初心者のための測定技術入門

－質量を測るテクニック（混合流体の作り方）－

高石吉登

神奈川工科大学工学部機械工学科

〒243-02 厚木市下荻野 1030

物性において質量はあまりにも基本的な事柄ですが、ここでは質量測定的基础に関連する事項について述べることにします。また、熱物性の実験的研究において流体混合物がしばしば取り扱われます。この流体混合物試料を質量測定をもとにして調整・充填する方法について紹介します。

1. はじめに

まずは質量の定義の話から始めましょう。ニュートンの運動の法則から定義される質量 $m_i = f/a$ は、慣性の大きさを表す尺度であり、慣性質量と呼ばれます。一方、物体間に働く万有引力の法則から導かれる物体固有の量としての重引性質量 m_G があります。これら二つの定義はともに異なった理論的根拠を持ちますが、単位を適当に選ぶことによって、 $m_i = m_G = m$ 、すなわち、大きさを等しくすることができます。

質量と重量をはっきり区別しておくのも重要です。物体をはかりで測ろうとすると、物体がはかりに及ぼす力は重力であり、この重力は物体が天体の重心に対して運動している効果を補正した見かけの引力とみなせます。その大きさは場所が同一ならば物体の質量に比例し、 $f = mg$ 、ここで、 g は重力加速度です。したがって、重量は力の測定によって測ることができることになります。

このように、重量は力の測定で測ることができますが、質量のような内在的な量の測定は重量と質量の比例関係が破られることになると決定的に困難なものとなります。そこで、質量測定には天秤が活躍することになるのです。

以下では、質量標準について簡単に触れるとともに、天秤による質量測定の基礎および注意事項、ついで、筆者の経験に基づいた質量測定をベースにした流体混合物の作り方などについて述べたいと思います。

2. kgの原点

天秤は被測定物と分銅を左右の皿にのせ、それに及

ぼされる力を釣り合わせる装置です。なぜ、この力を振り所とする天秤によって重量ではなく質量を測ることができるのでしょうか。

天秤の大きさ・広がりとは地球のそれと比べると極端に小さい。だから、天秤の右皿か左皿かの場所の違いによる地球の密度の違いは無視できます。したがって、天秤では被測定物と分銅の重量を同じ場所で比較することになります。同じ場所では重量と質量の間には比例関係があるので次の関係が成り立ちます。

$$\frac{(\text{被測定物の重量})}{(\text{分銅の重量})} = \frac{(\text{被測定物の質量})}{(\text{分銅の質量})}$$

この関係が成立することにより、測定単位としての重量を有する分銅を適当に定めておけば、単位分銅の質量を単位質量として被測定物の質量が天秤を用いて測定できることになります。これが質量測定の原理であり、キログラム原器が存在する理由でもあります。

パリ郊外にある国際度量衡局に保管されている白金・イリジウム合金を材質にする国際キログラム原器は正真正銘の1 kgです。これは標準大気圧、最大密度の純水1 dm³の質量にほぼ等しくなっています。日本における質量標準は国際キログラム原器のコピーとして質量1.000000170 kgを持っており[1]、工業技術院計量研究所が保管しています。また、米国のキログラム原器についてもNIST (National Institute of Standards and Technology)で管理され、2/100000000以内の精度で国際キログラム原器と一致しているということです[2]。ただ一つの国際キログラム原器を出発点にして10⁻⁸の精度で世界各国に伝達され、各国の質量標準が維持されています。日本における質量標準体系は、国

際キログラム原器を原点として以下に示すとおりです。

図1 質量標準体系

長さ、時間、電流、温度などの他の基本単位が科学技術の進歩とともに次々と改正されてきたなかで、質量だけは19世紀後半に作られた国際キログラム原器の1 kgが質量の基本単位1 kgとして現在も君臨しつづけているわけです。

3. 天秤の種類

天秤の分類の仕方はいろいろあります。

- (1) 釣り合わせ機構による分類…さお式、ばね弾性式、電磁力式
 - (2) 負荷方式による分類…懸垂式、上皿式
 - (3) 読取り方式による分類…指針式、光学式、電気・電子式、ダイヤル指示、自動式
 - (4) 秤量による分類…大型（10kg以上）、中型（1～10kg）、標準型（100～500g）、微量型（5～20g）、超微量型（1mg～2g）
 - (5) 使用目的による分類…化学天秤、物理天秤、調剤天秤、熱天秤
- などと分類されるのが一般的でしょう。

