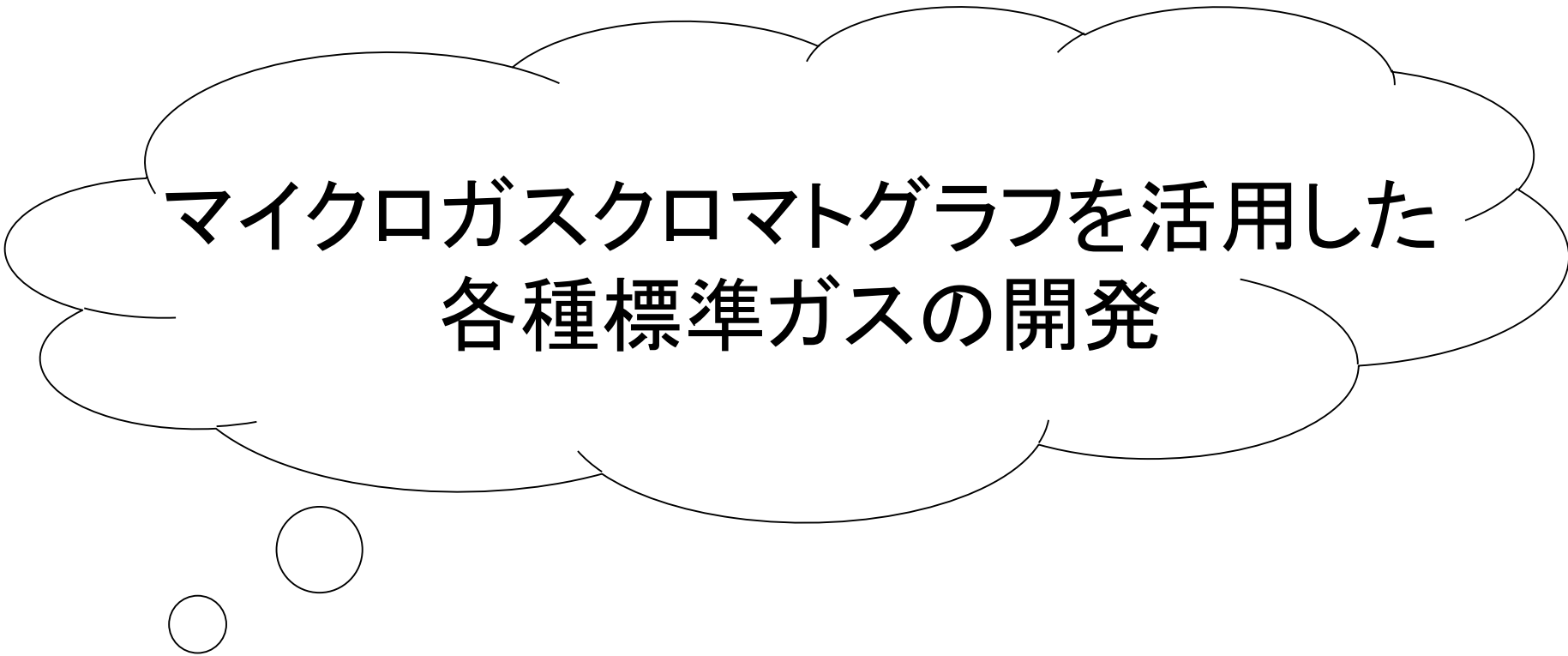



2015年2月20日 第335回ガスクロマトグラフィー研究懇談会、総会と研究会 主題講演



マイクロガスクロマトグラフを活用した 各種標準ガスの開発



(独)産業技術総合研究所 計測標準研究部門
松本信洋

本講演の内容

2種類の標準ガス

1) 高純度一酸化炭素ガス(差数法による純度)

Ref.) N. Matsumoto, et al., J. Chromatogr. A, **1282** (2013) 190-193

2) 天然ガスの組成に似た混合ガス(濃度)

Ref.) N. Matsumoto, et al., J. Japan Inst. Energy, **89** (2010) 456-462

をマイクロGCなどを用いて開発した結果などについて報告します。

購入した高純度一酸化炭素ガスについて

10リットルアルミニウム合金製容器

充填圧 9.8 MPa (at 35 °C)

可燃性・無色無臭の毒性ガス

メーカー純度: 99.995%以上

安全上の理由により、コンパクトなサイズのマイクロGCを購入して不純物分析を試みた



高純度一酸化炭素ガス中の 不純物分析対象成分の選定

【選定方針】

1. 製造プロセスにおける原料・副生成物

製造工程は不明。

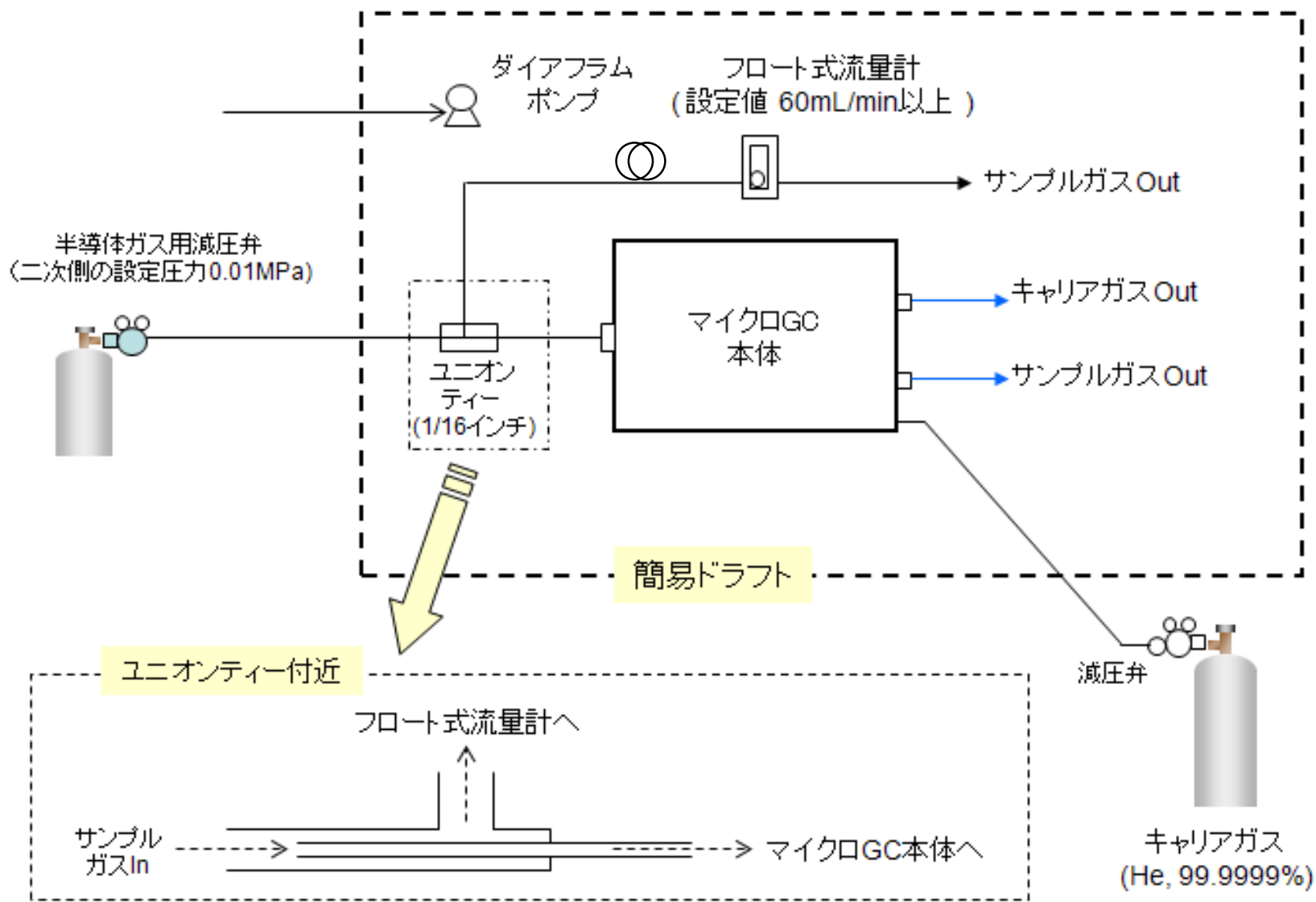
・参考書に記載されている反応式より、 H_2 が副生成物として含まれている可能性があると予想。

