

ガラス計量器（ホールピペット・ビュレット）の校正^{1) 2)}

1 はじめに

分析化学で基礎となるガラス計量器の原理，具体的な操作法，注意点などについて学習し、以下の実験方法によりガラス計量器の校正を行い、ガラス計量器の許容誤差について検討せよ。

2 ガラス計量器

2. 1 ガラス計量器の許容誤差

滴定は容量分析の一種であるから、溶液類の体積をはかることが多く、標準溶液を入れるビュレットをはじめピペット、メスフラスコ、メスシリンダー、各種液量計などをよく用いる。これらの計量器は計量法に基づいて都道府県で検定したものが市販されている。検定の際の公差すなわち体積の許容差は、0.1%前後と定められている。従って市販の体積計量器をそのまま用いても大きな誤差は起こらないが、ガラス製なので検定後時間が経つにつれて体積変化が生じ、特に正確さが必要な場合には自分で校正する必要がある。

また、体積計量器は温度変化によって膨張または収縮するので、ある一定温度のときにだけ表示体積になる。この温度を標準温度といい、我が国はじめ多くの国で20℃を採用している。以前は15℃を標準温度にしていたこともある。しかし、国際的にも共通のほうが便利であり、また気象上の平均は夜間も含めた室外のもので昼間だけの室内の平均はもう少し高くなるので20℃に決められた。

メスピペット (measuring pipette)、ホールピペット (transfer pipette)、ビュレット (burette)、メスフラスコ (volumetric flask) などのガラス体積計量器は、検定印のあるものについては計量法³⁾ で定められた公差範囲内の許容誤差（表1・表2）が保証されている。

表 1. ホールピペットの許容誤差⁵⁾

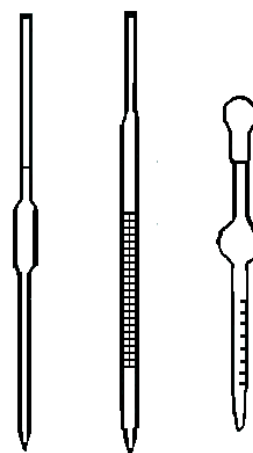
呼び容量(ml)	0.5 以下	2 以下	5 以下	10 以下	20 以下	25 以下	50 以下	100 以下
排水時間(秒)	3~20	5~25	7~30	8~40	9~50	10~50	13~60	25~60
体積許容差(ml)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06		0.1	0.15

表 2. ビュレットの許容誤差⁵⁾

呼び容量(ml)	5	10	25	50	100
外径(mm) (約)	7.5	9.0	11.5	12.5	17.5
体積許容差(ml)	0.02		0.04	0.05	0.10

2. 2 ホールピペット

ホールピペットの表示容量（呼び容量）は、一般に標線まで吸い上げてから外に排出された液体の体積で、ホールピペットの内容積そのものではない（出し用体積計、記号 A (Ausguss の略)）。これに対し、メスフラスコは標線まで液体を入れたとき表示容量になる（受け用体積計、記号 E (Einguss の略)）ものが多く使用されている。

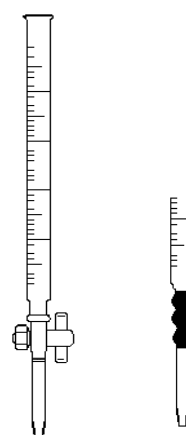


ホールピペット・メスピペット・駒込ピペット

図 1 ピペット

2. 3 ビュレット

標準溶液を入れて滴定し、その所要量を測定する場合に用いるほか、任意の体積の液を正確にはかりとる場合にも用いられる。図 2 のような呼び容量 50ml、最小目盛り 0.1ml で、コック付き（ガイスラー型）の無色のものが用いられる。また光によって変化する溶液には、茶色ガイスラー型ビュレット、ガラスを腐食する溶液には、ガラスコックの代わりにガラス球入りのゴム管を接続したもの（モール型）を使用する。コックからの漏水は全量の水を満たし 5 分間放置したときに、体積許容差以内でなければならないとされている。



