

平成29年度標準ガスクラブ
(2018年3月8日 TKP東京駅前会議室)

炭化水素系高純度標準ガス (イソブタン及びブタン)の開発

物質計測標準研究部門

ガス・湿度標準研究グループ

渡邊卓朗, 松本信洋, 高田佳恵子, 下坂琢哉

炭化水素系高純度標準ガス開発背景

- 我が国はLNG（液化天然ガス）輸入量が8 000万トン以上の世界最大のLNG輸入国
- LNGの商取引は熱量ベースで行われているが、熱量そのものを測定しているのではなく、LNGの組成分析を行って各成分濃度値から熱量を導出
- 近年では成分濃度値の信頼性の観点から、SIにトレサブルな純度値が付与されたガスに対する需要が増加



- イソブタン、ブタンなどの整備に着手
 - 認証値は、純度値（単位：mol/mol）とその拡張不確かさ

LNG組成分析に係る標準ガスの整備状況

成分	整備状況	供給形態	CRM番号
メタン	整備済	高純度標準ガス	4051
エタン	整備済	高純度標準ガス	4064
プロパン	整備済	高純度標準ガス	4052
イソブタン	今年度整備	高純度標準ガス	4065
ブタン	今年度整備	高純度標準ガス	4066
イソペンタン	—	—	—
ペンタン	—	—	—
ヘキサン	—	—	—
窒素	今年度整備	高純度標準ガス	3410
酸素	整備済	高純度標準ガス	3404
二酸化炭素	整備済	高純度標準ガス	3407

純度値の決定方法

- 差数法により、純度値を決定
 - 差数法とは純度決定方法の一つ
 - JIS Q 0035:2008 (ISO Guide 35:2006) 9.5.2.1で規定
 - 被検試料中のすべての不純物濃度を定量し、それら不純物濃度を1(100 %)から差し引くことで、被検試料の純度値を計算する方法

$$x_{purity} = 1 - \sum_{i=1}^N x_i$$

$$u(x_{purity}) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u^2(x_i)}$$

候補標準物質

- イソブタン
 - 形状: マンガン鋼製高圧ガス容器充填
 - 充填量: 約1 kg
 - 容器内容積: 約3.4 リットル
 - 数量: 4本
 - うち1本は長期保存安定性試験用
- ブタン
 - 形状: マンガン鋼製高圧ガス容器充填
 - 充填量: 約1 kg
 - 容器内容積: 約3.4 リットル
 - 数量: 4本
 - うち1本は長期保存安定性試験用

不純物濃度測定のための分析装置

測定対象成分	分析装置
窒素、酸素(アルゴン)、二酸化炭素	熱伝導度検出器付ガスクロマトグラフ (GC-TCD)
プロパン、ブタン、イソブタン、ブテン類	水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ (GC-FID)
水	静電容量式水分計

- 同じ分析条件を用いて、各不純物を定量
- イソブタン中のブタン、ブタン中のイソブタンの定量では、ピーク分離できるような試料導入量で測定
- 検出限界 L_y 未満の被検成分は、ISO 6143:2001 5.1 g)の規定に従って、濃度値 y とその標準不確かさ $u(y)$ を算出

$$y = \frac{L_y}{2}$$
$$u(y) = \frac{L_y}{\sqrt{12}}$$

差数法による初期純度の測定結果

• イソブタン

- 純度値: 0.998 9 mol/mol ~ 0.999 4 mol/mol
 - 主な不純物は水、水分濃度: 0.000 5 mol/mol ~ 0.001 0 mol/mol
 - 二番目に多い不純物は *trans*-2-ブテン、濃度: 約60 μ mol/mol
 - 純度値の標準不確かさ: 0.000 12 mol/mol ~ 0.000 24 mol/mol
- ※ 容器毎に異なる値

