

實驗二 容器體積的校正

一、目的：

學習在某固定溫度下，容量瓶、吸量管及滴定管的刻度校正。

二、原理：

實驗室中，經常會使用到一些玻璃度量儀器，以準確量測液體體積。這些度量儀器通常在其器皿上標示著校正時的溫度（如 20°C ）和容積（如10 mL），及依使用方式，又有TC（To Contain，如容量瓶）及TD（To Deliver，如吸量管）兩類標示。

當進行精密測量，需要準確度量液體體積時，應先查驗這些容積儀器的準確性，若其容積與刻劃標線不一致時應進一步校正之。一般校正的方法是利用容器內所盛裝液體的重量及密度換算為體積，以校正容器之體積。以純水為例，純水在一大氣壓及 4°C 時，其密度為 1.00000 g/cm^3 ，因此在這條件下，某容積儀器內的純水重量等於純水的體積。但是一般的實驗並非在 4°C 下進行，故在校準容器體積時，需考慮下列三項體積變異因素：一為液體密度在不同溫度下的增減，二為容器材料在不同溫度下的膨脹或收縮，三為溫度變化時空氣對水和砝碼的浮力改變。考慮以上的體積變異因素，得到在不同溫度下1 g 純水的體積及對照為 20°C 時之體積，如表1 所列。

在本實驗中學習利用水的體積、密度與重量三者的關係，首先將100 mL 容量瓶及25 mL 吸液管之正確刻度標線位置找出，重新劃記在器壁上所黏貼的方格紙上。至於滴定管的校正，則是找出滴定管體積讀值與校正誤差值之關係曲線，爾後當使用滴定管時，將其滴定刻度讀值加上其校正誤差值即為真實體積。今以

下述範例說明。

表 1-1 一大氣壓不同溫度下 1 克水的體積¹

溫度(°C)	該溫度下， 1 克水的體積 (mL/g)	修正至 20°C 時， 一克水的體積(mL/g)
10	1.0013	1.0016
11	1.0014	1.0016
12	1.0015	1.0017
13	1.0016	1.0018
14	1.0018	1.0019
15	1.0019	1.0020
16	1.0021	1.0022
17	1.0022	1.0023
18	1.0024	1.0025
19	1.0026	1.0026
20	1.0028	1.0028
21	1.0030	1.0030
22	1.0033	1.0032
23	1.0035	1.0034
24	1.0037	1.0036
25	1.0040	1.0037
26	1.0043	1.0041
27	1.0045	1.0043
28	1.0048	1.0046
29	1.0051	1.0048
30	1.0054	1.0052

範例：若在 26°C 下進行 50 mL 滴定管之校正，滴定管初體積之讀值為 0.03 mL，
經滴放約 10 mL 純水後，滴定管終體積之讀值為 10.04 mL，稱量所得水

重為 9.9919g，對照表 1-1 換算為 20°C 水之真實體積為 10.03 mL (1.0041×9.9919)，與滴定體積讀值 10.01 mL (10.04–0.03) 比較，其體積之校正誤差值應為 +0.02 mL。二重複試驗 (duplicate) 得到之體積校正誤差值為 +0.04 mL，平均為 +0.03 mL。

¹註：使用不鏽鋼的標準砝碼與抗熱玻璃器皿所得之結果。

項目	第一次試驗	第二次試驗
終體積 (V _f)	10.04	10.01 mL
初體積 (V _i)	0.03	0.03 mL
滴定體積讀值 (V _f –V _i)	10.01	9.98 mL
26°C 水質量	9.991	9.984 g
校正為 20°C 水之真實體積	10.03	10.02 mL
校正誤差值 (ΔV)	+0.02	+0.04 mL
平均校正誤差值	+0.03 mL	

重複進行 10~20、20~30、30~40、40~50 mL 各區間之體積校正如表 1-2 所示。

二重複試驗之平均值與累積總校正誤差值，如表 1-3 所示。

表 1-2 以 26°C 水校正滴定管至 20°C 時體積的實驗結果表例

測量區間	滴定管 讀值 V(mL)	滴定體積 讀值 V _f –V _i (mL)	總重量 W (g)	重量差 ΔW(g)	20°C 下 真實體積 (mL)	校正 誤差值 ΔV (mL)
開始	0.03	-----	36.430			
0-10	10.04	10.01	46.421	9.991	10.03	+0.02
10-20	20.01	9.97	56.379	9.958	10.00	+0.03

20-30	30.01	10.00	66.357	9.978	10.02	+0.02
30-40	39.98	9.97	76.278	9.921	9.96	-0.01
40-50	50.00	10.02	86.289	10.01	10.05	+0.03

