

2-1 温度測定

概要

研究レベルの実験において、試料の温度を 0.1 K の分解能で測ることは難しくないが、室温付近を除くと、0.1 K の「不確かさ」で測ることはきわめて難しい [1]. 市販の装置の温度表示では、100 K 付近で、試料の真の温度と 10 K 程度の違いがあることもめずらしくない。また、試料温度を正しく測るためには、測定器の性能だけでなく、温度と熱流に関する研究者自身の理解が必要である。ここでは、数 K から千数百 K の温度範囲で、できるだけ正確に温度を測る方法について述べる。温度測定については、すでに多くの解説がある。温度計の種類と特性については文献 2,3 が、原理や使い方に関しては文献 4,5,6 が役に立つ。

ところで、温度は他の物理量に比べると定義がわかりづらい。定義を知らなくても、温度測定に支障はないが、足下を固める意味で、温度の基本を概説した後、本論に入る。

1. 温度の定義と基準 [7,8]

温度の異なる 2 つの物体を接触させると物体間で熱の移動が起こるが、温度が等しい場合、熱の移動は起こらない。前者の現象の場合、2 つの物体（仮にそれらが異なる種類の物質から成るものであっても）の熱的状态を共通に示すある量が異なり、後者の現象の場合、それらの量が等しいことを示している。ここでは、物体として固体だけでなく液体や気体も含むことを想定しているのだが、用語としては便宜的に物体とよぶことにする。温度とは、上記のように、物質の種類にかかわらず物体の熱的状态を区別し、かつ定量的に表す量である。

温度に定量性を持たせるために使われる基本的な物理法則は「2 つの熱源を使ってカルノーサイクルを行ったときの熱の出入りの比は、それらの熱源の温度だけできまる。」という関係である。したがって、片方の温度を基準として与えれば、もう片方の温度は熱の出入りの比を測ることで、原理的には決めることができる。このようにして決めた温度のことを熱力学温度とよび、研究等で通常想定している温度はこの熱力学的温度のことで、絶対温度ともよばれる。

現在使われている温度単位の基準点（定義定点）は水の 3 重点であり、これを 273.16 K と定義している。これが唯一の基準点である。また、セルシウス温度との関係は、セルシウス温度を t とし、熱力学温度を T とすると、

$$T / \text{K} = t / ^\circ\text{C} + 273.16 \quad (1)$$

と定義されている。以前、セルシウス温度では水の沸点を 100 °C と定義していたが、現在の定義は使われていない。

実際の試料の温度を、上記の定義だけにもとづいて測ることは現実的ではない。そこで、もう少し容易に温度を測れるように、水の 3 重点に加えてさらにいくつかの定義定点の温度

(例えば、アルゴンの3重点、インジウムの凝固点など)とその間の補間に使用する温度計や補間式などを決めたものが、1990年国際温度目盛(ITS-90)として与えられている [3,5,9]. これに基づいて温度を測れば、熱力学温度にもっとも近い値が得られる。しかし、ITS-90で定められた方法でさえ、どの系に対しても簡単に使えるわけではない。そこで実際には、それぞれの測定に便利な、ただし何らかの校正手段でITS-90につながっている温度計を使うことになる。

ところで、温度は熱平衡状態(巨視的な熱の移動がない状態)で定義されているので、温度を測るときは、温度計と測定対象を熱平衡状態にしなければならない。しかし現実にはこれも難しく、熱平衡状態からのずれをいかに小さくするかが温度測定の要点になる。

なお、温度の熱力学的定義を上で述べたが、統計力学的には集合体を構成する各粒子が持つエネルギーの分布で温度が定義される。また、熱力学的温度と統計力学的温度は、エントロピーを介して関係づけられる。

2. 温度計の種類

温度に依存するいろいろな物理量を温度計として利用することが出来る。もっとも基本的な温度計は気体温度計である。理想気体を仮定すると、体積および物質量が一定なら、圧力は温度に比例するので、気体の圧力を温度測定に使うことができる。いくつかの補正をすれば、気体温度計は熱力学温度を直接測ることができる[7]。このような温度計は一次温度計と呼ばれている。一次温度計は他にもあるが[6]、専門的になるのでここでは触れない。