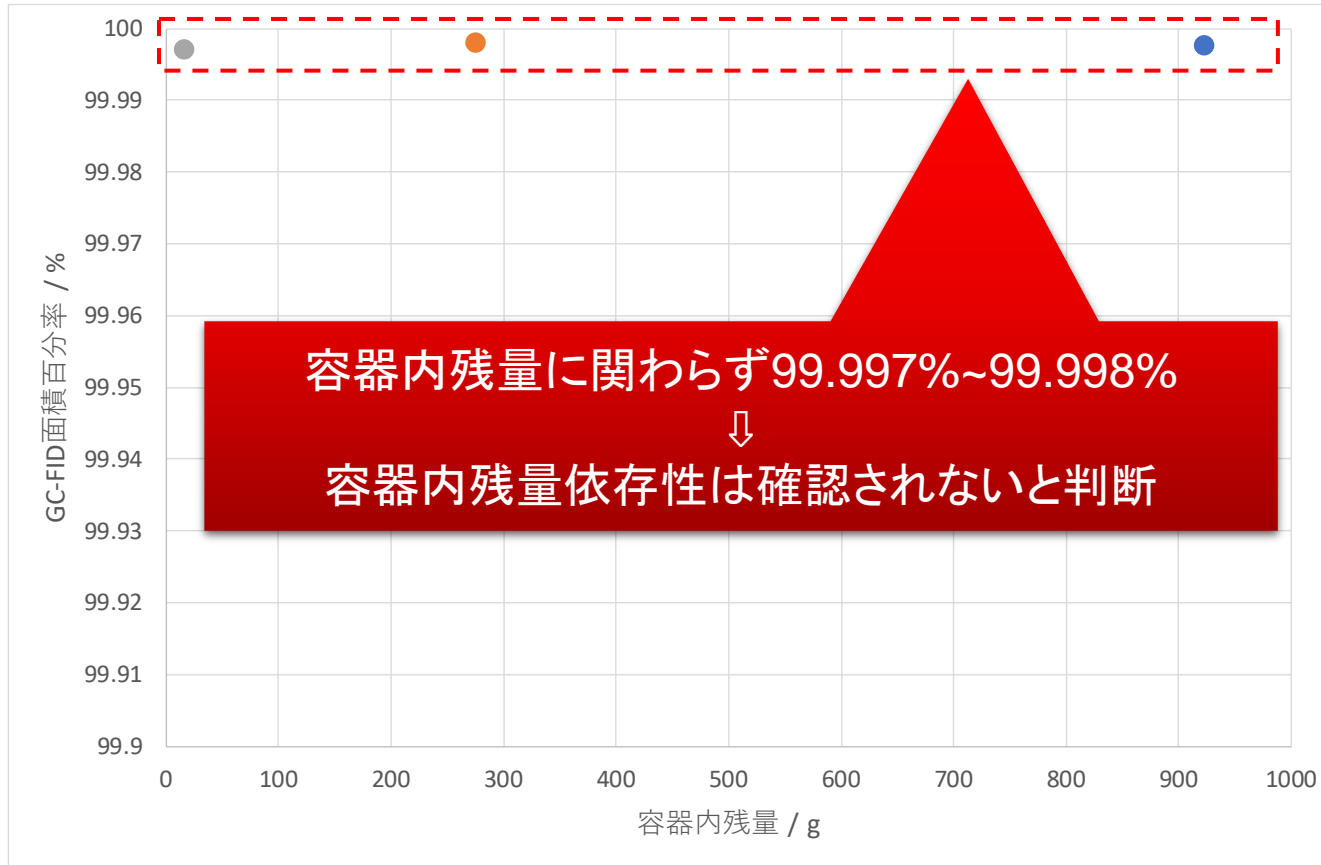
• ブタン

- 純度値: 0.998 6 mol/mol ~ 0.999 0 mol/mol
 - 主な不純物は水、水分濃度: 0.000 8 mol/mol ~ 0.001 2 mol/mol
 - 二番目に多い不純物はイソブタン、濃度: 約100 μ mol/mol
 - 純度値の標準不確かさ: 0.000 12 mol/mol ~ 0.000 26 mol/mol
- ※ 容器毎に異なる値

