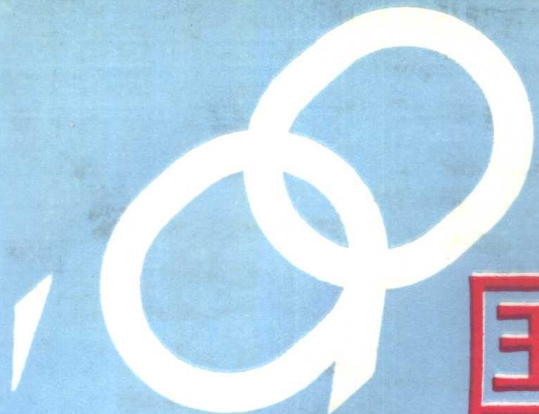
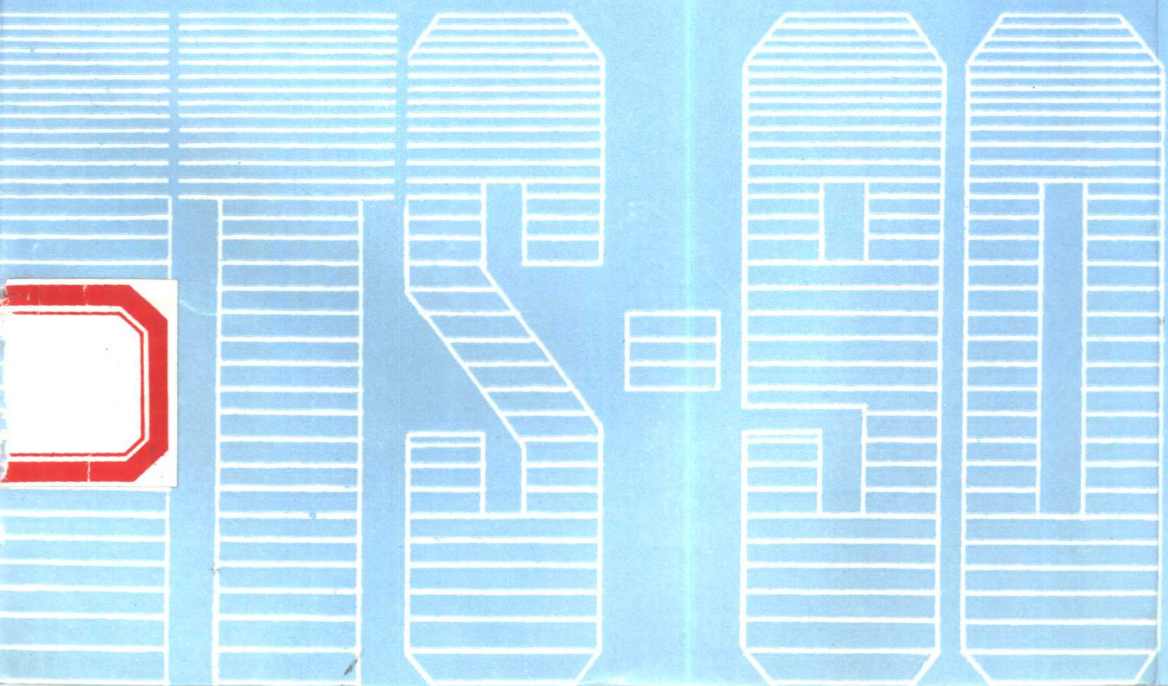




国际温标 近似技术

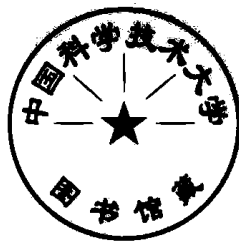
国际温度咨询委员会 编 凌善康 陈小林 译



'90国际温标近似技术

国际温度咨询委员会 编

凌善康 陈小林 译



中国计量出版社

新登(京)字024号

内 容 提 要

本书为正在我国贯彻实施的“'90国际温标”(ITS-90)的配套资料之一,它是国际温度咨询委员会为满足对准确度要求不太高的广大温度测量工作者的实际需要而编写的一本指导性出版物。该书给出了各种用来近似“'90国际温标”的方法,详细介绍了其中所用的各种比较简便、实用的均匀温场、特殊固定点装置的结构、工作原理、制备、操作方法、技术要求、特点、准确度,以及各种电阻温度计和热电偶、蒸气压温度计、磁温度计、红外辐射温度计、二极管温度计、玻璃液体温度计的原理、结构、特性、制作、分度和内插方法、误差分析、适用温区、估计准确度等。

