

プロパンの国際比較 (CCQM-K111及びAPMP.QM-K111)

一般財団法人化学物質評価研究機構

上原 伸二

標準ガスの基幹比較

- 各国のNMI（国家計量標準機関）や
DI（指名計量機関）が参加
- 標準ガスの測定能力や調製能力の同等性を比較
- 世界規模の比較：
CIPM（国際度量衡委員会）の下にある
CCQM（物質質量諮問委員会）が実施
- アジア地域の比較：
APMP（アジア太平洋計量計画）の下にある
TCQM（物質質量技術委員会）が実施

よくある基幹比較の例 1 – ①

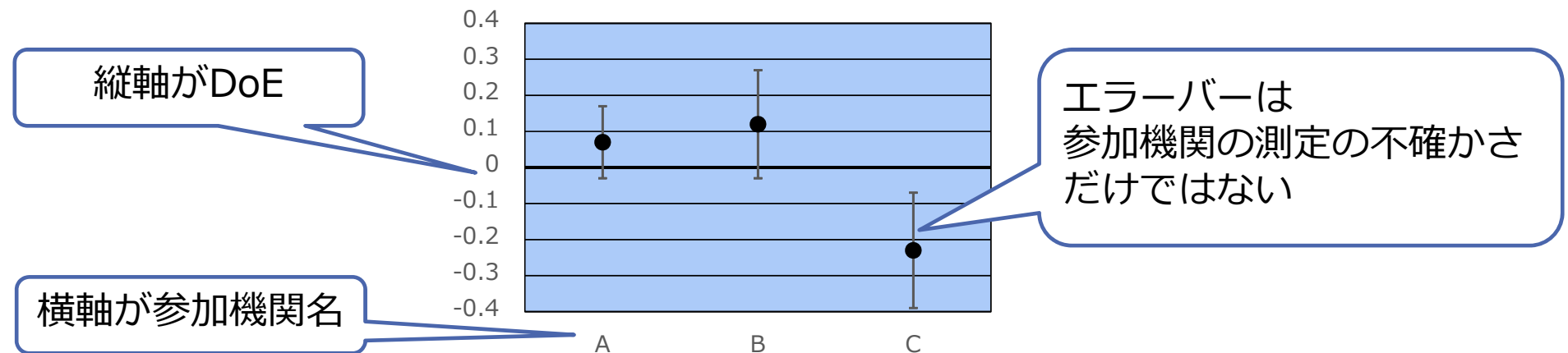
測定能力の比較、手順

- 1) 幹事機関が試料を重量法により調製
- 2) 幹事機関が調製濃度を確認するための測定
- 3) 各参加機関に試料を配布
- 4) 参加機関が試料中の測定対象成分を測定
- 5) 試料を幹事機関に返却、及び測定結果の報告
- 6) 幹事機関が返却後の経時濃度変化を確認するための測定
- 7) 幹事機関が報告書を作成

よくある基幹比較の例 1 – ②

測定能力の比較、評価法

- 1) 幹事機関の調製濃度が参照値
- 2) “参照値”と“参加機関の測定値”の差 (DoE)
- 3) 不確かさ ← 参照値の不確かさ (調製と確認測定) と参加機関の測定の不確かさを合成



よくある基幹比較の例2 – ①

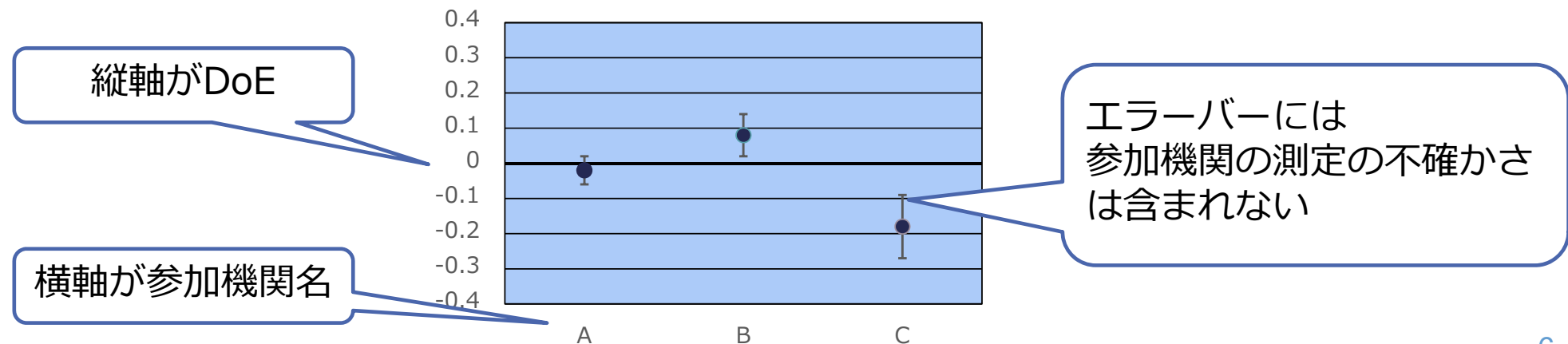
調製能力の比較、手順

- 1) **参加機関**が試料を重量法により調製
- 2) 幹事機関に試料を送付、及び調製濃度の報告
- 3) 幹事機関が各参加機関の試料中の測定対象成分を測定
(試料を参加機関に返却)
- 4) 幹事機関が報告書を作成

