

標準ガスクラブ

2017年2月17日、気象庁

質量比混合法による 超精度酸素標準ガスの調製

産業技術総合研究所計量標準総合センター

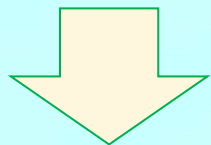
青木伸行、下坂琢哉

産業技術総合研究所環境管理研究部門

石戸谷重之、村山昌平

大気観測用酸素標準ガスの開発の背景

大気中酸素濃度の観測では、微小な濃度変化を捉えるために、 $\pm 1 \mu\text{mol/mol}$ 以下の精度で酸素濃度を測定している。しかしながら、測定精度 ($\pm 1 \mu\text{mol/mol}$) 以下の酸素標準ガスの調製技術は確立されていない。そのため、各研究機関が維持する標準ガススケールが異なり、観測データの直接比較ができないことが問題となっている。



初期目標として $1 \mu\text{mol/mol}$ 、最終的には $0.4 \mu\text{mol/mol}$ の不確かさを目指す

WMOが定める各機関の観測値の差

| 成分 | 目標精度 | 大気濃度範囲 |
|--------------------------------|--|-------------------------------------|
| CO ₂ | $\pm 0.1 \mu\text{mol/mol}$ | 360-450 $\mu\text{mol/mol}$ |
| O ₂ /N ₂ | $\pm 2 \text{ per meg}$ ($0.4 \mu\text{mol/mol}$ 相当) | -250-800 per meg (vs. SIO scale) |
| CH ₄ | $\pm 2 \text{ nmol/mol}$ | 1700-2100 nmol/mol |
| CO | $\pm 2 \text{ nmol/mol}$ | 30-300 nmol/mol |
| N ₂ O | $\pm 0.1 \text{ nmol/mol}$ | 320-335 nmol/mol |
| H ₂ | $\pm 2 \text{ nmol/mol}$ | 450-600 nmol/mol |
| SF ₆ | $\pm 0.02 \text{ pmol/mol}$ | 6-10 pmol/mol |

酸素窒素比の計算式

$$\delta(O_2/N_2) = \left[\frac{(O_2/N_2)}{(O_2/N_2)_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 10^6$$

標準ガスの調製方法

静的発生法

動的発生法

| 種類 | 調製方法 | 濃度決定に必要な測定値 |
|---------------|---------------------------------------|--|
| 質量比混合法 | 容器に充填したガス量を質量から求める方法 | <ul style="list-style-type: none"> 親ガスの充填質量 希釈ガスの充填質量 |
| 圧力比混合法 | 容器に充填したガス量を圧力から求める方法 | <ul style="list-style-type: none"> 親ガスの充填圧力 希釈ガスの充填圧力 圧力測定時の温度 |
| 体積比混合法 | 容器に充填したガス量を体積から求める方法 | <ul style="list-style-type: none"> 親ガスの充填体積 希釈ガスの充填体積 体積測定時の温度、圧力 |
| 流量比混合法 | 既知濃度のガスと希釈ガスを一定流量で混合する方法 | <ul style="list-style-type: none"> 既知濃度のガス流量 希釈ガス流量速度 |
| パーミエーションチューブ法 | パーミエーションチューブから発生するガスを一定流量の希釈ガスと混合する方法 | <ul style="list-style-type: none"> パーミエーションチューブの質量減少速度 希釈ガス流量速度 |
| 拡散管法 | 拡散管から発生するガスを一定流量の希釈ガスと混合する方法 | <ul style="list-style-type: none"> 拡散管の質量減少速度 希釈ガス流慮速度 |

酸素標準ガス開発の先行研究

| 年 | 著者 | 不確かさ |
|-------|----------------|-----------------------------------|
| 1970年 | Machta et.al. | 60 $\mu\text{mol/mol}$ (0.028%) |
| 2005年 | Tohjima et.al. | 2.9 $\mu\text{mol/mol}$ (0.0014%) |

これまでに最も不確かさの小さい標準ガス

Table 5. Estimates of Accuracy of Gravimetric Mixture

| Sources of Error | ΔCO_2 | ΔAr | ΔO_2 | ΔN_2 |
|-------------------------------------|---------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| | ppm | | | |
| Weights | ± 0.003 | ± 0.07 | ± 0.42 | ± 0.43 |
| Precision of balance | ± 0.05 | ± 1.1 | ± 1.5 | ± 1.3 |
| Impurity - lower limit ^a | -0.02 | -0.01 | -0.10 | 0.20 |
| Impurity - upper limit ^a | +0.08 | +0.01 | +0.08 | |
| Molecular mass | ± 0.01 | ± 0.23 | ± 0.1 | |
| Buoyancy effect | ± 0.00 | ± 0.00 | ± 0.08 | ± 0.08 |
| Ar/CO ₂ ratio | ± 0.02 | ± 0.02 | ± 0 | ± 0 |
| Root Mean Square | ± 0.10 | ± 1.2 | ± 1.6 | ± 1.5 |

