

# ガラス体積計の 基礎知識

JIS R 3505 改正原案作成委員会

委員長 穂坂 光司\*

\*JIS R 3505 制定担当

## はじめに

分析用のガラス製体積計について述べます。これらのガラス製の体積計は、10年ほど前までは計量法では化学用体積計と呼ばれ、毎年全国で350万個ほど、この法律に基づいた検定が行われていました。ガラス製ですから消耗がかなりあるにしても、注目される数量です。やはり化学分析などにおいては、今日でもまだ不可欠のものとなっているでしょう。

このガラス体積計は、欧米では Glass volumetric apparatus または Laboratory volumetric glassware などと呼んで、立派な規格が定められています。たとえばISO(International Organization for Standardization; 国際標準化機構)では、早くから詳細な構造や使用方法を定めています。国産のガラス体積計は、今日ではこれらの規格と同等の品質になっております。

本稿では外国規格などとの比較も含めて、ガラス体積計の主要なものについて、その構造や使用上の注意点などについて述べることにします。

## 1. ガラス体積計の基本的なこと

ガラス体積計には今日、メスフラスコ(別名 全量フラスコ)、全量ピペット(別名 ホールピペット)、メスピペット、ビュレットおよびメスシリンダーがあって、その全量(計れる最大の体積のこと)が1、2、2.5、5またはこれらの $10^n$ 倍( $n$ は整数)のものについて、計量法に基づく検定が行われていました。

これらの検定では、次のような基本的なことについて規定され、かつ国際的にも一致するように配慮されていました。

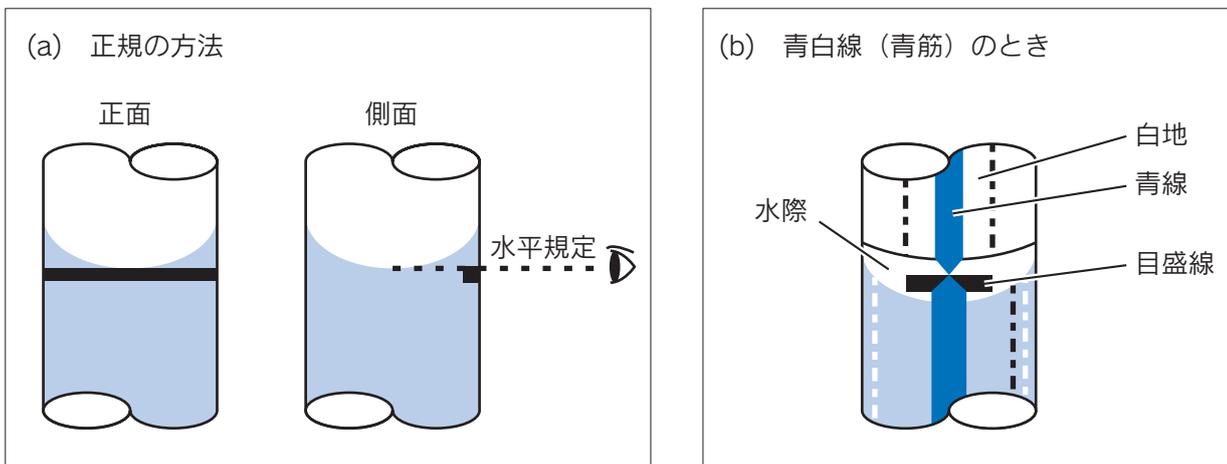
## ガラス体積計の基礎知識

### 1-1 水際の視定方法

ガラス体積計の製造の際の目盛付けには水を用いています。これは各国とも同じです。したがって、水面の境界と目盛線との関係を定めることが必要になります。この水面の境界を、日本では水際(スイサイ)と呼びます。英語、仏語、独語では、いずれも新月や三日月になぞらえて、たとえば英語では meniscus、独語では meniskus といっています。

この水際と目盛線とは、**図1**のように視定することが国際的に統一されています。すなわち**水際の最も深いところ(新月形の最下部)を、ある幅をもった目盛線の上縁を通る水平面に一致させることです**。検定規則では水平視定と呼んでいました。