ガイスラー型・モール型

図 2 ビュレット

3 ガラス計量器の取り扱い方

3. 1 取り扱い上の注意

種々の体積計に共通的な取り扱い上の注意をまとめると次のようになる。

- ・操作方法に示されている数値が 10ml か 10.0ml かによって用いる体積計は異なり、数値の意味と体積計の許容差を考えて適当なものを選ばなければならない。
- ・異なった体積計を 2 種類以上用いてはかりとってはいけない。
- ・体積計の洗浄は十分に行い、ビュレット、ピペット、メスフラスコでは特にガラス内壁に水滴が点々と残らないように注意する。
- ・体積計は加熱して乾燥してはいけない。
- ・体積計の目盛りの視定方法は、ビュレットなど円筒形の体積計では液面と水平、円錐形の体積計では液面よりやや斜め上からとする。
- ・液を入れたまま長時間放置しない。
- ・栓付きの体積計は栓を糸などで体積計本体と結んでおく。

標線の見方

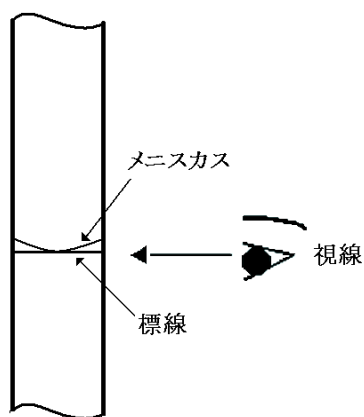


図 3 視定方法



図 4 ピペットの持ち方

3. 2 ホールピペットの取り扱い方

ピペットの上端近くを親指と中指、薬指で支え、下端を液中に 20～30mm 程度浸し、上端に口を当てて液を吸い上げる。浸し方が浅いと液面がピペット先端から離れて空気を吸い込み、液が口に入るおそれがある。メスフラスコなどの場合には特に深く浸したほうがよい。また毒性のある液、有機溶媒、比重の大きい液などのときは、口で吸わないでピペット用ゴム球(ピペッター)を付けて操作する。

液を標線の上約 20mm のところまで吸い上げたとき図 4 のように人差し指で上端をふさぐ。このときピペット上端や指がぬれてはいけい。ピペットを液面から持ち上げ、ほぼ垂直に保持して先端を容器の内壁に軽く触れ、人差し指を少し緩めて液を 1 滴ずつ排出させ、液面を標線に正しく合わせた後人差し指に力を入れて液の排出を完全にとめる。

移し入れる容器上にピペットを移動し、その内壁に軽く触れながら人差し指を離して液を排出する。排出しおわったならばそのまま 15 秒間保った後ピペットを取り去る。使用後は水などで十分洗浄した後先端がどこにも触れないようにピペット台などに置く。

この操作方法では液がピペット先端内にわずかに残るが差し支えない。残液処理の方法として、液の排出後上端を指でふさぎ球部を手で握り温めて内部の空気の膨張で液を押し出す方法、または上端から軽く吹いて押し出す方法もあるが、余り推奨できない。⁴⁾ いずれにせよ常に同一の方法によることが大切である。

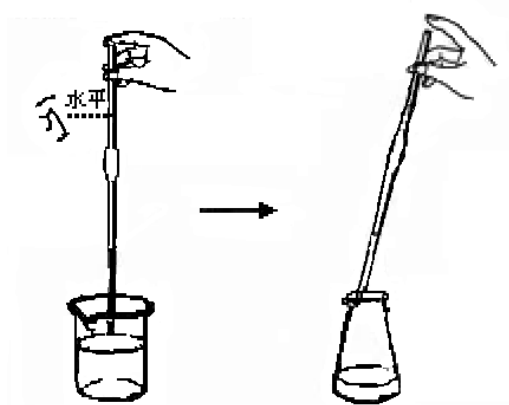


図 5 ホールピペットの使い方

3. 3 ビュレットの取り扱い方

ビュレットが乾いていないときには、少量の液を入れ傾けながら回転して管壁を洗浄した後コックを開いて排出し、この操作を 3 回ぐらい行ったら、コックを閉じる。次にビュレットをわずかに傾けて液をゼロ目盛りの約 10mm 上まで静かに入れる。このとき目盛り部分を手で持たないようにし、また気泡が管壁に付かないように注意する。漏斗を用いて液を満たしてもよいが使用時には取り去っておく。

