

JJF 1033—2008 《计量标准考核规范》实施与应用

温 度

计量器具建标指南

彭铁军 张克 主编
张琳 主审

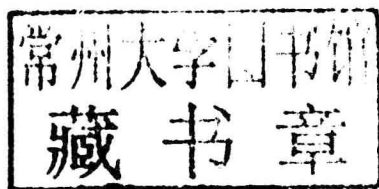
WENDU JILIANG QIJU JIANBIAO ZHINAN

 中国质检出版社

JJF 1033—2008 《计量标准考核规范》实施与应用

温度计量器具建标指南

彭铁军 张 克 主编
张 琳 主审



中国质检出版社
北 京

图书在版编目 (CIP) 数据

温度计量器具建标指南: JJF 1033—2008 《计量标准考核规范》实施与应用/彭铁军, 张克主编. —北京: 中国质检出版社, 2013

ISBN 978 - 7 - 5026 - 3706 - 4

I. ①温… II. ①彭…②张… III. ①温度测量仪表—标准—中国—指南 IV. ①TH811 - 65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 255909 号

内 容 提 要

本书按照 JJF 1033—2008 《计量标准考核规范》和相关温度计量技术法规的要求, 结合基层计量检测单位的实际工作情况以及目前计量技术、设备的发展状况, 对常用温度计量器具检定装置的建标文件的编写以及设备的配置进行规范、详细的指导, 并配有 11 个《计量标准考核 (复查) 申请书》和《计量标准技术报告》编写示例, 供有关从事温度计量、校准工作的技术人员和管理人员参考。

中国质检出版社出版发行

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号 (100013)

北京市西城区三里河北街 16 号 (100045)

网址: www.spc.net.cn

总编室: (010)64275323 发行中心: (010)51780235

读者服务部: (010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 18.25 字数 423 千字

2013 年 1 月第一版 2013 年 1 月第一次印刷

*

定价 65.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 68510107

编 委 会

主 编 彭铁军 张 克

主 审 张 琳

副主编 吴建英 沈才忠 陈 恪 王立新 王文革 杨永军 张 炯 田 昀

罗 涛 李 颖 董 亮 喻力弘 林 军 姚丽芳 张晓明 吴 健

编 委 张 哲 吴 芳 吕 宏 吕国义 姜 波 饶 杰 梁显有 傅承玉

傅志勇 华 蓓 王晓冰 朱 江 黄 锋 杨 青 刘 扬 黄 勇

范晓红 潘 莉 赵志丹 许 杰 张漫山 肖利华 刘樱英 何 欣

王文戈 杨俊涛 田 雨 王 哲 张会廷 余时帆 谭云超 王建科

杨经荣 张玖龙 张易农 华 蕾 何纲建 腾绍祥 何建华 仝立功

马晓春 梁 平 周 娟 张 强 戚 健 王 征 王 莉 王媛媛

郭 强 耿荣勤 易 杰 赵 旭 韩迎春 俞晓虎 莫淑琴 张 雯

贺晓辉 李丹丹 许 澍 蒋 静 刘 勇 雷 蒙 周春明 尚丽萍

范翠文 李 红 李志强 姚 敏 郭云峰 李 楠 孙富韬 陈 宇

宿海涛 胡 波 罗健明 张贺丽 王茹昭 宋晓勇 李 晨 何艺超

王佩君 刘晓辉 张玉律 张曦文 孙 晨 薛婷婷 陈 杰 郭沈辉

姚恩东 贾桂华 石宏昆 杜 滨 刘建庆 孙云飞 吴 佳 朱育红

高卫兵 陈建国 王旭玲 叶 明 张志宏 朱建良 孙 捷 宋云龙

张凤玲 苏凤华 孙建国 何文焰 贾 健 赵庆田 孟雪娟 宋秉卿

路永立 王轶巍 刘佳鹏 王 鹏 崔 蕊 黄 垚 孟 帆 阚世斌

郝占英 彭慧颖 王爱东 张思雄 周 杨 王春香 成 钢 梁兴忠

张华文 徐兴业 张玉芝 张建伟 杨新光 曹善林 武 剑 敖 宇

白建涛 李 昆

前 言

JJF 1033—2008《计量标准考核规范》已经于2008年9月1日实施。最近几年，很多温度专业的计量检定规程也集中进行了修订，其适用范围、测量方法和技术指标也都有了比较明显的变化。基层法定计量机构、企业内部计量部门需要及时地申请进行复查考核。随着我国市场经济的不断发展，非国有体制的校准机构大量涌现，根据我国有关计量法规和政策要求，这些校准机构在申请校准资质前也要依据JJF 1033—2008的内容，建立相关的计量标准。

本书按照JJF 1033—2008和相关温度计量技术法规的要求，结合基层计量检测单位实际工作情况以及目前计量技术、设备的发展状况，对常用温度计量器具检定装置建标文件的编写以及设备的配置进行规范、详细的指导，并配有11个《计量标准考核（复查）申请书》和《计量标准技术报告》编写示例，供有关从事温度计量、校准工作的技术和管理人员参考。

