

2016年のNMIJ標準ガスチームの 活動報告

下 坂 琢 哉

国立研究開発法人産業技術総合研究所
計量標準総合センター
物質計測標準研究部門
ガス・湿度標準研究グループ

2017年2月17日(金)@気象庁

■ エネルギー・環境領域

■ 生命工学領域

■ 情報・人間工学領域

■ 材料・化学領域

■ エレクトロニクス・製造領域

■ 地質調査総合センター

■ 計量標準総合センター

計量標準総合センター

National Metrology Institute of Japan

研究戦略部

工学計測標準研究部門

物理計測標準研究部門

物質計測標準研究部門

分析計測標準研究部門

計量標準普及センター

研究企画室

計量標準調査室

国際計量室

計量研修センター

法定計量管理室

標準供給保証室

標準物質認証管理室



物質計測標準研究部門

無機標準研究グループ

環境標準研究グループ

ガス・湿度標準研究グループ

有機組成標準研究グループ

有機基準物質研究グループ

バイオメディカル標準研究グループ

表面・ナノ分析研究グループ

ナノ構造化材料評価研究グループ

粒子計測研究グループ

熱物性標準研究グループ

計量標準基盤研究グループ

精密結晶構造解析グループ

ガス標準研究室

湿度標準研究室

標準ガスチームのメンバーと主な分担

メンバー

下坂 琢哉 : グループ長、高純度酸素(JCSS)、ゼロガス、低濃度酸素等

松本 信洋 : CO・CO₂・NO・SO₂等 JCSS用高純度無機ガス、
高純度炭化水素ガス等(天然ガス用)

渡邊 卓朗 : JCSS用高純度メタン・プロパン、
有機標準液(JCSS標準ガス用)
高純度炭化水素ガス等(天然ガス用)

青木 伸行 : 大気環境用標準ガス、NF₃標準ガス、ホルムアルデヒド標準ガス

高田 佳恵子 : テクニカルスタッフ

標準ガスグループの主要業務

○ SITレーサブルな標準ガスの供給

- ・CERI向けJCSS用 高純度標準ガス

CO, CO₂, CH₄, C₃H₈, NO, SO₂, O₂等の純ガスのCRM

- ・一般向け標準ガス

CF₄, C₂F₆, SF₆ / N₂ (排出源レベル), 10 μmol/mol O₂/N₂,
炭化水素類系高純度標準ガス

- ・校正サービス

NF₃/ N₂ (4-10 μmol/mol), ホルムアルデヒド/N₂ (1-8 μmol/mol)

○ 各国の計量研究所間の活動への参加

国際比較への参加(各国計量研究所間で行う技能試験)

校正・測定能力(CMC, Calibration Measurement Capability) のAppendixCへの登録
<http://kcdb.bipm.org/AppendixC/default.asp>

会議への参加(年数回)

NMIJ標準ガス

大気, 室内空気観測用

温室効果ガス(大気)

CO₂/Air, CO/Air, CH₄/Air, N₂O/Air, O₂/Air

温室効果ガス(半導体)

(CF₄・C₂F₆・SF₆)/N₂, NF₃/N₂

室内環境

HCHO/N₂

黒字: 整備済
赤字: 未整備

燃料ガス

JCSS, JIS

零位調整ガス

NO_x用, SO₂用, LNG成分用, 温暖化ガス用

基準物質(純ガス)

CO, CO₂, SO₂, O₂, NO,
(NH₃)