これらの天秤の選択には、使用目的、最大秤量、精度、データ処理の容易さなどの性能面に対する考慮ばかりでなく、アフターサービスなどの確認を行うとよいでしょう。研究室レベルの使用では化学天秤と呼ば

れる範疇の天秤がもっとも多いのではないのでしょうか。また、最近では、電子天秤と呼ばれるデジタル表示化された天秤がその精度向上、価格の低下、使い易さのゆえに普及しています。

4. 質量測定と誤差要因

一般的に、天秤を用いた質量測定においては他の測定に比べて非常に高精度の測定が行われています。たとえば、直示天秤においても、その（読取り限度）／（最大秤量）の値は 10^{-7} の程度の高精度です。しかしながら、天秤の指示値は本当に真の質量とは限りません。質量測定での主な誤差要因として、

- (1) 分銅の誤差、
- (2) 使用天秤の精度、
- (3) 浮力補正に関する誤差、
- (4) 測定環境による影響、
- (5) 被測定物の変化による影響

などがあります。

これらのうち、(4)および(5)の要因はできるだけ避ける努力が必要です。環境の誤差因子としての振動、温度、湿度、対流、磁気、静電気などの対策は精密な測定を要するほど重要さを増します。防振対策のための防振台の設置は有効です。大気温度、湿度の管理、対流防止も重要です。(1)と(2)の要因は選択の段階で決定されてしまいます。分銅の誤差は2級分銅よりは1級分銅を用いることにより軽減されます。さらに高精度の測定を望むならば、使用分銅の質量をより上級の分銅によって校正することを試みるようになります。

5. 浮力補正

さて、質量測定において上述の(3)浮力補正に関する誤差因子はとくに重要です。質量測定は通常空気中で行われるからです。被測定物も分銅ともに空気の浮力の影響をうけて、両者ともそれぞれの体積に等しい空気の重量分だけ軽くなります。そのため、天秤による見かけの質量は被測定物と分銅の体積差あるいは密度差が与える浮力の影響の違いを反映します。この影響が無視できないほどの精密測定を行うためには浮力補正が必ず要求されます。

図2に示した天秤測定の概略図を参照していただきながら浮力補正の考え方を述べましょう。いま、被測定物の真の質量 m 、その密度 ρ_m 、分銅の質量 M 、その密度 ρ_M 、空気の密度 ρ_{air} とすると、

$$m = M(1 - \rho_{air}/\rho_M) / (1 - \rho_{air}/\rho_m) \quad (1)$$

図2 天秤測定の概略

の関係が成立します。また、被測定物の密度 ρ_m がよくわからず、その体積 V_m だけがわかるような場合には、式(1)と同様の関係は次式で表されます。

$$m = M(1 - \rho_{air}/\rho_M) + \rho_{air}V_m \quad (2)$$

式(1)および式(2)で、 $\rho_M = 2.7 \text{ g/cm}^3$ (アルミニウム分銅およびアルミニウム合金分銅)、 8 g/cm^3 (真鍮分銅およびステンレス鋼分銅)、 21.5 g/cm^3 (白金分銅)などであり、 $\rho_{air} = 0.0012 \text{ g/cm}^3$ です。たとえば、被測定物の真の質量 $m = 20 \text{ g}$ 、密度 $\rho_m = 2 \text{ g/cm}^3$ 、体積 $V_m = 10 \text{ cm}^3$ であり、使用分銅 $M = 20 \text{ g}$ がステンレス鋼分銅 $\rho_M = 8 \text{ g/cm}^3$ であったとすると、真の質量は見かけ上、 9 mg だけ減少することになります。さらに、より高精度、たとえば、 10^{-7} 以上の精度を求めるならば、 ρ_m および ρ_M に実測値を用い、空気を湿り空気(乾き空気と水蒸気の混合物と考えている)として取り扱い、その温度、湿度の影響を考慮して、 $\rho_{air}[\text{g/cm}^3]$ を次式により求めるとよいでしょう。

$$\rho_{air} = [0.0012932/(1 + 0.00367t)] \times [(P - 0.378P_s)/760] \quad (3)$$

ただし、 $t[^\circ\text{C}]$ は室温、 $P[\text{mmHg}]$ は大気圧、 $P_s[\text{mmHg}]$ は $t^\circ\text{C}$ における水の飽和蒸気圧を示します。 P_s の値は数表[3]などから引用できます。大気圧の手軽で高精度な測定のために、実験室にフォルトン式気圧計などが備えられていると完璧です。