本书的编委来自北京、天津、河北、山西、内蒙古、辽宁（沈阳、大连）、吉林、黑龙江、上海、江苏（苏州）、浙江（宁波）、安徽、江西、福建、山东（青岛、淄博、潍坊、济宁）、河南、湖北、湖南、广东（广州、深圳、佛山）、广西、海南、重庆、四川（德阳）、贵州、云南、陕西、甘肃、青海、宁夏、新疆等三十个省、自治区和直辖市的法定计量检测技术机构，以及航空304所、航天102所、中国科学院理化技术研究所、解放军总医院、中国工程物理研究院计量测试中心、国家气象计量站、国家海洋标准计量中心、西安电力热工院、华北电力研究院、浙江电力试验研究院、黑龙江电力试验研究院、湖北电力研究院、FLUKE、AMETEK、JUMO、北京康斯特仪表科技股份有限公司、北京燕京啤酒集团公司、冀州市耀华器械仪表厂、湖州唯立仪表厂、中国东方航空公司安徽分公司、北京首都机场动力能源有限公司、北京铁路局计量所、柳州铁路局计量所、北京首钢自动化信息技术有限公司、北京燕山石化公司计

量站等单位长期从事计量技术和管理的领导、专家和学科带头人。

本书在策划和编辑过程中得到了国际计量委员会委员、国际计量委员会测温学咨询委员会主席、中国合格评定国家认可委员会副主任委员、全国温度计量技术委员会主任委员、中国计量测试学会温度专业委员会主任委员、中国计量科学研究院副院长段宇宁和全国温度计量技术委员会秘书长陈伟昕等同志的指导和帮助。

本书由北京市计量检测科学研究院高级工程师彭铁军和高级工程师张克主编，由北京市计量检测科学研究院副院长、高级工程师张琳主审。

特此向所有关心、支持本书编辑、出版的领导、专家和朋友们致以衷心的感谢！

编著者
2012年8月

目 录

第一章 基础知识	(1)
第一节 温标	(1)
第二节 温度名词术语	(14)
第三节 温度计量器具检定系统	(16)
第四节 温度计量常用配套设备	(21)
第二章 建标指导	(34)
第一节 仪器选型	(34)
第二节 计量标准考核程序及建标申请准备	(47)
第三节 《计量标准考核（复查）申请书》的编写	(49)
第四节 《计量标准技术报告》的编写	(54)
第三章 温度计量器具建标申请书和技术报告编写示例	(59)
示例 1 标准水银温度计检定装置	(59)
示例 2 工作用玻璃液体温度计（普通）检定装置	(79)
示例 3 工作用玻璃液体温度计（高精密）检定装置	(99)
示例 4 工业铂、铜热电阻检定装置	(119)
示例 5 压力式温度计检定装置	(139)
示例 6 双金属温度计检定装置	(157)
示例 7 二等铂铑 10 - 铂热电偶检定装置	(177)
示例 8 工作用廉金属热电偶检定装置	(199)
示例 9 配热电阻用温度仪表检定装置	(221)
示例 10 配热电偶用数字式温度指示调节仪检定装置	(239)
示例 11 工作用辐射温度计检定装置	(259)
参考文献	(282)

第一章 基础知识

第一节 温 标

一、概述

温度是表征物质冷热程度的物理量，是七个基本物理量之一，但它与其他基本量相比要复杂。温度是一个内涵量（强度量），不是一个广延量。温标是度量温度的标尺，即用数值表示温度高低的方法。温标的三要素包括：固定点、内插仪器、内插公式。

1. 经验温标

经验温标是利用某种物质的物理特性和温度之间的变化关系，用实验的方法来确定的温标。

经验温标主要包括摄氏温标、华氏温标和列氏温标等几种。

摄氏温标：1742 年，瑞典天文学家安德斯·摄尔修斯（Anders Celsius，1701 ~ 1744）将 1 个标准大气压下的水的沸点规定为 0°C ，冰点定为 100°C ，两者间均分成 100 个刻度，和现行的摄氏温标刚好相反。直到 1744 年才被卡尔·林奈修成现行的摄氏温标：冰点定为 0°C ，沸点定为 100°C 。1954 年的第十届国际度量衡大会特别将此温标命名为“摄氏温标”，以表彰摄氏的贡献。目前，摄氏温度为世界上大多数国家采用的温度单位。

华氏温标：1714 年，德国物理学家丹尼尔·家百列·华伦海特（Daniel Gabriel Fahrenheit，1686 ~ 1736），使用三个参考温度来标示刻度：第一是将温度计放入由冰、水以及氯化铵构成的混合物中，量得的刻度即为零度；第二是将温度计放入冰水混合物中所量得的刻度标记为 32 度；第三个刻度为 96 度，为将温度计含入口中，或夹在腋下时所量得的刻度。之后，其他科学家决定重新修订华氏温标，使得沸点刚好高于冰点 180 度。这样，人体的正常体温也修正成了 98.6 度。目前，只有英美等国家还在使用华氏温标。