表 1-3 滴定管的校正表例

校正區間	第一次校正誤差 ΔV_1 (mL)	第二次校正誤差 ΔV_2 (mL)	平均校正誤差 ΔV (mL)	總校正誤差 $\Sigma \Delta V$ (mL)
0-10	+0.02	+0.04	+0.03	+0.03
10-20	+0.03	+0.04	+0.04	+0.07
20-30	+0.02	+0.04	+0.03	+0.10
30-40	-0.01	-0.03	-0.02	+0.08
40-50	+0.03	+0.01	+0.02	+0.10

總校正誤差為該區間與其上各區間之各別平均校正誤差之和。最後以總校正誤差值為y 軸，滴定管之體積為x 軸作圖，即得此滴定管之校正曲線，如圖1-1 所示。

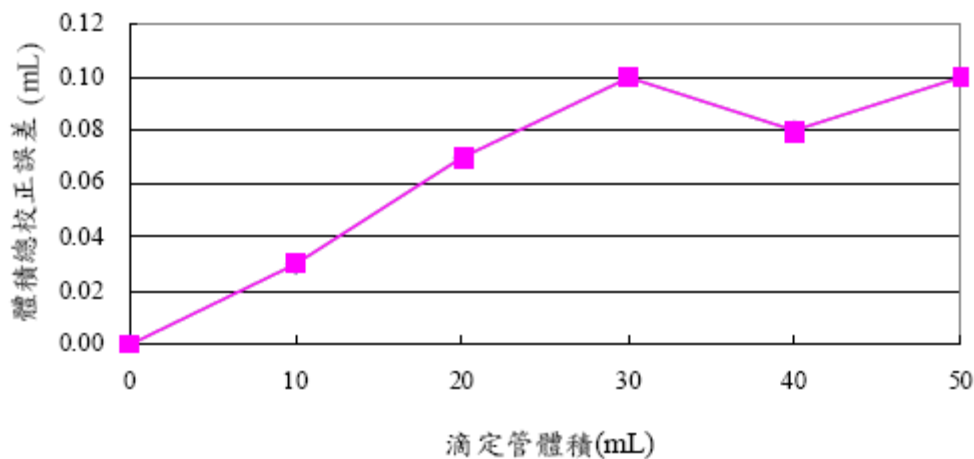


圖 1-1 滴定管體積校正曲線

當使用這支滴定管進行滴定时，若初讀數及終讀數分別為 10.21 及 24.50 mL，則由圖 1-1 所求得之校正後之體積表列如下：

滴定管體積讀數	總校正誤差值	校正後之體積
10.21	+ 0.03	10.24
24.50	+ 0.08	24.58

$$\text{滴定體積} = 24.58 - 10.24 = 14.34 \text{ mL}$$

三、儀器與材料：

100 mL 容量瓶 (flask)	滴定管 (buret)
25 mL 吸量管 (pipet)	溫度計
10 mL 吸量管 (pipet)	燒 杯

四、實驗步驟：

課前預習：請參考普化實驗課本附錄，複習**容量瓶、滴定管、電子天平及利用 Microsoft Excel 繪圖**的使用。

A、容量瓶的校正：(以下 2 種方法請擇其一操作)

方法一：

1. 以 600 mL 燒杯裝取一杯蒸餾水，待其液溫與室溫平衡後，量測並記錄水溫備用。
2. 將一支 100mL 容量瓶清洗乾淨並適度乾燥之。
3. 秤量乾燥之容量瓶的淨重，紀錄重量到 0.1 毫克之精確度。
4. 加步驟 A1 之蒸餾水至容量瓶中標線處(100 mL 標線處)，且秤得該容量瓶的總重，紀錄重量到 0.1 毫克之精確度。
5. 將容量瓶的總重減去容量瓶的淨重，即為水的質量，再依據水溫，由表 1-1 第三欄，換算出水在 20°C 下應有的體積 V1。
6. 比較 V1 和所對應的刻度體積 V2(在本實驗應為 100 mL)。如果 V1 大於 V2，則在容量瓶標線處黏一小片方格紙。
7. 從容量瓶中取出少量水，並在定量瓶上的方格紙做記號，以標示當時的水液面。
8. 重新秤量此容量瓶與水之總重，紀錄重量到 0.1 毫克之精確度。並參照 A5 的方法，換算出當時水在 20°C 下應有的體積 V3。
9. 重複 A7 和 A8 之方法數次，直到 $V1 > V2 > V3$ 。
10. 用內插法，在最後求出的 V1 和 V3 兩個記號之間，求出 V2 (100 mL) 的正

