

株式会社堀場エステック

開発本部 開発設計3部

国際単位系にトレーサブルな標準ガスの 値付け濃度範囲の簡易な拡張方法

14th September, 2016

○佐々木 智啓¹・渡邊 卓朗²・芳村 智孝¹・鳴上 翔士¹
堀場エステック¹・産総研²

産総研との共同研究成果

はじめに

■ 標準物質の計量計測トレーサビリティの要求

● ISO Guide 34

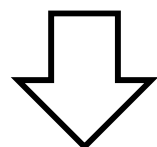
標準物質生産の能力に関する一般要求事項

● ISO/IEC 17025

試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項

● Proficiency test of ISO/IEC 17043

適合性評価-技能試験に対する一般要求事項(外部精度管理)



■ 分析値の信頼性確保

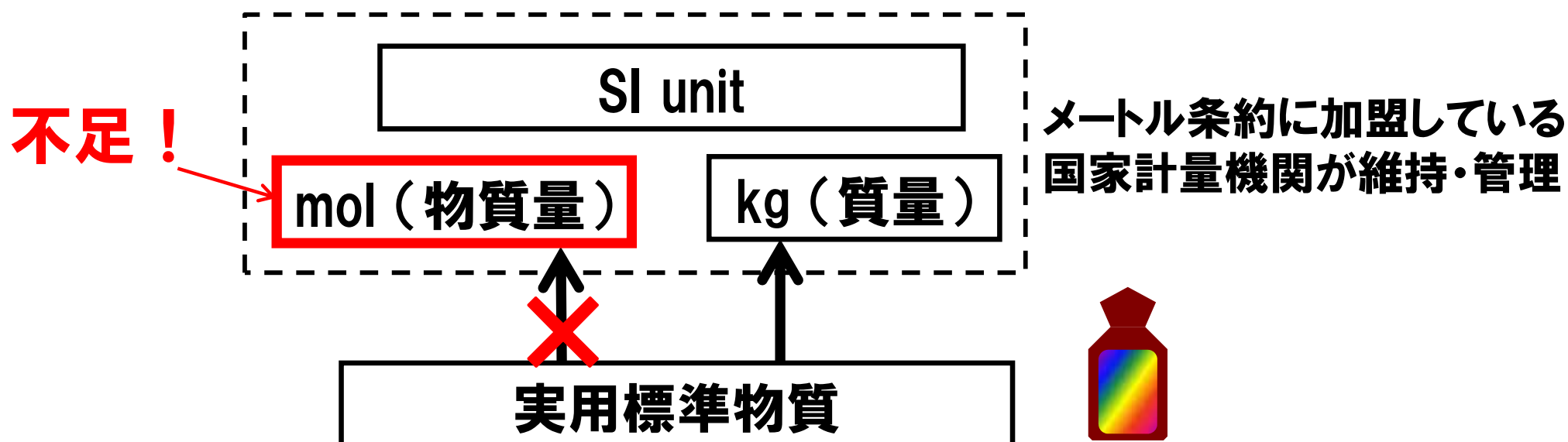
■ 計量証明への利用

■ 品質管理、品質保証

有機化合物分析における課題

■ SI-トレーサブルな実用標準物質の不足

例) 質量比混合法



■ 実用標準物質の濃度

- 現状は面積百分率などの方法で決定
- SI-トレーサビリティを確保できていない物質が多い

課題と解決方法

■ 解決方法：調製(混合)後に濃度値付け

質量比混合法の問題点

入手の問題

- 純度の測定が困難
- 不純物の標準物質が必要
- 高純度では不安定な化合物もある

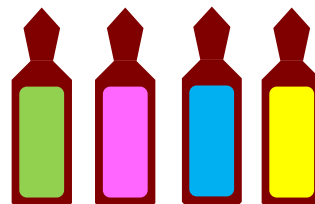
調製時の問題

- 揮発性、吸湿性、反応性などによる秤量の難しさ
- 浮力変化

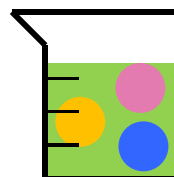
調製後の問題

- 化学反応などによる特性値の変化
- 分析の問題
- 相対感度が異なる

純物質



実用標準



解決方法

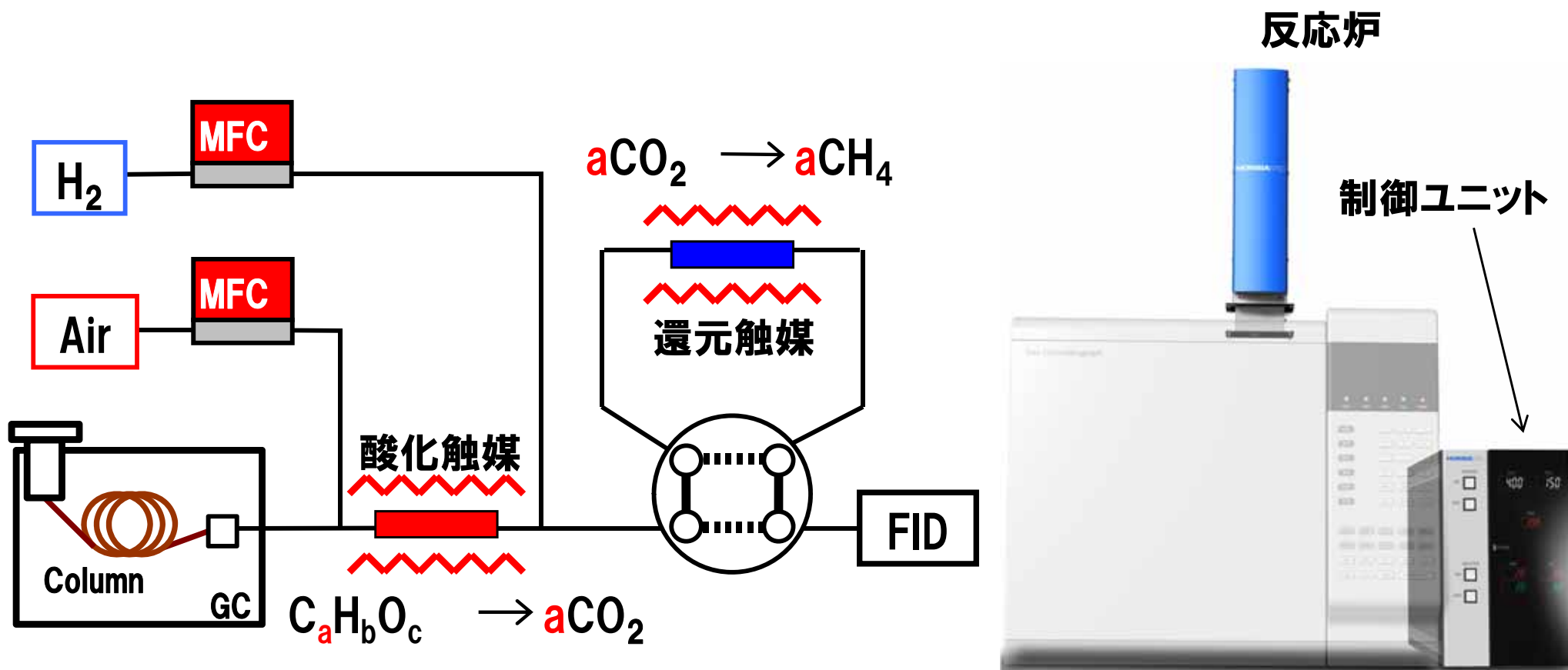
調製後に直接濃度の値付け

SIにトレーサブルな有機標準物質を迅速に供給するシステム

標準物質校正システム

Standard Materials Calibration System

- 名称：標準物質校正システム
- 型式：TE-1000 シリーズ

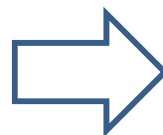


報告内容

■ 低濃度の標準ガスから高濃度の試料ガスへ特性値(濃度と不確かさ)の付与

標準ガス(低濃度)