不確かさの見積り

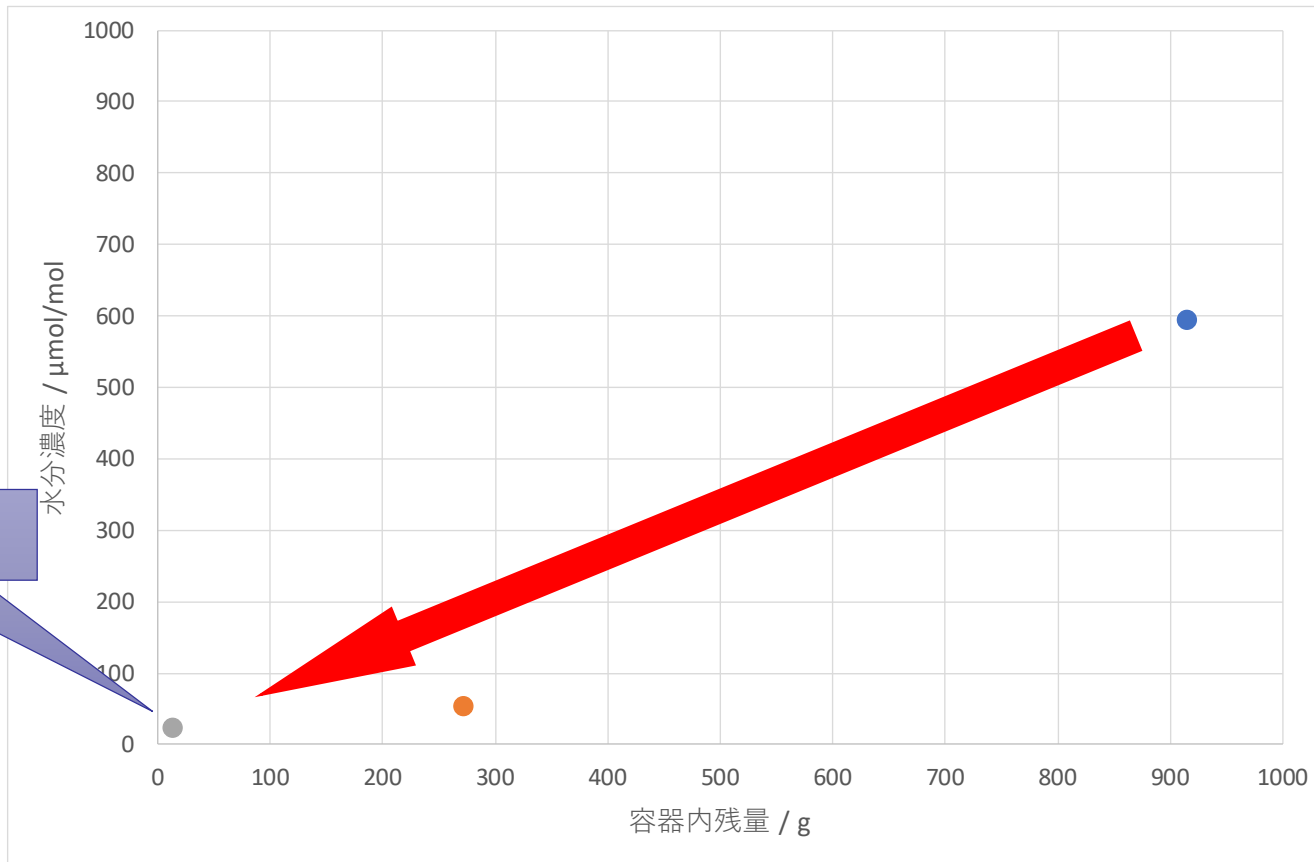
- 均質性
 - ロット内すべての容器毎に異なる特性値を付与
→ロット内の均質性を考慮する必要は無い
- 容器内残量依存性
 - 候補標準物質と同じグレードの試料を用いて評価
 - GC-FIDを用いた面積百分率法による評価
 - 静電容量式水分計を用いた露点測定による評価
- 長期保存安定性
 - 炭素数4程度までの飽和炭化水素は、標準物質の保管条件下では極めて安定に存在することが知られている
 - 本標準物質の主な不純物は水
 - 水が総不純物濃度のうちの3/4以上を占めている
 - 水の濃度に着目して長期保存安定性試験を実施
 - 酸化した場合でも水を生成