ビュレットをビュレットばさみで正しく垂直に保持し、コックを少し開いて液を少量ずつ排出させコックより下のノズル部分に気泡が残っていないようにする。このとき、液面を 0 に合わせなくてもよい。目の高さを液面に合わせて、液面の

メニスカスが接線にあたる部分の目盛りを読む。そのとき、目視で最小目盛りの1/10 まで値を読む。(図6)

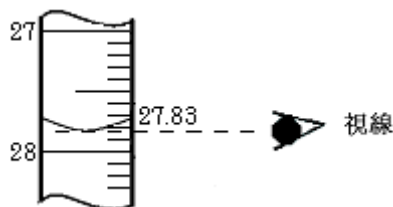


図6 目盛りの読み方

4 ガラス計量器（ホールピペット・ビュレット）の校正方法

4. 1 実験方法（ホールピペット）

各人が使用するホールピペットを洗浄液でガラス表面が水で完全に濡れるようになるまで油気を十分おとしてから、つぎの（イ）、（ロ）の方法により校正せよ。

（イ） 標線の刻印まで純水を吸い上げ、これを最後の一滴まで完全に秤量びんに移し質量を測定、そのときの水温における水の密度（付録1 参照）から、標線までの水の排出容積を求めよ。同じことを3回くりかえし平均をとる。

（ロ） 長さ 15mm×幅 2～3mm 程度の方眼紙の小片を用意し、これをホールピペットの標線刻印を中心にはがれないよう貼り付けよ。つぎに（イ）と同じやりかたで純水を刻印の 5mm ほど上(A)まで吸い上げ、そのときの方眼紙上の目盛り（a mm）を読み取り、水を秤量びんに完全に移して、その質量（Wa）を測定。同じようにして、今度は刻印の 5mm ほど下(B)まで純水を吸い上げて目盛り（b mm）を読み取り、その目盛りまでの水の質量（Wb）を測定せよ。同じ操作を3回繰り返し a、b、Wa、Wb の平均値からそのホールピペットの排出容積がちょうど表示容積（たとえば 20ml）になる位置を式（1. 1）によって求め、方眼紙上に安全かみそりの刃などを利用してその位置に切れ目をいれよ。以後この新しい標線を用いる。

（ハ） 同様にエタノールにおいても（イ）（ロ）を行う。

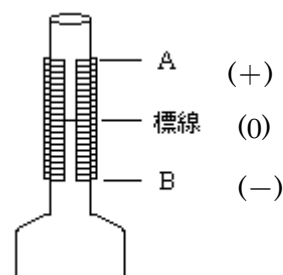


図7 ピペットの校正

$$S = \frac{\frac{1000000 - (P + P')}{f} - W_b}{\frac{W_a - W_b}{a - b}} \quad \cdots (1.1)$$

S : 正しい標線の位置

P : 標準状態（室温 20℃、気圧 760mmHg）における補正值(付録 2 参照)

P' : 室温と気圧が標準状態をはずれていることによる補正值

(室温 ± 1℃につき ±4.0mg、気圧 ± 1 mmHg につき ±1.3 mg)

f : 1000ml/校正する体積計の呼び容量(ml)

Wa : 目盛り紙 A までの水の質量(mg)

Wb : 目盛り紙 B までの水の質量(mg)

4. 2 実験方法（ビュレット）

十分洗浄したビュレットに室温とほぼ同じ温度の水を入れ、正しく 0 ml の目盛りに液面を合わせておく。秤量びんの質量を正しくはかった後、水を 5 ml の目盛りまで秤量びん中に排出させ（目盛りを正しく読み取っておく。5.00 でなくてもよい。）、その質量をはかる。この操作を 0→10ml、0→15ml、…、0→20ml、0→25ml と続ける。別に水温、室温、気圧を測定し、次の式によって校正値を求める。

$$D = \frac{\frac{W}{1000000 - (P + P')} - C}{1000} \quad \cdots (1.2)$$

D : C (ml) に対する校正値 (ml)

