の融解点で、これは放射輝度の分光密度を温度と関係付ける (近似的な) Wien の放射則 ($L_{\lambda}(T) = \pi^{-1} c_1 \lambda^{-5} \exp[-c_2/(\lambda T)]$) と共に用いられた。第2放射定数 c_2 に付与された値は $1.432 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$ (c_1 は未知の温度と校正温度との間の比較により消去される) であった。使用する波長については、 $\lambda T \leq 3 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$ を満たす可視光の単色放射という制限

* 1889年の総会は centigrade の名称も是認した。1948年に第9回総会⁷⁾は、CIPM に対して、centigrade, centesimal 及び celsius の三つの提案のうちから一つの名称を選択するように要請した。CIPM 勧告に従い、その時総会は Celsius という名称を採択した。

** 百分率は重量による。

*** 以上の記述は1927年国際温度目盛 (ITS-27) の二つの直接の後継である1948年国際温度目盛 (ITS-1948) 及び1968年国際実用温度目盛 (IPTS-68) についても当てはまる。

が付いていた。Wien 則の使用及び金点と c_2 の付与値に起因する種々の誤差は、一般に当時の目盛使用者には重要でなく、検出さえ不可能であった。

2.3.3 1948年国際温度目盛 (ITS-48)

第9回総会は『1948年国際温度目盛』(ITS-48)を採択した⁷⁾。ITS-27 からの変更点は以下のとおりである。白金抵抗温度計領域の下限が、温度値が付与された酸素の沸点に替えられ、白金抵抗温度計領域と熱電対領域の接続点が、白金抵抗温度計により温度値が決められるアンチモン¹⁾の凝固点になった。銀の凝固点が 960.8 °C と定義された。金の融解点が金の凝固点に替わった。Wien 則が Planck の放射則に置き換えられた。第2放射定数の付与値が $1.438 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$ になった。白金抵抗温度計と熱電対の補間式の中の定数の値の許容範囲が改められた。光高温計の λT に関する制限が撤廃された。

2.3.4 1948年国際実用温度目盛 (IPTS-48)

第11回総会は『1948年国際実用温度目盛 1960年修正版』(IPTS-48)を採択した⁹⁾。ITS-48 から改められた点は以下のとおりである。白金抵抗温度計温度領域の校正点として水の融解点が水の三重点に置き換えられた。1954年に水の三重点は、単独で熱力学温度の単位ケルビン(1954年時点ではケルビン度)を定義する温度になっていた。亜鉛の凝固点が 419.505 °C と定義され、校正点として硫黄の沸点の代わりにこれを用いるほうが好ましいということになった。白金抵抗温度計と熱電対の補間式の中の定数の値の許容範囲が更に改められた。光高温計について可視光放射の使用という制限が撤廃された。

ITS-48 と IPTS-48 の温度の数値は同じであるという意味で、後者は前者の改訂ではなく単にその文書表現の改訂であった。

2.3.5 1968年国際実用温度目盛 (IPTS-68)

1967~1968年の第13回総会¹⁰⁾の要請に基づき、国際度量衡委員会は、『1968年国際実用温度目盛』(IPTS-68)を1968年に発布した。IPTS-68 は IPTS-48 からの広範囲にわたる変更を含んでいた。この変更の中には、熱力学温度に更に近付けるためになされた数値の変更が含まれており、この値の変更は多くの使用者にも十分に識別できるほど大きかった。他の変更点は以下のとおりであった。目盛の下限が 13.81 K まで拡張された。更に低い温度(0.5 K から 5.2 K)では1958年⁴⁾He 蒸気圧目盛¹¹⁾と1962年³⁾He 蒸気圧目盛¹²⁾の使用が推奨された。次の六つの新しい定点が導入された。平衡水素の三重点(13.81 K)、平衡水素の中間の蒸気圧点(17.042 K)、平衡水素の沸点(20.28 K)、ネオンの沸点(27.102 K)、酸素の三重点(54.361 K)、そして水の沸点の代わ

りに用いることが許容された錫の凝固点(231.9681 °C)。硫黄の沸点は取り除かれた。次の四つの定点の付与値が変更された。酸素の沸点(90.188 K)、亜鉛の凝固点(419.58 °C)、銀の凝固点(961.93 °C)、及び金の凝固点(1064.43 °C)。抵抗温度計領域の補間式ははるかに複雑になった。 c_2 の付与値が $1.4388 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$ になった。白金抵抗温度計と熱電対の補間式の中の定数の値の許容範囲が再び改められた。

2.3.6 1968年国際温度目盛 1975年修正版 (IPTS-68 (75))

『1968年国際実用温度目盛 1975年修正版』(IPTS-68 (75))が1975年に第15回総会で採択された^{13), 14)}。ITS-48 に対する IPTS-48 の関係と同様に、IPTS-68 (75) は測定された温度 T_{68} に数値的な変更はもたらさなかった。この目盛の文書表現上の広範囲にわたる変更の大部分は、単に目盛の使用を分かり易く簡単にするために行われた。比較的本質的な変更点は以下のとおりであった。酸素の沸点が、数値の変更は伴わずに、酸素の凝縮点に置き換えられた。アルゴンの三重点(83.798 K)が導入され、これを酸素の凝縮点の代わりに用いることを許容した。ヘリウム蒸気圧目盛使用の推奨を撤回した。

2.3.7 1976年 0.5 K-30 K 暫定温度目盛 (EPT-76)

1976年の国際度量衡委員会は低温域の新しい温度標準を設定するまでの暫定的な目盛として『1976年 0.5 K-30 K 暫定温度目盛』(EPT-76)¹⁵⁾をこの温度領域の基準として採択した¹⁶⁾。これは特に次の三点を意図したものであった。27 K 未満の温度範囲の IPTS-68 の補間が熱力学温度に対して振動していることが見出されていたので、それに替わる滑らかな補間法を提供すること。1958年⁴⁾He 蒸気圧目盛と1962年³⁾He 蒸気圧目盛の誤差を修正すること。それまで国際的な温度目盛が存在していなかった 5.2 K と 13.81 K の間の空白を埋めること。迅速な採択を確実にするため、EPT-76 では IPTS-68 とは対照的に複数の実現方法が承認された。それには次の四つの方法が含まれた。記載された11個の参照点(そのうちの五つは超伝導転移点)のうちの一つ以上と熱力学的補間計器を用いること。13.81 K を越える温度で IPTS-68 から換算すること。5 K 未満でヘリウム蒸気圧目盛から換算すること。特定の研究所目盛から換算すること。これらの方法相互間の不一致度と同じ程度までは、個々の実現の間にわずかな差が生じ得ることが認知された。しかし、IPTS-68 が改訂され、低温域へ拡張されるまでの間の作業目盛として EPT-76 を採用することによって得られる利益が、この不利益を補ってあまりあると考えられた^{17), 18)}。

2.3.8 1990年国際温度目盛 (ITS-90)

第18回 CGPM (1987年) の決議 7¹⁹⁾ の中に含まれている要請に基づき、1990年国際温度目盛が CIPM により1989年に採択され、1990年1月1日に発効した⁴⁾。

0.65 K と 5.0 K の間の T_{90} は ^3He と ^4He の蒸気圧-温度関係により定義される。

3.0 K とネオンの三重点 (24.5561 K) の間の T_{90} は、三つの実験的に実現可能で数値を付与された温度 (定義定点) で校正されたヘリウム気体温度計及び定められた補間手続きを使用することにより定義される。

平衡水素の三重点 (13.8033 K) と銀の凝固点 (961.78 °C) の間の T_{90} は定められた組み合わせの定義定点で校正された白金抵抗温度計及び定められた補間手続きにより定義される。

銀の凝固点 (961.78 °C) を超える温度の T_{90} は一つの定義定点と Planck の放射則により定義される。

ITS-90 はいくつかの重要な点で IPTS-68 と異なっている。

- 定義された最低温度は 0.65 K であり、したがって 0.65 K から 30 K までの EPT-76 をも置き換えている。
- 熱力学温度に更に良く一致している。
- 連続性と精密さが向上した。
- いくつかの重なり合う温度領域とサブレインジを持ち、実質的に等価な複数の定義の中からどれか一つの定義を選択できる領域がある。
- 新版のヘリウム蒸気圧目盛は、単に推奨されているのではなく目盛の不可欠な一部分である。
- 定義計器の一つとして、三つの定点で校正される気体温度計が含まれている。
- 定義計器としての白金抵抗温度計の上限が、630 °C から銀点 (約 962 °C) へ上げられた。
- 白金10%ロジウム/白金熱電対がもはや目盛の定義計器ではなくなった。したがって、白金抵抗温度計領域と熱電対領域の間の接続点である 630 °C に存在していた IPTS-68 の勾配の不連続性が取り除かれた。
- Planck の放射則に基づく温度領域は金点ではなく銀点から始まり、目盛のこの部分のための参照点として銀点、金点又は銅点のうちの任意の一つを選んでもよい。

ITS-90 の構造を図 2.2 に図式的に示す。ITS-90 を作成する際の一つの指針は、正確で再現可能な目盛であることに反しない範囲内で多くの選択肢を目盛使用者に

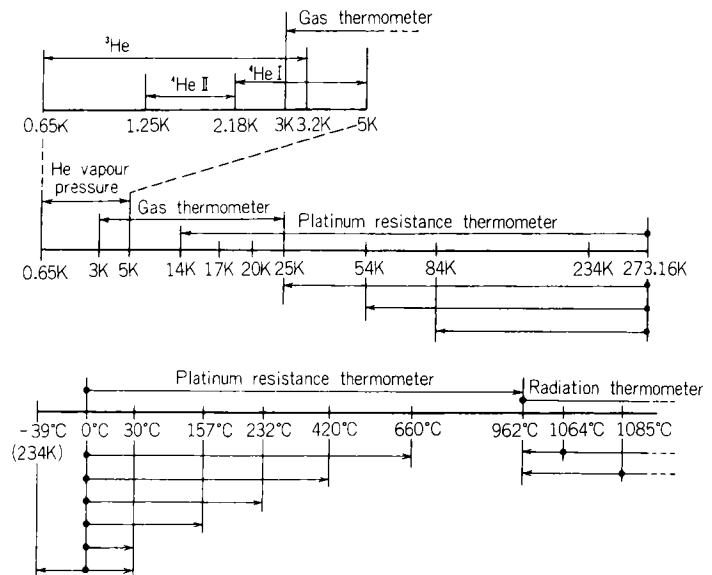


図 2.2 ITS-90 の領域、サブレインジ及び補間計器を表す模式図 (温度は近似値である)

与えるべきであるということであった。この理由のため、この目盛には多くのサブレインジが含まれている。一つを除いたすべてのサブレインジの中で、 T_{90} がそのサブレインジの外の校正点に依存せずに定義される*。もしある白金抵抗温度計を約 13.8 K から 273.16 K までの低温領域全体にわたって校正しなければならない場合は、この領域の八つの校正点のすべてを使わなければならない。しかし、もしアルゴン点 (約 84 K) から水の三重点までの領域のみの校正が必要な場合は、この領域内の三つの校正点、つまり約 84 K、約 234 K (水銀の三重点) 及び 273.16 K だけが必要となる。0 °C を超える温度領域でも同様で、水の三重点とガリウムの融解点だけを使って温度計を 0 °C から 30 °C まで校正することができる。この最後の領域は、室温領域で最高の正確さで温度測定をすることができる最も簡単な方法である。これにより、目盛使用者は関心のある温度領域の外の校正点を設定するのに要する手間と経費をかけないで済む。また、通常の使用温度を超えて、高温まで温度計を加熱する必要がなくなることにより、温度計自身を最良の状態に保っておくことができる。目盛のこの有用な柔軟性を得るための代償は、サブレインジ間に目盛のインコンシステンシがある程度存在することと、領域やサブレインジに重なり合いがない目盛に比べてノニユークネスが増加することである。これは第 2.4.2 節で議論されて

* 例外は、ネオンの三重点 (約 24.5 K) から高温側に延びる白金抵抗温度計領域で、これは水素の三重点 (約 13.8 K) での校正を必要とする。

表 2.2 ITS-90 の定義定点の熱力学温度値の不確かさ ΔT_1 及び現時点 (1990 年) で最良の定義定点の実現における不確かさ ΔT_2 の見積もり

温度定点	T_{90}/K	$\Delta T_1/mK$	$\Delta T_2/mK$
^4He vp ^(a)	4.2221	0.3	0.1
H_2 tp	13.8033	0.5	0.1
H_2 vp	17	0.5	0.2
H_2 vp	20.3	0.5	0.2
Ne tp	24.5561	0.5	0.2
O_2 tp	54.3584	1	0.1
Ar tp	83.8058	1.5	0.1
Hg tp	234.3156	1.5	0.05
H_2O tp	273.16	0	0.02
Ga mp	302.9146	1	0.05
In fp	429.7485	3	0.1
Sn fp	505.078	5	0.1
Zn fp	692.677	13	0.1
Al fp	933.473	25	0.3
Ag fp	1234.93	40	1 ^(b) , 10 ^(c)
Au fp	1337.33	50	10 ^(c)
Cu fp	1357.77	60	15 ^(c)

- (a) ^4He vp: 101325 Pa の圧力での ^4He の沸点
- (b) 白金抵抗温度計による測温の場合
- (c) 放射温度計による測温の場合

おり, 現在のいくつかの定量的結果が図 2.7 及び 2.8 に与えられている.

ITS-90 の大部分の定義定点の熱力学温度について見積もられた不確かさが表 2.2 に与えられている. これよりもはるかに小さい量であるが, 最良の実験条件の下で到達しようと現在見積もられている ITS-90 自身の定義定点実現の不確かさも同じ表に与えられている.

2.4 数値関係

2.4.1 目盛間の差

さまざまな国際目盛の間の差を図 2.3²⁰⁾, 図 2.4²¹⁾, 図 2.5²²⁾ 及び表 2.3, 表 2.4 に示す. また, 国際度量衡局が推奨する IPTS-68 と ITS-90 の 630 °C 以下の温度差 $T_{90}-T_{68}$ 及び $t_{90}-t_{68}$ の解析的表現を提供する式を表 2.5 に示す²³⁾. なお, 同様な式は [日本語訳] のテキストにも掲載してある. 14 K から 100 K の温度領域で, 国際度量衡局が推奨する式と日本語訳で採用した式との差を図 2.6 に示す. この図からも分かるように, 国際度量衡局の推奨する変換式は約 83 K で不連続であり, 式の挙動も不自然であるため, この式で変換されたデータの見かけ上の効果避けることが必要である.

ITS-90 のためのヘリウム蒸気圧式はもともと EPT-

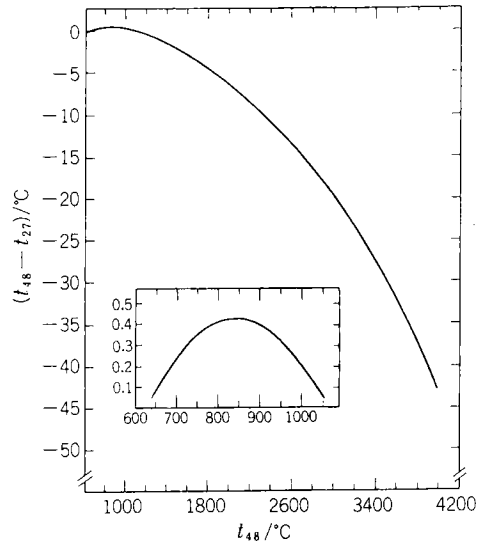


図 2.3 ITS-27 と ITS-48 の差²⁰⁾

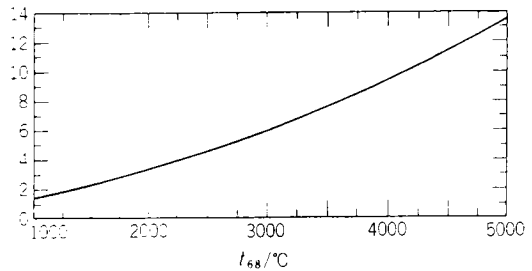
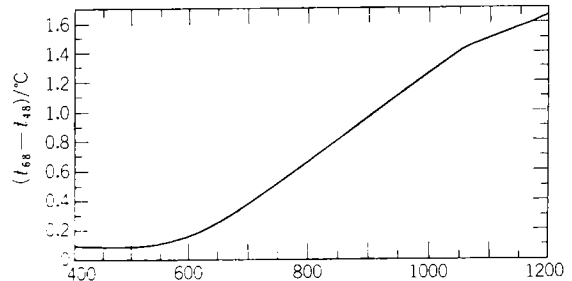
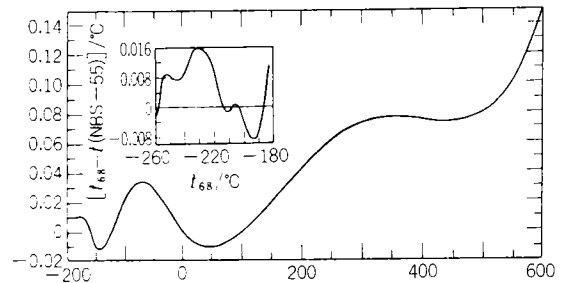


図 2.4 IPTS-68 と ITS-48 の差²¹⁾

76 のために導出されたものであるので, 4.2 K 未満の温度領域での差 $T_{90}-T_{76}$ は零と見なせる. 4.2 K から 24.5561 K までの領域での差 $T_{90}-T_{76}$ は, もともと EPT-76 が導出された時の差 $T_{NPL-75}-T_{76}$ に対して採用された関係によって最も良く表される. すなわち,

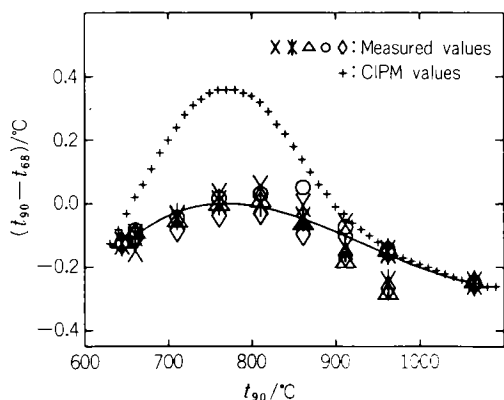


図 2.5 630 °C以上の ITS-90 と IPTS-68 の差の実測値²²⁾
実線は 5 本の S-熱電対による平均値

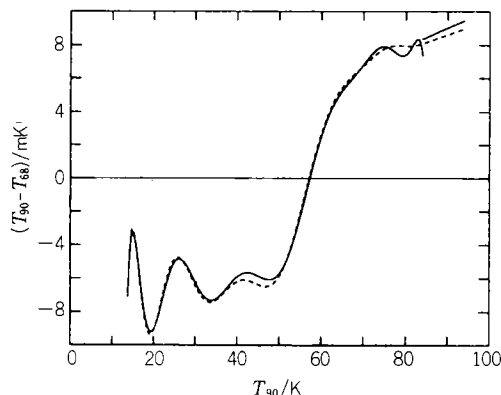


図 2.6 13.8 K~90 K の ITS-90 と IPTS-68 の差
実線は表 2.5 の変換式, 点線は〔日本語訳〕の変換式

表 2.3 ITS-48 又は IPTS-48* と ITS-27 の間の温度値の差 ($t_{48}-t_{27}$)

$t_{48}/^{\circ}\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	$(t_{48}-t_{27})/\text{K}$										
600				0.00	0.04	0.08	0.12	0.15	0.18	0.21	0.24
700	0.24	0.27	0.29	0.31	0.33	0.35	0.37	0.38	0.40	0.41	0.41
800	0.41	0.42	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.42	0.41	0.41	0.40
900	0.40	0.38	0.37	0.36	0.34	0.32	0.30	0.28	0.26	0.23	0.20
1000	0.20	0.18	0.15	0.11	0.08	0.05	0.01				
$t_{48}/^{\circ}\text{C}$	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
	$(t_{48}-t_{27})/\text{K}$										
1000		-0.15	-0.60	-1.11	-1.68	-2.32	-3.01	-3.77	-4.59	-5.48	-6.43
2000	-6.43	-7.44	-8.52	-9.67	-10.88	-12.17	-13.54	-14.98	-16.50	-18.11	-19.81
3000	-19.81	-21.61	-23.51	-25.51	-27.62	-29.86	-32.22	-34.72	-37.35	-40.14	-43.09

* ITS-48 と IPTS-48 の間には数値上の差はない。

表 2.4 IPTS-68 と IPTS-48 の間の温度値の差 ($t_{68}-t_{48}$) の概略値

$t_{68}/^{\circ}\text{C}$	0	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80	-90	-100
-100	0.022	0.013	0.003	-0.006	-0.013	-0.013	-0.005	0.007	0.012		
0	0.000	0.006	0.012	0.018	0.024	0.029	0.032	0.034	0.033	0.029	0.022
$t_{68}/^{\circ}\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	0.000	-0.004	-0.007	-0.009	-0.010	-0.010	-0.010	-0.008	-0.006	-0.003	0.000
100	0.000	0.004	0.007	0.012	0.016	0.020	0.025	0.029	0.034	0.038	0.043
200	0.043	0.047	0.051	0.054	0.058	0.061	0.064	0.067	0.069	0.071	0.073
300	0.073	0.074	0.075	0.076	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.076	0.076
400	0.076	0.075	0.075	0.075	0.074	0.074	0.074	0.075	0.076	0.077	0.079
500	0.079	0.082	0.085	0.089	0.094	0.100	0.108	0.116	0.126	0.137	0.150
600	0.150	0.165	0.182	0.200	0.23	0.25	0.28	0.31	0.34	0.36	0.39
700	0.39	0.42	0.45	0.47	0.50	0.53	0.56	0.58	0.61	0.64	0.67
800	0.67	0.70	0.72	0.75	0.78	0.81	0.84	0.87	0.89	0.92	0.95
900	0.95	0.98	1.01	1.04	1.07	1.10	1.12	1.15	1.18	1.21	1.24
1000	1.24	1.27	1.30	1.33	1.36	1.39	1.42	1.44			
$t_{68}/^{\circ}\text{C}$	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
1000		1.5	1.7	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2
2000	3.2	3.5	3.7	4.0	4.2	4.5	4.8	5.0	5.3	5.6	5.9
3000	5.9	6.2	6.5	6.9	7.2	7.5	7.9	8.2	8.6	9.0	9.3

表 2.5 $T_{90}-T_{68}$ 及び $t_{90}-t_{68}$ を与える式の例

温度範囲	変換精度	変換式
13.8 K -83.8 K	1 mK	$(T_{90}-T_{68})/K = a_0 + \sum_{i=1}^{12} a_i ((T_{90}-40K)/40K)^i$
83.8 K -630.6 °C	1.5 mK	$(t_{90}-t_{68})/°C = \sum_{i=1}^8 b_i (t_{90}/630°C)^i$
630 °C -1064 °C	0.2 K	$(t_{90}-t_{68})/°C = \sum_{i=1}^5 c_i (t_{90}/°C)^i$
1064 °C 以上		$T_{90}-T_{68} = \Delta T(\text{Au}) \left[\frac{T_{90}}{T(\text{Au})} \right]^2 \times [L_\lambda(T_{90})/L_\lambda(T(\text{Au}))] \times \frac{\exp(c_2/(\lambda T(\text{Au})))}{\exp(c_2/(\lambda T_{90}))}$

ここで, $L_\lambda(T_{90})$ と $L_\lambda(T(\text{Au}))$ は式 6.1, $T(\text{Au})=1337.33$ K, $\Delta T(\text{Au})=-0.25$ K である。また, これらの同等の式は〔日本語訳〕の ITS-90 のテキストに付録として掲載してある。特に, 83 K 近辺での変換には同テキスト付録の方が適している。両者の差を図 2.6 に示してある。また, 630 °C-1064 °C は文献24によるものであり, ITS-90 のテキストの中の表値とは大きく異なる。

注1: $t_{90}=630.6$ °C の温度で $(t_{90}-t_{68})$ の1階の導関数に不連続があり, そこでは $(t_{90}-t_{68})=-0.125$ °C

注2: 0.65 μm の波長に対して計算した 3000 °C と 3900 °C の間での 100 °C おきの差 $t_{90}-t_{68}$ は次のようになる: -1.50, -1.59, -1.68, -1.78, -1.88, -1.99, -2.09, -2.20, -2.31, -2.42 °C。

$$T_{90}-T_{76} = -5.6 \times 10^{-6} (T_{76})^2 \dots \dots \dots (2.2)$$

630.6 °C と 1064.18 °C の間での差, $t_{90}-t_{68}$, の正確さはこの領域での IPTS-68 の正確さ (再現性) により制限される (標準偏差は約 0.1 K)。この温度領域の ITS-90 のテキストの表 (原文及び日本語訳) は表 2.5 の式の値とは異なる。この式は白金抵抗温度計と熱電対を使って IPTS-68 及び ITS-90 を実現し, 両目盛の差を実験的に求めた式である²⁴⁾。ITS-90 のテキストに示されている表の値は誤りであることはテキストを作成する段階で推定されていた。IPTS-68 の $t_{68}=630.74$ °C に存在した勾配の不連続性のため, この温度領域で IPTS-68 から ITS-90 へ変換されたデータに起因する見かけ上の効果を避けるよう注意しなければならない。

1064.18 °C をこえる温度領域での $T_{90}-T_{68}$ は表 2.5 の式により与えられる。この式により与えられる差は波長に依存する。ITS-90 のテキストの表に与えられた値は, Wien の式が Planck の式の精密な近似になり, 温度の2次式と見なせる温度-波長領域に対するものである。この表に示された温度範囲に対しては, この領域はスペクトルの可視光帯域の実際上すべてを包含するので, 与えられた値は 0.65 μm 周辺の波長では無視でき

i	a_i	b_i	c_i
0	-0.005903		7.8687209×10
1	0.008174	-0.148759	$-4.7135991 \times 10^{-1}$
2	-0.061924	-0.267408	1.0954715×10^{-3}
3	-0.193388	1.080760	$-1.2357884 \times 10^{-6}$
4	1.490793	1.269056	$6.7736583 \times 10^{-10}$
5	1.252347	-4.089591	$1.4458081 \times 10^{-13}$
6	-9.835868	-1.871251	
7	1.411912	7.438081	
8	25.277595	-3.536296	
9	-19.183815		
10	-18.437089		
11	27.000895		
12	-8.716324		

る誤差で適用できる (表 2.5 の脚注参照)。しかし波長 1 μm で 3000 °C を超える温度では, 表 2.5 の式から計算された値は, テキストの表に与えられた値よりも約 20 mK 上方にずれている。

差 $t_{48}-t_{27}$ はこれら二つの目盛の発効期日の間に行われた大多数の温度測定の不確かさよりも小さい。したがって 1948 年以後と 1948 以前の実験的研究を比較する際に, 1948 の温度目盛の変更に起因する数値的調整を行う必要はほとんど, あるいはまったくなかった。対照的に, 差 $t_{68}-t_{48}$, $T_{76}-T_{68}$ 及び $T_{90}-T_{68}$ はそれらの時代の科学的文献の中で見積もられた温度測定の不確かさよりも十分に大きい。そしてこれらの目盛の移行期日の前と後の研究を比較するためには数値的な補正がしばしば必要である。

IPTS-68 の白金抵抗温度計の校正を ITS-90 へ変換するのは単純ではない。ITS-90 の係数と IPTS-68 の係数の間には簡単な解析的な関係が存在しない。したがって IPTS-68 の校正から ITS-90 への変換は, 必要な ITS-90 の定点の IPTS-68 の値での抵抗比 $W(T_{68}) = R(T_{68})/R(0°C)$ を計算し, この比を 0.99996014 倍することにより $W(T_{90}) = R(T_{90})/R(0.01°C)$ へ変換し, ITS-90 の規定に従い適切な式と温度値を適用することからなる。

IPTS-68 の定義定点ではなかったネオンと水銀の三重点, ガリウムの融解点及びインジウムの凝固点に対して, T_{68} の値はそれぞれ 24.5616 K, 234.3082 K, 302.9219 K 及び 429.7850 K とすべきである²⁵⁾。IPTS-68 の校正でアルゴンの三重点ではなく酸素の凝縮点を使っていた場合は, アルゴン点に与えるのに最も適当な T_{68} の値は IPTS-68 の中で規定された値 (83.798 K) とはわ

ずかに異なるということに注意する必要がある。同様に、
すずの凝固点と水の沸点の選択の自由度があった IPTS
-68 では、厳密にはどちらの定義定点で白金抵抗温度計
を校正したかで、ITS-90 への変換値が異なる。多くの
場合、すずの凝固点を用いていたため、IPTS-68 でも
水の沸点は 100 °C とはわずかに異なることにも注意する
必要がある。アルミニウムの凝固点は IPTS-68 の白金
抵抗温度計領域よりも上にあった。しかし、5 mK 以上
の誤差があり得たとはいえ、IPTS-68 の補間式を外挿
することによりその値が 933.607 °C であると分かった²⁶⁾。

2.4.2 ITS-90 のノンユニークネスとサブレンジ
のインコンシステンシー

すでに述べたように、国際温度目盛で採用されている
補間計器の多くは、一定の条件を満足することのみを規
定した 2 次温度計である。このため、補間計器の構造や
特性は個々の温度計で異なり、したがって、規定された
手続きに従って校正した温度計でも、わずかな個々の特
性差により同一の温度を測定しても異なった温度値を得

る可能性がある。個々の温度計による温度値の差をノン
ユニークネスと呼んでいる。

ITS-90 のノンユニークネスはその一つ一つの領域の
中で議論しなければならない。目盛の中で複数の定義又
は複数の補間計器が存在している温度領域、また規定さ
れた補間計器のうちの一つだけを取り出しても実際に用
いる個々の計器が同一でないときにはノンユニークネス
があると推定される。したがってノンユニークネスが原
理的に存在しない温度領域は 0.65 K と 1.25 K の間
だけである。しかし白金抵抗温度計領域を除けば、ノン
ユニークネスは通常の測定の不確かさよりも小さいと考
えられる。

白金抵抗温度計が担当する 0 °C 未満の温度領域で 11 個
の温度計の集団に関して実験的に見いだされた ITS-90
のノンユニークネスを図 2.7 に示す。ここに示された
定点間の温度でのノンユニークネスは、実験誤差からの
寄与を別にすれば、校正手続きにより相殺されない個々
の補間温度計間の特性の差に起因する。ノンユニークネ

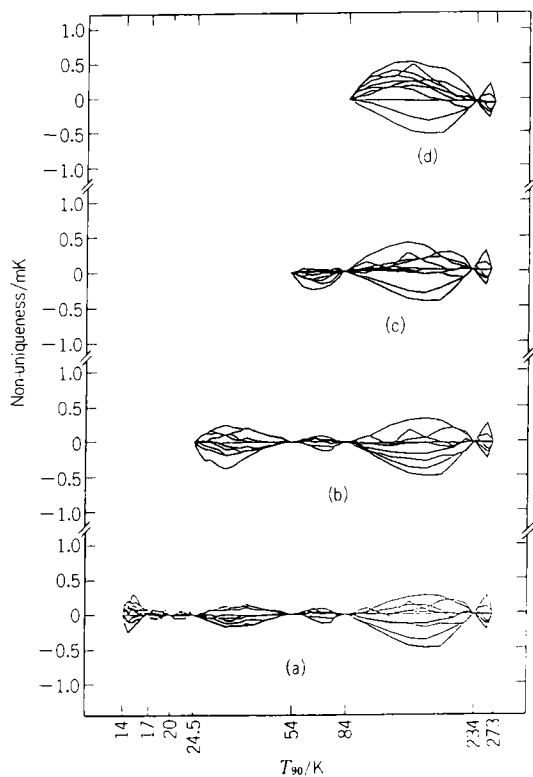


図 2.7 13.8 K から 273.16 K までの領域での ITS
-90 の 11 個の白金抵抗温度計の間のノンユニ
ークネス。領域及びサブレンジで個々の温
度計と参照温度計の与える温度 T_{90} の間の差
(R.C. Kemp による)

(a) 13.8033 K~273.16 K, (b) 24.5561 K~273.16
K, (c) 54.3584 K~273.16 K, (d) 83.8058 K~
273.16 K.