一次温度計を使って目盛りを付けなければ温度計にならないものは二次温度計と呼ばれ、一般に使われている多くのものがこれにあたる。ここで紹介する温度計は、放射温度計を除いて、このような二次温度計である。表1に代表的な温度計の原理と特徴を簡単にまとめた。個々の温度計の詳しい説明は次節で行う。ただし、液体温度計についてはこれ以上触れない。液体温度計(ガラス製温度計)の使い方については文献4,10が、種類については安藤計器製作所のホームページ(<http://www.andokeiki.co.jp>)が詳しい。

表 1. 主な温度計 [2,3]

温度計の種類	実用温度範囲 / K	原理と特徴
液体温度計	70 ~ 900	液体とガラスの熱膨張の差を利用している. 簡便だが, 1本の温度計の使用温度範囲は狭い. 極低温用, 高温用 (安藤計器製工所) もある.
熱電対	1 ~ 3000	2種類の金属または合金を接続したもので, 接点間の温度差に依存して発生する熱起電力を測る (図 1). 測温部が小さい. デジタルボルトメーターがあれば使える. 接続すれば直接温度表示する温度指示計もある. 2000 K 以上での使用は, 不活性ガス雰囲気あるいは真空中でのみ可能.
抵抗温度計	1 ~ 1100	電気抵抗の温度依存性を利用している. 抵抗を測るために定電流を流して, 電圧降下を測定する装置が必要だが, これらを一体化した温度指示計もある.
放射温度計	220 ~ 3300	物質からの放射光強度を測る. 物体からの放射光強度の波長依存性が温度に依存することを利用している. 温度計を測定物に接触させないで測れる非接触型温度計である.

3. 代表的な温度計の使い方

3.1 熱電対

熱電対は2種類の金属線と電圧測定器 (デジタルボルトメーターでよい) があればよく, 最も簡単な温度計であるが, 利用価値は高い. 図 1 に熱電対の代表的なつなぎ方を示した. いずれのつなぎ方でも, 試料側と基準点側の温度差できまる電位差 (熱起電力) V が図で示した端子間に発生する. 結線 2 は電圧測定器が離れているとき, Cu 線だけ伸ばせばすむ. また, 熱電対線を節約するために, 試料から室温付近まで熱電対を使い, その先を熱電対とほぼ同じ特性をもつ安価な線 (補償導線) で接続する方法もよく使われる.

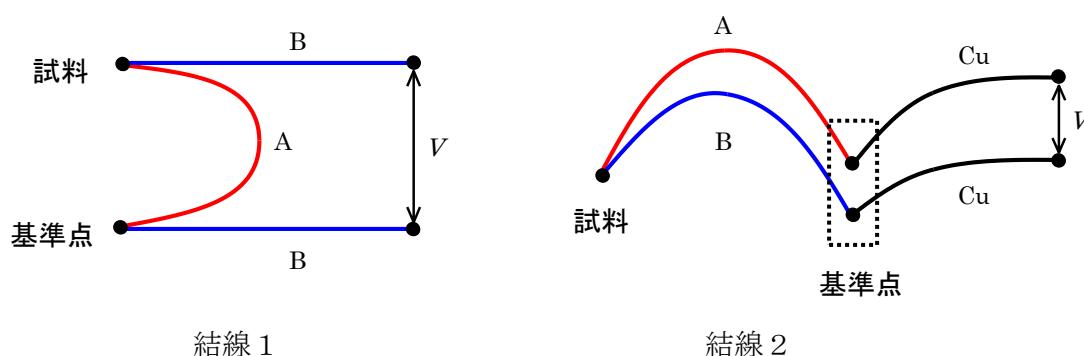


図 1. 熱電対の代表的な結線

表2に、代表的な熱電対の特性と購入先を示した。温度によって発生する熱起電力が異なるので、それぞれ使用に適した温度範囲がある。文献2,4には熱起電力を比較した図が載っている。また、基準点を氷点(0℃)にとった時の温度と熱起電力の関係は、文献3に載っている。金・鉄-クロメルに関しては購入時に熱起電力表が付いてくる(岩谷瓦斯)。一方、接続するだけで温度を直接表示する温度指示計も市販されている(チノー・坂口電熱・シマデン・オムロンなど)