列氏温标：代表符号为 $^{\circ}\text{R}$ ，是法国科学家列奥米尔于 1731 年提出的。他将水的冰点定为列氏 0 度，而沸点则为列氏 80 度。列氏温标曾经在欧洲特别是法国和德国相当流行，但随后均由摄氏温标所取代。

摄氏温度和华氏温度的换算关系：
$$t/^{\circ}\text{C} = (t/^{\circ}\text{F} - 32) \times \frac{5}{9}$$

摄氏温度和列氏温度的换算关系：
$$t/^{\circ}\text{C} = \frac{5}{4} \times t/^{\circ}\text{R}$$

列氏温度和华氏温度的换算关系：
$$t/^{\circ}\text{R} = \frac{4}{9} \times (t/^{\circ}\text{F} - 32)$$

2. 热力学温标

经验温标由于其需要借助测温物质的物理特性，因此有很大的局限性，也是不科学

的。热力学温标是开尔文 (Kelvin) 在 1848 年提出的。该温标是利用卡诺定理建立起来的, 以热力学第一及第二定律为基础, 与测温物质本身的性质无关。在 1967 年的第十三届国际计量大会上, 将热力学温度的单位开尔文 (K) 列为国际单位制 (SI) 7 个基本单位之一。

热力学第一定律是由迈尔 (Mayer) 和焦耳 (Joule) 在 1842 年和 1843 年先后独立提出的。可以表述为: 一切物质的能量能够从一种形式转化为另一种形式, 从一个物体传给另一个物体, 在转化和传递中能量的数量不变。

热力学第二定律是由克劳修斯和开尔文在 1850 年和 1856 年先后提出的。克氏表述为: 不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其他影响; 开氏表述为: 不可能从单一热源取热使之完全变为有用的功而不产生其他影响。

上述两个定律的明确, 使卡诺定理的严格证明有了依据。卡诺定理可以简述为: 所用工作于两个一定温度之间的热机, 以可逆热机的效率为最大。其推论为: 所有工作于两个一定的温度之间的可逆热机, 其效率相等。卡诺循环是由两个定温过程和两个绝热过程交错组成的。遵守卡诺定理的可逆热机的热效率 η 为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1-1)$$

式中 Q_1 ——卡诺热机从高温热源吸收的热量;

Q_2 ——卡诺热机向低温热源发出的热量;

W ——卡诺热机所做的功 (由热力学第一定律可得知 W, Q_1, Q_2);

T_1 ——高温热源的温度;

T_2 ——低温热源的温度。

式 (1-1) 简化后可得

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1-2)$$

式 (1-2) 说明, 工作于两个热源之间交换热量之比等于两热源温度之比。这样引入的温标称为热力学温标或开尔文温标。显然, 热力学温标与测温物质的性质无关, 因此又称为绝对温标, 符号用 K 来表示。1954 年国际计量大会决定把水三相点温度 273.16K 定义为热力学温标的基本固定温度, 而热力学温度的单位开尔文 (K) 就是水三相点的热力学温度的 1/273.16。

为了统一摄氏温标和热力学温标, 1960 年的第 11 届国际计量大会对摄氏温标做了新的定义, 规定它由热力学温标导出, 摄氏温度 t 的定义为

$$t = T - 273.15$$

它的单位是摄氏度, 符号为 $^{\circ}\text{C}$, 摄氏度与开尔文完全是等值的。

3. 理想气体温标

理论证明, 利用定容或定压理想气体温度计测出的温度就是热力学温标中的温度。因此, 人们通常是利用理想气体温度计来实现热力学温标。

理想气体是实际气体在压强趋于零时的极限, 它具有两个基本性质。

$$(1) pV = NRT'$$

其中, p 是压强; V 是体积; N 是物质的量; R 是摩尔气体常数; T' 是理想气体温标所确定的温度。

(2) 内能仅仅是温度的函数, 即

$$U = U(T')$$

利用上述性质可以证明, 理想气体可逆卡诺定理的效率为

$$\eta = 1 - \frac{T'_2}{T'_1} \quad (1-3)$$

式 (1-3) 分别与式 (1-1) 和式 (1-2) 进行比较后可得

$$\frac{T'_2}{T'_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

同时, 理想气体温标也把水三相点温度值规定为 273.16K。因此, 理想气体温标所确定的温度 T' 等于热力学温度 T 。

理想气体温标可以用气体温度计来实现, 但是由于实际气体并不是理想气体, 所以在利用气体温度计测温时, 必须对测量值进行修正, 才能得到热力学温度值。

4. ITS—90 国际温标

国际温标定义: 由国际协议而采用的易于高精度复现, 并在当时知识和技术对平范围内尽可能接近热力学温度的经验温标。

前文中已提到热力学温标是最基本的温标, 但热力学温标装置太复杂, 实现非常困难, 因此为了实用上的准确和方便, 1927 年第七届国际计量大会上决定采用国际温标, 这是第一个国际协议性温标 (ITS—27)。