本书可供从事温度计量、标准、热物性、低温物理、热工仪表等工作的科研和工程技术人员及有关专业的高等院校师生阅读使用。

Techniques for Approximating

The International Temperature Scale of 1990

Comité Consultatif de Thermométrie (CCT)

Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) 1990

'90国际温标近似技术

国际温度咨询委员会 编

凌善康 陈小林 译

责任编辑 王 红

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲2号(100013)

中国计量出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

—*—

开本 850×1168/32 印张 7.25 字数182千字

1993年5月第1版 1993年5月第1次印刷

印数 1—5000

ISBN 7-5026-0586-X/TB·419

定价 5.90 元

前 言

本专著由国际计量委员会 (CIPM) 中 8 个咨询委员会之一的温度咨询委员会 (CCT) 所编, 由国际计量局 (BIPM) 出版。

本专著介绍的 1990 年国际温标近似技术, 以适度的准确度满足绝大部分温度测量的需要。通常它比复现 ITS-90 本身更方便, 而且费用低。如果温度测量工作者所要求的准确度之高, 只能由 ITS-90 直接获得, 或由 ITS-90 认可, 则最好参阅温标文本, 更具体地说, 以及本专著的姐妹篇 “ITS-90 补充资料”。

“ITS-90 补充资料”亦于 1990 年由 BIPM 出版。CCT 希望能定期修订这两本专著, 修订的间隔时间可能为 5~8 年, 旨在使内容不断现代化。

H. Preston-Thomas
(温度咨询委员会主席)

T. J. Quinn
(国际计量局局长)

感 谢

本专著由温度咨询委员会 (CCT) 的工作组所编写。尽管本书的大部分材料由本工作组成员所提供, 但是, 许多材料乃由我们实验室或其它国家标准实验室的同仁们贡献。此外, 还请 CCT 和温度测量组的某些专家严格地审阅了部分草稿。在此, 对他们的大力相助表示衷心的感谢, 特别应感谢: H. Ronsin (德国计量所), B. Fellmuth (民主德国标准、测量和商品检验所), L. Crovini (意大利 “G. Colonnetti” 计量所), R. P. Hudson (巴黎国际计量局), R. Rusby (英国国家物理所), 以及温度、压力组各位专家 (美国标准局)。我们还要感谢 P. Vineham 女士 (加拿大国家研究院) 耐心地、出色地为本书数次草稿打字。

第二工作组: R. E. Bedford, 主席 (加拿大国家研究院)

G. Bonnier (法国国家计量所)

H. Maas (民主德国标准、测量和商品检验所)

F. Pavese (意大利 “G. Colonnetti” 计量所)

译 者 的 话

国际计量委员会于1989年会议通过了“1990年国际温标”(ITS-90),并宣布于1990年1月1日起生效,以此代替“1968年国际实用温标(1975年修订版)”和“1976年0.5 K到30 K暂行温标”。

根据我国国情,1990年国家技术监督局发出553号文件——“关于在我国统一施行1990年国际温标的通知”,通知决定:我国从1991年7月1日起施行ITS-90,采用ITS-90实行有计划、分阶段逐步实施的方针。

为配合ITS-90的颁布,国际温度咨询委员会(CCT)责成其第一、二工作组分别编写了《ITS-90补充资料》(Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990)和《ITS-90近似技术》(Technique for Approximating the International Temperature Scale of 1990)。这两个文件是1990年国际温标的配套资料。前者主要介绍了复现ITS-90所用的各类固定点装置和温度计的原理、结构、制备、温度测量计算和误差分析等;后者是为满足对准确度要求不太高的广大温度测量工作者的实际需要而编写的,它主要介绍了各种用来近似ITS-90的比较简便、实用的方法。这两个文件反映了现代测温技术的最新成就,对于我国建立温度计量基准、标准,提高测温技术,以及正确理解和实施ITS-90都具有重要的指导意义。国家技术监督局计量司和1990年国际温标技术指导办公室,为了配合全国对ITS-90的宣贯,组织编译这两个文件,并由中国计量出版社正式出版,供有关工程技术人员、计量工作者和大专院校师生学习参考。本书是其中第二本,即《1990年国际温标近似技术》;第一

