

ピペット容量テスターによる容量校正の不確かさについて
(重量法による測定誤差の検討)

ピペット容量テスターによる容量校正の不確かさについて (重量法による測定誤差の検討)

1. 重量法による容量の測定

ピペットなど容量計の校正は、容量計から吐出した純水の質量を天びんで測定し、測定した質量から吐出量（容量）を換算する方法が、重量法としてISO 8655-6に提案されています。微小容量は、その物理量を直接測定する方法が無いため、物性が既知の純水の質量を天びんで測定し、容量に換算する方法が、一般的で精度良い測定方法となります。

質量から容量を算出するには、純水の温度と気圧をパラメータとした換算が行なわれますが、気圧の変動による容量への影響は非常に僅かであり、気圧はその場所の代表値（固定値）とすることで実質的に問題なく、容量校正時の機器の管理としては、天びんと温度計となります。

以下に、容量校正の不確かさの具体的な検討例を示します。

2. 重量法による容量校正の不確かさの各要因について

重量法では、ピペットなど容量計から吐出した純水の質量を天びんで測定、測定した質量から容量に換算、となりますので、容量校正の不確かさとしては、“2-1 天びんでの質量測定に関する要因”と“2-2 質量から容量への換算に関する要因”に分けることができます。

2-1 天びんでの質量測定に関する要因

質量測定時の誤差は、直接容量に換算した際の誤差になります。これは、天びんに起因するものと、測定方法により影響を受けるものがあります。

天びんに起因するものとしては、天びんの製品仕様から検討を行います（3-1 天びんの性能に起因する不確かさ）。

測定方法に影響を受けるものとしては、純水の質量測定時の蒸発について検討する必要があります（3-2 蒸発による不確かさ）。

2-2 質量から容量への換算に関する要因

純水は密度が約1 g/mLですが、温度（水温）により密度が変化します。また、天びんは分銅（密度8000 kg/m³）で校正されているため、測定物の質量を厳密に求める場合は、浮力補正が必要になります。従って、測定した純水の質量から容量を求めるには、これらの影響（温度による純水の密度変化と浮力補正）を考慮した換算が必要になります。

純水の質量から容量への換算係数はZファクター（Z Correction factor）と呼ばれ、測定した質量にZファクターを乗じることで、容量を求めることができます。

$$V = m \times Z$$

ここで V : 容量
m : 質量
Z : Zファクター

Zファクターは、ISO 8655-6に温度（水温）と気圧をパラメータとした表が公開されており（別紙1 [表1]）、質量から容量への換算についての不確かさは、温度（水温）測定と気圧測定の不確かさの検討が必要になります（3-3 温度（水温）・気圧測定に起因する不確かさ）。

なお、A&D製のピペット容量テスター（AD-4212B-PT、AD-4212A-PT、FX-300i-PT）に付属されている専用ソフトウェア“WinCT-Pipette”では、温度（水温）と気圧を入力することにより、ISO 8655-6に記載されているZファクターの算出を行い、質量から容量へ換算が可能になっています。

2-3 操作者の熟練度について

ピペットなどに代表される容量計は、操作者の熟練度により吐出量が影響されることが知られています。よって吐出される容量は、容量計本体の性能と操作者の熟練度が混在したものとなり、また操作者の熟練度が容量校正の不確かさの大きな要因の1つであることが知られています。

3. 不確かさに関する具体的な検討

下記機器で容量を校正する場合の不確かさの検討例を示します。

使用機器(ピペット容量テスター)	校正容量
AD-4212B-PT	20 μ L
AD-4212A-PT	200 μ L
FX-300i-PT	1000 μ L

3-1 天びんの性能に起因する不確かさ

容量測定に影響を及ぼす天びんの性能としては、繰り返し性、直線性、丸め誤差、温度ドリフトがあげられます。なお、天びんは容量測定時、正しく校正されているものとします。

以下、ピペット容量テスターの天びん仕様から求めた、天びんの性能に起因する不確かさの算出例となります。

1) AD-4212B-PT (20 μ L測定時)

天びん仕様	値	確率分布	標準不確かさ	容量換算 標準不確かさ
繰り返し性 (標準偏差)	0.05mg	正規	50 μ g	0.050000 μ L
直線性	\pm 0.05mg	矩形	28.868 μ g	0.028868 μ L
分解能	0.01mg	矩形	5.774 μ g	0.005774 μ L
感度ドリフト*1	\pm 2ppm/ $^{\circ}$ C	矩形	0.012 μ g	0.000012 μ L