よくある基幹比較の例2 – ②

調製能力の比較、評価法

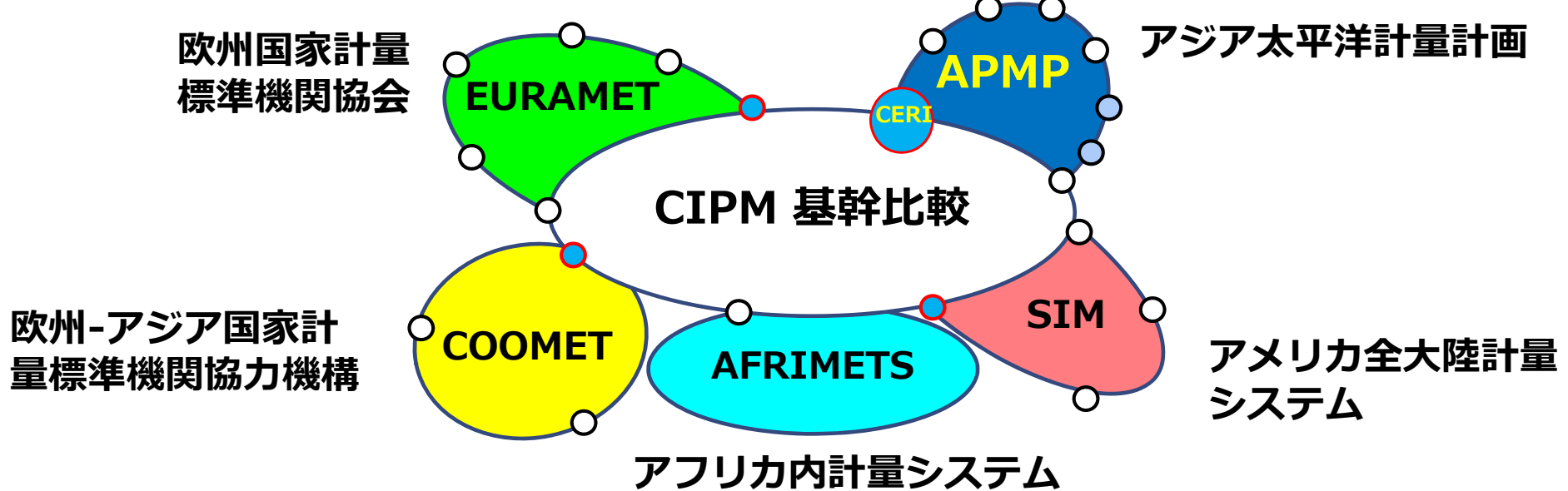
- 1) 幹事機関の測定濃度が参照値
- 2) “参照値”と“参加機関の調製値”の差 (DoE)
- 3) 不確かさ ← 参照値の不確かさ (調製と測定) と参加機関の調製の不確かさを合成



CCQM-K111とAPMP.QM-K111 の Protokol

- 1) 参加機関の測定能力の比較
- 2) 対象：1000 $\mu\text{mol/mol}$ C_3H_8 (窒素希釈)
- 3) 多くの機関が参加希望の見込み
 - ・ 幹事機関の試料調製、濃度確認の負担大⇒参加機関を各地域から2機関に制限
- 4) 2機関中の1機関が各地域の幹事機関と
なって、ほぼ同時に基幹比較を実施
(通常は、CCQMの基幹比較の終了後に、
各地域の基幹比較を実施)