ベンゼン	6 $\mu\text{mol/mol}$
トルエン	7 $\mu\text{mol/mol}$
エチルベンゼン	8 $\mu\text{mol/mol}$
<i>o</i> -キシレン	8 $\mu\text{mol/mol}$
<i>m</i> -キシレン	8 $\mu\text{mol/mol}$
<i>p</i> -キシレン	8 $\mu\text{mol/mol}$



試料ガス(高濃度)

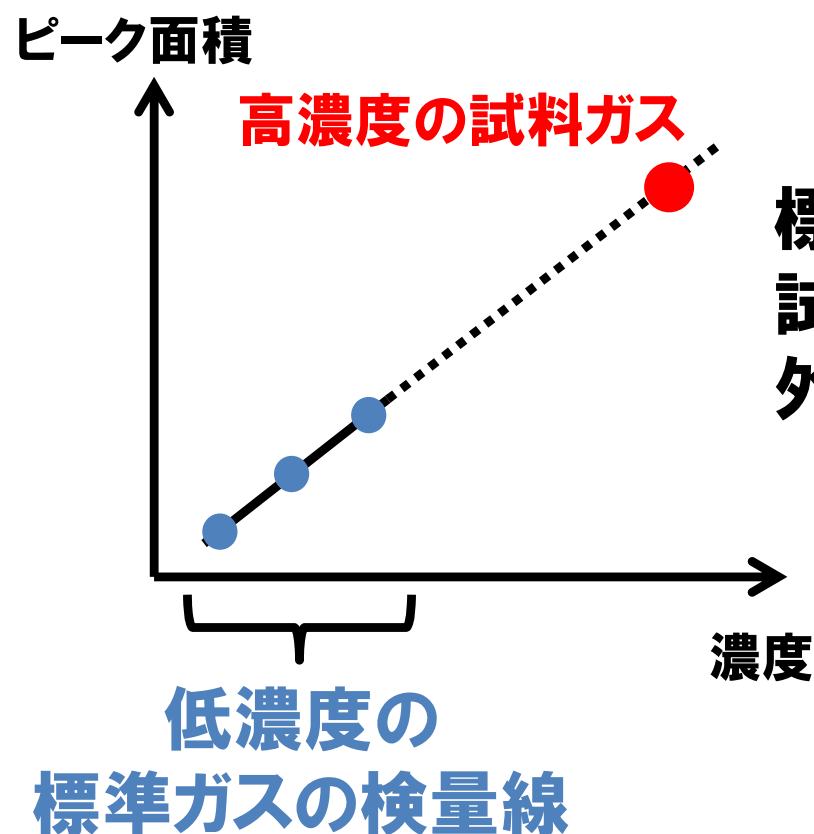
プロパン	約300 $\mu\text{mol/mol}$
ブタン	約400 $\mu\text{mol/mol}$
ペンタン	約500 $\mu\text{mol/mol}$
ヘキサン	約600 $\mu\text{mol/mol}$

標準ガスと試料ガスの濃度差が大きい時には不確かさが大きくなる

※濃度はメタン換算濃度

課題

■ 定量時に大幅な外挿になるため誤差が大きくなる



備考

ガスの希釈方法

- ・ 質量比混合法
大型の天秤が必要, 高度な技術力必要
- ・ 流量比混合法
各原料ガス用に校正された流量計が必要
一般ユーザーは導入が難しい

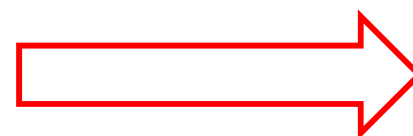
課題の解決方法

- 濃度比に応じて計量管の体積を変える
- 計量管内の炭素数を揃える

物質名	濃度	40倍の濃度
ベンゼン	6	240
トルエン	7	280
エチルベンゼン	8	320
<i>o</i> -キシレン	8	320
<i>m</i> -キシレン	16	640
<i>p</i> -キシレン		