2. 大気成分

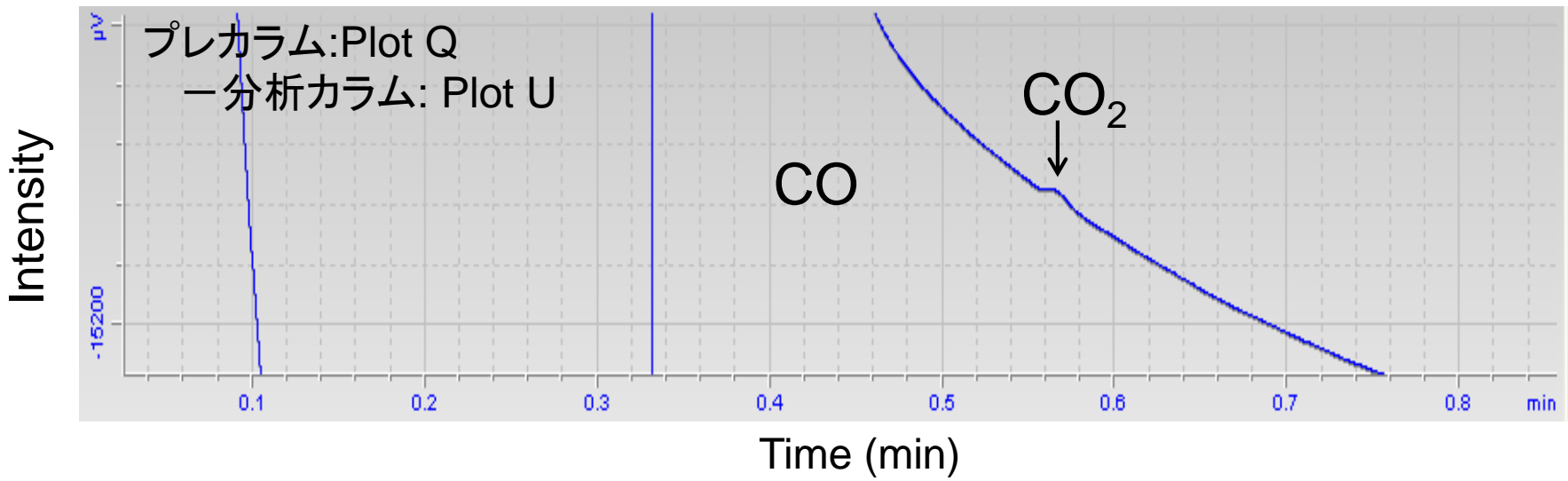
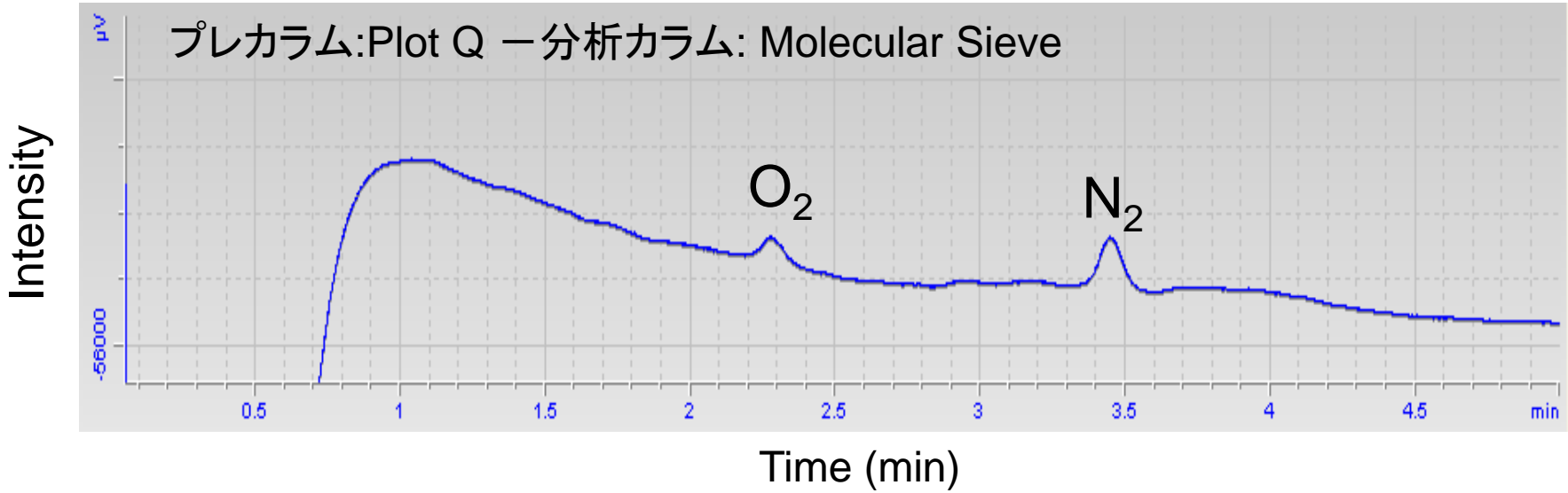
窒素(N_2), 酸素(O_2), 二酸化炭素(CO_2), 水(H_2O)

