

ガラス計量器

1 はじめに

気体、液体などの体積は体積計を用いてはかる。ここでは前処理に注目して特に液体の体積計について述べる。JIS規格では受用（体積計に受け入れられた液を測定する）と出用（体積計から排出した液を測定する）の体積計が規定されており、前者はメスシリンダーなど、後者はビュレット、メスピペットおよび全量ピペットなどである。また全量フラスコには出用、受用がある¹⁾²⁾。「全量」という言葉は的確でとても分かりやすいが、最近では教科書でもあまり使われなくなってしまった。本稿でも「ホールピペット」「メスフラスコ」を採用する。目盛りの付いたガラス器具としてピーカーや駒込ピペットなどがあるが、これらは体積計ではないことをしっかりと理解して欲しい。いっそ目盛りがなければ間違えないと思うのだが、特に初心者は注意が必要だ。

ガラス体積計に表記されている体積は液温が20℃（熱帯地方では27℃）とISOで規定されており、日本では20℃と定められている¹⁾。従って液を採取する場合はあらかじめ室温にしておく必要がある。加熱や冷却をした液体だけでなく、注意したいのは溶解による吸熱や発熱、特に発熱反応が起こる場合である。温度計で確認する必要はないと思うが、少なくとも温かく感じない、どちらかというと冷たく感じる程度になるのを待つて採取するように心がけたい。

2 洗浄法

洗浄法は何を試料とするかで異なるが、一般的に有機物による汚れ（タンパク質や油など）がある場合は洗剤に一昼夜浸漬し（可能であれば浸漬後、超音波洗浄が望ましい）、洗剤を水道水で十分に洗浄後超純水などの脱イオン水で数回濯ぐ。汚れが酷い場合でもブラシで擦りながら洗浄するのは避けるべきである。内壁に傷が付くと正しい容量が取れなくなる可能性がある。また、金属分析など対象が無機物質の場合は3 mol/L程度の硝酸に一昼夜浸漬後、上記と同様の操作をする。器具が確実に洗浄されれば、内壁面が一様に濡れたように水が流れる。油を弾いたような液滴が見えるときは洗浄が不十分である。

洗浄後の乾燥は乾燥中に器具が汚染をすることもあるので、極力乾燥させず共洗いで使用するのが望ましい。有機溶媒を分取する、器具を保管するなど乾燥が必要な場合は十分に洗浄したものを倒立して自然乾燥させるのが理想である。急ぐ場合、ピペット類とビュレットはアセトンで洗浄した後、低温（温かさを感じない温度）のドライヤーで乾燥させる。また、メスフラスコでは十分洗浄後エタノール、ジエチルエーテルの順に洗浄して空気を通じて乾燥させる方法がある¹⁾。ピーカーなどを乾燥させる高温の乾燥機の使用は、ガラスの膨張により体積が変わってしまう可能性があるのを避ける。

3 ホールピペット

ホールピペットとメスピペット、どちらの精度が高いのかという質問を学生からよく受ける。答えは簡単。線が少ないほうが精度は高いのである。実際呼び容量（器具に表示されている容量）10 mLの場合の許容誤差はクラスAの場合、メスピペットが±0.05 mLなのに対して、

ホールピペットは±0.02 mLである。標線が1本しかないホールピペットは最も精度の高い分取・採取用体積計である。かつては直接口で吸いあげの方法が採られていたが、現在は安全面・衛生面からピペッターを使うのが主流である。ピペッターも手動、電動と色々出回っているが、使い方についてはここでは割愛する。取説などを参考にして欲しい。試料の採取は以下の方法で行う。

