

会報

2019・7
第83号

Japan Association of Reference Materials

目次

- | | |
|----------------|----|
| 1. 標準ガスの紹介と使い方 | 1 |
| 2. 国際会議の出席報告 | 18 |
| 3. 令和元年度通常総会報告 | 24 |
| 4. 編集後記 | 26 |

【シリーズ】産総研における標準物質の供給とSIトレーサビリティ-6 標準ガスの紹介と使い方

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
計量標準総合センター 物質計測標準研究部門
下坂琢哉

【はじめに】

標準ガスとは、目的とする成分ガスの濃度が付与された気体状の標準物質である。多くの標準ガスは、一種類の目的成分(例えば一酸化窒素や二酸化炭素)を窒素などの不活性ガスあるいは空気で希釈して調製されている。目的成分は、常温で気体であるメタン・酸素・二酸化硫黄など、あるいは常温では液体であるが蒸気圧・揮発性が高いヘキサン・クロロホルムなどがある。これら多様な標準ガスにより環境測定などのための計測機器が校正され、測定値の信頼性向上に役立っている。

日本における本格的な標準ガスは、大気汚染における計測値の信頼性向上のために使われたのが最初である。現在でも自動車排ガスや大気中の有害物質の計測などが主用途であるが、それ以外の多様な対象についての測定値の信頼性確保のためにも用いられるようになってきている。そこで、この解説では、標準ガスの歴史・現状について最初に述べる。次に日本及び世界で現在供給されている標準ガスの種類や動向、標準ガスを使用する上での注意点などを述べる。

なお、計量法では濃度は「体積百分率」など

と表記されるが、読みやすくするために体積百分率は vol % と体積百万分率は vol ppm などと表記する。

また、参照しやすいように本文中で出てくる略称の内のいくつかを表 1 にまとめた。

表 1 略称一覧

名称	略称
国立研究開発法人産業技術総合研究所 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology	AIST
(上記研究所の)計量標準総合センター National Metrology Institute of Japan	NMIJ
一般財団法人化学物質評価研究機構 Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan	CERI
独立行政法人製品評価技術基盤機構 認定センター National Institute of Technology and Evaluation, International Accreditation Japan	IA Japan
国際度量衡局 Bureau International des Poids et Mesures	BIPM
一般社団法人日本産業・医療ガス協会 Japan Industrial and Medical Gasses Association	JIMGA

【日本の標準ガス供給制度の経緯】^{1), 2), 3)}

昭和 30 年以降の急速な発展に伴い、四日市ぜんそくをはじめとする大気汚染問題が 1970 年前後に深刻化し、大気や排気ガス中の硫黄酸化物・窒素酸化物に代表される汚染物質を計測することが重要となってきた。1971 年に(財)日本産業技術振興協会内に産業計測標準委員会が設置されたのが、標準物質供給についての組織的な検討の最初である。1973 年に計量行政審議会により「公害計測用化学標準物質の標準のあり方」の建議が出され、1974 年に(財)日本産業技術振興協会内にトレーサビリティ体系調査委員会が発足した。測定原理が異なる測定機器間の測定値の偏差、メーカー間偏差、測定機器の型式・安定性などによる測定値のばらつきなどの問題点から、測定値の信頼性を確保するためには一元的なトレーサビリティ体系で供給される標準ガスにより測定機器を定期的に校正することが必要であった。そのため、化学品検査協会(現在の CERI)を中心とした標

準ガスの供給システムが立ち上がり、日本国における本格的な標準ガスがはじめて整備された。そのシステムは、①国立研究機関が一次高純度標準ガスの純度を確定する、②化学品検査協会が国立研究機関の監督のもと二次高純度標準ガスの純度を確定する、③化学品検査協会は二次標準ガスを原料として質量比混合法により基準標準ガスを調製する、④化学品検査協会が③と同様に調製した基準標準ガスを標準ガスメーカーなどの事業者へ供給する、⑤供給された基準標準ガスにより市販標準ガスに値付けする、⑥市販標準ガスを化学品検査協会が所有する基準標準ガスにより検査する、となっており現在と同様な階層構造が取られていた。また、標準ガスの供給システムが立ち上がった同時期に大気中あるいは排気ガス中の硫黄酸化物・窒素酸化物などの大気汚染物質の測定法が JIS 化され、例えば JIS B 7952「大気中の二酸化硫黄自動計測器」(1974 年制定)や JIS B 7981「排気ガス中の二酸化硫黄自動計測システ

ム及び自動計測器」(1975年制定)などにおいて、スパンガスやゼロガスなどの標準ガスを用いることが述べられている。

化学品検査協会による標準ガスの品質検定システムに、1993年の計量法改正により「計量法に基づく校正事業者登録制度 (Japan Calibration Service System (JCSS))」が導入され、特定標準物質を頂点とした校正の連鎖による値づけに基づく供給体系となり、ISO/IEC17025に準拠した品質システムで管理された国家標準(特定標準物質)にトレーサブルな標準ガスの供給が開始された。さらに、いわゆるシックハウス症候群の原因物質であるベンゼン、トルエン、アクリロニトリルなどの揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds : VOC)の標準ガス、およびそれらの混合標準ガスが追加された。2019年4月現在、JCSSにおける標準ガスの登録事業者は、ジャパンファインプロダクツ(株)、住友精化(株)、高千穂化学工業(株)、高压ガス工業(株)、エア・リキード工業ガス(株)の5事業者・6事業所であり、無機系のJCSS標準ガスがこれら事業者から供給されている。

【標準ガスの現状】

公害計測を主目的として標準ガスが始まったが、現在のJCSS標準ガスを含む全標準ガスの使用量の内、目的別では、公害測定用が70%、燃焼カロリーテスト用と雰囲気・反応用が各10%である。業界別では、自動車が40%、鉄鋼・化学が20%、電機と電力・都市ガスが各10%であり、現在においても主に公害計測測定用機器の校正に多くの標準ガスが用いられ、自動車排ガスや煙道ガス中の汚染物質の濃度を正しく計測するために活用されている⁴⁾。標準ガスの日本国内での規模は、JIMGAによると、2013年の一年間の出荷本数約12万本、金額で30億円強であり、ここ数年は微減傾向である⁵⁾。種類ごとの年間出荷本数は、一酸化炭素標準ガスが13,000本、二酸化炭素標準ガスが8,100本、

二酸化硫黄標準ガスが6,800本、一酸化窒素標準ガスが17,500本、酸素標準ガスが14,700本、炭化水素標準ガスが11,100本、ゼロガス(零位調整ガス)が6,100本であった。最近ではJCSS標準ガスの出荷本数が公表されていないが、それまでにおいても年毎に大きな変動はないので、2011年のデータから上記標準ガスの内JCSS標準ガスは約3万本(内6000本強はゼロガス)であったと推測される。

【標準ガスの計量学的分類と認定】

標準ガスをISO Guide 30シリーズの定義に基づき分類すると、「標準物質」あるいは「認証標準物質」に該当する標準ガスと、どちらにも該当しない標準ガスに分けられる。標準物質の定義は、「一つ以上の規定特性について、十分均質、かつ、安定であり、測定プロセスでの使用目的に適するように作製された物質」となっている。多くの標準ガスの場合、「規定特性」は「目的成分ガスの濃度」のことであり、また、「測定プロセスの使用目的」は「計測器・測定系の校正」のことである。したがって、標準ガスは、「一種類以上の目的成分の濃度が、十分均質、かつ、安定であり、測定系の校正に適するように調製されたガス」と言い換えることができる。

認証標準物質は、標準物質についての国際規格であるISO Guide 30シリーズにおいて、「一つ以上の規定特性について、計量学的に妥当な手順によって値付けされ、規定特性の値及びその不確かさ、並びに計量学的トレーサビリティを記載した認証書がついている標準物質」と定義されており、標準物質との大きな違いは計量計測トレーサビリティの有無である。つまり、国家標準あるいはSI単位にトレーサブルな濃度が付与され、その濃度に不確かさが付いている標準物質が認証標準物質である。

NMIJが供給する標準ガスは、標準物質生産に関する国際規格ISO Guide 34及び校正に関する国際規格ISO/IEC 17025に従って生産

され、SI トレサブルな値が付与された認証標準物質である。後述する JCSS 標準ガスは、特定標準物質から実用標準物質までの校正の連鎖を主眼に置いたシステムにより供給され、そのシステムは校正能力に関する国際規格 ISO/IEC17025 がベースとなっているが、JCSS 標準ガスに関する技術指針において、保存安定性の評価が規定されており、また特定標準物質からの校正の連鎖を通じて SI 単位にトレサブルとなっているので、JCSS 標準ガスは認証標準物質相当であると言える。