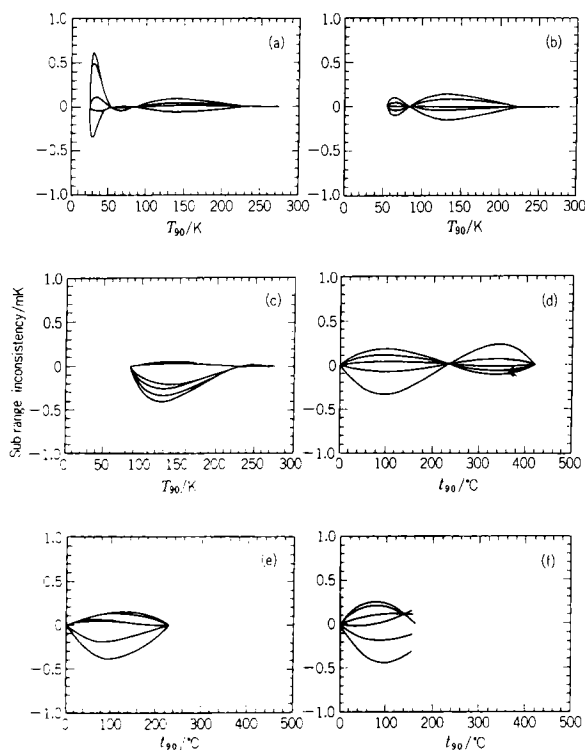


図 2.8 白金抵抗温度計での ITS-90 のサブレンジ間のイン
コンシステンシー。同一の校正データを用いて、フル
レンジ (13.8033 K から 273.16 K 又は 0 °C から
660.323 °C) で校正して得られる温度値とサブ
レンジで校正して得られる温度値の間の差 (K. Hill
による)

(a) 24.5561 K~273.16 K, (b) 54.3584 K~273.16 K, (c)
83.8058 K~273.16 K, (d) 0 °C~419.527 °C, (e) 0 °C~
231.928 °C, (f) 0 °C~156.5985 °C

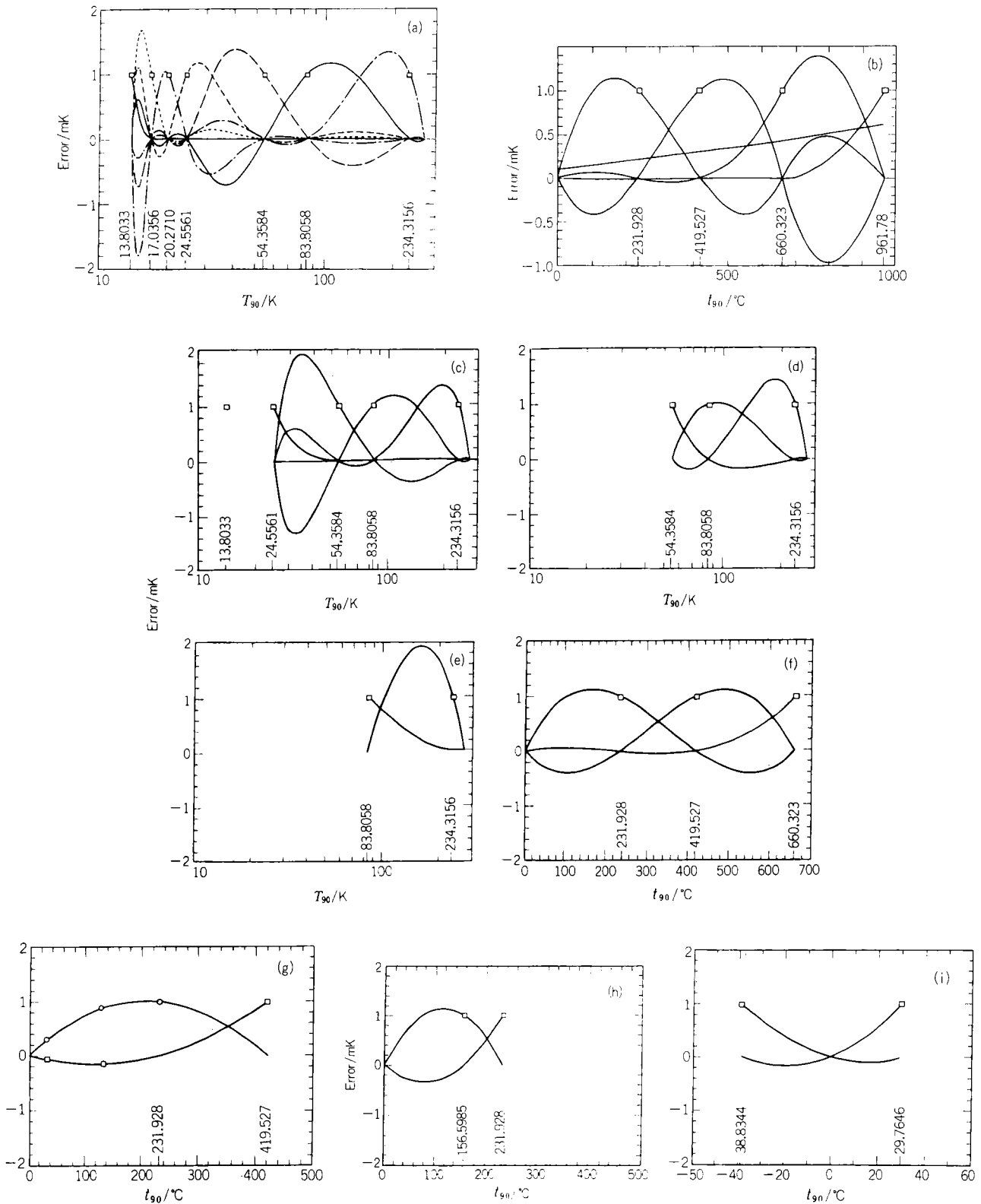


図 2.9 ITS-90 の白金抵抗温度計領域における校正点での 1 mK の誤差の伝搬. ただし, 図 (b) の水の三重点では 0.1 mK の影響を示してある ((a) 及び (c) から (i) は K. Hill による. (b) は B.W. Mangum による)
 (a) 13.8033 K~273.16 K, (b) 0 °C~961.78 K, (c) 24.5561 K~273.16 °C, (d) 54.3584 K~273.16 K, (e) 83.8058 K~273.16 K, (f) 0 °C~660.323 °C, (g) 0 °C~419.527 °C, (h) 0 °C~231.928 °C, (i) -38.8344 °C~29.7646 °C

ス以前の目盛にも存在したが、ITS-90 では重なり合う領域とサブレインジが存在する結果としてノンユニークネスがある程度悪化した。しかし IPTS-68 のノンユニークネスよりはかなり小さい²⁷⁾。

ノンユニークネスのほかに、ITS-90 では多くの複数の実現法を採用しているため、サブレインジ間での差(インコンシステンシー)も存在する。いくつかの例を図 2.8 に示す。サブレインジ間のインコンシステンシーは、単一の温度計を使用して、ある温度を表現する複数の方法があることに起因する。ITS-90 の規定を満足する白金抵抗温度計に対して、その通常の使用温度範囲内でのサブレインジ間のインコンシステンシーの大きさが 0.5 mK を超えることは実質的にないように目盛は設計されている。

2.4.3 ITS-90 の白金抵抗温度計領域での校正誤差の伝播

ITS-90 の白金抵抗温度計領域及びサブレインジの校正点での 1 mK の誤差の効果を図 2.9 に示す²⁸⁾。

引用文献

- 1) 池田 進, 田村 収: 計測と制御 30(1991) 1110-1119.
- 2) 計量研究所 訳編: 国際単位系 国際文書第 6 版 (1992 年) 日本語版, ((社) 日本計量協会, 1987).
- 3) H. Preston-Thomas: Metrologia 27 (1990) 3-10, ibid 27(1990) 107.
- 4) Procès Verbaux de la 78^e Session, 1989.
- 5) T.J. Quinn: Temperature, (2nd edition) (Academic Press, London, 1990) 495.
- 6) CGPM(1889): Comptes Rendus des Séances de la Première Conférence Générale des Poids et Mesures, 35.
- 7) CGPM(1948): Comptes Rendus des Séances de la Neuvième Conférence Générale des Poids et Mesures, 89-100.
- 8) CGPM(1927): Comptes Rendus des Séances de la Septième Conférence Générale des Poids et Mesures, 94-99.
- 9) CGPM(1960): Comptes Rendus des Séances de la Onzième Conférence Générale des Poids et Mesures, 124-133.
- 10) CGPM(1967-68): Comptes Rendus des Séances de la Treizième Conférence Générale des Poids et Mesures, A1-A24.
- 11) F.G. Brickwedde, H. van Dijk, M. Durieux, J.R. Clement and J.K. Logan: J. Res. NBS 64A(1960) 1-17.
- 12) S.G. Sydoriak, R.H. Sherman and T.R. Roberts: J. Res. NBS 68A(1964) 547-588.
- 13) CGPM(1975): Comptes Rendus des Séances de la Quatrième Conférence Générale des Poids et Mesures, A1-A21.
- 14) H. Preston-Thomas: Metrologia 12(1976) 7-17.
- 15) 櫻井弘久: 応用物理 49(1980) 259-265.
- 16) BIPM: Metrologia 15(1979) 65-68.
- 17) M. Durieux, D.N. Astrov, W.R.G. Kemp, C.A. Swenson, Metrologia 15(1979) 57-63.
- 18) E.R. Pfeifer and R.S. Kaeser: Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (American Institute of Physics, New York, 1982) Vol. 5 159-167.
- 19) CGPM(1987): Comptes Rendus des Séances de la Dix-Septième Conférence Générale des Poids et Mesures, 67-69, 101.
- 20) J.A. Hall: Temperature, Its Measurement and Control in Science and Control (Reinhold, New York, 1955) Vol. 2 115-121.
- 21) R.E. Bedford, T.M. Dauphinee and H. Preston-Thomas: Temperature Measurement; Tools and Techniques in Physical Metallurgy (F. Weinberg, ed, Marcel Decker New York, 1970) 1-114.
- 22) 新井 優, 櫻井弘久: 計測自動制御学会論文集 28(1992) 1267-1273.
- 23) 計量研ニュース Vol. 39 No. 10(1991).
- 24) G.W. Burns, G.F. Strause, B.W. Mangum, M.C. Croarkin, W.F. Guthrie, P. Marcarino, M. Battuello, H. Lee, J. Ki, K. Gam, C. Rhee, M. Chattle, M. Arai, H. Sakurai, A. Pokhodoun, N.P. Moiserova, S.A. Perevalova, M.J. de Groot, J. Zhang, K. Fan and S. Wu: Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (American Institute of Physics, New York, 1992) Vol. 6 541-546.
- 25) R.L. Rusby, R.P. Hudson, M. Durieux, J.F. Schooley, P.P. Steur and C.A. Swenson: Metrologia 28(1991) 9-18.
- 26) R.E. Bedford, G. Bonnier, H. Maas and F. Pavese: Metrologia 20(1984) 145-155.
- 27) B.W. Mangum, E.R. Pfeifer and G.F. Strouse: Tempmeko-90 (Finnish Society of Automatic Control, Helsinki, 1990) 17-36.
- 28) M. de Groot, C.M.A.A. Peters, P. Bloembergen (submitted to Metrologia).

3. 温度定點

この章では ITS-90 の定義定點を実現する方法を述べる。高い精度で ITS-90 の定義定點を実現するにはいくつかの注意が必要である。これらの実現技術は、測定装置の改良、温度計の改良、定義定點の挙動に関する情報などに伴って変わっていく。したがって、過去に用いられていた最良の実現法が現在ではその意味を失なっていることも多々ある。ここで述べる技術についても 1992 年時点での最も妥当な定點実現法と考えられる技術である。

ITS-90 に使われている定義定點は、液体と気体と固体が共存する熱平衡状態(三重点)、気体と液体が熱平衡状態にある状態(蒸気圧)、101325 Pa の圧力下での液体と固体の熱平衡状態(融解点と凝固点)及び気体温度計によって実現される二つの温度がある。ITS-90 でこれらの温度値は ITS-90 のテキストに与えられて

いる¹⁾。水の三重点以上の定義定点は 101325 Pa の圧力下での熱平衡状態である。定点セルの中の静流体圧の補正は小さいが、多くの場合無視できない大きさである。これらの係数も ITS-90 のテキストに与えられている。内部に不活性気体が封入され密封されたセルの場合には、室温と定点を実現する際の温度が異なるため、内部の圧力による影響を補正することが必要である。また、融解点又は凝固点で定義されている温度定点を三重点で実現した場合にも圧力の補正が必要である。

気体温度計による温度定点は 6 章で述べる。ここでは相変化を利用した温度定点について扱う。

3.1 温度定点物質の純度

定点を実現する際の実験的誤差を除けば、凝固点や三重点の温度値を変える一つの要因は試料中の不純物である。温度定点の多くは純粋な物質の相変化を使って定義されている。しかし、現実の定点物質の中には微量の不純物が必ず含まれている。温度定点の温度はこれらの不純物に大きく左右される。不純物と定点物質との関係は複雑で、これらの微量な不純物の影響を一般的に議論することは困難である。

液体にのみ存在する不純物については、稀薄溶液などいくつかの仮定が必要であるが、ある程度まで推定することが可能である。これらの不純物による影響は物質の種類には依らず、その濃度によって下がる温度値が決まってくる。純粋な物質の凝固点（又は融解点、三重点）温度 T_{pure} と液体中の不純物濃度 x の物質での定点温度 T_x とは、一次近似で、

$$T_{\text{pure}} - T_x = x / (H_f / (R \cdot T_{\text{pure}}^2)) \dots \dots \dots (3.1)$$

の関係がある。ここで $A = H_f / (R \cdot T_{\text{pure}}^2)$ を凝固点降下係数と呼ぶ。各種定点物質の係数を表 3.1 に示す²⁾。この温度差は、温度定点の実現精度とそのために必要となる試料の純度との関係を知るための一つの目安となる。

この関係式から、試料中の不純物濃度 x が一定のとき、融解曲線をこれらの不純物を含めて熱平衡状態にして測定することが可能であれば、液体の部分に不純物があるため、液体の割合 F （融解分率）の時の平衡温度 T_x は、

$$T_{\text{pure}} - T_x = x / (F \cdot A)$$

となる。融解分率 F の逆数に対する温度差の係数から試料の純度が、また、 $1/F = 0$ への外挿値から純物質の凝固点（三重点など）温度を推定することができる（3.5 参照）。融解の進行に関わらず液体中の不純物の量が一定であることを仮定しているため、この関係式は固相に不純物がある場合には適用できない。固相に不純物があ

表 3.1 定義定点物質の融解熱と凝固点降下係数²⁾

物質	定点温度 T/K	融解熱 $H_f/(kJ/mol)$	凝固点降下係数 A/K^{-1}
水素 (T)	13.8033	0.117	0.0739
ネオン (T)	24.5561	0.335	0.0659
酸素 (T)	54.3584	0.444	0.0179
アルゴン (T)	83.8058	1.189	0.0294
水銀 (T)	234.3156	2.34	0.00503
水 (T)	273.16	6.010	0.00972
ガリウム (M)	302.9146	5.588	0.0073
インジウム (F)	429.7485	3.265	0.00212
すず (F)	505.078	7.07	0.00330
亜鉛 (F)	692.677	7.12	0.00184
アルミニウム (F)	933.473	8.40	0.00116
銀 (F)	1234.93	11	0.00087
金 (F)	1337.33	12.37	0.00083
銅 (F)	1357.77	13.1	0.00085

る時の関係式も検討されているが温度定点の測定には適用しにくい。しかし、純度の高い試料では、合金や共晶となる不純物が除かれ、残っている物質はほとんど液体中にある場合が多い。しかし、実際の定点物質では不純物の種類によっては温度値も変わってしまう。以下、個々の温度定点について実現法と不純物の影響などを述べる。

3.2 水の三重点 (273.16 K)

一般に、大洋の水と同一の同位体組成の高純度の水を封入した図 3.1 に示すようなガラス製セルの中で実現されている。これらのセルは水の中に不純物が混入しないように注意深く製作されなければならない。これらのセルは一般に売られており、また、作ることもできる³⁾。

ロングステム型温度計に使用されるこのようなガラス

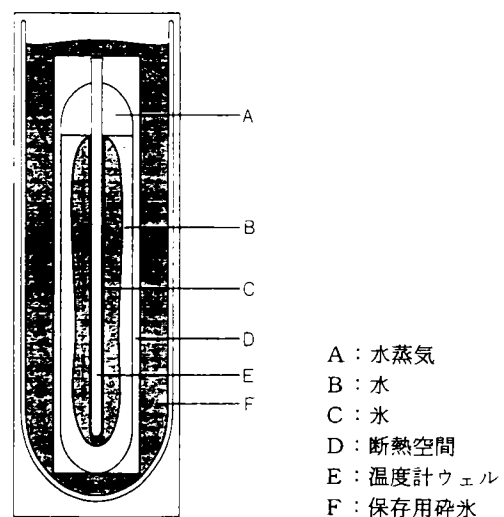


図 3.1 水の三重点装置の概念図

製セルでは、多くの場合、0.4~0.5 L の水を用いたセルが使われている。これらのセルは一般に砕いた水の中で保存されている。このような簡単な装置で 0.1 mK よりよい再現性が得られる⁴⁾。また、カプセル型温度計もパラフィンなどの電気的絶縁液を入れたガラス管又は金属管の中に入れて、ロングステム型と同様に、この管をセルのウェルに入れる方法で校正することができる。

別の実現法として、金属製のセルに純水を 1 cm³ 程度入れて、クライオスタット中で水の三重点を実現する方法もある。この方法はいくつかの研究所で実現されており、カプセル型の温度計の校正に使われている⁵⁾⁻⁷⁾。

3.2.1 同位体組成

通常の水での同位体組成の違いは、三重点の温度値の違いとして検出することができる。海水は ¹H の水素 1 mol 当たり約 0.16 mmol の重水素 ²H を含んでおり、¹⁶O の酸素 1 mol 当たり 0.4 mmol の ¹⁷O, 2 mmol の ¹⁸O が含まれている。重い同位体の組成の割合はこの値より大きくなることはほとんどない。大陸上での水では ¹H の水素 1 mol 当たり重水素 ²H が 0.15 mmol 程度、北極、南極又は氷河の水から得た水では ¹H 水素 1 mol 当たり 0.1 mmol の重水素程度しかない。

水を蒸留すると、この同位体組成をわずかに変える。特に、²H の成分が減少する。また、氷と水の表面ではその冷却の際に同位体組成がわずかに変化するとされている。

重水素の割合が、1 mol の ¹H に対して 10 μmol 減少すると三重点の温度は 40 μK 下がる。この差は大洋の水の同位体組成と大陸上の水の同位体組成の差に相当する。通常では起こることは少ないが、同位体組成による水の三重点の温度値の最大の差は約 0.25 mK である。この差は大洋の水と両極の水の同位体組成の差にほぼ相当する。

3.2.2 静水圧補正

三重点が実現されている水の表面から深さ l での固体と液体の境界面の平衡温度 T_{90} は

$$T_{90} = A + B \cdot l$$

で与えられる。ここで、 $A = 273.16 \text{ K}$ 、 $B = -7.3 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1} \cdot \text{K}$ である。温度計の示す値を三重点の温度値にするために補正しなければならない。なお、他の定義定点の静水圧（静流体圧）の係数は ITS-90 のテキストに与えられている⁸⁾。

3.2.3 ガラス製セルでの水の三重点の準備

図 3.1 に示すようなガラス製セル（以下「三重点セル」と呼ぶ）で新たに三重点の状態を作成した直後の温度は、0.5 mK 程度低い温度値を示すと言われている。

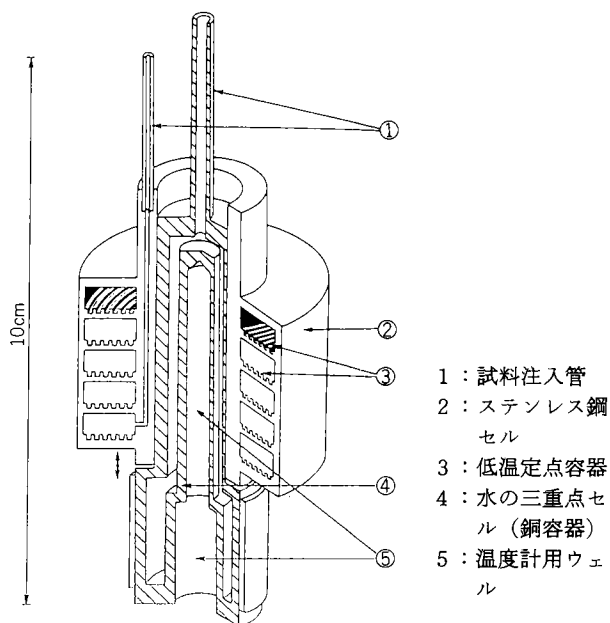


図 3.2 カプセル型温度計用水の三重点及び低温定点セル⁶⁾

これを裏づける十分な実験データはないが、氷を付けた後少なくとも 1 日程度おいて使用するのが安全である。この最初に低い温度値であることやその後数日間での温度上昇については、氷を付けたときの結晶の応力と結びついていると考えられている。この応力は氷をアニールすることで取り去ることができる。この温度の変化はある程度氷をつける方法にも依存する⁹⁾と言われている。しかし、これらの温度変化を正確に把握することは簡単ではない。

(1) 三重点セルによる三重点の実現法

水の三重点を図 3.1 のようなガラス製三重点セルで実現するには、通常、つぎのような手続きで行う。

まず、三重点セルの温度計ウェルを完全に乾燥させ、ゴム栓で封じた後、水温槽の中でセル全体を冷却する。少なくとも数時間以上セルを冷却し、セル内の水の温度を 2 °C 以下にする。この状態で温度計ウェルの中を冷却するとウェルのガラス管に沿って氷を付けることができる。一般には、固体二酸化炭素の粉末をセル内の液面まで入れる。熱接触をよくするために、アルコール又はその他の有機溶液を使うこともある。

過冷却のために、三重点セルの中の水は最初は三重点の温度より数十ケルビン低い温度になる。水が凝固し始めると細かい針状の固体（樹枝状結晶）が温度計のウェルに沿って急激に成長し、ウェル全体を覆う。しばらくするとこの不透明な樹枝状結晶は透明な氷に変化する。約 20 分程度で 4 mm 程度の氷がウェルに沿って付く。

この間は、固体二酸化炭素の粉末が常に水面まで詰まっているようにする。

氷を付ける過程ではセルの水の最上部で氷が成長する。この氷を放置すると内部の水圧が上昇する。このため、この部分の氷を解かしながら固体二酸化炭素を追加していく。ウェル内の底の部分の固体二酸化炭素の量を調整することで、ウェルの底の部分の氷の量を他の部分に比べて多めに付けることができる。温度計を校正する際に、底部の氷が融けやすいため、特に、底部に多めの氷を付けた方がよい。

氷を付ける段階でセルのガラスが円筒形であるために氷の厚さが拡大して見える。一様に冷却している場合には、この氷の厚さは底の部分の氷の厚さとほぼ同じであるため、氷の厚さは底の部分の厚さから推定できる。また、セル全体を水の中に入れて側面の氷の厚さを目で確かめることもできる。

氷を成長させる過程で固体二酸化炭素のレベルが水面より数センチメートル下がってから新しい固体二酸化炭素を追加すると、クラックが発生する可能性がある。このクラックが三重点の温度にどの程度影響するかについての報告はないが、国際度量衡局の文書によると正確な三重点が実現できないとある。しかし、三重点セルに使われた水の純度がよく、したがって三重点セルの中に空気がない場合には、経験的にはクラックによる三重点温度への影響は 0.1 mK 程度又はそれ以下であり、ほとんどないと考えてよい。むしろ、クラックの有無で三重点の温度値が変化するような三重点セルは、水の純度が非常に悪いと推定できるため使用を避けた方がよい。

固体二酸化炭素を直接温度計のウェルに入れる方法は、その手順を多少工夫することで氷の形の調整や必要量の氷を付けることができ、また、応力のない氷を付けることもできる。たとえば、別のガラス管に固体二酸化炭素を入れ、このガラス管を温度計のウェルに入れる方法によって、冷却速度を遅くでき、したがって氷の応力や液面での氷のでき具合を減少させることが可能である。この場合もガラス管と温度計のウェルの間にはアルコールなどを入れて熱接触を良くする。

この他の氷の付け方としては^{10), 11)}、金属の棒を液体窒素で冷却して温度計のウェルの中に差し込む方法やヒートパイプを使う方法などがある。この場合もウェルの中には有機溶液を入れて熱接触をよくする。液体窒素で冷却した金属棒を使う方法は固体二酸化炭素の粉末を使う方法に比べて、氷の形がきれいではなく、氷にクラックができやすい。ヒートパイプを使う方法は温度計のウェル全体を一様に冷却することができ、比較的簡単な操作

で、しかも形のよい様な氷を付けることができる。また、底の部分に氷を余分につけることもでき、操作に特別な技術を必要としないなどの利点がある。

(2) 水-氷の境界面の作成

氷が温度計のウェルに沿って 4~8 mm 程度の一様な厚さに付いた段階で、内部の固体二酸化炭素を完全に蒸発させ、また、アルコールなどの氷を付けるために使った熱接触用液体を注意深く取り除く。0℃に冷却した水を使って、温度計のウェルを洗い、最終的にウェルに冷却した水を入れ、栓をしてセルを水槽に入れて保存する。

次に、2番目の固体/液体境界面を温度計のウェルの極く近くに作る。この内部の境界面は室温のガラス棒を 2~3 秒温度計ウェルに挿入することで作ることができるが、0℃の水をウェルに入れる操作でも、水の温度が 0.01℃より少し高い場合には、この境界面ができる。温度計はこの境界面の温度を使って校正する。内部の境界面の存在はセルにパルス状の回転力を与えることにより氷が回転することで確認できるが、温度計ウェルのガラス管は真円ではないこともあるため、強い回転力を与えるとガラス管が破損する。回転力はできる限り小さく、慎重に与えることが必要である。

この内部の境界面は使用するときには必ずその存在を確認する。温度計のウェルに沿って氷が成長することはまれであるが、最上部の液面が氷となって液相/固相の境界面が加圧されている場合がある。

(3) 三重点セルの管理

セルを水槽中で保存している場合には、周囲の水の温度でセルが冷却されているため、数日間放置するとセルの上部の水が凍り、氷の層が液面を覆う。また、その他の部分の水も周囲からの冷却で氷が成長し、外側の壁に到達する。そのまま放置すると内部の液体の圧力が増加して、ガラスセルが破損する可能性がある。このため定期的に上部の水や成長した氷を解かす必要がある。

この現象は図 3.1 のようにセルを水から断熱することである程度緩和させることができる。たとえば、プラスチック製のシリンダーに発砲プラスチックを使って断熱し、その中にセルを入れるなどの方法がある。氷の水槽に直接セルを入れるのに比べて、断熱の程度にも依存するが、数か月間何も手を加えないでも保存できると言われている。

(4) 三重点セルの使用法

水槽の中に三重点セルを入れて使用する場合には、光及び赤外線による温度計の感温部への加熱を避けるために、セルの上部を覆う必要がある。厚手のフェルトで十分であるが、さらに、アルミホイルと発砲プラスチック

で断熱するならさらに効果的である¹²⁾。また、セルの上部は厚さ 5 cm 程度のポリスチレンフォームなどで覆って保存する。2～3日おきに適当に水槽の水を取り去り、新しい水を補給することが必要である。

水/水の境界面と温度計の熱接触を良くするために、温度計のウェルの中には冷却した蒸留水を入れる。カプセル型温度計の場合には、パラフィンなどの熱接触用液体を入れた別の管（ガラス管など）に温度計を入れ、さらに上部に栓をして水分の進入を避け、この管を温度計のウェルに入れる。直接、三重点セルのウェルの中にパラフィンなどを入れ、カプセル型温度計を直接入れる方法は、湿度の低い地域では可能であるが日本などでは勧められない。

いずれの場合にも温度計またはカプセル型温度計を入れた（ガラス）管は、前もって氷の中で数分間予冷して温度計のウェルに入れる。水槽の中に水の入った管（ガラス管など）を入れ、この中で温度計を予冷するのが望ましい。直接、水の中に温度計を入れて予冷すると、温度計の破損（機械的な破損のほか、振動などによる抵抗値の変化）につながる。また、氷の細片が温度計に付きやすく、このままセルのウェルに温度計を入れると三重点とは異なった温度となる。自己加熱による定常状態に達するのに時間がかかるため、温度計をウェルに入れた直後から測定電流を流した方がよい。温度計は 5～10 min で平衡状態に達する。

自己加熱の大きさは温度計やセルの構造で異なる。一般に、1 mK/mA² 程度となるので、自己加熱の補正を行い 0 mA での抵抗値を決定する。銅のシースなどにより熱接触を良くする工夫をすれば、この値はさらに小さくなる。自己加熱の補正を行うと1個のセルでの再現性は 10 μK 程度となる。

3.2.4 金属セルによる水の三重点の実現

上で述べた三重点セルによる三重点の実現法の欠点は、セルに入れられた水の純度を評価する方法がない点である。一般に、温度定点は純粋な物質を使用することを前提としているが、上記の三重点セルでは水の純度を評価していないため、これらのセルで実現する三重点は不純物を含む水の三重点である。温度の単位ケルビンを定義する水も純水の三重点である。このため、上記の三重点セルでは二つの水/水の境界面を作り、純度のよいと推定される境界面（内側）と温度計の感温部を熱平衡にする方法を使っている。これは、融解分率の逆数が1に近い状態を測定していることに相当する。つまり、この方法は純粋な水の三重点を実現しているのではない。

水の三重点を金属のセルで実現する方法は、カプセル

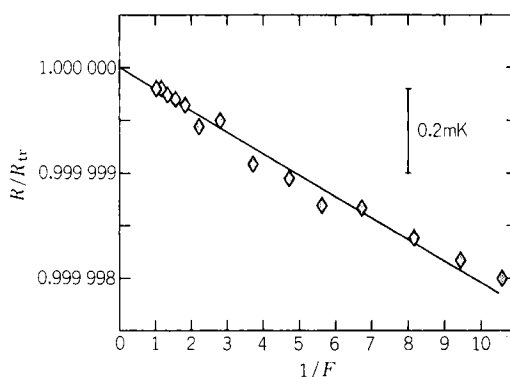


図 3.3 水の三重点の融解曲線⁷⁾

横軸は融解分率 $F = (\text{液体の量}) / (\text{全体の試料の量})$ の逆数である。

型温度計の校正や試料の純度を評価するのに適している。金属製セルの欠点は金属が高純度の水を汚染する可能性がガラスより大きい点である。たとえば、銅製セルと白金製セルではよい測定例がある^{6),7)}が、ステンレス鋼のセルでは汚染が観測されている⁵⁾。金属製セルを使った水の三重点の融解曲線の例を図 3.3 に示す。この図では融解分率 F の逆数と白金抵抗温度計の抵抗値の関係を示している。直線近似から水の純度が求められ（3.1 参照）、図の場合には不純物の濃度は 0.5 ppm に相当する。金属セルを使った結果と、上で述べたガラス製セルで実現した三重点温度は、0.1 mK 以内で一致していると報告されている^{6),7)}。しかし、金属製セルの製作条件などについては必ずしも確立された技術という段階ではない。

3.3 金属定点

すべての金属定点は、できるだけ温度計の感温部近くに、実質的にこの感温部を包んで連続した液相-固相界面を作ることが必要である。放射温度計の場合には、厳密に言えば感温部は別の場所にあるが、これと同等の要件は、黒体放射体全体を実質的に液相-固相の境界面が完全に包囲する状態である。

水の三重点の場合と同様に、白金抵抗温度計に用いる金属定点には、原則として、二つの固相-液相界面を作る。一般に、金属定点は凝固しつつある状態で、白金抵抗温度計の感温部を固相-液相境界面と熱平衡状態にする。金属定点の場合の液相と固相の関係は、水の三重点の場合の逆になる。すなわち、金属の場合、外側の界面は液体が固化するにつれて内側に進行する。この外側殻が一樣な厚さでその内側の液体層を完全に囲んでいるのが理想的である。さらに、二つ目の境界面を測温孔のすぐ近くに作る。この内側の界面は、冷たい温度計

を差し込むような時を除いて, 静的なものである. 温度計によって測定されるのは, この内側の界面の温度である. この二つの界面を作り出すのに必要な装置と技術及び精度を検証する方法を以下に述べる. 3.3.1 及び 3.3.3 に述べる装置は一応の評価が得られているが, これらが唯一の方法ということではない¹³⁾⁻¹⁶⁾.

