

ビュレット計量用副尺の簡易作成法

A Simplified Making Method of the Vernier Utilized for Burette Metric Scale

理学部 化学科 技術職員 小林喜平
理学部 化学科 非常勤講師 武蔵正明

要旨： ビュレットを用いた容量分析で最小目盛の更に 1/10 まで読み取る方法として、安価な副尺(バーニャ)を試作した。副尺は方眼紙に作図し、これをポリエステル製(オーバーヘッドプロジェクター, OHP 用)フィルムに市販のコピー機で転写したものを使用した。簡易副尺を化学実験で初学生に使用させた結果、明らかに副尺の使用の有無で測定値に統計的に有意差が見られた。目視測長ではなく副尺測長することで、厳密に観測させる心構えの育成に役立てた。

1. はじめに

一般に、基礎化学実験の容量分析で使用するビュレットの計測では、学生に補助目盛(0.1 mL 刻み)の 1/10 間隔内の値を目測させ 0.01 位の値を推定させている [1]。しかしこの計量法では液面を読み取る際の実験誤差の問題があり [2]、読み取り値が分散し精度・精度が低下する。現状では一気に読み取るか、あるいは重量法の併用が実施されている[2]。その理由として、目測では 0.01 位読み取り方が測定者個人の主観による判断基準に依存するためであると考えられる。実際、補助目盛間の読み値をすべて 0.05 mL 単位あるいは 0.1 mL 単位に近似した学生もいる。首都大学東京 2017 年度の基礎化学実験の中和滴定(濃度の異なる 5 種類の酢酸溶液を NaOH 溶液で滴定する)で 3 人の学生にビュレットによる計量を 0.01 mL 単位まで目測させた結果、3 人の読み取り値の標準偏差(1σ)はそれぞれ 0.05 mL, 0.09 mL, 0.80 mL であり、全体として 0.54 mL ($n=15$)であることがわかった(後述)。この統計データから目測による方法では、0.01 mL 位の数値を読み取るときの測定誤差は個人により有意差があることがわかった。この有意差は個人の主観的感覚に由来している可能性があると考え、容量分析での読み取り値のばらつきを小さくする客観的な計量法として、副尺を導入し、学生に 0.01 mL 単位までを正確に読み取らせることを実践した。この手法を化学実験教育に導入することで、学生が測定値を精密に見極めようとする実験姿勢を育成できるものと考えた。なおこの実践で用いた副尺は方眼紙をポリエステルフィルム(OHP 用)にコピー機で複写して自作したものである。著者らの知る限り容量分析に副尺を導入した例は、検討例はあるものの、初学生向け基礎化学実験で実践した例は現在までのところ皆無である。

2. 副尺の原理

主尺と副尺を使って測長する道具としては「ノギス」が知られている。これら両尺の目盛方法は、1542 年にポルトガルの数学者 Pedro Nunes (ラテン語名: Petrus Nonius) (1492-1577)が提案した「目盛細分化の一方法」に由来する [3]。「ノギス」とは、この Nonius の日本語訛りが語源である。この目盛細分化法を用いて 1631 年にフランスの Pierre Vernier (1580-1637)が「バーニャ(副尺)」を発明した [4]。

副尺の原理図を Fig.1 に示す [5]。今、 n を適当な整数とすると主尺の $(n-1)$ 目盛を n 等分し

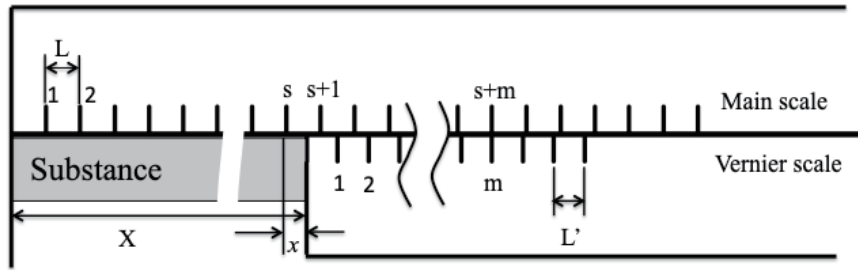


Fig. 1. Schematic illustration of a main scale division and a vernier scale division of the “Nonius” calliper (modification from [5]). Definition of the codes were described in the text.