NMIJ 及び JCSS の指定校正機関・各登録事業者は、IA Japan による第三者認定を受けている。各登録事業者は IA JAPAN の JCSS プログラムにより、NMIJ 及び指定校正機関である CERI は、ASNITE プログラムにより認定を受けている。これら認定プログラムでは、適切な品質システムが構築・運用されている点だけではなく技術面での審査も受ける。登録事業者の場合は、例えば後述する濃度信頼性試験により登録事業者の値付け能力が検証される。NMIJ と CERI は、国際度量衡委員会 (CIPM) が行う各国の計量研究所が参加する技能試験の結果により値付け能力が検証されている。ASNITE プログラム、JCSS プログラムで認定された能力は、IA Japan の Web サイトで確認できる。また、NMIJ・CERI は国際的な技能試験によりその技能が証明されているので、国際度量衡局 (BIPM) が管理する Key Comparison Database (KCDB) に掲載されている範囲の校正能力・標準物質生産能力が国際的に認められている。

【JCSS における標準ガス】

JCSS により供給される標準ガスの使用が明確に求められている例としては、①計量法で定められている取引又は証明時に用いる場合、②環境省が定めた「環境大気常時監視マニュアル」

に従って大気観測を行う場合、③JIS に従ってガス分析を行う場合が挙げられる。

①の場合：計量法第十八条に、「.....正確に計量することができない特定計量器であって政令で定めるものは、政令で定めるところにより使用する場合でなければ、取引又は証明における法定計量単位による計量に使用してはならない。」とあり、特定計量器は計量法施行令第二条により、以下の9種類が定められている。

- 1) ジルコニア酸素計のうち測定可能最高濃度が 5 vol % 以上 25 vol % 以下のもの
- 2) 溶液導電率式二酸化硫黄濃度計のうち測定可能最高濃度が 50 vol ppm 以上のもの
- 3) 磁気式酸素計のうち測定可能最高濃度が 5 vol % 以上 25 vol % 以下のもの
- 4) 紫外線式二酸化硫黄濃度計のうち測定可能最高濃度が 50 vol ppm 以上のもの
- 5) 紫外線式窒素酸化物濃度計のうち測定可能最高濃度が 25 vol ppm 以上のもの
- 6) 非分散型赤外線式二酸化硫黄濃度計
- 7) 非分散型赤外線式窒素酸化物濃度計
- 8) 非分散型赤外線式一酸化炭素濃度計のうち最小目量 100 vol ppm 未満及び最小目量 100 vol ppm から 200 vol ppm でかつ測定可能最高濃度が 5 vol % 未満のもの
- 9) 化学発光式窒素酸化物濃度計のうち測定可能最高濃度が 25 vol ppm 以上のもの

また、特定計量器の使用においては、計量法施行令第九条と計量法施行規則第三条により、「日本工業規格 K 0055(2002)(ガス分析装置校正方法通則)の 5.2(ゼロ及びスパン調整)に適合する方法であって、法第百四十四条第一項の登録事業者が特定標準器などによる校正等をされた標準物質又はこれに連鎖して段階的に標準物質の値付けをされたもの(特定二次標準物質)による標準物質の値付けを行ったものを

使用すること」、すなわち JCSS 標準ガスの使用が求められている。

②の場合：大気汚染防止法第二十二條において、「都道府県知事は、環境省令で定めるところにより、大気の汚染の状況を常時監視しなければならない。」と定められている。常時監視の手順は、「環境大気常時監視マニュアル」⁶⁾に定められているが、その中の「3. 2. 3 標準ガス」において「測定機の校正に使用する標準ガスには、計量法トレーサビリティ制度(JCSS)に基づく1級又は2級の標準ガスを使用する。」と定められている。ゼロ点調整とスパン調整により測定機を校正すると規定されているが、スパン調整時に JCSS による標準ガスが用いられる。常時監視の測定対象成分の中で JCSS と関連する成分は、二酸化硫黄、窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素である。一酸化炭素については JCSS により供給される標準ガスをスパンガスとして用い機器を校正することとなっているが、二酸化硫黄、窒素酸化物については測定濃度が JCSS の濃度範囲よりも低いため、1/100～1/1000 に希釈して機器を校正することとなっている。炭化水素については、メタンとプロパンの2成分が入った標準ガスが推奨されているが、これに対応した標準ガスは JCSS 登録事業者から現時点では供給されておらず、常時監視マニュアルでは JCSS の標準ガスを使用することを定めていない。

③の場合：JCSS による標準ガスの使用が記載されている JIS は、JIS K 0055:ガス分析装置校正法通則及びこの通則を引用している JIS B 7951「大気中の一酸化炭素自動計測器」や JIS B 7981「排ガス中の二酸化硫黄自動計測システム及び自動計測器」などの大気や排ガスの自動測定器についての規格、JIS K 0098「排ガス中の一酸化炭素分析方法」などの排ガス測定法についての規格、JIS K 1105「アルゴン」などの工業用ガスについての規格などが挙

げられ、これらの規格において JCSS 標準ガスにより校正することが推奨されている。

図1にJCSSにおける標準ガスの供給体系とトレーサビリティの概念図を示す。

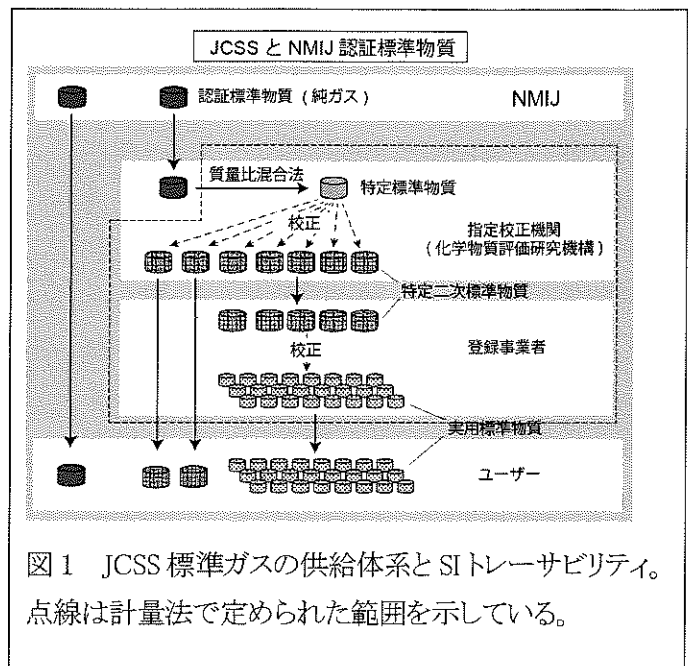


図1 JCSS 標準ガスの供給体系と SIトレーサビリティ。点線は計量法で定められた範囲を示している。

図1の点線で示した範囲が計量法が関与する範囲であり、特定標準物質・特定二次標準物質・実用標準物質の校正の連鎖による階層構造により、少数の特定標準物質から多数の実用標準物質の供給が可能となっている。計量法では、特定標準物質へトレーサブルとなるように校正の体系が規定されているが、SI単位へのトレーサビリティについては考慮されていない。しかし、ISO/IEC 17025などで求められるように、国際的な値の同等性を達成するには SI トレーサブルであることが必要である。特定標準物質は、目的成分の純ガス(例えば純二酸化炭素)を ISO6142 で規定された質量比混合法により窒素あるいは精製空気により希釈して調製される。調製に用いる純ガスの純度が決まっていなくてそれを用いて調製される特定標準物質の濃度も決まらない。そのため、NMIJ が ISO6142 や ISO Guide 35 に示された差数法により SI トレーサブルな純度を付与した高純度ガスを指定校正機関である CERI に供給し、CERI がそれを原料として特定標準物質を調製している。そ

の結果、特定標準物質の濃度が SI トレースブルとなり、JCSS により供給される標準ガス全体が SI トレースブルとなっている。なお、NMIJ が供給している標準ガスの一覧は次章の表 5 中にまとめてある。

計量法において特定標準物質の目的成分、濃度範囲、希釈ガスは、「計量法第 135 条第二項の規定に基づく特定標準器による校正等を行う者等の告示」により定められているが、表 2 にその内の無機系標準ガスを、表 3 に零位調整標準ガスを、表 4 に有機系標準ガスの一覧を示す⁷⁾。表 2～表 4 の種類と範囲は、計量法告示に基づいて、また、供給状況や不確かさは指定校正機関や登録事業者の Web Site の情報に基づいて作成した。ここに示したように、計量法では多くの種類の特定標準物質が定められているが、すべての特定標準物質に対応した標準ガスが登録事業者から供給されているわけではなく、登録事業者からの供給が無い標準ガスは CERI から供給されている。表 2 の JCSS の欄に○がある標準ガスは登録事業者が、jcass の欄に○がある標準ガスは CERI が供給している。表 3 中の一部標準ガスは△となっているが、これは計量法で定められた範囲の一部のみが供給されていることを表している。表 4 に示した有機系標準ガスは、登録事業者からの供給は無く、いずれも CERI が供給している。