※ H_2O は水晶発振式水分計で定量

マイクロGC本体周囲のコンフィグレーション

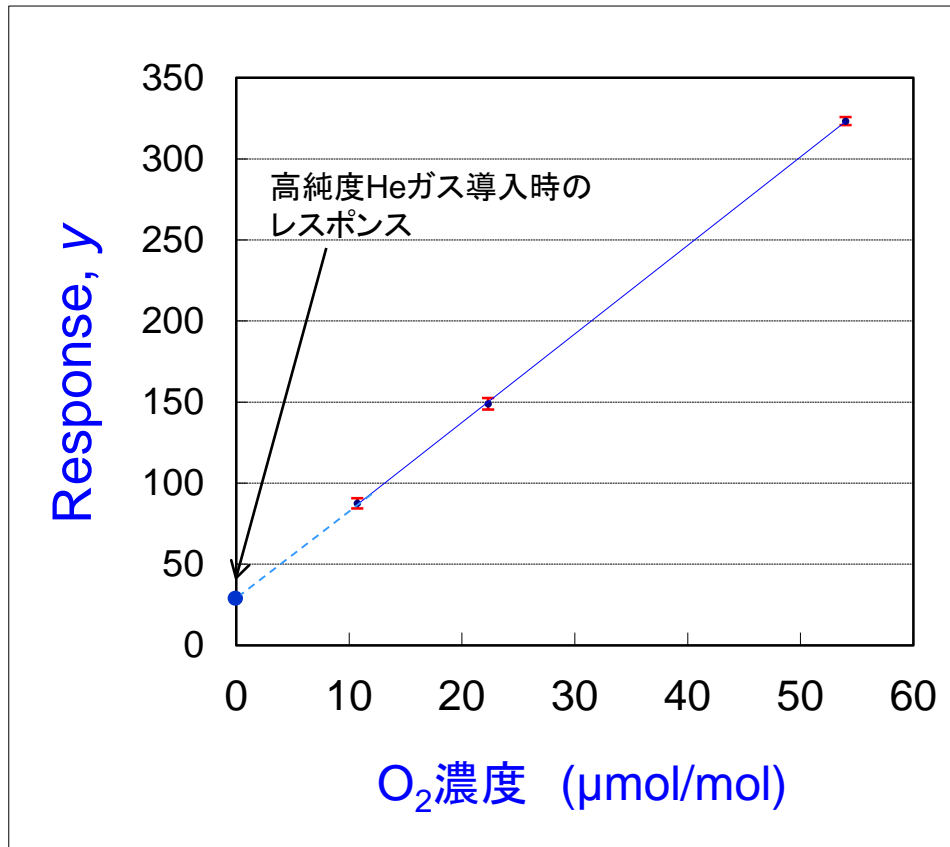


高純度COガス注入時のクロマトグラム(キャリアガスHe)



マイクロGCの校正

質量比混合法で調製した高圧ガス容器詰め混合標準ガスを用いて、
良好な検量線を作成



デミングの最小自乗法による
回帰分析結果

$$y = a + bx$$

$$a = 28.4, u(a) = 1.7$$

$$b = 5.460, u(b) = 0.045$$

Goodness-of-fit, $\Gamma = 0.65 \ll 2$

ISO 11843-1に準ずる方法により
求めた検出下限, L_x

$$L_x = 4.2 \mu\text{mol/mol}$$

デミングの最小自乗法 Excelマクロ 入手先

<https://staff.aist.go.jp/t.ihara/index.html>

ようこそ、化学標準物質の不確かさへのいざない

ホーム	お知らせ	参考文献	標準	校正	トレーサビリティ	分散分析	回帰分析	統計メモ	アーカイブ	リンク
-----	------	------	----	----	----------	------	------	------	-------	-----

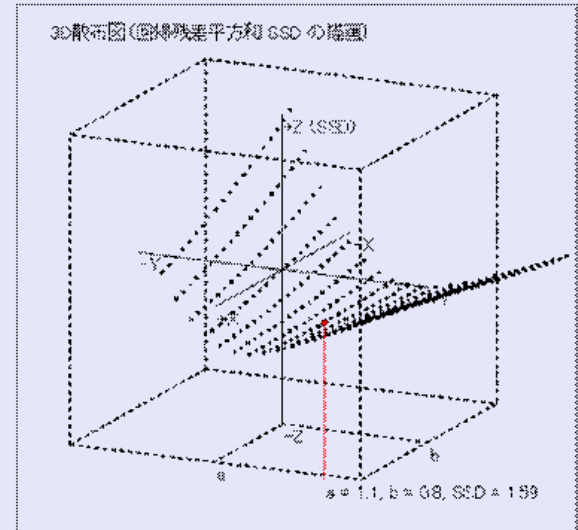
Deming Method of Least Squares

[Deming法重み付き回帰分析エクセルVBAマクロ
\(x, y両座標に不確かさのある場合の最小二乗法\)](#)