CCQM-K111とAPMP.QM-K111 の protocols



- CIPMの基幹比較にCERIが参加
- APMPの基幹比較をCERIの幹事の実施
- APMPの基幹比較の結果とCIMPの基幹比較の結果の関連付け

CCQM-K111とAPMP.QM-K111 の参加機関

CCQM-K111

APMP: CERI、KRISSE EURAMET: VSL、NPL
SIM: NIST、INMETRO COOMET: VNIIM
AFRIMETS: NMISA

APMP.QM-K111

CERI、CMS/ITRI、KRISSE、NIM、NIMT、
NMC A*STAR、NMIA、NMIJ、NML SIRIM

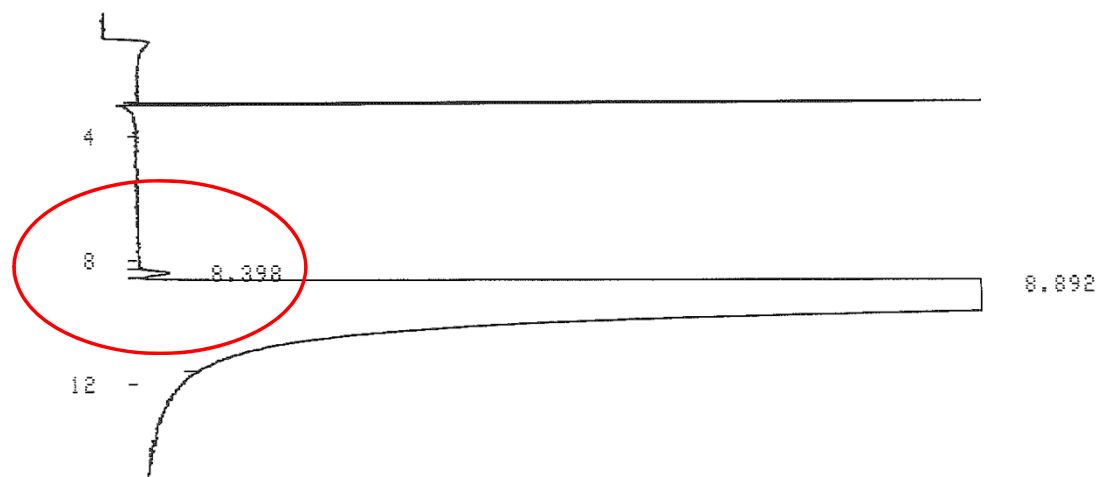
(参加機関の略称と所属国等の対照は、最後のページを参照) 9

CERIの測定方法等

- 1) 測定装置：全炭化水素計（検出器はFID）
 - ・ 繰り返し測定の結果は良好
 - ・ カラムで分離しないので、不純物が含まれると影響がある
- 2) 使用した標準ガス
 - ・ 特定標準ガス
(1200 $\mu\text{mol/mol}$ 、800 $\mu\text{mol/mol}$ 、600 $\mu\text{mol/mol}$)
 - ・ 基幹比較用に調製した標準ガス
(1000 $\mu\text{mol/mol}$) ← 試料濃度に近い標準ガス

CCQM-K111, 試料中の不純物の確認

不純物が含まれると測定値に影響⇒確認が必要

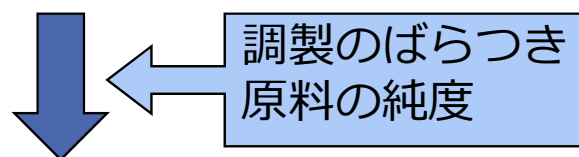


プロピレンが検出されたが、約 $0.07 \mu\text{mol}/\text{mol}$ であり影響は小さいことが確認できた。

CCQM-K111, CERIの測定結果

1日4回の測定を、4日実施し、不確かさを評価

	結果 ($\mu\text{mol/mol}$)	標準偏差 (相対値 %)	測定回数
Measurement #1	993.05	0.041	4
Measurement #2	993.35	0.010	4
Measurement #3	993.04	0.010	4
Measurement #4	992.77	0.079	4