登録事業者から供給される標準ガス(ただし、零位調整ガスは除く)には、1級と2級の区別がある⁸⁾。その違いの一つは、表にあるように規格が異なることであり、もう一つの違いは、濃度信頼性試験の頻度である。濃度信頼性試験とは、CERI が特定標準物質を用いて実用標準ガスに付けた値と登録事業者が付けた値とを比較する検査のことであり、1級については全数、2級については3本の内の1本の割合でその検査を行っている(零位調整ガスについては、100本につき1本の割合で検査をしている)。したがって、1級標準ガスは、地方自治体の取締りにお

ける濃度計や環境計量証明事業所における濃度計等の公共性の高い用途での濃度計の目盛校正に用いることが、2級標準ガスは濃度計の日常校正に用いることが推奨されている⁹⁾。

NMIJ をはじめとする各国の計量研から供給される標準ガスは、mol/mol や $\mu\text{mol/mol}$ といった物質質量分率で濃度が表されているが、JCSS における標準ガスの濃度の単位は、vol % や vol ppm などの体積分率が用いられている。JCSS で標準ガス濃度が物質質量分率で表記できない直接の理由は、現在の計量法第四条(別表第三)・計量法単位例第三条別表第三において使用できる単位として質量分率(例えば kg/kg など)と体積分率のみが規定され、物質質量分率の単位が規定されていないことであるが、おそらく歴史的な経緯で初期に標準ガスの濃度単位に体積分率が用いられ、体積分率での値とそれほど大きく異ならないために使用され続けているのではないかと思われる。体積分率の値と物質質量分率の値はほぼ同じであるが、厳密には体積分率の値と物質質量分率の値は各成分の圧縮係数分だけわずかに異なる。物質質量分率への正確な濃度の変換が必要な場合は、どのように実用標準ガスに濃度値を付けたかが関係する場合があるので、標準ガスメーカーに問い合わせることが必要である。

【様々な標準ガス】

国内においては、JCSS により供給される標準ガス以外にも無機系・有機系の多様な標準ガスが大陽日酸(株)⁹⁾・住友精化(株)¹⁰⁾・高千穂化学工業(株)¹¹⁾・高圧ガス工業(株)¹²⁾・日本エアリキード(株)¹³⁾などから供給されている。無機系では、成分としては CO_2 、 CH_4 、 NO など JCSS と同一の成分の他に H_2 、 Cl_2 、希ガス、 HCl 、 HBr 、 NH_3 、水などがある。また、有機系標準ガスの成分としては、ベンゼン・トルエン・キシレンなどの VOC の成分やエタン・アセチレンなどの炭化水素類などがある。

表2 JCSS により供給される無機系標準ガス⁷⁾

種類	範囲	jcss		JCSS	規格	
		濃度	拡張不確かさ(k=2) (%)		1級標準ガス	2級標準ガス
メタン標準ガス (空気希釈)	1 vol ppm~50 vol ppm			○	±1.0	±2.0
プロパン標準ガス (空気希釈)	3.5 vol ppm~500 vol ppm			○	±1.0	±2.0
プロパン標準ガス (窒素希釈)	150 vol ppm~ 1.5 vol %			○	±1.0	±2.0
一酸化炭素標準ガス (窒素希釈)	3 vol ppm~ 50 vol ppm			○	±1.5	±2.5
	50 vol ppm 超~ 15 vol %			○	±1.0	±2.0
二酸化炭素標準ガス (窒素希釈)	3 vol ppm~300 vol ppm					
	300 vol ppm~16 vol %			○	±1.0	±2.0
一酸化窒素標準ガス (窒素希釈)	0.05 vol ppm~0.5 vol ppm	0.1 vol ppm	4.5			
		0.05 vol ppm	12			
	0.5 vol ppm ~ 1 vol ppm			○	—	±5.0
	1 vol ppm 超~ 30 vol ppm			○	±1.5	±2.5
	30 vol ppm 超~ 5 vol %			○	±1.0	±2.0
二酸化窒素標準ガス (空気希釈)	5 vol ppm~50 vol ppm			○	±5.0	—
酸素標準ガス (窒素希釈)	1 vol % ~25 vol %			○	±1.0	±2.0
	98 vol % ~ 100 vol %				±0.1	—
二酸化硫黄標準ガス (窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 0.5 vol ppm					
	0.5 vol ppm ~ 1 vol ppm			○	—	±5.0
	1 vol ppm 超~ 50 vol ppm			○	±1.5	±2.5
	50 vol ppm 超~ 1 vol %			○	±1.0	±2.0
二酸化硫黄標準ガス (空気希釈)	0.05 vol ppm~0.1 vol ppm	0.1 vol ppm	9			
		0.05 vol ppm	19			
アンモニア標準ガス (窒素希釈)	20 vol ppm~ 100 vol ppm	○	1.5			

表3 JCSSにより供給される零位調整標準ガス⁷⁾

種類	範囲	JCSS
発生源用零位調整標準ガス (空気又は窒素)	メタン:0.1 vol ppm 以下	△
	一酸化炭素:0.1 vol ppm 以下	△
	二酸化炭素:0.1 vol ppm 以下	△
	窒素酸化物:0.005 vol ppm 以下	△
	二酸化硫黄:0.005 vol ppm 以下	△
環境用零位調整標準ガス(窒素)	一酸化窒素:0.1 vol ppb	△
環境用零位調整標準ガス(空気)	二酸化硫黄:0.2 vol ppb	△
揮発性有機化合物用零位調整ガス	ベンゼン:0.05 vol ppb	
	トリクロロエチレン:0.01 vol ppb	
	テトラクロロエチレン:0.01 vol ppb	
	クロロホルム:0.01 vol ppb	
	ジクロロメタン:0.01 vol ppb	
	1,2-ジクロロエタン:0.01 vol ppb	
	1,3-ブタジエン:0.01 vol ppb	
	アクリロニトリル:0.01 vol ppb	
	塩化ビニル:0.01 vol ppb	
	トルエン:0.01 vol ppb	
	エチルベンゼン:0.01 vol ppb	
	o-キシレン:0.01 vol ppb	
	m-キシレン:0.01 vol ppb	

表4 JCSSにより供給される有機系標準ガス⁷⁾

種類	範囲	相対拡張不確かさ (k=2) (%)
ジクロロメタン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	1.1
クロロホルム標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	0.9
トリクロロエチレン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	0.9
テトラクロロエチレン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	1.5
1,2-ジクロロエタン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	0.9
ベンゼン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	1.8
1,3-ブタジエン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	2.6
アクリロニトリル標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	2.4
塩化ビニル標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	0.8
o-キシレン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	1.6
m-キシレン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	1.7
トルエン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm ~ 1 vol ppm	1.3

エチルベンゼン標準ガス(窒素希釈)	0.1 vol ppm～ 1 vol ppm	1.3
エタノール標準ガス(空気希釈)	500 vol ppm	0.7
	100 vol ppm～ 500 vol ppm 未満	1.1
	20 vol ppm～ 100 vol ppm 未満	1.3
エタノール標準ガス(窒素希釈)	500 vol ppm	0.6
	20 vol ppm～ 500 vol ppm 未満	0.9
揮発性有機化合物9種混合標準ガス(窒素希釈であって各濃度が同一、かつ、0.1 vol ppm 以上 1.0 vol ppm 以下のもの)	ベンゼン	1
	クロロホルム	1.5
	ジクロロメタン	1
	1,2-ジクロロエタン	2
	トリクロロエチレン	1
	テトラクロロエチレン	1.5
	1,3-ブタジエン	1.5
	アクリロニトリル	5
	塩化ビニル	1
ベンゼン等5種混合標準ガス(窒素希釈であって各濃度が同一、かつ0.1 vol ppm 以上 1.0 vol ppm 以下のもの)	ベンゼン	1
	トルエン	1
	o-キシレン	1.5
	m-キシレン	2
	エチルベンゼン	2
揮発性有機化合物12種混合標準ガス(窒素希釈であって各物質濃度が 1 vol ppm のもの)	1,1-ジクロロエチレン	1
	ジクロロメタン	2.2
	cis-1,2-ジクロロエチレン	1
	1,1,1-トリクロロエタン	1.5
	1,1,2-トリクロロエタン	1
	四塩化炭素	1.4
	ベンゼン	1.1
	1,2-ジクロロエタン	1.5
	トリクロロエチレン	1.6
	テトラクロロエチレン	1.7
	cis-1,3-ジクロロプロペン	2
	trans-1,3-ジクロロプロペン	1.1
揮発性有機化合物7種混合標準ガス(窒素希釈であって各物質濃度が 1 vol ppm のもの)	アセトアルデヒド	12
	トルエン	1
	エチルベンゼン	1
	スチレン	1.2
	o-キシレン	1.4
	m-キシレン	1.2

