Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-07-15

ガラス製体積計による測容のばらつきについて

片山, 耕太郎 ; 松本, 健嗣 ; 辻野, 義雄 ; 山崎, 祥子 ; 梶原, 篤 ; 堀田, 弘樹

(Citation)
神戸大学大学院海事科学研究科紀要,20:39-47

(Issue Date)
2023

(Resource Type)
departmental bulletin paper

(Version)
Version of Record

(JaLCDOI)
https://doi.org/10.24546/0100482734

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100482734

神戸大学大学院海事科学研究科紀要 第20号
Rev. Grad. School Maritime Sci., Kobe Univ., No.20

ガラス製体積計による測容のばらつきについて
Volumetric Errors in Use of Volumetric Glassware

片山耕太郎 [1]、松本健嗣 [2]、辻野義雄 [2]、山崎祥子 [3]、梶原篤 [3]、堀田弘樹 [1,2]
Kohtaro Katayama[1], Kenji Matsumoto[2], Yoshio Tsujino[2], Shoko Yamazaki[3], Atsushi Kajiwara[3], and Hiroki Hotta[1,2]

[1] 神戸大学大学院海事科学研究科
[1]Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University
[2] 神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科
[2]Graduate School of Science, Technology, and Innovation, Kobe University
[3] 奈良教育大学教育学部
[3]Department of Chemistry, Nara University of Education

（2023 年 7 月 11 日受付）

Abstract

The error in the volume of water was measured when a fixed volume of water was measured using a volumeter such as a measuring flask, measuring cylinder, whole pipette, burette, or piston pipette. The experimenters were 33 third-year undergraduate students who had mastered the basic use of volumeters. The average error was within the allowable error range for each volumeter as specified by JIS, indicating that even undergraduate students were able to use the instruments with sufficient accuracy. We were able to show that a volumetric glassware with a relatively large capacity reduces the error, while a non-volumetric glassware such as a beaker or Komagome pipette results in a very large error.

1. はじめに

天然の水試料をはじめ、工業排水など液体試料の化学分析のみならず、気体や固体試料の分析においても試料を溶液状態にして化学分析を行う湿式化学分析が広く用いられている。湿式化学分析にて定量を行う際には、分析対象となる化学物質を既知濃度で含む“標準溶液”の調製が必要であり、それを対照試料とした定量を行うことが通常である。すなわち、既知濃度の標準溶液を用いた“検量線による定量”、または既知濃度の標準溶液を未知濃度試料に一定量添加した“標準添加法による定量”がそれである。自然科学研究の分野で広く一般的に用いられている機器分析において、標準溶液の調製技術は不可欠な基本スキルである。また、中和滴定など中学校教育から登場する滴定分析は、検量線を用いることなく試料の定量を行うことができる絶対定量法である。この滴定分析やクーロメトリーのような絶対定量法においても、正確な濃度をもつ反応試薬を調製することは必須である。以上のように定量分析において、正確な体積を測り入れる、または測り取る操作（測容）が必須である。正確な体積を測容するために用いられるガラス器具を、特にガラス製体積計（または測容器）と呼び、日本工業規格（JIS R3505-1994）にてその規格が定められている。同 JIS 規格において、体積計は

“受用”と“出用”に分類され、前者については体積計に受け入れられた液体の体積が許容される体積誤差範囲、後者については体積計から排出した液体の許容される体積誤差範囲が規定されている。受用には、全量フラスコ（メスフラスコ）、メスシリンダーなどがあり、この規格を満たした器具を正しく使用すれば、その体積計内に入っている液体の体積が規定された体積誤差範囲内に収まることが保証される。一方、出用には、全量ピペット（ホールピペット）、メスピペット、ビュレットなどがあり、この規格を満たした器具を正しく使用すれば、これらの体積計から排出された液体の体積が規定された体積誤差範囲内に収まることが保証される。上で強調したように正しく使用することが、正確に体積を測るための大前提であるため、その正しい使用方法を学び、身に付けることが化学教育の重要課題である。そこで、本研究では学部教育課程の化学実験等の学生実験において、正しい使用方法を学んだ履修学生が、注意してこれらの体積計を使用した際に、どの程度のばらつきを持って測容することができるかを実験した結果について報告する。