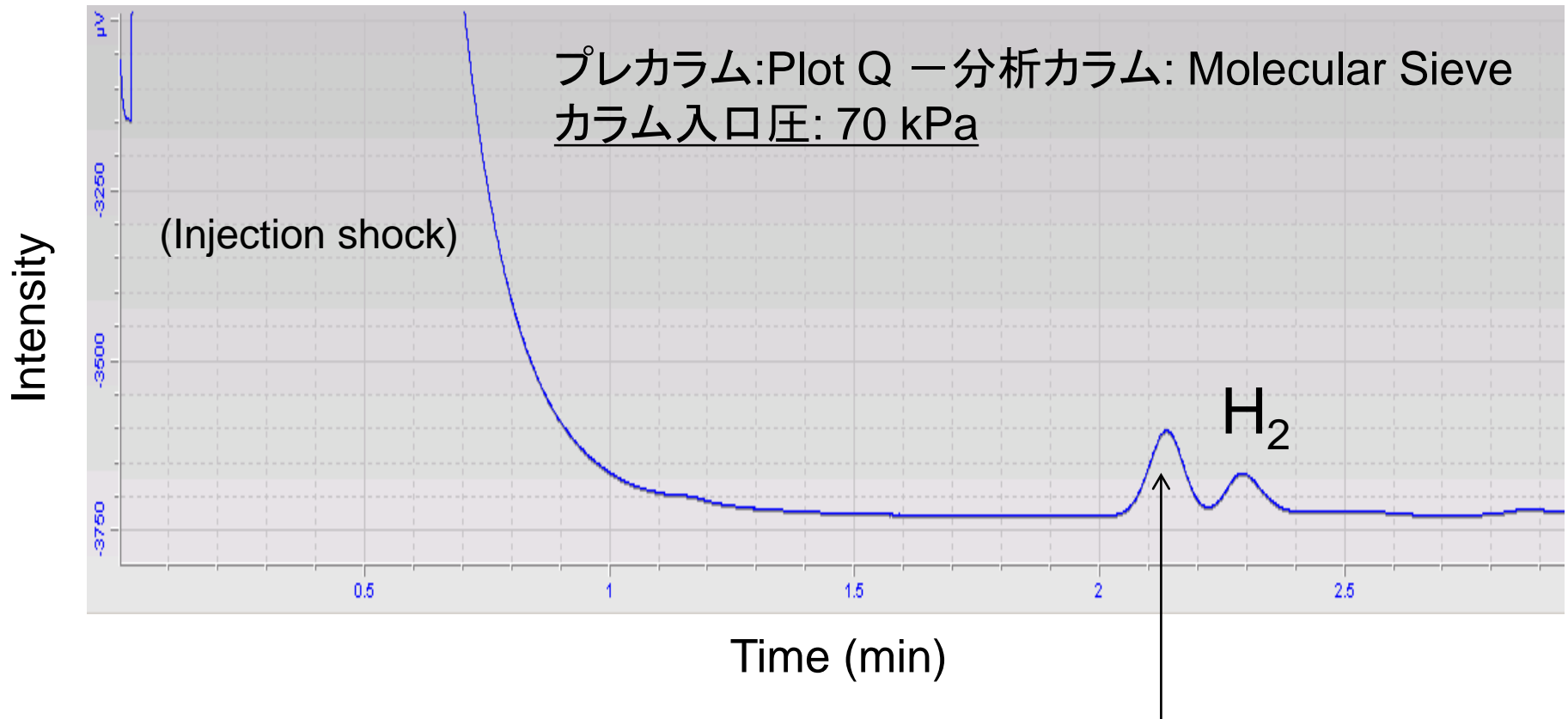
[グラフ作成エクセルVBAマクロ
\(近似曲線描画処理付き\)](#)

索引

- 不確かさとは
- 不確かさ評価の基礎となる関数モデル
- 合成標準不確かさ(不確かさの伝播則)



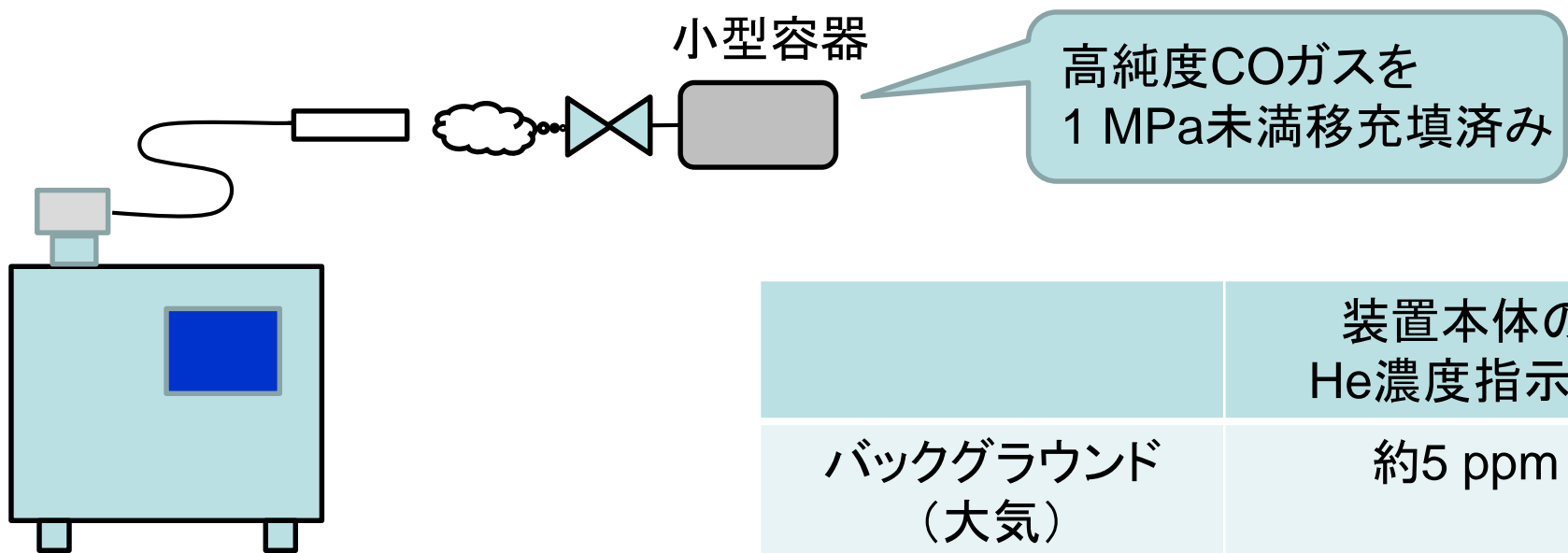
高純度CO₂ガス注入時のクロマトグラム (キャリアガスAr)



窒素希釈He混合ガスを注入したときの
リテンションタイムと一致

ヘリウムリークディテクター(質量分析計)による Heの同定

ヘリウムリークディテクターのプローブにサンプルガスを吹き付ける



<分析管>
90°C磁場偏向型質量分析計

	装置本体の He濃度指示値
バックグラウンド (大気)	約5 ppm
COガスを 少量吹き付けたとき	約15 ppm

高純度COガス中不純物濃度分析の結果

< Purity table by NMIJ >

単位: $\mu\text{mol/mol}$

	濃度 x_i	標準不確かさ	検出下限
He	25.11	0.21	0.93
H ₂	4.02	0.42	1.8
N ₂	1.55	0.89	3.1
O ₂	2.1	1.2	4.2
CO ₂	2.517	0.094	0.7
H ₂ O	1.47	0.30	0.4
CO	999963.2	1.6	

< メーカー仕様 >

	Conc.
-	-
H ₂	< 5ppm
N ₂	< 10ppm
O ₂	< 5ppm
CO ₂	< 5 ppm
H ₂ O	< 1 ppm
Purity	More than 999950