表2 代表的な熱電対(実用温度が高い順)

種類	記号	実用温度 範囲 / K	特徴 (入手先と情報が得られる研究室)
タングステン-レニウム		270 ~ 3000	2000 K 以上は不活性ガスまたは真空中でのみ使用可。(フルヤ金属・赤荻研究室)
白金・ロジウム 30 - 白金・ロジウム 6	B	900 ~ 1800	よく使われる高温熱電対。他の熱電対に比べて感度は低いが高温まで使える。ロジウムの含有量で特性が異なる。Rタイプが一般的。(フルヤ金属・石福金属興業など。稲熊研究室)
白金・ロジウム 13- 白金	R	270 ~ 1700	
白金・ロジウム 10- 白金	S	270 ~ 1700	
クロメル-アルメル	K	70 ~ 1000	もっとも一般的な熱電対。金属蒸気に汚染される。 100 K 以下で急激に感度が落ちる。(チノー・坂口電熱・二宮電線工業・林電工など。石井研究室)
クロメル-コンスタンタン	E	70 ~ 750	熱起電力が大きい。(チノー・二宮電線工業・林電工など)
鉄-コンスタンタン	J	200 ~ 700	熱起電力が大きく、安価だが、さびやすい。(チノー・坂口電熱・二宮電線工業・林電工など)
銅-コンスタンタン	T	70 ~ 500	室温付近で使うのなら、クロメル-アルメルより感度がよい。(チノー・坂口電熱・二宮電線工業・林電工など)
金・鉄-クロメル		1 ~ 300	液体窒素温度以下で使える代表的な熱電対。(岩谷瓦斯・石川産業など。石井研究室)

3.1.1 熱電対の作りかた

熱電対はそれぞれの素線でも手にはいるが、すでに2本が溶接済みで被覆してあるものもある。また、高温や特殊雰囲気下で使えるように金属管で保護されたもの（シース熱電対）もある。被覆材料としては、テフロン、ビニール、ポリエステル、ガラス繊維、セラミック繊維などがあるので、使用温度や使用環境に適したものを選択する。

被覆を各自でしなければならないときは、セラミックス管、テフロンチューブ・ガラス繊維チューブなど（坂口電熱・高柳理化など）が使える。これらを使用環境に応じて使う。真空容器の中に入れて使う場合、長いチューブを使うと、中の空気が抜けるのに時間がかかるので、所々に空気抜けの穴を開けておくとよい。

各自で素線を接続する場合は、スポット溶接、銀ろう付け、半田付けなどがよく使われる。熱電対の接点は、測定物の状態に影響を与えないように、熱容量が小さい方がよい。また、そうすることで、温度変化にも追従しやすい。その点では、スポット溶接（工作工場で行える）がよい。また、スポット溶接なら各熱電対の最高使用温度まで使える。ただし、スポット溶接で接続した部分は機械的に弱く、とれやすいので、取り扱いには慎重にする。機械的強度を強くしたい場合は、銀ろう付けがよい。ただし、銀ろう付けの作業には炎を使うので、熱電対線を酸化させないようにうまくする。以下に、石井研究室で行っている方法を紹介する。

図2に示したように、セラミックス板にあけた浅い穴の中に、フラックスをつけた太さ1 mm、長さ1 cm程度の銀ろうを入れ、これをバーナーの細かい炎で加熱して、銀ろうを溶かす（銀ろう・フラックスとも工作工場に分けてもらえる）。このとき銀ろうは球形になる。その中に、先をひねってフラックスをつけた熱電対を一瞬浸ける。浸けている時間が長いと、銀ろうの大きな固まりがくっついてしまう。余分の部分をニッパーで切断し長さを調整する（通常約2 mm）。その後、フラックスを除去するためにお湯ですすぐ。

温度を測る場所が金属ブロックのようなものなら、熱接触をよくするために、図3のように、銅パイプに熱電対の先端を埋め込み、この先端を測定ブロックに差し込み、ねじで固定すると良い。先端の埋め込みは、銅パイプの中に銀ろう線をつめておき、それを熱して、溶けた