3.3.1 定点セル

白金抵抗温度計に用いる 1100 °C 以下の金属定点を実現するには, 一般に, 高純度の黒鉛るつぼを用いる (図 3.4). るつぼは内部の金属インゴットの高さが 20 cm 程度になることが必要であり, 100~150 cm³ の体積となる. 金属の酸化を防止するため, るつぼは, 用いる温度範囲により, 石英又はパイレックスガラス製のシリンダーに納め, ステンレス製のキャップと O-リングシールを用いてシリンダー内をアルゴンガス雰囲気につつことが必要である. ガラス管を通した放射 (radiation piping) による熱損失を避けるためシリンダーと测温孔ガラス管は感温部の周囲を除いてつや消しにすることが必要である.

最近報告されている密封型金属定点セルについては, 3.3.5 で述べる. これは, 黒鉛るつぼを石英ガラスなどで完全に包んだもので, 適切な圧力のアルゴンガスを入れ, 封じ切ったものである¹⁷⁾⁻²³⁾.

放射测温用定点には, 金属インゴット中に浸した黒体空洞を持つ円筒黒鉛るつぼを使う. 代表的な構造を図 3.5 に示す²⁴⁾. 融解又は凝固する金属が放射開口まで良く広

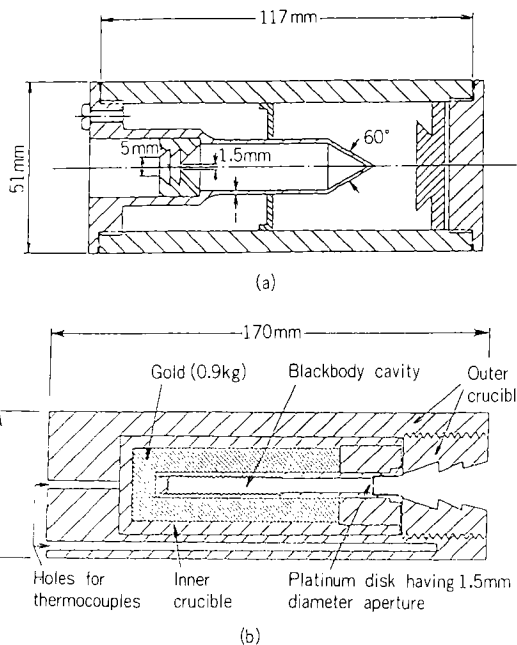


図 3.5 放射温度計用定点黒体炉²⁴⁾⁷³⁾

がるようにるつぼを作る. これは開口付近を含めて空洞全体が, 凝固金属の温度に保持されることを確実にするためである. 金属の量は, 50 cm³ 程度が必要である. 放射温度計と空洞開口の間には視界を遮るものがある必要はないから, るつぼはいかなる容器にも納めない. 使用時にはアルゴンガスを流し, 金属と黒鉛の酸化を防ぐ必要がある.

3.3.2 試料純度

標準用白金抵抗温度計の校正には, 定点金属として

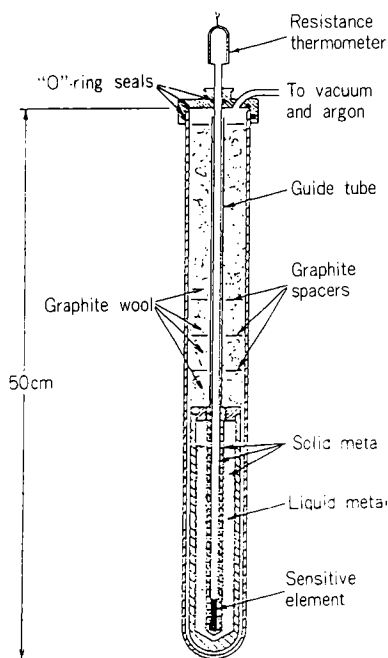


図 3.4 金属定点用試料容器¹⁵⁾

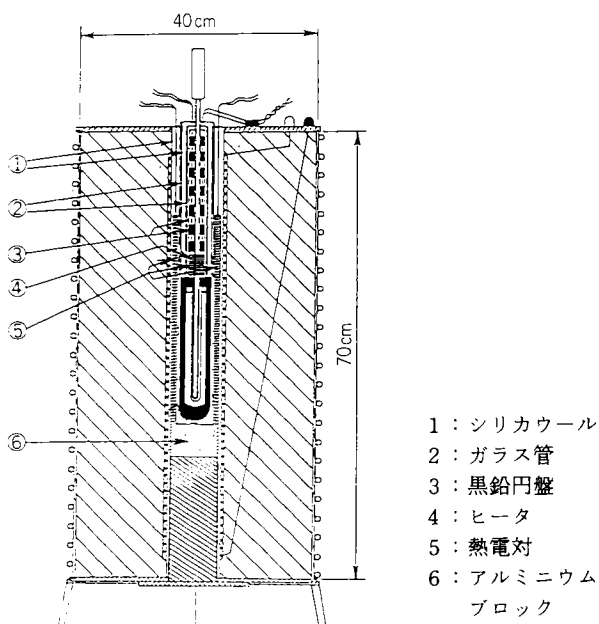


図 3.6 中温用金属定点炉¹⁶⁾

99.9999%以上の純度の試料を用いる。亜鉛点以下の温度の定点では、凝固点は1mK以内で理想的純度の試料と一致するであろう。温度定点の実現精度とその必要とする試料の純度との関係は表3.1を目安とすることができる。しかし、不純物の凝固点温度に対する影響は不純物の種類にも依存する²⁵⁾。一般に、純度が99.999%のアルミニウム、銀、金、銅の試料は数mKの誤差を含むであろう。

3.3.3 定点炉

亜鉛点温度以下で用いる中温用定点炉と、それより高い温度で用いる高温用定点炉の構造を図3.6及び図3.7に示す。均熱ブロックとして、中温用ではアルミニウムブロックが、高温用ではインコネルブロックが用いられる。ヒータ線には、1000℃まではニクロムが、それ以

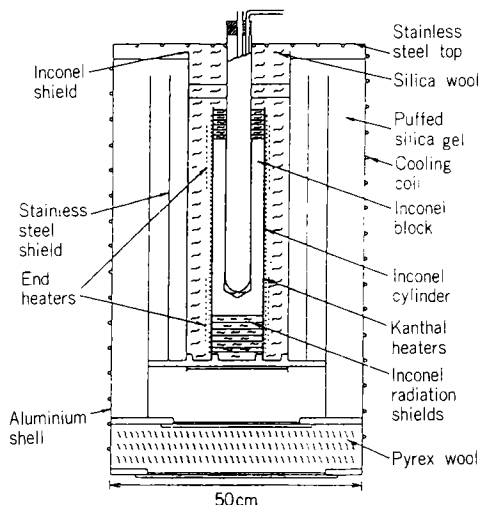


図 3.7 高温用金属定点炉⁷⁴⁾

表 3.2 ヒートパイプ物質⁴¹⁾

作動流体	容器材料	使用温度範囲℃
窒素	ステンレス鋼	-200~-163
メタン	銅, アルミニウム	-170~-120
4フッ化炭素	銅, アルミニウム	-170~-70
フロン	銅, アルミニウム	-150~30
アンモニア	ステンレス鋼, ニッケルアルミニウム	-40~60
アセトン	銅, ステンレス鋼	-40~150
メタノール	銅, ニッケル	-30~150
水	銅, ニッケル, チタニウム, ステンレス鋼	30~180
有機溶媒	ステンレス鋼, 超合金, 炭素鋼	130~300
水銀	ステンレス鋼	180~500
セシウム	ステンレス鋼, ニッケル	400~600
カリウム	ステンレス鋼, ニッケル	400~900
ナトリウム	ステンレス鋼, ニッケル	600~1050

上ではカンタルが用いられる。ヒータは無誘導巻にし、さらに、制御系は抵抗測定系との電氣的干渉を避けるために、直流又はゼロクロス電流制御にすることが不可欠である。制御系からの干渉の有無は、簡単には、短時間電力を切り、測定値への影響を調べることで推定できる。

これらの電気炉の性能は設計に大きく依存する。基本的な設計基準は定点セルに沿っての垂直方向の温度分布をよくすることである。このためにエンドヒータや3ゾーンヒータを用いる方法がある。いずれの場合も、設定温度値を調整し温度分布の均一性を確認する作業は不可欠である。均一性を得る手段の一つとして、ヒートパイプを応用した電気炉がある。これは均熱管にヒートパイプを用い、1ゾーンヒータで炉温度を必要範囲で一定にするものである。温度範囲に応じた作動流体と管材質の組み合わせを表3.2に示す。

3.3.4 放射测温用高温炉

銅、銀及び金の凝固点は、図3.8に示すような抵抗加熱炉で実現できる(詳細は、文献24参照)。このような炉によって、わずかな黒鉛部品の交換は必要であるが、1000℃で数週間の連続運転が可能である。

3.3.5 白金抵抗温度計校正のための金属定点の実現法

ここでは、広い範囲で再現性がよく、実質的に普遍的な温度が得られる金属定点を実現するため方法を述べる。白金抵抗温度計を金属定点で校正する場合には、温度計のシーズ部分からの熱伝導誤差を少なくするために、温度計は適切な深さに差し込む必要がある。液体-固体界面の平衡温度は、静流体圧効果に相当する垂直方向の温度分布を持つことから、ITS-90のテキストの圧力効果の係数を用いて補正しなければならない(4.2.4参照)。

金属定点の実現法には融解点法と凝固点法がある。両

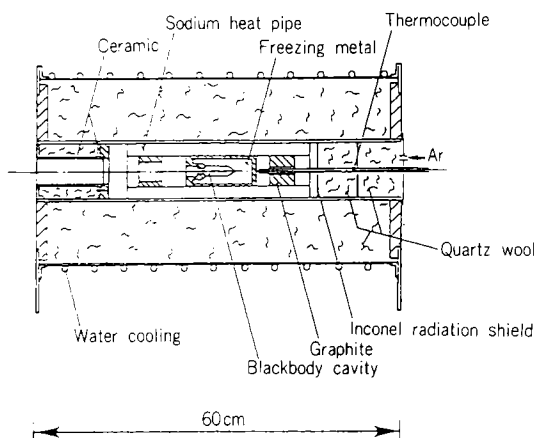


図 3.8 放射温度計用高温炉²⁴⁾

者は実質的に同じ熱平衡状態を実現している。どちらを選択するかは、個々の物質の温度定点の特性によって決まることが多い。融解点法は固相から液相への相変化を利用する。この方法は電気炉の操作などの点で凝固点法より簡単であるが、試料中の不純物の影響を受け易い。このことから、一般に、定点試料の純度が高い場合や過冷却が大きく熱平衡状態が得られにくい物質の場合には融解点法が用いられる。ガリウム点には融解点法が用いられている。

凝固点法は液相から固相への相変化を利用する。実現のための手順は融解点法より複雑である。しかし、温度計の感温部近くに不純物の少ない固相-液相界面を作ることによって、純度の影響を軽減する技術が確立されている。市販の試料の純度が必ずしも十分でない、すず点以上の温度の定点には、凝固点法が用いられる。

金属定点セルの構造・製作法及び融解点・凝固点の実現法については、多くの報告がある。以下の各定点では代表的な参考文献を記した。ITS-90 のすべての金属定点を同一の構造のセルで実現することはできないが、すず点以上の温度の定点には、共通した構造のものが使える。

(1) 水銀の三重点 (234.3156 K)

化学洗浄に加えて三段蒸留をすれば、総不純物量が 0.01 ppm オーダーの水銀を作製できる。そのような高純度では、凝固点法でも融解点法でも液体-固体領域のほとんどにわたって±0.1 mK 以内の三重点値となる^{7),17),18)}。

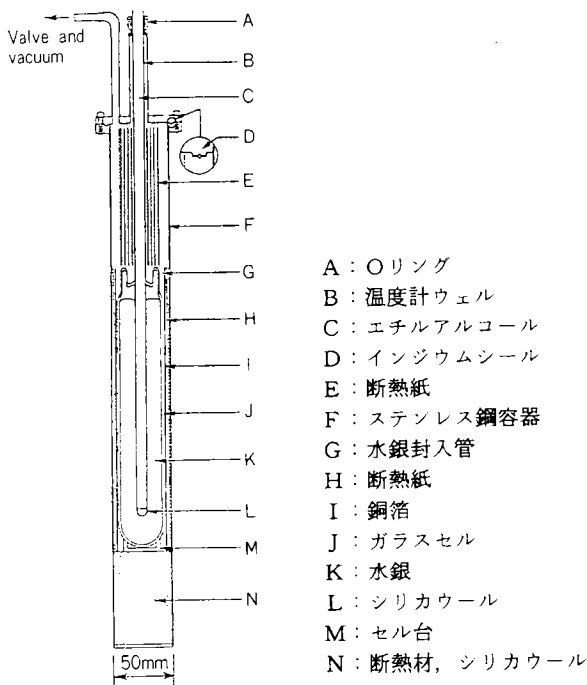


図 3.9 水銀定点セル装置⁷²⁾

水分の凝縮と水銀の純度低下を避けるために、密封セルを用いた三重点測定は便利である。図 3.9 にステンレス製断熱容器に納めたホウケイ酸ガラス製水銀三重点セルを示す。断熱は容器とセルの間の空間の熱交換用ガスの圧力を変えて調節する。温度計との熱接触を良くするために、温度計ウェルの中にエチルアルコールを入れる。

凝固法により三重点を得るために以下のような方法を取る。ステンレス容器を固体二酸化炭素とエチルアルコールの混合物の中に浸す。セルの温度が凝固点に達したら断熱空間を排気する。水銀が凝固し始めるか又は過冷却状態にあるとき温度計を引き出し、端部を閉じたステンレス鋼の薄い管を温度計ウェルに入れる。次に液体窒素で冷却した2本のガラスロッドをステンレス鋼管の中に続いて差し込み、温度計ウェルの周囲に固体殻を作る。その後、ステンレス管を取り出し、予冷した温度計をウェルに差し込む。断熱空間を連続して排気することで、水銀約 2 kg 入りのセルでは14時間の凝固時間が得られている。凝固法による三重点の再現性は±0.05 mK より良い。

融解点法による測定は次のように行う。断熱空間に空気を入れるか、又は温度計ウェル内にヒートパイプ冷却器を入れ、はじめに水銀を急速に固化させる。どちらの方法でも凝固の開始から完了まで20~25分必要である。融解の測定は断熱空間を排気しながら行う。はじめに、暖めたロッド又は小さなヒータを用いて温度計ウェルの周囲に液体層を作る。十分な断熱によって24時間程度の融解時間が得られている。図 3.10 に代表的な結果を示す。

上の方法で得られた温度値は不純物を含む水銀の三重点であり、純粋な水銀の三重点ではない。水の三重点と

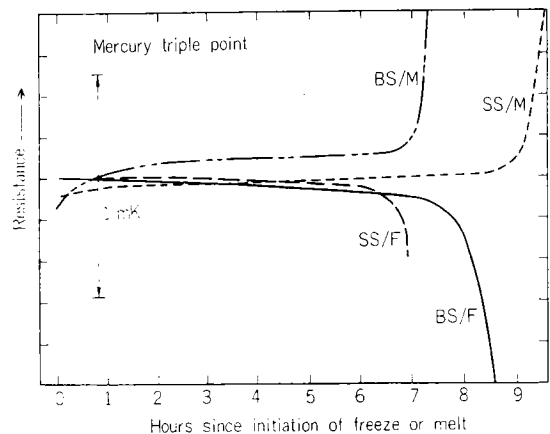


図 3.10 水銀三重点の融解及び凝固曲線⁷²⁾
 BS: ガラスセル, SS: ステンレス鋼セル

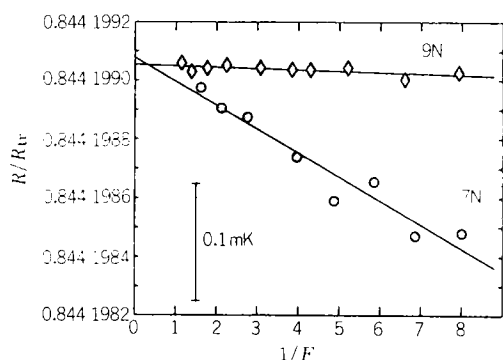


図 3.11 断熱カロリメトリによる水銀の三重点の測定例⁷⁾
試料純度：(9 N)：99.999999%，(7 N)：99.99999%

同様に断熱カロリメトリを使えば、3.1で述べた方法で試料純度と純粋な水銀の三重点を推定することができる。断熱カロリメトリによる測定例を図 3.11 に示す⁷⁾。公称純度が 99.99999% の水銀では融解分率の逆数 $1/F$ が 0 と 1 で差は 0.1 mK 以内である。したがって、純粋な試料の三重点温度と上で述べたガラス製セルで実現した三重点の温度差も 0.1 mK 以内で一致していると推定される。公称純度と熱分析の結果もほぼ妥当な値が得られている。カプセル型温度計の校正には、断熱カロリメトリの方が便利であるが、セルの材料とその処理方法についての検討が十分行われていない。

(2) ガリウム融解点 (29.7646 °C)

ガリウムは純度 99.99999% の試料が市販されている。この純度の試料は、金属定点の中でも特に安定した定点温度を達成することができる²⁷⁾⁻³¹⁾。

ガリウムは凝固する際に大きく膨張 (3.1%) することから、定点セルの構造が制限される。代表的なセルの構造に二つのタイプがある。一つはテフロンやナイロンを用いたプラスチックセルであり、もう一つはホウケイ酸ガラスを用いた密封セルである。プラスチックセルは高真空用エポキシ樹脂と O-リングシールを用いてプラスチック部品を接合したもので、製作が容易なことから市販もされている。プラスチックセルは、真空を保つには適さないので、アルゴンガス雰囲気を用いる。このタイプのセルの構造を図 3.12(a) に示す。

ガラス密封セルは、テフロン容器をガラスセルが完全に密封した構造である³¹⁾ (図 3.12(b))。セルに試料を充填した後、高真空に排気し、テフロン容器などからのガスを除去し最後に排気用ガラス管を封じ切る。このセルでは圧力による曖昧さのない三重点 (29.7666 °C) を容易に実現することができる。

ガリウムは大きな過冷却を示す物質である。このため

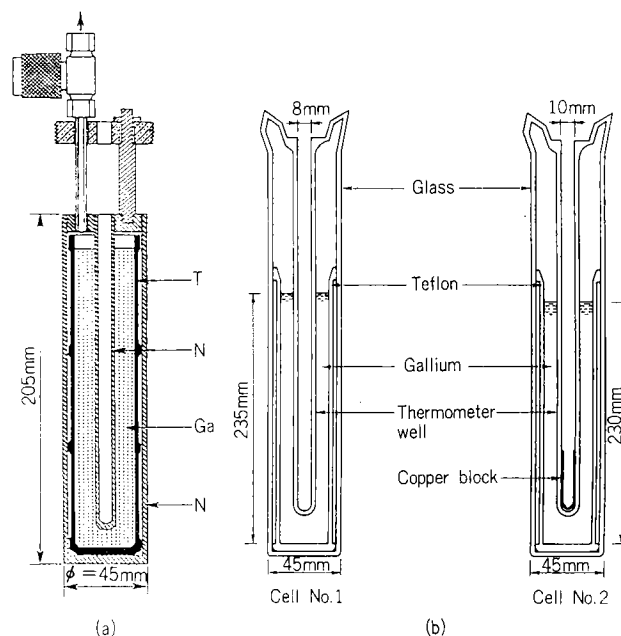


図 3.12 ガリウム点セル

(a) ナイロン製セル T：テフロン，N：ナイロン (b) 密封型三重点セル

凝固点法は用いられず、融解点法により定点を実現する。まず、ガリウムを完全に固化し、セルを温槽に設置する。温槽温度をガリウム点より数°C 高くし、固体ガリウムの外側方向から融解を起こさせる。温度計ウェル内のモニタ用温度計がガリウム点温度に近づいたら、温度計を引き抜き、ウェルの中に小さなヒータを入れ 5~10 W の電力を 10~20 分加える。これらの操作で、ウェルは液相-固相界面に 2 重に囲まれることになり安定な平衡温度が維持される。プラスチックセルの場合は、ここでセル内のアルゴンガスの圧力を 1.01×10^5 Pa に調整する。温槽温度をガリウム点よりわずかに高く設定する。ガリウム点を保持できる時間は、この温槽温度に依存する。校正する温度計は温槽温度に予温しておく。

プラスチックセルを用いた結果では、三重点の温度値は 25~85 μ K (標準偏差) の再現性が得られている²⁷⁾。また、ガラス密封セルを用いたものでは 20~40 μ K (標準偏差) の再現性が得られている³¹⁾。

(3) インジウム凝固点 (156.5985 °C)

インジウム点セルには、三つのタイプが開発されている。従来から用いられてきた黒鉛るつぼタイプ、テフロンセル及びガラス密封セルである。前者二つは凝固点を實現する³²⁾⁻³⁵⁾。一方、ガラス密封セルは三重点を實現する³⁶⁾。

インジウムの過冷却は 1 K 程度であるので、凝固点法による定点実現は比較的容易である。インジウム試料を完全に融解した後、凝固点より 1~2 °C 高い温度に保

つ。つぎに電気炉温度の設定を凝固点より $0.5 \sim 1^\circ\text{C}$ 低い温度にする。温度計ウェル内のモニタ用温度計により、過冷却状態からの回復が始まったことを確認し、温度計を引き抜く。この温度計を室温に数分置き、再びウェルに差し込む。この操作によって、温度計ウェル周囲に液相-固相界面を作ることができる。1回の凝固点実現で数本の温度計を校正するには、温度計をインジウム点温度付近に予熱してから差し込む。99.9999%の純度の試料を用いた場合の再現性は 0.1 mK (標準偏差) 程度である。

(4) すず凝固点 (231.928°C)

高純度のすずが凝固するときには大きな過冷却を示し、凝固点を測定するには特殊な操作が必要となる。すずの凝固点の実現にはセルの外周冷却を行うのが一般的である。この手続きは次のようになる^{37), 38)}。

固体のすずを完全に融解した後、凝固点より $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 高い温度に保つ。つぎに電気炉温度の設定を凝固点より $0.5 \sim 1^\circ\text{C}$ 低い温度にする。セルの温度が凝固点に近づいたところで、セル全体を炉の外に引き出す。1分間程度室温に置き、再び炉内に戻し、モニタ用温度計により過冷却を経て、温度が凝固点に向かって回復しつつあることを確認する。この操作によって、炉の温度を大きく下げることなく、るつぼの外壁に沿って固体層を作ることができる。インジウム点の場合と同様、温度計を引き抜き室温に置いた後、再び差し込み、ウェル周囲に固体層を作る。電気炉の性能次第では $5 \sim 6$ 時間の凝固時間が得られる。

過冷却の大きさは融解した後の状態に依存する。融点より 10°C 上に10数時間保った場合は、2時間以内で凝固を行った場合に比べ大きな過冷却を示す。99.9999%の純度の試料を用いた場合の再現性は、 0.1 mK 程度である。

(5) 亜鉛凝固点 (419.527°C)

亜鉛の凝固点温度を得るための操作は次のとおりである³⁹⁾。固体の亜鉛を完全に融解した後、凝固点より $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 高い温度に保つ。つぎに電気炉温度の設定を凝固点より $3 \sim 5^\circ\text{C}$ 低い温度にする。温度計ウェル内のモニタ用温度計により、過冷却状態からの回復が始まったことを確認し、電気炉温度の設定値を凝固点より $0.5 \sim 1^\circ\text{C}$ 低い温度に変える。続いてモニタ用温度計を引き抜き、室温に1分間程度置き、再びウェルに差し込む。この操作によって、温度計ウェル周囲に液相-固相界面を作ることができる。1回の凝固点実現で数本の温度計を校正するには、温度計を亜鉛点温度付近に予熱してから差し込む。99.9999%の純度の試料を用いた場合の再現性は、

$0.2 \sim 1\text{ mK}$ である。なお、この温度では白金抵抗温度計の取り扱い法も考慮しなくてはならない (4.2 参照)。

(6) アルミニウム凝固点 (660.323°C)

アルミニウムの過冷却は 0.5 K 程度であるので、凝固点法による定点の実現は比較的容易である。アルミニウム試料を完全に融解した後、融解点より $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 高い温度に保つ。つぎに電気炉を凝固点より $5 \sim 10^\circ\text{C}$ 低い温度にし、温度計ウェル内の温度を監視する。過冷却状態からの回復が始まったことを確認し、電気炉を凝固点より $0.5 \sim 1^\circ\text{C}$ 低い温度に設定する。続いてモニタ用温度計を引き抜き、室温に1分間程度置き、再びウェルに差し込む。この操作によって、温度計ウェル周囲に液相-固相界面を作ることができる。凝固点法による凝固曲線の一定さは試料の純度に依存する。しかし、凝固曲線のはじめの半分までは約 0.2 mK で一定という報告がある^{17), 40)}。

アルミニウムは化学反応性が高いため、セル内の水分と酸素を除くことが特に必要である。99.9999%の純度の試料を用いた場合の再現性は 1 mK (標準偏差) 程度である。また、この温度では白金抵抗温度計の取り扱い法も考慮しなくてはならない。

(7) 銀の凝固点 (961.78°C)

凝固点法による銀点の実現は、基本的には亜鉛点、アルミニウム点に用いた方法と同様である。しかし、温度計ウェルの周囲に液相-固相界面を作るために温度計を室温に引き出すことは、温度計の安定度を損ねる点から推奨できない。ここでは温度計を引き出さずに実現する方法を述べる。

試料を完全に融解した後、融解温度より $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 高い温度に保つ。つぎに電気炉を融解温度より $10 \sim 15^\circ\text{C}$ 低い温度に設定する。温度計ウェル内のモニタ用温度計により、過冷却状態からの回復が始まったことを確認し、電気炉の設定値を $10 \sim 15$ 分かけて徐々に高くし、最終的に融解点より $0.5 \sim 1^\circ\text{C}$ 低い温度にする。この方法では、最終設定値で、電気炉の縦方向の温度分布が良いことが重要な条件である。これは温度計ウェルの周囲に液相-固相界面が作られていないため、るつぼの外壁に沿って一様な液相-固相の界面を作り、凝固がゆっくりと内側に向かって進行する条件が必要なためである。縦方向の温度分布の一様性はるつぼ内の試料の高さにわたり 1°C 以内が必要である。このためにはインコネル製の均熱管又はヒートパイプ⁴¹⁾を電気炉内に設置する。

銀は酸素の存在で凝固点が大きく下がることが知られている。この大きさは数 mK あるいはそれ以上になる。酸素の影響を除く方法としては、試料を完全に融解した

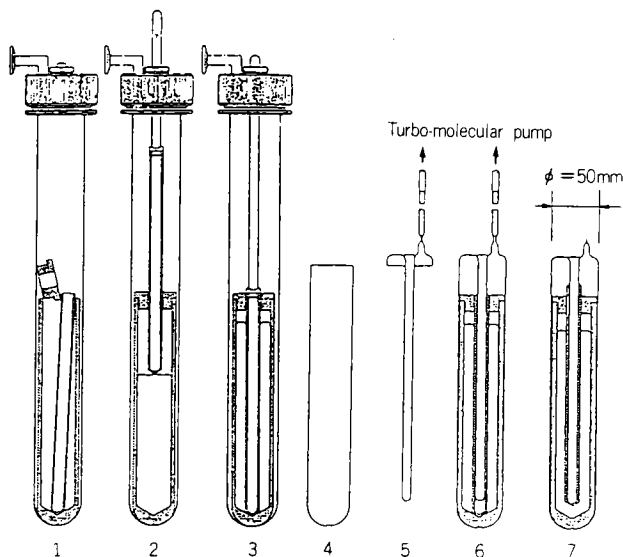


図 3.13 シールドセルの製作法 (本文参照, Nubbemeyer による)