品質検査用

低濃度O₂/N₂, 低濃度N₂/Ar

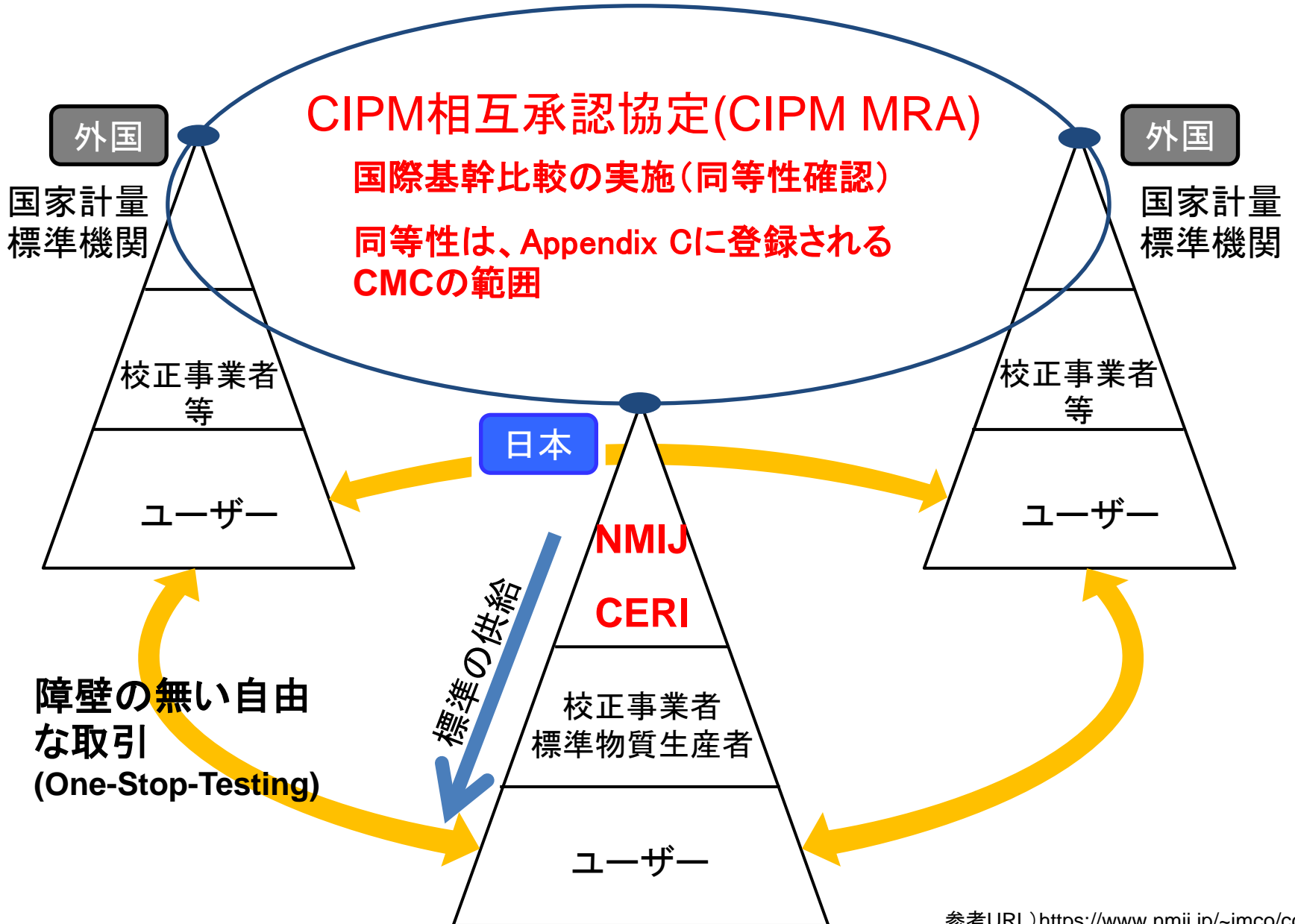
CH₄, C₃H₈

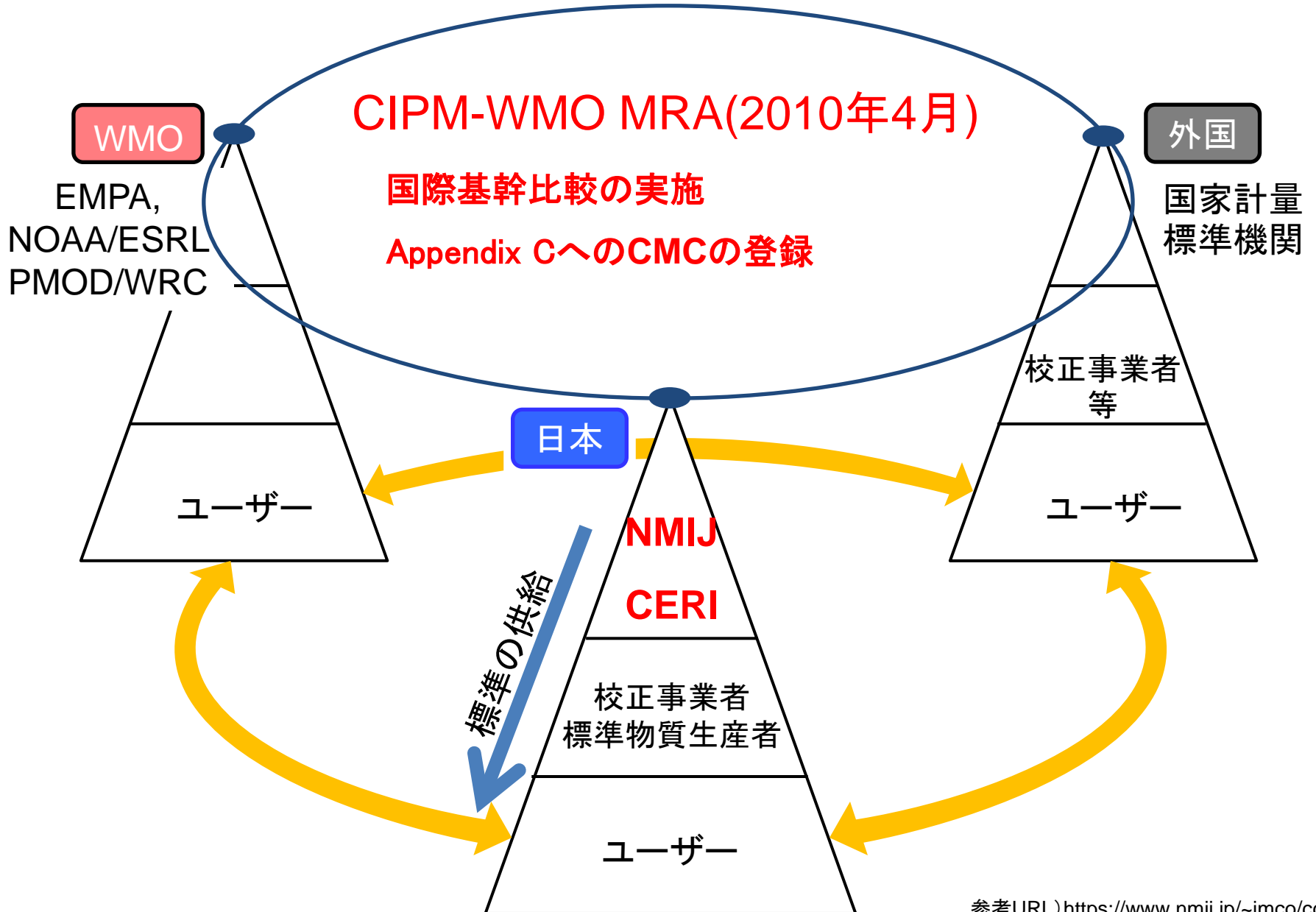
LNG熱量計算用(純ガス)