本为《1990年国际温标补充资料》，已于前不久出版。

译者在本书翻译过程中，得到了 ITS-90 技术 指导办公室的同仁的热心帮助；对国家技术监督局计量司、科技司何开茂、王轼铮同志以及中国计量出版社倪伟清同志等的热心支持，在此谨一并致以深切的谢意。

由于水平和时间所限，译文中难免有不当之处，望读者不吝指正。

译 者

1992年8月

目 录

1 引 言	(1)
-------------	-------

第一部分 1990 年国际温标近似技术和温度计

2 均匀温场的装置	(9)
2.1 1 K 到 300 K	(9)
2.2 150 K 到 350℃	(13)
2.3 300℃到1 100℃	(15)
3 特殊固定点	(19)
3.1 0℃以下固定点	(19)
3.1.1 超导固定点	(19)
3.1.1.1 综述	(19)
3.1.1.2 超导固定点的技术要求	(20)
3.1.1.3 超导固定点的复现	(21)
3.1.2 标准物质	(21)
3.1.3 蒸气压温度计	(23)
3.1.4 密封容器	(25)
3.2 -50℃到630℃的固定点	(30)
3.2.1 冰点 (0℃)	(30)
3.2.1.1 冰点的制备	(31)
3.2.1.2 操作条件	(32)
3.3 630℃以上的固定点	(32)
3.3.1 铜 71.9%银 28.1%共熔合金	(33)
3.3.2 用熔丝法复现金熔化点 (1 064℃), 钯熔化点 (1 555℃)和铂熔化点 (1 768℃)	(34)
3.3.3 热电偶分度用的微型固定点	(36)

3.4	高温测温法用的固定点 ……	(38)
3.4.1	黑体炉 ……	(38)
3.4.2	熔化时的亮度温度 ……	(38)
4	铂电阻温度计 ……	(41)
4.1	原理和使用范围 ……	(41)
4.2	制作 ……	(42)
4.3	电学特性 ……	(43)
4.3.1	测量方法 ……	(43)
4.3.2	电阻-温度特性和灵敏度 ……	(44)
4.3.3	稳定性 ……	(46)
4.3.4	外界影响 ……	(47)
4.4	热学特性 ……	(48)
4.4.1	自热和热锚 ……	(48)
4.4.2	时间常数 ……	(50)
4.5	分度和内插公式 ……	(51)
5	铑-铁电阻温度计 ……	(53)
5.1	使用范围和灵敏度 ……	(53)
5.2	制作 ……	(54)
5.3	复现性和稳定性 ……	(55)
5.4	自热 ……	(56)
5.5	分度和内插 ……	(56)
6	蒸气压温度计 ……	(58)
6.1	二相平衡 ……	(59)
6.2	结构的技术细节 ……	(63)
6.2.1	温泡 ……	(64)
6.2.2	连接管 ……	(65)
6.2.3	压力传感器 ……	(66)
6.2.4	温度计的充灌 ……	(67)
6.3	计量特性和测量修正 ……	(68)
6.3.1	灵敏度和测量范围 ……	(68)
6.3.2	复现性和准确度 ……	(71)

6.3.3	响应时间	(71)
6.3.4	气体静压修正	(71)
6.3.5	热分子效应	(72)
6.3.6	杂质修正	(74)
6.3.7	氦的特殊问题[Cataland 等 (1962), Kerrik 和 Swenson (1980)]	(79)
6.3.8	其他修正	(80)
6.4	结论	(80)
7	磁温度计	(82)
7.1	磁温度计	(82)
7.2	磁测温的技术问题	(83)
8	铂电阻温度计	(86)
8.1	综述	(86)
8.2	标准铂电阻温度计的内插公式	(87)
9	铂热电偶	(94)
9.1	综述	(94)
9.2	结构	(96)
9.3	热电元件的退火	(97)
9.4	特殊处理和使用的准则——安装和误差源	(99)
9.5	ITS-90 的近似	(101)
10	红外辐射温度计	(103)

第二部分 溯源到 1990 年国际温标的 技术和温度计

11	碳电阻温度计	(107)
11.1	制作和使用	(107)
11.2	电阻-温度特性和灵敏度	(108)
11.3	热接触	(109)
11.4	响应时间	(110)