- イソブタンの容器内残量依存性
 - GC-FIDを用いた面積百分率法による評価



• イソブタンの容器内残量依存性

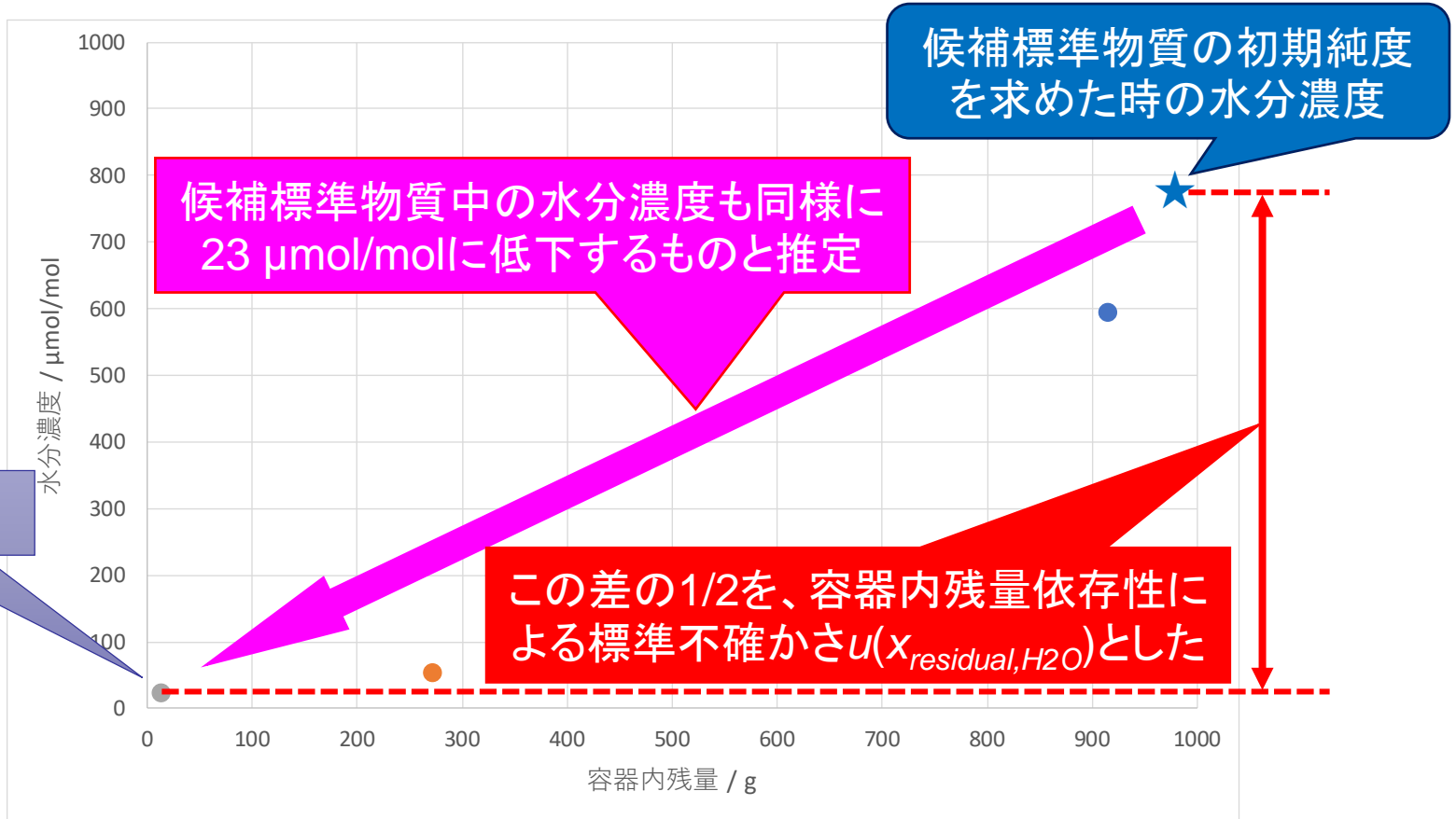