2. 実験

2.1 用いた器具

受用ガラス製体積計としてメスフラスコ（10, 50, 100, 250, 500 mL）、メスシリンダー（10, 50, 100 mL）、出用ガラス製体積計としてホールピペット（1, 5, 10, 50 mL）、ビュレット（25 mL）を用いた。これらは全て JIS 規格に則り作製された器具を用いた。これらと合わせてピストン式ピペット（ビーエム機器製 PipetPal®）を出用の体積計として追加した。ピストン式ピペットはマイクロピペットなどとも呼ばれるが、JIS K 0970-2013 にて体積計として規定された。さらに、駒込ピペットやガラス製ビーカーを体積計ではないガラス器具（体積測定に対して検定を受けていないガラス器具）として、比較対象のために使用した。

2.2 測定方法

体積計を用いて測り取られた水の体積は、JIS K3505 1994（ガラス製体積計）に則り、以下の手順によりその水の質量を測定することにより換算し求めた。質量測定は 0.1 mg まで測定が可能な精密天秤を用いた。受用器具の二つ（メスフラスコ、メスシリンダー）については、完全に乾燥した器具のみを使用して、水を入れる前の器具全体の質量 w_1 (g) と、器具の標線まで水を入れたときの全体の質量 w_2 (g) の差を求めた。各個人が乾燥した同種の器具を 5 本ずつ持ち、測定を行った（$n = 5$）。出用器具であるホールピペットは安全ピペッターを用いて標線まで測り取った水を、また、ピストン式ピペットについては器具の最大容量に設定して測り取った水を、100 mL 共栓付き三角フラスコに入れ、水を入れる前のフラスコ全体の質量を w_1 (g)、水を測り入れた後を w_2 (g) として、その差を計算した。共栓付き三角フラスコを用いることで、測り取った水の蒸発を極力防いだ。ビュレットについては 0 目盛からスタートし、所定の体積分を測り入れた前後の共栓付き三角フラスコの質量変化を測定した。ビーカー、駒込ピペットについても、ホールピペットと同じ方法で所定の目盛線まで測り取った水を共栓付き三角フラスコに入れて測りとった水の質量測定を行った。受用以外の体積計は各自が 1 つずつ持ち、同じ器具で 5 回測定を繰り返した。その際、水で濡れていても誤差は生じないためそのまま行った。測り取られた水の体積 V mL を、水の質量測定結果から求めるには、以下の式を用いた。

$$V = (w_2 - w_1)\left(\frac{1}{\rho_{\mathrm{W}} - \rho_{\mathrm{L}}}\right)\left(1 - \frac{\rho_{\mathrm{L}}}{\rho_{\mathrm{G}}}\right)\{1 - 3\alpha(t - 20)\} \quad (1)$$

ここで、ρ_{w}は水の密度（g cm^{-3}）、ρ_{L}は空気の密度（g cm^{-3}）、ρ_{G}は天秤に用いられている分銅の密度（ステンレスであるため 7.950 g cm^{-3}）、 α はガラス器具の線膨張係数（ホウケイ酸ガラスで 3.35×10^{-6} K^{-1}）、t は水温（°C）である。さらに空気を含まない水の密度 ρ_{w}と、空気の密度 ρ_{L}は以下の式で計算した。

$$\rho_{\mathrm{w}} = \frac{\sum_{i=0}^{5} a_i (t_{\mathrm{w}})^i}{1+bt_{\mathrm{w}}} \times 10^{-3} \tag{2}$$

$$\rho_{\mathrm{L}} = \frac{k_1 \times p_{\mathrm{L}} + \varphi(k_2 t_{\mathrm{L}} + k_3)}{t_{\mathrm{L}} + 273.15} \times 10^{-3} \tag{3}$$

ここで a_0 = 999.83952 kg m^{-3}、a_1 = 16.952577 kg m^{-3} °C^{-1}、a_2 = −7.9905127×10^{-3} kg m^{-3} °C^{-2}、a_3 = −4.6241757×10^{-5} kg m^{-3} °C^{-3}、a_4 = 1.0584601×10^{-7} kg m^{-3} °C^{-4}、a_5 = −2.8103006×10^{-10} kg m^{-3} °C^{-5}、b = 0.016887、p_{L} は気圧（hPa）、φ は空気の相対湿度(%)/100、t_{L} は空気の温度（°C）、k_1 = 0.34844 kg m^{-3} °C^{-3} hPa^{-1}、k_2 = −0.00252 kg m^{-3}、k_3 = 0.020582 kg m^{-3} °C である。