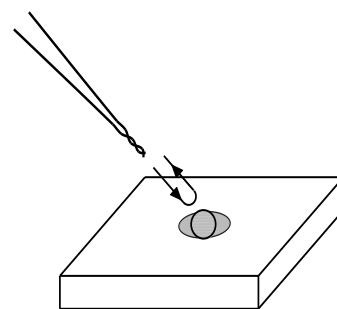


図2 銀ろう付けによる熱電対の接続。セラミックス板上で溶かした銀ろうに一瞬浸ける。

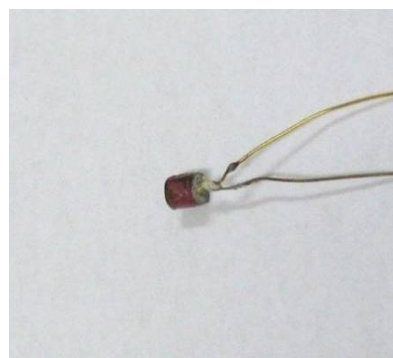


図3 先端を銅パイプに埋め込んだ金・鉄-クロメル熱電対。パイプの近くは、元の被覆を溶接前に一度除去したので、あらためて、エポキシ系接着剤で被覆してある。

ところに、熱電対の先を差し込む。最後にお湯ですすぎ、フラックスを除去する。

銀ろうの融点は約 600~800 °C なので、それ以上の温度には使えない。高温用熱電対の白金・ロジウム-白金は、スポット溶接以外に、ガスバーナーの還元炎の中で溶かして溶接することも出来る（図 4、稲熊研究室が詳しい）。その際、接続部はあらかじめひねって寄り合わせておき、溶接後、切って長さを調整する。

高温で使わない熱電対ならば、半田付けがよい。ただし、高真空装置の中で使う場合は、半田は蒸気圧が高いのでなるべく避けた方がよい。また、クロメルには半田がなじまないのでクロメル-アルメル、金・鉄-クロメル、クロメル-コンスタンタンには通常の半田付けは使えない。ただし、クロメル-アルメル半田付け用フラックスが市販されているので（アンベ エスエムティ）、試してみる価値がある。



図 4 先端を溶接し、セラミック管に収めた白金・ロジウム-白金熱電対（稲熊研究室）。セラミック管には、各素線をとおす 2 本の穴があいている。

3.1.2 熱起電力の測定と基準点の取り方

熱起電力の測定には、デジタルボルトメーターを用いることが出来る。0.1 K の温度分解能で測定するのなら、1 μ V の電圧が測れるデジタルボルトメーターでよい。

基準点には、氷点を使うか、あるいは、電氣的に氷点と同じ役割をする基準接点温度補償器（チノー・石川産業）を使うこともできる。氷点を基準点に使う場合は、熱電対の接点をガラス管に差し込んだものを用意する。図 1 の結線 2 で使う場合は、2 つの接点を電氣的に絶縁し（例えば、熱収縮チューブで被覆）、同じガラス管に差し込む（図 5）。ガラス管の先には熱媒体（シリコンオイルなど）を熱電対の接点が浸るように入れておく。あとは、このガラス管を、細かい氷を入れたデュワービンに差し込めばよい。ただし、基準点の温度誤差はそのまま温度測定の誤差になるので、以下のような、注意が必要である。

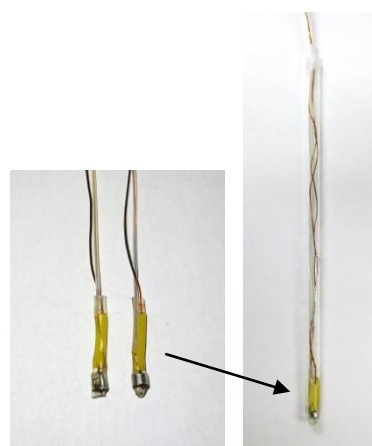


図 5 基準接点として氷点を使う場合の接続。この例では熱電対の接続は圧着端子で行い、絶縁には熱収縮チューブを使った。右は、ガラス管に挿入したもの、ガラス管の底には、シリコンオイルが入っている。

- 1) 融け出した水はこまめに捨てる。完全な断熱系ではないので、水の温度は 0°C より高い。特に底に溜まった水の温度は高い。
- 2) 同じ理由で、熱電対の入ったガラス管を底から少し浮かせておく。