– 静電容量式水分計を用いた露点測定による評価



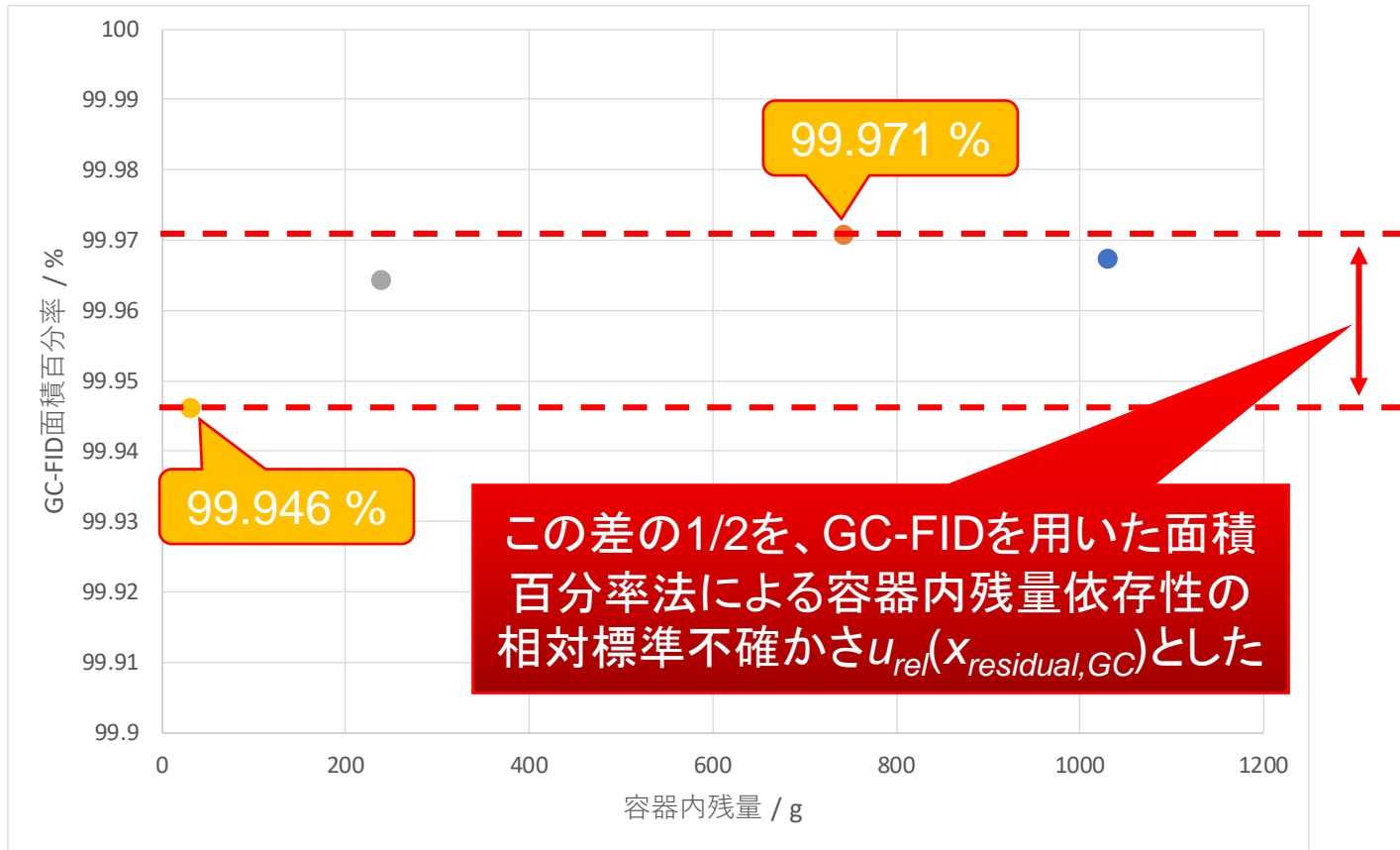
容器内残量が減少すると水分濃度が大きく変化(減少)