メタン換算濃度
μmol/mol

40倍



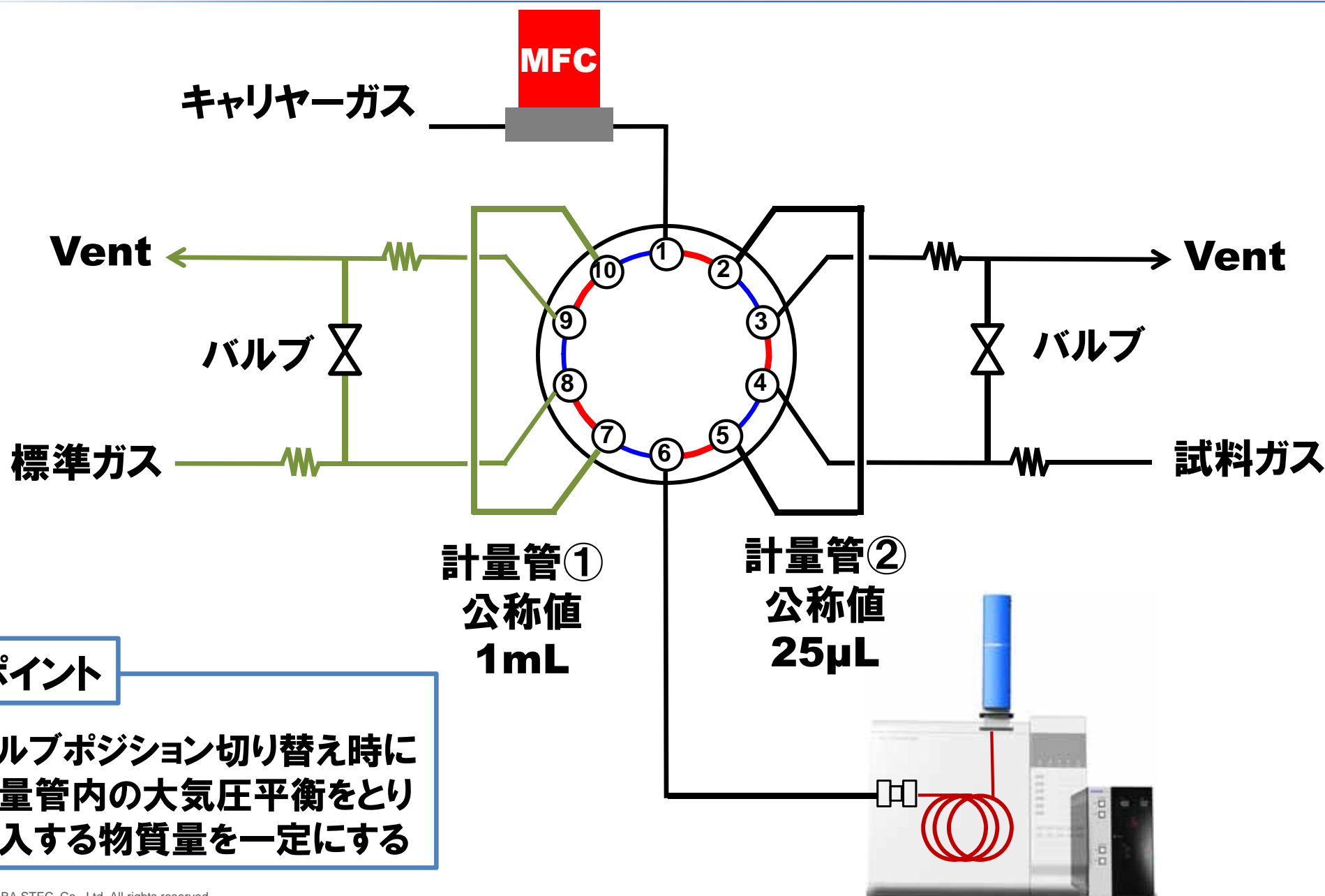
検量線の
範囲内

物質名	濃度
プロパン	300
ブタン	400
ペンタン	500
ヘキサン	600

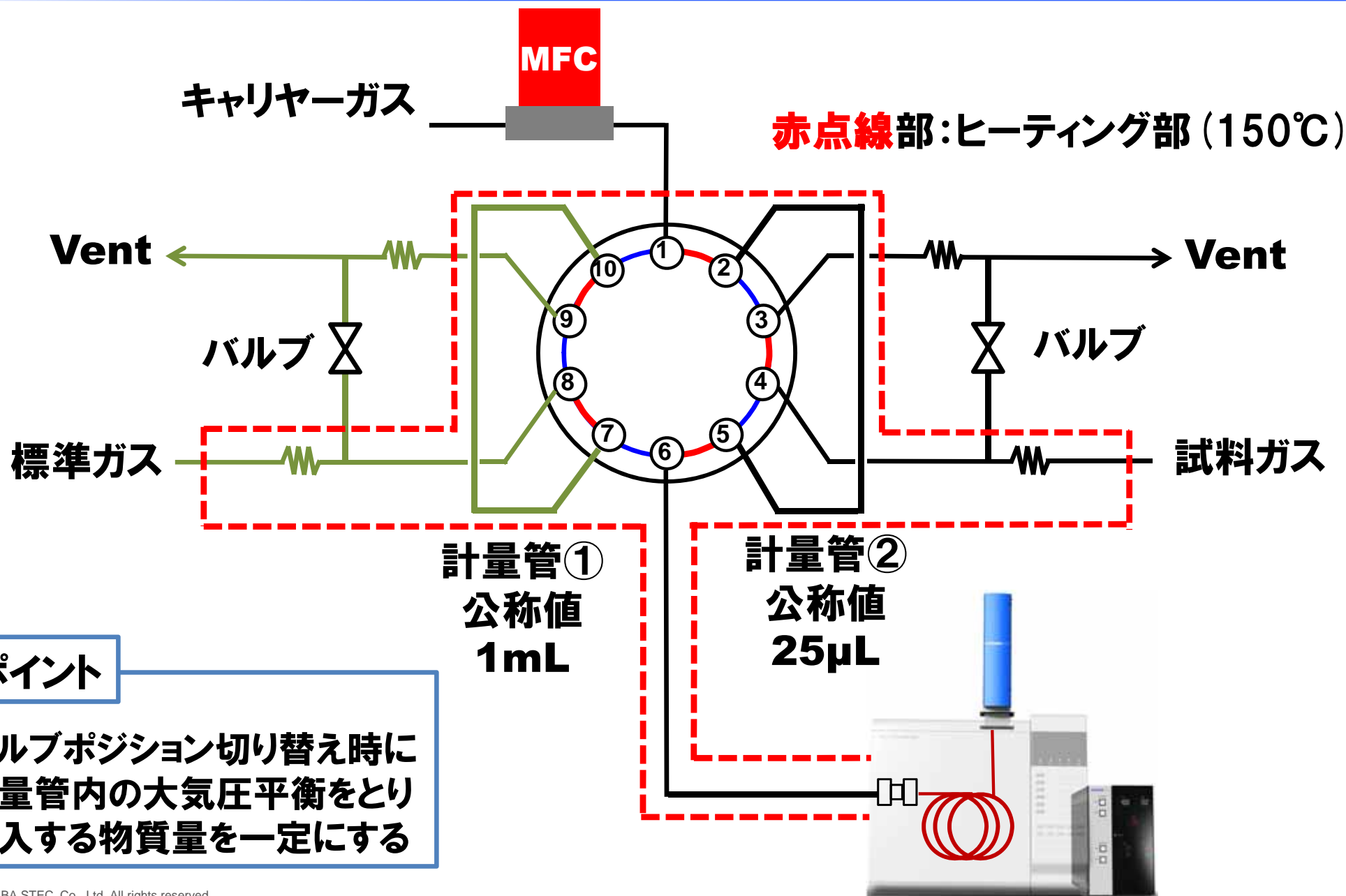
メタン換算濃度
μmol/mol

濃度レベルの異なる複数の標準ガスを準備することは困難なので
計量管の体積比を 40:1 にして導入する物質量を調整

新規値付け方法



新規値付け方法

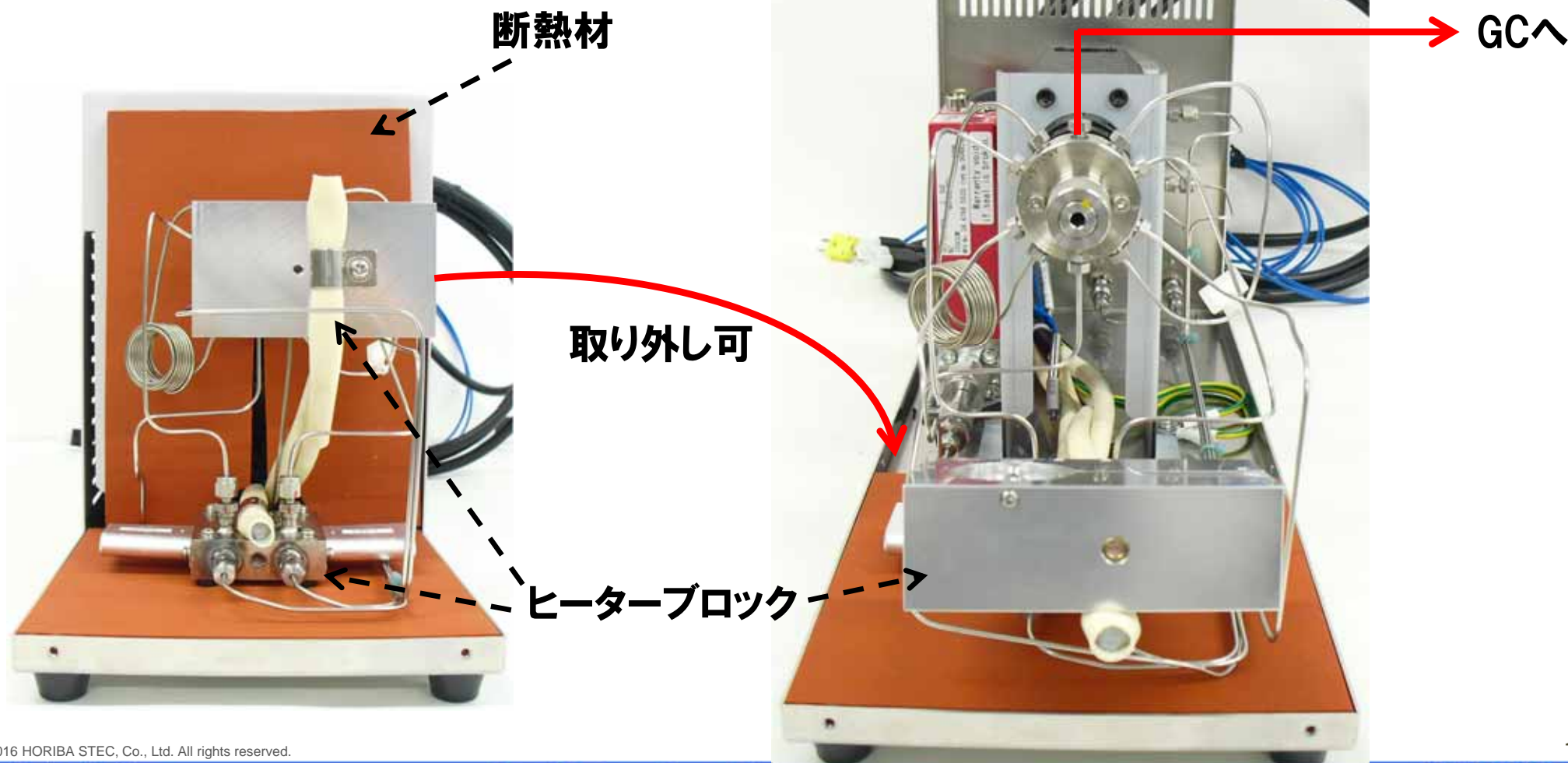


ポイント

バルブポジション切り替え時に
計量管内の大気圧平衡をとり
導入する物質量を一定にする

実際の装置(ガスサンプリングユニット)

- 配管・バルブ加熱ができるため高沸点・吸着性化合物にも対応可能



標準物質校正システムの分析条件

- **ガスクロマトグラフ** 6890N
- **カラム** HP-AL/KCL 長さ30 m, 内径0.53 mm, 膜厚15 μm
- **キャリアーガス** He (5 mL/min)
- **オープン**
 - 条件A
40 °C (0.5 min) \rightarrow 20 °C/min \rightarrow 180 °C (27.5 min)
 - 条件B
40 °C (0.5 min) \rightarrow 10 °C/min \rightarrow 150 °C (3.5 min)
- **標準物質校正システム(TE-1000)**