3) ガラス管に納めた熱電対がガラス管の底から浮いていないか注意する。ガラス管と熱電対をテフロンチューブなどで固定すると良い。

1), 2) に関しては, デュワービンの底に水がたまらない工夫をするのがもっともよい。例えば, 水抜き用の穴を開けたプラスチックの容器を, デュワービンの内側に入れ, その中に氷を入れる。

基準接点温度補償器を使うと, 上記のような注意をしなくてすむ。通常この装置には数種類の熱電対に対応できる端子が備わっている。初歩的なことだが, この接続を間違えないように注意する。また2本の熱電対線を互いに逆に接続しないようにも注意する。逆に接続しても, 正しい起電力に近い熱起電力が発生する温度域があるので, 接続ミスに気がつかない場合がある。ちなみに, クロメル-アルメルの場合, 磁石に付く方がアルメル。

3.1.3. 熱電対の応用

熱電対は, 図6に示したように直列につなぐことで感度を上げることが出来る。この図の場合, 図1のつなぎ方の3倍の熱起電力が発生する。繰り返しを増やせば, それだけ起電力が増す。このように熱電対を直列につないだものはサーモパイルと呼ばれる。自作するときは, 各接点(図中の黒丸)間を絶縁することに注意する。サーモパイルは, 放射温度計(本項3.2.4)の赤外線センサーやDSC(本項7)の温度センサーなどに使われている。

ところで熱電対に電流を流すと, 片方の接点で吸熱がもう片方の接点で発熱が生じる。サーモパイルは, この現象が顕著であるので冷却装置(電子冷却)としても使われる。この用途に使われるものは, ペルチェ素子と呼ばれている。

(赤外線センサー入手先: 石塚電子・日本セラミックなど。ペルチェ素子入手先: フェローテック・フジタカ・坂口電熱など)

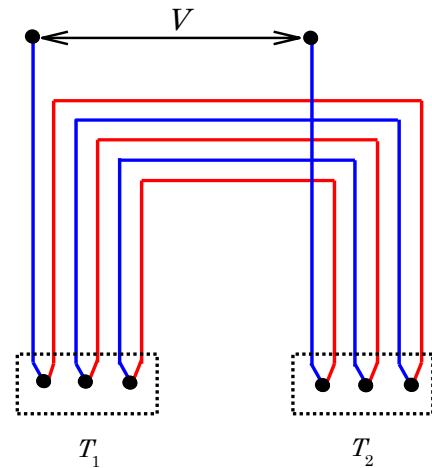


図6 熱電対の感度を上げるつなぎ方。色の違いは異なる素線を示す。各接点間は電氣的に絶縁する。

3.2 抵抗温度計

抵抗温度計は金属または半導体の電気抵抗が温度に依存することを利用した温度計である。代表的な抵抗温度計である白金抵抗温度計, シリコンダイオード温度計(抵抗温度計に分類しないこともある), およびサーミスタについて紹介する。

3.2.1 白金抵抗温度計

白金抵抗温度計はもっともよく使われている抵抗温度計であり, ITS-90 で特性が指定されている標準用と, JIS 規格の工業用がある。前者は分解能 1 mK 程度, 後者は 0.3 K 程度の

測定が可能である。いろいろな温度域のものがあり、それらを使えばおよそ 4 K から 1100 K ぐらいまでをカバーできる。測温部には白金線または白金薄膜が使われている。長さ数 10 cm 程度の保護管に入ったタイプと、10 mm 程度の保護管に入ったタイプがある。

抵抗の測定は、通常、定電流 (10 μ A ~ 1 mA) を流し、白金素子両端の電圧を測る。精度良く測るには電流用の導線と電圧測定用の導線を別にした方がよいので、通常 4 本のリード線がついている。これに定電流電源と電圧測定器をつなげばよい。ただし、これらの機能が組み込まれた温度指示計 (東陽テクニカ・日本オートマテックコントロール) もある。

白金抵抗温度計は、磁場による影響を受けづらいので、磁場下での温度測定にも使われている (石井研究室でも使っている)。

(入手先: 東陽テクニカ・日本オートマテックコントロール・チノー・林電工・ネツシンなど)