**図1** 水際の視定方法



### 1-2 正しい視定を行なうために

一概に水平視定といっても、眼をこの水平面上に置くことは感覚的に判断することで難しいことです。そこで、メスフラスコや全量ピペットのように1本しかない目盛線やその他の器種の主要な目盛線は、この水平視定が正しくできるように、目盛線が管部の全周にわたって付けられています。すなわち、正面と背面の目盛線を見通して、眼をこの平面上に置くわけです。目盛線がたくさんあるビュレットやメスピペットの10本目ごとの目盛線に、この全周目盛線が付されているものがあるのはこのためです。正確な分析を必要とするようなときには、是非このようなものを選んでください。

**尚、弊社製品の体積計は、全周目盛線が付されております。**

水際の視定誤差は次のように概算されます。**図2**のように正しい水平視定の点Oより、眼の位置が上または下にHだけずれたときの視定誤差pは、目盛線が付された管部の外径をD、管の表面から眼の位置までの距離をdとしますと、

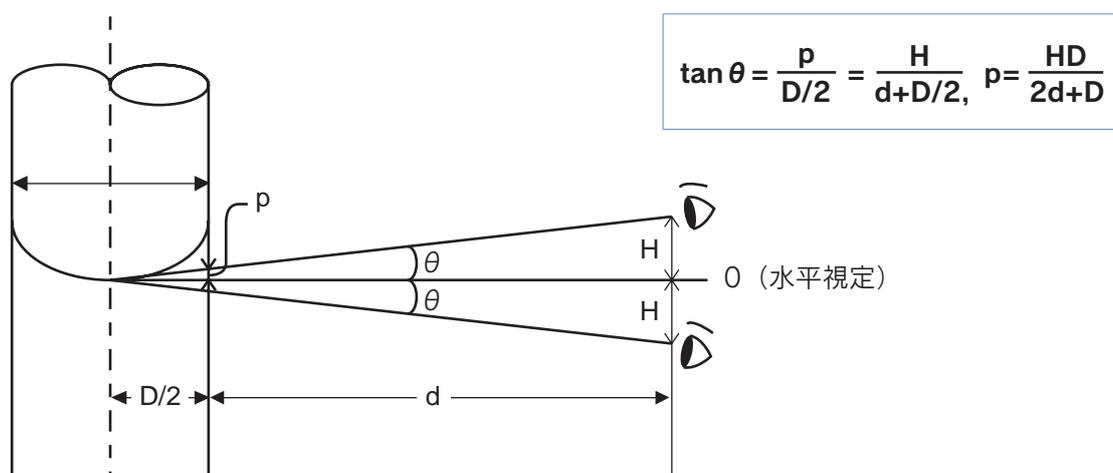
$$p = (HD)/(2d+D)$$

となります。今ここで、眼の位置にH=5mmほどの上下があり、眼がd=200mmのところにあつたとしますと、

$$p = (5D)/(400+D)$$

となります。もしD=1mmのときは、p=0.0125mm、D=100mmのときは、p=1mmとなります。すなわち、前者ではpは0.0125 D、後者では0.01 Dとなります。したがって概算ではp=0.01D程度の視定誤差があることとなります。目盛線が付された管部が太くなるほどこの視定誤差が大きくなりますから、これを少なくするよう目盛線を全周にわたって施す必要が生じてきます。ただし管部の内径が30mmを超えるような太さになりますと、水際の最下部に水平面が生じてきます。この水平面に眼の位置を合わせることができます。したがって、30mm程度の太さまでのものに全周目盛が必要になります。メスシリンダーの径の太いものにも全周目盛が付されていますが、あれはメスシリンダーを垂直に置くための必要性の方が大です。

図2 水際の視定誤差の解析



### 1-3 受(ウケ)用、出(ダシ)用

この呼び方には多少の違和感を持たれることでしょう。米国では前者を To Contain (略号 TC)、後者を To Deliver (同様に TD)、独語ではそれぞれ Einguss の E、Ausguss の A と呼んでいますから、おおよその見当はつくことでしょう。すなわち、標準溶液などを作るときに用いられるメスフラスコなどは、前述の視定方法に従って全量を目盛まで液体を入れたときに、中に入っている量が、表記されている全量を表すものです。これを、受用で体積が定められているといいます。