	p-キシレン	1.8
アセトアルデヒド標準ガス(窒素希釈)	1 vol ppm	4.1

表5 NMIJが供給している標準ガス(2019年6月現在)¹⁶⁾

標準物質番号	標準物質名	希釈ガス, 容器	代表的な認証値 ¹⁾ ($\mu\text{mol/mol}$)
NMIJ CRM 3402	二酸化硫黄	純ガス, 10 L Mn 鋼	999,970 \pm 100 ²⁾
NMIJ CRM 3403	亜酸化窒素(300 $\mu\text{mol/mol}$)	窒素, 10 L Al 合金	302.4 \pm 1.5
NMIJ CRM 3404	酸素	純ガス, 47 L Mn 鋼	1,000,000 \pm 3.1
NMIJ CRM 3406	一酸化炭素	純ガス, 10 L Al 合金	999,963 \pm 11
NMIJ CRM 3407	二酸化炭素	純ガス, 10 L Mn 鋼	999,993.5 \pm 6.2 ²⁾
NMIJ CRM 3408	窒素希釈酸素(10 $\mu\text{mol/mol}$)	窒素, 10 L Al 合金	9.01 \pm 0.19
NMIJ CRM 3409	アルゴン希釈窒素	アルゴン, 10 L Al 合金	10.46 \pm 0.84
			49.92 \pm 0.90
			99.25 \pm 0.96
NMIJ CRM 3410	液化天然ガス分析用窒素	純ガス, 10 L Mn 鋼	999,996 \pm 4
NMIJ CRM 4041 ³⁾	塩化ビニル	純ガス, 3.4 L Mn 鋼	999,000 \pm 1,000 ²⁾
NMIJ CRM 4051	メタン	純ガス, 10 L Mn 鋼	999,999 \pm 18
NMIJ CRM 4052	プロパン	純ガス, 4.8 L Mn 鋼	999,900 \pm 100 ²⁾
NMIJ CRM 4064	エタン	純ガス, 3 L Mn 鋼	999,900 \pm 100 ²⁾
NMIJ CRM 4065	イソブタン	純ガス, 3.4 L Mn 鋼	999,000 \pm 1,000 ²⁾
NMIJ CRM 4066	ブタン	純ガス, 3.4 L Mn 鋼	999,000 \pm 1,000 ²⁾
NMIJ CRM 4067	イソペンタン	純ガス, 1 L Mn 鋼	995,000 \pm 6,000 ²⁾
NMIJ CRM 4068	ペンタン	純ガス, 1 L Mn 鋼	996,000 \pm 8,000 ²⁾
NMIJ CRM 4403	六ふっ化硫黄・四ふっ化メタン 混合標準ガス(排出レベル)	窒素, 10 L Al 合金	SF ₆ : 111.84 \pm 0.41 CF ₄ : 107.11 \pm 0.48
NMIJ CRM 4407	ヘキサン標準ガス(メタン希釈)	メタン, 10 L Al 合金	509.1 \pm 2.3

1) 「 \pm 」の記号に続く数値は、包含係数を $k=2$ (信頼水準 = 約 95%) とした時の拡張不確かさを表す。

2) 高压容器中の気相の濃度について認証している。

3) 特定標準物質調製用としてのみ供給されている。

濃度としては、成分やメーカーにより異なるが概ね 1 vol ppm ~ 数 10 vol % 程度の範囲が供給されている。希釈ガスとしては、N₂、空気はもとより、He, Ar, H₂ などもある。

NMIJ が供給している標準ガスを表5にまとめた。いずれの標準ガスも、SI トレーサブルな認

証値が付与された認証標準物質である。表5中の酸素を除く純ガスの NMIJ CRM については、GC や FT-IR などにより混入が想定される不純物の濃度を定量し、不純物濃度の総和を 1 から差し引く方法(差数法)により認証値を決定している。GC や FT-IR による測定では、NMIJ に

において ISO 6142 に準拠した質量比混合法により調製した標準ガスを用いて検量線を作成し定量している。酸素に関しては、差数法により純度を決定した純酸素認証標準物質を用いて校正した磁気式酸素計により純度を決定している¹⁴⁾、¹⁵⁾。混合標準ガスについては、差数法により純度を決定した高純度ガスを質量比混合法により希釈して標準ガスを調製し、その標準ガスをそのまま認証標準物質とする場合と、質量比混合法により調製した標準ガスを基に候補標準物質に値をつけて認証標準物質にする場合がある。前者の場合、認証値は調製濃度そのものであるが、認証値の不確かさは、質量比混合法における調製の不確かさや標準物質の安定性の他に、調製濃度を GC などにより確認するときの測定の不確かさも合成して決定されている。

標準ガスを供給する容器としては、アルミニウム合金やマンガン鋼製の高圧ガス容器のほか、プッシュ缶などがある。高圧ガス容器は、内容積が 3L~10L 程度の溶接による継目のない「継目なし容器」が用いられることが多い。継ぎ目なし容器は押し出し成型により製作されており、そのままでは内面は平滑ではない。また、日本においては高圧ガス保安法により耐圧試験には原則として水圧試験が義務付けられているが、その時に用いる水により表面が荒れたり汚染されたりする可能性が高い。表面の凹凸が多いほど表面積が広くなり、吸着の活性点が増えるため、標準ガスの目的成分がより物理的・化学的に吸着しやすくなる。また、容器内表面に付着する汚染物質への吸着や汚染物質との化学反応を起こす可能性がある。したがって、吸着性・反応性のあるガス種の標準ガスや低濃度の標準ガス、あるいは長期間の安定性が必要な標準ガスの場合、内面を用途に応じて研磨、洗浄、化学処理をした高圧ガス容器を用いるのが好ましい。

後述する国際原子力機関 (International Atomic Energy Agency; IAEA) の CO₂ 同位体

比標準ガスは、ホウケイ酸ガラス管 (直径 9 mm、長さ 30 cm、約 400 μmol 封入) で供給されている。供給開始からすでに 10 年以上たっているため、3 種類の内 2 種類が品切れとなり次ロットの開発が進められているが、運搬・取扱いの観点から長さ 10 cm~15 cm の銅製パイプに封入する形態で供給することが検討されている。

標準物質についてのデータベースとして、日本国内の標準物質については NMIJ が管理している標準物質総合情報システム (RMInfo)¹⁷⁾ が、世界の標準物質については Code d'Indexation des Matériaux de Référence (COMAR)¹⁸⁾ があり、これらデータベースは SI 単位や国家標準にトレーサブルな標準ガスの検索に便利である。

RMInfo には様々な標準物質が登録されているが、標準ガスについては JCSS により供給される標準ガス、NMIJ が供給している認証標準物質 (特定標準物質の原料として用いられる高純度標準ガスと SF₆ や CF₄ など半導体産業で使われる地球温暖化係数の高いフッ素系ガス測定用標準ガス) の約 120 件が収録され、いずれも SI トレーサブルな値が付与されている。余談であるが、RMInfo には標準ガス以外にも様々な標準物質 (鉄鋼標準物質、非鉄標準物質、無機標準物質、有機標準物質、物理的特性用標準物質、生物学・臨床用標準物質、生活関係標準物質、産業用標準物質) が約 8000 件登録されている。

COMAR には約 700 件の標準ガスが登録されているが、NMIJ をはじめとする各国の計量研究所などが供給している標準ガスを検索することができる。登録されている標準ガスは、公害測定やプロセス管理を主目的とした標準ガスが多く、その他に炭化水素標準ガス (天然ガス成分分析用) や冷媒や半導体プロセスなどに用いられているフッ素系化合物の標準ガス (温室効果ガス・オゾン破壊物質分析用) が登録されている。また、IAEA などが供給している ¹³C/¹²C

や $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ などの同位体比標準ガスについても登録されている。ただし、COMAR では、これら同位体標準ガスは「標準ガス」ではなく、「同位体標準」のカテゴリーに分類されているので、検索時にはその点を注意する必要がある。

標準ガスの多くは、現在においても、大気・排ガス中の測定など安全・安心に資しているが、天然ガスなどのエネルギーガス用の標準ガスや、気候変動の予測やその機構解明に役立つであろう温室効果ガス用標準ガスが重要性を増しつつある。