2.3 評価方法

出用器具として評価を行うメスフラスコ、メスシリンダーについては、実験に用いる容器が完全に乾燥している必要があるため、1 つの器具から 1 データしか得ることができず、平均処理を行うことができないため、容量の絶対値そのものではなく、同種の器具を用いた際のばらつきに焦点を当てた。すなわち、本研究においては、ガラス器具の呼び容量（器具に表記された容量のこと）に対する標線の誤差、すなわち器差（系統誤差）に相当する、については検討せず、学生の器具の取扱いに対するばらつきのみを評価した。明らかにデータが他と比較して大きい、もしくは小さいものについては、取扱った学生の未熟さに由来するものとして評価から除外した。

3. 結果と考察

3.1 各体積計の測容のばらつきについて

データの収集は 2011 年～2015 年に奈良教育大学 3 年生を対象に実施した無機分析化学実験において行った。対象履修生は総 33 名であった。測定に際して器具の取扱いのレクチャーを事前に行い、器具の扱いについて知識と浅い経験がある状態で測定を行った。学生への事前教育内容の具体的な内容は後述 5 の付録にまとめた。測定されたデータを Table 1 にまとめた。容量の欄は評価した容量を示しており、例えば上から 7 行目のデータは 50 mL メスシリンダーを受用として用いて 40 mL の標線まで水を入れたときの、質量変化から得られた値である。データ数はそのデータを集めた人数を示す。各人 n = 5 の平均値を取っており、それを人数分集めて再度平均化した。標線まで正確に合わせた時の容量と呼び容量の誤差（すなわち系統誤差）は、器具ごとに一定ではないため、それらを平均化した値は全体的に系統誤差がどの程度であるかを示す、参考値である。許容誤差については、JIS R3505-1994 にてクラス A の器具について規定された値を記載した。

メスフラスコに着目すると、容量が大きいほど相対標準偏差が小さくなり、相対的にばらつき（標準偏差の値）が小さく抑えられていることが分かる。この傾向は他の体積計についてもおおよそ当てはまっており、特に容量の小さいものはばらつきが大きくなる傾向がある。50 mL と 500 mL のメスフラスコについてはばらつきが許容誤差を少し上回ったが、おおよそ許容誤差範囲に収まることが確認できた。

同じ受用であるメスフラスコとメスシリンダーを同じ容量同士で比較すると、メスフラスコの方がばらつきが小さい傾向が見られる。単一体積のみを測容するメスフラスコに対して、任意の体積を測容できるメスシリンダーの方がばらつきが大きいのは妥当な結果である。実際、100 mL メスフラスコの標線付近のガラス管内径が 12 mm であるのに対して、100 mL メスシリンダーでは 28 mm 程度であることから、標線からずれたときの誤差がメスフラスコの方が小さいことが理解できる。メスシリンダーについては許容誤差が大きめに規定されていることもあるが、実験によるばらつきが許容誤差範囲内にすべて収まっている。

出用器具に着目すると、ピストン式ピペットと比較してホールピペットの方がばらつきが小さく抑えられている。これは特にピストン式ピペットを安定に扱うには熟練が必要であること示していると考えられる。最近では、電動式のピストン式ピペットが販売され、このような熟練を必要としない対策が取られている。25 mL ビュレットを用いて 10 mL を測り入れる操作が、10 mL ホールピペットを使用した場合とほぼ同等のばらつきであった。これは意外な結果であったが、許容誤差の差も小さく、ビュレットを用いた測り入れ操作の安定性が想定以上に高いことを示す結果と考えた。いずれに