现行的国际温标是 ITS—90, ITS—90 国际温标替代了 1968 年国际实用温标 (1975 年修订本) 和 1976 年 0.5K 到 30K 暂行温标 (EPT—1976)。

热力学温度 (符号为 T) 是 7 个基本物理量之一。其单位为开尔文 (符号为 K), 定义为水三相点热力学温度的 $1/273.16$ 。

由于在以前的温标定义中使用了与 273.15K (冰点) 的差值来表示温度, 因此现在仍保留这一方法。用这种方法表示的热力学温度称为摄氏温度 (符号为 t), 其定义为

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$$

摄氏温度的单位为摄氏度 (符号为 $^{\circ}\text{C}$), 根据定义, 它的大小等于开尔文 (K), 温差可以用开尔文或摄氏度来表示。

1990 年的国际温标同时定义了国际开尔文温度 (符号为 T_{90}) 和国际摄氏温度 t_{90} , T_{90} 与 t_{90} 之间的关系为

$$t_{90}/^{\circ}\text{C} = T_{90}/\text{K} - 273.15$$

物理量 T_{90} 的单位为开尔文 (符号为 K), t_{90} 的单位为摄氏度 (符号为 $^{\circ}\text{C}$), 与热力学温度 T 和摄氏温度 t 一样。

ITS—90 由 0.65K 向上到根据普朗克定律使用单色辐射, 实际可测量的最高温度。ITS—90 通过各温区和分温区来定义 T_{90} 。某些温区或分温区是重叠的, 重叠区的 T_{90} 定义有差异。然而, 这些定义应属等效。在相同温度下使用此有异议的定义时, 只有高精度的不同测量之间的数值才能探测出来。在相同温度下, 即使只用一个定义, 对于两支可接受

的内插仪器（例如电阻温度计），亦可得出 T_{90} 的细微差值。实际上这些差值可以忽略不计。

1990 国际温标的定义：0.65K 到 5.0K 之间， T_{90} 由 ^3He 和 ^4He 的蒸汽压与温度的关系式来定义。由 3.0K 到氮三相点（24.5561K）之间， T_{90} 是用氦气体温度计来定义的。它使用了 3 个定义固定点及利用规定的内插方法来分度。这 3 个定义固定点是可以实验复现，并具有给定值的。

平衡氢三相点（13.8033K）到银凝固点（961.78℃）之间， T_{90} 是用铂电阻温度计来定义的，在一组规定的定义固定点上及利用所规定的内插方法来分度。

银固定点（961.78℃）以上， T_{90} 借助于一个定义固定点和普朗克辐射定律来定义。

(1) 由 0.65K 到 5.0K：氦蒸汽压 - 温度方程

在此温区内， T_{90} 按式（1-4）用 ^3He 和 ^4He 蒸汽压 p 来定义：

$$T_{90}/\text{K} = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i \{ [\ln(p/\text{Pa}) - B]/C \}^i \quad (1-4)$$

式中， A_0 、 A_i 、 B 和 C 的值为常数。

(2) 由 3.0K 到氮三相点（24.5561K）：用 ^3He 和 ^4He 作为测温气体的气体温度计

对于 ^3He 气体温度计，以及用于低于 4.2K 的 ^4He 气体温度计，必须明确考虑到气体的非理想性，应使用有关的第二维里系数 $B_3(T_{90})$ 或 $B_4(T_{90})$ 。在此温区内， T_{90} 由式（1-5）来定义：

$$T_{90} = \frac{a + bp + cp^2}{1 + B_x(T_{90})N/V} \quad (1-5)$$

式中， p 为气体温度计的压强， a 、 b 和 c 为系数，其数值由三个定义固定点（氮三相点：24.5561K，平衡氢三相点：13.8033K，以及 3.0K 到 5.0K 之间的一个温度点）上的测量结果求得； N/V 为气体温度计温泡中的气体密度； N 为气体量； V 为温泡的容积； x 可根据不同的同位素取 3 或 4。第二维里系数由下式给出：

对于 ^3He

$$B_3(T_{90})/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = [16.69 - 336.98(T_{90}/\text{K})^{-1} + 91.04(T_{90}/\text{K})^{-2} - 13.82(T_{90}/\text{K})^{-3}] \times 10^{-6} \quad (1-6a)$$

对于 ^4He

$$B_4(T_{90})/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = [16.708 - 374.05(T_{90}/\text{K})^{-1} - 383.53(T_{90}/\text{K})^{-2} + 1799.2(T_{90}/\text{K})^{-3} - 4033.2(T_{90}/\text{K})^{-4} + 3252.8(T_{90}/\text{K})^{-5}] \times 10^{-6} \quad (1-6b)$$