一方ピペットやビュレットは、排出先端の穴によって決まる固有の排出時間によって、外に排出された液の体積が、それぞれ表記された体積となります。同様に、出用で体積が定め

## ガラス体積計の基礎知識

られているといえます。ISOの規格ではこの区別を国際的に統一して、受用を In (Internalの略)、出用を Ex (External) と表記することに定められています。メスシリンダーは、受用、出用の両方に用いられますが、わが国の検定ではすべて受用として扱われていました。ISOの規格でも同じですが、この場合は In の文字を表記することになっています。

### 1-4 標準温度

ガラス体積計に表記された体積は、20℃(熱帯地方では27℃)のとき正しい体積を表すように国際的に統一されています。とくに、ISOではこの標準温度を表記することになっています。もちろん、わが国でも20℃を採用していました。弊社製品は、商標部付近に「TC20℃」、  
「TD20℃」と表記されています。

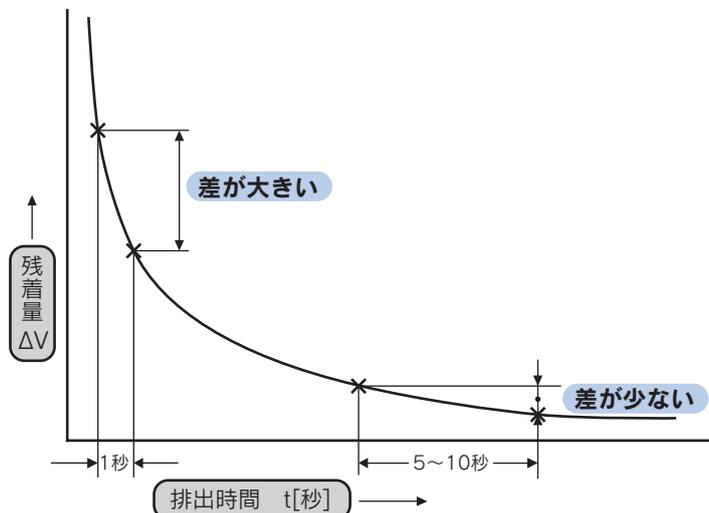
### 1-5 排出時間と排出量

ピペットやビュレットは、前述のように水を用いて、出用で排出量が定められています。したがって、水の排出時間の長短によって排出量が異なるであろうことは容易に想定されます。これは排出時間 $t$ の長短によって、ピペットやビュレットの内壁に付着して残る量、すなわち残着量 $\Delta V$ が変化するためです。この $t$ と $\Delta V$ との関係は、ほぼ $\Delta V = k / \sqrt{t}$  ( $k$ は定数)となることが確かめられています<sup>1)</sup>。

図3のようにあまり速く排出すると、1~2秒ほどの時間差でも残着量は大きく変化します。ゆっくりした排出では、その時間に5~10秒の差があっても残着量はあまり変化しません。すなわち出用としての排出される体積の変化が少ないわけです。

<sup>1)</sup> Edward J. Conway: Microdiffusion analysis and volumetric error  
(邦訳) 石坂 訳: 微量拡散分析および誤差論 南江堂

図3 排出時間と残着量との関係



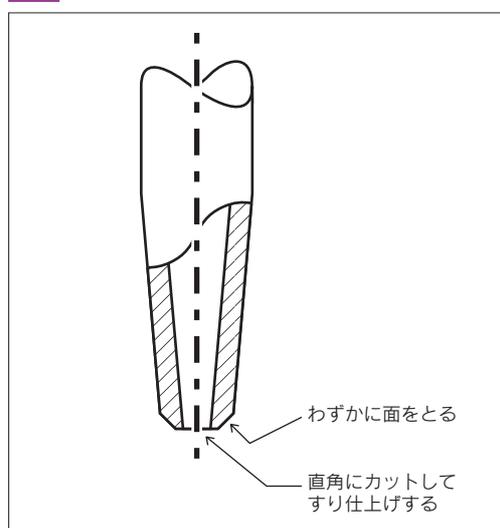
このため、できるだけ遅い排出時間で目盛付けされたものがよいわけです。勧められる排出時間はピペットやビュレットの全量の大小にも関係しますが、10mlの全量ピペットで40秒ほど、50mlのもので60秒程度、50mlのビュレットでは120～180秒程度です。理想的には、ピペットやビュレットを垂直にして自由に流出させたとき、水際の平均降下速度が1cmあたり2～3秒となる排出時間がよいとされています。降下速度が1cm/秒より速いようなときには、残着量が安定しません。