2) AD-4212A-PT (200 μ L測定時)

天びん仕様	値	確率分布	標準不確かさ	容量換算 標準不確かさ
繰返し性 (標準偏差)	0.15mg	正規	150 μ g	0.150000 μ L
直線性	\pm 0.3mg	矩形	173.205 μ g	0.173205 μ L
分解能	0.1mg	矩形	57.735 μ g	0.057735 μ L
感度ドリフト ^{*1}	\pm 2ppm/ $^{\circ}$ C	矩形	0.115 μ g	0.000115 μ L

3) FX-300i-PT (1000 μ L測定時)

天びん仕様	値	確率分布	標準不確かさ	容量換算 標準不確かさ
繰返し性 (標準偏差)	1mg	正規	1000 μ g	1.000000 μ L
直線性	\pm 2mg	矩形	1154.701 μ g	1.154701 μ L
分解能	1mg	矩形	577.350 μ g	0.577350 μ L
感度ドリフト ^{*1}	\pm 2ppm/ $^{\circ}$ C	矩形	0.577 μ g	0.000577 μ L

^{*1} 測定時の温度変化を1 $^{\circ}$ Cとして、各校正容量に相当する荷重での不確かさを算出しています。

注) 偏置誤差については、容器は小さく荷重は計量皿の中心となるため、不確かさの要因から除いています。

3-2 蒸発による不確かさ

天びんの皿上に設置した容器に、ピペットなどの容量計から純水を吐出した後、天びんが質量値を確定するまでに蒸発した分が、測定の不確かさとなります。A&D製のピペット容量テスターの湿度保持容器を使用することにより、湿度50%の環境にて約0.07mg/分の蒸発に抑えることが可能となり^{*2}、測定を15秒で行なうとすれば、蒸発による影響は、0.018mg(=0.018 μ L)程度となります。これは、測定容量が、20 μ Lに対し0.09%、200 μ Lに対し0.009%程度の量となります。

以下に、蒸発による不確かさの算出例を示します。

	値	確率分布	標準不確かさ	容量換算 標準不確かさ
蒸発量	0.018mg	矩形	10.392 μ g	0.010392 μ L

^{*2} 湿度保持容器を使用しない場合、蒸発量は約0.3mg/分となり、測定を15秒で行なうとすると、1回あたりの蒸発量は0.075 μ Lとなり、測定容量20 μ Lに対して0.38%、200 μ Lに対しては、0.0375%の影響となります。

3-3 温度（水温）・気圧測定に起因する不確かさ

15℃～30℃の範囲では、水温に対する純水の密度変化は、1℃あたり約0.02%となります。よって、純水の温度測定の誤差が1℃とすると、容量換算時には約0.02%の誤差となります。

一方、気圧については850hPa～1050hPaの範囲であれば場合、100hPaの気圧変化に対して、容量換算の影響は0.01%と非常に僅かです。同一の場所における気圧変化は、一般に±15hPaであるため、気圧データとしては平均値（固定値）としても、±30hPaの範囲で確定することは容易であり、このときの気圧の誤差による容量換算時の影響は、±0.003%以内となります。

これら質量から容量に換算する際の、温度（水温）・気圧による影響度は、ISO 8655-6に記載のZファクターの表からも容易に確認することができます（別紙1 [表1] 参照）。

ピペット容量テスター付属の温度計仕様（精度：0℃～60℃にて±1.0℃、最小表示：0.1℃）および、下記測定条件を仮定した場合の不確かさの算出例を以下に示します。

- ・水温測定時の温度変化は1.0℃以内
- ・気圧測定の誤差は±30hPa以内

1) AD-4212B-PT（20μL測定時）

項目	値	確率分布	標準不確かさ	容量換算 標準不確かさ
温度計:測定精度	±1.0℃	矩形	0.577℃	0.002309 μL
温度計:分解能	0.1℃	矩形	0.029℃	0.000115 μL
測定時の水温変化	1.0℃	矩形	0.289℃	0.001155 μL
気圧測定:精度	±30hPa	矩形	17.32hPa	0.000346 μL

