



J C S S

不確かさ見積もりに関するガイド

登録に係る区分：体積

校正手法の区分の呼称：液体体積計

種類：メスシリンダー、フラスコ

(第4版)

2022年1月17日

**独立行政法人製品評価技術基盤機構
認定センター**

この指針に関する全ての著作権は、独立行政法人製品評価技術基盤機構に属します。
この指針の全部又は一部転用は、電子的・機械的(転写)な方法を含め独立行政法人
製品評価技術基盤機構認定センターの許可なしに利用することは出来ません。

発行所 独立行政法人製品評価技術基盤機構
認定センター
住所 〒151-0066 東京都渋谷区西原2丁目49-10
TEL 03-3481-1921(代)
FAX 03-3481-1937
E-mail jcoss@nite.go.jp
Home page <https://www.nite.go.jp/iajapan/jcoss/>

目 次

事例 1	フラスコ	4
事例 2	メスシリンダー	8

事例1 フラスコ

(注)以下の事例は、不確かさの見積りの一事例を示したものであり、実際には校正事業者の諸条件を考慮して見積りを行うこと。また、不確かさの成分ごとに見積もられた数値は、校正事業者自らがその根拠を示せる必要がある。

1. 測定の概要

本事例は、内部に保持した液体の体積(受用)を、質量標準器(分銅及び非自動はかり)、温度標準器(接触式温度計)及び密度標準器(密度標準液及び振動式密度計)を用い、衡量法により校正する場合を示す。

2. 校正原理

まず、校正器物の質量を測定し、その後、体積を表す校正器物の目盛まで液体を満たし、液体の質量(W)及び温度を参照標準器等で測定する。この液体の温度における密度(d)が分かれば体積(Q)は、 $Q = W/d$ によって求められる。更に分銅と液体との密度の相違に基づく空気の浮力の補正、校正器物の温度の変化による膨張(収縮)の補正を行った標準温度(20)における体積は、式(1.1)で求められる。

$$Q = \frac{W}{d} \left\{ 1 + \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_c} \right) + a(T - t) \right\} \quad (1.1)$$

ここに、

- Q : 真実の体積 (mL)
- W : 校正に使用する蒸留水と釣り合う参照標準器等の表す質量 (g)
- d : 測定時の気温における空気の密度 (g/cm^3)
- d_c : 測定時の蒸留水の密度 (g/cm^3)
- d_c : 校正に用いた分銅の密度 (8.0 g/cm^3)
- a : 校正を行う器物の体膨張係数 (K^{-1})
- T : 校正を行う器物の標準温度 (20)
- t : 測定時の蒸留水の温度 ()

3. 不確かさ評価

3.1 不確かさの成分

不確かさ成分として以下の要因がある。(1)質量測定(2)空気密度(3)水の密度(4)フラスコの体膨張係数(5)温度値(6)読取視定のばらつき

3.2 各成分における不確かさの評価

式(1.1)に GUM の手法を適用してフラスコの校正値の合成標準不確かさを求め、微小項を省略したものが次の式(1.2)である。

$$\{u(V)/V\}^2 = \{u(X)/(dw \cdot Vn)\}^2 + \{u(dw)/dw\}^2 + \{u(dw)/dw\}^2 + (T - t)^2 u^2(a) + \left\{ \frac{1}{d} - \frac{1}{d_c} \right\}^2 u^2(d) + \left\{ \frac{1}{V} - \frac{1}{V_c} \right\}^2 \{u(Xr)/Vn\}^2 \quad (1.2)$$

ここに、

- Vn : フラスコの公称体積
- $u(X)$: 質量測定の標準不確かさ
- $u^2(X) = u^2(Xm) + u^2(Xc)$
- $u(Xm)$: 電子天びんの校正結果からの標準不確かさ