全量ピペットなどの排出時間が長いことは、実際にはあまり好まれることではありません。電話になかなか出てくれない時や、赤信号で待っている時のような心理状態であり、また能率的でもないからです。往々にして、使用のときピペットやビュレットの排出口を大きく細工し直すことが行なわれがちですが、注意しなければならないことです。ISOの規格ではこのような事後の再加工をさけるため、**図4**のような構造とすることを規定しています。国産のピペットなども是非このような構造としてもらいたいものです。

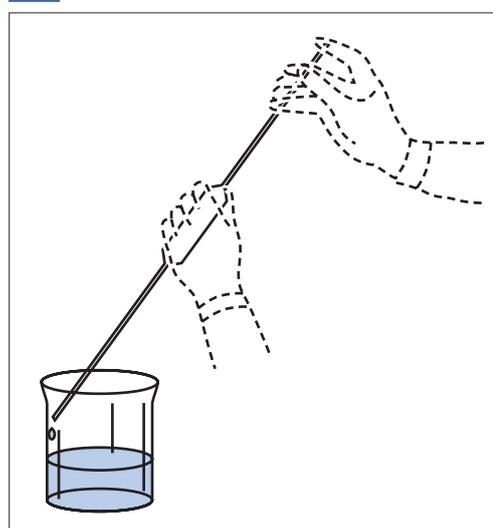
さらに、測定液の粘度や密度が水に近いとみなせないようなときには排出する体積が異なります。このようなときには実液で再校正するか、秤量ビュレットの使用がよろしいでしょう。電子天びんなどの発達した今日では、秤量作業も容易になっています。

計量法に基づく化学用体積計の検定規則では、上記の排出量の変化がある程度以下となるよう全量ピペットの排水時間が制限されていました。しかし、この制限は最低限度を維持する程度に多少ゆるめに定められています。最良ということではありません。ビュレットについてはこの排水時間の制限規定がありません。どうしても速い排出のものになりがちです。使用にあたっては、あとから降下してくる残着量が少ないようなものを選ぶべきでしょう。さらに、残着量は測定液の温度によっても変化します。排水時間が長ければ、これらの変化も少ないのでなおさらのことです。

**図4** ピペットの先端の仕上げ



**図5**



## ガラス体積計の基礎知識

### 2. 全量ピペットの使い方

全量ピペットで試薬などを計り取ってみればすぐ経験することですが、垂直に保持したピペットから液が流出し、終わり近くなってからポタポタと滴下状態となり、先端にいくぶんかの液を残して流出が止みます。注意しなければならないのは、この先端に残った量の扱いです。

計量法に基づく検定では、この残液は排出すべき量の方に含まれていました。しかもこの量は当時の検定公差を左右するほどの量になります。この扱い方については、残念ながら国際的にはまだ統一されていません。

#### 2-1 日本の例

流出が止まったあと、ただちに上部吸入口を、たとえば右人差し指でふさぎ、左の手のひらでピペットの胴部を握り、中の空気を暖めてその膨張で液を押し出します。このとき、ピペットの先端は必ずこの受器の内壁に付けておくことです。先端を空間に向けたままこの動作をしますと、いったんは排出しますが、いくぶんかの量がまた吸い込まれてしまいます。この先端を受器の内壁に付けることが肝心です(図5 参照)。

しかし全量が10ml以下のような小さいピペットでは、この方法によっても出ませんので、先端を受器の内壁に付けながら軽く吹き出す方法がとられていました。いずれもこの操作は1回限りです。

#### 2-2 外国の例など

イギリスや西ドイツの規定では、流出が止まったあと受器の内壁に付けたまま、15秒そのままの状態で待つ方法をとっています。15秒を超えて待つように作られたものには、その待ち時間を表記することになっているものもあります。アメリカの例では、先端を受器の内壁に付けたまま流出させ、流出が止まったときをもって全排出量とし、待ち時間は設けられていません。