C₂H₆, *n*-C₄H₁₀, *iso*-C₄H₁₀,
n-C₅H₁₂, *iso*-C₅H₁₂,
n-C₆H₁₄(メタン希釈)

国際基幹比較とは

- ・各国の計量研究所(NMI)間での技能試験
Key Comparisonと試験的な技能試験であるPilot Study
大気環境測定、**燃料ガス**、基礎的なガス分析技術について実施
- ・Key Comparisonの報告書が、BIPMのHPで**一般に公開**
Appendix D; <http://kcdb.bipm.org/AppendixD/default.asp>
- ・国際比較の結果が各NMIの**校正測定能力(CMC)の証拠**
各NMIのCMCは、BIPMのHPで公開されている
Appendix C; <http://kcdb.bipm.org/AppendixC/default.asp>
計量標準の国際相互承認協定(**CIPM MRA**)により、各NMIのCMCに基づいた校正証明書等は、他国でも同等と認められる。





NOAA Earth System Research Laboratory の CMC

Matrix or material	Analyte or component	Dissemination range of measurement capability		Range of certified values in reference materials	
		amount-of-substance fraction in $\mu\text{mol/mol}$	Absolute expanded uncertainty	amount-of-substance fraction in $\mu\text{mol/mol}$	Absolute expanded uncertainty
			($k = 2, 95\%$) in $\mu\text{mol/mol}$		($k = 2, 95\%$) in $\mu\text{mol/mol}$
natural air	carbon dioxide	250 to 520	0.15 to 0.25	250 to 520	0.15 to 0.25
natural air	methane	1700 to 5000	3.3 to 9.5	1700 to 2600	3.3 to 9.5
natural air	nitrous oxide	260 to 370	0.4 to 0.8	270 to 370	0.4 to 0.8

[CCQMが主催する国際比較①] (実行中あるいは予定)

No.	比較対象	幹事国	参加国	状況
CCQM-K84	大気観測用CO	KRISS (韓国)	EMPA, FMI, JRC, KRISS, LNE, NIM, NIST, NMIJ , NOAA, NPL, VNIIM	最終レポートを 作成中
CCQM-K90	ホルムアルデヒド/N ₂ (2μmol/mol level)	BIPM	KRISS, LNE, NIST, NIM, NMIJ , NPL, VNIIM, VSL	測定は終了。 Draft B
BIPM.QM-K1	大気濃度レベルオゾン	BIPM	INRIM, VNIIM, NIM, NPLI, CENICA, VSL, EAA, FMI, KRISS, UBA, LNE, EMPA, NMISA, ISCIII, NIST, JRC, NMC/A*Star, NPL, METAS, CHMI	once per cycle of 4 years
CCQM-K111	プロパン/N ₂ (1000 μmol/mol) (Track A)	VSL (オランダ)	VSL, CERI , KRISS, NPL, NIST, VNIIM, NMISA, INMETRO	最終レポートを 作成中
CCQM-K112	バイオガス	VSL (オランダ)	VSL, NPL, BAM, LNE, VNIIM, SMU, INMETRO, KRISS, INM (Colombia)	Draft A
CCQM-K113	希ガス(Ar, Ne, Kr, Xe in He)	KRISS (韓国)	VNIIM(Ar/He), KRISS, NIST (Ne, Ar, Kr/He), NIM	Draft A
CCQM-K116	水/N ₂ (10μmol/mol)	NPL (イギリス)	NPL, LNE, PTB, NOAA, KRISS, METAS, VNIIM, NIM, NMIJ , VSL, INMETRO	測定終了
CCQM-K117	アンモニア / N ₂	BAM (ドイツ)	VNIIM, NIST, NPL, VSL, METAS, NIM, KRISS, CERI , NMISA?	2017以降 (delayed)
CCQM-K118	天然ガス	BAM&VSL	BAM, GUM, IPQ, NIM, NMIA, NMIJ , NPL, UME, VNIIM, VSL, MKEH, CMI, KRISS, NMISA	2017/3月~5月 試料配付