最終結果 ($\mu\text{mol/mol}$)	拡張不確かさ ($\mu\text{mol/mol}$)	包含係数
993.1	1.1	2

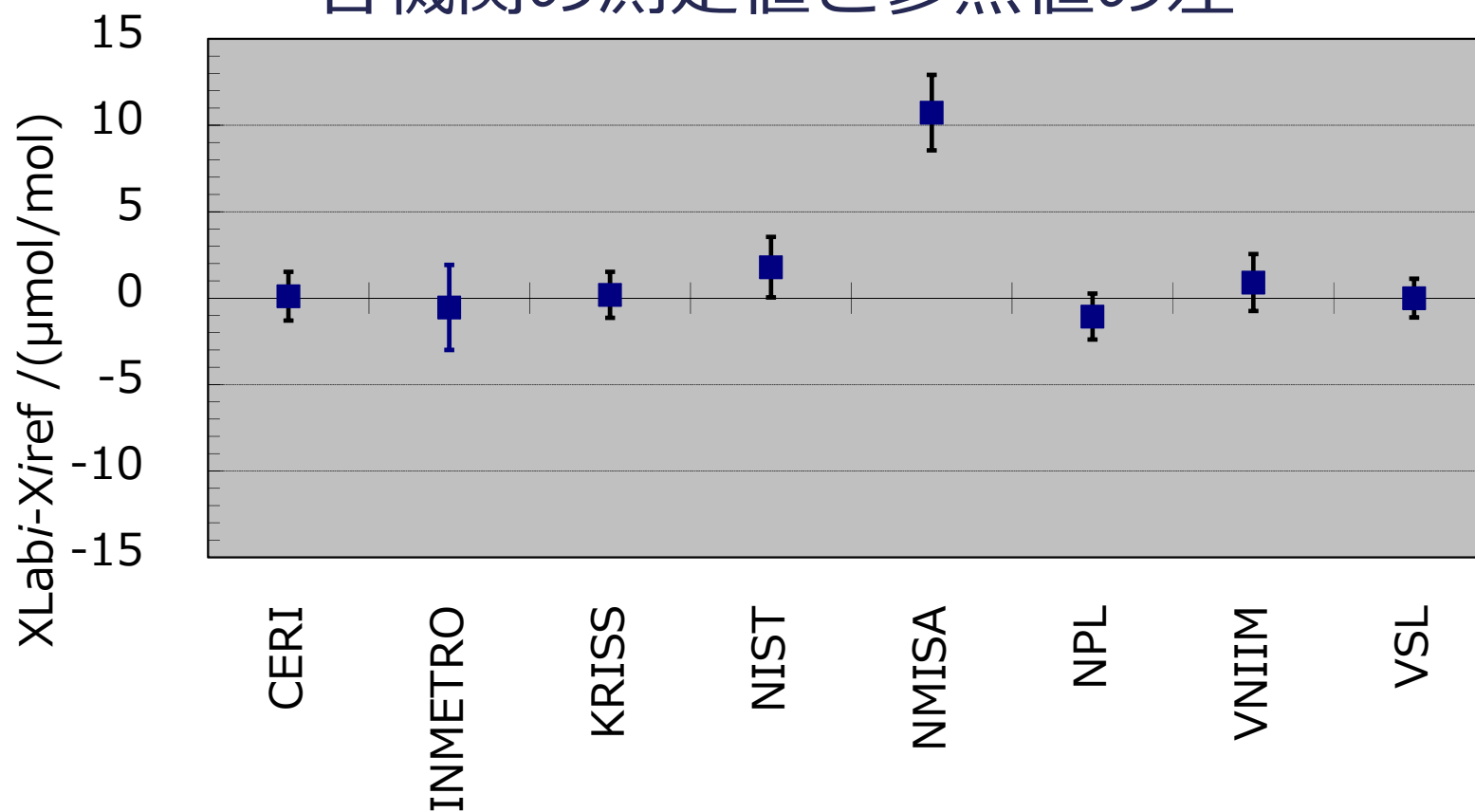
CCQM-K111の結果 ①

各機関の測定方法等

機関名	校正方法	校正用ガス	希釈ガス	測定方法
VNIIM	2点検量線法	自ら調製した標準ガス(ISO 6142)	窒素	NDIR
NPL	多点検量線法	自ら調製した標準ガス(ISO 6142)	窒素	GC-FID
VSL	ISO 6143	自ら調製した標準ガス(ISO 6142)	窒素	GC-FID
CERI	多点検量線法	自ら調製した標準ガス(ISO 6142)	窒素	FID
KRISS	2点検量線法	自ら調製した標準ガス	窒素	GC
NIST	ISO 6143	自ら調製した標準ガス	窒素	GC-FID
INMETRO	ISO 6143	自ら調製した標準ガス	窒素	GC-NGA-FID
NMISA	ISO 6143	自ら調製した標準ガス(ISO 6142)	窒素	GC-methaniser-FID