W : 0→Cml の水の質量 (mg)

C : ビュレットの目盛りの読み (ml)

P、P' : 前に同じ

以上の校正値を縦軸に、ビュレットの目盛りを横軸にとってプロットした点を直線で結び校正曲線を作る。

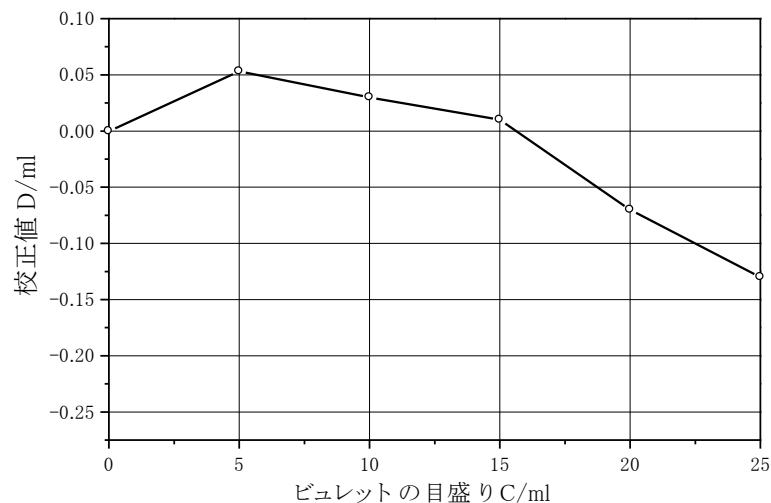


図8 校正曲線 (例)

5 考察

課題① (イ) と (ロ) の校正方法について比較考察せよ。

課題② 校正方法の式 (1. 1) 式 (1. 2) の原理について説明せよ。

6 参考文献

- 1) 石橋雅義 1950『定量分析実験法』 富山房
- 2) 高木誠司著 1961『定量分析の実験と計算』 共立出版
- 3) 「計量法」 <http://law.e-gov.go.jp/cgi-bin/idxsearch.cgi> (2009/10/29 アクセス)
- 4) 飯田芳男 1975「滴定の基本操作」『ぶんせき』(1975年3月号) pp.140-149.
日本分析化学会
- 5) 日本規格協会 1994『ガラス製体積計 (JIS R3505)』 日本規格協会
- 6) 日本化学会編 1984『化学便覧基礎編Ⅱ』 丸善

付録 1 水の密度表⁶⁾

温度 ℃	水の密度 g/ml
12.0	0.99949
12.5	0.99943
13.0	0.99938
13.5	0.99931
14.0	0.99924
14.5	0.99917
15.0	0.99910
15.5	0.99902
16.0	0.99894
16.5	0.99886
17.0	0.99877
17.5	0.99868
18.0	0.99860
18.5	0.99850
19.0	0.99841
19.5	0.99830
20.0	0.99820
20.5	0.99809
21.0	0.99799
21.5	0.99788
22.0	0.99777
22.5	0.99765
23.0	0.99754
23.5	0.99741
24.0	0.99730
24.5	0.99717
25.0	0.99704
25.5	0.99691
26.0	0.99678
26.5	0.99664
27.0	0.99651

付録 2 標準状態における補正值(P)⁴⁾

水温(℃)	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
10	1577	1589	1603	1617	1631
11	1645	1660	1676	1692	1708
12	1725	1743	1761	1781	1801
13	1823	1845	1867	1889	1911
14	1934	1958	1982	2006	2030
15	2054	2078	2104	2130	2156
16	2183	2211	2239	2267	2297
17	2327	2357	2387	2417	2448
18	2480	2513	2546	2579	2612
19	2645	2681	2717	2753	2789
20	2825	2861	2897	2935	2973
21	3011	3049	3089	3129	3169
22	3209	3249	3290	3332	3374
23	3416	3458	3500	3543	3587
24	3631	3675	3720	3766	3812
25	3858	3905	3953	4001	4049
26	4097	4145	4194	4244	4294
27	4344	4394	4444	4495	4547
28	4599	4651	4703	4755	4807
29	4861	4915	4969	5023	5077
30	5132	5188	5244	5300	5356

単位：mg