• イソブタンの容器内残量依存性

– 静電容量式水分計を用いた露点測定による評価

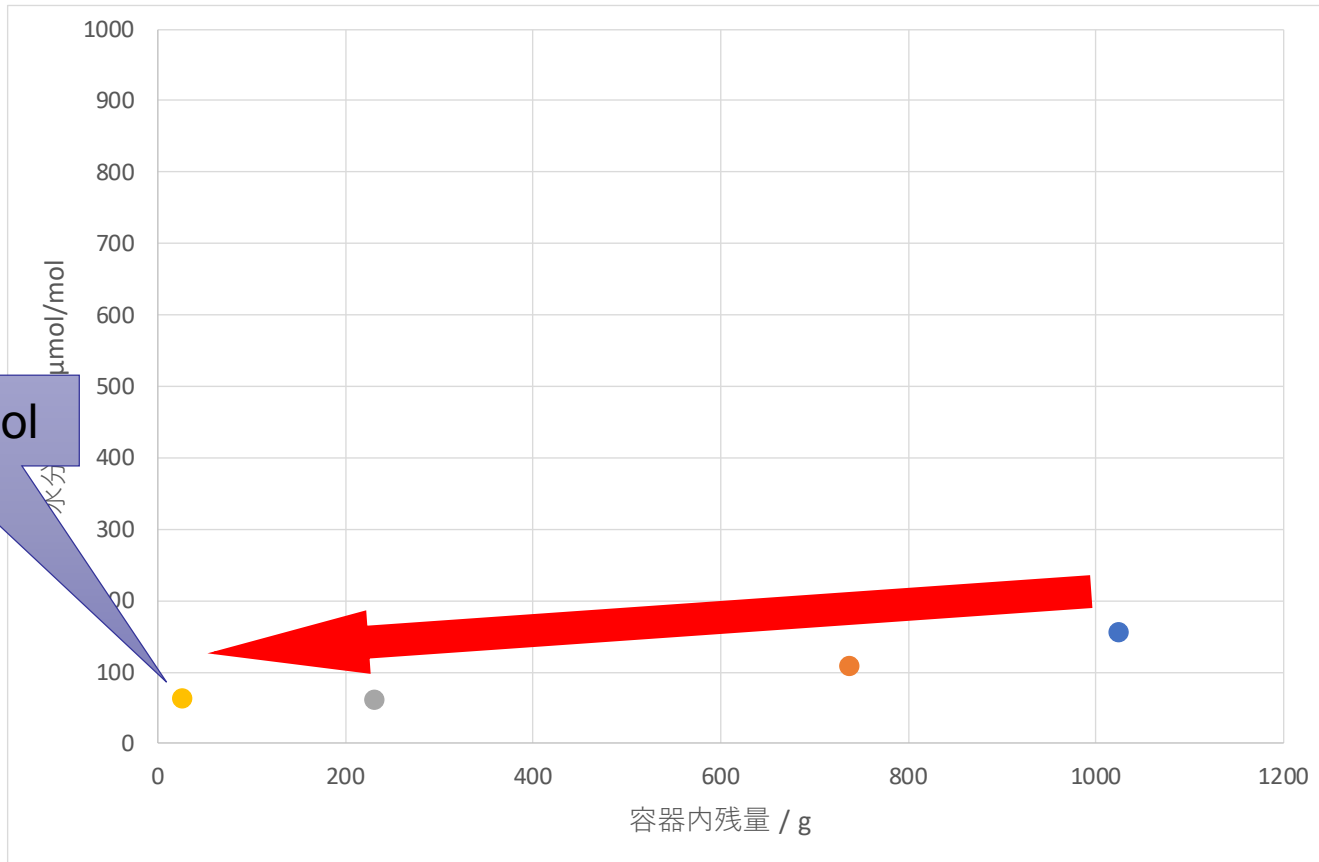


- ブタンの容器内残量依存性
 - GC-FIDを用いた面積百分率法による評価



• ブタンの容器内残量依存性

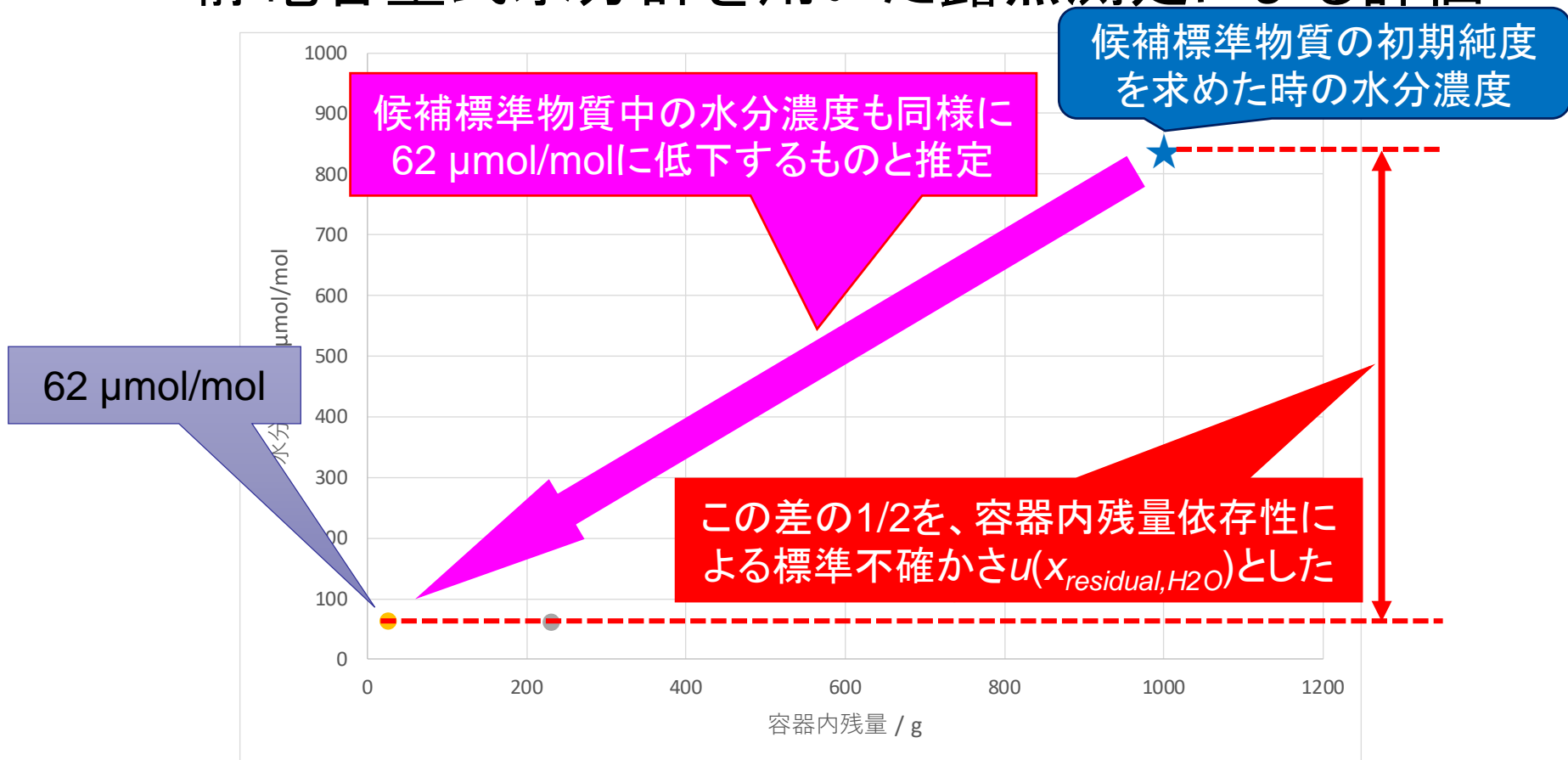
– 静電容量式水分計を用いた露点測定による評価



容器内残量が減少すると水分濃度が大きく変化(減少)

• ブタンの容器内残量依存性

– 静電容量式水分計を用いた露点測定による評価



• ブタンの容器内残量依存性

– 静電容量式水分計を用いた露点測定による評価

- 容器内残量依存性試験では、なぜ初期水分濃度が低かったのか？

- 製造元によると、ブタン中の水分濃度は管理していないとのこと
- メーカー保証純度値の決定において、水分濃度は考慮されていない

➤ 容器内残量依存性試験でを使用した試料は、たまたま水分濃度が低かったものと推定

- 長期保存安定性試験
 - イソブタン・ブタンはいずれも炭素数4の飽和炭化水素で、本標準物質の保管条件下では極めて安定に存在することが知られている
 - 炭素数1から3の飽和炭化水素のメタン、エタン、プロパンは、いずれも極めて安定に存在することが知られており、メタン標準物質及びエタン標準物質並びにプロパン標準物質のいずれも、4年以上の有効期限が設定されている
 - 炭素数が4である本標準物質についても、同様の安定性を有していると考えられる

- 本標準物質の主な不純物は水
 - イソブタン
 - 水が総不純物濃度の3/4以上
 - 水の次に多いと推定されている不純物は *trans*-2-ブテンであるが、その濃度値は水の濃度値の1/10未満
 - ブタン
 - 水が総不純物濃度の4/5以上