[CCQMが主催する国際比較②] (実行中あるいは予定)

No.	比較対象	幹事国	参加国	状況
CCQM-K119	LPG	NPL (イギリス)	NPL, KRISS, NMIA, VNIIM, VSL	Draft A
CCQM-K120	大気濃度レベル CO ₂ (調製能力についての比較)	BIPM	NMIJ , NMISA, VSL, VNIIM, GUM, UME, INRIM, NIM, NIST, NPL, LNE, NOAA, NMIA, KRISS, MKEH, NPLI	2017年1月に試料 送付済み
CCQM-K121	モノテルペン / N ₂	NIST (アメリカ)	NIST, KRISS, NPL	測定中
CCQM-K137	NO / N ₂	BIPM	NIST, KRISS, NPL, VSL, NMISA, NMIA, IPQ, UME, LNE, MKEH, GUM, CERI	2016年末開始
CCQM-K41.2017	H ₂ S / N ₂	KRISS	CERI, NMIJとも不参加	2017年開始
CCQM-K74.2018	NO ₂ / N ₂	BIPM?	未定	2018年開始
CCQM-K3.2019	Automotive gases (Track A)	VSL	未定(CERIは参加予定)	2019年開始
CCQM-K10.2018	BTEX/VOC	NIST	未定	2018年開始
CCQM.K68. 2019	ambient N ₂ O	未定	NMIJは参加予定	2019年開始

[APMPが主催する国際基幹比較] (実行中あるいは予定)

No.	比較対象	幹事国	参加国	状況
APMP.QM-K111	プロパン/N ₂ (1000 μmol/mol)	CERI	CMS/ITRI, KRISS, NIM, NIMT, NMC/A*STAR, NMIA, NMIJ , SIRIM, CERI	速報
APMP.QM-K46	アンモニア/N ₂ (30-50μmol/mol)	CERI	CERI , NIM	Draft B
APMP.QM-S7	メタン/N ₂ (2000μmol/mol)	KRISS	CMS/ITRI, KRISS, NIMT, NMC/A*STAR, NMISA, NPLI, UME,	終了
APMP.QM-S2.2015	酸素/N ₂ (0.2 mol/mol)	NMIJ	CERI , NMIJ , CMS/ITRI, NIMT, Kazakhstan Institute of Metrology RSE	Draft B
APMP.QM-S9	一酸化炭素/N ₂ (100μmol/mol)	KRISS	CMS-ITRI, KRISS, UME, NPLI	Draft B
APMP.QM-S12	BTEX in nitrogen at 100 nmol/mol level	KRISS	KRISS, NIM, NMISA, CERI(?)	測定中
APMP.QM-S13	1000 μmol/mol N ₂ O in nitrogen	NIM	CMS/ITRI, KRISS, NMISA, NPLI, VNIM, NIM	2017年
APMP.QM-S14	HAPS in nitrogen	KRISS	KRISS, NIM, NMISA	2018年

国際基幹比較(燃料ガス)

CCQM-K112 : Biogasの組成分析 (2014) (NMIJは不参加)

CCQM-K119 : LPGの組成分析 (2015) (NMIJは不参加)

液化ガスの国際比較

定圧シリンダを使用

EURAMETでの水素純度分析の巡回比較: (NMIJは不参加)

http://hycora.eu/workshops/09102015/Aarhaug_WP2.pdf

CCQM-K118 : 天然ガスの組成分析 (2017)

・幹事NMI: BAM, VSL

・参加予定NMI: BAM(ドイツ), CMI(チェコ), GUM(ポーランド),
IPQ(ポルトガル), KRISS(韓国), MKEH(ハンガリー),
NIM(中国), NMIA(オーストラリア), **NMIJ**, NMISA(南ア),
NPL(イギリス), UME(トルコ), VNIIM(ロシア), VSL(オランダ)
(14 NMIs)

NIST(米国), INMETRO(ブラジル)は参加を取りやめた。
KRISSとNMISAが代わりに参加することとなった。

CCQM-K118 : 天然ガスの組成分析

[試料]

成分	低熱量タイプ (水素添加天然ガス)	高熱量タイプ (液化天然ガス)
	濃度(cmol/mol)	濃度(cmol/mol)
窒素	12.0	0.12
二酸化炭素	4.0	0.02
水素	3.0	-
ヘリウム	0.50	-
エタン	0.75	10.0
プロパン	0.30	2.0
i-ブタン	0.20	0.15
n-ブタン	0.20	0.15
i-ペンタン	0.050	0.02
n-ペンタン	0.050	0.02
neo-ペンタン	0.050	-
n-ヘキサン	0.050	-
メタン	78.85	87.52

