

# 器具の精度と精密測定

The accuracy of measuring instruments and precise measurement

遠藤 忠利

Tadatoshi ENDO

「鶴見大学紀要」第49号 第4部

人文・社会・自然科学編（平成24年 3 月）別刷

# 器具の精度と精密測定

## The accuracy of measuring instruments and precise measurement

遠藤 忠利

Tadatoshi ENDO

### 1. はじめに

化学に関わらず実験を行うとき使用する器具、装置は精度を考えた上で用いる必要がある。一連の実験の中で一つでも精度の低い器具を用いたときは、その器具の精度に合わせなければ得られた測定値は意味の無い数値になる。また、得られた結果には実験操作に関わる誤差も含まれる。歯学部では1年生の科目、化学演習の中で質量の測定、容量器の使用法等、機器の精度、操作に関わることを学生に経験、学習してもらっている<sup>1)</sup>。例えば、無機化合物（塩化ナトリウム、塩化鉄（Ⅲ）・六水和物など）の0.1mol/Lの水溶液100mLを調製することを行わせている。その操作は、薬品のビンに書かれている化学式量から計算した必要量の大きな値の量を上皿天秤ではかりとり、はかりビンの中に入れて精密天秤でg以下4桁まで測定し、100mLのメスフラスコに入れ、水を加えて溶液を作り、試薬ビンに保存するという作業である。この中には、精度に関することとして次のことがあげられる。1) 試薬の純度およびラベルに書かれている化学式量の有効数字、2) 上皿天秤の精度と使用目的、3) はかりビンを用いる理由、4) 精密天秤の有効数字、5) 100mLのメスフラスコの精度、6) 保存用の試薬ビンに入れた量とその意味。これらすべてがわかった上で実験を行うべきであるが、入学したての学生にそこまで求めることは難しい。今年度の学生から「精密天秤の測定では有効数字は5桁であるのに、得られた溶液の濃度は有効数字3桁なのはどうか。」と質問された。100mLメスフラスコの精度が3桁程度なのでそれにあわせていると答えたが、ここでまとめてみることにした。

### 2. 基本物理量

すべての物理量は表1の基本物理量を組み合わせた組立単位として表される<sup>2)</sup>。

表1 基本物理量（SI単位系）

物理量	おもな記号	単位の名称	単位記号
長さ	$l$	メートル	m
質量	$m$	キログラム	kg
時間	$t$	秒	s
温度	$T$	ケルビン	K
物質量	$n$	モル	mol
電流	$I$	アンペア	A
光度	$I_v$	カンデラ	cd

それぞれの物理量の基準がすべての器具、装置の基準となっている。以下にそれぞれの基準を簡単にまとめた。

#### ① 長さ（メートル）

設定時は子午線の北極から赤道までの長さの1/1000万として設定され、メートル原器を基準としていたが、現在では、真空中の光の速度より、1/299,792,458光秒と設定されている。

#### ② 質量（キログラム）

設定時は4℃の水1dm<sup>3</sup>の質量として設定され、現在は白金90、イリジウム10の合金でできた直径39mmのキログラム原器を基準にしている。唯一、物体を基準にしている物理量なので原器の汚れ等でずれる可能性があることから、先日、200年ぶりに、質量基準を改訂し、プランク定数の値から基準を作ることについて国際度量衡総会で検討が始まった<sup>3)</sup>。

#### ③ 時間（秒）

設定時は平均太陽日の1/86400であったが、現在では、<sup>133</sup>Cs原子の基底状態の二つの超微細準位間遷移に対応する放射の9,192,631,700周期の継続時間である。

#### ④ 温度（ケルビン）

水の三重点を273.16Kと定義し、目盛りの幅はセルシウス温度目盛り  $\theta$  (°C) の幅と同じとしたので、 $T$  (K) =  $\theta$  (°C) + 273.15の関係がある。

#### ⑤ 物質量（モル）

<sup>12</sup>Cの0.012kg中に存在する原子の数（アボガドロ数）に等しい数の要素粒子を含む系の物質量が1モルと定義

される。したがって、正確なアボガドロ定数 $N_A$ の値が重要になる。現在、 $N_A = 6.02214179 (30) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ が用いられている。

### ⑥ 電流（アンペア）

無視しうる面積の円形断面を持つ2本の無限に長い直線状導体を真空中、1m間隔で平行において、各導体に等しい電流を流したとき導体の長さ1mごとに $2 \times 10^{-7} \text{N}$ の力が働くときの電流の量を1Aと定義される。