差数法による純度(mol/mol) $x_{\text{pure}} = 1 - \sum x_i$

標準不確かさ $u(x_{\text{pure}})^2 = \sum u(x_i)^2$

高純度CO標準ガスの認証値(差数法による純度)の不確かさの算出

$$x_{\text{CRM}} = x_{\text{pure}} + \delta x_{\text{Its}} + \delta x_{\text{p}}$$

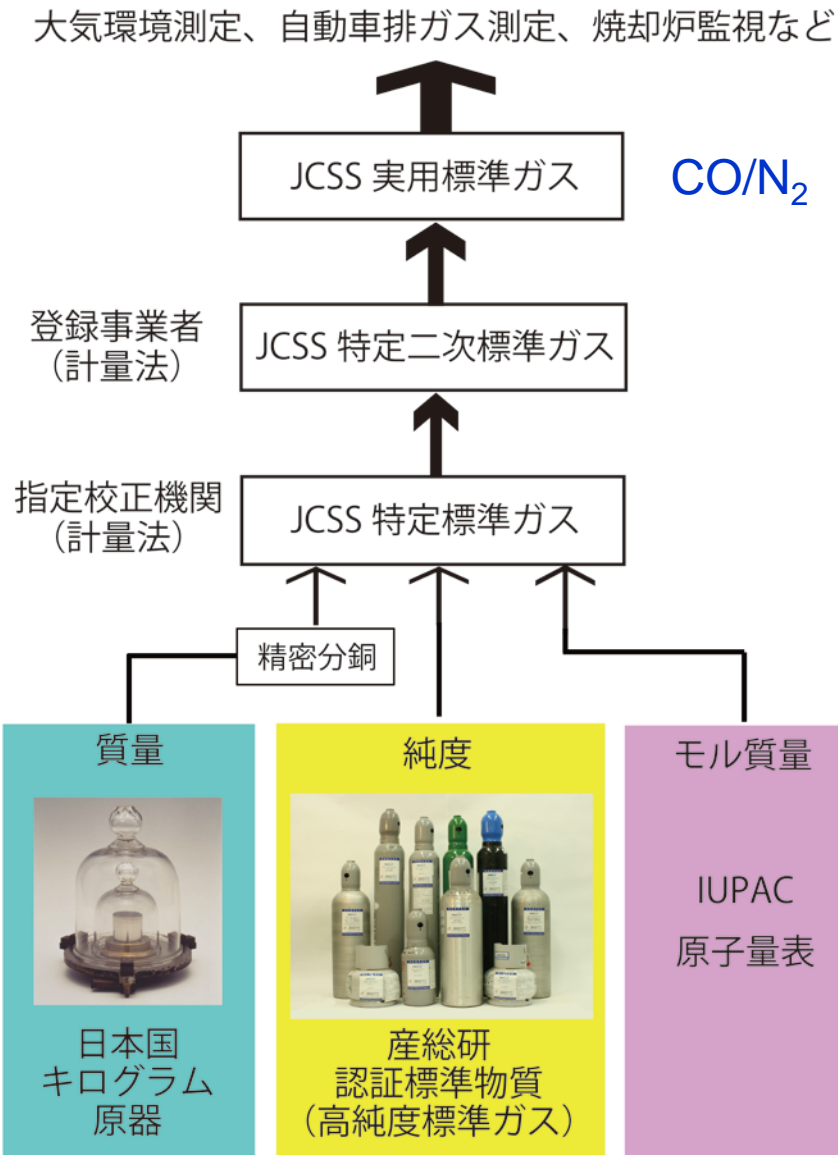
$$u^2_{\text{CRM}} = u^2_{\text{pure}} + u^2_{\text{Its}} + u^2_{\text{p}}$$

Unit : $\mu\text{mol/mol}$

量	推定量	標準不確かさ
初期純度 (pure)	$x_{\text{char}} = 999963.2$	$u_{\text{char}} = 2.35$
長期安定性 (Its)	$\delta x_{\text{Its}} = 0$	$u_{\text{Its}} = 5.16$
残圧依存性 (p)	$\delta x_{\text{p}} = 0$	$u_{\text{p}} = 0.66$
認証値 (CRM)	$x_{\text{CRM}} = 999963.2$	$u_{\text{CRM}} = 6.0$

COガス濃度分析と 産総研高純度CO標準ガス の関係

計量法トレーサビリティ
制度[JCSS]で供給され
ているCO/N₂標準ガスの
信頼性の下支え



高純度CO標準ガス

天然ガス国際比較のサンプル from オランダ



LNGの組成に類似した
混合ガスの各成分の公称濃度

CH_4 (主成分)

N_2 (7%),

CO_2 (3%)

C_2H_6 (9.4%)

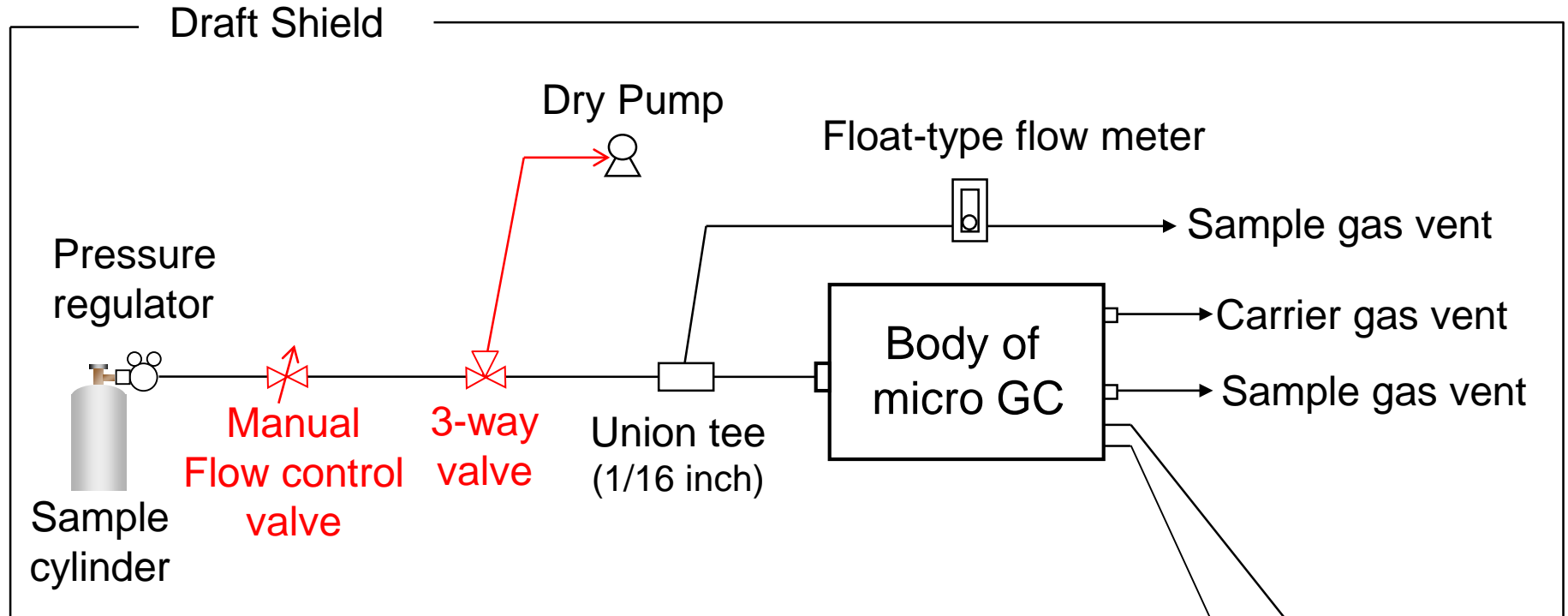
C_3H_8 (3.4%)