天然ガスは熱量単位で取引されているが、天然ガスのメタン・プロパンなどの各成分を定量して単位量当たりの熱量を求める方法が ISO や GPA (Gas Processors Association) の規格で定められている。ISO-14111 では、SI 単位への計量計測トレーサビリティの必要性が述べられており、そのため 2000 年代後半にドイツ・韓国・中国の計量研究所から天然ガス成分定量用の標準ガスが供給開始された¹⁹⁾。多くの天然ガス用標準ガスは、C1~C6 までの飽和炭化水素・窒素・二酸化炭素のすべてあるいはその一部をメタンで希釈して調製されている。日本では、標準ガスメーカーから天然ガス用標準ガスが供給されているが、国家計量標準にトレーサブルな標準ガスとはなっていない。そのため、天然ガス標準ガスを調製・値付けするのに必要となる C1~C6 の純ガス(純エタン、純ブタンなど)の標準ガスを NMIJ が供給している。また、日本の天然ガス組成分析の能力を示すために、2019 年 6 月現在、BIPM が主催する天然ガスの組成分析の国際比較に NMIJ が参加している。

水素は燃料電池のエネルギー源として用いることで、温室効果ガスフリーのエネルギー源となることが期待され、ISO 14687-2 で燃料電池の性能維持を主眼としてその品質が規格化されている²⁰⁾。COMAR で調べた結果、2015 年 12 月現在において各国の計量研究所から水素標

準ガスは供給されていないが、ISO 14687-2 を念頭に置いた水素の不純物分析についての国際比較が 2013 年からヨーロッパの計量研究所を中心として行われている。

温室効果ガスとしては、半導体産業などで使われているフッ素系化合物の標準ガスが 2000 年代後半に韓国などからも供給が開始され、NMIJ から 2005 年から供給されている。二酸化炭素やメタンといったいわゆる典型的な温室効果ガスは、世界気象機関 (World Meteorology Organization, WMO) の全球大気観測 (Global Atmosphere Watch) プロジェクトにより全世界において観測されているが、観測機関向けの標準ガスは World Calibration Center を頂点とした体制により供給されてきている。WMO による標準ガスと各国の計量研究所の標準ガスとの間には長らく直接的な関係は無かったが、2010 年に各国の計量研究所が参加する国際度量衡委員会と WMO の間で国際相互承認協定が結ばれ、一酸化炭素やメタンなどについて標準ガスの比較が行われるなど、計量研究所の大気観測用標準ガスへの貢献が期待されている。NMIJ は、このような背景や、長年 WMO の標準ガスでは無く独自の標準ガスを用いて観測してきた日本の機関からの要望を受けて、2022 年度までに二酸化炭素・一酸化炭素・亜酸化窒素・メタンについての大気観測用標準ガスを開発することとなっている。

【標準ガスの使い方】

標準ガスの使い方において実験上の重要なポイントは、表示されている濃度のガスが測定器に毎回一定量導入されることであり、試料の流量や濃度がより低いほど、あるいは、目的成分の化学的・物理的吸着性が高い場合に問題となることが多い。以下に主にこの観点から筆者が日ごろ注意している幾つかのポイントを列挙する。

なお、CERI が公開している「標準ガスの使い方について」⁸⁾の内容とできるだけ重複しないように気をつけた。この文書は、JCSS 標準ガスの使い方として書かれているが、一般的な標準ガスの使用時においても非常に参考になるので、ご一読をお勧めする。

1. デッドボリューム(袋小路)からの混入 圧力調整器に一般的についている一次側・二次側の圧力を測定するためのブルトン管式圧力計は、その構造上ブルトン管部分が袋小路になっている。そのため、例えば大気暴露した圧力調整器を標準ガスの容器に接続し、そのまま低濃度の窒素を測定しようとする、ブルトン管にたまっている高濃度の窒素が少しずつ出てくるために、正しく窒素を定量することができない。ブルトン管内にたまったガスを測定する標準ガスで置換することが重要であり、圧力調整器の出口にバルブを付け、①バルブを閉じた状態で標準ガスの容器元バルブを開け、圧力調整器内を標準ガスで満たしたのち、②標準ガスの容器元バルブを閉じて出口バルブを開け圧力調整器内のガスを大気解放する、ことを繰り返すことにより圧力調整器内のガスを標準ガスに置換することができる。極低濃度の酸素や窒素を測定するときは、この置換を多数繰り返すことが必要である。1 $\mu\text{mol/mol}$ の窒素を二次側の最高設定圧が 300 kPa(G)の圧力調整器を用いて測定する場合、使用できる設定圧は 200 kPa(G) = 300 kPa(A)であるため一回の置換では、100 kPa(A)/300 kPa(A) = 1/3 にしかならない。したがってブルトン管内のガスが 1 $\mu\text{mol/mol}$ 以下になるには、13 回置換操作をする必要がある(800,000 $\mu\text{mol/mol} \times (1/3)^{13} = 0.5 \mu\text{mol/mol}$)。この計算では、ブルトン管内で十分に混ざり合うことが前提となっているが、実際にはそうならない可能性が考えられるので、置換を確実にするにはさらに置換する回数を増やす必要がある。②の操作で真空ポンプにより排気すればより効率的に置換が行え、1kPa(A)まで真空引きがで

きるとすると、数回の置換で 1 $\mu\text{mol/mol}$ 以下になる。ただし、可燃性・毒性・腐食性・支燃性があるガスの場合には、真空ポンプがそれら性質に対応していることや真空ポンプからの排気処理について注意する必要がある。

測定装置に導入するガスを切り替えながら測定することはしばしば行われるが、図 2(a)に示すようなラインを用いてスパンガス、零位調整ガスの切り替えを行うと、零位調整ガスのラインにデッドボリュームがあるため、このデッドボリュームからスパンガスが少しずつ零位調整ガスに混入してしまう。実際の配管ではより込み入っているためデッドボリュームの有無が分かりにくくなるので、ゼロガスを測定するときのラインをたどっていきデッドボリュームが無いことを一度は確認するほうが良い。デッドボリュームの問題を解決するには、配管を工夫することのみならずバルブ自体にデッドボリュームが無いものを使う必要が有る。三方ボールバルブを用いる場合は図 2(b)のように、ダイヤフラムバルブを用いる場合は例えば図 2(c)あるいは(d)のように配管を組めばよい。図 2(b)の場合、三方ボールバルブは一つのパルブで流路を切り替えられ便利であるが、ダイヤフラムバルブよりは気密性が高くないので一般的には極低濃度の測定には向いていない。三方ダイヤフラムバルブは構造上一方向の開閉しかできず、残りの一方向は常に開いている(例えば、図 2(c)において、a-b 間は常に開、c-d 間のみ開閉ができる)。そのため、三方ダイヤフラムバルブを用いる場合は、図 2(c)のように2つのバルブが必要である。図 2(d)は2方バルブのみを用いた例である。ニードルバルブなどの流量調節バルブあるいは長い細管により作った流路抵抗から少しずつ廃棄することにより、デッドボリューム中のガスを置換することができる。なお、より多くの試料を切り替える時には、マルチポジションバルブを使うことが多いと思われるが、ローター部分からのリークを防ぐために、ヘリウムによるパージや使用していない時でも