確位置，並在容量瓶的方格紙上做記號標示之，即完成容量瓶的校正。

註：如果 $V_1 < V_2$ ，則改為加少量水至容量瓶中，並重複 A7 和 A8，直到 $V_1 < V_2 < V_3$ ，再依 A10 的方式，在容量瓶上標示出 V_2 的體積記號。

方法二：

11. 同上述步驟 1-3，秤得 100mL 容量瓶淨重 X g。
12. 依據水溫，由表 1-1 第三欄，換算 100mL 水在 20°C 下應有的重量 Y g。
13. 將 100mL 容量瓶放置在天平上，將純水緩慢加入容量瓶內，使天平重量達到 $(X+Y)$ g，此時容量瓶水位高度彎月線即為該容量瓶之校正後的 100mL 線，再用油性筆記號，貼標籤，即可。

B、吸量管的校正：(此部分實驗不操作，方法提供參考)

方法一：內插法

1. 將秤量瓶清洗乾淨並適度乾燥之。
2. 將一乾淨的吸量管(10 mL 與 25 mL 吸量管各一支)吸入蒸餾水直至標示處(10 mL 標線與 25 mL 標線)，並記下水溫。
3. 將此蒸餾水移入已知重量的秤量瓶中。
4. 精秤此時秤量瓶的重量。
5. 參照步驟 A4，依據水溫計算水的體積 V_1 。
6. 比較 V_1 和吸量管的刻度體積 V_2 (10 mL 與 25 mL)，如果 $V_1 > V_2$ ，則以吸量管吸水至標線下方數公釐處，並以方格紙在管徑上標出液面位置。
7. 將吸量管中的蒸餾水移入秤量瓶中秤重，依據水溫求出此時水的體積 V_3 。
8. 重複步驟 B5 至 B6 的方法數次，直到 $V_1 > V_2 > V_3$ 。
9. 用內插法在 V_1 和 V_3 之間求出 V_2 的正確位置，並在管徑上做記號，完成。

方法二：內徑法

吸量管體積的正確標示位置也可經由表 1B 得到。

例如：當欲校正的是一支內徑 7 mm 的 50 mL 吸管：

1. 若原標示位置所秤得的蒸餾水質量為 49.72 克(在 25 °C 下)，從表 1A 第二欄得知，50 mL 之吸量管應可承裝的水量為 49.81 克(在 25°C 下)，表示原刻度中之吸管蒸餾水少了 0.09 g。
2. 由表 1A 的第二欄求得 $0.09 \text{ g} \times 1.00385 \text{ mL/g} = 0.09 \text{ mL}$
3. 由表 1B 得知內徑為 7 mm 時，水柱高度長 26 mm 的體積相當於一毫升，由 $0.09 : x = 1 : 26$ 求得 $x = 2.3 \text{ mm}$ ，所以可在吸量管原刻度位置上端 2.3 mm 處刻畫一校正標示的記號。

表 1B 一毫升水在不同內徑吸量管中的高度

吸量管內徑(mm)	1 毫升水在管柱內的高度(mm)	吸量管內徑(mm)	1 毫升水在管柱內的高度(mm)
2.0	318	6.0	35
2.5	204	6.5	30
3.0	141	7.0	26
3.5	104	7.5	23
4.0	79	8.0	16
4.5	63	9.0	13
5.0	51	10.0	10
5.5	42		

C、滴定管的校正：

1. 將 2 支滴定管清洗乾淨，並適度乾燥之。
2. 將蒸餾水注滿滴定管至刻度處 0.00 mL 處，調整滴定管中沒有氣泡，並記下水溫。
3. 將滴定管中的水，以每 10 毫升的間隔，由滴定管中陸續放入已知重量的錐形瓶中，並秤量錐形瓶及水重(g)，直到 50 毫升水全部放完，紀錄到 0.1 毫克之精確度 (即小數點下四位)。
4. 依據表 1-1 求得滴定管之每 10 毫升區間的校正誤差值，並參考表 1-2，表列實驗結果。
5. 重複步驟 C2-C5，校正各區間的體積，直到每一區間的兩次校正誤差值的差異，皆在 0.05 mL 以內為止。其中，正的校正誤差值表示滴定管所讀取之刻度需再加入校正誤差值，才是正確的體積。負的校正誤差值則表示須減去校正誤差值。
6. 如表 1-3，計算各區間校正誤差值的平均值，並累加各平均值而得總校正誤差值 ($\Sigma\Delta V$)。
7. 以總校正誤差值為 y 軸，滴定管體積為 x 軸，做滴定管體積校正曲線圖。