たものが副尺の目盛である。主尺の最小目盛の長さを L とすると副尺の 1 目盛の長さ L' は、

$$L' = \frac{n-1}{n} L \quad (1)$$

で与えられる。主尺の s 番目と $s+1$ 番目の間に副尺の 0 があり、副尺の目盛 m と主尺が一致する点を $s+m$ とすると、主尺の目盛 s と副尺の 0 の間の長さを x は、

$$((s+m) - s)L = x + mL' \quad (2)$$

と表現できる。式(1)を式(2)に代入すると

$$x = \frac{L}{n} m \quad (3)$$

を得る。副尺を 10 等分 ($n = 10$) した場合、

$$x = \frac{L}{10} m \quad (4)$$

となり、Fig.1 の物体の長さ X は、

$$X = L \left(s + \frac{m}{10} \right) \quad (5)$$

で与えられることになる。

主尺目盛の 9 目盛を 10 分割すれば主尺の $1/10$ 、19 目盛を 20 分割すれば主尺の $1/20$ 、49 目盛を 50 分割すれば主尺の $1/50$ まで読み取ることができる。

3. ビュレット用副尺の作成

容量分析用IWAKIガラス製(PYREX®)ビュレット(全容25 ml)に使用する副尺(ポリエステルフィルム製、厚さ0.01 cm、面積20 cm²)を次の方法で作成した。ビュレットの19目盛り分を20分割した副尺とするために、ビュレットの0 mlから20 mlまでの目盛間隔を測定した(28.1 cm)。次に1 mm方眼紙を用意し、この用紙の0.1 cm目盛間隔が0.281 cm間隔となるように市販の複写機で拡大印刷(281%)した。拡大印刷した用紙の方眼がビュレットの目盛と一致することを確認した。拡大した方眼紙の20目盛分を使い、2目盛間隔で0から10の目盛線を描画した(Fig.2a)。描画した目盛原図サイズが95%となるように複写機でポリエステルフィルム(OHP用)に縮小印刷し、描画の0から10目盛線間隔がビュレットの19目盛分長さに相当するように調整した。この描画を印刷したフィルムを縦4 cm × 横5 cmに裁断し、これを副尺とした。フィルムの描画より0.5 cm上方と0.5 cm下方の部分をカッターで横に2 cm程度の切れ込みを入れ、フィルムがビュレットに装着できるように工夫した(Fig.2b)。

同様に作製した11枚の副尺について副尺スケールの全長を測定し、作成した副尺スケールの再現性を確認した(Table 1)。

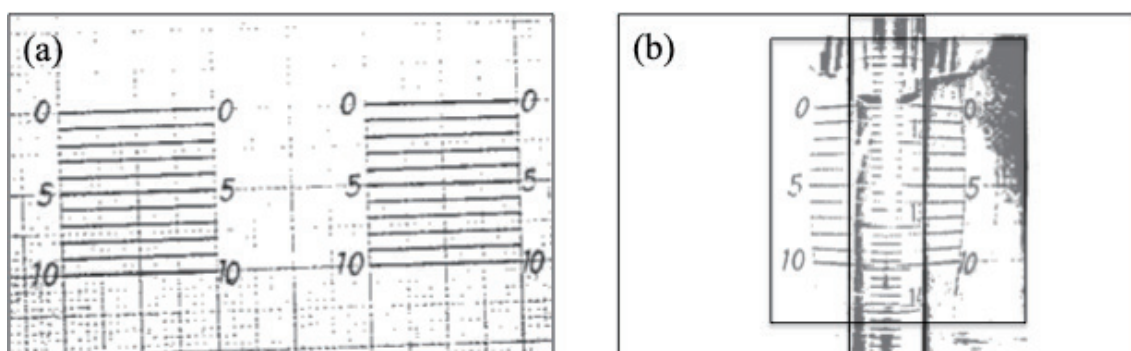


Fig. 2. Pictures of the vernier scale films manufactured in this study. (a) Vernier scale drawn on the graph paper enlarged. (b) Front view of the vernier scale film utilized for burette metric scale.