ISOでは、一般のものはピペットの先端を受器の内壁に付けて流出させ、流出が止まった後3秒待ちを規定しています。15秒待ちのものもあります。日本の方法は、排出量にバラツキの少ない方法です。

### 3. ビュレットについて

#### 3-1 青白線付きのビュレット

水際を見やすくする工夫として、目盛が刻まれている面の背面に、白地に細い青線が管軸に平行して入ったガラス管で作られたビュレットがあります。この場合の水平視定は、この青線が水際のレンズ効果で屈折して最も狭くなったところを水際の最深部とみなすことです(図1 (b) 参照)。

この場合には、目盛線が全周にわたっていないことと、背後が白ガラスで不透明なため、眼の位置を水平に定めることが困難です。屈折点は明瞭に見えますが、意外に視定誤差があることに注意してください。

### 3-2 ビュレットの種類

ビュレットには、活栓部と先管が本体と一体となったもの(ガイスラー型)と、先管と本体とをゴム管でつなぐもの(モール型)とがあります。

モール型は、ゴム管部をピンチコックで開閉して流出を調整します。しかし開閉の際、ゴム管の体積が一定しないこと、この部分に気泡がたまっていることがあります。試薬の性質上、モール型を選んで使用するするときなどには注意して下さい。

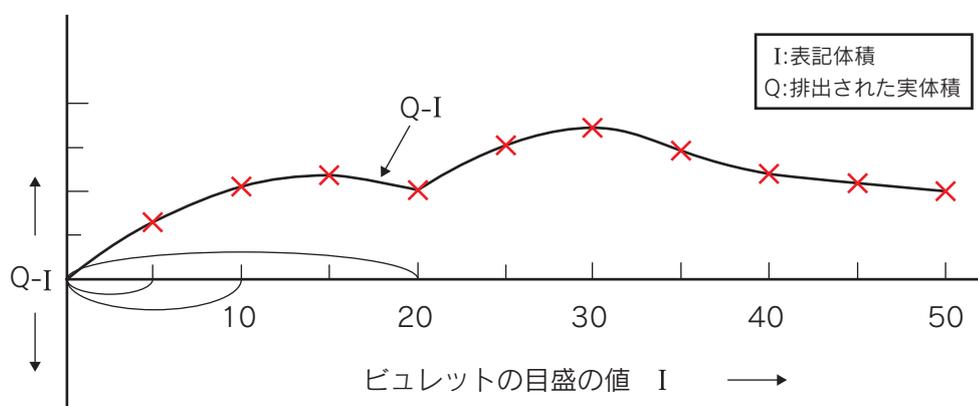
### 3-3 ビュレットの使用方法

1-5で、出用のものの排出時間と残着量との関係について述べました。ビュレットではこの残着量が後から降下してくることで

検定の際には、この降下量を持たないで水際が読み取られていました。したがって、たとえば50mlのビュレットを0~50mlまで続けて流出させたときの排出量と、0~10、10~20、……40~50mlのように分割して排出したときとでは、排出される量が同じになりません。残着量の変化のことを考えればやむを得ないことです。

使用にあたっては、めんどくでも常に0点から始めて下さい。校正(calibration)する場合にも、0~5、0~10、0~15、……0~50mlのように流出させ、適当な待ち時間を定めてから水際を目盛に合わせるようにして行なって下さい。また、その結果を **図6** のようなグラフにして、中間の値の補正を行なうことです。

図6 ビュレットの校正線図



Q:0~5,0~10,……,0~50というように排出したときの实排出体積

# ガラス体積計の基礎知識

## 4.その他

### 4-1 その他のガラス体積計

ガラス体積計では、全量ピペット、メスフラスコ、ビュレットが主要なものとなります。このほか、0.05または0.1mlの細分割目盛をもった、全量が1、2、5、10、20、25mlのメスピペット、全量が5～5,000mlほどのメスシリンダーがあります。

メスピペットには、全量ピペットのように用いられる先端メスピペット(先端に液を残さないですべて排出するもの)と、ビュレットのように用いられる通常の形のものがあります。しかし、これらはその使い方からもわかるように、測定の精度は全量ピペットやビュレットに比べ、少し粗くなります。

メスシリンダーは、検定公差からもわかるように、小さいもので全量の $\pm 1/50 \sim 1/100$ 、大きいもので $\pm 1/200$ 程度の精度でしょう。