- (1) 採取する液で共洗いを。液を吸い上げるときはピペットの先端が液面より2~3 cm程度下にあることを常に確認すること。
 - (2) 液を標線の少し上まで吸い上げ、吸い上げボタンを離してから先端を液面から上げる。
 - (3) ピペットをほぼ垂直に保ち、図1に従い標線とメニスカス（液面の曲線）の底部を合わせる。このときピペッターのボタンの押し間違えに注意すること。また容器の内壁にピペットの先端を軽く触れさせておくこと液の流れがスムーズになる。
 - (4) 分取先の容器にピペットを移動し、先端を容器の内壁に軽く触れさせながら自然落下の速度で液を排出する。
 - (5) ピペット内の液面の移動が止まり排出が終了したら、ピペッターの機能を使って先端の残液を押し出す。もしくはピペッターを外してピペットの上部を指で塞ぎ、球部を反対の手で温める。こうすることで内部の空気が暖められ膨張して残液を押し出すことができる。
- (4)の「自然落下の速度」とは、ピペッターを使わなかった頃に穴を塞いでいた指を離して排出させた速度である。洗浄が完璧であってもピペット内に液が残るのを完全に防ぐことはできない。図2に示すようにゆっくりと排出すると残着量の差を小さくすることができる。ホールピペットはその排出時間がJISで規定されている²⁾。実際に調べたわけではないが、電動のピペッターはそれを考慮して設計されていると思われる。しかしボタンの押し方で排出量が変わる手動のピペッターの場合には、注意が必要である。

(5)にある残液の排出についても注意が必要である。ISOの規定ではピペットの先端を受器の内壁に付けたまま一定時間待つことになっている。出用の体積計は残液を無理に出してはいけないのである。しかし日本では旧計量法で(5)のような残液処理をして検定をしており、JISもそれに準じていた⁴⁾。1992年に改訂された現

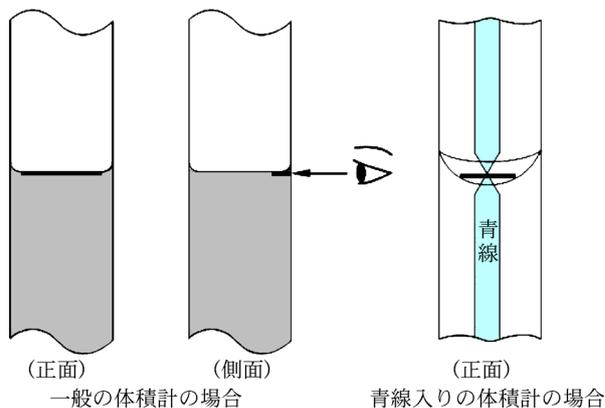


図1 標線の見方¹⁾

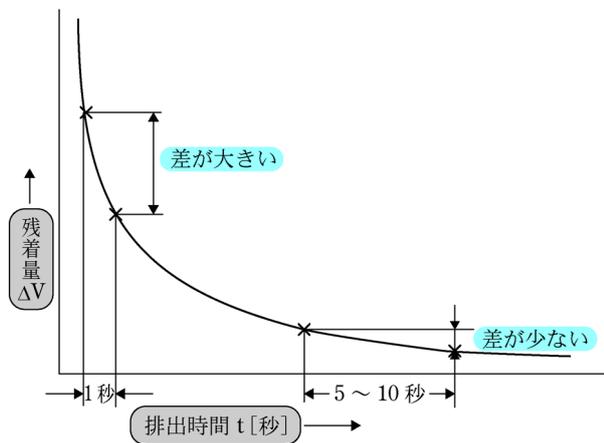


図2 排出時間と残着量の関係³⁾

在の計量法でホールピペットは検定の対象外となったが、JISでは残液の処理法を規定していない⁵⁾。「排出時間」の注意書きとして、「メスピペット、全量ピペットを垂直にして水を自由に排出させたとき、呼び容量に相当する体積が排出されるのに要する時間。ただし、先端までの容積によって呼び容量が定まるメスピペット及び全量ピペットにあって、先端に微量の液体を残して流出が止まるものは、その止まる時までの時間とする」²⁾とある。これに従えばISOの方法を採用しなければならないのであろうが、筆者は学生に押し出す方法を教えている。それは検定証印(正の字のような印)の入ったホールピペットがたくさん残っているのと、国内メーカーで販売しているホールピペット及びメスピペットは強制排出を前提に設計されているからである。購入の際にはカタログなどで確認をするとよい。

4 メスピペット

メスピペットには中間型(普通目盛型)と吹き出し型(先端目盛型)がある。標線の見方、排出速度はホールピペットと同様、JISの規定²⁾に準じて扱う。吹き出し型は先端まで出し切った容量が採取量なので残液を強制排出する。ホールピペットと違い球部がないのでピペッターの機能を使うとよい。メスピペットは採取したい量と呼び容量が近いものを選び、ゼロからスタートするのが精度良く採取するコツである。