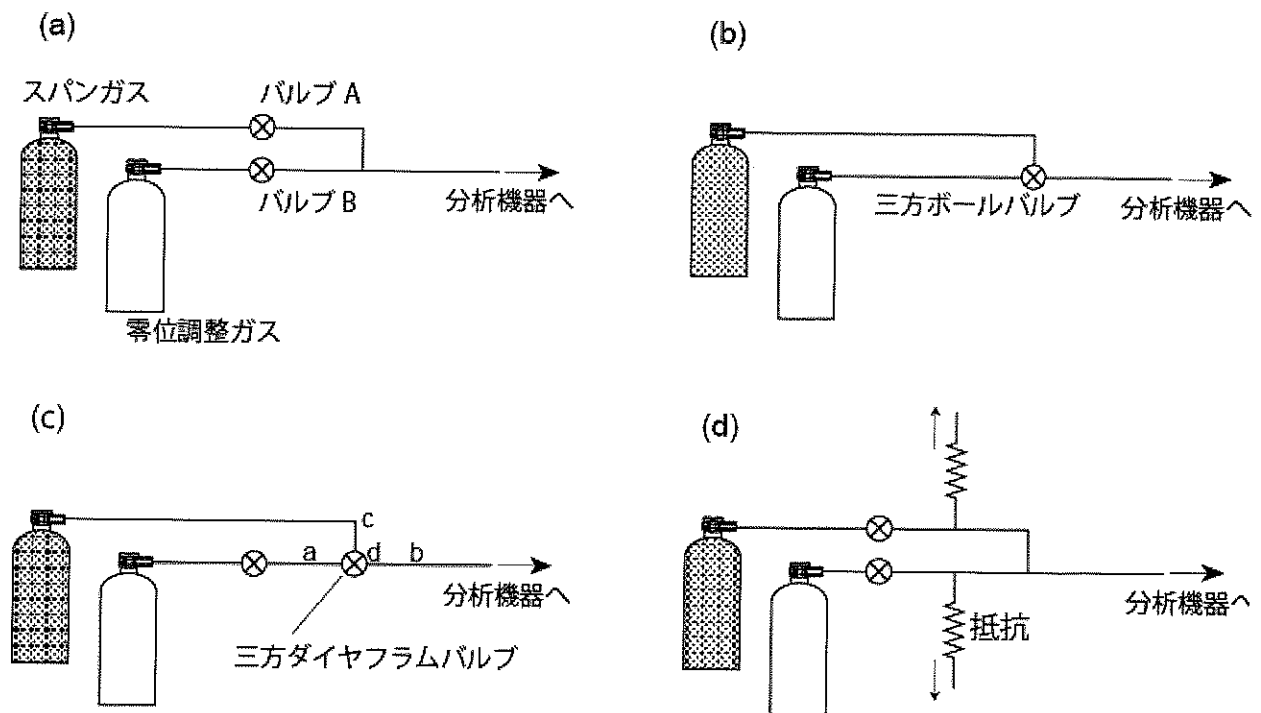


図2 試料切替ライン

少しだけ試料が流すことができるバルブが市販されている。

2. 継手などからのリーク 一般的に用いられている継手は、金属面同士を強く密着させる2圧縮リング式の面シールタイプと継手の突起の間に挟んだ金属ガスケットを強く圧縮することによりシールする金属ガスケット方式がある。2圧縮リング式は、安価な道具のみで適切な長さのチューブに継手を付けることができ、また着脱ごとに毎回部品を取り換える必要がないため、広くガス分析に用いられている。この継手の使用上の注意点は、取り付け時に決められた手順によりナットを締め付けることであり、締め付けが弱いとガスが漏れてしまうし、締め付けを強くしすぎるとバックフェルルが食い込んでしまい継手の耐久性を落としてしまう。2圧縮リング式の継手は、ミリメートル管用のものとインチ管用のものがある(例えば 1/8 インチと 3 mm、1/4 インチと 6

mm)。当然サイズが若干異なるので混用してしまうとリークの原因になる。フェルルなどは見た目での区別が難しいため、ナットの角を落とすなどによりミリメートル用とインチ用で外形が異なるようにしている。もしも締め付けに余分な力が必要な場合は、この混用をしていないか注意したほうが良い。

ガスケット方式の継手は、2圧縮リング式の継手よりもシール性が良いため、微量成分の測定などによく用いられている。継手部分は配管に溶接により取り付けられているので、2圧縮リング式のように自由に配管長を変えたりすることはできない。また、ガスケットは接続時に継手の突起部により塑性変形してしまうため、着脱ごとに新品に取り換える必要がある。突起に傷が入ってしまうとリークの原因になるので、未使用時はキャップなどを付けることにより突起部を保護することが必要である。締め付け時は、オスナット・

メスナット共に回転できるようになっている場合があるが、オスナットを回転させて締め付けるとガスケットがオス側の継手の突起部に焼き付くことがあるので、必ずメスナットを回転させなければならない。

リークの確認方法としては、配管系にガスを加圧して入れ継手部分などに発泡液をつけて泡の発生の有無により確認する方法と、加圧して入れるガスにヘリウムを用い漏れ出で来るヘリウムをヘリウムリーク検出器で検出する方法(スニッファー法)がある。

ヘリウムを検出する方法の場合、ヘリウムを配管系に入れなければいけない手間があるが、発泡液などによる汚染を心配しなくてもよい利点がある。市販されているヘリウムリーク検出器には、質量分析計によりヘリウムを選択的に検出する方式と、ヘリウムと空気の熱伝導度が大きく異なることを利用した熱伝導度検出器でヘリウムを検出する方式の2種類がある。質量分析計を用いたリーク検出器は、感度が良く、真空吹付け法などスニッファー法以外の方法によるリーク検出法も適用できるが高価である。熱伝導度検出器を用いたリーク検出器は安価であり、最近においては、発泡液法で小さな泡がプクプクと出るくらいのリークを検出できる機種が出てきており、一般的なガス分析においては実用に耐えうる水準に達している。

継手においてリークを確認する場所は、ガスケット型の継手の場合はナット部分に開いているリーク検出用の小さな穴から、面シール継手の場合はメスナットと配管の間の隙間からリークしたガスが出てくるので、ここに検出器のノズル、あるいは発泡液をたらしてリークの有無を確認するのが良い。

3. 配管などの内面への吸着・脱離 吸着性や蒸気圧が低い分析種を測定する場合は、試料が通過する配管・圧力調整器・バルブなどに吸着して測定器に入る時の濃度が低下することや、逆に非常に濃いガスを測定した後などは、配管

などに吸着した分析種が脱離して濃度が増加することが懸念されるので、連続して何回か測定し測定値が変動しなくなっていることを確認しなければならない。分析対象にもよるが、値が安定するまでに数時間以上かかる場合もあり、濃度が低いほど測定値が安定するのに時間がかかる。

測定値を早く安定させるには、内面への吸着量を少なくするか、あるいは吸着平衡が速く達するようにすればよい。内面への吸着量を減らすには内表面をできるだけ小さくすることが有効であり、その方法としては、配管の長さ短くする、配管の径を細くする、圧力調整器は小型で一段式のタイプを用いる、ことが挙げられる。圧力調整器に一般的に付いているブルトン管式の圧力計は、デッドボリュームとなるため吸着した分子が無くなるのに時間がかかるので、電子式の圧力計を用いる、あるいは可能ならば圧力計を用いないことも検討したほうが良い。表面を研磨(電解研磨管など)することや表面を化学処理することにより、凹凸がなくなり表面積が小さくなるとともに化学的な吸着に対する活性点が少なくなり、吸着量を減少させることができる。吸着平衡を速くするには、配管系を加熱することが有効である。ただし、一般的なバルブには樹脂製パッキンが用いられているため耐熱温度があることや、樹脂から測定の妨害成分が揮発して出てくることもあるので、これらの点について注意が必要である。

4. ボンベ内の圧力 ボンベ内の圧力が下がってくると、ボンベ内面に吸着していた分析種が脱離し、その結果濃度が上昇することがある。標準ガスとして使えるボンベ内の圧力の下限の目安は 1 MPa であるが、ベンゼン・クロロホルム・テトラクロロエチレンなどでは、ボンベ内の圧力が 4 MPa~2 MPa の間で濃度が上昇するという報告がある²⁾。この現象は、目的成分の吸着性が高い標準ガスに起きやすいので、そのような標準ガスを用いる場合は注意が必要である。

一般的によく用いられている機械式の圧力調整器は、その構造上ポンペ内の圧力が減少すると圧力調整器の二次圧が上昇する。したがって、多量の試料を測定するときは、時間が経つほど試料の圧力が増加し、見かけ上濃度が上昇する。これを解決する方法としては、多段で圧力を調整する(可能ならば、最終段は電子式圧力調整器を用いる)ことや、試料の絶対圧を測定しピーク面積や吸光度を絶対圧で補正することが挙げられる。

5.濃度の単位 標準ガスの濃度は、標準ガスの単位量あたりに含まれる目的成分の量であり、例えば標準ガス1 mol 中に目的成分が C mol 含まれる時、 C mol/mol と表される。単位量が m^3 、目的成分の量も m^3 で表される場合、JCSS 標準ガスで用いられている体積分率となる。このように分母・分子の単位が明記されている場合は表示されている濃度の意味が明瞭であるが、濃度が%、ppm、ppb により表されている時は注意が必要である。そもそも%、ppm、ppbなどは単に相対率を表しているだけであり、mol/mol や m^3/m^3 だけではなく、kg/L や kg/kg といった量にも使われる場合がある。従って、%などにより濃度が表記されている場合は、それが mol/mol、 m^3/m^3 、kg/L などの内のいずれを意味しているのかを明確にする必要がある。また、他者へ濃度を伝える時には、誤解を避けるために mol/mol などのように単位を明記する方が望ましい。