 - 酸化触媒 Pd, Air: 2.0 mL/min (0 °C, 101.3 kPa)
 - 還元触媒 Ni, H₂: 6.0 mL/min (0 °C, 101.3 kPa)
 - 触媒部400 °C, バルブ部150 °C
- **FID**
 - 300 °C
 - H₂: 40 mL/min, Air: 400 mL/min
 - Makeup (N₂): 25 mL/min
- **水素発生器** OPGU-7200

標準ガスと試料ガス (すべてN₂バランス)

■ 試料ガス 25 μLの計量管で測定

プロパン (C3)	(90~110) vol ppm (μ mol/mol)
ブタン (C4)	(90~110) vol ppm (μ mol/mol)
ペンタン (C5)	(90~110) vol ppm (μ mol/mol)
ヘキサン (C6)	(90~110) vol ppm (μ mol/mol)

■ 標準ガス (BTEX, AIST/NMIJ) 1mLの計量管で測定

ベンゼン	(1.0272 ± 0.0083) μ mol/mol (k=1)
トルエン	(1.0358 ± 0.0079) μ mol/mol (k=1)
エチルベンゼン	(1.0251 ± 0.0075) μ mol/mol (k=1)
<i>o</i> -キシレン	(1.0019 ± 0.0074) μ mol/mol (k=1)
<i>m</i> -キシレン	(1.0189 ± 0.0075) μ mol/mol (k=1)
<i>p</i> -キシレン	(1.0046 ± 0.0074) μ mol/mol (k=1)