状態でセルを真空中に排気する方法が採られている。真空排気ができない場合は、高純度のアルゴンガス雰囲気と同様に融解状態を保つ方法を用いる^{42),43)}。

(8) 金属密封セルの製作法

金属密封セルの製作法の一例を以下に述べる。るつぼやセルの構造によっては必ずしもこの方法は適用できない。図 3.13 に示した図中の番号が本文の説明文の番号に対応する。

1: るつぼに使用する各部分を定点温度以上の温度で真空排気をしながら空焼きする。

2, 3: 試料金属の溶かし込みを行う。ウェル用黒鉛は、金属試料の上で止めておく。真空排気を行い、アルゴンガスを減圧して詰める。つぎに電気炉中で融点より10℃程度高い温度にし、石英管を押し下げウェルをるつぼの底に位置させる。

4, 5: 石英製のセル部品を酸及び蒸留水で十分洗浄する。

6, 7: るつぼを石英セルの中に納め石英を溶着する。セルの真空排気を十分に行う。温度計を石英製ウェルに差し込み、電気炉内で融解を行う。黒鉛ウェルは浮力により石英ウェルと同じ位置になる。電気炉の温度操作により凝固点を実現し、この温度でセル内が 101 kPa になるようアルゴンガスを入れる。電気炉のすぐ上で配管を閉じ、温度を下げた後セルのすぐ上で石英管を封じ切る。

図 3.14(a) にこのセルをインコネルケースに納めた図を示す。また他の構造のセルを図 3.14(b) に示す²²⁾。

3.3.6 放射測温用金属凝固点

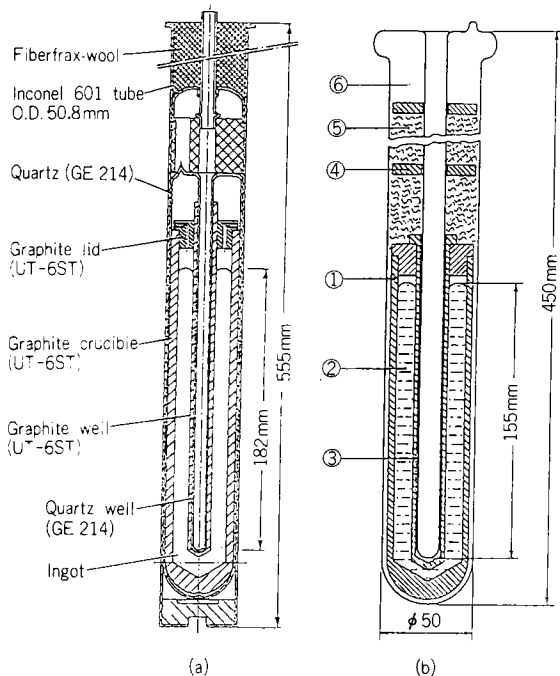


図 3.14 金属定点用セルの例

(a) インコネル容器の定点セル (Nubbemeyer による), (b) 石英管を使った定点セル²²⁾ ①黒鉛るつぼ, ②金属試料, ③温度計孔, ④黒鉛放射シールド, ⑤シリカウール, ⑥アルゴン

銀 (961.78 °C), 金 (1064.18 °C), 銅 (1084.62 °C) 正確な放射温度計測では黒体空洞と放射温度計の間に何も存在しない光路が必要である。いかなる種類の固体の窓も光の伝達に不確かさを引き起こす可能性があり、系統誤差の原因になる。窓がなければるつぼのまわりにわずかな量の酸素が存在すると考えられるが、アルゴンガスを流す方法^{24),44)}を採用することで、残留酸素が必ずしも銀点、金点又は銅点の正確さを悪化させることはないとされている。

3.3.7 実現精度の確認

(1) 融解曲線を用いた純度試験

再現性のよい定点温度を得るために凝固点法が用いられることが多いが、温度定点の温度値の不確かさは再現性のみでは評価できない。温度制御や測定技術を除けば、温度定点の不確かさを与える最も大きい要因は試料中の不純物である。化学分析は高純度物質を最初に選別するには役立つ。しかし温度定点物質とこれらの微量なすべての不純物との相図が十分には分かっていないため、この分析結果を温度定点の評価に直接適用しても不確かさが残る。ロングステム型の白金抵抗温度計を校正するための定点セルでは、3.1で述べた融解分率を使った方法で試料の純度を評価することは、一般に困難である。

しかし、融解点法による融解曲線の測定は試料インゴッ

ト内の不純物の量と分布についてかなりの情報を与えてくれる²⁵⁾. 凝固曲線では, 過冷却や核生成による影響で, 最初の部分にあいまいさがあるため, 不純物の量や分布に関する情報を知るには融解曲線の方が有利である. また, 融解中の固体内部での不純物の拡散は十分遅くインゴット全体で一様にならないため, 固体のインゴットは凝固の際の偏析に関する情報を保持している. この情報の一部は凝固速度を変えた試料について融解曲線を調べることで得られる⁴⁵⁾. また, 同じ形状のセルで試料を変えて融解曲線の差を調べることは, 不純物の程度を推定するために有用である.

(2) 温度変動を用いた評価法

凝固点法により安定な定点温度が得られているかどうかを調べる方法の一つに, 温度変動をつばに加える方法がある. この方法によって一様な液体-固体界面が作られていることを確認できる. るつば壁付近で約 1 K の温度の変動を約30分周期で加える. この結果温度計ウェル内で温度変化が観測されれば, ウェルに沿っての一様な液体-固体界面が作られていない証拠である. 一方そのような変化が観測されなければ, 温度計の温度は, 液体-固体界面の温度, 感温部と界面間の熱抵抗及び温度

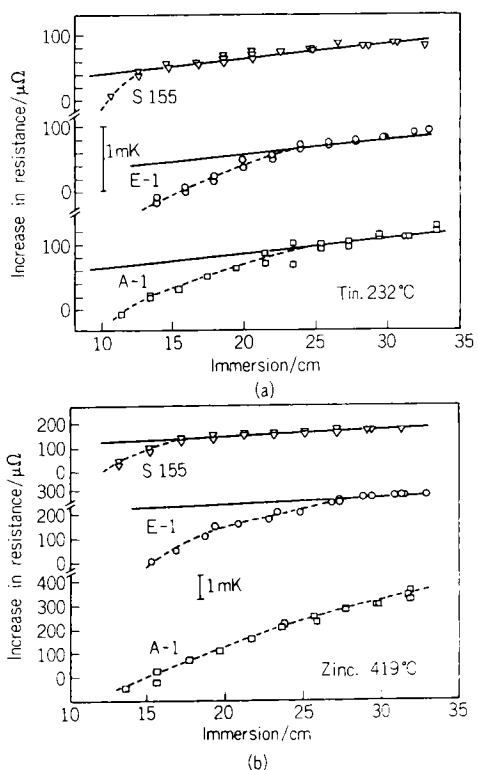


図 3.15 挿入深さによる影響

3本の温度計による, すずの凝固点 (a) 及び亜鉛の凝固点 (b) の浸没深さの影響. 実線は静流体圧による計算値. 温度計A-1は亜鉛点では挿入深さが十分ではない

計の保護管による熱損失のバランスによって決まる一定の温度を示していることになる^{42), 43)}.

(3) 挿入深さ試験

温度計の示す温度は感温部の熱流のバランスによって決まる. ウェルにある感温部の位置を変え, その位置の関数として温度計の出力を測定し, インゴットへの温度計の差込みが十分であるかどうかを調べるのが挿入深さの試験である. 温度計を引き上げながら定点温度を測定したとき, 挿入深さが十分であれば, ある位置までの温度変化は温度定点物質で決まる静流体圧に起因する変化のみである (準一定温度帯). 温度計の感温部が周囲温度の影響を受ける位置にくるとその位置より上では, 平衡温度から大きくずれる. この位置は温度計やるつばの構造に依存する (図 3.15). 温度計を校正する際には, 準一定温度帯が少なくとも数 cm はあることを確認する.

3.4 低温定点 (13.8 K から 84 K)

低温域の六つの温度定点についてこの節で説明する. 水素, ネオン, 酸素, アルゴンの三重点, 及び二つの水素の蒸気圧による温度はカプセル型白金抵抗温度計の校正に用いられる. このうち, ロングステム型白金抵抗温度計はアルゴンの三重点, ごく希には酸素の三重点まで用いられることもある. また, 水素とネオンの三重点は補間用気体温度計の三つの校正点のうちの一つでもある.

蒸気圧測定での最もよい場合の不確かさは 0.2 mK から 1 mK であり, 三重点の場合は 0.2 mK 程度である. 低温の定点を実現するための概念図を図 3.16 に示す.

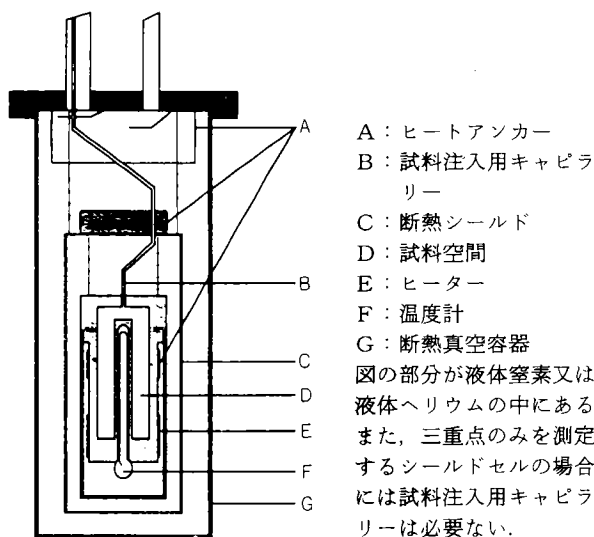


図 3.16 低温定点装置の概念図

3.4.1 蒸気圧測定系

通常、試料の蒸気圧は真空の管の中に入れられたキャピラリーを通して伝達する方法が用いられる。キャピラリーは熱伝導率の低い材料で作られ、内径が 2 mm 程度あれば、熱分子圧効果による誤差を避けることができる。室温からの直接の放射があるとその影響は大きく、温度計と試料の温度が異なることになるため避けなければならない。キャピラリーの各部の温度は試料より低い温度の部分があってはならない。圧力伝達用のキャピラリーの一部で凝縮が生ずると見かけ上、低い蒸気圧を測定することになる。キャピラリーは試料温度よりほんの少し高い温度の部分で放射を取り去ることが必要である。試料より温度の低い部分のないことを確認するためと、キャピラリー両端の静流体圧差を計算するために、キャピラリーの温度分布を測定する必要がある。静流体圧と蒸気圧とは、

$$p = p_r(1 + g \cdot m \cdot h / R \cdot T_{av})$$

の関係で与えられる。蒸気圧 p は室温での圧力 p_r に対して第 2 項の補正が必要である。 $1/T_{av}$ はキャピラリーに沿った温度の逆数の平均値であり、キャピラリーの熱伝導率が既知の場合計算から求めることができる (g : 重力加速度, m : 分子量, R : 気体定数)。

液化した試料の蒸気圧は液体中の不純物にも依存する。液体の出し入れにより、不純物濃度や同位体組成が変化するため、これらの操作により沸点の温度値も変化する。このため気体の純度を測定することができ、試料容器に液体を出し入れできる配管システムであることが望ましい^{(46)–(48)}。

圧力測定の誤差は直接蒸気圧測定の不確かさに影響する (4.4 参照)。

3.4.2 三重点装置

三重点は蒸気圧測定に比べて圧力測定が必要ないという利点がある。低温の三重点はほとんどの場合、凝固しつつある状態や融解しつつある状態ではなく、熱平衡状態 (断熱状態) で実現されている。これらは、気体試料を操作する装置及び精製装置と配管によって接続され試料の交換が可能なセル (解放セル)、又は、丈夫な密封されたセル (密封セル) のいずれかで実現されている。最近では、三重点の実現には後者がもっぱら用いられている。密封三重点セルは予想される最高温度での圧力に耐えるように設計しなければならない。この圧力は、一般に、室温で 0.5 MPa から 10 MPa である。融解曲線の測定には容器の熱容量はあまり重要ではない。密封セルでない場合にはセルが特に丈夫である必要はなく、したがって、同一試料に対して容器の熱容量は密封セル

に比べて一般に小さくすることができる。

セルの構造は、液化気体の熱伝導率が非常に低いことを十分考慮して、試料と温度計との間の熱抵抗できる限り小さくすべきである。試料への熱伝達は、試料容器を銅製の垂直又は水平の仕切り板 (0.5 mm 程度の間隔⁽⁴⁹⁾)、又は、水平に積み重ねた試料容器などで十分行える。いくつかの例を図 3.17 に示す^{(50)–(52)}。また、表 3.3 には銅製容器と定点物質の熱的性質を示す。

セル内での温度勾配を減らすためにも熱流はできる限り小さくする必要がある。このために、セルは 1 重以上の温度制御した熱遮蔽板で覆われ、通常、これら全体が低温液体の中に入れられている^{(53)–(56)}。

ロングステム型温度計の密封三重点セルも基本的にはカプセル型のセルと同じである⁽⁵⁷⁾ が、十分に温度計と熱接触させるために、さらに長い差込み深さが必要となる。最も成功した密封セルの構造を図 3.18 に示す^{(58), (59)}。

低温の三重点も厳密には静流体圧の補正が必要であるが、一般に銅製のセルを用いた場合には、セル全体の平均温度を測定していると推定され、液体の量とともに温度値が変化することを確認した実験はない。密封セルで実現した場合には試料の量が少なく、静流体圧の補正もほとんど無視できる。

3.4.3 三重点の実現

三重点はつぎのようにして実現される。試料を冷却して液化し、さらに固体にする。一般にこの過程は熱交換用のヘリウム (1 Pa 以下) を真空断熱槽に入れて行う。冷却速度はヘリウムの量である程度制御できる。しかし、蒸気圧の高い物質では、熱交換ガスを使うと温度計の近傍に固体ができないことがあるので、熱交換ガスを使わずに固体伝導のみで冷却する場合もある。試料が固体になった状態で、真空にして断熱状態にする。その後セル周囲のヒータを通して熱パルスを通断して加える。熱量はヒータ両端の電圧、電流及び通電時間の積から求める。

融解曲線は試料の融解した割合 (融解分率 F) と平衡状態の温度とから求められる。一般に、融解曲線は、融解直前の上昇曲線 (直線)、相変化中のほぼ平坦な部分、融解後の温度上昇部分から成っている。この曲線の形及び相変化温度は試料の純度及び測定に用いた実験技術に依存する。たとえば、熱平衡状態でない方法での測定では、液体の熱伝導が固体に比べて小さいことから、融解曲線の最終部では周囲温度の影響が大きくなる。融解曲線から三重点の温度を求める方法は、まだ議論されている状態にある^{(60), (61)}。次の二つの方法が使われている。

一つは、融解曲線の最初と最後の 15% を除き、残り 70

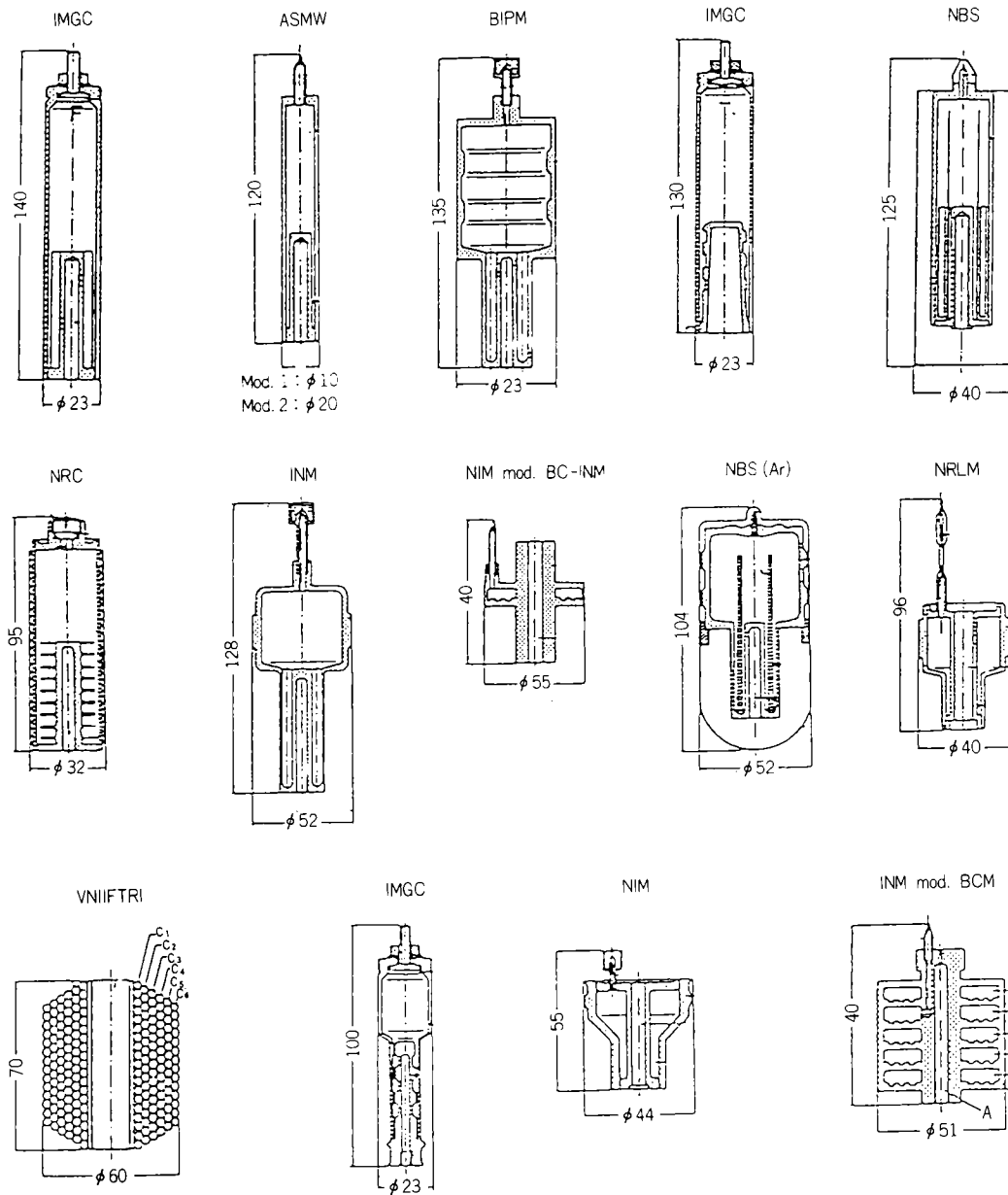


図 3.17 シールドセルの例⁶¹⁾

表 3.3 物質の三重点温度での物質

物質	T_{tr}/K	p_{tr}/kPa	$H_f/(J/mol)$	d_{tp}/d_{NTP}	$\lambda/(Wm^{-1}K^{-1})$	$(H_f/c_p)K$
平衡水素	13.803	7.034	117	1040	0.103	90
平衡重水素	18.689	17.079	197	1040	0.123	110
ネオン	24.556	43.379	335	1728	0.117	33
酸素	54.358	0.1464	444	980	0.196	4.4
窒素	63.151	12.526	720	814	0.161	4.8
アルゴン	83.806	68.892	1189	980	0.125	6
クリプトン	115.776	73	1500	812	0.09	6
クセノン	161.403	81.681	6100	647	0.07	10
2酸化炭素	261.590	518	8400	825	0.158	28
水	273.16	0.61166	6010		5.6	16

注: T_{tr} : 三重点温度, p_{tr} : 三重点での蒸気圧, H_f : 融解エンタルピー, d_{tp}/d_{NTP} : 三重点での密度と20℃ 1気圧での気体との密度の比, λ : 熱伝導率, c_p : 三重点温度での銅の熱容量 (最後の欄は, 試料の量と銅容器の大きさの目安を示した.)

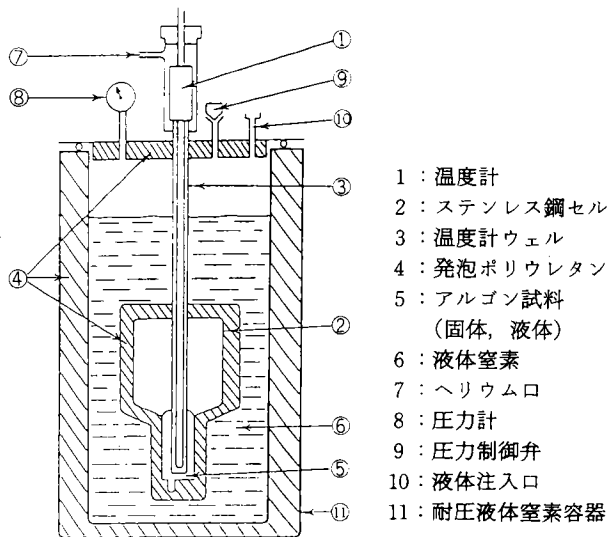


図 3.18 ロングステム型温度計用アルゴン三重点セル装置⁵⁸⁾

%部分の平均値を三重点温度とする方法である。他の一つは、 $1/F$ と温度値の関係から、 $1/F$ の値が 5 と 2 の間での測定値から $1/F=1$ または 0 に外挿した値を三重点とする方法である。第 2 の方法は、先に述べたように不純物が液体中にある場合には、使用している試料の純度を推定することができる。また、融解曲線から不純物が固溶体を作っている場合もある程度推定することができる。 $1/F=1$ を三重点とする考え方は、不純物を含む試料の三重点を意味する。

$1/F$ が 2 以下や 5 以上では試料内の熱平衡に時間を要し、測定技術や測定装置の性能が大きく影響する。しかし、逆に、これらの領域の測定値から装置の性能や測定の技術力を評価することもできるため、 $1/F$ が 2 以下や 5 以上のデータの直線性からのずれを把握しておくことも必要である。固溶体を作らない場合には、試料の純度に依存しない純粋な試料の三重点 ($1/F=0$) を推定することができる。

多くの標準研究所では $1/F=1$ を採用している。なお、平均値を使う方法では $1/F$ では 3.3 から 1.4 の平均値であることから、両者は整合が取れていない。 $1/F=1$ を採用する根拠の一つは、 $1/F$ と温度が直線で近似できないため、 $1/F=0$ に外挿することにより誤差が増大するためである。

低温域の三重点は密封化したセルで実現されることが多いが、室温で気体の試料は開放型の装置でも実現できる。開放型セルを使う利点は試料の量の調整や変更が温度計の取り代えなしに可能である点である。温度計の取り付け操作時は、機械的な振動など温度計に悪影響を与える可能性が最も大きい。

3.4.4 平衡水素の三重点と蒸気圧

水素は、オルト水素及びパラ水素と呼ばれる二つの分子異性体がある。平衡状態のオルト-パラ成分は温度に依存し、室温では約 75% のオルト水素と約 25% のパラ水素から成っている。この状態の水素を『標準組成』という。一方、『平衡組成』という用語はその温度で組成が平衡になった状態の水素を指している。液体では、組成は時間とともにゆっくり変化し、その組成に従った物理特性を示す。沸点では、0.21% オルト水素と 99.79% のパラ水素の組成となり、標準組成の水素の沸点より約 0.21 K 低い温度となる。定点を実現する際に組成の違いによる誤差を避けるため、水素は正確に平衡組成である試料を用いることが必要である。

この平衡組成を得る最も簡単な方法は、水酸化鉄などの適当な触媒を試料容器に入れることである。国際度量衡局の資料によれば、水酸化鉄を活性化するには 115 °C の真空中で最低 24 時間保ち、高純度水素中で保存しなければならない、としているが、ここで指示されている温度やこの手続きについての根拠は必ずしもない。一般にクライオスタット内の試料容器を 115 °C に 24 時間温度制御することは困難であり、また、別の容器で活性化し、空気に触れないで高純度水素中で保存しながら試料容器に移すことも不可能である。このため密封セル以外はこの手続きは現実的でない。ガラス管などに触媒を入れ、100 °C 以上で数時間真空中で触媒を活性化した後、短時間の内に試料容器に入れ、その後真空中で保存する方法が現実的であり、この操作で触媒として十分作用する。試料容器に触媒を入れる方法では触媒と試料の接触の効率がよいため、数時間一定温度に液体水素を保つことで、平衡組成の水素を得ることができる⁶²⁾。

水素の天然同位体組成は、1 mol 中に 0.15 mmol の重水素である。この同位体組成のため、水素の凝縮点 (液相線) と沸点 (気相線) とでは 0.4 mK の差がある。水素では沸点が温度定点として使われている。蒸気圧と温度の関係式は ITS-90 のテキスト¹⁾ に与えられている。

水素点の不純物の影響は比較的少ない。不純物として影響があるのはヘリウム及びネオンであるが、前者は固体水素から取り除くのは簡単である。ネオンの影響は、1 ppm のネオン不純物で水素の三重点で 8 μ K、沸点で 1.5 μ K の影響がある⁶³⁾⁻⁶⁵⁾

3.4.5 ネオン、酸素、アルゴン

ネオンの三重点はヘリウム、水素、酸素、アルゴンの影響はないとされている。しかし、窒素は不純物として 2 mK の温度を下げると言われている。天然同位体組成

表 3.4 酸素三重点の不純物の影響

不純物	$\delta T/mK$
N ₂	-2
Ar	1
Kr	-0.4
Ne	-0.15
He	0.15

のネオンでは同位体組成の違いにより 0.5 mK の差が報告されている^{60), 66)-68)}.

酸素の三重点は不純物の影響が大きい. 各種不純物の影響を表 3.4 に示す.

市販の酸素では, 一般に, アルゴンが含まれており, アルゴンによる汚染は注意が必要である. アルゴンによる 2~3 mK の三重点の温度の増加が観測されている^{38), 48), 56), 61)}.

アルゴンの三重点の実現は比較的容易である. 不純物の影響も比較的小さく, 酸素, 窒素, 二酸化炭素, メタンの影響は, 1 ppm で 39 μK 程度とされている^{52), 53)}.

引用文献

- 1) The International Temperature Scale of 1990 (BIPM, 1990), H. Preston-Thomas: *Metrologia* 27 (1990) 3-10, *ibid* 27(1990) 107, 計量研究所報告 Vol. 40 (1991) 308-317.
- 2) 白柳裕子: 計量研究所報告 Vol. 40(1991) 102-122.
- 3) C.R. Barber, R. Handley and E.F.G. Herington: *Brit. J. Appl. Phys.* 5(1954) 41-44.
- 4) G.T. Furukawa W.R. Bigge: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* (American Institute of Physics, New York, 1982) Vol. 5 291-297.
- 5) J. Ancsin: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* (American Institute of Physics, New York, 1982) Vol. 5 281-284.
- 6) Y. Hermier and G. Bonnier: *Thermal and Temperature Measurement in Science and Industry* (Institute of Measurement and Control, London, 1987) 33-39.
- 7) 櫻井弘久: 熱測定 vol. 19(1992) 113-118.
- 8) J.V. McAllan: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* (American Institute of Physics, New York, 1982) vol. 5, 285-290.
- 9) R.J. Berry: *Can. J. Phys.* 37(1959) 1230-1248.
- 10) R.B. Foster: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* (Instrument Society of America, Pittsburgh, 1972) Vol. 4, 1403-1414.
- 11) J.P. Evans and D.M. Sweger: *Rev. Sci. Instrum.*, 40(1069) 376-377.
- 12) E.H. McLaren and E.G. Murdock: *Can. J. Phys.* 44(1966) 2653-2659.
- 13) E.H. McLaren: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Technology* (Reinhold, New York, 1962) Vol. 3, 185-198.
- 14) J.P. Evans S.D. Wood: *Metrologia* 7(1971) 108-130.
- 15) J.V. McAllan, and M.M. Ammar: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* (Instrument Society of America, Pittsburgh, 1972) Vol. 4, 275-285.
- 16) M.V. Chattle: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* (Instrument Society of America, Pittsburgh, 1972) vol. 4, 907-918.
- 17) G.T. Furukawa: *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 78A(1974) 477-495.
- 18) H.E. Sostman: *Rev. Sci. Instr.* 48(1977)127-129.
- 19) J. Ancsin: *Metrologia* 21(1985) 7-9.
- 20) J. Ancsin: *Metrologia* 26(1989) 167-174.
- 21) J.P. Evans and S.D. Wood: *Metrologia* 7(1971) 108-130.
- 22) L. Crovini, A. Actis and R. Galleano: *High Temp. -High Pressures* 18(1987) 697-705.
- 23) J.J. Connolly and J.V. McAllan: *Metrologia* 16(1980) 127-132.
- 24) M. Ohtsuka and R.E. Bedford: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* (American Institute of Physics, New York, 1982) Vol. 5, 175-181.
- 25) T.J. Quinn: *Temperature* (Academic Press, New York, 1990) 495.
- 26) M.V. Chattle and J. Butler: *Measurement* 7(1989) 146-152.
- 27) B.W. Mangum and D.D. Thornton: *Metrologia* 15(1989) 201-215.
- 28) M.V. Chattle, R.L. Rusby, G. Bonnier, A. Moser, E. Renaot, P. Marcarino, G. Bongiovanni and G. Frassinetti: *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry* (American Institute of Physics, New York, 1982) Vol. 5 311-316.
- 29) B.W. Mangum: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* (American Institute of Physics, New York, 1982) Vol. 26, 211-215.
- 30) J. Bonhoure and R. Pello: *Metrologia* 19(1983) 15-20.
- 31) M. Arai and H. Sakurai: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* (American Institute of Physics 1992) Vol. 6 315-318.
- 32) E.H. McLaren: *Can. J. Phys.* 36(1958) 585-589.
- 33) M.V. Chattle and A.I. Pokhodum: *Measurement* 7(1989) 146-152.
- 34) B.N. Oleinik, M.M. Drinianinov, and V.A. Zaamkovets: *CCT 15e Session, Doc. CCT/84-1*.
- 35) B.W. Mangum: *Metrologia* 26(1989) 211-218.
- 36) S. Sawada: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* (American Institute of Physics, New York, 1982) Vol. 5, 343-346.
- 37) E.H. McLaren: *Can. J. Phys.* 35(1957) 1986-1106.
- 38) E.H. McLaren and E.G. Murdock: *Can. J. Phys.* 38(1960) 100-118.
- 39) E.H. McLaren: *Can. J. Phys.* 37(1959) 422-432.
- 40) J.V. McAllan and M.M. Ammar: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* (Instrument Society of America, Pittsburgh, 1972) Vol. 4, 275-285.
- 41) G. Never and O. Brost: *Inst. Phys. Conf. Series No. 26(1975) 446-452*.
- 42) G. Bongiovanni, L. Crovini and P. Marcarino: *Metrologia* 11(1975) 125-132.