4. 目視計測と副尺計測の比較実験

液体体積をビュレットで計測した場合のデータのばらつきが、目視計測と副尺計測とでどの程度異なるか検討した。実験にはIWAKIガラス製25mLビュレット(PYREX®)を使用し、これに約25 mLの蒸留水を充填した。ビュレットから適量を流下させ、その流出液量を目視と副尺で別々に計測した。これらと同時に、流出液量の重量を電子天秤(Mettler Toledo社製)で計量した(Table 2)。

5. 学生実験での副尺を用いた容量分析の実践: 中和滴定

作成した副尺を、酢酸-NaOH中和滴定の定量分析実験に使用した。この実験は酢酸イオンの活性炭への吸着容量を測定し、酢酸濃度と吸着量の関係がFreundlich吸着等温線[6]に従うことを検証する実験であった。酢酸溶液(0.1 molL⁻¹)を希釈し濃度の異なる5種類の酢酸溶液(0.025 molL⁻¹, 0.05 molL⁻¹, 0.1 molL⁻¹, 0.2 molL⁻¹, 0.4 molL⁻¹)を調整した。酢酸溶液濃度を標定するために0.025 molL⁻¹と0.4 molL⁻¹の溶液について0.100 molL⁻¹ NaOH溶液で中和滴定した。

酢酸濃度と活性炭への酢酸吸着量の関係を調べるため、酢酸溶液から50 mL分取し、活性炭(1g)入りの200 mLのビーカーに移した。40分後、上澄み液(吸着平衡液)から10 mLあるいは20 mLを分取し、0.100 molL⁻¹ NaOH溶液による中和滴定で平衡溶液中の酢酸濃度を測定した。この実験は5名(AからE)の大学初学年学生(本学理学部生命科学科および物理学科所属)が実施し、AとBは副尺による測定を、C,D,とEは目視による測定を実行した(Table 3)。滴定は各平衡溶液について2回行い、平均値を測定値とした。

6. 結果と考察

6.1. 副尺フィルムの再現性

作成した11枚のフィルムについて副尺長を計測した結果をTable 1に示す。フィルムに描画した0から10までの平均長さは2.21 cmであり、標準偏差(1σ)は0.02 cmであることが分かった。この値は平均値の0.73%に相当し、この副尺で計測した場合に平均値から0.000073 mLの標準

Table 1. Repeatability of the vernier scale length of the films reproduced in this study.

Film number	Film length, cm
1	2.22
2	2.20
3	2.24
4	2.20
5	2.21
6	2.23
7	2.19
8	2.20
9	2.22
10	2.20
11	2.20
Average	2.21
Standard deviation	0.02

偏差となることを意味する。ビュレットの0.01 mL位を計測する上では、この偏差は無視しうる程度と見なすことができる。本法では副尺を1枚の原画 (Fig.2a) から複製した。原画が異なる同等品と比較した場合を考慮して例えば標準偏差を 3σ としても計測誤差は0.0002 mL程度であった。このことから、原画の違いは副尺としての使用に特に影響はないものと判断できる。ただしこのフィルムはポリエチレン製であるため、熱による収縮には注意が必要である。そのためにも定期的な校正は必要不可欠である。例えば使用前に、ビュレットの任意の目盛にフィルムの0を合わせて、フィルムの10の位置が最初に合わせたところから、1.9 mL位置に正しく合っていれば使用可能である。

6.2. 計測法の違いによる測定誤差

作成した副尺による計測と目視計測の違いについて、蒸留水液量をビュレット計測することで比較した結果をTable 2に示す。ビュレットからの流下液量を0.2 mLから5.0mLの範囲で適当にばらつかせた18試料について目視計測 (V_{eye})、副尺計測 (V_{ver}) と秤量を行った。 V_{eye} と V_{ver} を秤量値で規格化した図を示す (Fig. 3a,b)。まず、いずれの関係も決定係数 (R^2) が0.999であり、すべてのデータがそれぞれの単回帰直線上にあることを示している。両直線の傾きは0.99以上であり、y切片も0.0 mLであることから、測定方法が目視か副尺かに関わらず定量できていることを示している。また25 mLビュレットの0 mLから25 mLの間の目盛位置に関わらず副尺で精度よく計測できることも示している。次に、目視と副尺による計測値の差 ($V_{eye}-V_{ver}$) については平均値-0.01 mLで標準偏差は0.03 mLであることが分かった。差の平均値が-0.01 mLであったことから、副尺に比べ目視では僅かに体積を少な目に見積もる傾向があることを示した。これはこの操作を実施した著者の主観的な判断傾向を表現していると思われる。標準偏差については、ビュレットから流下する1滴の体積が約0.05 mLであることを鑑みると、両測定法の間で半滴程度の誤差が統計的には生じうることを示唆している。 V_{eye} と V_{ver} のそれぞれを流下液量で規格化した値について変動係数 (標準偏差を試料数で割った商) を求めた結果、前者は0.0065であり、後者は0.0054を得た。ことから、目視よりも副尺を用いた方が測定値のばらつきは小さいことがわかった。