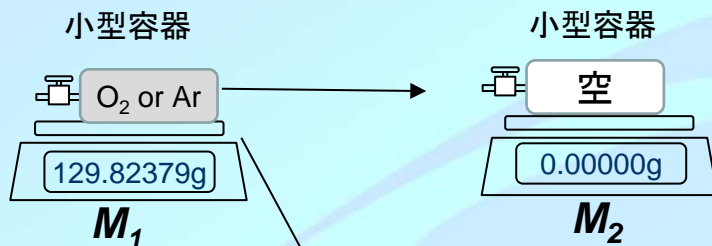
秤量の標準不確かさ
2.5mg

酸素標準ガス中の酸素濃度の不確かさの主要因は秤量精度！

小型容器を用いた質量比混合法

充填質量の少ない酸素とアルゴンを小型容器と小型精密天秤で秤量

酸素
アルゴン

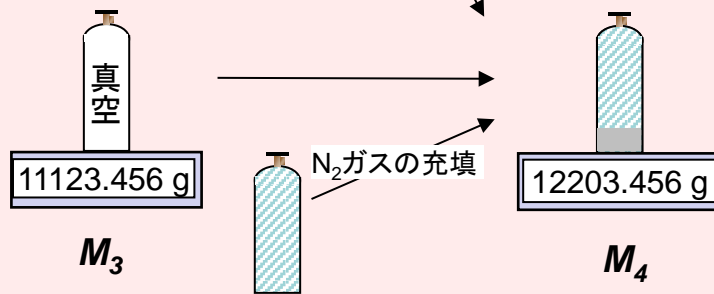


精密天秤①
分解能: 0.01 mg
目標標準不確かさ: 0.3 mg以下
親ガス充填質量 = $M_1 - M_2$

O₂ or Arの移充填

窒素は、既存の容器(10Lアルミニウム容器)および精密天秤で秤量

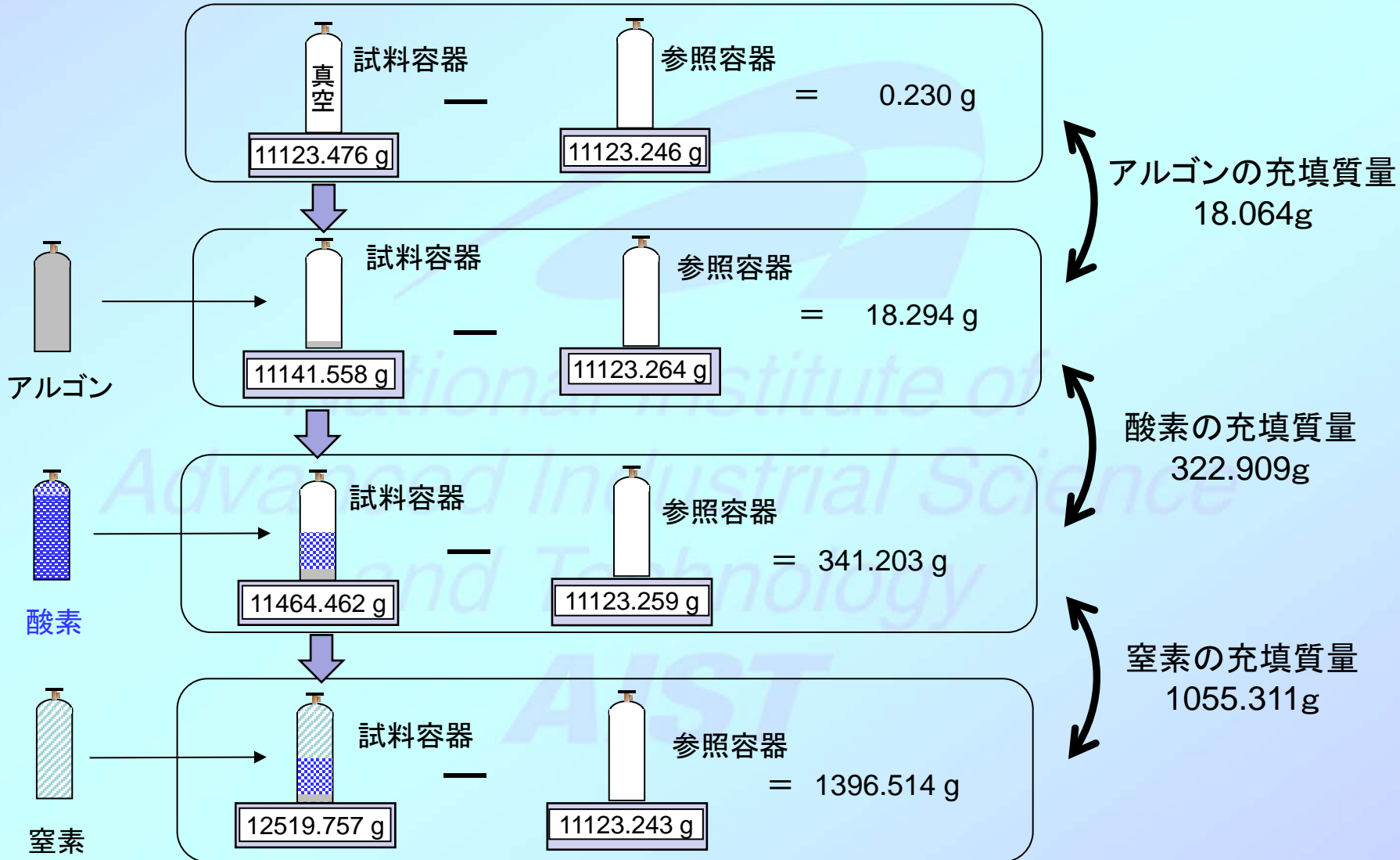
窒素



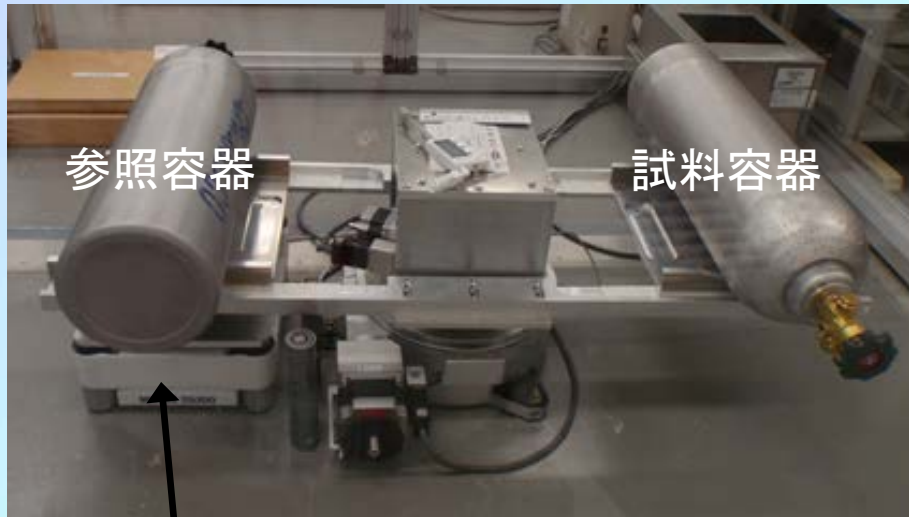