### ⑦ 光度（カンデラ）

$101,325 \text{N/m}^2$ の圧力のもと白金の凝固点温度にある黒体の $1 \text{m}^2$ の平らな表面の垂直方向の光度の $1/600,000$ を1cdと定義される。

## 3. 器具の精度

化学の実験でしばしば用いられる質量、容量、温度、その他の測定器具についての精度について説明する<sup>4)</sup>。

### ① 長さの測定

よく用いられる器具は、定規、巻き尺、ノギス、マイクロメーターである。図1はJIS1級の巻き尺、学習用樹脂製定規、金属製定規を目盛りを合わせて並べて置き、そこから10cm離れたところを比較した写真である。学習用定規は少しずれているが1mmの精度で測定するときには何の問題も無い。



図1 定規、巻き尺の精度の比較

ノギスは通常は副尺を用いているので0.05mmまで測定できる。デジタルノギスは0.01mmまで表示測定できるが機器の精度（器差）は $\pm 0.02 \sim 0.03 \text{mm}$ 程度である。したがって、通常のノギスとそれほど変わらない精度で測定していることになる。また、樹脂製ノギスも0.1mmまで測定可能で普通のノギスと遜色は無い（図2）。

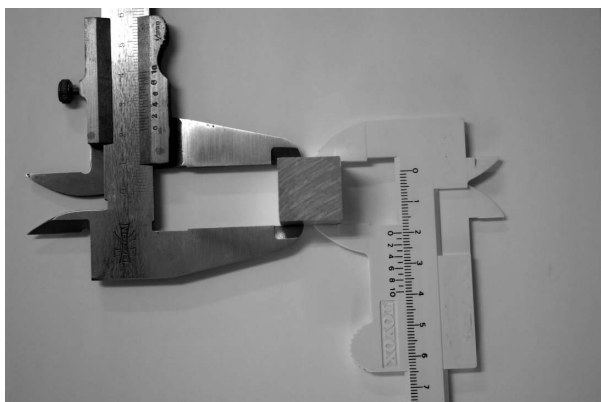


図2 樹脂製ノギスと金属製ノギス

樹脂製ノギスの値20.2mm、金属製ノギスの値20.15mmの測定値である。

マイクロメーターは通常は0.001mmまで測定が可能である。通常のマイクロメーターもデジタルマイクロメーターも精度は $\pm 0.001 \sim 0.002 \text{mm}$ 程度である。

### ② 容量の測定

化学の実験では最もよく用いられる物理量である。ガラス製、樹脂製があるが樹脂製は一般に精度が低い。精度が低いあるいは目安程度の器具でも目盛りがついているので注意する必要がある。それぞれの器具の精度を表2に示す。

表2 ガラス器具の精度

名称（容量）	精度	使用目的
ビューレット（50mL）	0.01mL	流出量
ホールピペット（1mL）	$\pm 0.01 \text{mL}$	流出量
ホールピペット（10mL）	$\pm 0.02 \text{mL}$	流出量
メスピペット（2mL）	$\pm 0.02 \text{mL}$	流出量
メスピペット（10mL）	$\pm 0.05 \text{mL}$	流出量
コマゴメピペット	目安	目安量
メスフラスコ（10mL）	$\pm 0.04 \text{mL}$	内容量
メスフラスコ（100mL）	$\pm 0.12 \text{mL}$	内容量
メスフラスコ（500mL）	$\pm 0.3 \text{mL}$	内容量
メスシリンダー（10mL）	$\pm 0.2 \text{mL}$	内容量
メスシリンダー（100mL）	$\pm 0.5 \text{mL}$	内容量
三角フラスコ	目安	容器
ビーカー	目安	容器
コニカルビーカー	目安	容器

なお、生化学等で使われる分注ピペットはホールピペットと同程度の精度を持っている（200～1000  $\mu\text{L}$ 用で $\pm 8 \mu\text{L}$ の精度、1000～10000  $\mu\text{L}$ 用で $\pm 60 \mu\text{L}$ の精度）。また、ガラス製シリンジは $\pm 5\%$ 、マイクロシリンジは $\pm 1\%$ 程度の精度である。

### ③ 質量の測定

天秤は通常使われる器具の中で最も精度が高い（有効数字が大きい）器具である。最近では直示天秤のような機械的にバランスをとる天秤より電子天秤を用いることの方が多い。測定可能な最大重量（秤量）、読み取れる最小目盛り（感量）によって使い分けることになる。最大有効数字6桁の測定が可能である。このような天秤は上皿天秤（感量0.1g）とは異なり、一定量の試薬を取るような使い方はしない。