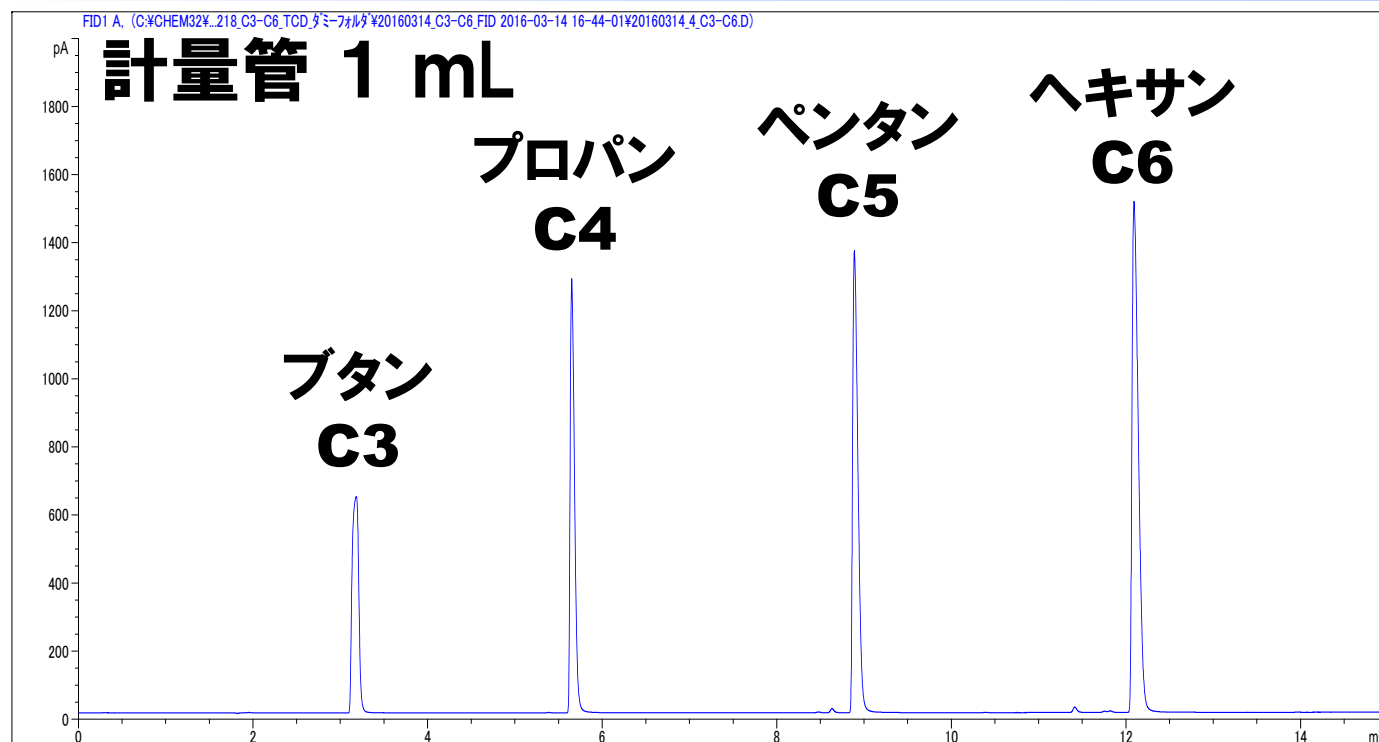
■ 標準ガス (C₂H₆, AIST/NMIJ) 1mLの計量管で測定

エタン (C2)	(1033.6 ± 2.393) μ mol/mol (k=1)
----------	----------------------------------

実験手順

- ① 計量管間の**精確な**体積比を計測 (条件A)
- ② 標準ガス (BTEX, AIST/NMIJ) で検量線作成 (条件B)
- ③ 試料ガスに濃度値付け
- ④ 試料ガスの濃度値を体積比倍
- ⑤ 試料ガスで検量線を取得し、
標準ガス (C_2H_6 , AIST/NMIJ) でバリデーション
(条件A)