精密天秤②
分解能: 1 mg
目標標準不確かさ: 1mg以下
希釈ガス充填質量 = $M_4 - M_3 - (M_1 - M_2)$

既存の質量比混合法も高度化する必要がある

酸素標準ガスの調製手順

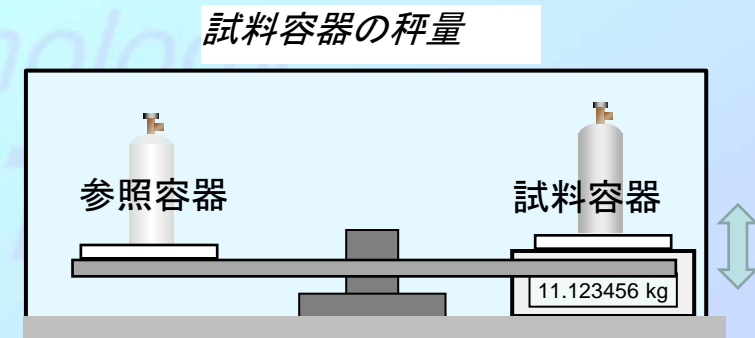
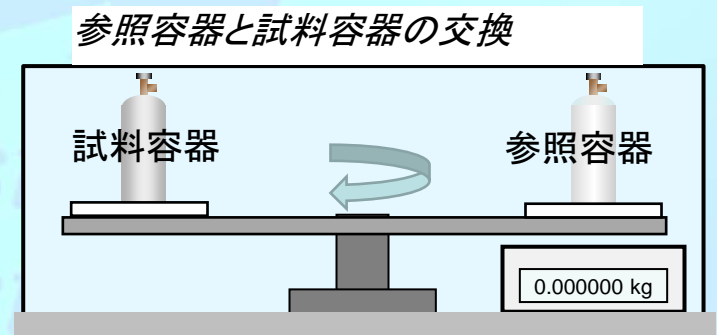
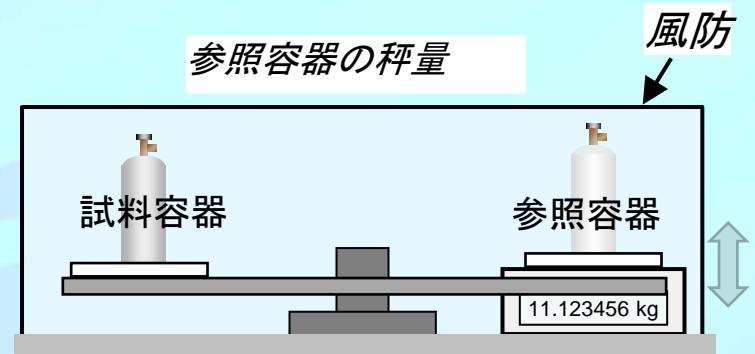


容器の秤量システム



精密天秤: メトラートレド製 XP26003L
 分解能: 1 mg
 メーカースペックの精度: 4 mg

容器の仕様
 容積: 9.5L
 材質: アルミニウム
 内面処理: 処理なし(A処理)
 バルブ: 真鍮製ダイヤフラムバルブ
 (ハマイ製G-55)