【おわりに】

標準ガスの歴史や現状、標準ガス使用時の注意点などを述べたが、本解説が標準ガスについての理解の一助となれば幸いである。

文献・出典

- 1) 栗原力, 小島益生, 篠田和男, 野村杉哉, 大気汚染学会誌, 20(4), 235-250 (1980).
- 2) 昭和50年版 科学技術白書「安定的発展への新たな要請を踏まえて」、
http://www.mext.go.jp/b_menu/hakusho/html/hpaa197501/hpaa197501_1_001.html
- 3) 上原伸二, 西野朋恵, 「CERI の国際比較の歴史」、平成25年度標準ガスクラブ、
https://www.nmij.jp/~nmijclub/gas/docimg/s/Uehara_2013FY.pdf
- 4) ガスレビュー No.760, p.37, 2013年
- 5) [http://www2.jimga.or.jp/dl/sangyo/all/statistics/regular/others/HyoujunGasuJisseki\(09-13\).pdf](http://www2.jimga.or.jp/dl/sangyo/all/statistics/regular/others/HyoujunGasuJisseki(09-13).pdf)
- 6) 環境省、環境大気常時監視マニュアル第6版、http://www.env.go.jp/air/osen/manual_6th/index.html
- 7) 化学物質評価研究機構、「標準物質(標準ガス・標準液)の供給・値付け」
http://www.cerij.or.jp/service/08_reference_material/index.html
- 8) 化学物質評価研究機構、「標準ガスの使い方について」、http://www.cerij.or.jp/service/08_reference_material/JCSS_03_file01.pdf
- 9) <http://www.tn-specialtygases.jp/catalog/standerd/index.html>
- 10) <https://www.sumitomoseika.co.jp/product/gas.php>
- 11) <http://www.takachiho.biz/index2.html>
- 12) http://www.koatsugas.co.jp/catalogue/gas/specialty_gas.pdf
- 13) <https://industry.airliquide.jp/JCSS-standard-gas>
- 14) 下坂 琢哉, 加藤 健次, 「差数法により値付けした高純度酸素認証標準物質の開発」, 分析化学, Vol. 62(2013) No. 1, P11-17

- 15) 下坂 琢哉, 「高精度磁気式酸素計により
値付けした高純度酸素認証標準物質の開発」,
分析化学 Vol. 62(2013) No. 12,
p1117-1124
- 16) <https://www.nmij.jp/service/C/crm/>
- 17) <https://www.nmij.jp/rminfo/>
- 18) <http://www.comar.bam.de/en/>
- 19) ISO 14111:1997, “Natural gas –
Guidelines to traceability in analysis”.
- 20) ISO 14687-2:2012, “Hydrogen fuel –
Product Specification –“ Part 2:”Proton
exchange membrane (EPM) fuel cell
applications for road vehicles.
- 21) 西野 朋恵, 春末 哲史, 丸山 正暁, 「高
圧ガス容器に充填された揮発性有機混合標
準ガスの消費に伴う濃度変化」, 分析化学
Vol. 55(2006) No. 3, P199-203

本稿は、一般社団法人日本環境測定分析協会が発行する「環境と測定技術 / Vol.43 No.2 2016」から許可を得て転載したものです。原稿は、2015年ごろに作成されたものですが、本文の基本的な内容を変更せずに一部情報を更新し、会報用に編集して掲載したものです。転載について快諾下さった一般社団法人日本環境測定分析協会及び執筆者に感謝いたします。
(事務局)

国際会議の出席報告

一般財団法人化学物質評価研究機構
化学標準部技術第一課
上原伸二

物質質量諮問委員会(CCQM)の会議では、基幹比較に関する諸問題について話し合われています。CCQMのワーキンググループの内、2019年4月に開催されたガス分析ワーキンググループ会議に参加しましたので、その一部について報告いたします。

現在進行中の一酸化窒素の基幹比較CCQM-K137では、参加機関が試料(30 $\mu\text{mol/mol}$ NO in N_2 及び70 $\mu\text{mol/mol}$ NO in N_2)を調製し、保存安定性を確認してから、幹事機関に送付します。幹事機関では試料中のNO及び不純物を測定し、返却します。参加機関では再度保存安定性の評価を行い、最終的な参加機関としての報告書を提出、というプロトコルで実施しています。

NO標準ガスは、用いる原料(NOの純ガス)による不純物、希釈ガス中の不純物及び調製中の大気のコントラミネーションの影響など、注意しなければならないことが多い標準ガスです。用いる原料は、販売時の圧力が高い場合や購入後時間が経過すると不均化反応により NO_2 と N_2O が生成することが知られています。また調製した試料中に酸素が存在すると、 NO_2 が生成します。また水分も存在すると硝酸を生成します。そのため、幹事機関では、試料中の不純物として、水分、 NO_2 及び N_2O 等の測定を実施しました(22ページ上)。試料中の N_2O は、ほぼ原料中の不純物と推察できます。 NO_2 は原料中の不純物、NOと酸素が反応してできたものの両方の可能性があります。水分に関しては、原料由来、希釈ガス由来、調製中のコントラミネ

ーションと考えられる原因は色々あり特定はできません。

この不純物測定の結果からすると、多くの機関が高純度の原料を使用し、2機関は不純物の多い原料を使用したと推察されます。

比較の結果としては22ページ下になります。図の横軸は参加機関を表しています。CERI以外の機関名はまだ公表できないので、伏せてあります。縦軸は、(試料調製値) - (基幹比較の参照値)になります。一般的に、参照値と調製値の差が小さければ良い結果といえます。今回の基幹比較の参照値は、幹事機関の測定結果から計算しています。今回の結果としては、試料中の不純物の多い2機関は、参照値と試料の調製濃度との乖離が大きく、それ以外の機関は、不確かさの範囲で参照値と一致していました。しかし一方がマイナス、他方がプラスになっていました。不純物が同様に検出されているのに、結果のかたより方が異なっていることの原因は良く分かりません。

各機関は、自ら調製した標準ガスの検証を行って、基幹比較に参加します。しかし、結果が参照値から乖離する機関が度々あることを考えると、かたよりを検証で明らかにすることの難しさが分かります。

(この内容は、令和元年7月12日に開催された令和元年度標準物質協議会 通常総会の審議終了後に行われた報告内容を掲載したものです。)



CIEP (国際教育研究センター)



国際会議

(物質質量諮問委員会(CCQM)
ガス分析ワーキンググループ (GAWG))

出席報告 (2019)

(一財) 化学物質評価研究機構

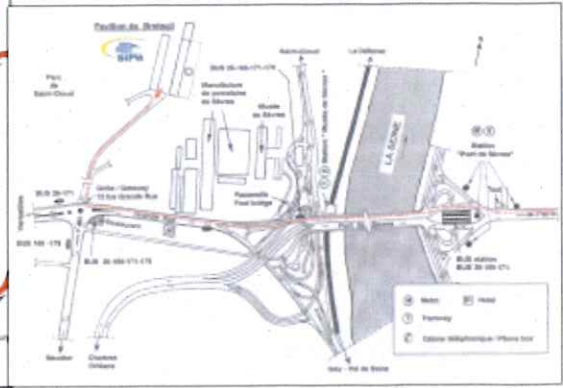
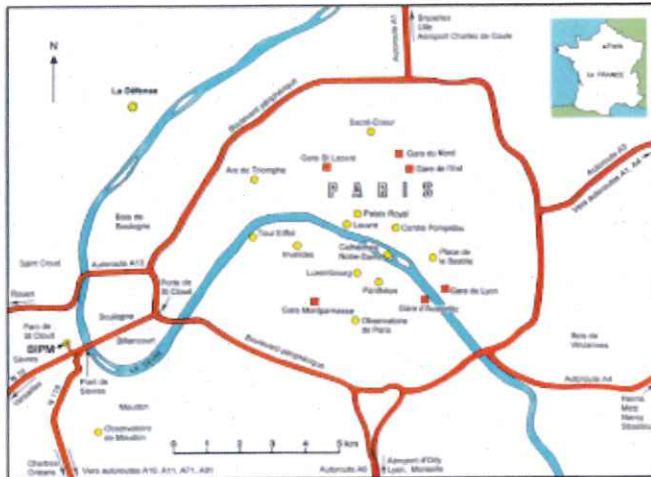
上原 伸二

報告内容

1. BIPM (国際度量衡局) の場所について
2. 現在進行中のGAWGの基幹比較
3. CCQM-K137, NO in N₂ の概要
4. CCQM-K137, NO in N₂ の結果
5. 試料中の不純物(NO₂, N₂O, H₂O)測定
6. 複数の分析計による試料の測定結果
7. 結果 (KCRVと試料濃度の差)

1. BIPM (国際度量衡局) の場所について

BIPMのホームページより <https://www.bipm.org/en/conference-centre/directions/>



© 2019 CERL Japan 3

2. 現在進行中のGAWGの基幹比較

CCQM GAWG: 2019年4月8日から4月9日にBIPMの近くのCIEPで実施
Final report が発行された基幹比較

- 1) CCQM-K116, water vapor in N₂ (NMIJが参加)
- 2) CCQM-K120, CO₂ in Air (NMIJが参加)

測定が終了又は現在進行中の基幹比較

- 3) **CCQM-K137, NO in N₂ (CERIが参加)**
- 4) CCQM-K74.2017, NO₂ in N₂ (CERIが参加)
- 5) CCQM-K117, NH₃ in N₂ (CERIが参加)