利用式（1-5）复现 T_{90} 的准确度取决于气体温度计的设计，以及所用气体的密度。

(3) 由平衡氢三相点（13.8033K）到银凝固点（961.78℃）：铂电阻温度计

在此温区内， T_{90} 用铂电阻温度计来定义，它使用一组规定的定义固定点和规定的参考函数以及内插温度的偏差函数来分度。

温度值 T_{90} 是由该温度时的电阻 $R(T_{90})$ 与水三相点时的电阻 $R(273.16\text{K})$ 之比来求得的。此比值 $W(T_{90})$ 为

$$W(T_{90}) = \frac{R(T_{90})}{R(273.16\text{K})} \quad (1-7)$$

一支适用的铂电阻温度计必须是无应力的纯铂丝做成的，并且至少应满足下列两个关系式之一：

$$W(29.7646^{\circ}\text{C}) \geq 1.11807 \quad (1-8a)$$

$$W(-38.8344^{\circ}\text{C}) \leq 0.844235 \quad (1-8b)$$

一支能用于银凝固点的铂电阻温度计，还必须满足以下要求：

$$W(961.78^{\circ}\text{C}) \geq 4.2844 \quad (1-8c)$$

在电阻温度计的每个温区内， T_{90} 可由相应的参考函数给出的 $W_r(T_{90})$ ，以及偏差值 $W(T_{90}) - W_r(T_{90})$ 经计算得到。

下面给出各温区所用的定义固定点和各温区的偏差函数。

① 由平衡氢三相点 (13.8033K) 到水三相点 (273.16K)

温度计在下列固定点分度：平衡氢三相点 (13.8033K)，氦三相点 (24.5561K)，氧三相点 (54.3584K)，氩三相点 (83.8058K)，汞三相点 (234.3156K) 和水三相点 (273.16K)，以及接近于 17.0K 和 20.3K 的两个附加温度点。

偏差函数为

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + \sum_{i=1}^5 c_i [\ln W(T_{90})]^{i+n} \quad (1-9)$$

式中， $n=2$ ，系数 a ， b ， c_i 由定义固定点上的测量值得求。

② 由 0°C 到银凝固点 (961.78 $^{\circ}\text{C}$)

温度计在下列固定点分度：水三相点 (0.01°C) 以及锡凝固点 (231.928 $^{\circ}\text{C}$)，锌凝固点 (419.527 $^{\circ}\text{C}$)，铝凝固点 (660.323 $^{\circ}\text{C}$) 和银凝固点 (961.78 $^{\circ}\text{C}$)。

偏差函数为

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + c[W(T_{90}) - 1]^3 + d[W(T_{90}) - W(660.323)]^2 \quad (1-10)$$

式中，各系数 a 、 b 和 c 由锡、锌和铝凝固点上的测量值与 $W_r(T_{90})$ 的偏差求得。对于低于铝点的被测温度， $d=0$ ；由铝凝固点到银凝固点，上述系数 a 、 b 和 c 保持不变，而 d 由银凝固点上的测得值与它的 $W_r(T_{90})$ 的偏差求得。

③ 由汞三相点 (-38.8344°C) 到镓熔点 (29.7646 $^{\circ}\text{C}$)

温度计在下列固定点上分度：汞三相点 (-38.8344°C)，水三相点 (0.01°C) 和镓熔点 (29.7646 $^{\circ}\text{C}$)。

偏差函数为

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + c[W(T_{90}) - 1]^3 + d[W(T_{90}) - W(660.323)]^2$$

其中， $c=d=0$ ，系数 a 和 b 在定义固定点上的测量值得求。

(4) 银固定点 (961.78 $^{\circ}\text{C}$) 以上的温区：普朗克辐射定律

银凝固点以上， T_{90} 由下式定义：

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}[T_{90}(x)]} = \frac{\exp\{c_2[\lambda T_{90}(x)]^{-1}\} - 1}{\exp[c_2(\lambda T_{90})^{-1}] - 1} \quad (1-11)$$

式中， $T_{90}(x)$ 是指下列三个固定点中任一个：银凝固点 [$T_{90}(\text{Ag}) = 1234.93\text{K}$]，金凝固点 [$T_{90}(\text{Au}) = 1337.33\text{K}$] 或铜凝固点 [$T_{90}(\text{Cu}) = 1357.77\text{K}$]； $L_{\lambda}(T_{90})$ 和 $L_{\lambda}[T_{90}(x)]$ 是在波

长（真空中） λ 及温度分别为 T_{90} 、 $T_{90}(x)$ 时黑体辐射的光谱辐射亮度，以及 $c_2 = 0.014388\text{m} \cdot \text{K}$ 。

有关光学高温计的实际应用细节和经验见“ITS—90 补充资料”（中国计量出版社，1992 年）。

ITS—90 的定义固定点见表 1-1。

表 1-1 ITS—90 定义固定点

序号	物质平衡状态	温 度 值		参考函数
		T_{90}/K	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	
1	氢蒸气压点	3 ~ 5	-270.15 ~ -268.15	
2	平衡氢三相点	13.8033	-259.3467	0.00119007
3	平衡氢蒸气压点（或氢气温度计点）	≈ 17	≈ -256.15	
4	平衡氢蒸气压点（或氢气温度计点）	≈ 20.3	≈ -252.85	
5	氦三相点	24.5561	-248.5939	0.00844974
6	氧三相点	54.3584	-218.7916	0.09171804
7	氩三相点	83.8058	-189.3442	0.21585975
8	汞三相点	234.3156	-38.8344	0.84414211
9	水三相点	273.16	0.01	1.00000000
10	镓熔点（M）	302.9146	29.7646	1.11813889
11	铟凝固点（F）	429.7485	156.5985	1.60980185
12	锡凝固点（F）	505.078	231.928	1.89279768
13	锌凝固点（F）	692.677	419.527	2.56891730
14	铝凝固点（F）	933.473	660.323	3.37600860
15	银凝固点（F）	1234.93	961.78	4.28642053
16	金凝固点（F）	1337.33	1064.18	
17	铜凝固点（F）	1357.77	1084.62	