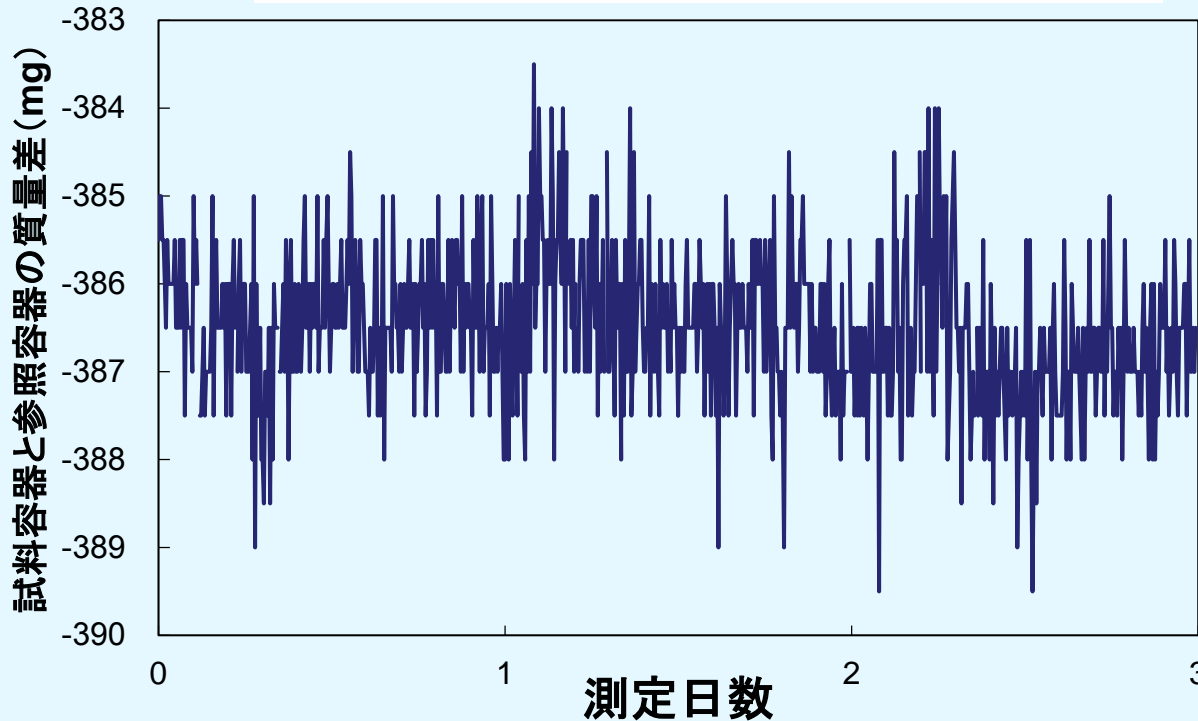


秤量における不確かさ要因

- 天秤の測定精度（併行精度）
 - 同一試料の繰り返し測定
- 秤量対象物付近の対流
- ボンベ表面への空気成分（特に水）の吸着
 - 秤量の平衡時間および再現性の測定
- 充填容器からのリーク
 - 窒素充填した容器の長期間秤量
- 浮力変化（ボンベに加わる浮力：約10g）
 - 秤量中の温度・湿度・気圧を測定して無視できることを確認
- 室温変化による天秤の感度のドリフト（1.0 ppm/°C）
 - ABBA法で秤量するため、無視できる

天秤による秤量の併行精度

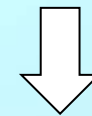
3日間同じ試料を繰り返し秤量した結果



参照容器(A)と試料容器(B)
の測定手順(ABBA法)