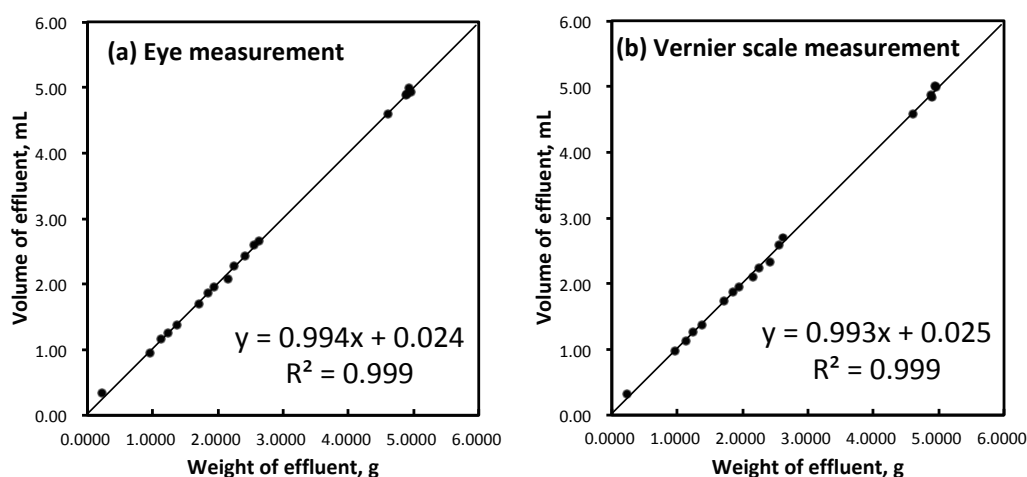


Fig. 3. Correlations between a volume and a weight of the effluent. (a) The volume was measured with the eye. (b) The volume was measured with the vernier scale film manufactured in this study. The functions of the regression lines and the coefficients of determination were shown.

Table 2. Analytical results on the effluents' volume measured with the eye or the vernier scale. The amount of the effluent was utilized for the normalization of the volume.

Accumulated amount of effluent, g	Amount of effluent, w / g	Measurement with the eye			Measurement with the vernier scale			$(V_{eye} - V_{ver})$	
		Accumulated volume of effluent, mL	Volume of effluent, V_{eye} / mL	Normalization, V_{eye} / w	Accumulated volume of effluent, mL	Volume of effluent, V_{ver} / mL	Normalization, V_{ver} / w		
4.8830	4.8830	4.88	4.88	1.00	4.87	4.87	1.00	0.01	
9.8398	4.9568	9.82	4.94	1.00	9.85	4.98	1.00	-0.03	
14.7750	4.9352	14.80	4.98	1.01	14.86	5.01	1.02	-0.06	
19.6772	4.9022	19.70	4.90	1.00	19.70	4.84	0.99	0.00	
24.2896	4.6124	24.30	4.60	1.00	24.27	4.57	0.99	0.03	
0.0000		1.39			1.37			0.02	
0.9561	0.9561	2.33	0.94	0.98	2.35	0.98	1.02	-0.02	
2.0956	1.1395	3.50	1.17	1.03	3.49	1.14	1.00	0.01	
3.8147	1.7191	5.20	1.70	0.99	5.22	1.73	1.01	-0.02	
5.0577	1.2430	6.45	1.25	1.01	6.49	1.27	1.02	-0.04	
7.3068	2.2491	8.72	2.27	1.01	8.74	2.25	1.00	-0.02	
7.5273	0.2205	9.05	0.33	1.50	9.05	0.31	1.41	0.00	
8.9085	1.3812	10.43	1.38	1.00	10.43	1.38	1.00	0.00	
10.8430	1.9345	12.38	1.95	1.01	12.38	1.95	1.01	0.00	
13.4045	2.5615	14.98	2.60	1.02	14.97	2.59	1.01	0.01	
15.5641	2.1596	17.05	2.07	0.96	17.07	2.10	0.97	-0.02	
18.1913	2.6272	19.70	2.65	1.01	19.78	2.71	1.03	-0.08	
20.6026	2.4113	22.13	2.43	1.01	22.10	2.32	0.96	0.03	
22.4595	1.8569	24.00	1.87	1.01	23.96	1.86	1.00	0.04	
Average								1.02	-0.01
Standard deviation								0.09	0.03
Coefficient of variation								0.005	0.002