準備中又は今後実施予定の基幹比較

- 6) CCQM-K118, natural gas in N₂ (NMIJが参加) 遅れています
- 7) CCQM-26b.2019, SO₂ in Air (CERIが参加予定)
- 8) CCQM-K3.2019, Automotive Exhaust Gases (CERIが参加予定)

© 2019 CERL Japan 4

3. CCQM-K137, NO in N₂ の概要

目的：NO標準ガスの調製能力の比較

- 1) 参加機関が試料（30 μmol/mol及び70 μmol/mol）を調製
- 2) 試料の保存安定性（3か月程度）を確認
- 3) 試料を幹事機関(BIPM)に送付及び調製濃度の報告
- 4) BIPMで複数の測定法(UVとCLD)で測定
- 5) BIPMで不純物を測定(FTIR)
- 6) 参加機関に返却
- 7) 参加機関で保存安定性（3か月程度）の確認
- 8) 参加機関が、保存安定性を考慮に入れた報告書を作成
- 9) BIPMが全体の報告書を作成

UV: 紫外分光光度計
CLD: 化学発光分析計
FTIR: フーリエ変換赤外分光光度計

©2019 CERI, Japan 5

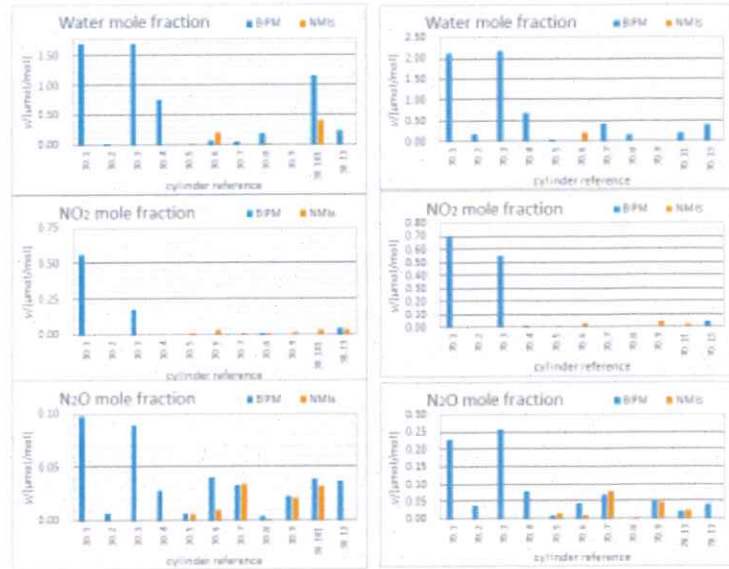
4. CCQM-K137, NO in N₂ の結果

- 1) 保存安定性（返却後の試料の濃度）に問題がある試料について、参加を取りやめた機関もあった。
- 2) BIPMは不純物として、水分、NO₂ 及びN₂Oに重点を置き報告書作成
- 3) UVとCLDの測定結果に差がある試料（2機関）があった。
- 4) FTIRでも測定した。
⇒UVの測定結果とよく一致した。
- 5) KCRV（基幹比較の参照値）と、不確かさの範囲で一致しない試料（2機関）あった。
- 6) UVの測定結果から、KCRVをGeneralised Least-Square (GLS) により計算する。

©2019 CERI, Japan 4

5. 試料中の不純物(H₂O, NO₂, N₂O)測定

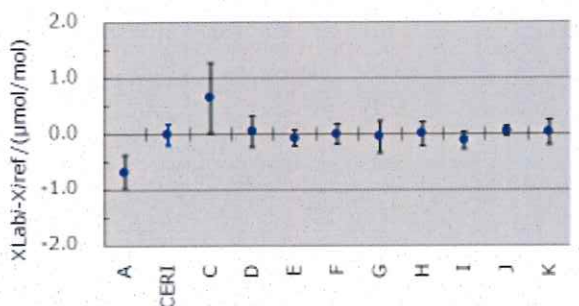
- 1) CERIの試料は、30.2と70.2
- 2) CERIの試料の不純物は比較的に低濃度
- 3) 30.1、30.3、70.1、70.3の試料は、全ての成分で他試料と比べると高い濃度で検出されている。



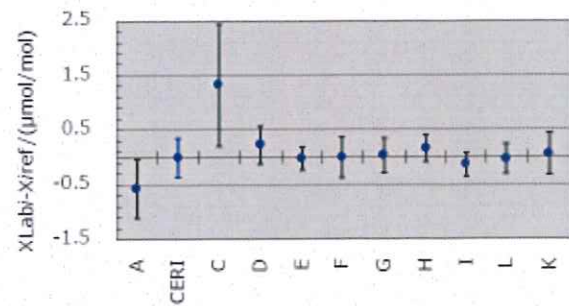
©2019 CERI, Japan 7

6. 結果 (KCRVと試料濃度の差)

- 1) CERIの結果は、30 $\mu\text{mol/mol}$, 70 $\mu\text{mol/mol}$ 共に、暫定的なKCRVとよく一致している。
- 2) CERIのNO標準ガスの調製能力が、十分であることが分かった。
- 3) 30 $\mu\text{mol/mol}$, 70 $\mu\text{mol/mol}$ 共に、良くない結果の機関があった。



Graph of equivalence at the nominal mole fraction 30 $\mu\text{mol/mol}$.



Graph of equivalence at the nominal mole fraction 70 $\mu\text{mol/mol}$.

©2019 CERI, Japan 8

ご静聴ありがとうございました



10

令和元年度通常総会報告

令和元年度標準物質協議会通常総会が、令和元年7月12日16時から化学物質評価研究機構本部大会議室で開催されました。千葉会長はじめ、会員18名、オブザーバー9名の合計27名の参加がありました。また、委任状が1名の会員から提出され、事務局から出席者と委任状出席者の合計が会員の過半数に達した旨の報告が行われ、総会が成立するとの宣言がありました。次いで、千葉会長が議長を努め、平成30年度総会の議事録(案)を確認した後、議事録として承認されました。また、事務局から令和元年度議事録の署名人に二田氏(純正化学)及び岩崎氏(高千穂化学工業)の指名がありました。

次に事務局から平成30年度の事業報告並びに収支決算書について説明が行われ、監査人の岩崎氏(高千穂化学工業)及び藤川氏(関東化学)から会計処理が適正に行われていたとの報告がありました。

事業報告では、会報(第80号、第81号及び第82号)の発行、講演会を実施したこと、外部委員会への委員派遣状況等が報告されました。

令和元年度事業計画案については引き続き会報を発行すること、見学会又は講演会を開催する方向で検討することなどが提案され承認されました。令和元年度予算については、収支予算書(当日、一部修正)が承認されました。

人事については、令和元年6月の役員の任期満了に伴い、規約第12条に従い次期役員の選任が行われました。事務局からの提案による現役員の続投が承認されました。その後、総会途中での理事互選により、会長、副会長、常務理事の選任が行われ、令和元年6月までの体制と同じ体制が承認されました。また、「久保田

正明 名誉会員」の「顧問」への再委嘱についての提案があり、承認されました。

さらに、オブザーバーとして初めてご参加いただいた方の自己紹介がありました。

その後、CERI 上原氏より、CCQM GAWG 会議(物質量諮問委員会 ガス分析ワーキンググループ会議)の参加報告がありました。

以上をもって17時30分に閉会となりました。

(事務局 四角目)



総会の様子



役員会の様子

編集後記

間もなく梅雨が明け、暑い夏がやってきそうですが、皆様いかがお過ごしでしょうか。会報第 83 号をお届けいたします。

下坂様には「環境と測定技術」掲載の標準物質シリーズ No.6 を転載いただきました。

標準物質の中でも重要な部分を占める標準ガスの現状と使い方について分かりやすく解説していただきました。大変有意義な内容と思います。

上原様には令和元年度通常総会の審議後に、物質量子委員会 ガス分析ワーキンググループ会議への参加報告について紹介いただきました。その際の発表内容の概要とパワーポイ

ントの資料を掲載しました。

令和元年 7 月 12 日に開催されました令和元年度標準物質協議会通常総会の内容についても記載しました。活動内容として、見学会開催で検討中です。見学内容は、決定できていませんが、できるだけ早く具体的な内容をご案内できるようにしたいと考えています。しばらくお待ちください。

皆様方のご協力によりまして第 83 号を発行することができました。引き続き、皆様からのご寄稿をいただきたく、よろしくお願い申し上げます。

(四角目)



(カラミンサと蜜蜂 埼玉県宮代町)

〒345-0043

埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地

一般財団法人化学物質評価研究機構内

標準物質協議会 事務局 四角目和広

Tel. 0480-37-2601 Fax. 0480-37-2521

E-mail shikakume-kazuhiro@ceri.jp