$u(Xc)$: 電子天びんの偏差

$u(\rho)$: 空気密度の標準不確かさ

$u(dw)$: 水の密度の標準不確かさ

$$u^2(dw) = u^2(dw1) + u^2(dw2) + u^2(dw3)$$

$u(dw1)$: 水密度の密度計算式よりのずれの標準不確かさ

$u(dw2)$: 振動式密度計の繰り返し性の標準偏差

$u(dw3)$: 密度標準液の標準不確かさ

$u(t)$: 温度値の標準不確かさ

$$u^2(t) = u^2(tm) + u^2(tq)$$

$u(tm)$: 温度測定の標準不確かさ

$u(tq)$: 温度計の校正値の標準不確かさ

$u(\beta)$: フラスコの体膨張係数の標準不確かさ

$(\frac{dw}{dt})$: 水の密度の温度係数

$(\frac{V}{x_r})$: 視定に関する微係数

$u(x_r)$: 視定に関する標準不確かさ

(1) 質量測定に関する標準不確かさ $u(X)$

校正に使用する電子天びんについて、その性能を求める校正実験を行い標準不確かさを求めた。校正は電子天びんの偏差を補正しないで行うため、電子天びんの標準不確かさ $u(Xm) = 0.0798 \text{ g}$ と偏差 $u(Xc) = 0.0170 \text{ g}$ から質量測定に関する標準不確かさ $[(0.0798)^2 + (0.0170)^2]^{1/2} = 0.082 \text{ g}$ を見積もるものとする。なお、電子天秤の標準不確かさを求める方法は、「JCSS不確かさの見積に関するガイド はかり」を参照のこと。

(2) 空気密度の標準不確かさ $u(\rho)$

空気密度は、国際度量衡委員会 (CIPM) の国際式を用いて、気温、気圧及び湿度を測定して求められる。気温は 0.5 K、気圧は 1 hPa、湿度は 5 % 程度の不確かさで測定できる。また国際式自身の相対標準不確かさは 2×10^{-4} である。これらを合成し、空気密度に含まれる不確かさは $3 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ 以下となる。これによる不確かさは (1.1) 式より考えて、求める体積の相対値にして 3×10^{-6} 以下の不確かさしか与えず、期待する校正の不確かさ 200×10^{-6} より十分に微小なため無視する。なお、空気密度の標準不確かさを求める方法は、JIS B 7609「分銅」及び「JCSS 不確かさの見積に関するガイド 分銅及びおもり」を参照のこと。

(3) 水の密度の標準不確かさ $u(dw)$

蒸留水の密度計算式と振動式密度計により検証した蒸留水の実測値との差、振動式密度計の繰り返し性の標準偏差及び密度標準液の標準不確かさを合成し、水の密度の標準不確かさは 20×10^{-6} と見積もる。

(4) フラスコの体膨張係数の標準不確かさ $u(\beta)$

フラスコの体膨張係数は、メーカーより提供された $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \pm 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ より $\pm 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ で矩形分布するとして $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} / \sqrt{3} = 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ となる。測定温度は、 20 ± 1 であるから $1 \times 5 \times 10^{-6} = 5 \times 10^{-6}$ となる。

(5) 温度値の標準不確かさ $u(t)$

温度値の標準不確かさ $u(t)$ は、温度測定の不確かさ $u(tm)$ 及びガラス製温度計の校正値の標準不確かさ $u(tq)$ が考えられる。温度測定の不確かさ $u(tm)$ には、ガラス製温度計の読みとりのばらつき及び水温の温度分布を考え、読みとりは目量 0.1 K のガラス製温度計で 0.05 K まで

なされるため、この値で矩形分布すると考え標準不確かさを $(0.05/2)/\sqrt{3}$ K = 0.015 K とする。また水温の温度分布は最大で 0.026 K であり、この値に矩形分布するとしてこの標準不確かさを $(0.026/2)/\sqrt{3}$ K = 0.008 K とする。この2つの標準不確かさより温度測定の標準不確かさ $u(tm)$ は $(0.015^2+0.008^2)^{1/2}$ K となる。