A→B→B→A

上記の手順を繰り返す

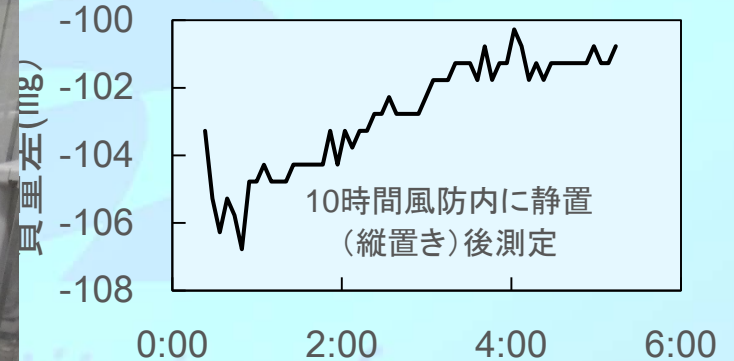


標準偏差: 0.78mg

秤量前の平衡時間

平衡時間……温度・湿度の異なる部屋で原料ガスを充填した際に変化した試料容器表面の状態が参照容器と同じ状態に戻るまでの時間

408

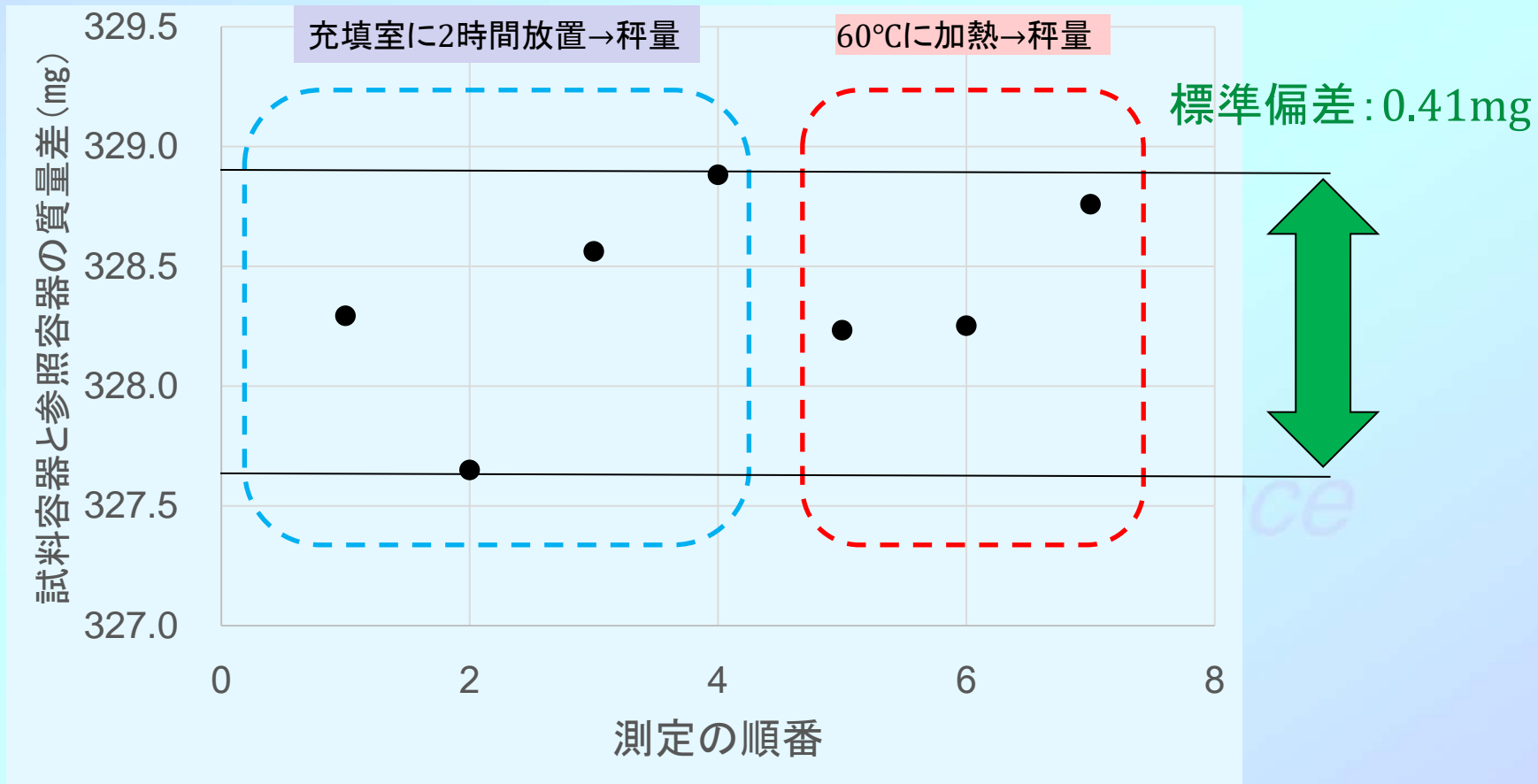


O₂、Ar充填後：**6時間以上**
 N₂充填後：**10時間以上**

0:00 2:00 4:00 6:00 8:00 10:00 12:00

原料ガス充填後からの経過時間

秤量値の再現性

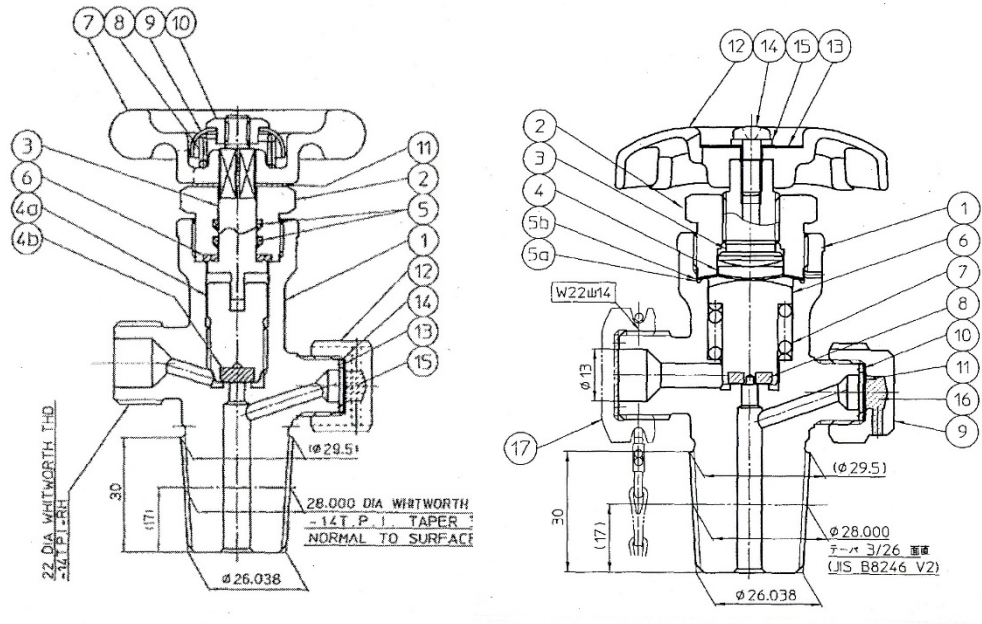


秤量値の再現性 (0.41mg) < 併行精度 (0.78mg)