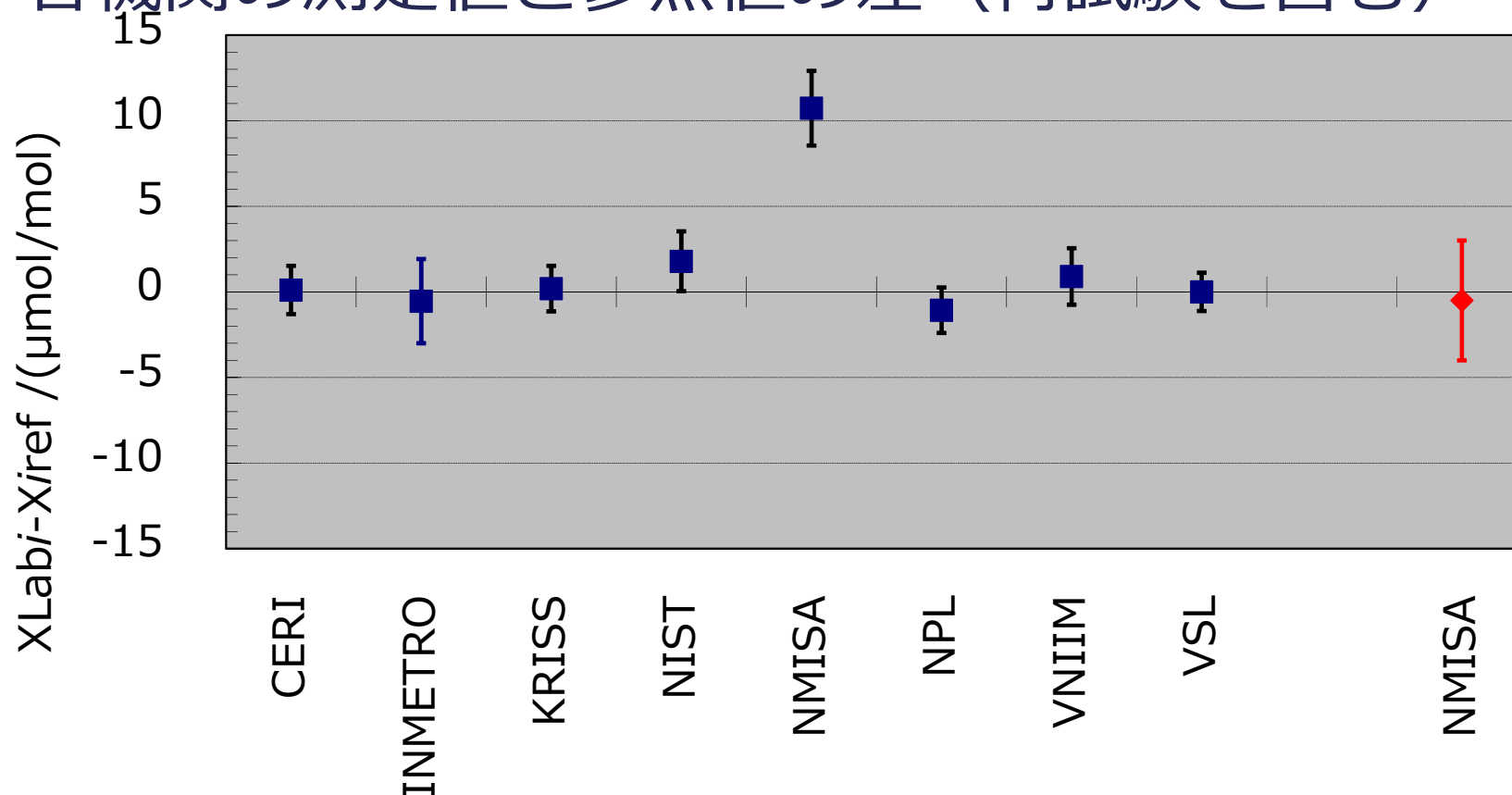
CCQM-K111の結果 ②

各機関の測定値と参照値の差



CCQM-K111の結果 ④

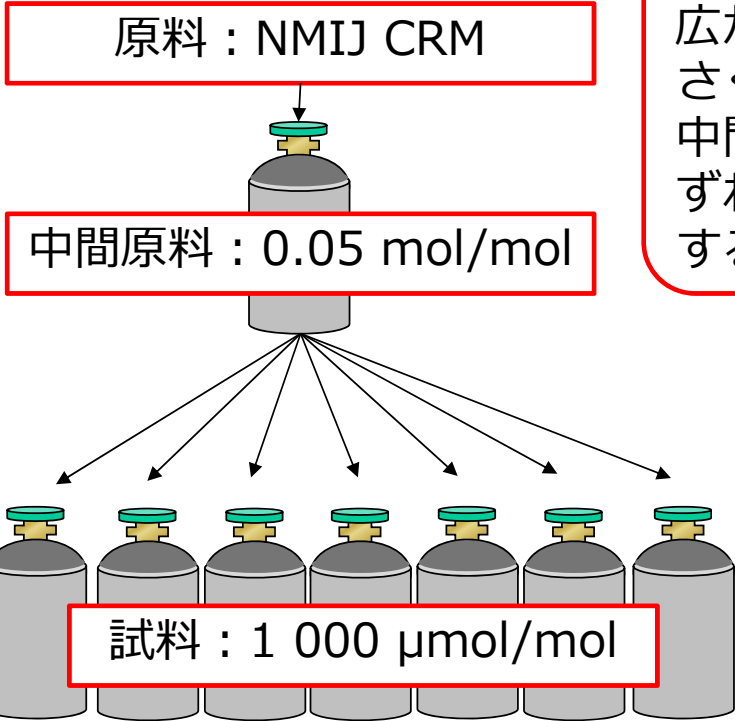