11.5	外部因素的影响	(110)
11.6	稳定性和复现性	(111)
11.7	分度和内插公式	(112)
12	掺碳玻璃电阻温度计	(114)
12.1	制作	(114)
12.2	电阻-温度特性、灵敏度、分度	(114)
12.3	稳定性	(116)
13	铂-钴电阻温度计	(117)
14	二极管温度计	(119)
15	玻璃液体温度计	(122)
16	工业用铂电阻温度计	(128)
16.1	工业用铂电阻温度计的质量	(128)
16.1.1	稳定性	(130)
16.1.2	自热	(134)
16.1.3	响应时间	(135)
16.2	工业用铂电阻温度计的内插方程	(135)
16.3	工业用铂电阻温度计的国家规定和国际规定	(137)
17	热敏电阻	(145)
18	贱金属热电偶	(147)
18.1	综述	(147)
18.2	贱金属热电偶的型式	(148)
18.2.1	T型热电偶	(148)
18.2.2	J型热电偶	(148)
18.2.3	K型热电偶	(148)
18.2.4	E型热电偶	(149)
18.2.5	N型热电偶	(149)
18.2.6	钨-铼热电偶	(150)
18.3	结构	(150)
18.3.1	热电元件	(150)
18.3.2	套管	(151)

18.3.3 保护管.....	(151)
18.3.4 热电偶的结构.....	(153)
18.3.5 回路设计.....	(154)
18.4 热电元件的退火.....	(155)
18.5 专门处理和使用的通则——安装和误差来源	(156)
18.6 贱金属热电偶的分度	(158)
19 磁场中测温方法.....	(160)
20 参考文献	(172)
附 录	(198)
附录A. ITS-90 和 EPT-76 之间, 以及 ITS-90 和 IPTS-68 之间的差值	(198)
附录B. 国家标准实验室的地址	(202)
附录C. 各种低温温度计的供应者.....	(205)
附录D. 蒸气压温度计充灌的计算.....	(207)
附录E. 蒸气压温度计的静压修正的计算.....	(210)
附录F. 标准热电偶参考表的内插多项式.....	(211)

1 引 言

温度咨询委员会 (CCT) 的主要任务是完善国际温标 (ITS), 因而必然要从事最高准确度的温度测量。国际上有许多实验室, 包括某些参加国际米制公约的国家标准实验室, 需要联系到 ITS 而进行测温时, 并不要求这种最高的准确度。为针对此项要求, CCT 指定一个工作组, 准备一个专著, 介绍各种比基本定义更简单、更实用的 ITS 近似方法, 并给出各种近似法的估计准确度。这种资料是十分需要的, 根据美国最近研究推断 [Frost 和 Sullivan (1984)]: 温度是当今可测物理量中最为普遍的一种。调查报告预测, 1988 年温度测量和控制仪器的年支出经费为 9 亿美元, 在未来 5 年中, 工业用测温仪表将以 10% 的年实际增长率上升。

本专著与 “ITS-90 补充资料 [CCT(1990)]” 是姊妹篇。 “ITS-90 补充资料” 乃由 “IPTS-68 和 EPT-76 补充资料 [CCT(1983)]” 修订而成。 “ITS-90 补充资料” 是针对以适度高水平到最高水平的准确度来复现 ITS-90 的; 而本专著则是用较简单的技术以及对准确度要求不太高的人, 指导他们去近似 ITS-90 的。显然, 必须强调指出: 所介绍的近似方法决非一种比基本定义准确度稍差的复现 ITS-90 的 “官方处方”。极不希望将此近似技术扩散为一种 “官方” 的温标。

因此, 本书中所提供的资料内容, 是如何使人们能够运用不同技术, 以适度的、规定准确度水准去接近 ITS-90。这样, 就必须适量地讨论元件本身——包括其性质、可靠性以及局限性, 以及专门处理和使用这些元件的技术指导。但是, 这种讨论不能说是详尽的。已发表的大量参考文献可供读者参阅。