$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (1%)

$iso\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (0.8%)

オランダの国立標準研究所が
質量比混合法により調製

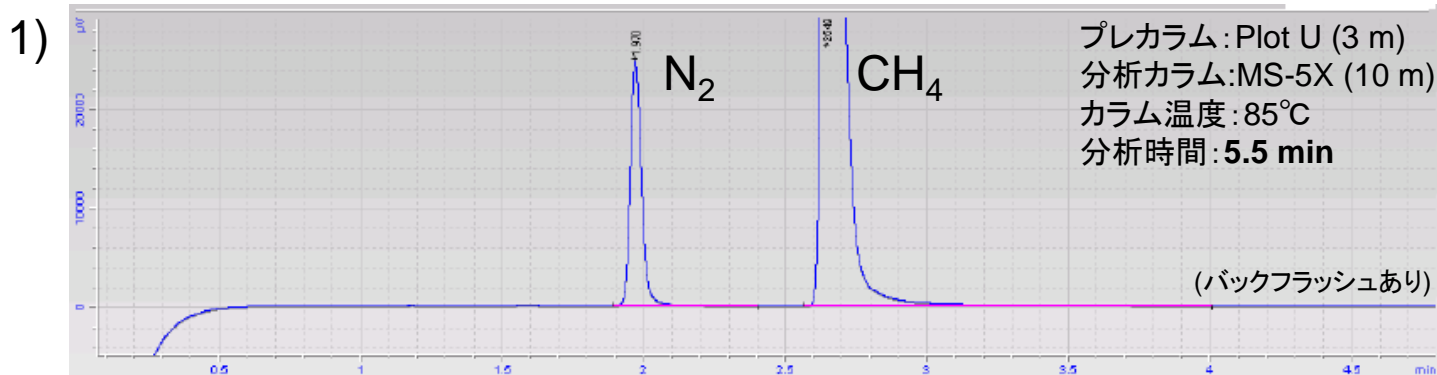
天然ガス標準分析時のコンフィギュレーション



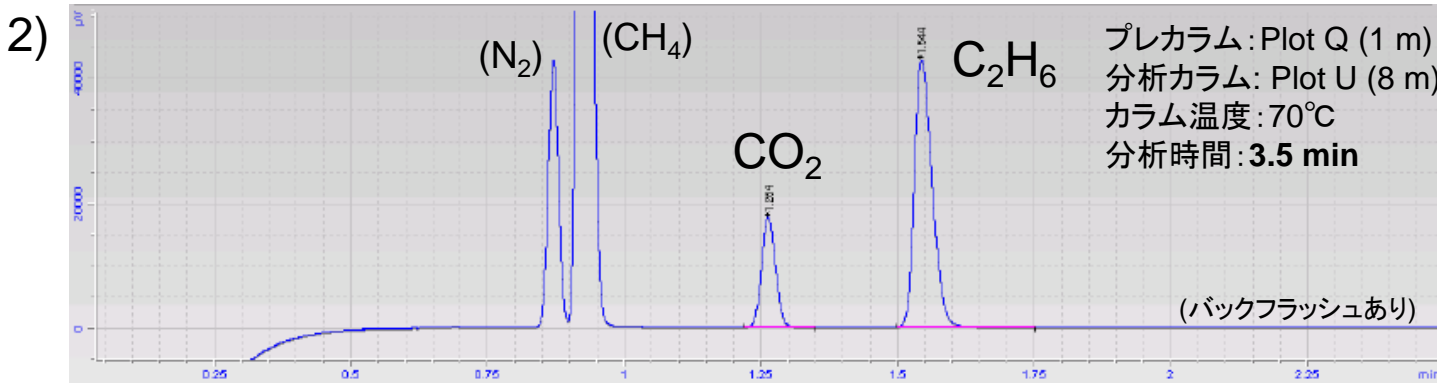
サンプルガスの流量は、
手動ニードルバルブで簡易制御

※ベンチ型GCではマスフローコントローラーを使用

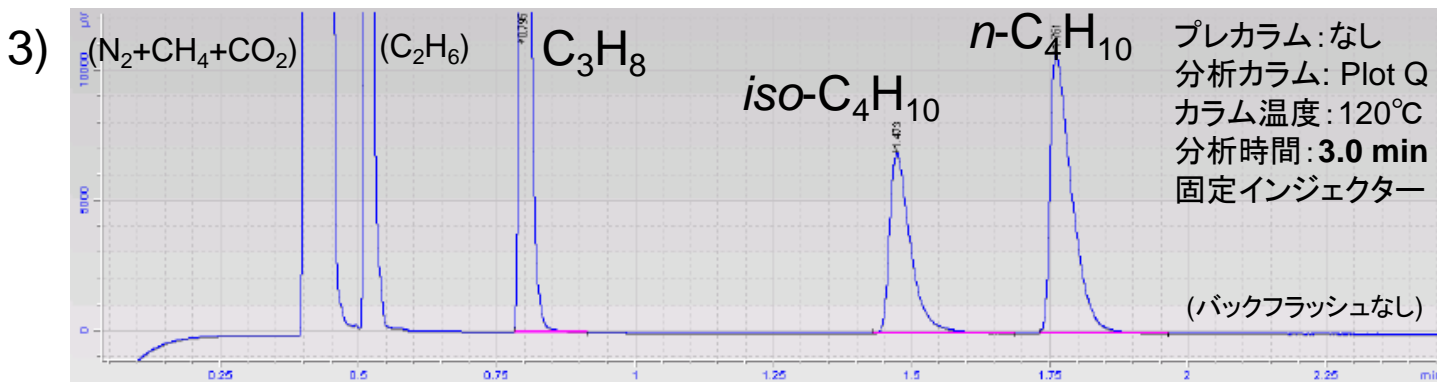
各成分のピークと繰り返し測定時の変動係数



ピーク面積の
変動係数
0.10~0.20%



変動係数
0.08~0.37%



変動係数
0.01~0.30%

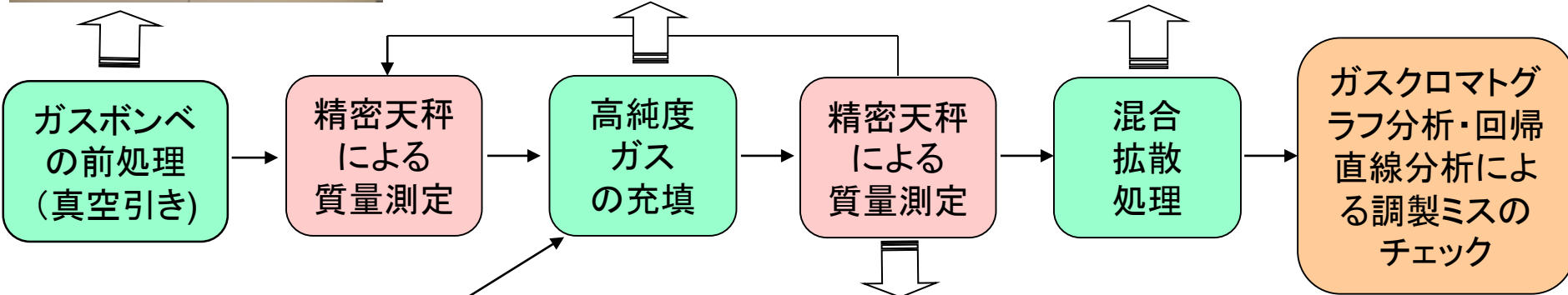
μGCの校正に使用する校正用混合標準ガスの調製

シリンダー加熱真空装置

シリンダーキャビネット (高圧ガス製造施設)

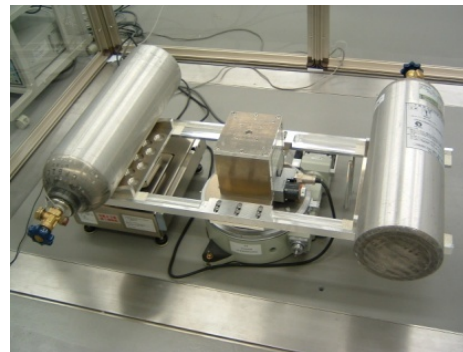


ボンベ
回転台



高純度原料ガスの純度分析
(不純物分析)

FT-IR, GC-HID, GC-FPD
Micro GC, ...