- 43) M. Takiya : CCT 12e Session, Annexe T30, T154-T159.
- 44) T. Ricolfi, and F. Lanza : High Temp. -High Pressures 9(1977) 484-497.
- 45) E.H. McLaren : Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (Reinhold, New York, 1962) Vol. 3 185-198.
- 46) J.P. Compton and S.D. Ward : Metrologia 12(1980) 101-113.
- 47) J. Ancsin : Metrologia 9(1973) 26-39.
- 48) R.C. Kemp and W.R.G. Kemp : Metrologia 15(1979) 155-159.
- 49) J. Ancsin : Metrologia 9(1973) 147-154.
- 50) G. Bonnier : Bulletin du BNM(Paris) 22(1975) 14-18.
- 51) K. Mitsui and A. Inaba : CCT 12e session Annexe T12, (1978) T98-T99.
- 52) F. Pavese and D. Ferri : Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (American Institute of Physics, New York, 1982) Vol. 5, 217-227.
- 53) J. Ancsin and M.J. Phillips : Metrologia 5(1969) 77-80.
- 54) J. Ancsin : Metrologia 6(1970) 53-56.
- 55) F. Pavese : Metrologia 14(1978) 93-103.
- 56) R.C. Kemp W.R.G Kemp and J.A. Cowan : Metrologia 12(1976) 93-100.
- 57) J. Ancsin and J. Phillips : Rev. Soc. Instr. 47(1976) 1519-1512.
- 58) G. Bonnier : Thermal and Temperature Measurement in Science and Industry (Institute of Measurement and Control, London, 1987) 57-68.
- 59) G. Bonnier and R. Malassis : Bulletin du BNM(Paris) 22(1975) 19-22.
- 60) F. Pavese : BIPM Monographie 84/4(1984) 221.
- 61) F. Pavese, J. Ancsin, D.N. Astrov, J. Bonhoure, G. Furukawa, R.C. Kemp, H. Maas, R.L. Rusby, H. Sakurai and SK Ling : Metrologia 20(1984) 127-144.
- 62) H. Sakurai : Jpn J. Appl. Phys. 17(1978) 1141-1142.
- 63) J. Ancsin : Metrologia 13(1977) 79-86.
- 64) J.P. Compton : Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (Instrument Society of America, Pittsburgh, 1972) Vol. 4 195-209.
- 65) R.C. Kemp and W.R.G. Kemp : Metrologia 14(1978) 9-13.
- 66) J. Ancsin : Metrologia 14(1978) 1-7.
- 67) J.P. Compton : Metrologia 6(1970) 69-74.
- 68) J.V. McAllan : Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (American Institute of Physics, New York, 1982) Vol. 5 285-290.

4. 白金抵抗温度計

ITS-90 では、平衡水素の三重点 (13.8033 K) から銀の凝固点 (1234.78 K) の温度領域の温度 T_{90} を、定められた組み合わせの定義定点点で校正した白金抵抗温度計と、定められた補間式を用いて定義している。補間計器として用いられる白金抵抗温度計にはいくつかの条件が課せられている。また、一つの温度計を高温から低温域まで使用することはできない。

4.1 白金抵抗温度計の構造

ITS-90 の補間計器として使用する標準用白金抵抗温度計は、高純度の白金線を用いて製作される。ほとんどの温度計に使われている白金線は線引きされており、抵抗体を成形した後に焼き鈍しする。ITS-90 に使用する温度計の素子は4本の測定導線が用いられている。抵抗体は、通常、無誘導かインダクタンスが低くなる構造で巻かれている。この低インダクタンスは一般に好ましく、特に温度計を交流で測定するには重要な要素となる。実際に ITS-90 を実現するために用いられる白金抵抗温度計は、少なくとも次の条件

$$W(29.7646 \text{ }^\circ\text{C}) \geq 1.11807 \dots\dots\dots (4.1)$$

$$W(-38.8344 \text{ }^\circ\text{C}) \leq 0.844235 \dots\dots\dots (4.2)$$

の一つを満足しなければならない。ここで $W(T)$ は水の三重点での抵抗値と温度 T での抵抗値の比である。アルミニウムの凝固点以上銀の凝固点まで使われる白金抵抗温度計はさらに、

$$W(961.78 \text{ }^\circ\text{C}) \geq 4.2844 \dots\dots\dots (4.3)$$

の条件を満足しなければならない。この最後の条件は絶縁抵抗が高温で悪化した温度計を除くための条件である。しかし、現在市販されているもので、上の二つの条件のいずれかを満足し、最後の条件を満足しないような温度計は報告されていない。

白金導線は白金-ガラスシールで導線が温度計から取り出されている。外部で白金導線は銅導線に半田付けされる。直流での測定には市販の銅導線が利用できる。なお、多心線の場合に内部で絶縁されていないより導線は、より線の1本が切れた時に雑音が発生し、その場所の特定と対策が困難になるため、直流測定には使用すべきでないとされている。しかし、品質のよい国産の線では、少なくとも内部の断線によるノイズは 0.1 mK 相当を越えるものでなく、使用ができないことはほとんどない。外国製の導線を使う場合には単線の方が無難である。交流測定ではテフロン線又はポリエチレン線を使うべきである。一般に、3種類の標準用白金抵抗温度計が使われている。すなわち (a) カプセル型温度計、(b) ロングシステム型温度計 (高温用ロングシステム型温度計を除くという意味で中低温温度計である)、(c) 高温用ロングシステム型温度計 (又は高温用温度計)。

カプセル型温度計は低温域で使用することを目的としており、通常、室温以下に用いるが、156 °C、場合によっては 232 °C まで使われることもある。

ロングシステム型温度計は 0 °C 以上を主に、場合によっては 84 K から、660 °C までを目的としている。ただし、マイカを巻き枠に使った温度計は、マイカからの水分を

取除くための適当な処理をしない場合には, 約 500 °C 以上で使用すべきではない. 高温用温度計は銀の凝固点まで使うことを目的に特別に製作されたものである.

カプセル型及びロングステム型温度計は, 0 °C で約 25 Ω であり, 約 0.1 Ω/K の感度を持っている. 高温用温度計は, 0 °C で 0.2 Ω から 2.5 Ω の抵抗値である.

温度計を本来設計された温度以上で使用することは, 電氣的絶縁の劣化や白金線の汚染などにつながる. 電氣的絶縁の劣化は一般的に冷却すると消えることが多い. 不可逆的な現象は, 白金線の汚染やガラスシールから封入気体が拡散している場合が多い. この場合には温度計として使用することができない. このほか, 場合によっては, 過剰加熱により白金線コイルが変形することもある. 過剰加熱は特に低温域での校正値に影響する. 一つの温度計を高温と同時に低温域で使用することは推奨できない.

4.1.1 カプセル型白金抵抗温度計

カプセル型白金抵抗温度計は 13.81 K から 273.16 K の温度領域の標準補間計器として使用される. さらに, 30 °C, 157 °C, また場合によっては 232 °C まで使用されることもある. カプセル型白金抵抗温度計の構造の一例を図 4.1 に示す. 白金の抵抗体はロングステム温度計とまったく同様に巻かれており, 直径約 5 mm 程度の閉じた白金シースに入れられている. 形は小さいが, 構造はロングステム型温度計とまったく同じであるため, 機械的な振動には弱く, 特に慎重な取り扱いが必要である. カプセル型白金抵抗温度計はロングステム型温度計のように焼き鈍しをすることができないため, 機械的ショッ

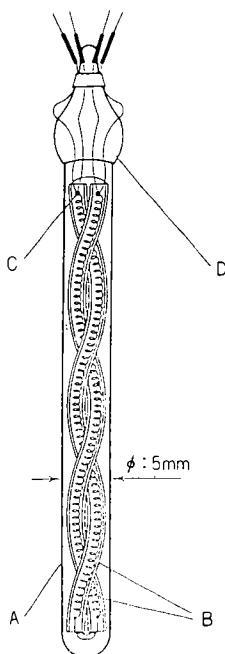


図 4.1 カプセル型白金抵抗温度計の例 (Barber 型)

Tinsley 社が製作している温度計.

A: 白金シースの外径は約 5 mm 長さ約 50 mm, B: 0.07 mm の白金線を保持するガラス管, C: 測定導線の接続点, D: ガラス/白金シール

この他, 図 4.2 及び図 4.3 のうち Meyers 型の構造のカプセル型白金抵抗温度計がある. 前者は Leeds & Northrup 社が製作している. 後者は計量研究所 (澤田重明) が最初に製作し, (株) チノーが商品化している.

クなどで一度白金線に応力が加わると抵抗値がドリフトし, その後使用できなくなる. 30 mm~50 mm の白金導線がシースを封じるガラスを通して出されている. シース内には, 一般に, 室温で約 30 kPa のヘリウムが封入されている. 電気回路との接続は通常の半田が用いられるが, ガラスからの白金導線に応力を加えないように注意する必要がある.

カプセル型白金抵抗温度計は, 通常銅ブロックの温度計ウェルに挿入して使われる. 導線は, 絶縁した銅の細線が使われる. 導線から温度計への熱の流入を取り除くため, 導線を銅ブロックに熱アンカーするとともに, 少なくとも 1 回銅ブロックの温度と近い温度で熱アンカーする. 熱アンカーの方法は熱の流出入に依存するため, 銅線の数, 太さ, 長さ及びアンカーの形状, 方法によって異なる^{1), 2)}.

ITS-90 では白金抵抗温度計の低温の下限は 13.81 K となっている. 低温では, 白金抵抗温度計の抵抗値と感度が小さくなり, また, 低温での温度特性は, 白金線の応力に大きく依存するようになる. 24.5 K 以上では 1 mA の測定電流が用いられているが, この温度以下では, 感度の低下を補うため 13.8 K では約 3 mA の測定電流が用いられる. この電流でも, 抵抗値が水の三重点での抵抗値の 1/100 から 1/1000 程度に減少しているため, 自己加熱は 0.2 mK を越えることはない.

校正後の温度計の取扱いは, 通常の手取り扱いや水の三重点での抵抗値の監視以外の特別な扱いの必要はない. 水の三重点の測定ではさきに述べたように, 別の管に温度計を入れ, この管に絶縁液体を入れて, 水槽中で予冷した後, 三重点セルの温度計ウェルに入れる. 高温での上限温度は, ガラスシールの電氣的な絶縁劣化, 熱伝導用のヘリウムの拡散による消失によって制限される. 精密測定でなければ, 空気が封入されているもの (低温では使用できない) などでは, ずの凝固点まで使用できるものもある.

4.1.2 ステム型白金抵抗温度計

ステム型白金抵抗温度計の代表的な構造の例を図 4.2, また, 高温用白金抵抗温度計の例を図 4.3 に示す. センサー部の白金線はストレインフリーの状態であることが必要で, これを支えるための石英棒に軽く掛けた状態になっている. これは抵抗のドリフトをなくすために必要な条件であるが, このため機械的衝撃には弱く注意を要する. 白金抵抗温度計を数 cm 上から落とすだけでも数 mK 抵抗値が変化する.

実際に白金抵抗温度計を使う場合, この性能を十分発揮させるには水の三重点での抵抗値 $R_{t,pw}$ を測定し, 抵

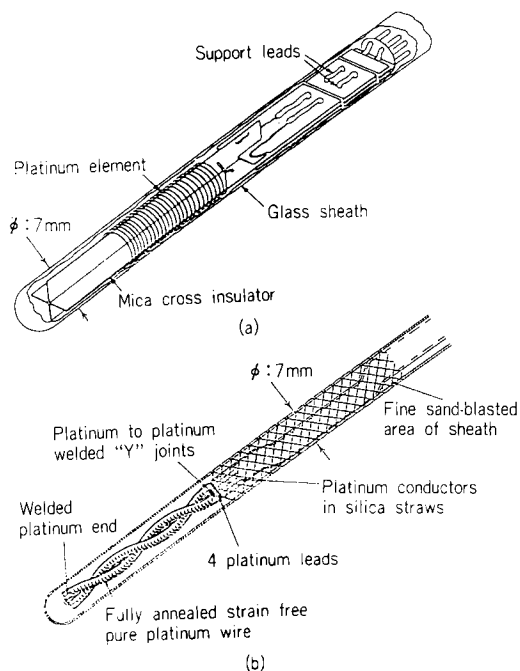


図 4.2 ロングステム型白金抵抗温度計の例 (Meyers 型 (a) 及び Barber 型 (b))

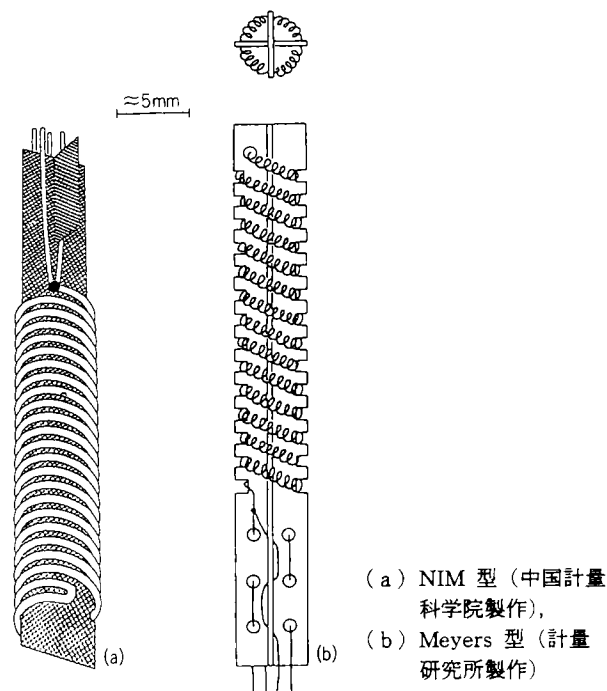


図 4.3 高温用白金抵抗温度計の例

抗値の変化を長期間にわたって把握する必要がある。温度計を校正した時点の R_{tpw} に比べて値が変わっている場合でも新たに測定した R_{tpw} を用いて抵抗比 W を計算することで、この変化分の影響を数分の1にすることができる。逆に変化を無視して元の R_{tpw} を用いて温度

値を求めると、変化量 ΔR_{tpw} に対して、温度 T_{90} では $W(T_{90}) (dT_{90}/dW) (\Delta R_{tpw}/R_{tpw})$ に相当する誤差を含むことになる。

4.2 白金抵抗温度計の使用法

標準用の白金抵抗温度計は機械的振動に非常に弱い。わずかな取り扱い上の不備でもその抵抗値が変わってしまう。衝撃、振動などにより、白金線とその巻枠との間の応力が加わると抵抗値が変化する。このため、必要に応じて水の三重点での抵抗値を監視する必要がある。以下、白金抵抗温度計を使って温度標準を設定する場合に必要な事項を述べる。

4.2.1 ロングステム白金抵抗温度計の熱処理

白金抵抗温度計の抵抗値のドリフトを抑えるためには適切な熱処理が不可欠である。このため、使用目的に従って適切な熱処理を行わなければならない。次の三つの場合について熱処理法を述べる。

(1) 420℃以下で使用する場合

白金抵抗温度計の使用温度の上限が 420℃を超えない場合は、使用前に 600℃で 1～2 時間保ち、白金線を熱処理する。その後毎分 1K 程度の降温速度で冷却するのがよい。この熱処理の前後で R_{tpw} の変化を測定し、この値が必要とする精度に安定するまで、この熱処理を繰り返す。この結果最終的に安定した R_{tpw} の値は 420℃以下の温度からの急冷やこの温度以下での使用中に変化することはほとんどない。

(2) 420℃～660℃で使用する場合

420℃を超えて温度を測定する場合にはさらに注意を要することがある。それは 450℃から 500℃付近で白金線表面の酸化状態が変化することによる^{3),4)}。この温度付近以下で酸化状態であった白金線の表面はこの温度より上では還元される。この結果抵抗値が変化する。このため、450℃以上を測る場合その温度を測定した後 450℃までは毎分 1K 程度で降温し、450℃から室温までは急冷する。これは白金線表面の同じ還元状態で $R(T_{90})$ と R_{tpw} を測定する必要があるからである。熱処理を行う場合もこのことに注意する必要がある。測定しようとする温度より 50℃から 100℃高い温度に保った後 450℃までは徐冷し、この温度から室温までは急冷する。この熱処理を繰り返して、水の三重点での白金抵抗温度計の抵抗値を必要とする精度まで安定させる。

この酸化還元における抵抗値の変化量は 1mK 程度であるが、この大きさは内部に封入された気体の酸素分圧に依存するため、使用する白金抵抗温度計が適切に作られたものかどうかを確認することが望ましい。室温で

の酸素分圧が数 kPa 以下であれば問題はないが, 10 kPa を上回ると 420 °C~450 °C 付近で抵抗値のドリフトが観測される。

(3) 660 °C 以上で使用する場合

660 °C 以上にはこの温度域で使用するために作られた高温用白金抵抗温度計がある。これは構造的には中低温用温度計と同じであるが, より大きな線径の白金線を用い, 素線の受ける種々の影響が小さくなるように製作されている。また一般に, 低抵抗にすることで絶縁抵抗の低下の影響を小さくしている。ITS-90 ではこの温度域で使用する温度計に対して式 (4.3) の条件が満たされることを要求している。これは銀の凝固点温度における絶縁抵抗に対する条件とみなすことができる。

2.5 Ω 型の高温用白金抵抗温度計の場合, 銀の凝固点では 17 MΩ の絶縁抵抗によるリークが 1 mK の誤差に相当する⁵⁾。このリーク量には抵抗測定法の影響もあり, 一般に AC 法では DC 法より見かけ上低い絶縁抵抗が観測される。

この温度で使用する温度計は 1000 °C~1100 °C での熱処理を行う必要がある。R_{tp} を測定しながら熱処理を続けると, 初期には抵抗値が大きく減少するが, 徐々に安定する。高純度の白金を用いたものほど短い熱処理時間で安定化する傾向がある⁶⁾。(2)の場合と同様に 450 °C までは毎分 1 K 程度で徐冷をする必要がある。この熱処理中を含め, この温度に曝されている白金抵抗温度計は, その白金線, 巻棒, 測定用導線などの間で, 熱膨張, 重力, 摩擦などが微妙なバランス状態にあり, わずかな振動でも特性を大きく変えることになる。特に, 2重コイルを使用している高温用白金抵抗温度計の取り扱いはこの影響が大きいといわれている。高温での不安定性の最大の理由は今のところこの点にあり, 取り扱い技術の不足により, コイルとコイルが接触するなどが見られる。その他は 660 °C 以下の場合と同様である。

1000 °C 付近の温度で高温用白金抵抗温度計を使用する場合, 温度計外部からの白金素線の汚染にも注意する必要がある。ニッケル, クロム, 鉄などは石英を透過する可能性があり, これらにより抵抗値の著しい増加を引き起こす^{7), 8)}。

このため高温での使用に当たっては, 石英保護管の表面をなるべく清浄に保つ必要がある。このことはまた石英の失透を避けるためにも有効である。

4.2.2 石英管の失透

白金抵抗温度計の問題点の一つに白金線の汚染と石英管の失透がある。両者とも高温になるに従い急激に増加する。このため, 白金抵抗温度計の石英管は, エタノー

ルなどを使って常に清浄に保つ必要がある。アルカリ物質や指の指紋などが石英管に付着していると高温での石英管の失透を促進する。石英の失透は不可逆過程の相変化であり, 白色で脆く気体を透しやすい物質となる。初期の段階であれば, アルミナ粉末でサンドブラストすることで取り去ることもできるが, この場合には, 再度焼き鈍しや校正を行わなければならない。

4.2.3 温度計の挿入長の影響と熱平衡

カプセル型温度計では, 温度計全体が測定対象と熱平衡状態にすることが必要であり, さらに, 測定導線もこの温度に完全に熱アンカーすることが必要である。測定導線からの熱流がある状態で使用したカプセル型温度計の出力は, 導線からの熱流に大きく依存ため, 測定の意味がほとんどない。

ロングステム型温度計の感温部を測定対象と熱平衡状態にするためには, 一定温度の環境の中で挿入長を変えても, その表示温度が変化しない程度の挿入長が必要である。たとえば, ロングステム型温度計用の定点装置などでは, 温度計ウェルに沿って, さきに述べた静流体圧の影響を補正した時の温度計の表示が一定であり, 時間的にも変化がないならば, 十分な挿入深さになっている。

さらに, 放射の出入りによる影響も考慮しなければならない。この検査は非常に面倒であり, しかも, 実行するには一つの温度で数時間を必要とする。しかし, 挿入深さの試験は, 温度計の表示が測定対象と熱平衡状態の温度を表しているかどうかを調べるために必要不可欠な作業であり, 常に行う必要がある。挿入長の影響は, 温度計の構造や測定する温度に依存する。前者に影響する要因の一つは縦方向の放射であり, 途中で遮蔽板やシース表面の不透明化が必要である。この他の軸方向の熱流は熱伝導によるもので, ほとんどシースの材質と肉厚で決まる。現在のロングステム型温度計の多くは石英管をシースに使っている。

低温域 (420 °C 以下) では, 主として, 横方向の熱伝導で感温部の温度と周囲の温度が決まる。この横方向の熱伝導は温度計の自己加熱による温度上昇に逆比例している。自己加熱は簡単に測定することができる (4.2.5 参照)。

挿入長への影響は, 軸方向の放射とシースを通しての放射及び熱伝導によるものがある。たとえば, かつての Meyers 型の場合には, 0 °C で 11 cm, 230 °C で 14 cm, 420 °C で 17 cm, 630 °C で 14 cm と報告されている (図 4.4(a))。高温用白金抵抗温度計についてのデータはほとんどない。挿入深さの影響は個々の温度計に依存するため, 精密な温度測定, 特に, 温度計の校正の際に

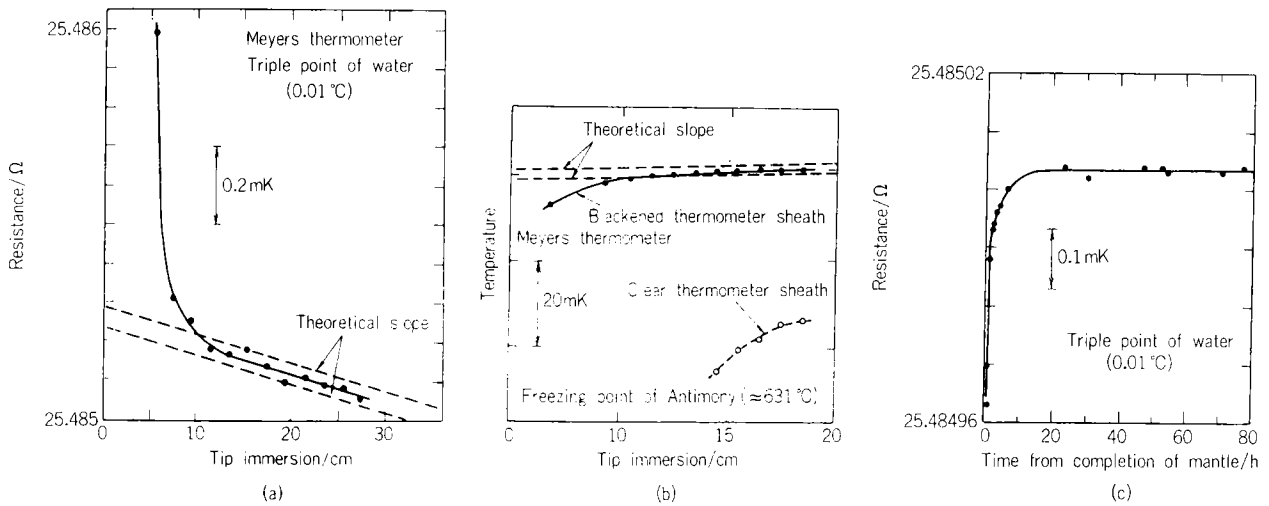


図 4.4 挿入深さの影響 (a), (b)
水の三重点の経時変化 (c)

は軸方向の位置と温度表示との関係を調べておく必要がある。100℃以下の場合には、挿入深さとともに感温部に外からの放射を直接受けないように、放射シールドを設けることが必要である。

4.2.4 静流体圧補正

温度定点を測定する場合、実際に十分な挿入長を取ることは、静流体圧補正が必要なことになる。静流体圧補正は、計測系全体の感度と浸没深さの両者を調べるのに適している。ITS-90の温度定点の圧力効果の表から導かれた勾配と、温度計からの出力が挿入深さに比例する部分の勾配とが一致しているなら、十分な挿入深さと十分な測定の分解能があることになる。

液相-固相界面内の挿入深さが20cm以下しかない定点セルでは、校正する温度計は挿入深さが小さくて済む温度計しか使用できない。又は、測定精度は落ちるが必要な挿入深さを外挿することによって校正することができる。この外挿は、通常、露出しているステムの部分の温度を定点温度より数ケルビン以内で高くするように電気炉の温度を制御することにより行う。たとえば補助ヒータを付けるか、ヒートパイプを使うか、セルから露出している部分に特別にヒータを巻くなどの方法で行うことができる。これらが有効であるか否かは、静流体圧の高さ依存性を測ることより確認できる。

低温域の温度定点にも静流体圧による温度勾配が生じているが、一般に銅容器が使われ、試料の量も数mLであるため、あらわに測定した例はない。多くの場合補正をする必要はない。

4.2.5 自己加熱効果

抵抗測定は必ず抵抗体に電流を流して測定しなければ

ならない。この測定電流の当然の結果として、抵抗線は周囲の温度に比べて加熱されている。水の三重点に、25Ω ロングステム型抵抗温度計を入れ、1mAの測定電流を流したときの典型的な水平方向の温度分布の形は図4.5のようになっている。自己加熱の影響は、温度計自身の構造による効果と温度計を取り付けた外部に依存する効果とがある。

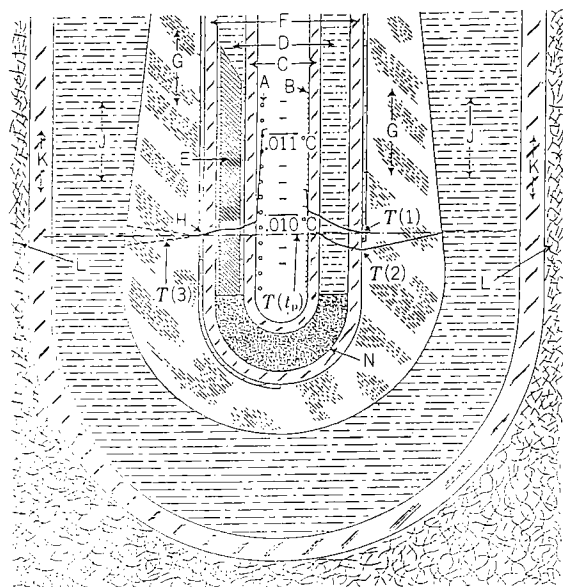


図 4.5 水の三重点セルでの自己加熱の影響¹⁾ (計算値)
A:白金線, 2重コイルの白金抵抗温度計の場合(左側), B:白金線, 1重コイルの白金抵抗温度計の場合(右側), C:ガラスシース, D:熱交換用の水, E:アルミニウム(熱接触用), F:三重点セルのウェル壁, G:氷塊, H:内部界面, J:水, K:セルの外側のガラス, L:冷却用水, N:ポリウレタン保護スポンジ, T₁, T₃:内部水/水境界面のある場合の温度分布, T₂, T₄:内部境界面のない場合の温度分布

温度計の構造と温度が決まると内部の温度分布はほぼ一定である。水の三重点セルを用いた時には、この内部の温度上昇は $0.3 \text{ mK/mA}^2 \sim 1.2 \text{ mK/mA}^2$ であり、大きい時には 4.5 mK/mA^2 に達する。たとえば、 25Ω の温度計の場合には、水の三重点で 1 mA の測定電流では、Meyers 型で約 0.35 mK 、Leeds & Northrup 型で 0.65 mK 、澤田型で 1.2 mK 、Tinsley 型で 3 mK 程度が典型的な値である。しかし、温度計の構造が同一の場合でも、個々の温度計による違いは 0.3 mK/mA^2 程度ある。一方、温度計の取り付け状態による自己加熱の効果は周囲熱の流れに依存し、場合によっては、時間とともに変化する。自己加熱の効果は、測定電流を零に外挿することで推定する。これには、二つの電流比が $1 : \sqrt{2}$ である電流を使って抵抗を測定した抵抗値 R_1, R_2 から、電流が零の時の抵抗値 R_0 を

$$R_0 = R_1 - (R_2 - R_1) \dots \dots \dots (4.4)$$

で推定する。多くの場合、数%の精度で R_0 の推定ができる。この二つの電流での温度差が必要精度より大きい場合や、 R_0 の推定値が測定のために変化する場合には、測定電流を小さくして R_0 を推定する必要がある。

温度計を校正する際に用いられる定点装置や比較装置、実際に温度計を用いる環境により、この自己加熱の大きさは異なる。したがって、校正値は必ず電流を零にした時の抵抗値を求め、この温度計を使用する時には必ず自己加熱による温度上昇を補正して、又は、自己加熱が必要とする精度以下であることを確認して使用することが必要である。

4.2.6 放射の影響

白金抵抗温度計による温度測定の誤差要因の一つに放射による熱流入の影響がある。感温部が見ることのできる測定対象以外の熱い又は冷たい面があれば、温度計の温度値が変化することになる。水の三重点を測定する場合には、室内の光が温度計のステムの露出部や温度計孔のガラス部から入射することで 0.2 mK 程度の誤差になる。したがって、水の三重点セルを完全に水槽の中に入れ、室温以上の温度の熱源からの放射が温度計に達しないようにする必要がある。十分に放射の影響を取り除けない場合、挿入深さを 35 cm 程度にすれば 0.05 mK までの精度が確保できる。逆に、高温では放射が外に出るため温度が下がる。特に、透明石英管などを通して散逸する放射の影響は非常に大きい。

この熱の出入りはいわゆる“放射のバイブ”によるものである。温度計のシース内の内部反射による放射損失である。この損失は温度計のシースをサンドブラストすることや感温部の少し上の部分の 15 cm から 20 cm

程度に黒鉛を塗ることで少なくすることができる。同様な現象は定点セルでも生じている。この場合にはサンドブラストや黒鉛を塗ることが困難なら、セルの設置方法を工夫して、実質的に定点温度に近い不透明な表面のみからの放射が当たるようにする。

引用文献

- 1) J.G. Hust : Rev. Sci. Instrum. 41(1970), 622-624.
- 2) R.C. Kemp, W.R.G. Kemp and J.A. Gowan : Metrologia 12(1976) 93-100.
- 3) R.J. Berry : Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (American Institute of Physics, 1982) Vol. 5, 743-752.
- 4) R.J. Berry : Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (American Institute of Physics, 1982) Vol. 5, 753-762.
- 5) X. Li : CCT 17e Session, Doc. CCT/89-40(1989).
- 6) S. Sawada, M. Arai and H. Sakurai : Bulletin of NRLM 35(1986) 89-96.
- 7) R.J. Berry : Metrologia 16(1980) 117-126.
- 8) P. Marcarino, R. Demattes, M. Gallorini and E. Rizzio : Metrologia 26(1989) 175-181.
- 9) H.J. Jung, X. Li and J. Fischer : CCT 17e Session, Doc. CCT/89-110(1989).
- 10) E.H. McLaren and E.G. Murdock : Can. J. Phys. 44(1966) 2631-2659.
- 11) J.L. Riddle, G.T. Furukawa and H.H. Plumb : NBS Monograph 126(1973).