二、ITS—90 温标定义的固定点

1. 物质的相变

在 ITS—90 国际温标中所选用的固定点（纯物质的三相点、沸点和凝固点）都是根据物质的相变过程来实现的。所选用的固定点绝大部分都是纯物质的相变点。

所谓相，是指系统中物理性质均匀的部分，它和其他部分之间有一定分界面隔离开来，相是物质以固态、液态、气态存在的具体形式。自然界中的许多物质都是以固态、液态、气态三种状态存在着的，它们在一定条件下可以平衡存在，也可以相互转变。实验证明，在压强恒定的条件下，由同一物质的固态和液态所组成的系统，只能在一定温度下保持相平衡，此时固态和液态同时存在。同样，在压强一定时，液体和它的蒸汽也只能在一定温度下同时存在，保持相平衡。

如水为固体时以冰的状态存在,作为液体时以水的状态存在,作为气体时以水蒸气的状态存在。在某种条件下,水的两种或三种状态可以同时共存,处于平衡状态。在一个标准大气压下,温度为 0°C 时,冰和水可以同时共存,并处于平衡状态,其中冰和水各称为固相和液相,即两相共存,固液相平衡。通过加热,则可使冰全部变成水;反之,通过冷却,水也可以全部变成冰。两相可以相互转化。

所有的纯物质在一定温度和压强下以三相中任一相的形式存在。当温度和压强变化时物质能从一相向另一相变化,如水结冰、水汽化、冰化为水等。物质从一相变为另一相称为相变。纯物质在相变过程中保持其温度恒定不变,这是由于从外界吸收的热量在相变中用来增加分子的内能,而不是升高纯物质的温度;反之,内能减少伴有热量的放出,因此在纯物质从一相过渡到另一相时会有热量的吸收或释放,而保持在相变过程中温度恒定不变。吸收或释放的热量叫作相变潜热。对于熔解所吸收的潜热称熔解热、对于汽化所吸收的潜热称汽化热;反之,所释放的潜热叫作凝固热或冷凝热。由液态转变为气态时,气态时的体积总比液态时大,但是由固态变为液态时,大多数物质熔解时体积要增大;但也有少数物质如冰、铋等体积反而缩小。物质熔解时的温度叫作熔解温度也称之为熔点,凝固时的温度叫作凝固温度也称之为凝固点,对同一物质其凝固点就是它的熔点,凝固时它的固态和液态是可以共存的,即固态和液态共存时的温度叫作溶解温度,熔解时,输入的热量用于使固体物质熔解;在凝固时,液态转变为固态,同时放出热量,因而当物质的温度高于熔点时处于液态;低于熔点时则处于固态。液态及其蒸汽共存的相平衡温度叫作沸点;固态及其蒸汽之间的相平衡有时是存在的,这时的温度叫作升华点。另外,固态、液态和气态三相共存的平衡态也是可能的,但它只能在一个确定的压强和温度下才能实现,此即通常所说的三相点。在1个标准大气压下,以水升温过程曲线为例,如图1-1所示。其中 AB 段处于固体冰状态,温度逐渐上升; BC 段对应于熔解过程处于固、液平衡状态,其温度保持恒定; CD 段处于液体状态,温度逐渐上升;而 DE 段对应于汽化过程处于液体和蒸汽平衡状态,其温度保持恒定。

物质在不同压强下升华,温度不同,就可以画出一条曲线——升华线。同样,可以根据不同压力下熔解,温度不同,画出熔解线以及汽化线。

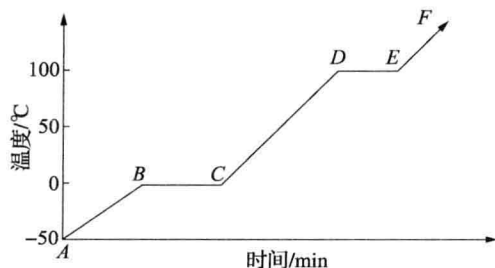


图 1-1 1 个标准大气压下,水的升温曲线

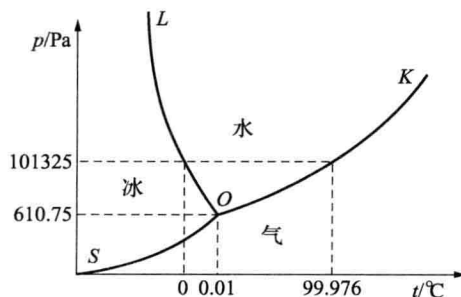


图 1-2 水三相图

2. 三相点

固相、液相、气相三相同时存在称为三相共存。图1-2为水三相图,图中 OL 为熔解曲线,表示固、液两相的分界线; OK 为汽化曲线,表示气、液两相的分界线; OS 为升