 - 水の次に多いと推定されている不純物はイソブタンであるが、その濃度値は水の濃度値の1/8未満
- 劣化(酸化)した際に水を生成
- 水の濃度に着目して長期保存安定性試験を実施



イソブタン、ブタン、いずれも $E_n > 1$
すなわち不確かさの範囲内で一致せず
水分濃度が大きく変化(減少)

長期保存安定性試験結果

- 1年間の時間経過により、標準物質中の水分濃度が減少
 - 不純物濃度の定量や長期保存安定性試験を行うことにより、候補標準物質を消費
 - 消費により容器内残量が減少、容器内残量依存性試験で示したように容器内残量が減少することで水分濃度が変化したものと推定



- 容器内残量依存性の不確かさの範囲内で安定であるとみなした

$$\therefore u(x_{stability}) = 0$$

純度値及びその拡張不確かさの算出

- 値の有効桁数: 0.0005 mol/mol単位で表記
- 純度値: 初期純度
- 純度値の拡張不確かさ
 - ① 初期純度の標準不確かさ $u(x_{purity})$ 、及び静電容量式水分計を用いた容器内残量依存性による標準不確かさ $u(x_{residual,H2O})$ 、並びに長期保存安定性による標準不確かさ $u(x_{stability})$ を合成、合成標準不確かさ $u(x_c)$ を求める

$$u(x_c) = \sqrt{u^2(x_{purity}) + u^2(x_{residual,H2O}) + u^2(x_{stability})}$$

純度値及びその拡張不確かさの算出

- 純度値の拡張不確かさ

- ② 合成標準不確かさ $u(x_c)$ を相対合成標準不確かさ $u_{rel}(x_c)$ に変換、GC-FIDを用いた面積百分率法による容器内残量依存性の相対標準不確かさ $u_{rel}(x_{residual,GC})$ と合成し、純度値の相対標準不確かさ $u_{rel}(x)$ を求める