質量比混合法用電子天秤

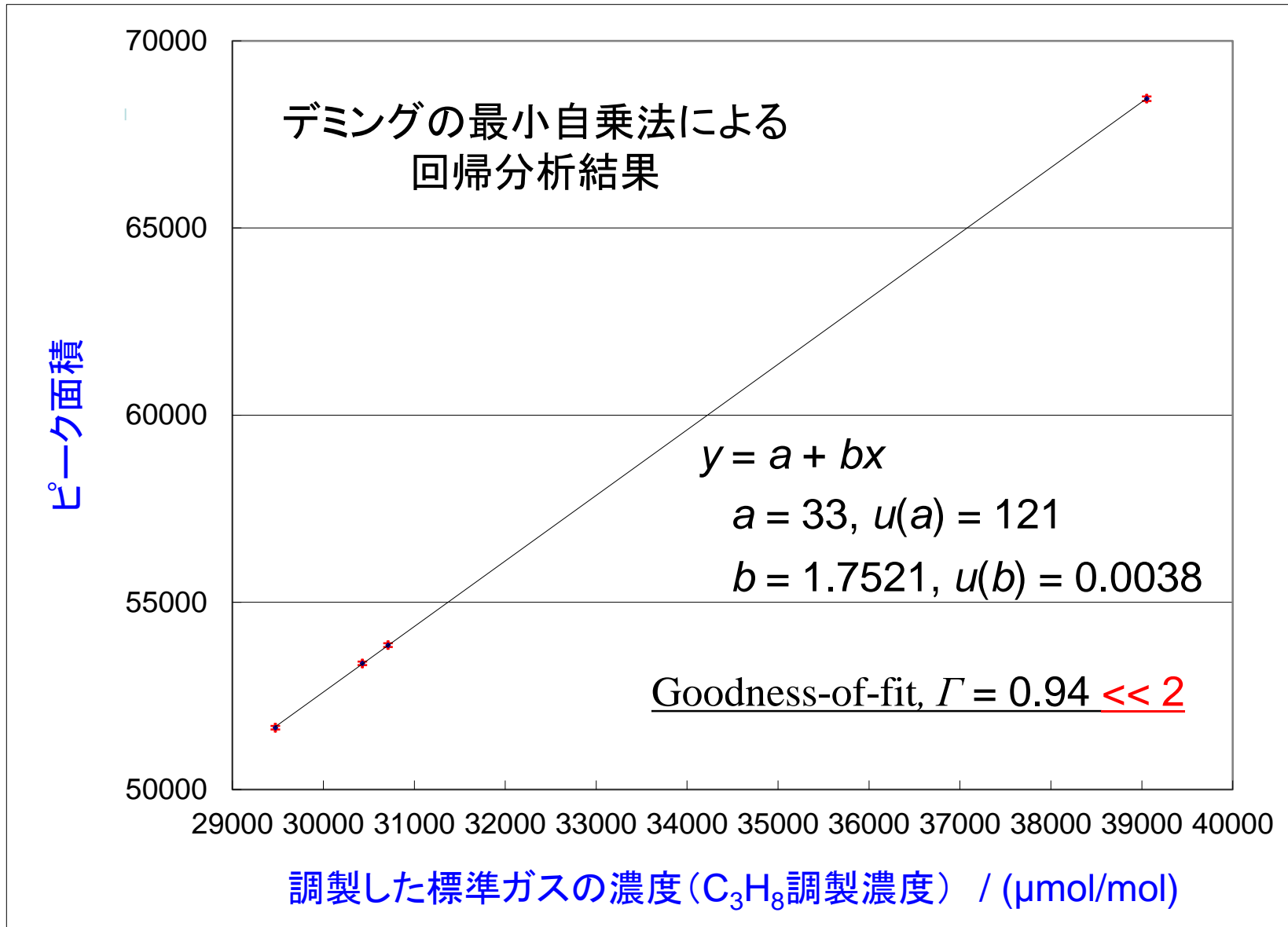
Max=15 kg
d=1 mg

ボンベに充てんしたガスの質量
数g~1 kgに対して**数mgの不確かさ**で
精密秤量可能

質量比混合法で調製した標準ガスにおける 調製濃度不確かさの例

成分	調製濃度 x_{grav} ($\mu\text{mol/mol}$)	標準不確かさ ($\mu\text{mol/mol}$)	相対拡張不確かさ (%)
N_2	60767.8	4.0	0.0065
CO_2	26043.7	2.6	0.010
C_2H_6	76548.9	4.3	0.0056
C_3H_8	29472.4	2.7	0.0092
iso- C_4H_{10}	7203.8	2.0	0.028
n- C_4H_{10}	9197.2	2.0	0.022
CH_4	790766	25	0.0031

産総研で調製した天然ガス標準による検量線作成結果(C₃H₈濃度の場合)



国際比較サンプルの定量分析結果

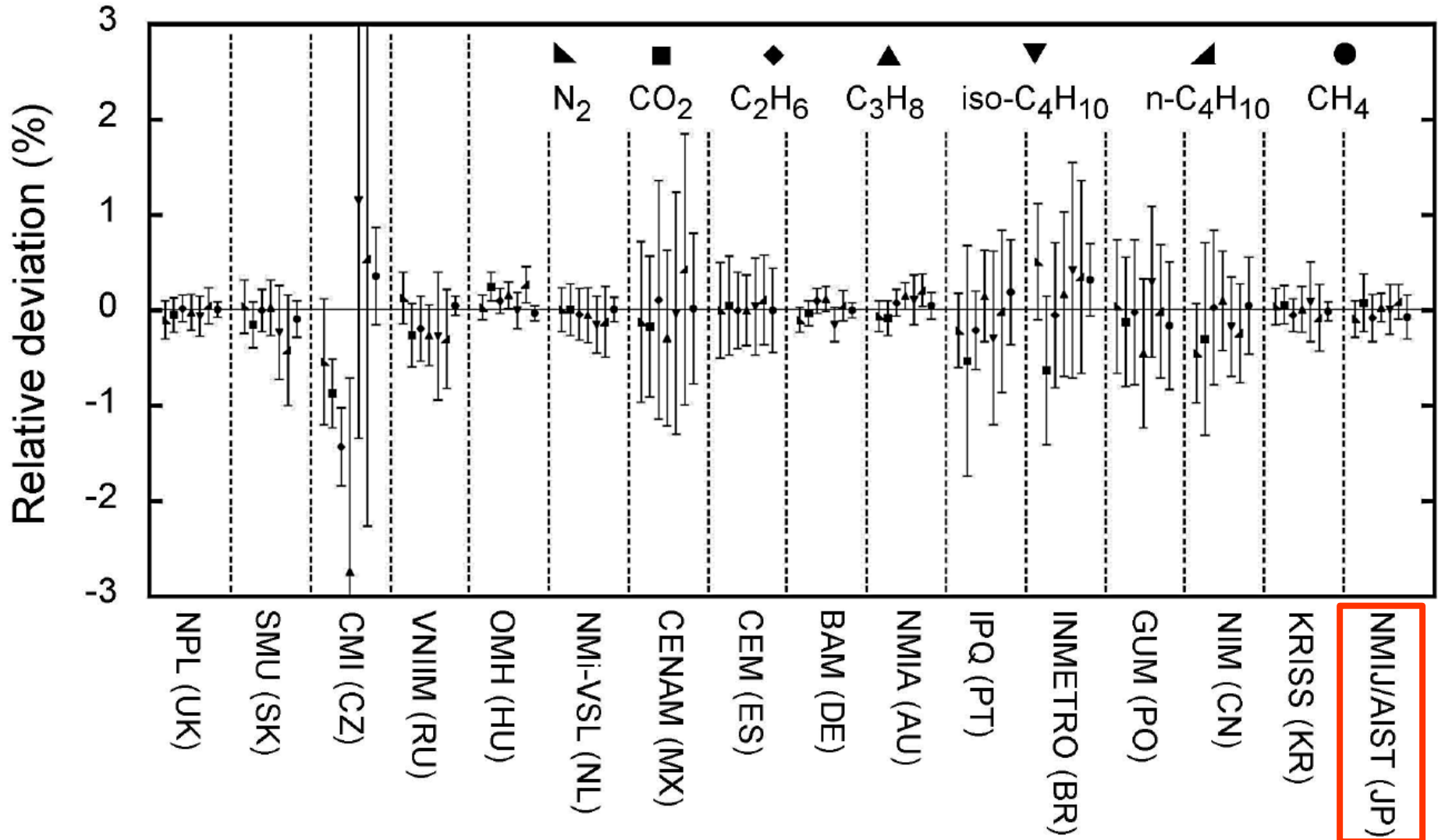
一部の成分において、質量比混合法による調製濃度の不確かさに近い高精度な分析結果

成分名	パイロットラボによる調製濃度		NMIJの分析結果		差	
	$x_{\text{grav,KCRV}}$	$U(x_{\text{grav,KCRV}})$	$x_{\text{anal,lab}}$	$U(x_{\text{anal,lab}})$	$x_{\text{anal,lab}} - x_{\text{grav,KCRV}}$	$x_{\text{anal,lab}} - x_{\text{grav,KCRV}}$ の拡張不確かさ
メタン	753308	514	752814	1630	-494	1709
窒素	70264	51	70208	94	-56	107
二酸化炭素	30122	24	30147	81	25	85
エタン	94320	67	94240	210	-80	221
プロパン	34015	26	34025	27	10	38
n-ブタン	9980	11	9989	10	9	15
iso-ブタン	7987	10	7988	17	0.6	20
合計	999996	522	999411	1649	-585	1669

注1) 単位は $\mu\text{mol/mol}$. 注2) 拡張不確かさ U の包含係数は $k=2$ である。

海外の国立標準研との比較結果

主要国の結果と小さい不確かさの範囲内で良く一致



結びとして

今回のマイクロGC分析における
「メリット」の一部は、
質量比混合法によって調製された
精確な校正用標準ガスに
よっても支えられています

ご清聴ありがとうございました