2) AD-4212A-PT（200μL測定時）

項目	値	確率分布	標準不確かさ	標準不確かさ (容量換算)
温度計:測定精度	±1.0℃	矩形	0.577℃	0.023094 μL
温度計:分解能	0.1℃	矩形	0.029℃	0.001155 μL
測定時の水温変化	1.0℃	矩形	0.289℃	0.011547 μL
気圧測定:精度	±30hPa	矩形	17.32hPa	0.003464 μL

3) FX-300i-PT（1000μL測定時）

項目	値	確率分布	標準不確かさ	標準不確かさ (容量換算)
温度計:測定精度	±1.0℃	矩形	0.577℃	0.115470 μL
温度計:分解能	0.1℃	矩形	0.029℃	0.005774 μL
測定時の水温変化	1.0℃	矩形	0.289℃	0.057735 μL
気圧測定:精度	±30hPa	矩形	17.32hPa	0.017321 μL

3. ピペット容量テスターの不確かさのまとめ

以上の検討から、ピペット容量テスターを使用したときの容量校正の不確かさの算出例は、以下の通りになります。

1) AD-4212B-PT (20 μ L測定時)

分類	項目	容量換算 標準不確かさ	分散	拡張不確かさ ($k=2$)
天びん	繰り返し性	0.050000 μ L	2.50e-03 (μ L) ²	0.12 μ L
	直線性	0.028868 μ L	8.33e-04 (μ L) ²	
	分解能	0.005774 μ L	3.33e-05 (μ L) ²	
	感度ドリフト	0.000012 μ L	1.33e-10 (μ L) ²	
蒸発	蒸発量	0.010392 μ L	1.08e-04 (μ L) ²	
水温 (温度計)	測定精度	0.002309 μ L	5.33e-06 (μ L) ²	
	分解能	0.000115 μ L	1.33e-08 (μ L) ²	
	測定時の水温変化	0.001155 μ L	1.33e-06 (μ L) ²	
気圧	測定精度	0.000346 μ L	1.20e-07 (μ L) ²	

2) AD-4212A-PT (200 μ L測定時)

分類	天びん仕様	容量換算 標準不確かさ	分散	拡張不確かさ ($k=2$)
天びん	繰り返し性	0.150000 μ L	2.25e-02 (μ L) ²	0.48 μ L
	直線性	0.173205 μ L	3.00e-02 (μ L) ²	
	分解能	0.057735 μ L	3.33e-03 (μ L) ²	
	感度ドリフト	0.000115 μ L	1.33e-08 (μ L) ²	
蒸発	蒸発量	0.010392 μ L	1.08e-04 (μ L) ²	
水温 (温度計)	測定精度	0.023094 μ L	5.33e-04 (μ L) ²	
	分解能	0.001155 μ L	1.33e-06 (μ L) ²	
	測定時の水温変化	0.011547 μ L	1.33e-04 (μ L) ²	
気圧	測定精度	0.003464 μ L	1.20e-05 (μ L) ²	

3) FX-300i-PT (1000 μ L測定時)

分類	天びん仕様	容量換算 標準不確かさ	分散	拡張不確かさ ($k=2$)
天びん	繰り返し性	1.000000 μ L	1.00e+00 (μ L) ²	3.3 μ L
	直線性	1.154701 μ L	1.33e+00 (μ L) ²	
	分解能	0.577350 μ L	3.33e-01 (μ L) ²	
	感度ドリフト	0.000577 μ L	3.33e-07 (μ L) ²	
蒸発	蒸発量	0.010392 μ L	1.08e-04 (μ L) ²	
水温 (温度計)	測定精度	0.115470 μ L	1.33e-02 (μ L) ²	
	分解能	0.005774 μ L	3.33e-05 (μ L) ²	
	測定時の水温変化	0.057735 μ L	3.33e-03 (μ L) ²	
気圧	測定精度	0.017321 μ L	3.00e-04 (μ L) ²	

なお、下記の条件を前提としています。

- 1) 良好環境下において、ピペット容量テスター正しく動作している
- 2) 天びんは容量測定時、正しく校正されている

- 3) 周囲が湿度50%RHの環境で、湿度保持容器を使用する
- 4) 容量校正時、周囲温度および水温の変化は1℃以内とする
- 5) 気圧の測定誤差は±30hPa以内とする