五、補充說明：

1. 洗滌溶液的配製 (鉻酸溶液--Chromic acid)：

- a. 在500 ml耐熱錐形燒瓶中，取10~15克 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 與15 ml 的水混合。
- b. 緩緩加入濃硫酸，每次加入時，旋轉燒瓶使徹底攪拌混合。
- c. 此時燒瓶內的物質將變成紅色半固體塊狀物，加入適量濃硫酸，使塊狀物溶解。
- d. 待溶液冷卻後，移入儲存瓶中。
- e. 洗滌溶液可一再使用，直到溶液呈現綠色(Cr^{3+})，表示此溶液已失去氧化力，不能再用。
- f. 洗滌溶液具有高腐蝕性，必須極小心，使用時請在抽氣櫃中操作(戴安全眼鏡)。

2. 天平使用注意事項：

- a. 物體儘量放在稱盤中央。要避免腐蝕物腐蝕天平。
- b. 經加熱過的物體，稱重前必須使溫度降回到室溫，否則會有溫度誤差，它有下列兩種效應：
 - 1)在天平箱中的對流會造成稱盤和物體的浮力效應。
 - 2)熱空氣在密閉容器中的重會小於較低溫時同體積之容器重。。
- c. 不要用手直接碰觸乾燥過的物體，因手上的水份或油脂可能轉移到物體上。
- d. 如果稱重物體之密度與標準砝碼之密度(一般為 8.0 g/cm^3)差異太大時會造成浮力誤差，此乃由於空氣對物體與砝碼的浮力不同所造成。一般物體密度 $\geq 2.0 \text{ g/cm}^3$ 時，誤差小於 0.1%，故一般固體稱重不需要校正，但液體或氣體稱重時就無法忽略它。
- e. 當相對溼度低時，瓷或玻璃製的物體會獲得靜電荷造成天平的誤差。

3. 吸量管的使用(一般通則)：

- a. 吸取少量溶液至吸量管中，徹底潤濕吸量管內部表面，再將液體丟棄。

- b. 吸取溶液至所需刻度，確定液體內沒有氣泡，表面亦不可有泡沫。
 - c. 吸量管尖端伸入裝樣品的容器內，放出溶液。
 - d. 等液體自由流動停止時，將吸量管尖端接觸容器器壁約10秒，再旋轉吸量管除去任何吸附在尖端的液體。
 - e. 最後留在吸量管尖端內部的液體是否吹入或沖洗至上述樣品容器中？端視吸量管製造商當初之校正規範，使用者可藉由校正時之操作方式尋求最佳之使用法。
4. 定量用玻璃器皿(如:量瓶、吸量管)不可加熱(如置於加熱板上或烘箱中)，避免造成玻璃的變形而失去準確性。各瓶、管應分別編號，同時應定期作校正的工作，保留校正資料。
 5. 溫度對體積測定之效應:一般稀釋水的膨脹係數為 $0.025\%/^{\circ}\text{C}$ ，故每 5°C 的溫度變化可影響一般體積的測定。
 6. 一般使用上，吸量管與滴定管用來作為特定體積的移送工具，量瓶則作為容納的工具。

定量用玻璃器皿上標記所代表的意義：

吸量管(pipet)，滴定管(buret)，量瓶(volumetric flask)

In(in contain)// Ex(deliver) // TC(to contain,容納)// TD(to deliver,移送)

7. 一組實驗結果通常以平均值或中間值作為該實驗結果之最佳值。

精密度(precision)：指在相同的情況下，多次量測之數值之一致性。可用來描述結果之再現性(reproducibility)好壞，一般藉由重覆試驗來決定。

標準偏差(s.d.)與變異係數(variance)是最重要的量度。或以標準偏差相對於平均值或中間數之百分數(相對標準偏差)表示。

準確度(accuracy)：指測定值(實驗值)與公認值(理論值)接近的程度，以誤差(error)來表示。

六、問題與討論：(請寫於結報中)

1. 使用電動天平時，哪些因素可能影響準確度？
2. 請說明電子分析天平儀器原理。
3. 請說明你所使用容量瓶、吸量管和滴定管上標示之意義。
4. 為何假設『在校正區間中的誤差為直線變化』？

七、參考資料：

1. 『大學分析化學實驗』國立台灣大學化學系出版、中華民國 97 年 9 月。
2. Skoog, D. A.; West, D. M. ; Holler, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 5th.ed., 1988, Saunders College Publishing, New York.