$$u_{rel}(x_c) = \frac{u(x_c)}{x}$$

$$u_{rel}(x) = \sqrt{u_{rel}^2(x_c) + u_{rel}^2(x_{residual,GC})}$$

純度値及びその拡張不確かさの算出

- 純度値の拡張不確かさ

- ③ 純度値の相対標準不確かさ $u_{rel}(x)$ を絶対値に変換し、純度値の標準不確かさ $u(x)$ を求める

$$u(x) = x \times u_{rel}(x)$$

- ④ 標準不確かさ $u(x)$ に包含係数($k=2$)を乗じて拡張不確かさ $U(x)$ を求める

$$U(x) = k \times u(x) = 2 \times u(x)$$

純度値及びその拡張不確かさ

- イソブタン

- 純度値: 0.999 0 mol/mol ~ 0.999 5 mol/mol

- 純度値の標準不確かさ: 0.001 0 mol/mol ~ 0.001 5 mol/mol

- ※ 容器毎に異なる値

- ブタン

- 純度値: 0.998 5 mol/mol ~ 0.999 0 mol/mol

- 純度値の標準不確かさ: 0.001 0 mol/mol ~ 0.001 5 mol/mol

- ※ 容器毎に異なる値

本年2月の認証委員会にて認証
所内手続きの後、近日中に一般頒布を開始予定

整備済LNG関連標準ガスの特性値

成分	純度値	特性値 (mol/mol)	
		拡張不確かさ ($k=2$)	相対拡張不確かさ($k=2$)
メタン	0.999 999	0.000 018	0.001 8 %
エタン	0.999 9	0.000 1	0.010 %
プロパン	0.999 5	0.000 5	0.050 %
イソブタン	0.999 0	0.001 5	0.150 %
ブタン	0.998 5	0.001 5	0.150 %
窒素	0.999 96	0.000 04	0.004 %
酸素	1.000 000 0	0.000 003 1	0.000 31 %
二酸化炭素	0.999 993 5	0.000 006 2	0.000 62 %

天然ガスの熱量計算

(JIS K 2301:2011 8.2.2による計算)

$$H_G = \frac{\sum C_{M_i} H_i}{Z} \quad (1)$$

$$Z = 1 - \left(\sum C_{M_i} \sqrt{b_i} \right)^2 + 0.0005 (2C_{M_H} - C_{M_H}^2) \quad (2)$$

$$b_i = 1 - Z_i \quad (3)$$

ここに、 H_G : 試料ガスの総発熱量 (kJ/m³)

C_{M_i} : 成分*i*のモル分率

H_i : 成分*i*の理想状態における総発熱量 (kJ/m³)

Z : 試料ガスの圧縮係数

Z_i : 成分*i*の圧縮係数

$\sqrt{b_i}$: 成分*i*の圧縮加算係数

C_{M_H} : 試料ガス中の水素のモル分率

純度の不確かさが熱量に与える影響

成分 <i>i</i>	成分 <i>i</i> のモル分率 (mol/mol)	成分 <i>i</i> の相対 標準不確かさ	成分 <i>i</i> の理想状態 における総発熱量 (kJ/m ³)	成分 <i>i</i> の 圧縮係数
メタン	0.700 0	0.000 9 %	39 840	0.997 6
エタン	0.160 0	0.005 %	69 790	0.990 0
プロパン	0.070 0	0.025 %	99 220	0.978 9
イソブタン	0.040 0	0.075 %	128 230	0.958 0
ブタン	0.005 0	0.075 %	128 660	0.957 2
窒素	0.010 0	0.002 %	0	0.999 5
酸素	0.005 0	0.000 2 %	0	0.999 0
二酸化炭素	0.010 0	0.000 3 %	0	0.993 3

総発熱量：52 686 kJ/m³
総発熱量の標準不確かさ^(注)：7 kJ/m³

熱量計算において、純度値の不確かさの寄与は十分に小さい

注：LNG標準ガスの純度値の不確かさのみを考慮、その他の不確かさ要因（繰り返し測定の実現性など）は全てゼロと仮定。不確かさの伝播則に従って計算。式(1)における分母・分子間の共分散をゼロとして計算。

まとめ

- 高純度イソブタン及びブタン標準物質を開発
 - 純度値は、イソブタンで0.999 0 mol/mol以上、ブタンで0.998 5 mol/mol以上
 - 純度値の拡張不確かさは0.001 5 mol/mol以下
 - 熱量計算において、純度値の不確かさの寄与は十分に小さい
- 本年2月開催の認証委員会で認証
- 所内手続きの後、近日中に一般頒布を開始予定

炭化水素系標準ガスの 今後の開発予定

- イソペンタン・ペンタン
 - 現時点では高純度標準物質として開発を検討中
 - 常温常圧で液体であるため、新しい値付け方法を開発中
- ヘキサン
 - メタン希釈の濃度標準ガスとして開発を検討中
 - ヘキサンが凝縮しない濃度・充填圧での供給を想定
 - 濃度: 500 $\mu\text{mol/mol}$
 - 充填圧: 5 MPa
 - シリンダー容積: 9.4 リットルもしくは3 リットル