Table 1　各器具を使用した時に測り取られた水の平均体積、標準偏差

特性	器具名	容量 /mL	測定者数*1	平均 /mL	標準偏差 /mL	相対標準偏差*2	許容誤差 /mL*3
受用	10 mL メスフラスコ	10	5	9.9661	0.0197	0.197	±0.025
	50 mL メスフラスコ	50	4	49.9822	0.1413	0.283	±0.06
	100 mL メスフラスコ	100	18	99.9092	0.0888	0.089	±0.1
	250 mL メスフラスコ	250	4	250.0198	0.1180	0.047	±0.15
	500 mL メスフラスコ	500	3	500.1143	0.3406	0.068	±0.25
	10 mL メスシリンダー	10	9	9.6962	0.0409	0.409	±0.2
	50 mL メスシリンダー	40	7	39.4692	0.0636	0.159	±0.5
	50 mL メスシリンダー	50	6	49.5096	0.1301	0.260	±0.5
	100 mL メスシリンダー	100	10	98.8163	0.3040	0.304	±0.5
出用	1 mL ホールピペット	1	3	0.9819	0.0123	1.226	±0.01
	5 mL ホールピペット	5	3	4.9730	0.0122	0.243	±0.015
	10 mL ホールピペット	10	15	9.9806	0.0303	0.303	±0.02
	50 mL ホールピペット	50	6	50.0338	0.0321	0.064	±0.05
	25 mLビュレット(10 mL排出)	10	6	9.9727	0.0292	0.292	±0.03
	0.1 mL PipetPal®	0.1	6	0.0812	0.0042	4.150	
	1 mL PipetPal®	1	15	0.9969	0.0096	0.960	
	5 mL PipetPal®	5	3	5.0210	0.0208	0.416	
ほか	10 mL ビーカー	10	4	10.1713	0.1810	1.810	
	50 mL ビーカー	50	5	48.0259	0.8825	1.765	
	100 mL ビーカー	100	23	98.2980	0.9617	0.962	
	1 mL 駒込ピペット	1	4	0.9683	0.0368	3.681	
	5 mL 駒込ピペット	5	13	4.8005	0.1094	2.189	
	10 mL 駒込ピペット	10	23	9.7111	0.1256	1.256	

*1 各測定者 $n = 5$ で行った。 *2 容量に対する標準偏差の割合（%）として計算した。 *3 全てクラス A の値を記載した。ビュレットについては 25 mL に対する許容誤差を示す。

しても多くの器具でばらつきが許容誤差の範囲内に収まっており、経験の浅い学部学生の操作であっても十分な測容が可能であることを示している。

ビーカーや駒込ピペットなどの非体積計で測容をおこなったときは、ばらつきが大変大きいことが分かり、当然のことながら正確な標準溶液調製には体積計の使用が必須であることが示された。

3.2 ビュレットについて

ビュレットは滴定時に用いることが通常であるため、目盛の読みと流出体積の関係について検証を行った。おおよそ 2 mL を流出させる毎に、目盛の読みと流出した水の質量を測定し、それをプロットした結果を図 1 に示す。4 名の学生がそれぞれ行った結果を重ねたところほぼ完全に一致する結果となった。図では 4 データのみを示したが、6 名による総 14 データを重ねたところ全てが重なる結果となった。各個人は異なるビュレットを用いたため、ビュレット間の器差もほとんどないことが分かる。全て傾きは 0.997 以上 1 以下、r^2 値も 0.99998 以上となり、極めて再現よく直線を示すことがわかった。ビュレットの管径が上から下まで均一であることを裏付け、ビュレットが滴定実験において正確なデータを与えることを示せた。