3.2.2 シリコンダイオード温度計

この温度計は半導体の電気抵抗の温度依存性を利用したものである。電気抵抗の温度依存性は白金抵抗とは逆で、温度が下がるほど抵抗値が上がる。しかし、使い方は、白金抵抗温度計と同様である。1.4 K から 500 K のものが市販されている。また、接続するだけでよい温度指示計もある (東陽テクニカ、日本オートマテックコントロールなど)。これには、白金抵抗温度計と共用できるものもある。ただし、抵抗と温度の関係は対応したデータを使う。

(入手先: 東陽テクニカ・日本オートマテックコントロールなど)

3.2.3 サーミスタ

金属の酸化物を焼結した半導体が測温部に使われている温度計であり、 $-50 \sim 200$ $^{\circ}$ C ぐらいの温度測定に使われている。抵抗の温度係数が、白金抵抗温度計に比べ大きいので高分解能の測定が出来る。しかし、素子ごとの個体差が大きいので、正確な温度測定には注意を要する。エアコンや冷蔵庫などの家電製品、体温計、工業機器の温度モニターなど幅広い分野で使われている。

測温部が金属管の中に納めてあり、表示部も付いているデジタル温度計と呼ばれている安価なものがある。これは小型で使い勝手がよく、分解能も 0.1 K ぐらいあるので、正確さを必要としない、例えば、冷却水や室温の温度管理などには便利である。

(入手先: 大泉製作所・タカラサーミスタ・村田製作所・石塚電子など)

3.2.4 放射温度計

この温度計は、試料に触れないで温度測定ができる、いわゆる非接触型温度計である。有限温度の物体からは、光が放出されており、黒体放射を仮定すれば、放射輝度は波長と温度の関数で表される。したがって特定の波長で放射輝度を測れば、温度を決めることが出来る。この方法は、試料を黒体と仮定することと、放射輝度の測定誤差が大きいために、他の温度

計と比べると精度・確度とも劣るが、非接触が要求されるときや、数 1000℃の測定をしなければならないときは威力を発揮する。典型的な放射温度計の精度は、3000℃で±6℃、室温付近で±2℃程度である。ただし、体温測定用として測定温度範囲が狭いものは、±0.3℃程度ものもある。

放射温度計には、低温用、中温用、高温用があり、全体として-50~3000℃ぐらいの温度域をカバーしている。測定に使われる光は、低温用から高温用になるにつれ、赤外光、近赤外光、可視光と短波長の光になる。通常、光の選別にはフィルターが使われている。市販の放射温度計の多くは単色光を使っているが、2波長あるいは、広い波長範囲の光を用いたものもある。また、古典的な放射温度計として、試料の輝度を測定器内部に組み込まれた参照光源の輝度と比較するタイプもある。このタイプの放射温度計は光高温計と呼ばれている。

放射温度計を使うときの注意点を以下に示す。

- 1) 輝度を正確に測るためには、検出器の視野（測定径）の中に試料しか存在しないようにする。すなわち、背景が入らないようにする。温度計が試料から離れるほど測定径は大きくなる。典型的な測定径は、温度計と試料の距離が 4 m の場合 φ 20 mm 程度、80mm の場合 φ 5 mm 程度である。
- 2) 試料と検出器の間に光を吸収したり散乱したりするものが存在すると誤差の原因になる。
- 3) 観測される放射輝度は、物質の表面形状などにより放射率が異なるので、その影響を受けたものである。一般的な放射温度計は放射率の補正をするようになっているが、正しい放射率の情報が得られなければ、その分誤差になる。

(入手先：チノー・キーエンス・HORIBA・佐藤商事など)

4. 温度測定における注意点

いくら性能が良い校正した温度計を使っても、放射温度計を除くと、測っている温度は温度計の温度なので、使い方に不備があると、それがもっとも大きな誤差の原因になる。温度測定における注意点を以下にまとめた。

- 1) 試料との熱接触をよくする。そのために温度計の測温部を試料に接着するか、または機械的に固定する。試料に固定できない場合、試料に接触している熱伝導製の良いものがあるなら、そこに、なるべく接触面積が広くなるように測温部を固定する。
- 2) 温度計の測温部は熱容量が小さくなるように、なるべく小さくするか、小さいものを購入する。そうすることにより試料と熱平衡になりやすく温度変化に追従しやすい。
- 3) 試料温度を変えたときは、温度計の温度が一定になっても、試料温度が一定になったとは限らない。状況に応じて適当な時間待つ。