各機関の測定値と参照値の差（再試験を含む）



APMP.QM-K111の試料の調製

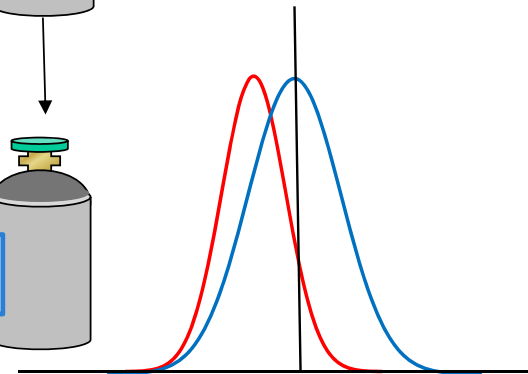
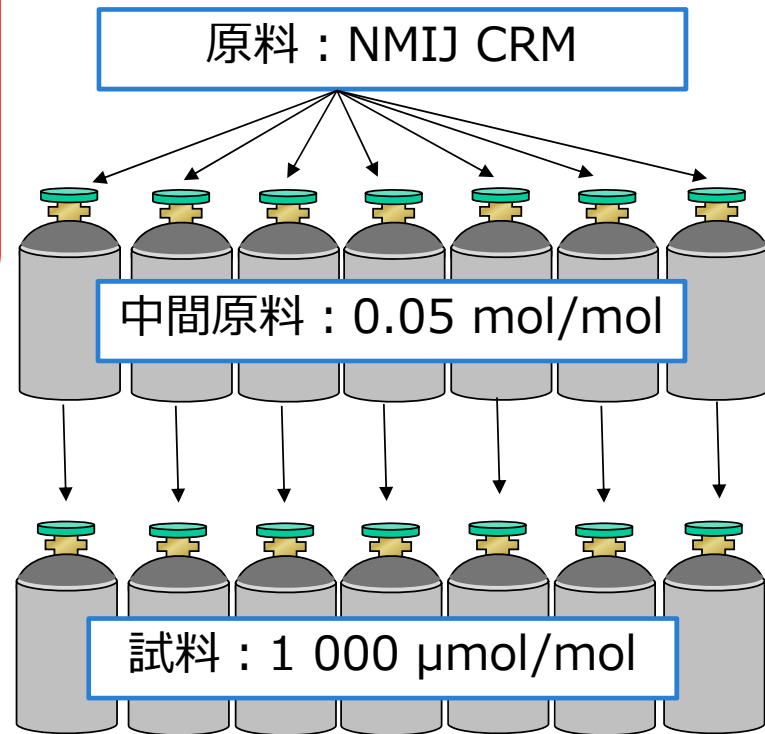
今回採用した調製法