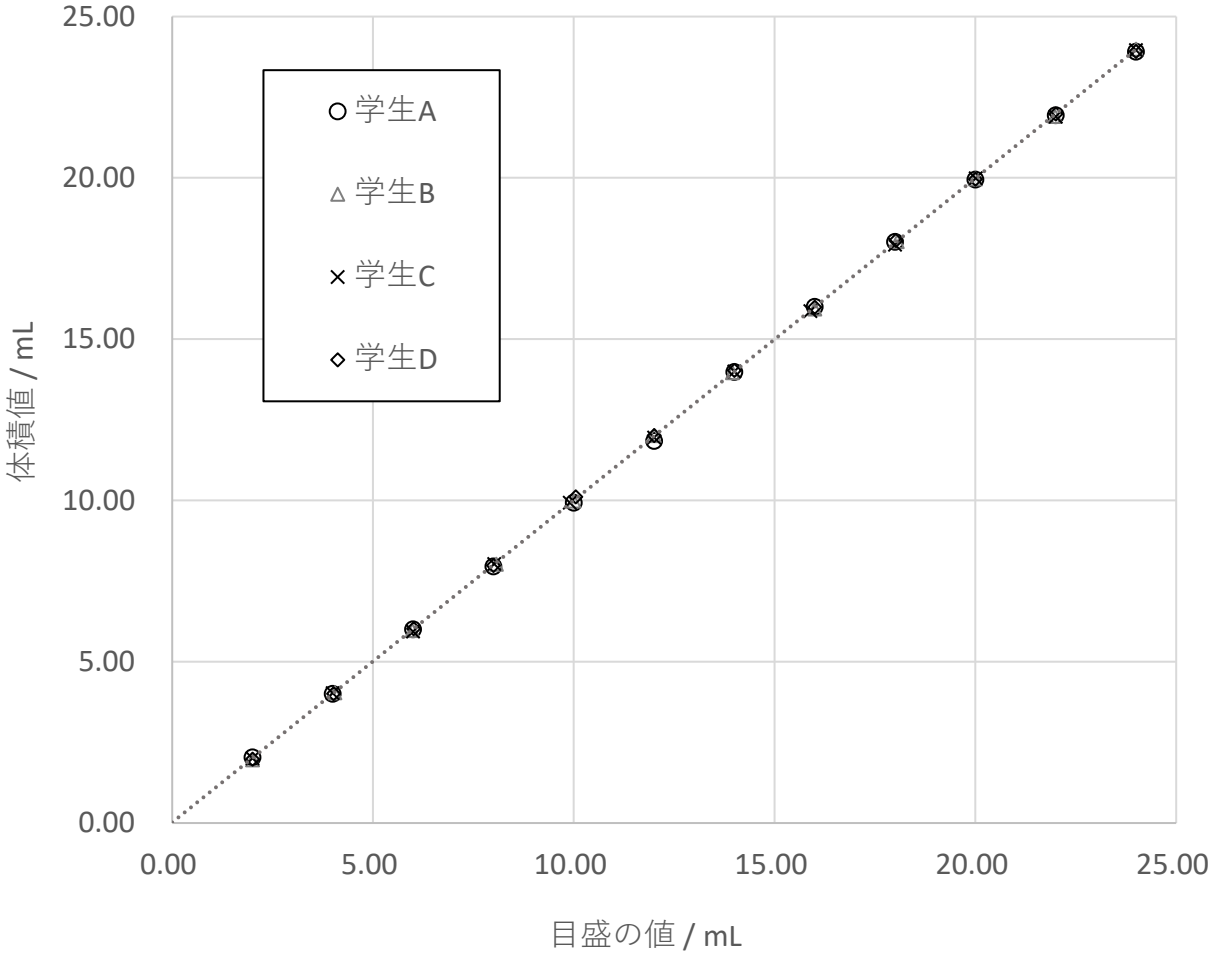

図 1. ビュレットの体積誤差の評価

4. まとめ

体積計の使用には、正しい使用方法についての知識と、ある程度の慣れ（熟練）が必要であるが、学部 3 年生の学生実験のレベルで、十分に許容誤差範囲内に収まる扱いができることを示せた。比較的容量が大きい器具がばらつきを小さくすること、ビーカーや駒込ピペットのような非体積計ではばらつきが非常に大きくなってしまうことを実例として示すことができた。特に駒込ピペットは正確に体積を測ることができるものと勘違いしている使用者が多いため、その誤りには極めて注意が必要である。学生教育においてデータとして示せることでより説得力の高い説明ができると考える。

5. 付録

ガラス製体積計の一般的な取扱いについて、事前に以下の内容を教育したうえで実験を実施した。以下に体積計の扱いについて文献[1-5]を参考に整理した。

5.1. 標線、目盛線の読み方

標線や目盛線に対して水平に目線を合わせること。標線や重要な目盛線はガラス管の周囲全体に描かれているため、手前側と奥側の標線が重なって一本線に見えるようにすること。

水のような表面張力が大きな液体では、水面がへこんで見える。これをメニスカスと呼び（メニスカスの語源は三日月である）、メニスカスの底の部分が標線（の上の位置）に合うようにする。ビュレットやメスシリンダー、メスピペットなど目盛の値を読む必要があるときは、最小目盛の 1/10 の値まで読み取ること。