### 4-2 ガラス体積計の校正方法

全量ピペット、メスフラスコ、ビュレットの校正、測定液の温度が $20^{\circ}\text{C}$ よりはずれることによる補正などについては、JISK8001-1998が参考になります。

### 4-3 ガラス体積計のISOの公差

参考のためにISOの公差を表1～5に掲げました。

表1 メスフラスコ

全量	JIS	
	Aクラス	Bクラス
	$\pm \text{ ml}$	$\pm \text{ ml}$
5ml	$\pm 0.025$	$\pm 0.05$
10ml	$\pm 0.025$	$\pm 0.05$
20ml	$\pm 0.04$	$\pm 0.08$
25ml	$\pm 0.04$	$\pm 0.08$
50ml	$\pm 0.06$	$\pm 0.12$
100ml	$\pm 0.1$	$\pm 0.2$
200ml	$\pm 0.15$	$\pm 0.3$
250ml	$\pm 0.15$	$\pm 0.3$
300ml	$\pm 0.25$	$\pm 0.5$
500ml	$\pm 0.25$	$\pm 0.5$
1000ml	$\pm 0.4$	$\pm 0.8$
2000ml	$\pm 0.6$	—
3000ml	$\pm 2.0$	—
5000ml	$\pm 2.0$	—

表2 全量ピペット

全量	JIS	
	Aクラス	Bクラス
	$\pm \text{ ml}$	$\pm \text{ ml}$
0.5ml	$\pm 0.005$	$\pm 0.01$
1ml	$\pm 0.008$	$\pm 0.015$
2ml	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$
5ml	$\pm 0.015$	$\pm 0.03$
10ml	$\pm 0.02$	$\pm 0.04$
20ml	$\pm 0.03$	$\pm 0.06$
25ml	$\pm 0.03$	$\pm 0.06$
50ml	$\pm 0.05$	$\pm 0.1$
100ml	$\pm 0.08$	$\pm 0.15$
200ml	$\pm 0.1$	$\pm 0.2$

表3 ビュレット

全量	JIS	
	Aクラス	Bクラス
	$\pm \text{ ml}$	$\pm \text{ ml}$
1ml	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$
2ml	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$
5ml	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$
10ml	$\pm 0.02$	$\pm 0.05$
25ml	$\pm 0.03$	$\pm 0.05$
50ml	$\pm 0.05$	$\pm 0.1$
100ml	$\pm 0.1$	$\pm 0.2$

25mlは最小目盛0.1mlの場合は許容誤差Aクラス  $\pm 0.05\text{ml}$   
Bクラス  $\pm 0.1\text{ml}$ になります。

表4 メスシリンダー

全量	JIS	
	Aクラス	Bクラス
	$\pm \text{ ml}$	$\pm \text{ ml}$
5ml	$\pm 0.1$	$\pm 0.2$
10ml	$\pm 0.2$	$\pm 0.4$
20ml	$\pm 0.2$	$\pm 0.4$
25ml	$\pm 0.25$	$\pm 0.5$
50ml	$\pm 0.5$	$\pm 1.0$
100ml	$\pm 0.5$	$\pm 1.0$
200ml	$\pm 1.0$	$\pm 2.0$
250ml	$\pm 1.5$	$\pm 3.0$
300ml	$\pm 1.5$	$\pm 3.0$
500ml	$\pm 2.5$	$\pm 5.0$
1000ml	$\pm 5.0$	$\pm 10.0$
2000ml	$\pm 10.0$	$\pm 20.0$

表5 メスシリンダー

全量	JIS	
	Aクラス	Bクラス
	$\pm \text{ ml}$	$\pm \text{ ml}$
0.1~0.5ml	$\pm 0.005$	
1ml	$\pm 0.01$	$\pm 0.015$
2ml	$\pm 0.015$	$\pm 0.02$
3ml	$\pm 0.03$	$\pm 0.05$
5ml	$\pm 0.03$	$\pm 0.05$
10ml	$\pm 0.05$	$\pm 0.1$
20ml	$\pm 0.1$	$\pm 0.2$
25ml	$\pm 0.1$	$\pm 0.2$
50ml	$\pm 0.2$	$\pm 0.4$