CCQM-K118 のスケジュール

変更後

年月日	
2014年3月	参加登録
2014年11月	校正用標準ガスの調製
2017年2月	幹事機関による試料中の各成分濃度の確認
2017年3月	試料配布
2017年5月	参加機関に試料が到着
2017年9月	幹事機関にレポートを提出
2017年9月	試料の幹事機関への返送
2017年11月	幹事機関への試料の到着
2018年1月	幹事機関による濃度の再確認
2018年1月	Draft A (速報)の配布
2018年4月	Draft B の配布

[温室効果ガス関連]

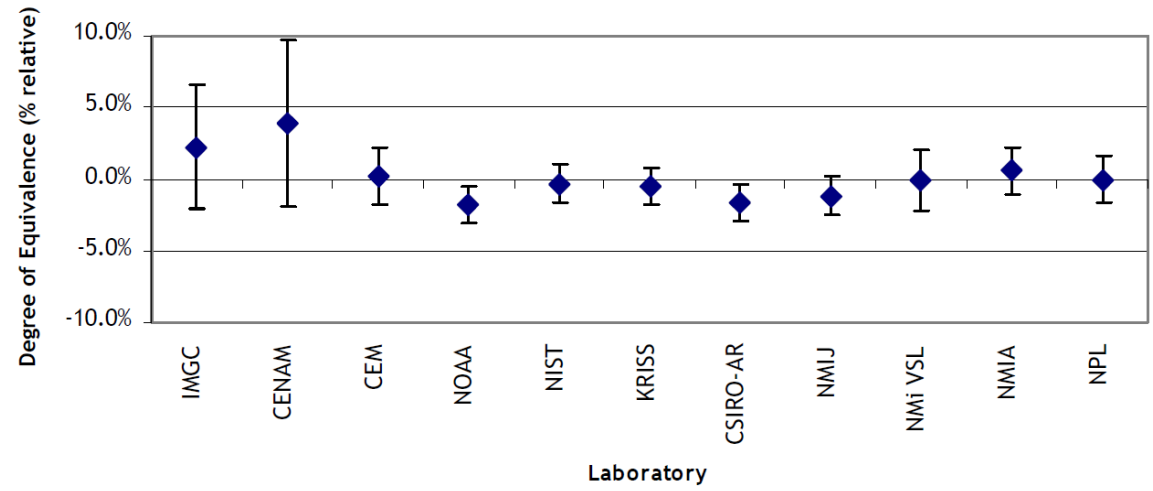
No.	比較対象	幹事国	参加国	状況
CCQM-P41	CH ₄ & CO ₂ (測定能力&調製能力)	VSL	NMIA, BAM, CEM, IMG, NMIJ , KRISS, CENAM, VSL, GUM, NPL, NIST, (CSIRO-AR, NOAA)	終了(2002-2003)
CCQM-K52	CO ₂ (合成空気希釈)	VSL	NMIA, INMETRO, NIM, BAM, CEM, LNE, NPLI, INRIM, CERI, NMIJ , KRISS, CENAM, VSL, VNIIM, NPL, NIST, NMISA, (CSIRO)	終了(2006-2007)
CCQM-K68	N ₂ O	KRISS	KRISS, NIM, NIST, NMIJ , VNIIM, VSL, ESRL/NOAA	終了(2008-2010)
CCQM-K82	CH ₄ (調製能力)	BIPM	KRISS, NIM, NIST, NMIJ , NPL, VNIIM, VSL, NOAA	終了(2012-2014)
CCQM-K84	CO	KRISS	FMI, JRC, KRISS, LNE, NIM, NIST, NMIJ , NOAA, NPL, VNIIM, EMPA	最終レポートを 作成中(2012-)
CCQM-K120	CO ₂ (調製能力)	BIPM	NMIJ , NMISA, VSL, VNIIM, GUM, UME, INRIM, NIM, NIST, NPL, LNE, NMIA, KRIS, MKEH, NPLI, NOAA	2016-
CCQM-K68.2019	N ₂ O (調製能力)	未定	未定 (NMIJは参加予定)	2019-