5.2. 洗浄等に関わる扱い

体積計を洗浄する際には内側をブラシでこすらない、またクレンザーなどの研磨剤を使用しないこと。乾燥時に高温で加熱することは避ける。バーナーなど熱いものの近くに置かない。ただし、現在販売されている体積計は Pyrex®や Duran®など耐熱ガラスで作られているため、多少の加温では体積変化を起こさず、60 度の加熱乾燥において 6 年間程度経っても体積変化が起こらないことが実験データとして示されている [1]。また、体積計は保存容器ではないため、保存用には用いない。

5.3. 各器具の扱いについて

受用、出用の区別がある。受用には To Contain や Internal、またはドイツ語の Einguss の略号として TC、In、E のいずれかの刻印がなされている。出用には To Deliver、External、Ausguss の略として TD、Ex、A のいずれかが刻印されている。以下にそれぞれの特徴や扱い方、JIS R 3505-1994 にて規定された体積許容誤差を示す。

5.3.1. メスフラスコ（全量フラスコ）Measuring flask

受用として使用する。標線まで満たした時に中に入っている液体の体積が呼び容量となる。一定濃度の溶液を調製する場合に使用する。粉体を溶解させる場合は、秤量瓶やビーカー等の別容器内で粉体を溶解させてから、メスフラスコに入れて希釈すること。固体の溶解により体積変化を起こすものや、温度上昇を起こすものがあるため、メスフラスコ内で固体を溶解させることは避ける。また、エタノールと水を混合溶解するときなど、液体の混合により大きく体積変化を起こすものもある。メスフラスコ内での希釈に際して、特に不慣れな学生では撹拌不足が頻繁に発生するため、よく撹拌することを心掛ける。標線まで入れると撹拌しにくいため、首部分の少し下あたりまで希釈したときに一度よく撹拌したのち、標線まで希釈し、再度よく撹拌することが勧められる。

表 2.　メスフラスコの体積許容誤差　（単位は mL）

呼び容量	5	10	20	25	50	100	200	250	300	500	1000	2000	2500	3000	5000	10000
クラスA	±0.025		±0.04		±0.06	±0.1	±0.15		±0.25		±0.4	±0.6	±0.15	±2.0		±0.4
クラスB	±0.05		±0.08		±0.12	±0.2	±0.3		±0.5		±0.8	±1.2	-	-		-

5.3.2.　メスシリンダー　Measuring cylinder

受用として使用する。出用と誤解されていることが多いが、出用のメスシリンダーは作られていない。任意の体積を測り取れるが、同じ体積であればメスフラスコの方が精度が高い（許容誤差が小さい）。

表 3.　メスシリンダーの体積許容誤差　（単位は mL）

呼び容量	5	10	20	25	50	100	200	250	300	500	1000	2000
クラスA	±0.1	±0.2		±0.25	±0.5		±1.0	±1.5		±2.5	±5.0	±10.0
クラスB	±0.2	±0.4		±0.5	±1.0		±2.0	±3.0		±5.0	±10.0	±20.0

5.3.3.　ホールピペット（全量ピペット）Transfer Pipette

出用の器具である。標線まで入れた液体を流出させたときに、流出した液量が呼び容量となる。溶液を正確な体積分測り入れる際に使用する。安全ピペッターを用いて液の吸入、流出を操作する。標線に合わせる際には一旦標線を少し超えてから流出させることで標線に合わせる。流出させる際にはホールピペットの先端を移し入れる器具の器壁につけること。全量を排出後、排水時間を待ち、先端部に残った液を流し出す。最後の流出は球部を手で握り温めることにより行うこともできるし、安全ピペッターの押出機能を使うことも可能であるが、口で吹いてはならない。

なお、ISO（International Organization for Standardization）の規定では先端に残った溶液を押し出すことはしない。JIS の規定では所定排水時間での最後の一滴を押し出して検定を行うため、JIS 規格品であれば最後の一滴は必ず押し出さなければならない。

表 4.　ホールピペットの体積許容誤差　（単位は mL）

呼び容量	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.4	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
排水時間/s	3~20							5~25		7~30			8~40				
クラスA	±0.005							±0.01		±0.015			±0.02				
クラスB	±0.01							±0.02		±0.03			±0.04				