注) 容量校正の不確かさは環境により影響を受けますので、正確には校正を行なう環境にて実機で不確かさを見積もる必要があります。上記校正の不確かさは、実機にて見積った校正の不確かさを保証するものではありません。

以上

[表1] Zファクター一覧表

温度 (°C)	気圧 (kPa)						
	80	85	90	95	100	101.3	105
15.0	1.0017	1.0018	1.0019	1.0019	1.0020	1.0020	1.0020
15.5	1.0018	1.0019	1.0019	1.0020	1.0020	1.0020	1.0021
16.0	1.0019	1.0020	1.0020	1.0021	1.0021	1.0021	1.0022
16.5	1.0020	1.0020	1.0021	1.0021	1.0022	1.0022	1.0022
17.0	1.0021	1.0021	1.0022	1.0022	1.0023	1.0023	1.0023
17.0	1.0021	1.0021	1.0022	1.0022	1.0023	1.0023	1.0023
17.0	1.0021	1.0021	1.0022	1.0022	1.0023	1.0023	1.0023
17.0	1.0021	1.0021	1.0022	1.0022	1.0023	1.0023	1.0023
17.5	1.0022	1.0022	1.0023	1.0023	1.0024	1.0024	1.0024
18.0	1.0022	1.0023	1.0023	1.0024	1.0025	1.0025	1.0025
18.5	1.0023	1.0024	1.0024	1.0025	1.0025	1.0026	1.0026
19.0	1.0024	1.0025	1.0025	1.0026	1.0026	1.0027	1.0027
19.5	1.0025	1.0026	1.0026	1.0027	1.0027	1.0028	1.0028
20.0	1.0026	1.0027	1.0027	1.0028	1.0028	1.0029	1.0029
20.5	1.0027	1.0028	1.0028	1.0029	1.0029	1.0030	1.0030
21.0	1.0028	1.0029	1.0029	1.0030	1.0031	1.0031	1.0031
21.5	1.0030	1.0030	1.0031	1.0031	1.0032	1.0032	1.0032
22.0	1.0031	1.0031	1.0032	1.0032	1.0033	1.0033	1.0033
22.5	1.0032	1.0032	1.0033	1.0033	1.0034	1.0034	1.0034
23.0	1.0033	1.0033	1.0034	1.0034	1.0035	1.0035	1.0036
23.5	1.0034	1.0035	1.0035	1.0036	1.0036	1.0036	1.0037
24.0	1.0035	1.0036	1.0036	1.0037	1.0037	1.0038	1.0038
24.5	1.0037	1.0037	1.0038	1.0038	1.0039	1.0039	1.0039
25.0	1.0038	1.0038	1.0039	1.0039	1.0040	1.0040	1.0040
25.5	1.0039	1.0040	1.0040	1.0041	1.0041	1.0041	1.0042
26.0	1.0040	1.0041	1.0041	1.0042	1.0042	1.0043	1.0043
26.5	1.0042	1.0042	1.0043	1.0043	1.0044	1.0044	1.0044
27.0	1.0043	1.0044	1.0044	1.0045	1.0045	1.0045	1.0046
27.5	1.0045	1.0045	1.0046	1.0046	1.0047	1.0047	1.0047
28.0	1.0046	1.0046	1.0047	1.0047	1.0048	1.0048	1.0048
28.5	1.0047	1.0048	1.0048	1.0049	1.0049	1.0050	1.0050
29.0	1.0049	1.0049	1.0050	1.0050	1.0051	1.0051	1.0051
29.5	1.0050	1.0051	1.0051	1.0052	1.0052	1.0052	1.0053
30.0	1.0052	1.0052	1.0053	1.0053	1.0054	1.0054	1.0054

注) Zファクターの算出方法については、ISO/TR 20461:2000に記載されています。(別紙2 [資料1] 参照)。

(別紙2)

[資料1] Zファクターの算出方法

※1 ISO/TR 20461:2000に、Zファクターの算出方法が報告されています。

$$Z = \frac{1}{\rho_b} \times \frac{\rho_b - \rho_a}{\rho_w - \rho_a}$$

Z Zファクター

 ρ_w 純水の密度 ρ_a 空気密度 ρ_b 天びんを校正する分銅の密度 (一般に8000 kg/m³)

※ 純水の密度、空気密度の算出方法の詳細は、ISO/TR 20461:2000を参照願います。