高圧ガス容器バルブの仕様

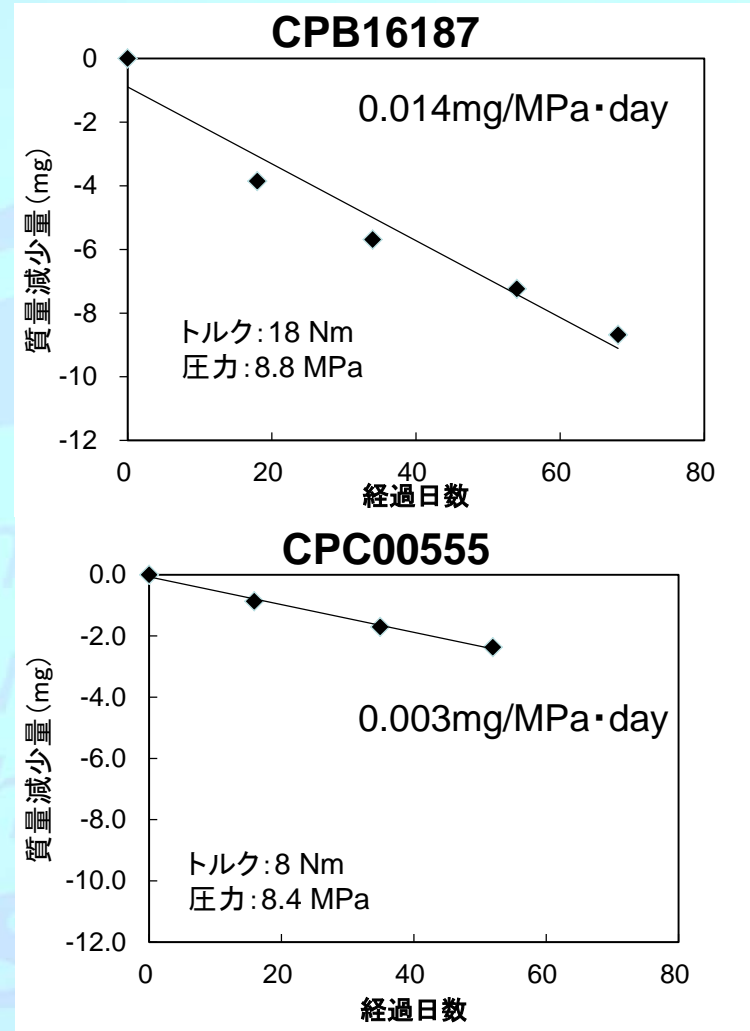
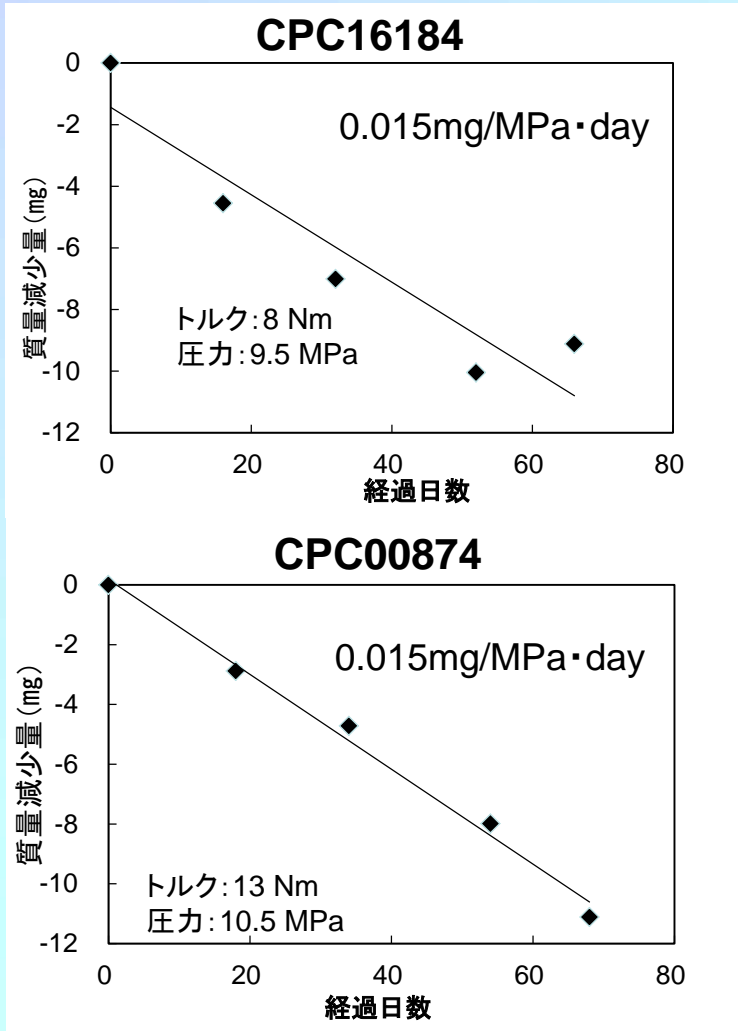
キープレート弁

ダイヤフラム弁



| | |
|--------|------------------|
| バルブの種類 | ダイヤフラムバルブ |
| 材質 | 真鍮 |
| 型番 | G-55 |
| 推奨トルク | 7.8 ~ 9.8 Nm |
| シール材 | PCTFE |
| リークレート | 0.001 mg/day・MPa |