在 ITS-90 的正式复现中, 定义仪器*的响应在相应的定义固定点上测定, 然后, 根据温标定义中规定的关系式, 温度计用来在固定点之间作温度值的内插。其方法已由 CCT (1990) 给出。对于本专著所阐述的近似方法, 温度计的分度必须与 ITS-90 的正式复现联系起来。通过比较分度, 或使用固定点, 就可以接近正式复现, 其差异甚小。以前, 比较分度是 ITS 传递最常用的方法, 但是现在越来越多地使用了固定点方法。例如, 在法国和民主德国, 主要通过分度过的固定点装置来进行 ITS-90 的传递。

温度计的比较分度 (或简称分度), 通常是指利用在某种等温环境 (如液体槽或电炉中的金属块) 中分度过的定义仪器来进行温度计响应的直接比较。比较分度, 或更常见的是定义仪器的比较分度, 是在国家标准实验室或认证过的次级实验室中进行的, 借此保证与 ITS-90 的直接联系。对大多数使用者来说, 这是最简便、最直接地与 ITS-90 联系的方式, 这往往耗费低。如果分度过的温度计是一种定义仪器, 则温度就可以直接以 ITS-90 表示。在最佳条件下, 测量温度的不确定度可以小到标准实验室基准复现的 2~3 倍。当然, 更一般地说, 准确度决定于温度计的质量以及测量方法。由标准实验室来进行直接分度, 其缺点之一, 是不能独立地复现 ITS-90 (若有此必要的话); 另一个缺点是, 任何比较分度均需在实验室间搬运温度计, 而这会影响温度计的可靠性。

国际上有众多的国家标准实验室, 它们能提供 ITS-90 整个温区的分度服务 (见附录 B, 不尽全)。某些国家标准实验室不大量分度温度计 (特殊情况例外), 而只分度提供国家次级分度服务的温度计。

一般来说, 大量使用温度计的部门 (如大学、工厂等), 不

* 此处“定义仪器”通常是指 ITS-90 文本中规定的在定义固定点间作内插的任一种标准温度计。

能依赖国家标准实验室来分度其所有的温度计，但却需要一定数量分度过的温度计作为其次级标准，用这些次级标准来分度其工作温度计（或其用户的温度计，如果用户是其自己的其他标准实验室或是认证过的分度实验室的话）。在这种情况下，每一种类型温度计必须至少有3个次级标准（近期经过基准分度的次级标准）。其中一个，通常是二个，将作为一般的工作标准，至少一个（最好是二个或更多），除了用于工作标准分度的周期核验以及相互核验外，很少使用。这样，由任何分度中的明显变化，就能很容易查出有问题的仪器。拥有越多的次级标准，这样的程序就越可靠。用作次级标准的温度计几乎都是标准铂电阻温度计（SPRT），铯或铯-铁电阻温度计，铂10%铯/铂、铂13%铯/铂、金/铂、或钯/铂热电偶，钨带灯或红外辐射温度计，视所需的温区及待分度的仪器而定。必须根据“ITS-90补充资料”〔CCT（1990）〕所规定的方法来保存这些标准。建议使用固定点（如水三相点、镓点或低温物质温度点）来监督电阻温度计的稳定性。对标准铂电阻温度计来说，还有两个重要的附加目的：（a）因为冷加工、氧化、应力等所引起的电阻 $[R(t)]$ 变化正比于 $R(t)$ （一级近似），故电阻比 $W(t) = R(t)/R(0.01^\circ\text{C})$ 保持相对不变。所以，只要监控某固定点的 $R(t)$ 值，就可以得到较高的温度测量准确度；（b）只要电阻值都是用相同的仪器（如电桥和标准电阻）测量的， $W(t)$ 就与用来测量 $R(t)$ 的单位无关。因此，实验室在固定点上的电阻测量，不依赖于分度供给者在该固定点上的电阻值，因此不必使用单位欧姆。

上面提及的钨带灯本身并不是一个温度计，而是一种传递装置。该灯是根据特定波长上的光谱亮度温度与电流的关系，用标准光学高温计来分度的，然后传递到其他高温计上。

用固定点分度时（又称为次级复现，但这种称法并不推荐），温度计在一系列固定点（包括定义及次级固定点）上分度，选用一个函数式（通常是经验式）在固定点间进行温度内插。利用该函数式所得的ITS-90温度值，应在规定的准确度范围内。次级