5. ^3He 及び ^4He の蒸気圧測定

5.1 ヘリウムの蒸気圧

0.65 K から 5.0 K の温度領域では、ITS-90 はヘリウムの蒸気圧と温度の関係を使って T_{90} を定義している。この章ではヘリウムの蒸気圧測定のための方法を述べる。

ヘリウムに限らず、蒸気圧は、原則として、純粋な試料の液体と気体が熱平衡になる状態での気体の圧力をいう。この蒸気圧は純粋試料を容器に入れ、液体と気体の境界面での圧力の絶対値を測定することで求められる。蒸気圧温度計での温度は、蒸気圧と温度の与えられた関係を使って求める。

ITS-90 に与えられたヘリウムの蒸気圧と温度の関係は、EPT-76 によって実験的に求められた実験式を改良したものであり¹⁾、この関係式は 1982 年の国際度量衡委員会²⁾ で、EPT-76 の導入に次いで承認された³⁾。 ^4He に関しては、ラムダ点 (λ 点) で二つの式が温度の 1 回微分までが連続であるように決められている。2 回微分は連続ではなく、物理学的にもこの温度で 2 回微分が連続であるという要請はない。

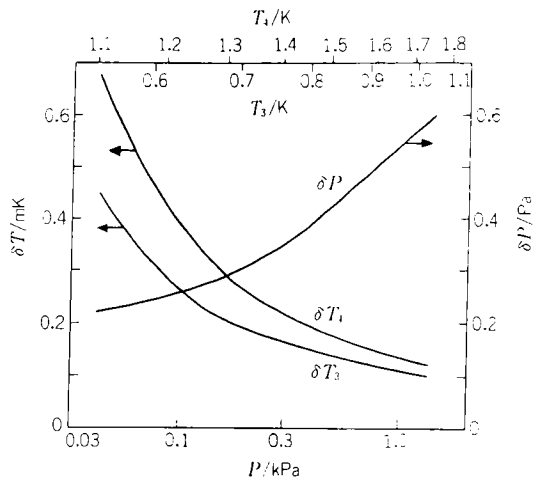


図 5.1 ³He 及び ⁴He の低温域での圧力感度と温度の関係

蒸気圧測定の上限は臨界点で決まってくる。しかし、ITS-90 では、二つの同位体に関するヘリウム蒸気圧と温度の関係式は臨界点より少し低い温度まで使用することとなっている。臨界点に近づくに従って、温度と蒸気圧の関係を定めることは困難となるためである。また、低温の限界は、蒸気圧が 100 Pa 程度になるまでの温度である。この温度以下では、ヘリウムの蒸気圧を使って 0.5 mK の精度で温度を測定することは困難である。0.5 mK は ITS-90 の一つの実現精度の目安である。しかし、ITS-90 の式は、他の実現法があればこの温度以下まで拡張して用いることができるとされている³⁾。蒸気圧と温度の関係を図 5.1 に示す。

5.2 ヘリウム蒸気圧温度計

5.2.1 ヘリウム-4 (⁴He)

ヘリウム-4 (⁴He) の蒸気圧測定に関する最近の研究結果はほとんどない。したがって、ここで述べる ⁴He の蒸気圧測定法は 1960 年代以前の古い技術であって、最近行われている技術とはかけ離れていることも考えられる。現在の研究対象は、この温度領域の熱力学温度測定の精度を上げること、これによるヘリウムの物性、つまり、ピリアル係数や蒸気圧式の検討、実用的な温度計の校正法の改良などに移っている。

過去の実験法と現在の方法との主な違いは圧力測定法、すなわち、圧力測定器の違いである。しかし、現在蒸気圧測定に使うことのできる圧力計が、1960 年代に使われていたカセットメータと水銀U字管を組み合わせた方法に比べて精度面で優れているということはまったくない。このため蒸気圧目盛を実現する場合の精度に関しても、当時よりよい点はあまりない。ここで述べる方法が最良

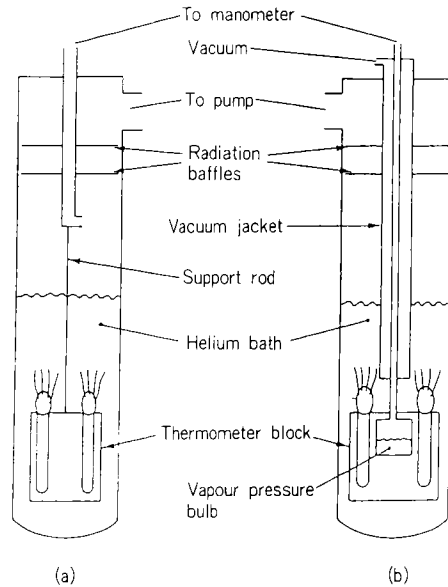


図 5.2 国際度量衡局が推奨する ⁴He 蒸気圧測定法の概念図 (a) は ⁴He-II に適する (b) は ⁴He-I に適する

の方法という意味ではなく、ITS-90 を実現する一つの方法である。特に、ここで示す ⁴He の超流動状態での蒸気圧測定法については、国際度量衡局の資料に基づいて記述したが、その実現精度についての評価がまったく行われておらず、実現方法の信頼性についても根拠が乏しい。

蒸気圧温度計の最も簡単な形は、蒸気と熱平衡状態にある液体が存在する液体ヘリウム容器である。⁴He では液体は一般に熱流を減らすことに配慮した、すなわち、蒸発を減らすように配慮したクライオスタット又は液体貯蔵容器中で、貯蔵されている。カプセル型温度計を校正するためのこの様な蒸気圧温度計の概念図を図 5.2(a) に示す。このクライオスタットでは液体冷媒が蒸気圧測定用の液体である。蒸気圧は蒸気中の細管を通して室温の圧力計で測定する。蒸気圧測定用の細管は先端が液面近くになるようにする。一方、蒸気圧の制御は通常流量調整弁で調整する。温度の層状のむらをなくすために、蒸気圧を減圧しながら、したがって温度は順次低下させながら測る。図には示してないが、底にヒータを取り付ける場合もある。このヒータは温度を上昇させるためと、低電力を加えて液体を攪拌する目的に使用する。

この温度領域では液体自身の対流は弱く、液体中には非常に大きな温度勾配が生ずる。この温度勾配は一定速度での減圧、つまり温度が下降している時でも生じ、低温になるに従って大きくなる。λ点付近では 5mK 以上に達する⁴⁾。再加熱する時にも蒸気圧を一定に制御し

ていない系では、温度の応答は遅く、大きな温度分布が生ずる。

この温度勾配の問題は図 5.2(b) のように別に蒸気圧測定用の銅製の試料容器を使うことで避けることができる。この試料容器の中で、蒸気と液体の境界面を周囲の液体とは独立に実現する。この閉じた系では容器の中の液体の割合は温度が下がると増加するため、ヘリウムの液面が容器の中にできるように試料の量を調整する。液体を注入する細管（通常ステンレス鋼又は熱伝導の悪い他の材料で作られ、直径 2 mm 程度の管）は、同時に蒸気圧を測定する管となるため、この管の中で液化が起こらないように断熱することが必要である。比較的簡単な断熱でもコールドスポットは対流のために自動的に消えるとの報告もあるが⁵⁾、室温までステンレス鋼の管を使って真空断熱するのが望ましい。さらに、銅製の被覆やヒーターを巻き、この細管の一部の温度を上昇させ、静流体圧の補正量を小さくする方法もある。圧力測定用の細管に断熱を行わないで 4.2 K を測った場合には、この補正は約 0.5 mK となるのに比べ、真空の管で断熱した場合の補正は 0.1~0.2 mK となる。さらに、この 0.1 mK~0.2 mK に相当する圧力補正を正確に行うためには、配管の温度分布を測定することが必要である。さらに低温域では気体の密度が減少するため、静流体圧の補正はほとんど必要ない。

図 5.2(b) では圧力測定用細管に放射トラップは付けていない。圧力測定用の細管の直径が 2 mm 程度で、途中の配管の壁で室温からの放射が吸収されない場合には、蒸気圧容器への放射による熱流は 1.4 mW 程度となる。液体ヘリウムでの熱の吸収がないとすれば銅ブロックがこの熱を吸収することになるが、この熱で銅ブロックに温度勾配が生ずることはない。放射トラップを付けるなら細管の底の近辺に付けるが、放射トラップの形状を慎重に設計する必要がある。細管を曲げる程度ではあまり効果がなく、他の手法でもこの部分に液体ができない工夫が必要である。蒸気圧容器に真直な細管を付けても液体が付く可能性があり、測定誤差となる。液体が細管の一部にあるとパルス状の圧力変動が生ずる。このため、圧力細管が周囲の液体ヘリウムに触れる部分はできる限り短くするのが望ましい。圧力細管を銅ブロックまで断熱真空の管でカバーすることも可能であるが、この場合の室温からの細管の熱伝導による熱流入は 0.1 mW 程度となる。この熱量は銅ブロックで吸収できるが、断熱用の真空配管の部分には放射シールドを設ける必要がある。

断熱真空の管と圧力測定細管の接触を避けるために、

スペイサーを設ける方法、熱膨張による変形を補正するために上部にベローズを使う方法、O-リングによる可動部を設ける方法などがある。スペイサーの取り付けによって放射の影響を軽減することもできる。

蒸気圧測定用の容器を使う方法は、常流動液体ヘリウム (He-I) の場合のみで、超流動ヘリウム (He-II) には適さない。超流動ヘリウムは細管の壁を上り、温度の高い場所で気化し、容器へ戻っていく。このため、試料容器の中の温度分布や配管中の圧力分布により、蒸気圧測定に数 mK の誤差が生ずる⁶⁾。この超流動の影響はラムダ点を中心に蒸気圧と温度（校正する抵抗温度計の抵抗値）の連続性（1 回微分）を観測することで、超流動フィルムの存在の有無を推定でき、装置の性能を評価することができる。

一方、図 5.2(a) の装置では、ラムダ点以下の超流動ヘリウム状態でもうまく作動すると言われている。この図の場合には、超流動フィルムの気化は容器を冷却するために使われ、蒸気圧には影響が少ない。さらに、超流動ヘリウムの非常によい熱拡散により液体中での温度勾配はほとんどなくなる。この方法の限界は、冷却用の真空ポンプの能力と、多くの場合、低圧での熱分子効果によって決まってくる。後者は、図 5.2(b) に比べて圧力測定用の管径を太く（10 mm 以上）にすることで解決できる。配管などに適当な放射シールドを取り付けることは必要である。

二つの方法を使うことで、⁴He の全温度領域の蒸気圧目盛を実現することができ、さらに、両装置による結果を比較することもできる。

5.2.2 ヘリウム-3 (³He)

最も広範囲に ³He の蒸気圧測定を行ったのは Sydorick ら⁶⁾ であり、この結果から ³He の 1962 年目盛が作られていた。³He に関しても ⁴He と同様に、1960 年代の成果以上の最近の成果は見あたらない。³He の問題点は試料の値段が ⁴He に比べて 1000 倍であることと ⁴He による汚染があることである。自然界には ³He はほとんど存在しないので、逆に ⁴He が ³He によって汚染されることについては考慮する必要がないし、他の物質は固化してしまい不純物とはならない。

値段が高いため ³He は一般に閉じた系で使われ、繰り返し使われることが多い。小さな試料容器の中に ³He を液化し、冷却と同時に測定にも使うことが多い。この場合には蒸気圧は別の測定用の管を試料容器に取り付けて測定する。一般に 10 cm³ 程度までの ³He の液化は、⁴He を減圧冷却して 1.5 K 以下にすることで実現することができる。⁴He の容器を使って冷却する場合には、

その後断熱して（多くの場合機械的に、または ^4He を完全に蒸発させて）、つぎに ^3He を減圧して冷却する。 ^3He の気化熱は冷却に必要な熱量に比べて大きいため、到達温度は排気速度と熱リークの兼ね合いで決まってくる。0.5 K までは到達することができる。しかし、試料容器への熱リークと液体の蒸発による吸熱のための熱流があるため、 ^3He の液体と温度計などの測定物が熱平衡であることを確保するには、十分な熱交換ができるような試料容器の設計が必要である。

通常の ^3He の中には約 0.1% の ^4He が含まれており、これによる誤差は 3 K で約 0.6 mK となる⁶⁾。このため、さらに、精密な測定には、冷却用とは別に 1 cm³ 程度の小さな蒸気圧測定用容器を設け、この中に 0.01% まで純度を上げた試料を使って蒸気圧を測ることが望ましい。

5.2.3 ^4He - ^3He 蒸気圧の同時測定システム

^3He と ^4He の蒸気圧を同時に測定するには、両者の試料容器を付けた比較ブロックが必要である。図 5.3 は磁性温度計とヘリウム蒸気圧を比較するために設計された装置である⁷⁾。この装置では、銅ブロックにヘリウム容器を付けて、 ^4He 液体中の断熱真空槽内に保持している。 ^4He のポットは約 50 cm³ で冷却用と蒸気圧測定用を兼ねている。 ^4He の超流動膜を避けるために、0.6 mm のオリフィスをポットの出口に付けている。超流動膜はこのオリフィスで気化する。圧力測定用の管は排気管（直径約 6 mm）のオリフィスから約 4 cm 上部で接続してある。このため超流動膜の逆流の影響はないとされている。オリフィスでの蒸気圧とこの接続部分

での圧力差は 1.4 K 以上では無視できる。さらに低い温度での精密な測定を行うには大きなオリフィスが必要となる。 ^4He のポットは螺旋状の銅板で熱平衡を確保している。

図 5.3 の装置では、 ^3He の冷却容器とは別に高純度の ^3He 試料を入れた蒸気圧測定用の小さな試料容器を取り付けている。液体 ^4He バスと室温間の冷却用の配管の直径は約 20 mm で、適当な放射シールドを施している。蒸気圧測定用には、4.2 K までは直径約 2 mm で、それ以上の領域は、 ^4He には 6 mm の、 ^3He には 5 mm の配管を用いている。この配管での熱分子効果による影響は、 ^3He については 0.65 K で約 1 mK であり、 ^4He については 1.25 K で約 1 mK である。熱分子効果の影響はこれらの温度より下がると急激に増加する。熱分子効果の影響を少なくするには、さらに太い管が必要であるが、一方、 ^3He で 3.2 K までの蒸気圧測定をするには多量の試料が必要となる。低圧での熱分子効果の影響を小さくし、しかも ^3He の量を少なくする方法としては、クライオスタット内のある部分から管の直径を太くする方法がある。この場合には配管の温度分布を推定することが困難になるため、二つの管を接続している部分に抵抗温度計などを取り付け、この部分の温度を測定することが必要となる。

蒸気圧測定での補正項としては、熱分子効果のほかに静流体圧の補正がある。この補正のためにも配管の温度分布を測定しておくのが好ましい。図 5.3 のように蒸気圧測定用の管が 4.2 K の冷却用液体ヘリウムの中を比較的長い距離にわたっている場合には、非常に大きくなり、0.6 mK 程度となっている。さらに、 ^4He の排気管での熱振動を緩和させるための処理をしておくことが必要である。（通常ウールの栓とか管を太くするなどに対処する。）蒸気圧測定の他の注意事項としては、コールドスポットを避けることである。

このほか、室温から低温部に接続されている配管の内部は洗浄しておくことが必要である。脱着した蒸気が低温部に拡散し再び吸着する。この拡散による圧力勾配が低圧では影響する。

5.3 圧力測定

ITS-90 では水素の蒸気圧、ヘリウムの蒸気圧、及び補間用気体温度計で圧力測定が必要となる。

表 5.1 は水素及びヘリウムの蒸気圧の測定に必要な事項をまとめてある。この表でも分かるように、ITS-90 の温度領域を 0.5 mK の精度で完全にカバーするには 100 Pa から 200 kPa の圧力領域を 0.5 Pa~75 Pa の

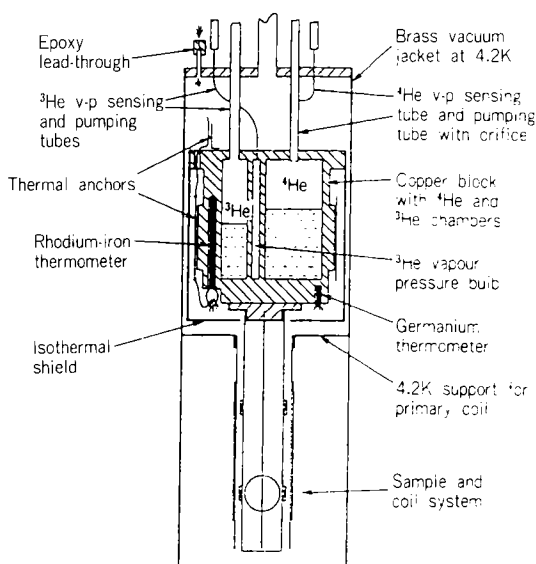


図 5.3 ^3He 及び ^4He の蒸気圧温度計の概念図⁷⁾

精度で絶対測定する必要がある。表の感度の欄からも分かるように、測定装置は一定精度の装置より相対的な精度が一定の装置が必要である。

多くの領域に関しては、室温での圧力測定という意味ではそれほど厳しい要求ではない。2 K まで (³He では 1.2 K まで) の T_{90} を 1 mK の精度で得るには 10 Pa の精度の水銀圧力計 (簡単な光学系の助けをかりて) で十分であり、約15倍の感度がある油圧力計 (精度は悪いが) は、さらに低温域で使うことができる。

0.1 mK 程度の精度が必要になると、圧力測定は非常に複雑な装置が必要になる。特殊な水銀圧力計を使うこともできるが、使い勝手が良くない。石英ブルドン管圧力計、ダイヤフラム圧力計は十分な感度があり、使い勝手もよい。しかし、これらは一定感度の圧力測定装置であり、広範囲の校正が必要である。また、石英はヘリウムを通してしまう。

重錘型圧力計をいわゆる『絶対圧』測定器として使うのが最も望ましい。測定領域全体にわたって相対精度が一定であり、過度の難しさもなく、約 20 ppm の相対精度が得られる。これはヘリウム蒸気圧温度計では 0.025 mK に相当する。

5.3.1 水銀圧力計

圧力測定の古典的な方法は水銀を使った圧力計を使う方法である。U字管の水銀面をカセットメータで読む方法は 3 Pa 程度が限界であるが、静電容量^{8),9)}、光波干渉計^{10),11)} という技術で読み取ると 3 ppm 程度で絶対値が、また 1 ppm の圧力比の測定が可能である。しかし、この精度での測定になると、水銀面の不確かさ、長さ測定、水銀の密度、静流体圧補正、水銀の蒸気圧補正及び表面張力などが影響してくる。さらに、蒸気圧測定では重力加速度の値 g が必要である。気体温度計の場合には圧力比のみが必要であり、水銀の密度の系統的な誤差や g の値は相殺する。

温度 t_{90} で、圧力 p でバランスしている円柱状の純粋な水銀の平均密度 $\rho(t_{90}, p/2)$ は、0 °C ~ 40 °C の温度領域で、

表 5.1 ヘリウム及び水素の蒸気圧

物質	温度 T_{90}/K	気圧 p/Pa	感 度	
			$(dp/dT_{90})/(PaK^{-1})$	$(d \ln p/dT_{90})/K^{-1}$
H ₂	17.035	33 321.3	13 320	0.400
	20.27	101 292	30 009	0.296
⁴ He	1.25	114.73	757	6.598
	1.5	471.54	2 289	4.854
	2.0	3 129	9 200	2.939
	2.1768	5 041.8	12 408	2.461
	2.5	10 227.8	20 062	1.962
	3.0	24 046.4	36 018	1.498
	3.5	47 045.4	56 773	1.207
	4.0	81 616.2	82 330	1.009
	4.2221	101 325	95 329	0.941
	4.5	130 260	113 235	0.869
³ He	5.0	196 016	151 189	0.771
	0.65	115.91	1 081	9.325
	1.0	1 160.11	5 501	4.741
	1.5	6 709.28	17 797	2.653
	2.0	19 999.2	36 348	1.817
	2.5	44 018.4	60 715	1.379
	3.0	81 825.7	91 831	1.122
	3.1968	101 321	106 571	1.052
3.2	101 662	106 826	1.051	

$$\rho(t_{90}, p/2) = \frac{\rho(20^\circ C, p_0)}{[1 + A(t_{90} - 20^\circ C) + B(t_{90} - 20^\circ C)^2] \cdot [1 - \chi(p/2 - p_0)]} \dots \dots \dots (5.1)$$

で与えられる。ここで、 $A = 1.8120 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ C^{-1}$ 、 $B = 8 \times 10^{-9} \text{ } ^\circ C^{-2}$ 、 $\chi = 4 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ 、 $p_0 = 101325 \text{ Pa}$ 、 $\rho(20^\circ C, p_0) = 13545.854 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ である¹²⁾。

水銀柱の直径が数 cm 以下の場合には水銀面の毛管現象による下降の補正が必要であるが、その上で述べたいくつかの誤差の補正は容易である。水銀面の下降は精密な圧力測定では不確かさの主要因となる¹³⁾。表面張力による液柱の高さの誤差は実験的にも理論的にも検討されている¹⁴⁾⁻¹⁶⁾。表面張力が $0.4 \sim 0.5 \text{ Nm}^{-1}$ の範囲ではこの毛管現象による液面の下降は表面張力にほぼ比例する。実用的には水銀の表面張力は水銀の表面状態や容器の表面状態で $0.4 \sim 0.58 \text{ Nm}^{-1}$ の値を取る。また、しばしば液柱の高さと圧力によってある程度の履歴が見られる。表面張力の状態が不明な場合には、たとえば 10 Pa の精度が必要なら水銀の管の直径を 15 mm 以上にすべきである。直径を 30 mm 以上にすれば、ほとんどこの表面張力の影響は 0.15 Pa 以下となり、無視することができる。

5.3.2 重錘圧力計

重錘圧力計の精度は、質量、重力加速度、ピストンの

有効断面積の測定精度で決まってくる。一つのピストンを用いた場合、圧力の設定は質量を変えることで行う¹⁷⁾。原理的な精度の限界は有効断面積の測定精度による。有効断面積は直接直径を測定するか、水銀圧力計など圧力を測定して有効断面積を決定する。ステンレス鋼の熱膨張係数は $2\sim 3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であり、圧力係数は $-5 \times 10^{-6} \text{MPa}$ である。このほか、重りが大気中で測定されているのなら、浮力補正が必要である。重りの質量測定に関しては浮力補正も含めてほとんど問題がない。しかし、ピストン類の浮力補正は慎重に行うべきである。すべての重りがステンレス鋼ではなく別の金属、たとえば質量を減らすためにアルミニウムなどで造られていることもある。熱膨張率が $2 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ を越えることもあるため、ピストン類の平均温度も測るべきである。

重錘圧力計を絶対圧測定に使う場合にはピストンがある空間を真空にする。また、重力加速度の値も必要である。さらに、ピストンとシリンダーの間の気体の流れとこれに伴うベルジャー内の残留圧力の影響を考慮して補正しなければならない。圧力発生位置がピストンの下降によって2 cm程度位置が変化する。この影響は1気圧で数 ppmの変化(アルゴンの場合)に相当する。

重錘圧力計は本来測定器ではなく、ピストンの決まった断面積と変えることのできる重りなどで決まる圧力発生器である。その最小圧力はピストンの重さで決まってくる。ピストンは洗浄する必要がある。また連続した圧力を測定することができないため、重錘圧力計で発生した圧力を差圧計の基準圧力として使い、圧力は差圧計で測定するという方法が一般的である。ヘリウム蒸気圧測定では差圧計で基準圧力との差を測定する。このため、差圧計は校正が必要である。差圧計の校正は、たとえば、2台の重錘圧力計で校正することもできるし、一定の温度の容器中に気体を入れてこれを基準に、1台の重錘圧力計で校正することもできる。前者が望ましいが、ヘリウムの蒸気圧を測定する場合には、差圧計が平衡になるように液体ヘリウムの温度を変え、蒸気圧が重錘圧力計の発生する圧力に等しくなるように調整して圧力を測ることもできる。この方法では差圧計の校正が不用であり、平衡になる指示値のみを確認すればよい。

^4He の蒸気圧測定では重錘圧力計にも蒸発してくる ^4He を使って圧力を発生させる方法がよい。しかし、 ^3He については ^4He による ^3He の汚染を避けるために、空気又はアルゴンなどを用い、 ^4He を用いることはできない。また、 ^3He システムの管に空気やアルゴンなどが入り込まないようにする必要がある。このため、差圧計の零点のチェックの際には ^3He が散逸することになる。

^3He の蒸気圧測定では ^3He の消費を最小限にするため、一連の測定の最初と最後に差圧計の零点を検査する方法が一般的である。

重錘圧力計は、2 kPa から 200 kPa で約 10 ppm の正確さがあり、分解能は 1 ppm 程度である。2 kPa 以下の圧力は別の装置を使って測定する必要がある。

気体を補給する配管系がない場合にはピストンとシリンダーの間から漏れる気体によってピストンの位置が下がって、測定時間が限られる。通常 5 min 程度一定にすることは可能であり、改良した方法もある¹⁸⁾。

5.3.3 石英ブルドン管圧力計

石英ブルドン管圧力計は運搬用及び補間用圧力計として使われている。また、ヒステレシスを減らすためにサーボフィードバック機構を使って大きな変形を制限した圧力計もある。気体の容積も重錘圧力計に比べて小さいが、石英はヘリウムを通し安いという欠点がある。ヘリウムの蒸気圧の測定では特に問題がないが、気体温度計のように物質質量が一定であることが必要な場合やわずかにヘリウムを含む試料に対しては、石英ブルドン管圧力計を直接使うことはできない。

石英ブルドン管圧力計は直接重錘圧力計で校正して使用する。長期的にも安定であるが、定期的な校正が必要である。精度はフルスケールの 10 ppm 程度であり、100 Pa から 100 kPa まで使用できる。石英ブルドン管圧力計はダイヤフラム圧力計と同様に、重錘圧力計と異なり、直接読み取りができ圧力の変化に応答させることができる。

5.3.4 ダイアフラム差圧計

ダイヤフラム差圧計は通常二つの電極の間に、張力を加えた金属の薄膜で構成されている。薄膜の両側間の圧力差による薄膜の変位を電気容量ブリッジで高精度に検出する。高精度の測定には温度制御と除振が必要である。絶対測定には 0.1 kPa から 1 MPa で使うことができる。重錘圧力計で校正することができ、定期的に校正すれば、0.01~0.05%の正確さが得られる。

零位法で使う場合には、温度依存性、圧力依存性、ヒステレシス、零点の安定度などが精度を決める要因となる。直線性は校正には便利であるが本質的な問題ではない。この方法では、100 kPa で 0.1 ppm の分解能を得ることも可能である。温度係数は約 1 Pa/°C である。再現性をよくするには、ダイヤフラムにあらかじめ応力を加えておき、その後は、それ以上の圧力を加えないことや逆圧を加えないこととされている¹⁹⁾。

この零位法は気体温度計に広く適用され、気体容器にある気体を圧力測定系から分離するために用いられてい

た. この方法により死体積を大幅に減らすことができ, それに伴う誤差を軽減し, さらに, 圧力測定系の選択にも自由度を増した. また, 重錘圧力計で避けることのできない気体の漏れに対しても差圧計を用いることで解決できる. 気体容器の気体圧と重錘圧力計の残留差圧を測定するのにダイヤフラムを用いることによって, 単に零位法の検出器としてではなく, 重錘圧力計が不連続な圧力でしか操作できないという欠点がある程度補うこともできる.

絶対圧の測定操作 (すなわち, 背圧を真空にした状態) では, 通常重錘圧力計が測定できない 2 kPa 以下の圧力領域を埋めることができ, たとえば 1 K 以下の ^3He 蒸気圧温度目盛を実現する場合など, 十分な精度での低温域の温度測定が可能となる. さらに, 温度測定に用いられる気体で純度が問題になる場合 (一ほとんどの温度定点の実現には該当するが) にはダイヤフラム圧力計で試料を, たとえば, 水銀蒸気などから隔離することに使うことができる.

カプセル型圧力変換器は気体が密封されたフレキシブルなカプセルで構成されており, その可動面が水晶共振器に圧力を伝えている. 水晶の共振周波数は加えられた応力, したがってカプセルの圧力の関数となる. 校正したカプセル型圧力変換器では, その精度は約 1 気圧で約 10 Pa である.

5.3.5 熱分子効果補正

熱分子効果による圧力差は, 温度勾配のある部分の配管の直径が, 気体分子の平均自由行路に比べて小さい場合に生ずる. 熱分子効果によって, 高温側 (通常は室温) の圧力は低温にある試料容器の圧力に比べて高くなる. 一定の直径の管の場合のこの圧力差は, 両端の温度, 管の直径, 気体の圧力, 管の材質及び気体の管表面での滞在係数 (accommodation coefficient) に依存する. 滞在係数は管表面の状態に依存する. しかしながら熱分子効果とこれらの関係を直接議論した文献はない. Weber & Schmit²⁰⁾ がパイレックスガラスについての実験データを, また, McConville²¹⁾ がパイレックスガラス及びステンレス鋼の管についてのデータを表す実験方程式を得ている. この結果では, パイレックスガラスに比べてステンレス鋼の方が 10~15% 大きな影響があるが, 分子が移動してない場合には材質には依存しないで一致すべきである. Weber & Schmidt の式は複雑で使うには不便である. しかし, パイレックスガラスについては数% の精度で次の近似式が使える²²⁾.

$$\frac{(p_H - p_L)}{p_L} = (2 \times 10^{-9}) (R \cdot p_L / \text{m} \cdot \text{Pa})^{-1.99} [(T_H / \text{K})^{2.27} - (T_L / \text{K})^{2.27}]$$

$$\dots\dots\dots (5.2)$$

ここで, p_H , p_L , T_H , T_L はそれぞれ半径 R の管の両端の圧力及び温度である. この式の結果は, McConville の計算結果と $T_H = 293 \text{ K}$ で, $R \cdot p_L > 2 \text{ m} \cdot \text{Pa}$ では 1% で, $R \cdot p_L = 1.0 \text{ m} \cdot \text{Pa}$ では 4% で一致している. ステンレス鋼の場合にはこの結果に 1.1 倍する. しかし, 気体が長時間配管表面に接触している場合には, 二つの管での熱分子効果は一致しなければならないため, 両者の差が生じないはずである. 温度が一定になった蒸気圧温度計や気体温度計はこの状態に相当する. パイレックスガラスのこの式は, 熱分子効果の大きさを推定するために使われるべきであり, 10% 以上の誤差を見積もって設計すべきである.