終了した国際比較は、いずれもWebで検索することにより、レポートを見ることができます。

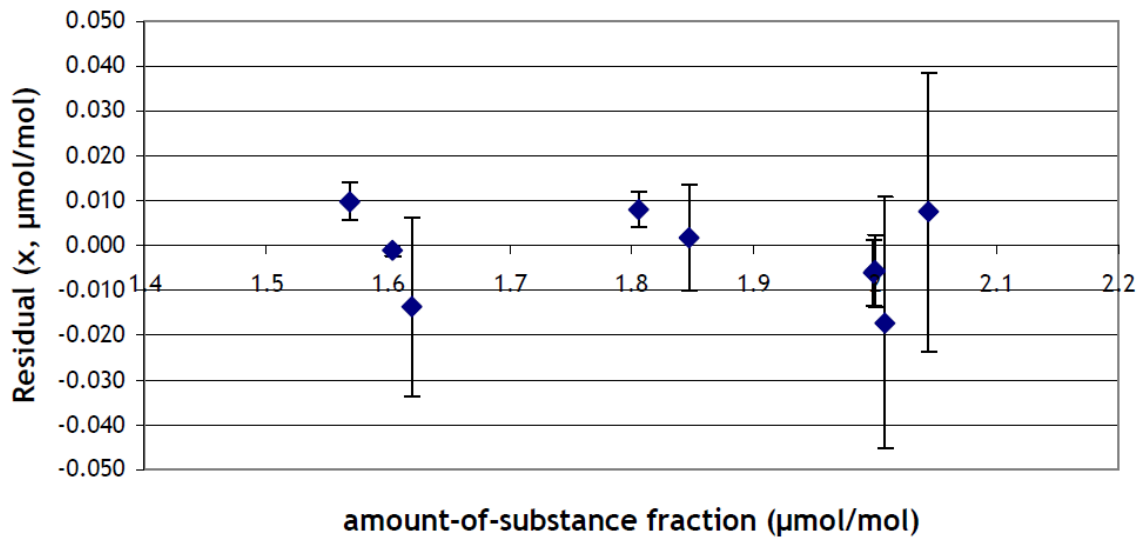
CCQM-P41 (CO₂ & CH₄) (2002 - 2003)

Methane

測定能力
(メタン)



調製能力
(メタン)



CCQM-K52 (CO₂) (2006 - 2007)