Table 3. Analytical results on the acid-base titration in comparing between the eye and the vernier scale measurements.

Students: operators	Method for the measurement	Concentration of CH_3COOH^a , molL^{-1}	Volume of 0.0930 molL^{-1} NaOH to neutralize the acid by the titration, mL			Differences (absolute value) ^{b)} , mL	Standard deviation of the differences, mL (Coefficient of Variation)	
			Run 1	Run 2	Average			
A	Vernier scale	0.400	19.09	19.00	19.05	0.05	0.13 (0.026)	0.10 (0.010)
		0.200	8.79	8.88	8.84	0.04		
		0.100	7.55	8.10	7.83	0.28		
		0.050	6.45	7.00	6.73	0.28		
		0.025	2.66	2.70	2.68	0.02		
B	Vernier scale	0.400	18.80	18.80	18.80	0.00	0.04 (0.008)	
		0.200	8.80	8.90	8.85	0.05		
		0.100	7.55	7.75	7.65	0.10		
		0.050	6.40	6.45	6.43	0.02		
		0.025	2.55	2.55	2.55	0.00		
C	Vernier scale	0.400	18.79	18.54	18.67	0.13	0.05 (0.010)	
		0.200	8.62	8.70	8.66	0.04		
		0.100	7.80	7.82	7.81	0.01		
		0.050	3.40	3.19	3.30	0.11		
		0.025	1.33	1.45	1.39	0.06		
D	Eye	0.400	18.55	19.05	18.80	0.25	0.80 (0.159)	0.54 (0.036)
		0.200	8.35	8.70	8.53	0.18		
		0.100	6.00	8.30	7.15	1.15		
		0.050	6.58	7.07	6.83	0.25		
		0.025	6.42	2.45	4.44	1.99		
E	Eye	0.400	17.70	17.66	17.68	0.02	0.09 (0.018)	
		0.200	8.35	7.89	8.12	0.23		
		0.100	7.48	7.45	7.47	0.01		
		0.050	3.30	3.20	3.25	0.05		
		0.025	1.49	1.32	1.41	0.09		
							0.43 ^{c)} (0.017)	

a) The volume of 5 mL for 0.4 and 0.2 molL^{-1} ; and that of 10 mL for 0.1, 0.05, and 0.025 molL^{-1} .

b) The difference between the values obtained by the experiments and the average are shown.

c) The value is a standard deviation of all data of the differences.

6.3. 学生実験での副尺測定実践結果

基礎科学実験を履修する大学1年の学生5名が中和滴定実験でNaOH溶液の体積を副尺と目視で計量した結果をTable 3に示す。任意に選んだ学生2名(AとB)には副尺で、他の学生3名(C,DとE)は目視で計量を行なわせた。濃度の異なる5種類の酢酸溶液を各学生が2回ずつ滴定した平均値からの測定値の差は、副尺使用で0.00 mLから0.28 mLの範囲にあり、目視では0.01 mLから1.99 mLの範囲にあった。測定値差について学生ごとの標準偏差を求めた結果、値は0.04 mLから0.80 mLに分散した。副尺使用学生について同様な標準偏差を求めた値と、目視計量した学生のその値を比べると、前者が0.10 mLであり、後者が0.54 mLであることが分かった。さらに変動係数は前者で0.010、後者で0.036であることが分かった。この結果からは副尺を使用した学生の方が測定値の変動は小さいことが分かった。測定値の変動に個人差はあり、副尺使用学生よりも目視で良い結果を得た学生も現れた。5名の学生全員の測定値差について変動係数を求めると0.017となり、この値を下回る学生は、B(0.008)及びC(0.010)であった。一方で学生A(0.026)、D(0.159)、E(0.018)は測定値の変動が大きい結果となった。以上のことから、副尺を使用しなくても目視計量で厳密な分析ができる学生がいる一方で、目視計量では初学生によって測定値の変動が大きくなる傾向にあることが分かった。