次式は式(1)の全微分 δm を求め、 m で除したもので、絶対値は誤差の範囲を表します。

$$\begin{aligned} |\delta m/m| = & \\ & + |\delta M/M| \\ & + |(X/\rho_m - Y/\rho_M)| \rho_{air}/(Y/X) | \delta \rho_{air}/\rho_{air} | \\ & + \rho_{air}/(\rho_m Y) | \delta \rho_m/\rho_m | \\ & + \rho_{air}/(\rho_M Z) | \delta \rho_M/\rho_M | \end{aligned} \quad (4)$$

ただし、 $X=1-\rho_{air}/\rho_M$ 、 $Y=1-\rho_{air}/\rho_m$ 、 $Z=1+\rho_{air}/\rho_M$ を示します。式(3)は誤差伝播を表していて、 M 、 ρ_M 、 ρ_m 、 ρ_{air} の誤差である $|\delta M|$ 、 $|\delta \rho_M|$ 、 $|\delta \rho_m|$ 、 $|\delta \rho_{air}|$ が、それぞれ質量測定の影響 $|\delta m|$ にいかに関与を及ぼすかを示しています。 m の最大相対誤差 $|\delta m/m|$ を推定するときに使えます。また、目標とする精度 $|\delta m|$ を得るために、あらかじめ、 M 、 ρ_M 、 ρ_m 、 ρ_{air} をどの程度まで正確に知ることが必要かを定めるのにも利用できます。

6. 流体混合物の作り方

6. 1 対象

さて、話題を流体混合物の作り方に移しましょう。10年以上も前のちょっと古い話で恐縮ですが、筆者はクロロフルオロカーボン(CFCs、冷媒などに用いられる)から成る2成分系混合物のPVTX性質[4]および気液平衡[5]についての実験的研究に加わっていました。最近になっても、成層圏オゾンの破壊の原因のひとつとされ規制を受けるCFCsおよびハイドロクロロフルオロカーボン(HCFCs)の代替物質として注目されている2成分系あるいは3成分の系混合冷媒の熱力学性質の研究に加わっています。これらの研究では任意の一定組成の混合物試料を作ることをよくします。冷媒のような凝縮性の強い成分(逆に揮発性も大きい)から成る混合物試料を前述した天秤による質量測定をベースにして調整し、最終的に目的とする試料容器へ充填するテクニックを以下に紹介します。

6. 2 試料ボンベから採取

まず、調合しようとする成分試料が相当量、試料ボンベに入っているとしましょう。ある少量の成分試料を必要な量だけサンプリング容器に採取します。このために、試料ボンベ、サンプリング容器、真空ポンプおよびバルブ(V_1 、 V_2 、 V_3)を図3に示したように接続・配管します。操作手順は次のようになります。

- (1)バルブ、サンプリング容器および配管をよく洗浄・乾燥する。
- (2)サンプリング容器の空体質量を測定する。
- (3)サンプリング容器を図3のように接続する。
- (4) V_3 を閉じ、 V_1 、 V_2 を開いて、真空ポンプによりサンプリング容器内を真空排気する。
- (5) V_2 を閉じ、 V_3 をわずかに開いてすぐに閉じ、ごく少量の成分試料を試料ボンベからサンプリング容器に導く。
- (6) V_2 をゆっくりわずかに開き、サンプリング容器内を再び真空排気。真空ポンプを守るために、(5)の

図3 サンプリング容器の接続

操作によりかなりの量の成分試料がサンプリング容器に移り、大気圧以上の圧力を示す恐れのあるときには真空ポンプ系統内のリーク弁を開き大気圧にもどすこと。

- (7)(5)と(6)の操作を2～3回繰り返す。この操作はフラッシングと呼ばれ、残存空気を早く確実に排気・除去するのに有効。
- (8) V_2 を閉じ、 V_3 を開きサンプリング容器に成分試料を入れ、 V_1 、 V_3 を閉じる。
- (9)サンプリング容器の試料充填後の質量を測定する。
- (10)他の成分試料について(1)～(9)の操作を繰り返す。

図3のように試料ポンベに成分試料が飽和状態に入っているときには、倒立させて液相側から採取するほうがよい。通常、気相より液相のほうが非凝縮性気体として存在する不純物の混入が少ないからである。試料ポンベをサンプリング容器の上方に置き、ヘッド差をつけると移りやすい。ここで採取に使用するサンプリング容器が金属製の場合、ステンレス鋼など腐食に強いものを選ぶようにしよう。また金属製容器内の十分な洗浄・乾燥作業が容易になるように、容器には二つの取り付け口を設けたい。