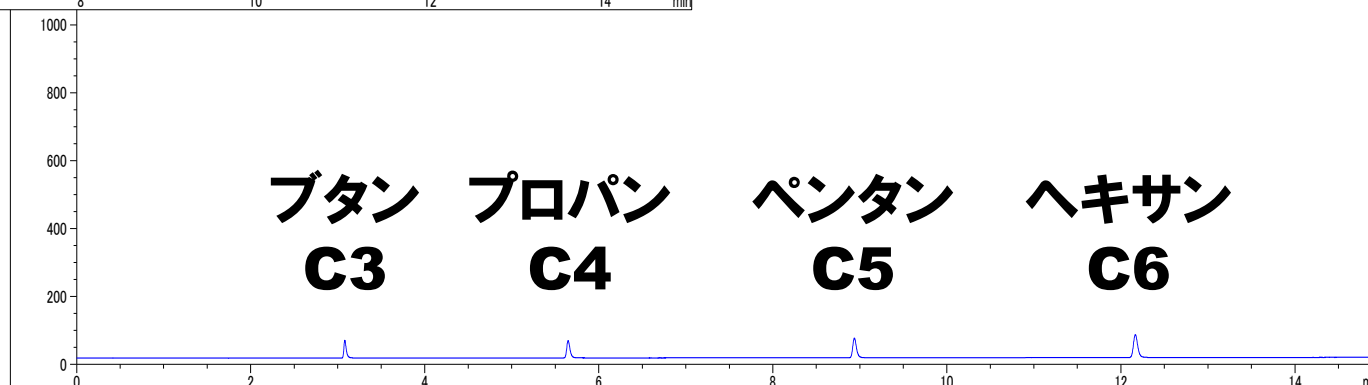
① 計量管間の精確な体積比を計測



測定回数：各6回

各物質の
面積比から
実際の計量管の
体積比を求める

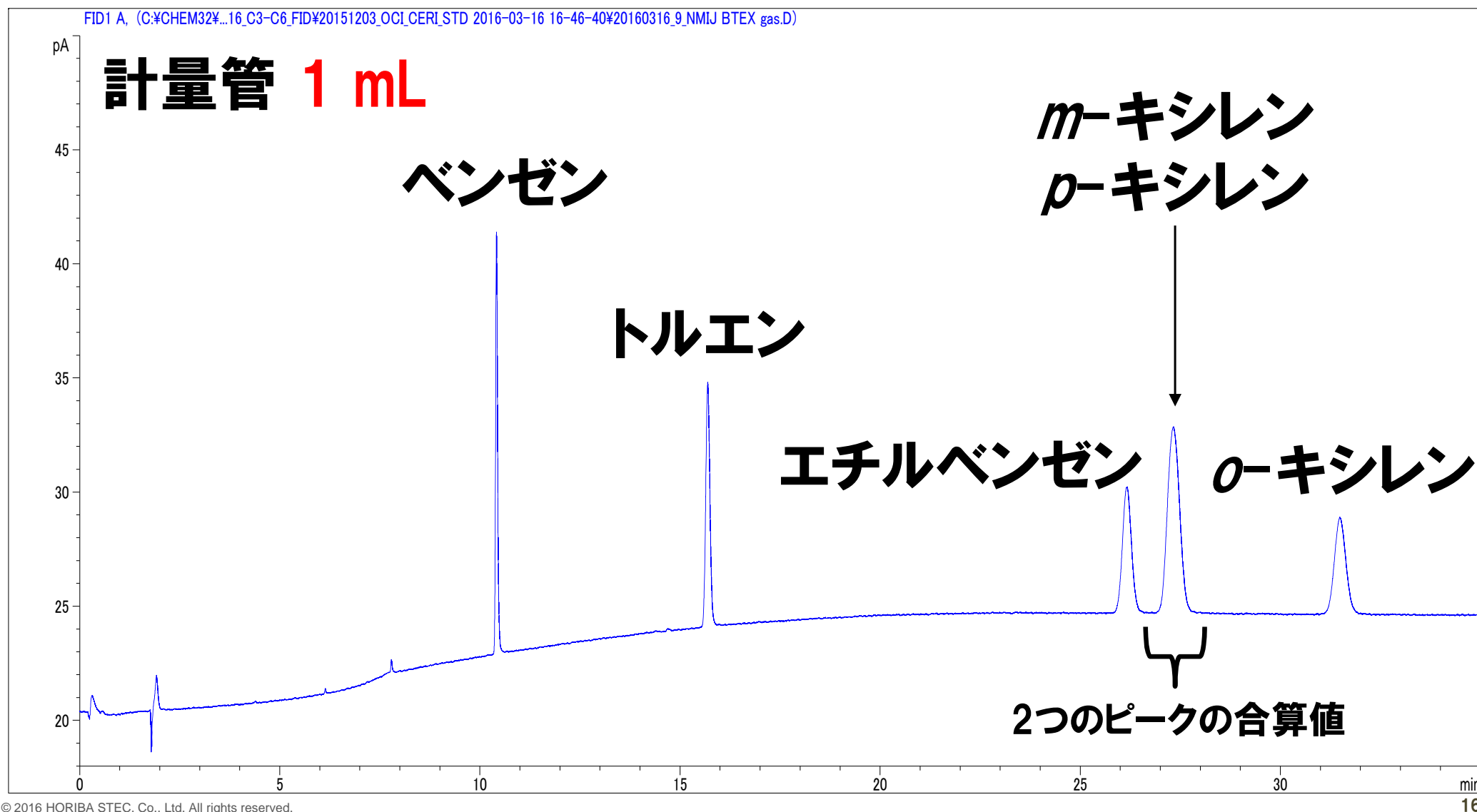
計量管 25 μ L



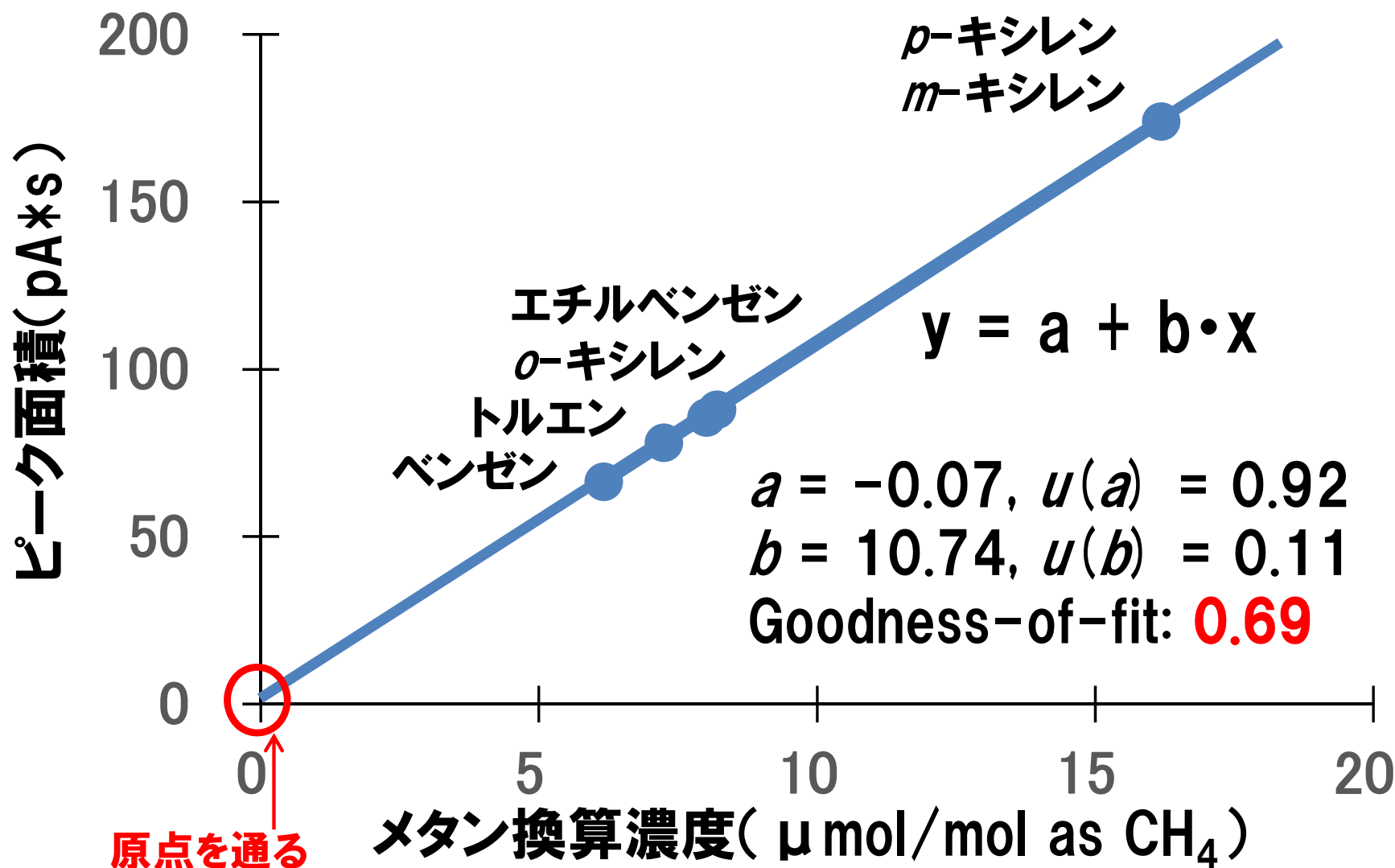
面積比を計算すると **32.70 \pm 0.03** ($k=1$)

② 標準ガス (BTEX, AIST/NMIJ) で検量線を作成

■ 標準ガス (BTEX, AIST/NMIJ) のクロマトグラム



② 標準ガス (BTEX, AIST/NMIJ) で検量線を作成



直線かつ原点(ゼロ)を通る \Rightarrow 反応効率が100%

濃度値付け結果

③ 試料ガスに濃度値付け

	メタン換算濃度	標準不確かさ ($k=1$)
	$\mu\text{mol/mol as CH}_4$	$\mu\text{mol/mol as CH}_4$
プロパン	9.51	0.03
ブタン	12.74	0.05
ペンタン	16.37	0.09
ヘキサン	21.71	0.14

25 μL の計量管の面積値
から算出した定量結果

④ 試料ガスの濃度値を体積比倍

	メタン換算濃度	標準不確かさ ($k=1$)
	$\mu\text{mol/mol as CH}_4$	$\mu\text{mol/mol as CH}_4$
プロパン	311.2	1.07
ブタン	417.1	1.79
ペンタン	535.7	2.85
ヘキサン	710.5	4.52