呼び容量	15	20	25	30	40	50	75	100	150	200
排水時間/s	9~50		10~50	13~60			25~60		40~80	
クラスA	±0.03			±0.05			±0.08		±0.1	
クラスB	±0.06			±0.1			±0.15		±0.2	

5.3.4. メスピペット Measuring Pipette

出用の器具である。使用方法はホールピペットと同様であるが、任意の体積を測り取れる半面、体積許容誤差は特に体積 2 mL 以上のものでやや大きくなる。ピペットの先端まで目盛が付いている先端型と先端には目盛がない中間型（図 2）があるため、使用する際にはどちらであるか注意が必要である。先端型の場合、全量を測り入れるためには最後の一滴を出し切る必要がある。

図 2. メスピペットの先端型と中間型

表 5. メスピペットの体積許容誤差 （単位は mL）

呼び容量	0.1			0.2			0.5	
目盛量	0.001	0.005	0.01	0.001	0.002	0.01	0.005	0.01
排水時間/s	-							
クラスA	±0.005							
クラスB	-							

呼び容量	1	2	3	5	10	20	25	50
目盛量	0.01	0.02	0.02	0.05	0.1	0.1	0.1	0.2
排水時間/s	2以上		3以上					
クラスA	±0.01	±0.015	±0.03		±0.05	±0.1		±0.2
クラスB	±0.015	±0.02	±0.06		±0.1	±0.2		±0.4

5.3.5 ビュレット Burette

出用の器具である。使用時にはコック下部に空気が入っていないかよく注意する必要がある。図 3 左のように空気が入っていれば、勢いよく流出させる、またはコックを素早く回転させることで空気を追い出してから用いること（図 3 右）。ろうと等を用いて中に液を入れて良いが、滴下時にはろうとを必ずはずすこと。目盛を読むときに、図 4 左のように先端から液が少し出ていると誤差となるため、受側容器の器壁に付けて流出させる必要がある。

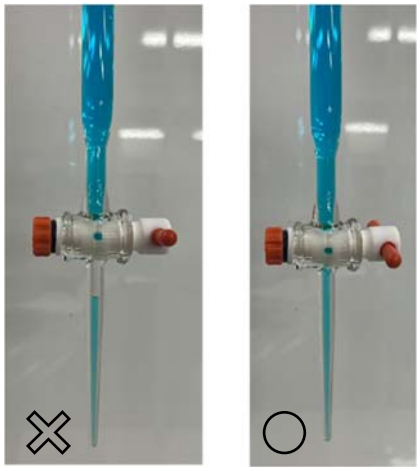

図 3. コック下部に空気が入っていないことを確認する。

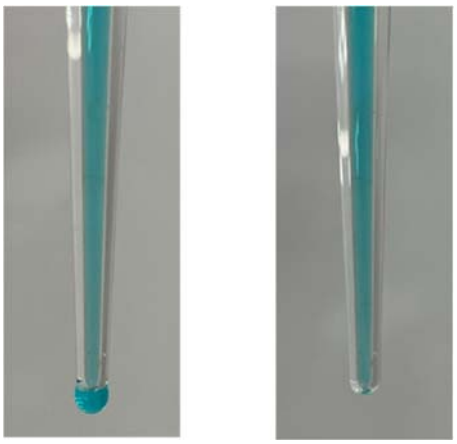

図 4. 目盛を読むときにビュレット先端に液が少し出ている場合は、受側容器の器壁に付けて流し出すこと。

表 6.　ビュレットの体積許容誤差 （単位は mL）

呼び容量	1		2	5	10		25		50	100
目盛量	0.005	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05	0.05	0.1	0.05	0.1
クラスA	±0.01				±0.01		±0.03	±0.05		±0.1
クラスB	±0.02				±0.05			±0.1		±0.2

参考文献

[1] 関東化学㈱編、試薬に学ぶ化学分析技術、ダイヤモンド社、pp.34-51 (2009)。
[2] 田中龍彦編、化学分析の基礎と実際、日本規格協会、pp.89-1074 (2008)。
[3] 宮下文秀、質量、容量の正確な計量、ぶんせき、pp.2-10 (2008)。
[4] 井上達也、化学分析における基礎技術の重要性、The Chemical Times（関東化学(株) 定期刊行誌）、194、pp.17-21 (2004)。
[5] 穂坂光司、ガラス体積計の基礎知識、(株)クライミング技術資料。