固定点并不是 ITS-90 定义中的固定点，但其特征已明确规定，且其温度已按 ITS-90 仔细测定。Bedford 等 (1984) 给出了大量的次级固定点的温度推荐值及其不确定度的估计值。利用附录 A 的表，可以把 IPTS-68 的温度值转换成 ITS-90 的温度值。

在某种条件下，温度参考物质也可用作次级固定点。然而，必须提醒的是，温度参考物质的使用从原理上与固定点不同。固定点（无论是基准或次级）是极高纯物质的相变温度。只要实验装置（炉、低温槽）设计得当，并且温度计与样品达到温度平衡，该物质的任意两个样品都会给出精确一致的相变温度。而温度参考物质则相反，简单来说，就是从一批已检定的物质中抽出的样品。这种物质的样品，根据特定的方法使用，其相变温度事先已用分度过的温度计测定和核验过。这类物质不必特别纯，而只对某一批样品赋予相变温度值。名义上一样其它批量物质，或许具有不同的相变温度。在本专著中，很多有关次级固定点的参考文献不适用于参考物质。测温密封容器，是否能用作固定点，或用作参考物质，决定于其结构[Pavese(1980)，(1986)]。如果参考物质用作固定点，其温度值应由提供者给出。

用比较法或用固定点法得到 ITS-90 的准确度都是差不多的；除非较接近固定点温度，用较多的固定点，用比较法分度则更为准确。很难简单地定出一个可用的准确度限度。粗略地说，本专著所述任何方法的最大不确定度，在 100 K 以下为 ± 0.05 K；室温附近和室温以上为 ± 0.2 K；1 000℃ 以下为 ± 0.5 K；1 000℃ 以上为 $\pm (1\sim 2)$ K。当然，很多方法均可得出比这更佳的结果。表 1.1 给出了本专著所述的所有温度计在各种条件下的温区及其典型的不确定度值。

1990 年 1 月 1 日，ITS-90 成为正式认可的国际温标。本专著述及 ITS-90 的前身——IPTS-68 的几个不能回避的问题。毫无疑问，本书的读者中还有正在用 IPTS-68 分度仪器来测量温度的。应当强调指出，用本专著附录 A，任何温度 T_{90} 。（或 t_{90} ）可转换成等价的 T_{68} 。（或 t_{68} ）。同样，ITS 的任何先前版本，都

表 1.1 最常用温度计的特性汇总表

温度计	通常温区	测温量	不确定度典型值
铈	1~100 K	电阻	$\Delta T/T < 2 \times 10^{-6}$
铈-铁	0.5~30 K	电阻	0.3 mK
铂-钴	2~20 K	电阻	10 mK
(工业型)			
碳	0.5~30 K	电阻	$\Delta T/T < 5 \times 10^{-3}$
掺碳玻璃	0.5~100 K	电阻	$\Delta T/T < 1 \times 10^{-3}$
二极管	4~300 K	结电压	~50 mK
蒸气压	0.5~100 K	压力	~1 mK
	的各分温区		
水银-玻璃	-50~250 °C	水银的热膨胀	0.1 K
热电偶	4 K~2 500 °C	热电势	
S 型	-50~1 600 °C		0.3 K (< 1 000 °C) 1 K (> 1 000 °C)
R 型	-50~1 600 °C		0.3 K (< 1 000 °C) 1 K (> 1 000 °C)
B 型	300~1 800 °C		0.5 K ~ 2 K
T 型	-200~350 °C		0.1 K
E 型	-200~870 °C		0.1 K (< 300 K) 1 K (> 300 K)
J 型	0~760 °C		0.5 K (< 300 °C) 2 K (> 300 °C)
K 型	-200~1 260 °C		0.1 K (< 200 °C) 1 K (200~1 000 °C) 3 K (> 1 000 °C)
N 型	0~1 300 °C		0.1 K (< 200 °C) 0.5 K (200~1 000 °C) 3 K (> 1 000 °C)
W/R _e	1 000~2 400 °C		3~10 K
热敏电阻	-80~250 °C	电阻	0.1 K (如限制在非常小的温区, 则更佳)
铂:			
标准型铂电阻	14 K~630 °C	电阻	0.5 mK
工业型铂电阻	20 K~600 °C		50 mK
辐射	100~3 000 °C	光谱辐射	1 K (< 1 000 °C) 5 K (> 1 000 °C)