32.70 ± 0.03 倍

値付けされた
試料ガス濃度と不確かさ

⑤ 試料ガスで検量線を取得し、 標準ガス (C₂H₆, AIST/NMIJ) でバリデーション

■ バリデーション手順

A) 値付けされた濃度と面積値で検量線を作成

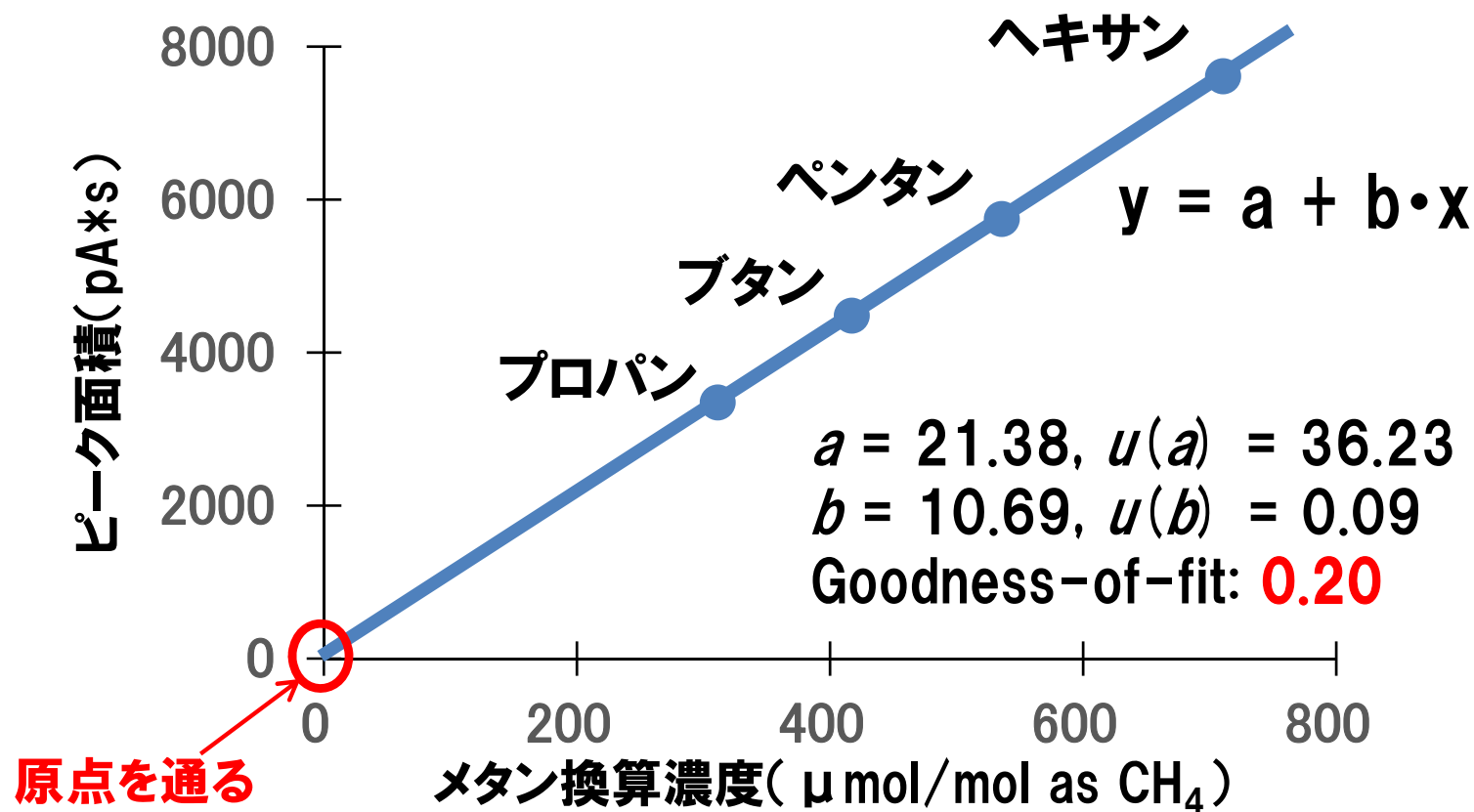
	メタン換算濃度	標準不確かさ (k=1)
	μ mol/mol as CH ₄	μ mol/mol as CH ₄
プロパン	311.2	1.07
ブタン	417.1	1.79
ペンタン	535.7	2.85
ヘキサン	710.5	4.52