^3He 及び ^4He の蒸気圧測定での一定の直径の管を使っている場合には, 熱分子効果の圧力差の 90% は 70 K と 300 K の温度領域で発生している. したがって, この影響を少なくするためには, 直径を変えた (太くした) 管を二つ以上接続した管を使うことが望ましい. しかしながら, ^3He を 0.65 K で測定するという特別な例では補正は無視できない. この温度では直径 5 mm の一様な管を使っても約 1 mK の補正が必要である.

気体温度計については次節で扱う.

引用文献

- 1) M. Durieux, R.L. Rusby: *Metrologia* 19(1983) 67-72.
- 2) CIPM: Procès verbaux de séances, 8 and T5-6.
- 3) BIPM: *Metrologia* 15(1979) 65-68.
- 4) G. Calaland, M.H. Edlow and H.H. Plumb: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* (Reinhold, New York, 1962) Vol. 3, 413-417.
- 5) E. Amler, and R.P. Hudson: *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 56(1956) 99-104.
- 6) S.G. Sydorik, R.T. Roberts and R.H. Sherman: *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 68A(1964) 547-588.
- 7) R.L. Rusby and C.A. Swenson: *Metrologia* 16(1980) 73-87.
- 8) H. Preston-Thomas and C.G.M. Kirby: *Metrologia* 4(1981) 30-40.
- 9) L.A. Guildner, H.F. Stimosn, R.E. Edsinger, R.L. Anderson: *Metologia* 6(1970) 1-18.
- 10) J. Bonhoure and J. Terrian: *Metrologia* 4(1967) 59-68, 148.
- 11) K. Mitsui, H. Sakurai and T. Mochizuki: *Temperature, Its Measurement and Technology in Science and Industry* (Instrument Society of America, Pittsburgh, 1972) Vol. 4, 333-338.
- 12) D. Ambrose: *Metrologia* 27(1990) 245-247.
- 13) W.G. Brombacher, D.P. Johnson and J.L. Cross: *NBS Monograph* 8(1960) 1-59.
- 14) J. Kistemaker: *Physica* 11(1944-46) 277-286.
- 15) W. Cawood and H.S. Patterson: *Trans. Far. Soc.* 29(1933) 514-523.

- 16) F.A. Gould and TR. Vickers : J. Sci. Instrum. 29(1952) 85-87.
- 17) R.S. Dadson, S.L. Lewis and G.N. Peggs : The Pressure Balance, Theory and Practice (HMSO, London, 1982).
- 18) W. Neubert : PTB-Mitteilungen 87(1977) 369-370.
- 19) F. Pavese : Metrologia 17(1981) 35-42.
- 20) S. Weber and G. Schmidt : Leiden Commun. 246C(1936) 1-13.
- 21) G.T. McConville : Temperature, Its Measurement and Control in Science and Technology (Instrument Society of America, 1972) Vol. 4, 159-165.
- 22) C.A. Swenson : CCT 17e Session, Doc. CCT/89-27, 7(1989).

6. 気体温度計

ITS-90 は三つの温度で校正した定積気体温度計によって、3 K からネオンの三重点 (約 24.6 K) の温度領域の温度 T_{90} を定義している。この気体温度計を補間用気体温度計と呼ぶ。

気体温度計で熱力学温度を測定するには、一つの温度 (水の三重点) を基準として、装置に依存するすべての定数や使用する気体の物性定数を実験的に決定するか、あるいは何らかの方法で推定しなければならない。これらの定数の決定や推定は一般に困難を伴い、たとえば、装置の定数を決定するために新たな多くの装置や実験が必要になる。このため気体温度計を使って、簡単に熱力学温度を測定することはできない。しかし、使用する温度領域を限定し、その温度領域内に二つまたは三つの基準となる温度を採用することで非常に簡略化することができる^{1),2)}。これにより測定上の多くの困難を取り除くことができる。ITS-90 はこの条件を満たし、0.1 mK の測定精度を得るためには、それほど厳しくない条件で、この気体温度計を設計することが可能である。しかも熱力学温度を測定するときに必要となる補正がほとんど無視できる。ITS-90 はこのような気体温度計を 3 K から 24.5 K の補間計器として採用している。

しかし、ITS-90 を実現することを目的に補間用気体温度計を設計し、製作した実例はほとんどない。以下に述べる方法は主として熱力学温度を測定する目的で設計された気体温度計からの類推であり、一つの指針と考えるべきである。設計に当たっては、ITS-90 の実現に必要な精度と周辺測定器の精度との関係を考慮すべきである。

6.1 設計基準

補間用気体温度計は主として 2 次関数で表現されている。2 次関数からの最も大きい偏差はヘリウムのピリア

ル係数 $B(T)$ である^{3),4)}。しかしながら、ITS-90 で採用している補間式からの偏差は、4.2 K 以上 24.6 K での温度領域では、0.02 mK 以下となっている。4.2 K 以下まで適用する場合には、ITS-90 ではあらわにピリアル係数の補正を行った式を使って対処している。これらのピリアル係数は ⁴He については Steur ら⁵⁾ によって、また、³He については Maticotta ら⁶⁾ によって与えられたものである。

図 6.1, 表 6.2 及び表 6.3 は気体温度計の概念図とその補正の結果をまとめたものである^{6),7)}。また、図 6.1 (c) の場合の各種の補正項と ITS-90 での校正との関

表 6.1 ヘリウムの第 2 ピリアル係数値

T_{90}/K	$B_3(T_{90})/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	$B_4(T_{90})/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$
3	-86.03	-120.36
3.5	-72.48	-100.19
4.2221	-58.2	-79.76
5	-47.17	-64.46
7	-29.63	-40.80
10	-16.11	-23.10
13.8033	-7.25	-11.82
15	-5.37	-9.48
17.0357	-2.78	-6.25
20.2711	0.29	-2.49
24.5561	3.12	0.95

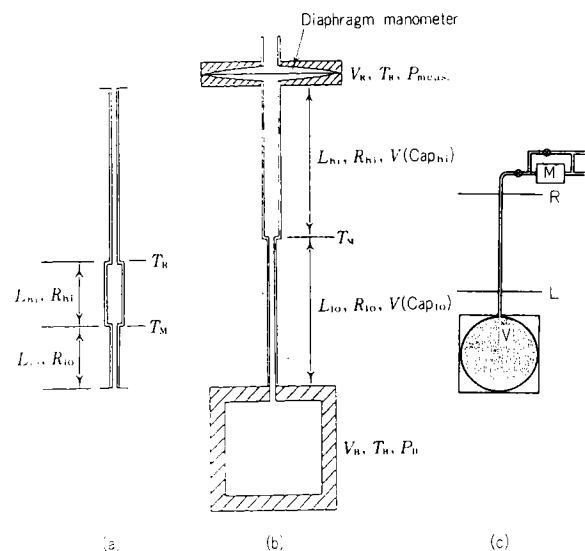


図 6.1 補間用気体温度計の例

表 6.1 の計算に使った数値は、 T_B : 気体容器の温度、 $V_B=1000 \text{ cm}^3$, $T_R=295 \text{ K}$, $R_{hi}=1.0 \text{ mm}$, $R_{lo}=0.5 \text{ mm}$,
 (a) $V_R=5 \text{ cm}^3$, $L_{hi}=L_{lo}=25 \text{ cm}$, $T_M=80 \text{ K}$,
 (b) $V_R=3.5 \text{ cm}^3$, $L_{hi}=L_{lo}=10 \text{ cm}$, $T_M=4.2 \text{ K}$
 (c) V : 気体容器, L : 4.2 K, R : 295 K, M : 圧力計,
 図 6.2 の計算に使った数値は、 V : 1000 cm^3 , $R-L$: 860 mm, $L-V$: 130 mm, $R-M$: 5 cm^3 である⁷⁾

表 6.2 補間用気体温度計の設計例 (1)

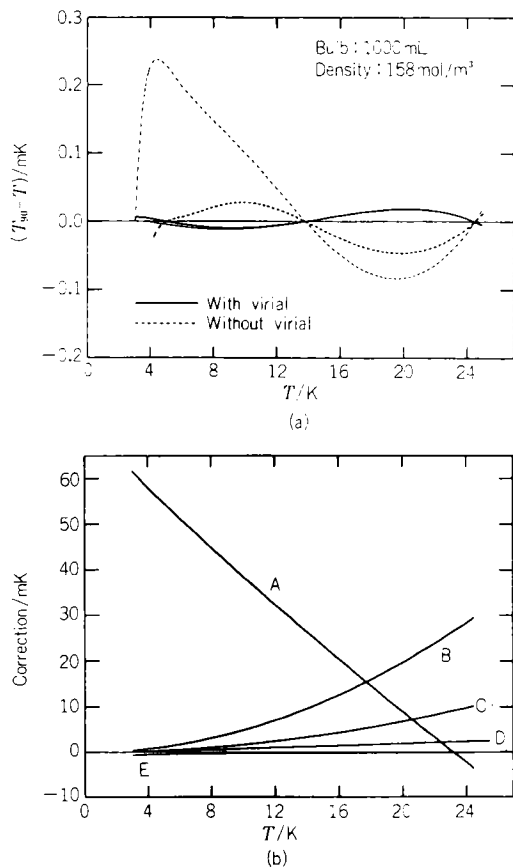
T_{90} K	p (meas) Pa	ΔT (Fit) mK	ΔT (A) mK	ΔT (TM)		ΔT (deadspace)				ΔT (virial)		
				Cap_{hi} mK	Cap_{lo} mK	ΔT (TE) mK	V_R mK	Cap_{hi} mK	Cap_{lo} mK	${}^4\text{He}$ (B) mK	${}^4\text{He}$ (C) mK	${}^3\text{He}$ (B) mK
2.50	3246.4	-0.13	0.09	-0.18	-0.04	0.00	0.11	0.03	0.03	59.63	0.08	41.77
3.00	3913.9	-0.04	0.11	-0.15	-0.03	0.00	0.16	0.05	0.05	57.77	-0.03	41.30
3.20	4181.0	-0.01	0.11	-0.14	-0.03	0.00	0.17	0.05	0.05	57.09	-0.08	41.04
4.20	5515.1	0.00	0.15	-0.11	-0.02	0.00	0.30	0.08	0.08	53.95	-0.12	39.36
6.00	7916.0	-0.01	0.21	-0.08	-0.02	0.00	0.61	0.17	0.16	48.63	-0.13	35.53
8.00	10583.3	-0.02	0.27	-0.06	-0.01	0.00	1.08	0.31	0.29	42.77	-0.14	30.77
10.00	13250.4	-0.01	0.33	-0.04	-0.01	0.00	1.69	0.48	0.44	36.97	-0.14	25.78
12.00	15917.0	-0.01	0.39	-0.04	-0.01	0.01	2.44	0.69	0.61	31.23	-0.14	20.67
13.80	18316.7	0.00	0.45	-0.03	-0.01	0.01	3.23	0.91	0.80	26.13	-0.15	16.02
16.00	21249.4	0.01	0.51	-0.03	-0.01	0.02	4.34	1.22	1.05	19.94	-0.15	10.29
18.00	23915.1	0.02	0.56	-0.02	0.00	0.04	5.49	1.54	1.30	14.36	-0.16	5.05
20.00	26580.4	0.02	0.61	-0.02	0.00	0.07	6.78	1.91	1.57	8.81	-0.16	-0.21
22.00	29245.5	0.02	0.67	-0.02	0.00	0.11	8.20	2.31	1.86	3.29	-0.17	-5.49
24.60	32709.5	0.00	0.73	-0.02	0.00	0.20	10.26	2.88	2.27	-3.85	-0.17	-12.36
26.00	34574.7	-0.02	0.76	-0.02	0.00	0.26	11.46	3.22	2.50	-7.68	-0.18	-16.07
28.00	37238.7	-0.07	0.81	-0.02	0.00	0.38	13.29	3.74	2.85	-13.15	-0.18	-21.37
30.00	39902.5	-0.15	0.86	-0.02	0.00	0.54	15.25	4.29	3.21	-18.60	-0.19	-26.68
32.00	42566.0	-0.27	0.90	-0.01	0.00	0.75	17.36	4.88	3.59	-24.04	-0.19	-31.99

備考: この表の図 6.1 (a) に示した構造の気体温度計について実際に計算した結果である。以下各欄について補足説明をする。
 T_{90} : 気体容器の温度であり, 4.2 K, 13.8 K, 24.6 K で熱力学温度と一致しているとする。 p (meas): 室温での圧力。 ΔT (Fit): 熱力学温度 T と T_{90} との $T - T_{90}$ であり, T_{90} は ITS-9 に従って, 3 定点で校正した気体温度計で得られた温度である。この差は ITS-90 が熱力学温度からずれていることを示している。
 第 4 欄以降は図 6.1 (a) の構造を持つ気体温度計に関して熱力学温度を求める時に使用した各種の補正量である。 ΔT (A): 静水圧補正量。 ΔT (TM): 細管の低温部 Cap_{lo} , 高温部 Cap_{hi} 部分の熱分子効果。 ΔT (TH): 銅容器を使用した場合の熱膨張による補正量。 ΔT (deadspace): 細管, Cap_{hi} , Cap_{low} 及び室温部分 V_R の死体積の補正量。 ΔT (Viral): ${}^4\text{He}$ の第 2 ビリアル係数 ${}^3\text{He}$ (B) 及び第 3 ビリアル係数 ${}^4\text{He}$ (C), ${}^3\text{He}$ の第 2 ビリアル係数 ${}^3\text{He}$ (B) の補正量。
 なお, 最後の欄以外は ${}^4\text{He}$ について計算したものである。 ΔT (Fit) の欄は ${}^3\text{He}$ についてもほとんど差はない。

表 6.3 補間用気体温度計の設計例 (2)

T K	p (meas) mK	ΔT (Fit) mK	ΔT (A) mK	ΔT (TM) mK	ΔT (deadspace)		ΔT (virial) mK
					V_R mK	$Ca_{(hi+lo)}$ mK	
2.5	3269.77	0.07	0.30	-0.18	0.07	0.18	41.77
3.0	3935.34	0.04	0.34	-0.15	0.11	0.24	41.30
3.2	4201.63	0.03	0.35	-0.14	0.12	0.26	41.04
4.2	5533.73	0.00	0.42	-0.10	0.21	0.42	39.36
6.0	7932.57	-0.02	0.50	-0.07	0.43	0.73	35.53
8.0	10598.44	-0.03	0.58	-0.05	0.76	1.14	30.77
10.0	13264.45	-0.03	0.64	-0.03	1.19	1.59	25.78
12.0	15930.45	-0.02	0.69	-0.02	1.72	2.08	20.67
13.8	18329.76	0.00	0.73	-0.02	2.27	2.56	16.02
16.0	21262.17	0.02	0.77	-0.01	3.05	3.19	10.29
18.0	23927.83	0.03	0.81	0.00	3.86	3.80	5.05
20.0	26593.33	0.04	0.84	0.00	4.77	4.46	-0.21
22.0	29258.65	0.03	0.88	0.00	5.77	5.16	-5.49
24.6	32723.31	0.00	0.93	0.00	7.22	6.16	-12.37
26.0	34588.76	-0.04	0.96	0.00	8.06	6.74	-16.08
28.0	37253.51	-0.12	1.00	0.00	9.35	7.62	-21.39
30.0	39918.04	-0.23	1.05	0.00	10.73	8.57	-26.70

備考: この表は図 6.1 (b) に示した構造の気体温度計について ${}^3\text{He}$ を使って計算した例である。記号は表 5.1 と同じである。

図 6.2 補正量の例⁷⁾

(a) は図 6.1(c) で 3.0 K, 4.2 K で校正した場合の誤差, 表 6.3 の第 3 欄に相当。(b) はその各種補正量, A: ビリアル係数及び静水圧, B: L-R の死体積, C: R-M の死体積, D: L-V の死体積, E: 熱分子効果

係を図 6.2 に示す。補正項は、死体積、静水圧補正、熱分子効果、ビリアル係数補正、などである。また、ITS-90 に従って実現した場合の熱力学温度からの差も表 6.1 及び表 6.2(a) に示す。これらの表や図に示すように、ITS-90 に与えられ式はビリアル係数の補正が完全とは言えないが、三つの温度で校正した結果では熱力学温度からの差が 0.02 mK 以下となっている。

気体温度計の主要部分は、(1)作動流体、(2)温度計容器 (3)気体の圧力測定、圧力伝達配管及び圧力測定系に分類できる。

6.2 作動流体

ヘリウムを使った低温域での気体温度計では、第 2 ビリアル係数の補正は無視することができないが、ITS-90 ではこの補正をあらわには行っていない。低温域で気体密度が大きな場合には第 3 ビリアル係数が大きく影響する。第 2 ビリアル係数の密度の影響は N/V_B に比例する (N : 作動流体の物質質量, V_B : 気体容器の体積) のに

対して、第 3 ビリアル係数は $(N/V_B)^2$ で増加する。4 K 以下では ^3He でも第 3 ビリアル係数の影響が大きくなり、同様な制限が ^3He にもある。このため ^4He の気体温度計で精密な ITS-90 を実現する時には、気体の密度 (N/V_B) は $300 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下にすべきである。表や図の計算では約 $160 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ で行っている。 ^3He を作動流体として使うか、 ^4He を使うかでの T_{90} の値は異なるが、この差は $B_3(T)$ 及び $B_4(T)$ の不確かさのほかに、使用する気体の密度にも依存する。低温側では $B_3(T)$ と $B_4(T)$ とに差があることが指摘されているが、この差による誤差は 0.05 mK より大きくはないと推定されている。

作動流体の純度は、 ^4He では不純物として水素、ネオンが、 ^3He では ^4He が考えられる。気体温度計で熱力学温度を測定する場合には、これらの不純物が 1 ppm 以下のレベルであることが必要であるが、ITS-90 で使う補間用気体温度計ではこれらの不純物の影響は少なく、10 ppm~100 ppm のレベルでも許されると推定されている。

6.3 気体容器

気体容器は死体積と気体の吸着の影響を減少するために、一般に約 1 L という非常に大きいものが推奨されている。容器は一般に銅で作られ、周囲を断熱放射シールドで覆う。容器の熱膨張による変形はほとんど無視できる⁸⁾が、応力や圧力による変形は無視できない。しかし、これらの要因の多くは三つの温度で校正するという作業でほとんど補正することができるが、容器の変形など熱履歴を伴った変化は補正できない。熱力学温度を測定した気体温度計の例では、気体容器の表面を金メッキしたもの、または清浄な銅表面にした場合のものでは、わずかに吸着の影響が観測されている^{9),10)}、気体容器を使用する前に、容器表面に吸着しているガスを除去することが必要である。容器を適当な温度で、残留気体の成分を監視しながら長時間排気し、吸着ガスを除去する。

6.4 圧力測定

圧力測定系は一般に作動流体とはダイアフラム差圧計によって隔離されている。この差圧計は室温に設置するか、又は気体容器と同一温度にするか¹¹⁾のいずれかの方法がある。しかし、熱サイクルに対して安定な差圧計を設計することは非常に困難であり、現状では気体容器と同一の温度で使用する差圧計に関しての一般的な設計指針はない。低温に差圧計を置くということにより、死体積の減少や熱分子効果の影響の軽減などというメリッ

トがあるが、低温での差圧計の不安定さでほとんど相殺してしまい、室温に圧力測定系を置く場合には、重錘圧力計やさらに精密には光波干渉計を使った水銀柱圧力計を使うことができるが、低温に差圧計を置く場合には室温にも差圧計を取り付けて、ヘリウム以外の物質が低温域に拡散しないように、室温の圧力測定系からも切り放すことが必要である。

気体温度計の圧力感度は気体密度にほぼ比例する。160 mol・m⁻³ の密度では 1330 Pa/K であり、気体密度は、44 mol・m⁻³ から 234 mol・m⁻³ の範囲で使われている。圧力測定の実現精度は最もよい場合には 0.01 Pa まで可能であり、その不確かさも 0.1 Pa 近くある。したがって、これらの圧力測定による ITS-90 の実現精度は、0.18 mK~0.034 mK が期待できる。しかし、過去のこの温度領域での熱力学温度の測定結果では 0.3 mK 程度の再現性であるため、補間用気体温度計の設計もこの程度の精度が一つの目安である。ITS-90 の実現精度も 0.5 mK を一つの目安としていることはすでに述べたとおりである。

6.5 補正項について

6.5.1 静流体圧補正

室温に圧力計を設置して低温の容器の気体の圧力を測定する場合には、一般に圧力伝達用の管は重力に沿って、縦方向に配管されている。この時の圧力は気体自身の重さのために、低温での圧力より上部の圧力は低くなる。この圧力差は気体の密度に依存するため、配管中の温度に依存する。圧力差を補正するなら管の温度を直接測定するか、熱伝導率から計算する¹²⁾。また、水平に配管した時の圧力と垂直に配管したときの圧力との差から推定することもできる。温度差は水平部分のみに発生させ、垂直部分の管は一律な温度に制御することで補正することもできる¹⁰⁾。現実的には温度分布を測定する方法が最も簡単である。この補正量は一律な直径の管を使った場合には、ほぼ長さに比例している。また、この補正量は使用する作動気体の質量に比例するため、同じ構造の配管でも ³He と ⁴He では25%の差がある。この圧力差は気体容器の中でも生じている。しかし、この補正に関しては、物質量が一定であるため、容器の温度に対してほぼ一定であり、補間用気体温度計では2次の補間式でほとんど吸収されてしまう(図 6.2(a) 参照)。

6.5.2 熱分子効果による補正

熱分子効果による圧力差についてはすでに蒸気圧温度計の章で述べた。また、典型的な ITS-90 の補間用気体温度計での熱分子効果の影響は表 6.3 に示してある。

熱分子効果による圧力差はほとんど 80 K 以上の部分で生じており、この圧力差は $(R \cdot p)^{-2}$ に比例している。この 80 K 以上の部分の配管の直径を大きくすることで圧力差を減少させることができる。また、直径 1 mm の1本の管を使っても、封入する気体の量を増加、つまり、圧力を高くすることで補正を少なくすることもできるが、この場合にはピリアル係数の補正が必要になってくるであろう。

熱分子効果による圧力差は、5.2式からも分かるように、容器の温度に依存する。細い管を使うことにより低温での死体積を減少させることができるが、圧力平衡に時間がかかり、熱分子効果も大きくなる。熱力学温度を測定する気体温度計に比べて、この熱分子効果による圧力補正は、その補正が小さい限り2次の補間式を使った ITS-90 の場合には、ほとんど吸収される。

6.5.3 死体積の補正

圧力計と気体容器の気体を分離しているダイアフラムが容器から離れた場所に付けられている場合には気体容器中の気体の量が変化する。室温での死体積は温度の高い領域を測るときには影響する。また、圧力伝達管の死体積は、温度分布、長さ、断面積に依存する。一律な直径の圧力伝達管を使った場合にはこれらは、静流体圧補正とほぼ比例する。図 6.2(b) はこれらの関係を示した。これらの影響はそれほど大きくないので、圧力伝達管の温度分布の変化(たとえば、冷却用液体の液面の低下などに基づくもの)は系統的な誤差を引き起こすことはないであろう。つまり、ITS-90 を実現するうえでは、圧力伝達用配管中の死体積はあまり大きな誤差要因とはならないであろう。このことは、死体積に関しては、低温に差圧計を置く必要性がないことを意味している。

6.6 補間用気体温度計の例

最初に述べたように ITS-90 を実現するための気体温度計の実例はほとんどない。計算上は ITS-90 の補間法で 0.1 mK の精度を実現できるはずである。実際の設計に当たっては、上で述べたいくつかの補正項を計算し、必要精度が得られていることを確認する必要がある。低温での熱力学温度測定に使われたいくつかの気体温度計¹³⁾⁻¹⁵⁾を参考にするのが最もよいと考えられる。

このほかの実現上の注意事項としては、気体容器の体積の温度に対する変化がある。一般に、容器内を清浄に保つために、容器は二つの部分に分割して製作され、インジウム線などによって密封する構造のものが用いられている。1 L という大きな容積を持つこのような金属

(一般に、銅製)塊で、熱サイクルに対して変形がない構造の容器を設計することは非常に困難である。たとえば、円筒形の高さが $1\ \mu\text{m}$ 変形すれば $0.2\ \text{mK}$ の不確かさが生ずる。一般に、温度サイクルに対して、締め付けた材料では数 $10\ \mu\text{m}$ の変形があることが推定される。応力を除いたガラス容器なども試みられているが2次温度計との熱接触を確保することが必要である。容器の変形は再現性を測定することで程度推定することができる。

6.7 補間用気体温度計による定義定点

ITS-90 の補間計器の一つである白金抵抗温度計を $13.8033\ \text{K}$ から $273.16\ \text{K}$ の温度領域で使用する場合には、六つの三重点の他に約 $17\ \text{K}$ と $20.3\ \text{K}$ の定義定点で校正しなければならない。この二つの定義定点は平衡水素の蒸気圧又は補間用気体温度計で実現するとされている。気体温度計でこれらの定義定点を実現するには、ITS-90 に従って三つの定義定点で補間式の係数を決定した気体温度計を用いる。この気体温度計で約 $17\ \text{K}$ と $20.3\ \text{K}$ の温度を実現し、白金抵抗温度計を校正する。

平衡水素の蒸気圧の不確かさと補間用気体温度計の不確かさは、使用する装置類によるが、実現精度の面では圧力測定の容易な平衡水素の方が小さい。しかし、白金抵抗温度計を校正する他の定義定点が三重点又は融解点、凝固点であるため、水素のみに蒸気圧測定系を設けなければならないという欠点もある。また、平衡組成の水素を実現する必要があるという欠点もある。ITS-90 の低温域全体を実現するなら、平衡水素の蒸気圧を使うより、補間用気体温度計を使う方が効率的である。ただし、平衡水素の蒸気圧では $0.1\ \text{mK}$ の分解能が簡単に得られるのに比べて、補間用気体温度計では $0.3\ \text{mK}$ 程度が限界と考えた方がよい。しかし、両者の比較を行った例はない。

引用文献

- 1) Barber : Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (Instrument Society of America, Pittsburgh, 1972) Vol. 4, 99-104.
- 2) H. Sakurai and K. Mitsui : CCT 17e Doc. CCT/80-28 (1980).
- 3) F. Pavese and P.P.M. Steur : J. Low Temp. Phys. 69(1987) 91-117.
- 4) C.A. Swenson : CCT 17e Session, Doc. CCT/87-27(1987).
- 5) P.P.M. Steur, M. Durieux and G.T. McConville : Metrologia 24(1987) 69-77.
- 6) F.C. Maticotta, G.T. McConville, P.P.M. Steur and M. Durieux : Metrologia 24(1987) 61-67.

- 7) H. Sakurai : Temperature : Its Measurement and Control in Science and Technology (Instrument Society of America, New York 1992) Vol. 6, 127-132.
- 8) F.R. Kroeger and C.A. Swenson : J. Appl. Phys. 48(1977) 853-864.
- 9) K.H. Berry : Metrologia 15(1979) 89-115.
- 10) D.N. Astrov, L.B. Beliansky, Y.A. Deikov, S.P. Polunin and A.A. Zacharov : Metrologia 26(1989) 151-166.
- 11) K. Mitsui, H. Sakurai and T. Mochizuki : Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (1972) Vol. 4, 333-338.
- 12) R.C. Kemp, W.R.G. Kemp and L.M. Besley : Metrologia 23(1986) 61-86.
- 13) R.A. Aziz, M.J. Slaman : Metrologia 27(1990) 211-219.
- 14) P.P.M. Steur and M. Durieux : Metrologia 23(1986) 1-18.
- 15) P.P.M. Steur and F. Pavese : Cryogenics 29(1989) 135-138.