CCQM-K52 Carbon dioxide in Synthetic air

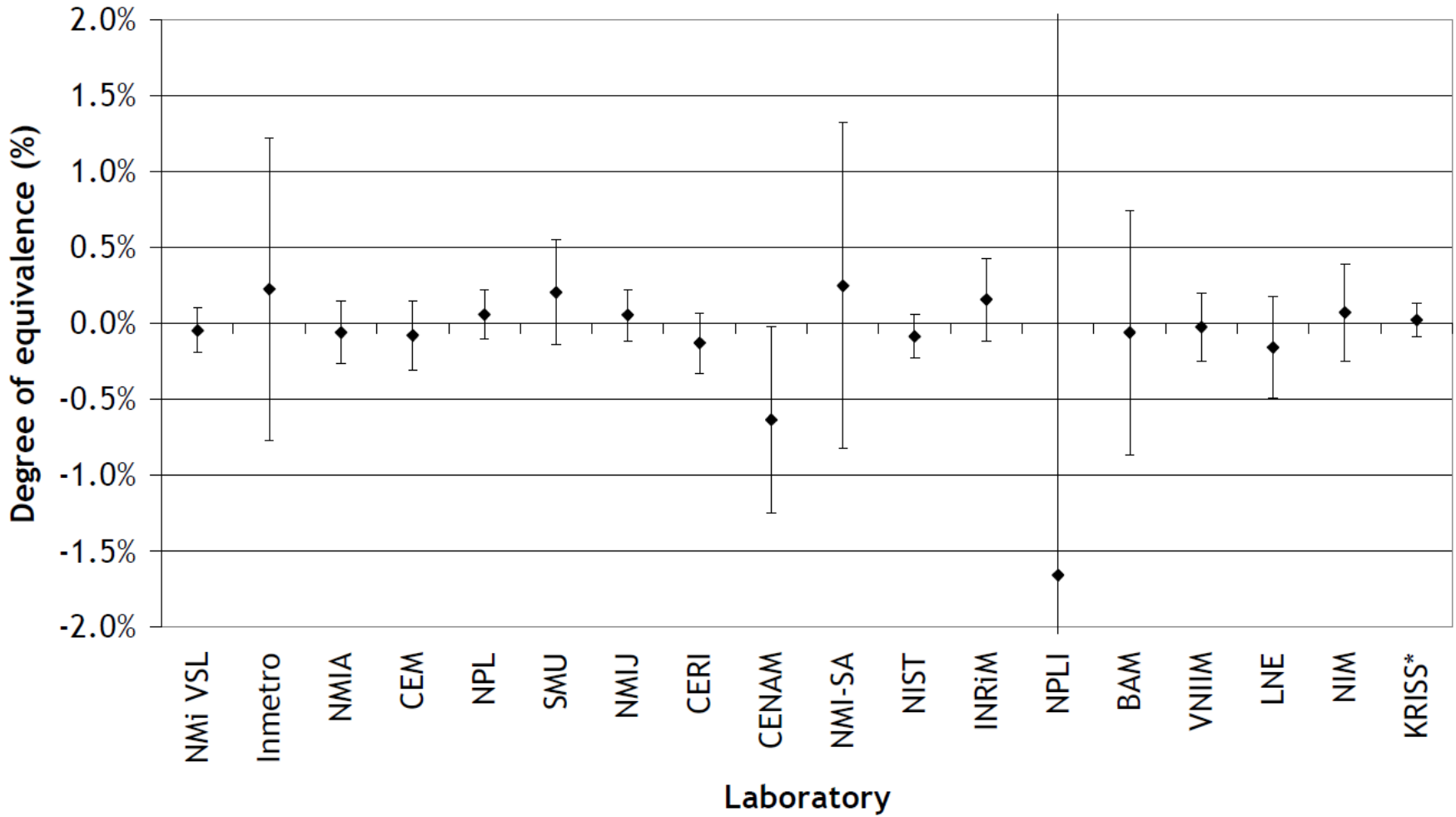


Table 3: Results

Laboratory code	Cylinder	x_{prep}	u_{prep}	u_{ver}	u_{ref}	x_{lab}	U_{lab}	k_{lab}	Δx	k	$U(\Delta x)$
NMi VSL	D240036	364.30	0.073	0.18	0.20	364.13	0.36	2	-0.17	2	0.54
Inmetro	D752038	363.18	0.073	0.18	0.20	364.0	3.6	2	0.82	2	3.6
NMIA	D751922	363.31	0.073	0.18	0.20	363.09	0.70	2.18	-0.22	2	0.75
CEM	D751928	363.67	0.073	0.18	0.20	363.38	0.73	2	-0.29	2	0.8
NPL	D751947	364.15	0.073	0.18	0.20	364.36	0.44	2	0.21	2	0.59
SMU	D751961	363.86	0.073	0.18	0.20	364.6	1.2	2	0.74	2	1.3
NMIJ	D751944	363.88	0.073	0.18	0.20	364.08	0.48	2	0.20	2	0.62
CERI	D751923	363.89	0.073	0.18	0.20	363.42	0.61	2	-0.47	2	0.73
CENAM ⁶	D751924	363.91	0.073	0.18	0.20	361.6	2.2	2	-2.31	2	2.2
NMI-SA	D751918	364.00	0.073	0.18	0.20	364.9	3.883	2	0.90	2	3.9
NIST	D751954	364.03	0.073	0.18	0.20	363.72	0.34	2	-0.31	2	0.52
INRiM	D751935	364.05	0.073	0.18	0.20	364.62	0.90	2	0.57	2	1.0
NPLI	D751950	364.14	0.073	0.18	0.20	358.1	13.6	2	-6.04	2	14
CSIRO-1 ⁷	D751926	364.15	0.073	0.18	0.20	364.07	0.25	2			
CSIRO-2 ⁷	D751926	364.15	0.073	0.18	0.20	364.114	0.11	2			
BAM	D751942	363.72	0.073	0.18	0.20	363.5	2.9	2	-0.22	2	2.9
VNIIM	D751937	364.19	0.073	0.18	0.20	364.1	0.7	2	-0.09	2	0.8
LNE	D750235	364.21	0.073	0.18	0.20	363.63	1.15	2	-0.58	2	1.2
NIM	D751943	364.34	0.073	0.18	0.20	364.6	1.1	2	0.26	2	1.2

CCQM-K68 (N₂O) (2008 - 2010)