华曲线,表示固、气两相的分界线。所以,在 OL 与 OS 之间是固相存在的区域, OK 与 OS 下方是气相存在的区域, OL 与 OK 之间是液相存在的区域。三条曲线(熔解线、汽化线、升华线)的相交点称为该物质的三相点。只有在这一点上纯物质三相共存,所以它的温度和压强值也是唯一的。

水三相点是 ITS—90 国际温标中的一个最重要的基本固定点。选水三相点作为温标中的固定点要比选水沸点和金属的熔点更优越,主要是它不依赖于压强的准确测量。

热力学温度开尔文的定义是水三相点热力学温度的 $1/273.16$ 。可见准确测量水三相点温度对复现、传递温标及实际测量温度都是非常重要的。水三相点是纯水(严格要求是同位素组分基本上应与海水一样,即每摩尔 ^1H 中约有 0.16 mmol 的 ^2H ,每摩尔 ^{16}O 中约有 0.4 mmol 的 ^{18}O),固相、液相和气相三相共存的唯一点。水三相点存在时,容器压强为 610.75 Pa 、温度为 273.16 K 。

而冰水混合物(冰点)是固、液二相共存温度点,在压强为 1 个标准大气压($p = 101325\text{ Pa}$)时其值为 0°C 。虽然压强变化对它影响不大,但随压强的变化它会有一定的改变。而且冰点影响因素多,复现精度差。采用水三相点比冰点具有更多优势。

水三相点比冰点高 0.01°C 。其原因有两个方面:第一是压强影响,冰点是在 1 个标准大气压下冰与空气饱和水的平衡温度,而水三相点压强是 610.75 Pa 。压强从 610.75 Pa 增加到 101325 Pa ,其温度的变化值可由克拉贝龙公式算出:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{t(\gamma^\alpha - \gamma^\beta)} \quad (1-12)$$

式中 λ ——相变潜热,水的熔解热为 79.72 cal/g ;

γ^α —— 273.15 K 时水的比体积, $\gamma^\alpha = 1.00021\text{ cm}^3/\text{g}$;

γ^β —— 273.15 K 时冰的比体积, $\gamma^\beta = 1.0908\text{ cm}^3/\text{g}$;

$t = 273.15\text{ K}$ 。

λ 的单位为 $(\text{cm}^3 \cdot \text{atm})/\text{g}$, $1\text{ cal} = 41.308\text{ cm}^3 \cdot \text{atm}^\text{①}$, 所以:

$$\lambda = 79.72 \times 41.31 (\text{cm}^3 \cdot \text{atm})/\text{g}$$

通过式 (1-12) 可得

$$\Delta t_1 = -0.00747\text{ K}$$

第二是在 0°C 时水中空气的溶解量而引起的温度变化,冰点是冰及含有饱和空气的水之间的平衡温度,在冰点温度下水中每增加 1 mol 分子浓度的空气,冰点的温度值就下降 1.858 K ,即 $(dT/dm) = -1.858\text{ K/mol}$ 。在 0°C 时 1 个标准大气压下单位质量水中溶解 0.001313 mol 的空气,水就达到饱和状态。所以,在冰点因溶有空气在水中而引起温度下降值为

$$\Delta t_2 = -1.858 \times 0.001313 = -0.00242\text{ K}$$

由于上述两个原因,引起的温度变化为

$$\Delta t = \Delta t_1 + \Delta t_2 = -0.00747 + (-0.00242) = -0.00989\text{ K}$$

所以,水三相点温度比 1 个标准大气压下冰点的温度高 $0.00989\text{ K} \approx 0.01\text{ K}$ 。

水三相点的复现是用水三相点容器实现的。目前,常用的是石英玻璃水三相点容器,通常叫作水三相点瓶,如图 1-3 所示。

①注: $1\text{ cal} = 4.1868\text{ J}$, $1\text{ atm} = 101.325\text{ kPa}$ 。

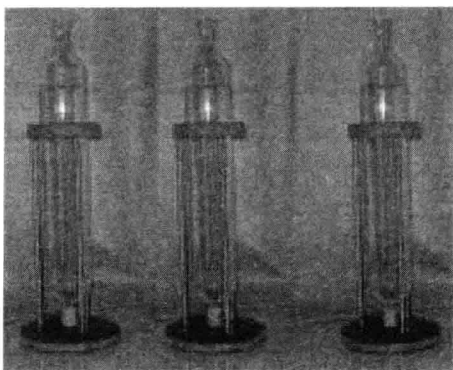


图 1-3 水三相点瓶

3. 水三相点的复现

水三相点的复现是通过水三相点瓶的冻制和保存来实现的。

(1) 水三相点瓶的冻制方法

水三相点瓶的冻制方法主要有液氮冻制法、低温酒精冻制法、冰盐混合物冻制法、干冰冻制法以及自动冻制法五种方式。

① 液氮冻制法

首先将水三相点瓶放入装有碎冰的杜瓦瓶或恒定在 $0^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 的低温槽中进行预冷，预冷一般需要 2h 以上。预冷的主要目的是为了保证冻制的效率更高，同时减小容器所承受的温差，避免损坏。