- 4) 温度変化させながらデータをとるときは、試料温度と温度計の温度に差があることに注意する。また、緩和現象が起こる温度は、温度変化の速さに本質的に依存することにも注意する。
- 5) 温度計のリード線や熱電対線は、必要以上に太いものを使わない。また、あまり短くない。これは、リード線を通した熱の出入りの影響を減らすためである。例えば測温部が低温の場合、外から熱が流入し、測温部の温度が上がる。この影響をさらに減らすために、長めにしたリード線をなるべく試料温度に近い部分に接触するように配線する（熱アンカーをとる）と良い。
- 6) 熱電対線は折り曲げたり、余計な力を加えたりしない。これは、余分な起電力（寄生起電力）の発生を防ぐためである

5. 温度計の校正

温度計の校正は使用する状態で行うのが理想であるが、それができないときは、装置から取り出しておこなう。校正は融点や三重点など温度既知の現象を測るか、あるいは標準白金抵抗温度計のような校正済みの温度計と比較することでもできる。温度既知の現象としては、ITS-90 で定められている定義定點[3,5]または推奨されている二次基準点[5]を使うとよい。これらは、約 1~3700 K の範囲にある安定物質の融点や三重点などから構成されている。融点の測定法に関しては、文献 10 が、水の三重点の測定に関しては文献 11 が詳しい。

JIS 規格の各種熱電対と白金抵抗温度計の許容誤差は文献 3 に載っている。これを不確かさの目安にすることもできる。ただし、熱電対の場合、各自が接続して熱電対にすると、若干、特性が変わる可能性があるため、必要に応じて、上記の校正を行う。また、使用している内に特性が変化することがあるので、校正した結果をいつまでも信用しない方がよい。

6. 温度測定に関連するその他の事柄

強磁場下での温度測定

白金抵抗温度計は 70 K 程度以上なら強磁場中で使える[5]。石井研究室では室温、10 T 下で使っている。その場合、10 T の磁場の印可で、約 0.1 K の見かけの温度上昇を示す。また、商品名「Cernox」(Lake Shore Cryotronics Inc. 販売：東陽テクニカ)と呼ばれているものが、0.1~300 K の温度範囲で使える。この温度計を使っている高橋研究室の測定では、1.5 K で約 10 T 印可すると、約 0.1 K の見かけの温度上昇を示す。

真空容器の外に熱電対やリード線を引き出す方法

熱電対や抵抗温度計のリード線を真空容器の壁を通して、外に引き出さなければならない場合、温度測定への影響を少なく、かつ高真空を保つようにしなければならない。この方法

に関しては、文献 4,6 に詳しく書かれている。また、荒川研究室でもいろいろな方法を教えてくれる。

ラマン散乱でも温度が測れる

温度に依存するいろいろな物理量を温度計に使うことができることをすでに述べたが、ラマンスペクトルのバンド強度も温度に依存するので、温度計として使うことができる。レーザー光を試料に入射し、散乱する光を検出するので、これはいわゆる非接触型温度計であり、離れたところにある試料の温度や、短時間の現象の温度を測ることができる。詳しいことは、石井研究室または岩田研究室で聞ける。

7. 熱測定への応用 [12]

代表的な熱測定の方法とそれらにどのように温度計が使われているかを簡潔に説明し、最後に研究室でよく使われる DSC (Differential Scanning Calorimetry, 示差走査熱量測定) を使う際の注意点について簡単に述べる。もっとも基本的な熱量計は「断熱型熱量計」である。この熱量計は、断熱条件下で試料に一定量のエネルギーを加え、それによって生じる温度上昇を測定することにより熱容量を測る。通常、試料の温度上昇の測定には、白金抵抗温度計またはゲルマニウム抵抗温度計が使われ、0.1 mK 程度の分解能で測定する。また、断熱は、真空下で試料と周囲の断熱壁を同じ温度に保つことで実現する。その温度差のモニターには、熱電対が使われている。断熱型熱量計は、原理は簡単だが断熱が難しく市販品はない。限られた数の研究グループが自作して使っている