### ④ 時間の測定

化学ではナノ秒、ピコ秒のレベルで化学反応の追跡を行っている。しかし、通常の時計を用いて実験中に測定するのは0.1秒程度である。どのような目的で測定するかによって使用する器具、精度が大きく異なる測定である。

## ⑤ 温度の測定

通常用いられる水銀温度計は0.1℃まで測定できるが、赤液温度計（アルコール温度計）はそこまでの精度はない（図3）。

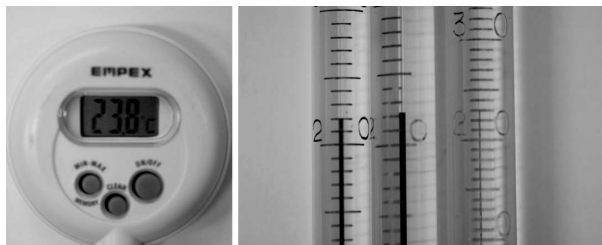


図3 いろいろな温度計の値（デジタル温度計との比較）

それぞれの温度計の値が異なっている。デジタル温度計 23.8℃、赤液温度計左22.2℃、右22.5℃、水銀温度計23.3℃（印刷のため少しずれて見えている）

通常のデジタル温度計は0.1℃まで表示するが誤差は±1℃ある。さらに精度を求めるときには、測定範囲は狭いがベックマン温度計や、高精度温度計で0.01℃の精度で測定できる。また、体温計では0.1～0.05℃程度の誤差を有している。

## ⑥ pHメーター

pHメーターではpHが0.01まで表示する機器が多いが、±0.05までの精度までしかないことや、0.1まで表示するpHメーターでは±0.3の精度のものも有り、使用時には注意が必要である。pHの値は水素イオン濃度と  $[H^+] = 10^{-pH}$  なる関係があるのでpHの値が小さいときには  $[H^+]$  の誤差は大きくなることも考慮しておくことが必要である。

## 4. 精度を維持するための校正 および精密測定

どのような器具でも長年使用すれば劣化し、誤差が生じることになるので、器具のメーカーにオーバーホールしてもらわなくては精密な値は得られない。その上でいくつかの主要な器具について、精度をもって測定するにはどうしたらよいかをまとめてみた<sup>5)</sup>。

### ① 質量の測定

上皿天秤のように、精度が低い場合は用いる分銅の扱いが比較的ラフでもかまわない。図4にさびが出ている分銅を示すが感量に影響の出る誤差はない。



図4 錆の出た分銅の精密天秤での質量の測定

左の錆の出ない分銅は1.002g、10.005g、右の錆の出ている分銅は1.002g、10.002gである。

直示天秤を用いているときは風袋の測定とそれにものを入れた場合とで分銅の総入れ替えが起こらないようにしないと誤差が生じる。また、分銅の浮力も考慮しなくてはならない。電子天秤を用いるときは、電源を入れてから数時間置き安定化させて用いる。また、必ずキャリブレーションを使用前に行い、感度校正を行わないと正しい値を示さない。いずれも、振動の伝わらない、空気の移動の少ない設置場所が必要になる。また、測定物の密度が低い場合は空気の浮力（0℃、1atm、1.293g/L）を考慮しなくてはならない。100mLの体積では0.1293g軽くなっていることになる。

### ② 温度の測定

通常の温度計の検定誤差は1目盛り程度であるので温度計の補正を行わなくては0.1℃の精度は得られない。補正は、測定温度付近に融点、沸点のある物質で行う。水銀温度計は、水銀柱全部を同一温度にしたとき正しい値を示すので上部が液面から露出しているときは、次のような補正を入れる。

$$T + n(T-t)/6300$$

T：示した目盛、n：Tから液面の目盛を引いた値、  
t：露出部分の温度

赤液温度計は補正値が大きく精密測定には用いられない。

### ③ 容量の測定

水を溶媒として用いる場合は容器内がぬれている必要がある。したがって、使用後は洗剤に浸すなどして濡らしておき使用前に洗浄する。容量器は20℃で検定が行われ、常温で扱う限り容器そのものの温度変化は小さい。液体の体積変化は大きいので、溶液作成時と使用時が異なる場合は補正が必要になる。容量器それ自身の補正は容量器より有効数字の大きい質量測定を行い補正する。一定標線まで純水を入れ、その質量を精密天秤で測定する。数回繰り返すこと、取り扱い方を一定にすることで精度を上げることができる。ビューレット、メスピペットなどは数か所で測定を行い補正する。