試料容器バルブからのリーク評価



リークによる影響は無視できる

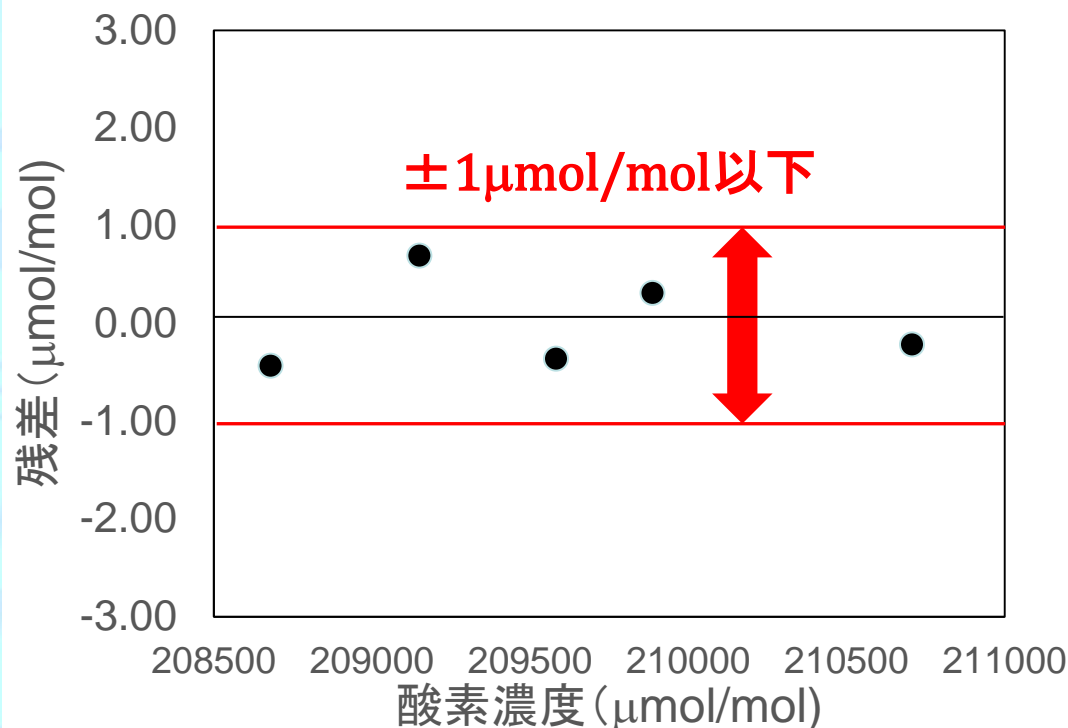
調製誤差および秤量精度の評価

本研究で調製した酸素標準ガス

| ボンベ番号 | 酸素濃度 | 拡張不確かさ |
|----------|----------|--------|
| CPB28679 | 209887.1 | 1.6 |
| CPB28686 | 210707.5 | 1.3 |
| CPB16346 | 208679.9 | 1.5 |
| CPB28684 | 209581.9 | 1.2 |
| CPB16186 | 209150.2 | 1.3 |

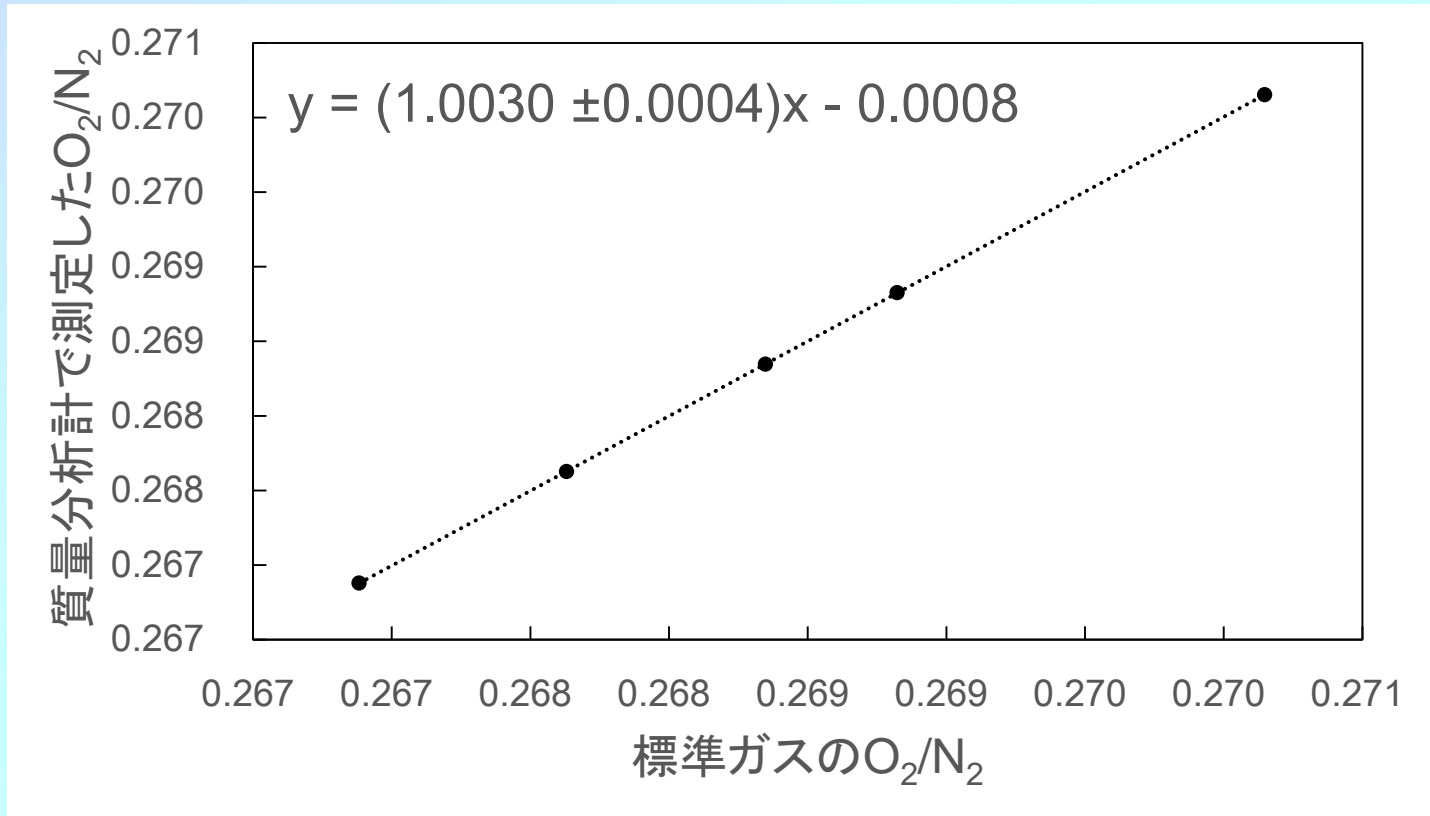
表中の拡張不確かさ($k=2$)は、秤量の標準不確かさ(0.78 mg)のみを用いて計算した