ガラス製温度計の校正値の標準不確かさ $u(tq)$ は、校正証明書に記載されている不確かさ 0.02 K ($k=2$) より、 $0.02/2=0.01$ K とする。これらの各不確かさを合成し温度値の標準不確かさ $u(t)$ は $(0.015^2+0.008^2+0.01^2)^{1/2} = 0.020$ K とした。

温度測定の体積に与える影響は、水の体膨張係数 (約 $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) 及びフラスコの体膨張係数 $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ から考えると 5×10^{-6} 程度であり無視する。

(6) 読取視定のばらつき $u(xr)$

視程には(1)繰り返しのばらつきの標準不確かさ $u(xr_1)$ 、(2)再現性の標準不確かさ $u(xr_2)$ 、(3)個人差の標準不確かさ $u(xr_3)$ がある。読取視定のばらつきによる標準不確かさを求めるため、体積 10 L、頸部直径 5 cm のフラスコを使用して、表 1 に示す通り校正を行った。

実験結果から測定値を分散分析し、その寄与を検討した。

表1 フラスコ校正の不確かさ要因と実験条件

要 因	水 準
(A) 再現性	3日間
(B)測定者(視定のばらつきに関係する測定者)	3人
(n) 繰り返しのばらつき	5回

表2 フラスコ校正の実験結果

単位:mL

		n1	n2	n3	n4	n5
A1	B1	-0.36	-0.3	-0.43	-0.32	0.32
	B2	-1.79	-1.62	-1.63	-1.66	-1.67
	B3	-3.42	-3.42	-3.23	-3.42	-3.54
A2	B1	-0.31	-0.32	-0.41	-0.56	-0.23
	B2	-1.64	-1.69	-1.69	-1.69	-1.69
	B3	-3.43	-3.39	-3.43	-3.48	-3.36
A3	B1	-0.37	-0.28	-0.23	-0.38	-0.41
	B2	-1.67	-1.69	-1.69	-1.68	-1.66
	B3	-3.39	-3.37	-3.35	-3.38	-3.39

上記のフラスコ校正の実験結果を分散分析した結果は表 3 のとおりである。計算には、NMIJ/AIST が開発したプログラム AIST-ANOVA を使用した。

表3 分散分析表

要因	S	f	V	F ₀	期待値
A	0.02301778	2	0.01150889	0.770054116	$e^2 + 15 \frac{A^2}{A^2}$
B	72.10485778	2	36.05242889	2412.250119 **	$e^2 + 15 \frac{B^2}{B^2}$
A*B	0.04239556	4	0.01059889	0.709166468	$e^2 + 5 \frac{A \times B^2}{A \times B^2}$
e	0.53804000	36	0.01494556		e^2
合計 ST	72.70831111	44			

実験の結果、測定者の要因のみ有意となった。分散の期待値より求めた個人差の標準不確かさ $B = u(x_{r3})$ は、1.55 mLであった。繰り返しのばらつきの不確かさ $u(x_{r1})$ は、分散分析結果で有意でない要因の分散をプールして求め $e' = 0.120$ mLとなり、実際の測定は2回のくり返しによるため、 $e' / \sqrt{2} = 0.085$ mLとなる。これらの標準不確かさを合成し読取視定の標準不確かさ $u(x_r)$ を求めると $u(x_r) = [u^2(x_{r1}) + u^2(x_{r2}) + u^2(x_{r3})]^{1/2} = [(0.085)^2 + 0^2 + (1.55)^2]^{1/2}$ mL = 1.55 mLとなる。

この標準不確かさの自由度はWelch-Satterthwaitの式から分散 V_B の自由度2とプールした繰り返しのばらつきの分散 V_e' の自由度42より、 $v_{eff} = u(x_r)^4 / \{ (V_B/15)^2/2 + (13V_e'/30)^2/42 \} = 2.72$ となる。