7. 放射温度計

ITS-90 では銀の凝固点以上の温度領域の温度 T_{90} を、

$$\frac{L_i(T_{90})}{L_i(T_{90}(x))} = \frac{\exp(c_2(\lambda T_{90}(x))^{-1}) - 1}{\exp(c_2(\lambda T_{90})^{-1}) - 1} \dots \dots \dots (7.1)$$

によって定義している。ここで、 $T_{90}(x)$ は定義定点の温度で、銀の凝固点、金の凝固点、銅の凝固点のいずれか一つの温度を意味する。また、 $L_i(T_{90})$ は温度 T_{90} の黒体の真空中での波長 λ の分光放射輝度である。ITS-90 のテキストでは、放射輝度を実験的に決定する方法も、使用する波長も規定していない。

なお、この章は国際度量衡局からの資料も文献1とほとんど変更がないため、文献2の放射温度計測の項を基に多少加筆し、修正を加えた。

7.1 単色放射温度計

式 7.1 を具体化する計測器、すなわち放射温度計は、実質的に単色の放射温度計であり、少なくとも温度 $T_{90}(x)$ の基準となる放射源は黒体であるということのみを要求している。単色放射温度計は波長を限定する機構と放射源の像を光検出器に結ばせるための光学系で構成されている。7.1 式で温度を測るには、二つの光源の像を交互に検出器に結ばせるためのある種の機構(たとえば、光源又は放射線温度計を移動させるか、光路を変えるかなどの方法)が必要である。この二つに対応する検出器からの出力の比は、適当な修正や補正は必要であるが、その放射温度計の実効波長での二つの光源からの輝度の比となる。

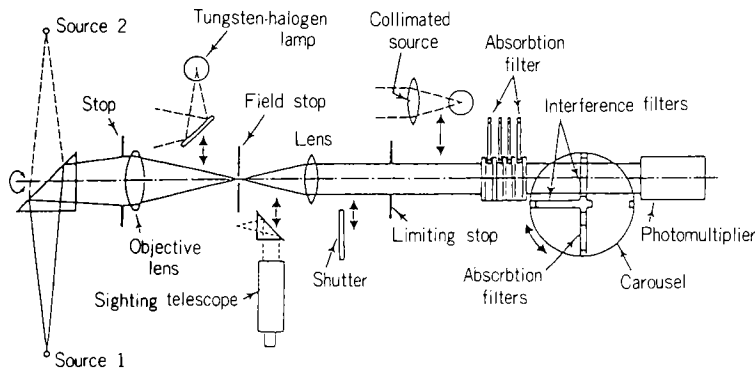


図 7.1 透過光学系を用いた放射温度計の例³⁾

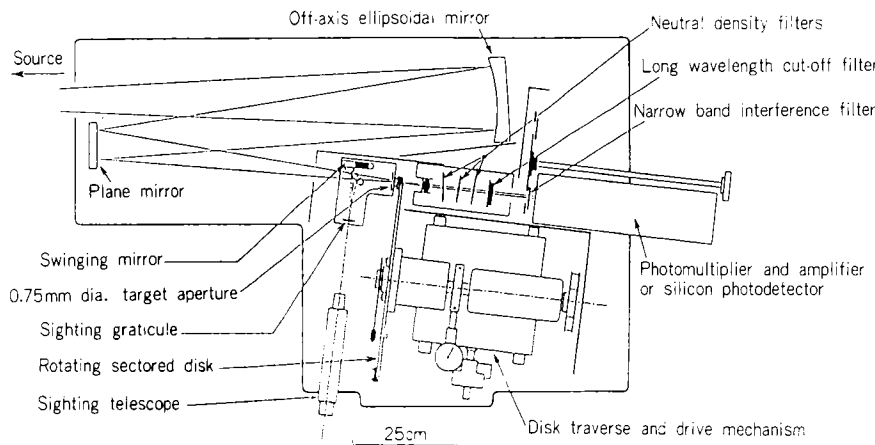


図 7.2 反射光学系を用いた放射温度計の例⁴⁾

7.1.1 光学系

放射温度計の光学系は、一般に、容易に入手できる標準的な部品で構成されている。多くの放射温度計は屈折型の光学系が用いられている(図 7.1³⁾)が、ある種の放射温度計、特に可視領域以外を使う放射温度計では反射型の光学系が用いられている(図 7.2⁴⁾)。二つの方法には本質的な優劣はないようである。反射型のシステムでは高価になりやすい反面、吸収が少なく、波長に依存しない焦点距離が得られる。可視及び近赤外波長で温度目盛を実現することが増加しつつある現在、焦点距離が波長に依存しないということは利点である。

放射温度計測では大きな開口数の光学系を必要としない。一般的な開口数は、 $f/10$ から $f/20$ の範囲である。放射温度計の標的、つまり、検出器が実際に見ている光源の部分、ほとんどの場合小さい。そのような標的は近似的に等温で黒体と見なせるようにすることはそれほど難しくない。後で示すように、タングステン電球は黒体ではないが、黒体からのずれを考慮することで、分光放射温度の概念を用いて校正することができる。通常、標的は円であり、その直径は 0.5 mm から 1 mm である。また、放射温度計が単色であるため、レンズの収差は球面収差のみが問題となり、その条件も厳しくな

い。放射温度計のレンズ(又は鏡)については、使われているすべての開口数にわたって、回折により実質的に制限される精度のレベルまで、球面収差を除かなければならない。レンズに色収差補正がしてあれば(特に赤外波長で使える放射温度計では)、補助の接眼系を通して肉眼で焦点を合わせることができて便利である。光学系のすべてのレンズと鏡はよい光学的品質を確保し、さらに、欠陥や表面の汚れによって散乱される放射の量を最小にするため、できる限り清潔にしておかなくてはならない。

光学系の設計で考慮しなければならないもう一つの点は、測定対象以外からの迷光である。この迷光は、機械要素や光学要素からの回折、反射、散乱を通して伝わってくる。これらの迷光を減少させるにはバツフルや溝が有効である。また、開口の位置の工夫や滑らかな絞りの使用などで成功した例がある⁵⁾。

放射温度計はいくつかの方法で実質的に単色にすることができるが、現在ではほとんどの場合干渉フィルターが使われている。透過率が高く、波長幅が狭くしかも透過域以外では遮断率のよい高品位の干渉フィルターが多くの会社から提供されている。

決まった型のフィルター(ガウス型、矩形型、その他)

に関しては、検出可能な温度分解能及び帯域波長以外での遮断特性の不完全性から生ずる波長の不確かさ $\Delta\lambda$ は、半波長幅に逆比例する。このことは広帯域フィルターが望ましいということになる。しかし、この場合には、温度計の精密な分光感度特性 $S(\lambda)$ の情報が必要となり、 $S(\lambda)$ の不確かさによる波長の不確かさ $\Delta\lambda$ は、フィルターの波長幅の2乗に比例する。このことは狭帯域フィルターが望ましいということになる。バンド幅の選択はこの二つのあい反する点を妥協することになり、実際には、過去には1 nm までの狭い半値幅が使われていたが、10 nm 程度の半値幅が望ましい⁶⁾。

波長の不確かさ $\Delta\lambda$ による温度の不確かさ、 $\Delta T_{90}(\lambda)$ は、

$$\Delta T_{90}(\lambda) = T_{90} [T_{90}/T_{90}(\lambda) - 1] (\Delta\lambda/\lambda) \quad \dots\dots\dots(7.2)$$

で与えられる。透過帯域の外側でも検出器の感度があるため、この透過帯域以外の波長域では透過帯域に比べて 10^{-4} 以下のレベルまで遮断すべきである。透過帯域の半値幅が10 nm フィルターでは 10^{-5} の遮断特性が必要であり、半値幅が約1 nm のフィルターでは約 10^{-6} の遮断特性が必要である。フィルターの2次のピークからの影響はすべて取り除かなければならない。干渉フィルターのみではこれらの不用な波長を減衰させることができないなら、別の遮断フィルターを追加することもできる。多くの場合、長波長側では $L_i(T_{90})$ が指数関数的な波長依存性を示すことから、この残留透過光が問題となる。また、干渉フィルターの透過特性はフィルターの温度に依存し (0.02~0.03 nm/°C)、入射光の角度によって変化する (約 6×10^{-6} /rad) ため、フィルターの温度を制御しなければならない (通常は室温を制御することで十分である)。これらの透過特性の測定には光学系を設置した状態で測定するのが望ましいが、不可能なら、ほぼ同一の角度で同様の放射光束で測定しなければならない。フィルターの角度は不用な反射を除くように注意深く選ばなくてはならない。

式 7.1 の波長 λ は真空中での波長であり、もし真空中でフィルターの波長が測られたのなら、7.1 式の λ は $n\lambda$ に置き換えなくてはならない。ここで n は空気の屈折率であり、20°C、一気圧で波長 650 nm の場合には 1.00027 である。空中での水分と二酸化炭素の変動の影響は無視することができる。

約 2000 K 以上の温度を放射温度計で測るには、吸収フィルター又は何らかの方法で、検出器に入る放射強度を減衰させなければならない。放射ビームの中に置かれるどのようなフィルターも、検出器に到達するような

相互の反射を避けるように、また、光軸に対してある角度で帯域フィルターを透過するのを避けるように、配向しなければならない。これらの影響は実効波長を変えることになってしまう。

7.1.2 検出器

ほとんどの IST-90 を実現するための放射温度計は検出器に光電子増倍管かシリコン検出器を用いている。一般に光電子増倍管では波長 660 nm 近辺が使われるが、シリコン検出器では 900 nm 近辺の波長が用いられている。しかしながら、長波長感度を持つ光電子増倍管では赤外領域に用いることができ、反対に、シリコン検出器はスペクトルの赤色領域に用いることができる。

光電子増倍管の分光感度は使われている光陰極に依存する。通常の放射温度計に用いられている光陰極は約 800 nm まで使うことのできる S-20 型である。その他、S-1 型 (1050 nm まで) や GaInAs (1100 nm まで) も用いられている。これらは通常 -25°C 以下の温度で作動する。光電流比で放射輝度比を測定する場合は、一定の使用条件のもとでの個々の増倍管の非直線性を考慮しなければならない。また、実際の出力電圧や電流を使うなら、疲労と感度の温度係数も考慮しなければならない。これらの要請から生ずる問題は光電子増倍管を光子計測法で使うことで軽減できる⁶⁾⁻⁹⁾ が、この方法はさらに難しい測定技術である。

一般的にシリコン検出器は直線性や安定度が光電子増倍管よりよい。分光放射温度計用にも、シリコン検出器の直線性や安定度が詳細に研究されている。直線性からのずれは波長が長くなると、また、光電流が増加すると大きくなることが知られている。光電流が 3×10^{-10} A ~ 1×10^{-7} A の範囲で、波長が 600 nm ~ 900 nm の範囲で直線性は 2×10^{-4} 以内であると報告されている。もし、非直線性の補正を行わないなら、この20倍程度の誤差を見積もるべきである。精密に温度目盛を実現するためには、非直線性を測定することが不可欠である¹⁰⁾⁻¹²⁾。

最良の短期安定性と分解能を確保するには、シリコン検出器の温度を制御し、光電圧変換モード、つまりバイアス電流を加えない方式で使うべきである。光電圧変換モードの方がドリフト、暗電流、雑音がバイアス電流を加える方式に比べて低くなると報告されている¹⁰⁾。

7.2 銀の凝固点以上の ITS-90 の実現

7.2.1 一般原理

式 7.1 は T_{90} を定義するための分光放射輝度比を理想化した表現である。実際には、どのような単色と考えられる放射温度計も有限の帯域幅を使っているため、

$$\gamma = \frac{\int L_{\lambda}(T_{90})\tau_c(\lambda)\tau_i(\lambda)s(\lambda)d\lambda}{\int L_{\lambda}[T_{90}(\text{Ag})]\tau_c(\lambda)\tau_i(\lambda)s(\lambda)d\lambda} = \frac{\int L_{\lambda}(T_{90})S(\lambda)d\lambda}{\int L_{\lambda}[T_{90}(\text{Ag})]S(\lambda)d\lambda} \quad \dots\dots\dots(7.3)$$

と書かなければならない。ここで γ は検出器の信号の測定値の比であり、 $L_{\lambda}(T_{90}) = \pi^{-1}c_1\lambda^{-5}[\exp(c_2/(\lambda T_{90})) - 1]^{-1}$ 、 τ_i は干渉フィルターの分光透過率、 τ_c は $\square\square\square\square$ の \square のすべての $\square\square\square\square$ の $\square\square\square\square$ 、 $s(\lambda)$ は検出器の分光感度、 $S(\lambda)$ は温度計全体としての分光感度である。7.3 式の積分は干渉フィルターによって決まる透過帯域の外では通常 0 である。

式 7.3 に従って温度目盛を実現するには、銀（又は、金又は銅）の凝固点で温度計を校正すること、温度計の分光感度を決定すること、放射輝度比による目盛を実現することが必要である。これは検出器の非直線性を測定することに相当する。

7.2.2 実現方法

温度定点の校正に必要な黒体及び電気炉についてはすでに述べた。温度目盛を実現するための単色放射温度計は多くの場合、単に放射束の光電比較器である。これらは検出器の出力と温度の関係を校正するのではなく、温度が $T_{90}(x)$ である黒体の放射輝度を基準にして、安定な再現性のある一連の高温（時には低温）の放射源の放射輝度を定めるための道具である。放射源は一般にタングステン標準電球で実現される。この実現法は、長期間にわたって目盛を保持できる検出器がなかった時代に行われたものである。

肉眼での光高温計が国際温度目盛を実現する 1 次標準の道具として使われていた時は、ほとんどの場合、タングステン・リボン電球は目盛を設定するためと同時にその目盛を保持するために使われていた。光電子増倍管や真空光電池などの光電検出器を使った放射温度計の出現は測定をさらに高精度にした。しかし、これらの検出器の感度が使用頻度や時間によって変化する傾向があるため、タングステン・リボン電球を目盛の設定や維持に使うという基本的な方針は現在でも変わっていない。しかし、さらに感度のよい、直線性のよい、安定なシリコン光検出器の開発によって、より簡単な、より直接的な使い方も可能になってきた。光電特性が測られたこのような検出器を、非常に安定な出力が得られるように設計された光学系と結合して、式 7.3 を直接使い、高温光源と銀（又は金又は銅）の凝固点の黒体での検出器の光電流の比によって、検出器-光学系を連続的に校正することが可能である。このようなシステムでは、外部のタングステン・リボン電球を使ったシステムと同様に、高温

域で ITS-90 を実現し、維持することができる。

タングステン・リボン電球の場合には、黒体でないことから、式 7.3 は

$$\gamma = \frac{\int \varepsilon(\lambda, T')L_{\lambda}(T')\tau_w(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int L_{\lambda}[T_{90}(\text{Ag})]S(\lambda)d\lambda} \quad \dots\dots\dots(7.4)$$

ここで、 $\tau_w(\lambda)$ は電球の窓の透過率であり、 $\varepsilon(\lambda, T')$ は電球のフィラメントの放射率である。 T' は式 7.3 と 7.4 から輝度温度 T_{90} に相当する。 T_{90} は前と同様に計算されるが、この式では、特定の波長 λ でのみで有効である。測定波長の異なる放射温度計を用いる場合は、波長毎に温度目盛を実現しなければならない。

シリコン検出器を用いた放射温度計で目盛を作る方法とタングステン・リボン電球を用いる方法とで両者の目盛を相互検証することにより、実現した目盛に信頼度を与えることができる^{3), 13)-16)}。どちらを選ぶかは標準の供給先での使われ方による。

7.2.3 分光特性と実効波長

ITS-90 を実現するために使われる単色放射温度計の波長は、通常 600 nm から 1000 nm の範囲にある。ITS-90 では特に波長を特定していないが、赤色に感度のある光電子増倍管 (S-20型) やシリコン検出器は最良の波長がこの波長域にある。過去に 660 nm の波長が使われていたことの延長で、また、シリコン検出器の感度曲線のピークが 900 nm であるために、この二つの波長で ITS-90 を実現することが増えている。このことは、得られた結果を自己検証するための重要な基準として大いに役立っている。

温度計の相対的な分光感度は、単色分光器のスリットに温度計を直接付けて測定するか、また、各要素、すなわち、干渉フィルターやその他の光学要素の分光透過特性、検出器の分光特性の積として計算することができる。フィルターの透過特性と検出器の特性を別々に測定するならば、位置の違いや方向の違いからの誤差を避けるために、これらを設置した状態で測定すべきである。分光特性の測定法に関する詳細については、放射温度目盛を実現する方法やその精度の評価法についても含めて、多くの文献がある^{3), 17), 18)}。

実効波長の概念は式 7.3 を計算する際の煩雑さを避けるために導入されたものである。温度計のスペクトル幅を一つの（温度に依存する）波長で表すことにより、式 7.1 のような簡単な表現法が可能となる。実測された分光感度 $S(\lambda)$ から、この実効波長を導く方法についてはいくつかの報告がある^{13), 19)}。

実効波長の概念は、たとえば、波長に依存するすべて

の誤差を評価できるなどの利点があるため、今でも一般に使われているが、現在では計算機の技術的進歩により、分光感度から式 7.3 を直接計算することが行われている。さらに、必要とする精度が得られるいくつかの新しい計算方法も提案されている²⁰⁻²²⁾。

7.2.4 放射輝度比と非線形性

二つの温度での検出器の出力の比は、もし検出器（及び付随する電気系統）が入力に比例していれば、そのまま二つの温度での黒体の放射輝度の比を表している。しかし、実際の検出器では最も線形性のよい場合でも、非線形成分があり、精密な温度目盛を実現するときには無視することができない。

この非線形性を測定する最も一般的な方法は、二つの放射源（通常電球）とビームスプリッターを使った光束の重ね合わせの方法である¹¹⁾。この他にセクターデスク¹³⁾、減光フィルター¹²⁾、輝度分割器を用いる方法²³⁾などが使われており、光電素子を使った放射温度計の精密測定に応用されている。非線形性の数式処理法も提案されている¹⁰⁾。

7.3 タングステン・リボン電球

T_{90} は黒体の分光放射輝度によって式 7.1 で定義されているが、実際には、タングステン・リボン電球が、多くの場合は直接シリコンフォトダイオードを使った放射温度計で、ITS-90 は実現、維持されている。タングステン・リボン電球は黒体ではないが、熱放射源として便利な光源である。実際に、図 7.3 のような真空のリボン電球の中には、1800 K 以下の温度領域で使っている限り、十分な安定度と再現性があるものがある。たとえば、 10^{-5} 程度の安定な直流電流を使うと、数 100 時間にわたって、数 10 mK 程度とよいものもある。一般に、温度領域を 1200 K から 1500 K に限定し、電球

の電流と電圧の測定から適当な抵抗値の補正やソケットの温度補正を行えば、10 mK のレベルの再現性は得られる¹⁴⁾。1800 K 以上ではタングステンの蒸発、熱によるエッチング、結晶粒界の成長などで校正値が変化してしまう^{24), 25)}。一方、1100 K 以下では電流用導線の温度係数や室温の影響が大きくなる。気体を封入した電球では 1600 K から 2500 K の温度領域で使用することができるが、電球内の対流により安定度は真空電球より一桁悪くなる。

タングステンを円筒形にして黒体キャビティとした電球を使って約 3000 K まで温度領域を拡張して使用した例もある²⁶⁾。しかし、これらの電球はフィラメントの抵抗値の急激な変化などで使用するには難しい点がある。また、キャビティの開口からの放射は非常に方向依存性があり、校正する放射温度計は方向と放射源の場所を注意深く決めなければならない。しかし、タングステン・リボン電球の使える範囲以上での高温領域では、これらの黒体電球は有用な放射源である。

以上の電球ではフィラメントの放射がソケットの温度で、また低温域では室温で変化する。したがって、これらの温度を制御し、監視しておかなくてはならない。電球の抵抗値は安定度のチェックや校正の補正に使うことができる。

すでに指摘したように、電球の電流によって目盛を設定した場合には、その目盛は校正した時の波長に依存する。このため、もし標準電球を校正した時とは異なった波長で別の放射温度計を校正するなら補正が必要である。しかし、660 nm から 900 nm への変換法については実験的に検討されており、660 nm の波長で校正した標準電球で（900 nm で再校正しないで）900 nm のシリコン放射温度計を校正することが可能である^{27), 28)}。

7.4 標準放射温度計

放射温度計領域の温度目盛を標準研究所から外部に供給するには、実用的なトランスファー計器によって行われる。フィラメント消滅型光高温計が使われていた頃はタングステン・リボン電球がこのトランスファー計器であり、実際に使われている光高温計を校正したり、検査するのに使われていた。フィラメント消滅型光高温計を国立研究所で直接校正することもあるが、これを実行するには経費が掛かり、効率もよくない。1個のタングステン・リボン電球を使って複数の光高温計を校正することができ、一般に光高温計の中で使われている小さな電球より安定である。

しかし、現在では、これらの消滅型光高温計はほとん

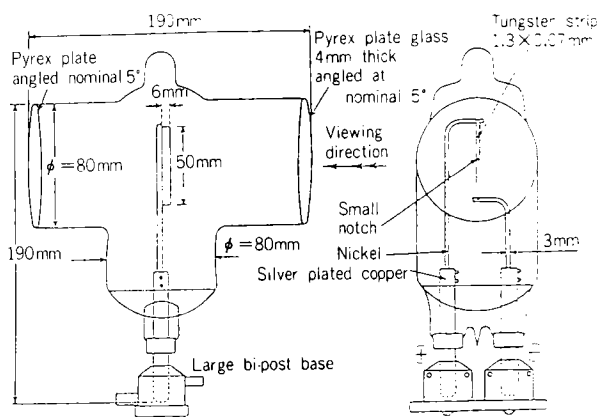


図 7.3 タングステン標準電球の例

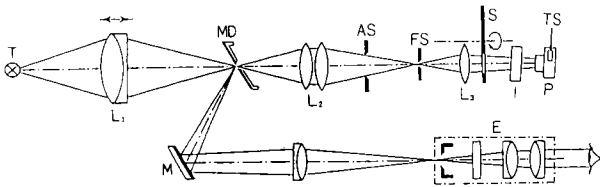


図 7.4 トランスファー標準放射温度計の光学系³⁸⁾
 T: 標的, L₁: 可動対物レンズ, L₂: 対物レンズ,
 L₃: 視野レンズ, MD: 鏡, AS: 絞り, FS: 視野絞
 り, S: シャッター, I: 干渉鏡, E: 接眼レンズ

どの場合, さらに安定なシリコン検出器を使った放射温度計に置き代わっているという状況にある. シリコン放射温度計の例を図 7.4 に示す²⁹⁾. 同様な構造の放射温度計では, 800 K から 1400 K で 0.1 K よりよい正確さがある. さらに高温では精度が落ち, 2000 K では 1 K 程度となる. 長期間の安定度はシリコン検出器自身の安定度によって決まってしまう. シリコン検出器を温度制御した環境におけば, ドリフトを非常に小さくでき, 0.1 K/月で, 年間でもこの数倍程度にすることができる. 温度定点を使った校正法も提案されている³⁰⁾.

7.5 放射温度計における留意点と誤差

7.5.1 留意点

7.2 で述べた実現法を適用する際の注意事項を次に示す.

(a) 放射温度計による測定精度は 7.1 式から, 放射輝度比 r , 波長 λ と温度 T_{90} に依存しており,

$$\delta T_{90} = \frac{\lambda(T_{90})^2}{c_2} \cdot \frac{\delta r}{r}$$

で表される. 10 mK の精度で ITS-90 を実現するには, 放射輝度比は $2 \sim 10 \times 10^{-4}$ の精度が必要である.

(b) $S(\lambda)$, $\tau_c(\lambda)$, τ_i , $s(\lambda)$ は相対値のみが必要である.

(c) $\tau_i(\lambda)$ の平均値あるいはピークの波長は 10 mK の精度を得るには 0.02 nm の精度が必要である.

(d) $\tau_c(\lambda) \cdot s(\lambda)$ は被積分関数であり, λ に対して比較的变化が少ないため, 10 mK の精度の場合で透過帯域幅が 20 nm 以下の時は, これらの変数の値は約 10% 以内で測定されていれば十分である.

(e) 検出器の電流比で輝度比を直接測定する場合は, 10 mK の精度の場合, 検出器の直線性は 10^{-4} 程度が必要である. この直線性を仮定することはできず, 直線性からのずれを測定し, 補正しなければならない^{8),9)}.

(f) 検出器の非直線性は (つまり ITS-90 を実現

するためには), 通常放射のてい倍器を用いて, 放射エネルギーの比を測定する³¹⁾. てい倍器は鏡やシャッターを使って, 二つ又はそれ以上の放射束を加え合わせ, ある放射輝度の整数倍の放射輝度を作る装置である. 銀 (又は金又は銅) の凝固点での黒体の放射輝度を基準にして, その整数倍を作り, 放射温度計を校正していく. この手続きを繰り返して, または他の手段を用いるかして, 銀 (又は金又は銅) の凝固点の任意の倍数の輝度を使って, 検出器を校正する¹¹⁾.

(g) 銀点を 10 mK の正確さで実現するには, 黒体空洞の放射率 ϵ_c を 10^{-4} の精度が必要である. 銀の凝固点を測る黒体炉の例は図 3.5 にすでに示してある. 放射温度計測における黒体空洞の放射率の計算法はいくつか報告されている^{32),33)}. 放射率 ϵ_c が 1 と異なれば, 7.3 及び 7.4 式の分母に係数を付ける必要がある.

(h) 銀点での実現誤差 $\delta T_{90}(\text{Ag})$ による ITS-90 の誤差伝搬 δT_{90} は, 短波長又はウィーンの式の近似では,

$$\delta T_{90} = \delta T_{90}(\text{Ag}) [T_{90}/T_{90}(\text{Ag})]^2 \dots \dots \dots (7.5)$$

となる.

(i) 7.3 式から直接 T_{90} を計算するには逐次近似の手続きを行う. $\tau_i(\lambda)$ のピークでの波長 λ を使って, 7.1 式から得られた 1 次近似を使えば, 2~3 回の逐次近似で 10 mK の精度が得られる. 逐次近似を使わない方法も提案されている.

(j) 回折と散乱とがあいまって光源のサイズ効果と呼ばれる効果を生ずる. 温度計の光学系の見る標的の幾何学的な大きさの外側から発生した放射が, 検出器に到達する放射の一部となる効果である. この結果, 同じ温度の放射源でも小さい放射源は見かけ上大きな放射源より低い温度に観測される. この効果は光源の直径にはほぼ反比例する. 光学系からの誤差がない場合には, 1 mm

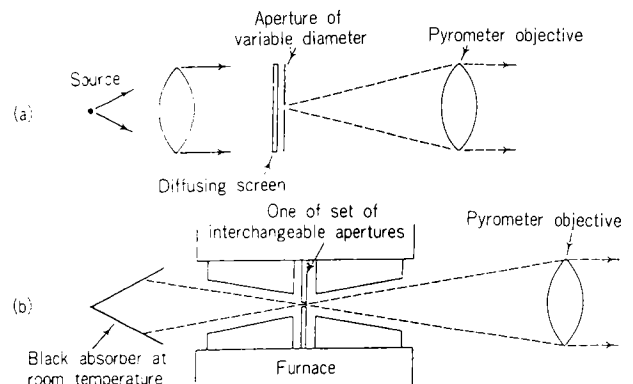


図 7.5 サイズ効果の測定法

(a) 直径可変の光源による方法 (b) 炉の中央に可変開口部を設置する方法

の直径の光源では、0.2 K のオーダーである。個々の放射温度計で、この効果の大きさを測定しておくことが重要である。図 7.5 に測定例を示す^{3),34),35)}。また、このサイズ効果を実質的に軽減するために、黒体の開口部にデスク型の補助ヒータを取り付け、温度計の見る標的の周囲の温度分布を一様に行っている例もある³⁶⁾。

7.5.2 その他の誤差要因

(a) どのような放射温度計でも入射開口が正確に満たされていないときには、低い温度を示すことになる。これは絞り、鏡、プリズムなどが外部光路に不適當に使われたときに生ずる。

(b) 光路内や放射温度計の各要素に吸収物質（ほこり、蒸気）があると低い温度を示すことになる。

(c) 測定対象の近くにそれより温度の高い光源がせありり、光路内に反射する場合には温度は高く表示される。

(d) タングステン・リボン電球は電流の極性を反転すると数ケルビン変化することがある。電流の極性に注意する必要がある。

(e) 測定対象と温度計との間に窓がある場合には、窓の透過率の効果を補正しなければならない。

引用文献

- 1) BIPM : SUPPLEMENTARY INFORMATION FOR THE IPTS-68 AND THE EPT-76(1983).
- 2) 計量研究所 : SUPPLEMENTARY INFORMATION FOR THE IPTS-68 AND THE EPT-76(1984).
- 3) T.P. Jones and J. Tapping : Metrologia 18(1982) 23-31.
- 4) T.J. Quinn and T.R. Chandler : Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (Instrument Society of America, Pittsburg, 1972) Vol. 4, 295-309.
- 5) J. Fischer and H.J. Jung : Metrologia 26(1989) 245-252.
- 6) R.E. Bedford and C.K. Ma : High Temp. -High Pressure 15(1983) 119-130.
- 7) P.B. Coates and J.W. Andrews : J. Phys. E. 14(1981) 1164-1166.
- 8) P.B. Coates : Temperature (NPL) 75(1975) 238-243.
- 9) P.B. Coates : J. Phys. E. 8(1975) 189-193.
- 10) H.J. Jung : Metrologia 15(1979) 173-181.
- 11) D.E. Ermyny : J. Opt. Soc. Am. 53(1963) 1448-1449.
- 12) L. Coslovi and F. Righini : Appl. Opt. 19(1980)3200-3203.
- 13) T.J. Quinn and M.C. Ford : Proc. Roy. Soc. A312(1969) 31-50.
- 14) A.R. Schaefer, E.F. Zalewski and J. Geist : Appl. Opt. 22(1983) 1232-1236.
- 15) M. Tischler : Metrologia 17(1981) 49-58.
- 16) P.B. Coates : High Temp. -High Pressure 17(1985) 507-518.
- 17) P.B. Coates : Metrologia 13(1977) 1-5.
- 18) R.E. Bedford, C.K. Ma, Z. Chu, Y. Sun and S.

Chen : Appl. Opt. 24(1988) 2971-2980.

- 19) H.J. Kostkowski and R.D. Lee : Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (Reinhold, New York, 1962) Vol. 3, 449-481.
- 20) P.B. Coates : High Temp. -High Pressure 11(1979) 289-300.
- 21) G. Ruffino : High Temp. -High Pressure 12(1980) 241-246.
- 22) P. Coppa, G. Ruffino and A. Spina : High Temp. -High Pressure 20(1985) 479-490.
- 23) J. Bonhoure and R. Pello : Metrologia 25(1988) 99-105.
- 24) T.J. Quinn : Br. J. of Appl. Phys. 16(1965) 973-980.
- 25) T.J. Quinn and R. Lee : Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry (Instrument Society of America, Pittsburgh, 1972) Vol. 4 395-411.
- 26) T.J. Quinn and C.R. Barber : Metrologia 3(1967) 19-23.
- 27) T. Ricolfi and F. Lanza : High Temp. -High Pressure 15(1983) 13-20.
- 28) M. Battuello and T. Ricolfi : Temperature Measurement in Industry and Science (Sulhi) 161-168.
- 29) A. Rosso and F. Righini : Metrologia 3(1985) 131-136.
- 30) G.C. Bussolino, F. Righini and A. Rosso : Thermal and Temperature Measurement in Science and Industry (Institute of Measurement Control, sheffield, 1987) 77-86.
- 31) T.P. Jones and J. Tapping Metrologia 15(1979) 135-141.
- 32) R.E. Bedford : In Theory and Practice of Radiation Thermometry (de Witt, Nutter ed. Wiley Interscience 1988) 653-772.
- 33) T.J. Quinn Temperature (2nd edition, Academic Press, London, 1990).
- 34) P.B. Coates and J.W. Andrews : J. Phys. F. 8(1978) 227-285.
- 35) M. Ohtuka and R.E. Bedford : Measurement 7(1989) 2-6.
- 36) M. Battuello, F. Lanza and T. Ricolfi : Metrologia 27(1990) 75-82.

付録 略称記号

研究所名の略称

- | | |
|------|---|
| ASMW | Amt für Standardisierung, Messwesen und Warenprüfung, (Germany, now PTB Berlin Institute) |
| BIPM | Bureau International des Poids et Mesures |
| BNM | Bureau National de Métrologie, Paris (France) |
| IMGC | Istituto di Metrologia G. Colonnetti, Turin (Italy) |
| INM | Institut National de Métrologie, Paris (France) |
| NBS | National Bureau of Standards (USA, now NIST) |
| NIM | National Institute of Metrology, Beijing (P.R. China) |

NIST National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (USA)
 NPL National Physical Laboratory, Teddington (U.K.)
 NRC National Research Council of Canada, Ottawa (Canada)
 NRLM National Research Laboratory of Metrology, Tsukuba (Japan)
 PTB Physikalisch Technische Bundesanstalt, Braunschweig (Germany)
 VNIIM Institute of Metrology D.I. Mendeleev, Saint Petersburg (Russia)
 VNIIFTRI Physicotechnical and Radiotechnical Measurements Institute, Gosstandart, Moscow (Russia)
 VSL Van Swinden Laboratorium, Delft (Netherlands)

温度目盛の略称

EPT-76 Echelle Provisoire de Température de 1976.
 IPTS-68 International Practical Temperature Scale of 1968.
 ITS-27 International Temperature Scale of 1927.
 ITS-48 International Temperature Scale of 1948.

ITS-90 International Temperature Scale of 1990.

委員会, その他の略称

CCT Comité Constitutif de Thermométrie.
 CGPM Conférence Générale de Poids et Mesures.
 CIPM Comité International des Poids et Mesures.
 IGSN International Gravity Standardization Network.

材料の略称

CNM Cerium mangesium nitrate.
 OFHC Oxygen-free high conductivity copper.
 PTFE Polytetrafluorethylen.

[訂正]

1990年国際温度目盛 [日本語訳] の訂正
 p. 313 表 5. 脚注#) を

#) 補間式の係数 a, b, e は $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 660.323\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度領域での値を使い, f は銀の凝固点と水の三重点での測定から決定する.

と訂正する.