B) 作成した検量線を使用して標準ガス (C₂H₆, AIST/NMIJ) の濃度と不確かさを算出

C) **実験値**と産総研で調製された標準ガスの濃度(**調製値**)が不確かさの範囲内で一致するか確認

試料ガスの検量線

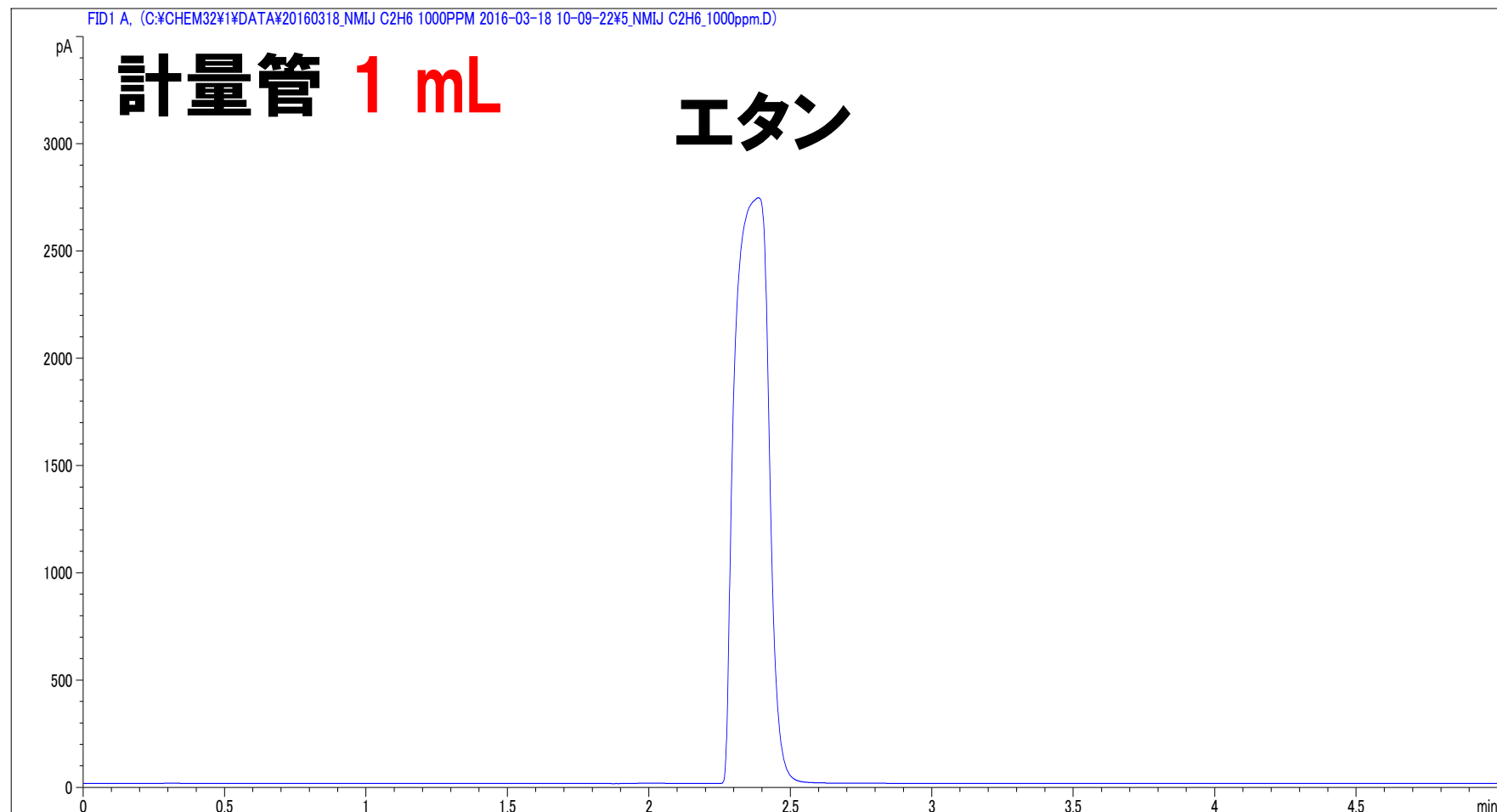
■ 実験で得られた濃度を使用し、検量線を作成



直線かつ原点(ゼロ)を通る \Rightarrow 反応効率が100%

この検量線から標準ガスに値付けし、調製値と比較

標準ガス (C₂H₆, AIST/NMIJ) のクロマトグラム



検定

■ ISO/IEC 17043記載の E_n 数を用いて検定

	濃度	標準不確かさ ($k=1$)
実験値	1048	8
調製値	1034	2

単位: $\mu\text{mol/mol}$

$$|E_n \text{ 数}| = \frac{LAB - REF}{\sqrt{U_{LAB}^2 + U_{REF}^2}}$$

LAB: 実験値の濃度
 REF: 調製値の濃度
 U_{LAB} : 実験値の濃度の拡張不確かさ ($k=2$)
 U_{REF} : 調製値の濃度の拡張不確かさ ($k=2$)

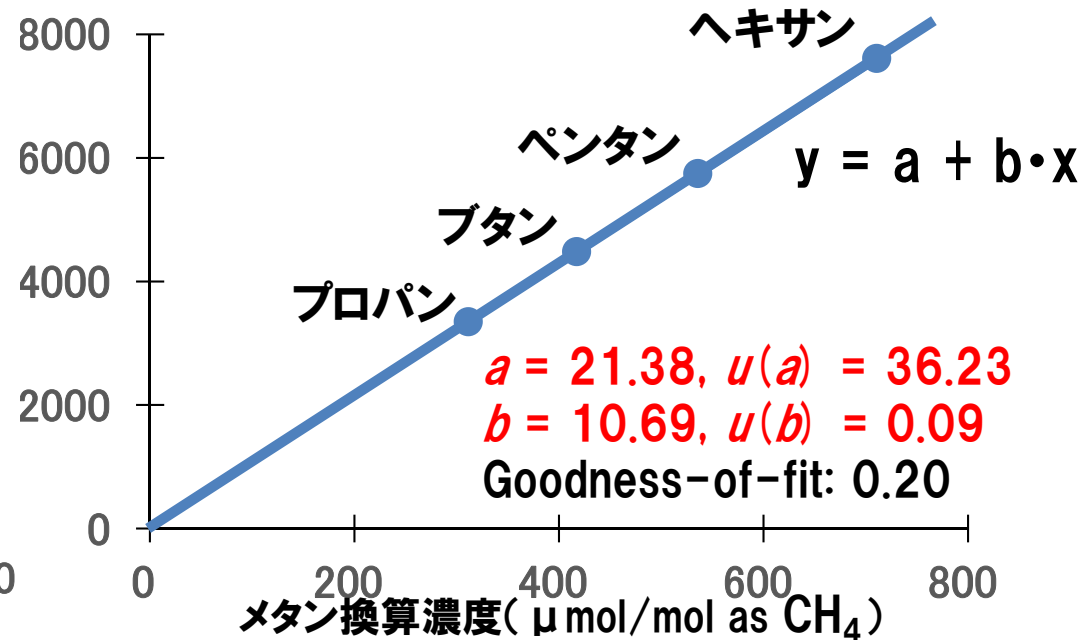
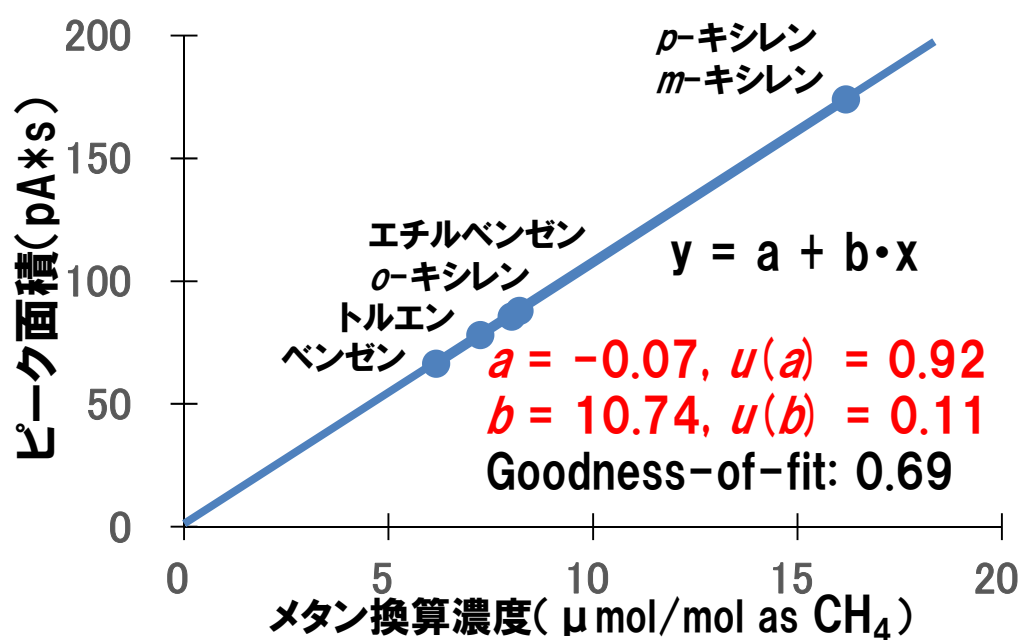
$$|E_n \text{ 数}| = \mathbf{0.92}$$

E_n 数が1.0未満 → 不確かさの範囲内で一致

本報告のもう1つのポイント

■ 検量線の傾きと切片

化合物、濃度範囲、計量管体積、オープン昇温条件が違う場合でも検量線の傾きと切片は不確かさの範囲内で一致した



結論 (SIにトレーサブルな有機標準物質を迅速に供給するシステムの実現)

- **低濃度の標準ガスから高濃度の試料ガスに直接特性値(濃度と不確かさ)を付与**
 - **高濃度の標準ガスから低濃度の試料にも適用可能**
- **計量管の体積比で32倍程度の濃度範囲に拡張**
 - **1 μ Lと1 mLの計量管の組み合わせでは、1000倍程度に拡張できる可能性**
- **標準物質と異なる測定対象物質にSI-トレーサビリティ確保**
 - **分析値の信頼性確保**
 - **付与した特性値を他の物質へさらに拡張可能**

ご清聴ありがとうございました。

Thank you

Omoshiro-okashiku
Joy and Fun

おもしろおかしく

ありがとう

감사합니다

Cảm ơn

ありがとうございました

Dziękuję

धन्यवाद

Grazie

Merci

谢谢

ආචාර

ขอบคุณครับ

Obrigado

Σας ευχαριστούμε

شُكْرًا

Tack ska ni ha

Большое спасибо

Danke

Gracias

眞峰