5 ビュレット

滴定に欠かせない体積計が活栓付きビュレットである。活栓部分が磨りガラスの場合は潤滑剤で滑りをよくするが、塗りすぎると穴を塞いだりコンタミネーションの原因となるので注意が必要である。使用前には共洗いをしスタンドに垂直にセットする。液は漏斗などを用い目盛りゼロより少し上まで入れ、気泡が混入していないのを確認する。活栓は回す側だけを動かすと誤って引き抜いてしまう可能性があるため、図3のように持つとよい。目盛りの読みはホールピペットの標線の合わせ方と同様であるが、図1のように青線が入っているビュレットの場合は青線がくびれて見えるところに合わせる。また目盛りは最小目盛りの十分の一まで読む。新しく滴定をするときは、新たに液を供給し目盛りゼロに合わせてから行う。

6 メスフラスコ

メスフラスコは溶液の調製に欠かせない体積計である。「1 はじめに」で述べたがメスフラスコには出用と受用があり、濃度調整に使っているのは受用である。液を希釈するときは直接メスフラスコに分取して標線ま

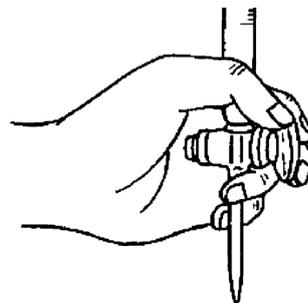


図3 活栓の持ち方

で希釈すればよい。標線の見方は前出に準ずる。混合により体積が増加する場合があるので、原液分取後いきなり標線まで希釈せず途中で軽く攪拌する。この時栓をして上下ひっくり返すと、栓の摺り合わせ部分に液が残り誤差の原因となるので避ける。途中での攪拌はメスフラスコの一番太い部分辺りで軽く回すように振るのが適当であるが、少なくとも丸い部分が満たされる前に行うとよい。その後慎重に標線まで希釈する。呼び容量の小さいメスフラスコは首の部分が細く、1滴で標線を越えてしまうことがあるので細心の注意が必要だ。最後に栓をしてよく攪拌する。この時何も言わないと初心者は首の部分を持って左右に振る。これでは液が動かないので液が十分に混合しない。栓の上部を押さえて上下逆さまにするのを2, 3回行うとよい。

固体試料は液体にしてからメスフラスコで調製する。前出のとおりメスフラスコの呼び容量は液温20℃で規定されている。溶解による発熱量、吸熱量が大きいとこれを満たさなくなる。また溶解性の悪い試料もあるので、メスフラスコを溶解器具として使用してはいけない。従ってピーカーなどで試料をあらかじめ溶解させ常温になった後、メスフラスコに液を移す。ピーカーの中に溶解した試料が残らないように、残液を少量の溶媒で洗いメスフラスコに移す作業を数回繰り返し、標線を越さないように注意しながら溶解した試料すべてをメスフラスコに移す。以降は液体試料と同様である。

7 メスシリンダー

細かい操作は別として、根本的な使用法を間違われがちなのがメスシリンダーである。「メスシリンダーで120 mL分取しメスフラスコに移して500 mLに希釈する」などという記述を多くの実習書で見かける。残液を洗い流せば問題はないが、メスシリンダーは、溶離液を一定量分取する場合などに使われる受用体積計である。JIS規格ではメスピペットの呼び容量は最大で50 mL、ビュレットは100 mLである。出用体積計では100 mLまでしか採取できない。そこでそれ以上を採取したい場合には、前述の様な方法を採らざるを得ないのかもしれない。また、高度な精度を求めない小中高の化学実験や大学の学生実習では問題がないのかもしれない。しかし、三つ子の魂百まで、である。体積計の正しい使用法を教えて欲しいと筆者は願っている。

文 献

- 1) JIS K 0050 : 2019, 化学分析方法通則.
- 2) JIS R 3505 : 1994, ガラス製体積計.
- 3) ㈱クライミングガラス製品カタログ Vol. 5.
- 4) JIS R 3505 : 1987, ガラス製体積計.
- 5) http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/ubung/yyosuke/uebung/last_drop.htm; 吉村洋介, 「ホールピペット最後の1滴」, 最終閲覧2019年8月28日.

(昭和薬科大学薬品分析化学研究室 鈴木憲子)