市販品の熱測定装置で代表的なものは、DSC である。現在、3種類の DSC が市販されている。図 7 に、DSC の基本構造を示した。熱電対が基準物質と試料の温度差のモニターに使われている。その際、しばしば図 6 の結線法が使われる。試料に状態変化が起きると、両者の間に温度差が生じる。この温度差にもとづき、基準物質と試料それぞれに熱溜から流れ込む熱流束の差を求めるのが「熱流束 DSC」である。2つめのタイプは、基準物質側と試料側にそれぞれヒーターが備え付けられていて、試料に状態変化が生じたとき、両者の温度を一定に保つのに投入したエネルギーを記録するタイプである。これは、「熱補償 DSC」と呼ばれている。これら 2つのタイプでは、熱溜の昇温または降温速度は一定に保たれる。これに対して 3つめのタイプは「温度変調 DSC」と呼ばれ、昇温または降温速度の平均値は一定に保たれるが、実際の温度は上下しながら変化する。このタイプでも測定している量は、熱流束 DSC と同様、基準物質と試料の

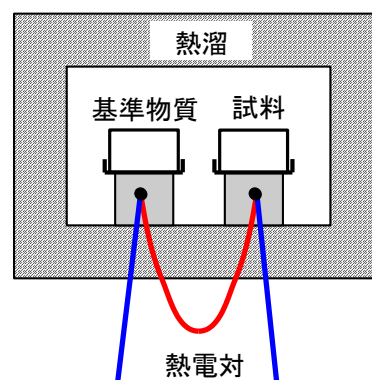


図 7 DSC の基本構造.

温度差であるが、変調成分を持っている。このデータにもとづき、吸・発熱による寄与と熱容量による寄与を分離した熱流束が得られる。

DSC 測定における注意点を以下に示す。

- 1) 試料を試料容器に入れる際、試料容器と均一に接触するようにする。不均一があると、ピークが割れることがある。これを本質的なものと見誤らないように注意する。融解しても分解しないものならば、融解後の試料で再現性を確かめる。
- 2) DSC 測定の結果は温度変化の速度に依存するので、比較は同条件で行う。
- 3) 標準試料を使った温度の校正は、昇温方向で行い、測定時と同じ昇温速度にする。降温方向の測定ではしばしば過冷却が起こる。

参考文献

- [1] 実験値の信頼性について、以前は「誤差 (error)」, 「精度 (accuracy)」, 「確度 (certainty)」などの言葉が使われていたが、国や地域あるいは専門分野によっても、これらの概念や使い方が統一されていなかった。現在では国際標準化機構 ISO によって不確かさ (uncertainty) という用語を用いることとその概念、使い方が定められている (飯塚幸三監修, 計測に於ける不確かさの表現ガイド, 日本規格協会 (1996); 日本化学会監修, 産業技術総合研究所計量標準総合センター訳, 物理化学で用いられる量・単位・記号, 講談社サイエンティフィク (2009)).
- [2] 日本化学会編, 化学便覧, 基礎編 I, 丸善 (2003) p.727.
- [3] 日本化学会編, 化学便覧, 基礎編 II, 丸善 (2003) p.203.
- [4] 日本化学会編, 第 5 版 実験化学講座 2, 丸善 (2003) 2 章.
- [5] 日本化学会編, 第 5 版 実験化学講座 6, 丸善 (2005) 2 章および付録 3.
- [6] 本河光博, 三浦登編, 実験物理学講座 2, 丸善 (1999) 1 章, 2 章.
- [7] 櫻井弘久, 「温度とは何か—測定の基準と問題—」, コロナ社 (1992)
- [8] 阿竹徹, 化学と工業, **11** (1999) 1397.
- [9] 国立天文台編, 理科年表, 丸善 (1991 以降).
- [10] 千原秀昭編, 「物理化学実験法 第 4 版」東京化学同人 (2000) p.338.
- [11] 阿竹徹, 化学と工業, **12** (1999) 1490.
- [12] 日本化学会編, 第 5 版 実験化学講座 6, 丸善 (2005) 3 章.