3.3 合成標準不確かさ

上記の結果から、合成標準不確かさ及び拡張不確かさ(包含係数 $k=2$)を求めた。表4に示す。

表4 フラスコ校正の不確かさのバジェット表

要因	標準不確かさ $u(xi)$	感度係数	$u(xi) \times$ 感度係数(相対標準不確かさ)	体積に換算した標準不確かさ (mL)	自由度
質量測定 $u(X)$	0.082 g	$(1/V) g^{-1}$	8.2×10^{-6}	0.082	
空気密度 $u(\rho)$	0.003 kg/m ³	$10^{-3} m^3 / kg$	3×10^{-6} (無視)	-	-
水の密度 $u(dw)$	20×10^{-6}	1	2.0×10^{-5}	0.200	
フラスコの体膨張係数 $u(\alpha)$	$5 \times 10^{-6} K^{-1}$	1K	5×10^{-6} (無視)	-	-
温度値 $u(t)$	0.020 K	$225 K^{-1} \times 10^{-6}$	5×10^{-6} (無視)	-	-
読取視定のばらつき $u(x_r)$	<u>1.55</u> mL	$(1/V) mL^{-1}$	<u>1.55×10^{-4}</u>	<u>1.55</u>	2.72
合成標準不確かさ u_c				<u>1.832</u> mL	
有効自由度 v_{eff}				11.7	
包含係数 k (約 95 %)				2	
拡張不確かさ U				<u>3.7</u> mL	

注: (1)合成標準不確かさより考えて十分小さい項は無視した。

(2)体積(V)の単位は mL である。

(3)体積 10×10^3 mL として算出した。

事例2 メスシリンダー

(注)以下の事例は、不確かさの見積りの一事例を示したものであり、実際には校正事業者の諸条件を考慮して見積りを行うこと。また、不確かさの成分ごとに見積もられた数値は、校正事業者自らがその根拠を示せることが必要である。

1. 測定の概要

事例1フラスコと同じ。

2. 校正原理

事例1フラスコと同じ。

3. 不確かさ評価

3.1 不確かさの成分

不確かさ成分として以下の要因がある。

- (1)質量測定
- (2)空気密度
- (3)水の密度
- (4)メスシリンダーの体膨張係数
- (5)温度値
- (6)読取視定のばらつき

3.2 各成分における不確かさの評価

式(1.1)に GUM の手法を適用してメスシリンダーの校正値の合成標準不確かさを求め、微小項を省略したものが次の式(1.2)である。

$$\{u(V)/V\}^2 = \{u(X)/(dw \cdot Vn)\}^2 + \{u(\rho)/dw\}^2 + \{u(dw)/dw\}^2 + (T - t)^2 u^2(\rho) + \left\{ \frac{d\rho}{dt} \right\}^2 u^2(t) + \left(\frac{V}{x_r} \right)^2 \{u(x_r)/Vn\}^2 \quad (1.2)'$$

ここに、

Vn : メスシリンダーの公称体積

$u(X)$: 質量測定の標準不確かさ

$$u^2(X) = u^2(Xm) + u^2(Xc)$$

$u(Xm)$: 電子天びんの校正結果からの標準不確かさ

$u(Xc)$: 電子天びんの偏差

$u(\rho)$: 空気密度の標準不確かさ

$u(dw)$: 水の密度の標準不確かさ

$$u^2(dw) = u^2(dw1) + u^2(dw2) + u^2(dw3)$$

$u(dw1)$: 水密度の密度計算式よりのずれの標準不確かさ

$u(dw2)$: 振動式密度計の繰り返し性の標準偏差

$u(dw3)$: 密度標準液の標準不確かさ

$u(t)$: 温度値の標準不確かさ

$$u^2(t) = u^2(tm) + u^2(tq)$$

$u(tm)$: 温度測定の標準不確かさ

$u(tq)$: 温度計の校正値の標準不確かさ

$u(\alpha)$: メスシリンダーの体膨張係数の標準不確かさ

$\left(\frac{d\rho}{dt} \right)$: 水の密度の温度係数

$\left(\frac{V}{x_r} \right)$: 視定に関する微係数

$u(xr)$: 視定に関する標準不確かさ

基本的には事例1フラスコと同じ要因であるので、ここでは(1)質量測定～(5)温度値については省略し、(6)読取視定のばらつきについて記述する。

(6) 読取視定のばらつき $u(xr)$

視程には(1)繰り返しのばらつきの不確かさ $u(xr_1)$ 、(2)再現性の不確かさ $u(xr_2)$ 、(3)個人差の不確かさ $u(xr_3)$ がある。