酸素標準ガスを磁気式酸素計で測定した結果



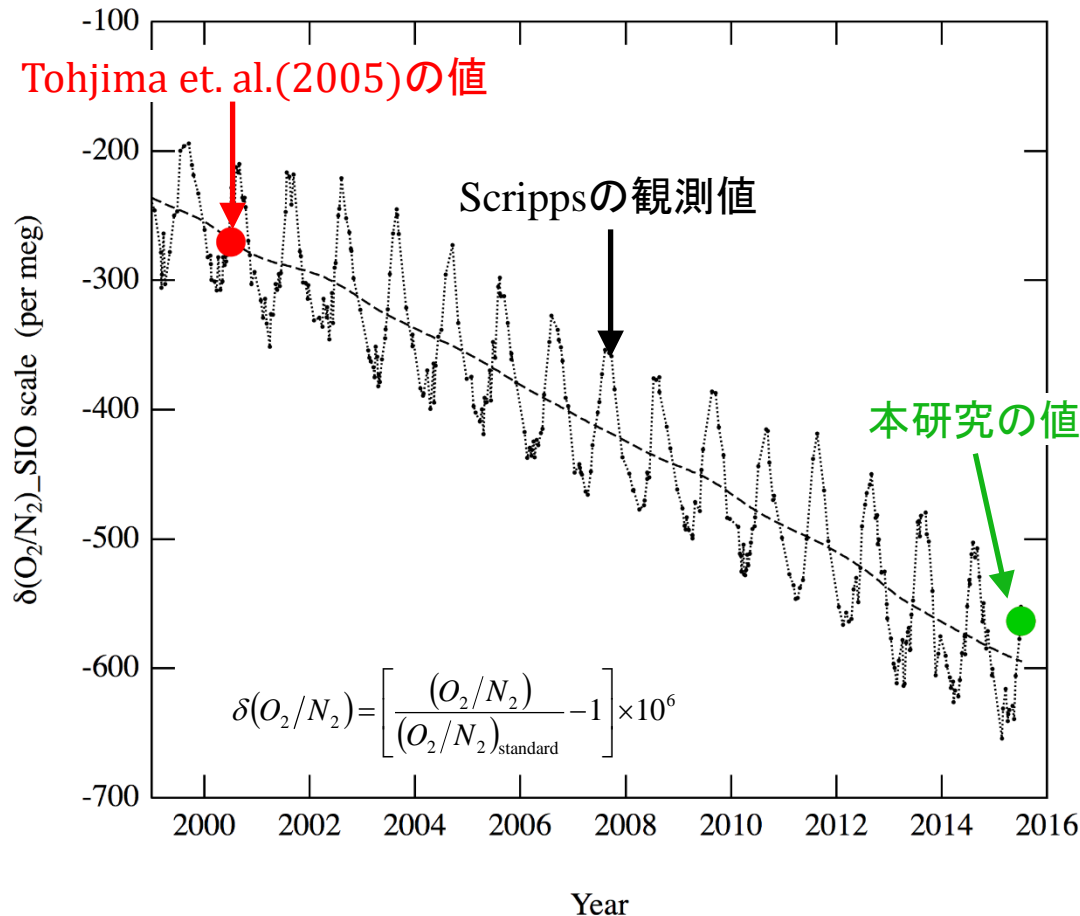
酸素濃度のばらつきは、秤量の不確かさから算出した不確かさより小さい

質量分析計の感度校正



質量分析計の感度(スパン)が0.3%ずれていることを確認

O₂/N₂の絶対値と観測値との比較



Tohjima et. al.(2005)の値
 Tohjima et al. (2005)の Table 1の波照間大気2000年のO₂/N₂絶対値に基づくδ(O₂/N₂)

本研究の値
 本研究で開発したO₂/N₂絶対値から決定した波照間2015年平均δ(O₂/N₂)の波照間大気2000年のO₂/N₂絶対値(Tohjima et al. (2005))からの差

Scrippsの観測値
 (Keeling and Manning, 2014)
 Scripps海洋研究所によるLa Jollaの観測結果

まとめ

- 10Lアルミニウム高圧容器の秤量を標準不確かさ0.8mg以下で実現
- 既存の質量比混合法を用いて約 $1\mu\text{mol/mol}$ のばらつきで酸素標準ガスの調製を実現
- O_2/N_2 の絶対値から得られた $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ の変動量は観測結果と非常によく一致した

今後

- 小型容器を用いた質量比混合法により、不確かさ $0.4\mu\text{mol/mol}$ 以下の酸素標準ガスの開発を目指す

ご清聴ありがとうございました

*National Institute of
Advanced Industrial Science
and Technology*

AIST