### ④ pHの測定

pHメーターでも簡易型ではpH 0.1までしか測定できないので、試験紙による測定と同等である。pH 0.01まで測定できるpHメーターでは緩衝溶液を用いて使用するように調整する。緩衝溶液は温度によりpHが変化するのでその温度に合わせた数値を用いて行う必要がある（0.5℃で一致）。ガラス電極は液体（純水、緩衝溶液）につけて保存し乾燥しないようにする。それでも、強塩基性の溶液の測定を行うとかなり早く劣化するので、レスポンスを見ながら電極の交換を行う必要がある。

## 5. 学生実習での精度に関する教育

今年度は実施しなかったが、化学演習では容量器の精度を、質量を測定することで学生に示している。いろいろな容量器（メスフラスコ、ホールビペット、市販の計量カップ等）で水を20mLはかり取りその質量を精密天秤で小数点以下3桁まで求める。このとき、20mLホールビペットの値を基準値として用い、他の器具がどのくらい精度があるかを確認させる。また、流出量を求める器具で内容量を、内容量を求める器具で流出量を測定すれば器具の使い方も確認できることになる。扱う物質は水のみなので通常の教場でも行える。実習として行なうときは複数回の測定を行こなわせて、実験誤差の確認もできる。

## 6. まとめ

今回は実験に使用する器具の精度についてまとめてみた。実験全体の正確さは、1) 原料物質の純度、2) 条件、環境の設定の一定化、3) 実験者の実験に対する細かな配慮を含めた技術の3つがあってはじめて意味のある精度が得られる。実験に対する細かな配慮以外の技術なら学生に教えることは比較的行いやすい。それに対して、最近の学生は、器具の精度は絶対に信頼しているので、たとえば、デジタルデータが8桁あれば、そのまま正しいと信じてしまい、全体での精度などは考えていない場合が多い。今後はその部分の教育を行う必要があると考えられる。

## 7. おわりに

「1. はじめに」に述べた精度に関わる事柄1)～6)について操作の目的等の説明をしておく。1) 試薬の純度およびラベルに書かれている化学式量の有効数字。たとえば、塩化鉄(Ⅲ)・六水和物では、mol. wt. = 270.30、Assay = 99.2%とある。2.7030gはかるので、このまま用いた場合には、±0.03 g 程度の誤差があるので有効数字3桁程度と考えられる。純度をさらに上げるためには再結晶等の操作および純度の確認が必要になる。2) 上皿天秤の精度と使用目的。上皿天秤の精度は0.1gである。したがって、この操作ではかるのは試薬のおおまかな量(2.7g、有効数字2桁)である。3) はかりビンを用いる理由。はかりびんは本来、乾燥機で恒量にして用いる。フタがついているので、周囲の湿気などが入りにくい。実習ではそのまま恒量せずに用いているので、はかりびんを用いる意味はあまりないが、このような器具もあることを知ってもらうために用いている。4) 精密天秤の有効数字。実習で用いているのは0.0001gまで表示される電子天秤である。1g前後の値を測定している。したがって、有効数字5桁程度

である。5) 100mLのメスフラスコの精度。表2より、有効数字3桁程度である。6) 保存用の試薬ビンに入れた量とその意味。この操作の目的は、正確に0.1mol/Lの溶液を正確に100mL得ることではなく、器具の精度に基づき得られた濃度の溶液を保存用の試薬びんに入れることなので正確に100mL入っている必要はない。以上のようにして、有効数字3桁で、濃度がわかる溶液、約100mLを調製したことになる。

## 引用文献

- 1) 開成出版「自然科学演習(化学)」(2008年)
- 2) 丸善「化学便覧 基礎編」(2004年)、日本化学会「化学と工業」(2011年、4月号)
- 3) asahi.com(朝日新聞社)「キログラムの基準「原器」廃止へ、長さに続き」(2011年10月22日)
- 4) それぞれの器具の精度はカタログ、ホームページで確認できる。
- 5) 化学同人「新版 続実験を安全に行うために」(1987年)

## 器具の精度と精密測定

The accuracy of measuring instruments and precise measurement

歯学部准教授 遠藤忠利