将经过预冷的水三相点瓶置于装有碎冰的杜瓦瓶中。使用瓷杯等容器将液氮缓慢地倒入温度计插管内，从温度计插管底部开始，分层冻制到水三相点瓶液面为止。如图 1-4 所示最初形成的冰套。冻制时，由于液氮温度极低（可达到 -196°C 左右），冻结速度较快，冻结的冰套会开裂，发出一定的爆裂声，可观察到温度计插管周围有许多片状结晶，厚薄不均匀。适当控制液氮的注入量，同时将顶部扎有棉球的玻璃棒插入温度计插管内以限制液氮停留的位置，上下拉动玻璃棒即可使液氮扩散，保证整个冰套外表平滑，厚度均匀。

在冻制过程中，在温度计插管外壁与容器内壁之间一定不能形成冰桥。冰桥如图 1-5

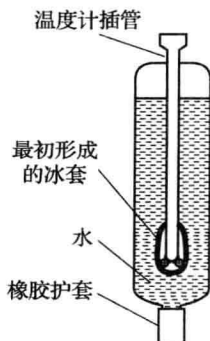


图 1-4 最初形成的冰套

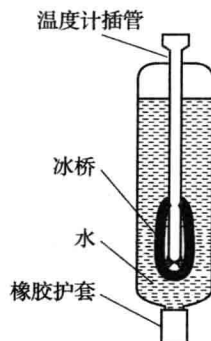


图 1-5 冰桥示意图

所示。因为冰桥生长膨胀会产生很大的力矩，在其作用下极易使温度计插管从上端与容器的连接处断裂。若发现冰桥出现，可以用自来水冲洗容器外壁，使冰桥融化。在冻制过程中，还要防止瓶颈液面处的冰生长过快，出现冰套与玻璃容器内壁（包括插管外壁）冻结的现象，极易造成容器胀裂破损，冰套与插管外壁、容器内壁冻结如图 1-6 所示。要及时将水三相点瓶拿到自来水龙头下冲洗外表面和插管，使冰套与插管外壁、容器内壁分离。然后再重复上述冻制过程。直至温度计插管周围形成厚度约(1~2)cm，表面光滑、质地均匀的冰套为止。冻制完好的水三相点瓶如图 1-7 所示。冰套生成后，让液氮全部挥发，然后用经预冷的纯水把温度计插管冲洗干净。稍用力旋转水三相点瓶，让冰套围绕插管旋转。液氮制冷法是目前冻制速度最快的方法，但容易发生深度冻伤，对操作者具有一定的危险性。

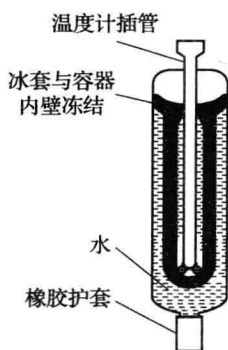


图 1-6 冰套与容器内壁冻结

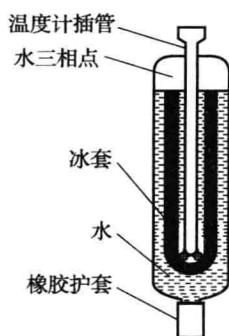


图 1-7 冻制好的水三相点瓶

② 低温酒精冻制法

把经过预冷的水三相点瓶置于装有碎冰的杜瓦瓶中。再将酒精低温槽设置在 -30°C 左右（更低温度也可以）。把适量低温酒精灌入水三相点瓶温度计插管中，大约三分之一高度。将一台小型潜水泵（性能与常用鱼缸用泵类似）的吸入口插到酒精低温槽的酒精中，潜水泵的排出口与橡皮软管以及经加工成为 U 形的铜管连接起来，将 U 形铜管插入水三相点瓶温度计插管中。橡皮软管末端再插入酒精低温槽中，组成一个循环系统。图 1-8 为低温酒精冻制法示意图。

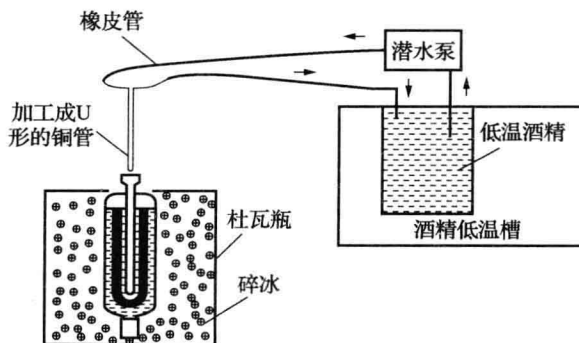


图 1-8 低温酒精冻制法示意图