サンプリング容器に目標値より多めの量を充填する

図4 採取量の微調整

図5 混合物試料の調整

と、超過分を少量づつ捨てるごとにサンプリング容器の充填質量の測定を繰り返すことによって、目標採取量に近づけることができる。採取量の微調節を行うには、図4に示すようにビニール管の一方をサンプリング容器の取り付け口に接続し、他方を水中に置く。 V_1 が上方になるよう容器を正立させ、 V_1 近くに気相がくるようにする。 V_1 をごくわずかに開くと採取した試料の一部が水中のビニール管先に気泡となって見える。生じる気泡の数から放出量が予測される。この操作と質量測定を交互に行うことにより、mg以下の精度でサンプリング容器内の成分試料の質量を制御できます。

6. 3 試料容器への充填

さて、成分試料をサンプリング容器から試料容器に順次移す作業をするために、図5のような接続配管をします。成分試料を取りこんだサンプリング容器を上方に、試料容器中の排気のために真空ポンプをセットします。操作は以下の手順に従います。

- (1) 試料容器Xをよく洗浄・乾燥する。
- (2) 調整し終えたサンプリング容器 S_i および試料容器Xを図5のように接続する。
- (3) V_2 、 V_3 を開いて、試料容器内を真空排気する。
- (4) V_2 を閉じ、 V_1 を開いて、成分試料を S_i からXへ移送する。
- (5) V_1 を開けたまま、試料容器部分を十分冷却する。
- (6) V_1 、 V_3 を閉じる。
- (7) サンプリング容器 S_i をはずし、質量測定する。これにより容器内の残存量を知る。
- (8) 他の成分試料について、(2)～(7)を繰り返す。ただし、次回以降では、(2)の真空排気するとき V_3 は閉じたままにし、(4)で V_2 を閉じ、 V_1 と V_3 を開く。

図5において、デッドスペースとなる V_1 、 V_2 、 V_3 で囲まれる配管部分の内容積はできるだけ小さくしたほうがよい。操作中の試料容器部分の冷却はすでに充填されている容器内の蒸気圧を低下させるために行います。液体窒素を用いると、サンプリング容器から試料容器へほとんどすべての試料を移送できます。冷却液は試料容器のバルブ、 V_3 および V_4 の接続部分に触れないようにすべきです。接続部分からの漏れが心配ですし、氷水での冷却の場合、水が接続部分に入り込んで試料容器の質量測定をやっかいにするからです。

6. 5 質量および組成

前項までの操作によって、試料容器Xの中にある混合物試料の質量 m_{MIX} は次式で求められます。

$$m_{MIX} = \sum m_i \quad (5)$$

ただし、 m_i = (容器 S_i の充填後質量) - (残存分を含む容器 S_i の質量)です。図5の試料容器Xについて、その空体質量と最終成分充填後の質量を実測しておく、質量の増分がわかり、 m_{MIX} と比較することができます。

また、混合物試料の*i*成分の質量分率(試料容器内での平均値) w_i は次のとおりです。

$$w_i = m_i / \sum m_i \quad (6)$$

さらに、各成分の分子量 M_i を知って、モル分率も求めることができます。試料容器中に作った混合物試料は利用前に十分な攪拌が必要です。

7. おわりに

ここでは質量測定の基礎事項のごく一部についてだけしか述べられませんでした。関連事項および詳細については文献[1, 6-9]などを参照して下さい。また、流体混合物の作り方については、筆者の経験にもとづいた片寄った内容になってしまいましたが、何らかの役立つことがあれば幸いです。

参考文献

- [1] 内藤正編、工業計測法ハンドブック、朝倉書店、(1976)。
- [2] D. Halliday and R. Resnick, Fundamental of Physics, 3rd Ed., Wiley, New York, (1988)。
- [3] 国立天文台編、理科年表、丸善、(1994)。
- [4] 高石、香川、上松、渡部、二成分系混合冷媒R12+R22系のPVTx性質の測定、日本機械学会論文集、Vol. 49, No. 448, (1983), 2803。
- [5] Y. Takaishi and K. Oguchi, Dew- and Bubble-Point Measurements for the Mixtures of Dichloro-difluoromethane and Bromotrifluoromethane, Int. J. Thermophys., Vol. 7, No. 3, (1986), 721。
- [6] 日本機械学会編、機械工学便覧B 3 計測と制御、日本機械学会、(1986)。
- [7] 計量標準管理技術調査研究委員会編、質量標準の管理技術マニュアル、計量管理協会、(1979)。
- [8] 小泉袈裟勝、単位のおはなし、日本規格協会、(1986)。
- [9] 瀬川洋、質量、共立出版、(1979)。

(Received May 15, 1995.)