調製濃度の確認測定で、広がりは小さくなるが中間原料のずれが影響する

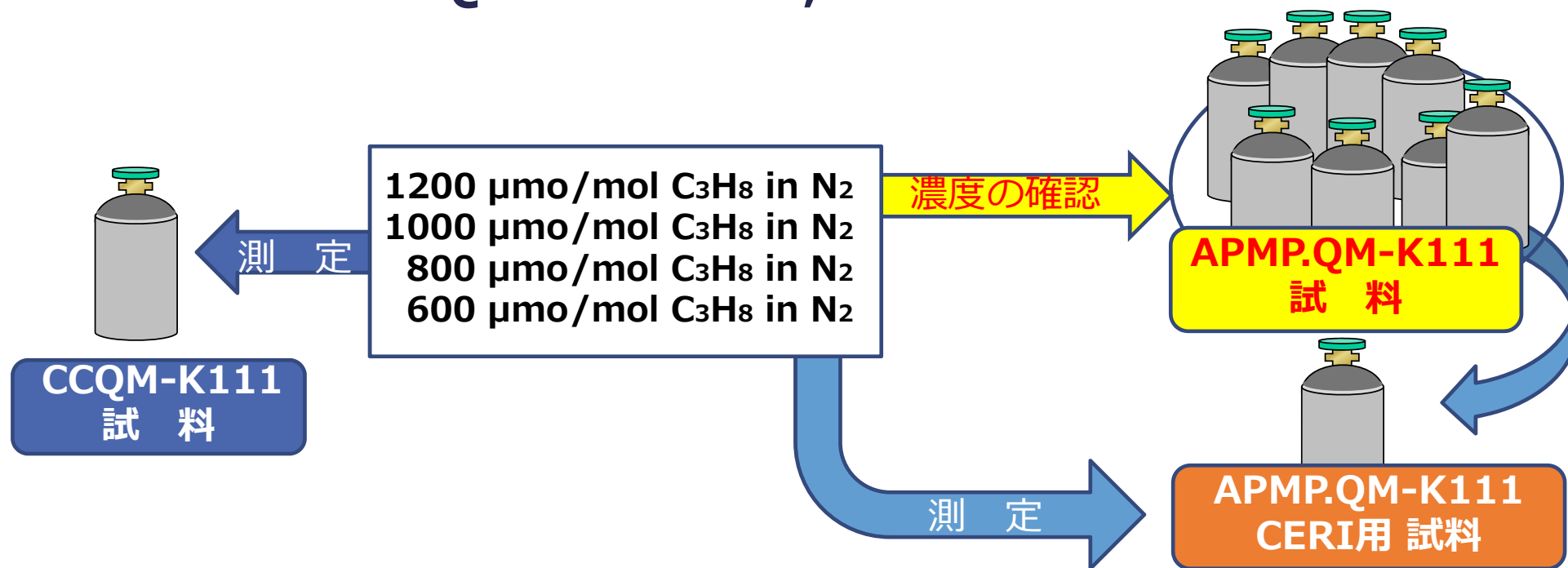


理想的には、試料ごとに中間原料も調製

調製濃度の確認測定で、広がりは大きくなるが偏りのようなものは少なくなる



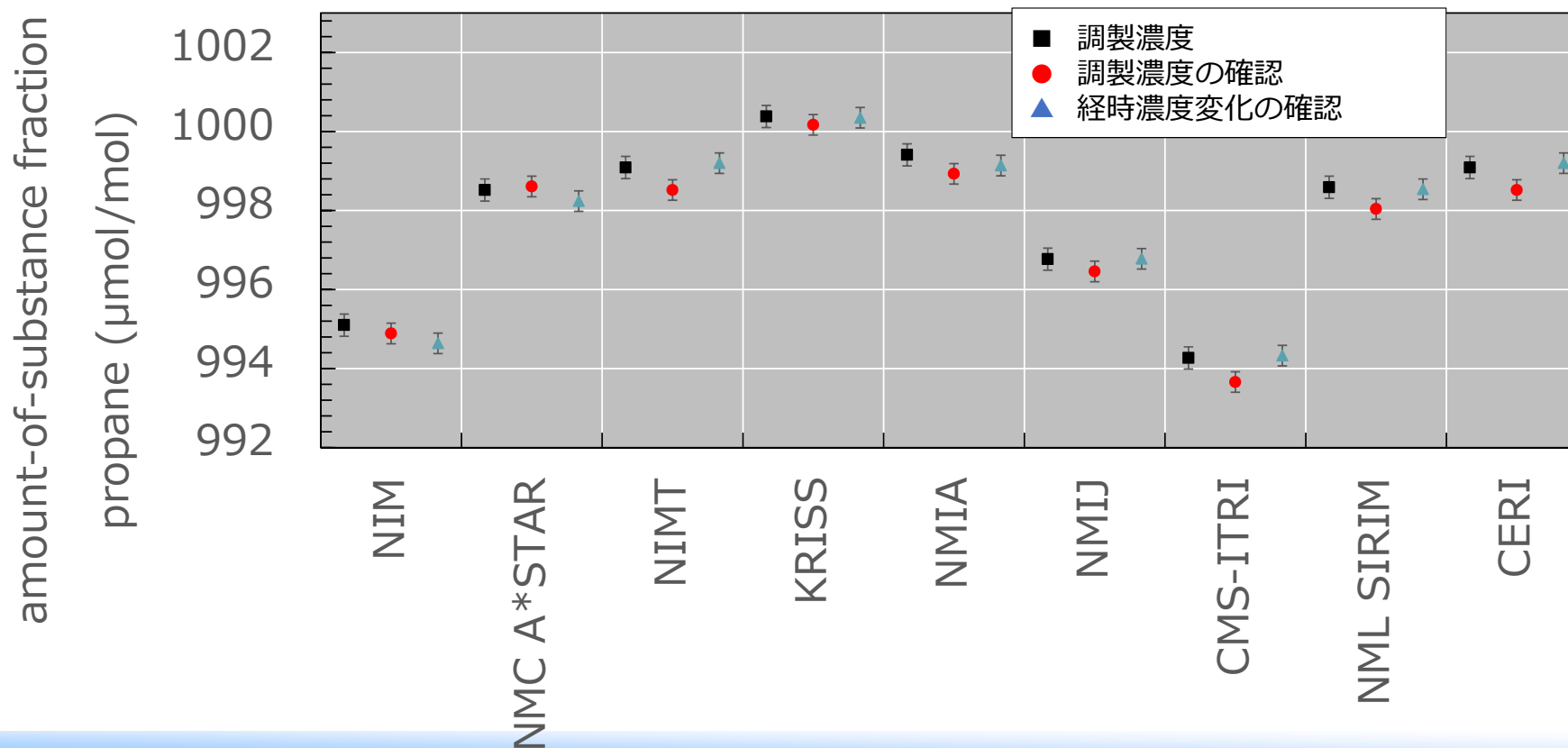
APMP.QM-K111, CERIの測定方法等



CCQM-K111の試料の測定で使用した標準ガスを
APMP. QM-K111の試料の調製濃度の確認のための測定
及び参加機関としての測定に使用

APMP.QM-K111の結果 ①

試料濃度の確認 (調製直後及び返却後)