読取視定のばらつきによる不確かさを求めるため、体積 1000 mL、目量 10 mL、目幅 2.9 mm のメスシリンダーを使用して、表1に示す通り校正を行った。

表1 メスシリンダー校正の不確かさ要因と実験条件

要 因	水 準
(A) 再現性	3日間
(B)測定者(視定のばらつきに係る測定者)	3人
(n) 繰り返しのばらつき	5回

実験の結果、繰り返しによるばらつきを1回ごとに標準偏差 s_n として求めたところ、最大 0.305 mLであった。これを繰り返しのばらつきの標準不確かさ $u(xr_1)$ とする。

測定日を変えた担当者の日ごとの平均値の差の最大値は、0.042 mLで、これが矩形分布するとして再現性の標準不確かさ $u(xr_2)$ を求め、 $0.042 / \sqrt{3}$ mL = 0.024 mL とする。

校正値の担当者ごとの平均値の差は、3.094 mLで、これが矩形分布するとして個人差の標準不確かさ $u(xr_3)$ を求め、 $3.094 / \sqrt{3}$ mL = 1.786 mL とする。これらの標準不確かさを合成し、 $\sqrt{0.305^2 + 0.024^2 + 1.786^2}$ mL = 1.812 mL となる。また、読取視定のばらつきの自由度は、矩形分布するとして求めた再現性および読取視定の標準不確かさの自由度は GUM 付属書 G4.3 より B タイプとして とし、繰り返しによるばらつきの自由度を $5-1=4$ として、Welch-satterthwait の式より $n_{\text{eff}} = 1.812^4 / (0.305^4/4 + 0.024^4/4 + 1.786^4/4) = 4983$ となる。

3.3 合成標準不確かさ

上記の結果から、合成標準不確かさ及び拡張不確かさ(包含係数 $k=2$)を求めた。表 5 に示す。

表5 メスシリンダー校正の不確かさのバジェット表

要因	標準不確かさ $u(x_i)$	感度係数	$u(x_i) \times$ 感度係数 (相対標準不確かさ)	体積に換算した標準不確かさ(mL)	自由度
質量測定 $u(X)$	0.082 g	$(1/V) \text{ g}^{-1}$	8.2×10^{-5}	0.082	
空気密度 $u(\rho)$	0.003 kg/m ³	$10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	3×10^{-6} (無視)	-	-
水の密度 $u(d_w)$	20×10^{-6}	1	2.0×10^{-5} (無視)	-	-
メスシリンダーの体膨張係数 $u(\beta)$	$5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	1K	5×10^{-6} (無視)	-	-
温度値 $u(t)$	0.020 K	$225 \text{ K}^{-1} \times 10^{-6}$	5×10^{-6} (無視)	-	-
読取視定のばらつき $u(x_r)$	1.812 mL	$1/V \text{ mL}^{-1}$	1.812×10^{-3}	1.812	4983
合成標準不確かさ u_c				1.81 mL	
有効自由度 ν_{eff}				5003.4	
包含係数 k (約 95 %)				2	
拡張不確かさ U				3.7 mL	

注: (1)合成標準不確かさより考えて十分小さい項は無視した。

(2)体積(V)の単位は mL である。

(3)体積 1000 mL として算出した。

参考文献

1. 「JCSS不確かさの見積りに関するガイド はかり」
2. JIS B 7609「分銅」
3. 「JCSS不確かさの見積りに関するガイド 分銅及びおもり」
4. M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto and N. Bignell : Recommended table for density of water between 0 and 40 based on recent experimental reports, Metrologia, 38, (2001) pp301-309