6.4. 教育的効果

大学初学生にとってビュレットの0.01 mL位を目視で推定することは困難であると思えるし、滴定値計量の判断基準が主観に左右されるのは当然のことと思われる。今回試作した簡易副尺をビュレット計量に使用することで学生がビュレットの最小目盛の1/10まで読み取れることを習慣化させることができるであろう。ビュレットのような計量器であっても副尺で正確に読み取る手法を指導すれば、今後の実験においても厳格に見極めようとする気持ちが起こってくるに違いない。

7. まとめ

容量分析実験で使用するビュレット計量を1/100 mL位まで精度よく測定するために、副尺フィルムを方眼紙や複写機といった市販品で安価に作成した。副尺フィルムを複製したものでも実験誤差範囲内で使用可能であることが分かった。目視計量と副尺計量の結果を比較しても著者の実験操作では特に違いは見られなかった。ただし実験に不慣れな初学者の場合は、明らかに副尺使用の有無で測定値に統計的な有意差が見られた。ビュレットの液面を測定する場合、一気に読む主観的判断ではなく、副尺を用いた客観的判断を指導する方が化学教育としては意義があることが分かった。

8. 後書き

副尺使用上の注意点は以下の通り。

- 副尺が斜めに傾かないように注意する。
- 必ず、ビュレットの目盛と副尺の目盛が接する形で使用する。フィルムの目盛がビュレットの裏側に接するように挟むと、フィルムの目盛とビュレットの目盛との距離により視差が生じる。
- ビュレットの最大容量近くの目盛を読む際には、フィルムの10の位置にメニスカスの下端を合わせればよい。10の位置に合わせた場合は、下からの距離を読むことになるからである。

副尺作成の別法として、1 mm方眼紙をスキャナーで読み込み、Photo Shop®で画像を拡大し、目盛を入れる方法がある。目盛はピクセル単位で描くことができるので、シャープペンシル

で描くより細くできる。最小目盛の1/20も無理なく描ける。また、過マンガン酸カリウムなどの有色溶液で滴定する場合のために、目盛を黄色などの明るい色とすることもできる。ドロー系のソフトを使えば、最初から描くことも可能であろう。ただし、筆者の使用している機材の問題かも知れないが、スキャナーやパソコンのプリンターの縮尺は正確とは言えなかった。何度か拡大、縮小を繰り返し完成させた。

謝辞

本稿を作成するにあたり、実験に協力してくださった本学学生諸君に謝意を表す。投稿の機会を与えてくださった関係諸氏のご厚情に感謝する。

【参考文献】

- [1] 日本化学会編, 「第5版 実験化学講座 I 基礎編 I: 実験・情報の基礎」, 丸善, pp.486, 2003.
- [2] 川辺岩夫, 「測定誤差とデータ解析の基礎事項: 最小二乗法とランタニド四組効果」, 名古屋大学, pp. 141, 2013. <http://jairo.nii.ac.jp/0002/00015383>
- [3] 沢辺雅二, 「歴史に学ぶ測長技術」, 測量史研究 22, 9-16, 2000.
- [4] P. Vernier, 'La Construction, l'usage, et les proprietes du quadrant nouveau de mathematicques', Brussels, 1631.
- [5] 西田八郎, 「測定器講座 1, ノギス」, 日刊工業新聞者, 1962.
- [6] Freundlich H., 'Die Bedeutung der Kapillarchemie fur technicshe und physiologische Fragen', Angewandte 22, 1393-1395, 1909.