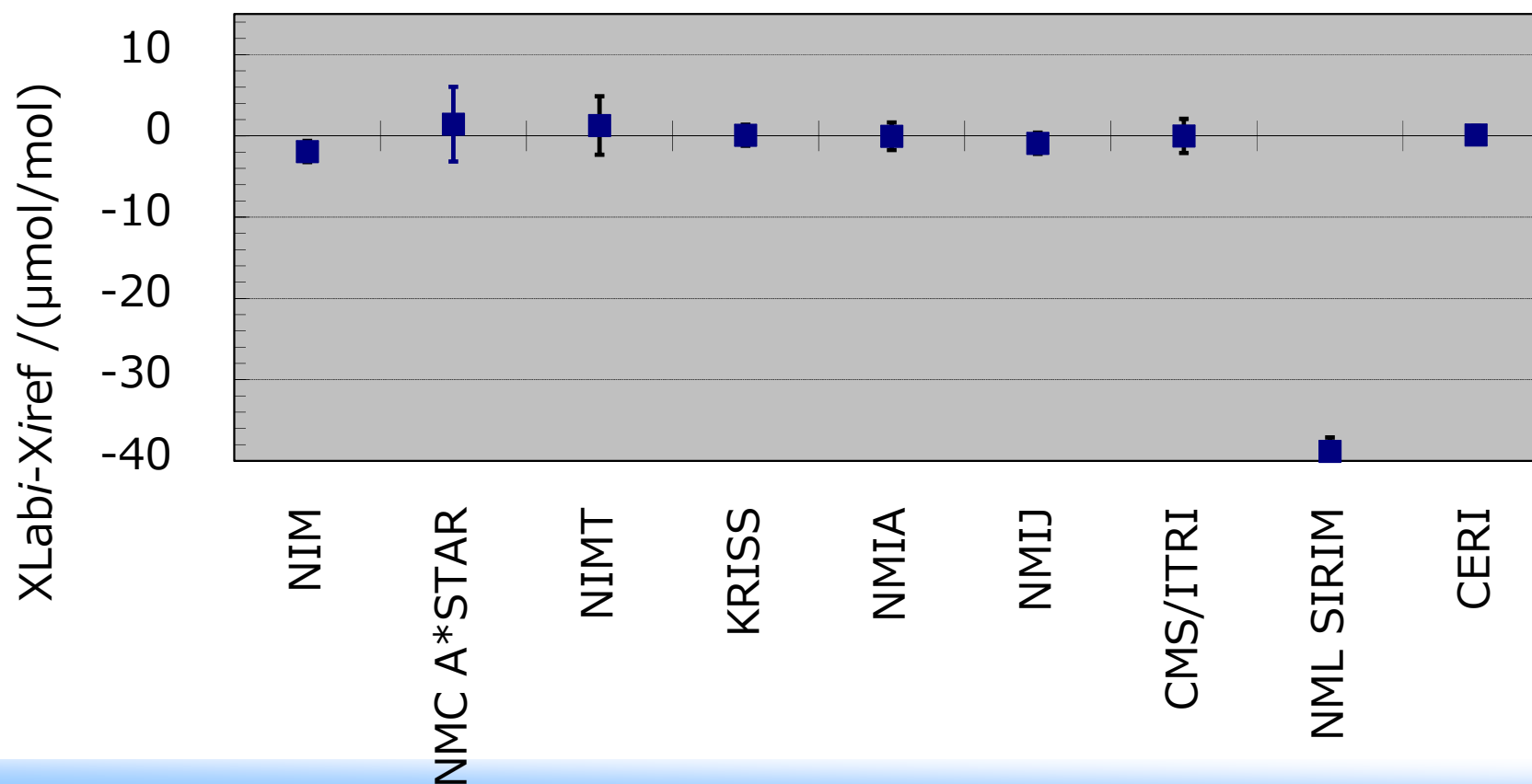
APMP.QM-K111の結果 ②

各機関の測定方法等

機関名	校正方法	校正用ガス	希釈ガス	測定方法
NIM	1点検量線法	自ら調製した標準ガス(ISO 6142)	窒素	GC-FID
NMC A*STAR	1点検量線法	自ら調製した標準ガス(ISO 6142)	窒素	GC-FID
NIMT	ISO 6143	自ら調製した標準ガス(ISO 6142)	窒素	GC-FID
KRISS	1点検量線法	自ら調製した標準ガス(ISO 6142)	窒素	GC-FID
NMIA	多点検量線法	自ら調製した標準ガス(ISO 6142)	窒素	NGA(GC-FID) GC-TCD, GC-FID
NMIJ	多点検量線法	自ら調製した標準ガス(ISO 6142)	窒素	GC-TCD
CMS/ITRI	1点検量線法	自ら調製した標準ガス(ISO 6142)	窒素	GC-FID
NML SIRIM	ISO 6143	KRISS CRM	窒素	GC-FID
CERI	多点検量線法	自ら調製した標準ガス(ISO 6142)	窒素	FID

APMP.QM-K111の結果 ③

各機関の測定値と参照値の差



参加機関の略称と所属国等

CMS/ITRI : 台湾	INMETRO : ブラジル連邦共和国
KRISS : 大韓民国	NIM : 中華人民共和国
NIMT : タイ王国	NIST : アメリカ合衆国
NMC A*STAR : シンガポール共和国	
NMIA : オーストラリア連邦	NMISA : 南アフリカ共和国
NML SIRIM : マレーシア	NPL : 英国
VNIIM : ロシア連邦	VSL : オランダ

ご清聴ありがとうございました