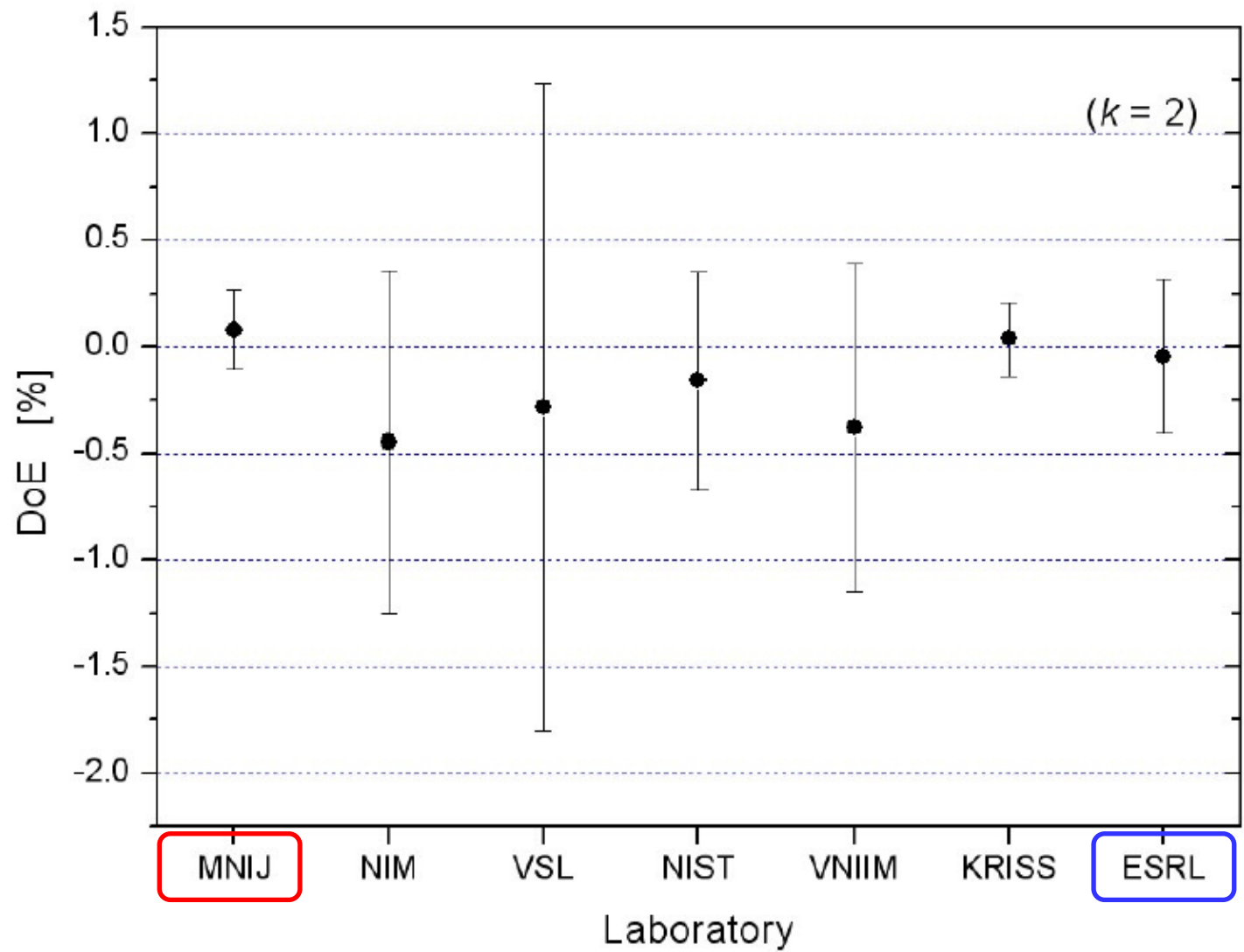


Figure 2. Degree of Equivalence for the CCQM-K68.

標準物質に関する整備実績及び整備計画

標準ガス関連を抜粋

新規開発は、この整備計画に従って行う

物質・項目等	供給計画			
	2016年度 まで	2017年度 ま で	2022年度 まで	供給形態
NF ₃ 標準ガス校正	済 2013			NMIJ依頼試験
低濃度酸素標準ガス	済 2013			CRM
ホルムアルデヒド標準ガス校正	済 2014			NMIJ依頼試験
エタノール標準ガス	済 2015			JCSS(濃度範 囲拡大)
炭化水素類系高純度標準ガス(エタン、イソブタン、ノルマルブタン、イソペンタン、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、うち3物質)		◎ (順次供給)		CRM
窒素標準ガス		◎		CRM
N ₂ /Ar標準ガス		◎		CRM
CH ₄ /空気(大気組成)標準ガス			◎	CRM
CO/空気(大気組成)標準ガス			◎	CRM
N ₂ O/空気(大気組成)標準ガス			◎	CRM
CO ₂ /空気(大気組成)標準ガス			◎	CRM

http://www.meti.go.jp/committee/summary/0003843/pdf/006_04_03.pdf

新規標準ガス

・エタン標準ガス(2017年度初めに頒布開始予定)

出荷日：201X.00.00

4064a00150000-160000

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
計量標準総合センター 標準物質認証書



認証標準物質

NMIJ CRM 4064-a00



エタン

Ethane

本標準物質は、ISO GUIDE 34:2009 および ISO/IEC 17025:2005 に適合する品質システムに基づき生産された、高純度エタンであり、分析機器などの校正等に用いるほか、エタン標準ガスを調製する際の原料物質として用いることができる。

【認証値】

本標準物質の認証値は以下の通りである。認証値の不確かさは、合成標準不確かさと包含係数 $k=2$ から決定された拡張不確かさであり、約95%の信頼の水準をもつと推定される区間の半分の幅を表す。

化合物	CAS番号	認証値 物質量分率 (mol/mol)	拡張不確かさ 物質量分率 (mol/mol)	容器記号番号
エタン	74-84-0	0.9999	0.0001	FVN21566

参考URL一覧:

NMIJ計測クラブ、クラブ入会: <https://www.nmij.jp/~nmijclub/>

標準ガスクラブ: <https://www.nmij.jp/~nmijclub/gas/gas.html>

NMIJ標準物質カタログ・取扱い業者: <https://www.nmij.jp/service/C/>

NMIJ依頼試験(校正サービス): <https://www.nmij.jp/service/P/calibration/>

計量標準整備計画(標準物質):

http://www.meti.go.jp/committee/summary/0003843/007_haifu.html

国際比較(Appendix B): http://kcdb.bipm.org/AppendixB/KCDB_ApB_search.asp

CMC(Appendix C): <http://kcdb.bipm.org/AppendixC/search.asp?met=QM&reset=1>

標準物質Database:

標準物質総合情報システム(RMIInfo): <https://www.nmij.jp/rminfo/>

日本国内の認証標準物質(CRM)および標準物質(RM)の情報(約8000件)が検索・閲覧できます。

国際標準物質データベース(COMAR): <http://www.comar.bam.de/en/>

海外及び国内の主に認証標準物質(CRM)情報が検索・閲覧できます。