

平成30年度標準ガスクラブ 2019年3月8日 きゅりあん

質量比混合法における 標準ガス調製トピックス ～ ISO6142-1:2015 より ～

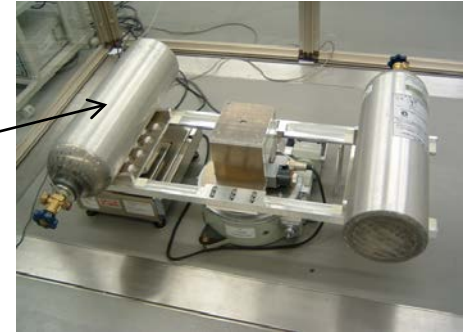
国立研究開発法人産業技術総合研究所
物質計測標準研究部門 ガス・湿度標準研究グループ

松本信洋

Ref.) ISO6142-1:2015, Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures
– Part 1:Gravimetric method for Class I mixtures (2015)

質量比混合法による標準ガス調製

高精度自動精密電子天秤
(Max=15 kg, d=1 mg)

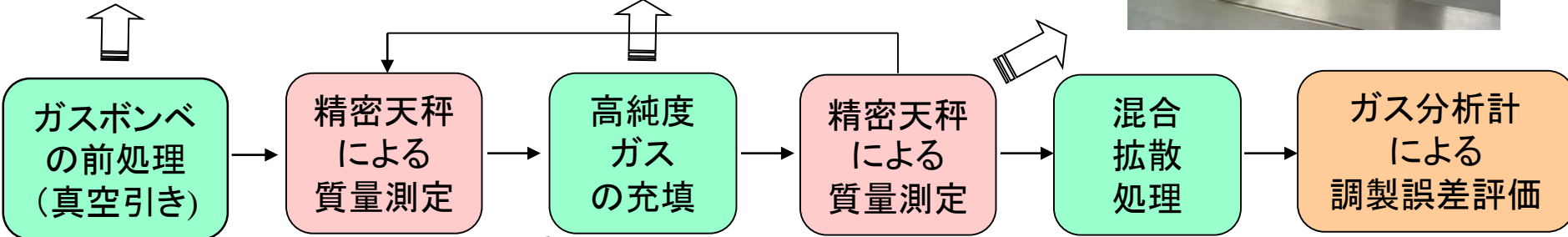


10L AL合金製
高圧ガス容器
(10 kg)

シリンダーキャビネット
(高圧ガス製造施設)



シリンダー加熱真空装置



高純度原料ガスの
純度分析
(不純物分析)

10kgの容器に充てんした10g以上1 kg未満の
原料ガスを5mg未満の不確かさで秤量

FT-IR, GC-FID, GC-HID, GC-TCD
Micro GC, moisture meter

ISO6142:2001の目次

1. Scope
2. Normative references
3. Principle
4. Preparation of the mixture
5. Calculation of uncertainty
6. Verification of calibration gas mixture composition
7. Test report

Annex A (informative) Practical example

Annex B (informative) Guidelines for estimating filling pressures so as to avoid condensation of condensable components

Annex C (informative) Precautions to be taken when weighing, handling and filling cylinders

Annex D (informative) Derivation of the equation for calculating the calibration gas mixture composition

Annex F (informative) Estimation of corrections and correction uncertainty

Annex G (informative) Computer implementation of recommended methods

ISO6142-1:2015の目次

1. Scope
 2. Normative references
 3. Terms and definitions
 4. Symbols
 5. Principle
 6. Planning the preparation of the mixture
 7. Purity analysis
 8. Determination of masses and calculation of preparation uncertainty
 9. **Homogeneity** and **stability** of the calibration gas mixture
 10. Verification of calibration gas mixture composition
 11. **Uncertainty of the calibration gas mixture composition**
- Annex A (informative) Precautions to be taken when weighing, handling and filling cylinders
- Annex B (informative) Practical example**
- Annex C (informative) Guidelines for estimating filling pressures so as to avoid condensation of condensable components
- Annex D (normative) Liquid introduction**
- Annex E (informative) Atomic weights and molar masses**
- Annex F (informative) Derivation of the equation for calculating the calibration gas mixture composition
- Annex G (informative) Sensitivity coefficients for the calibration of the uncertainty of the amount of
- Annex H (informative) Derivation of the equation for the final measurement uncertainty on the calibration gas mixture

6 Planning the preparation of the mixture

容器材料との反応

金属と腐食するガス

エラストマー、グリースとの反応

気相からの成分の凝縮

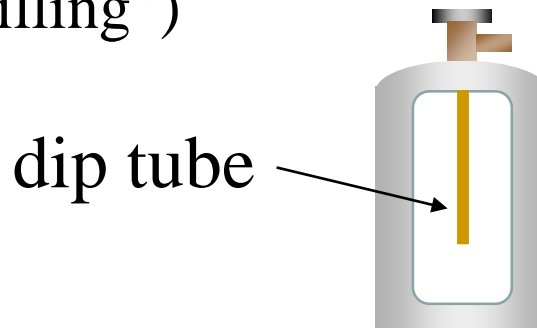
調製した容器の保管温度は各成分の露点以上

移充てん中の凝縮を防ぐ 必要に応じて配管を温める

9.1 Homogeneity 均質性

混合ガスの均質化の方法

- (1) 容器を水平に(近い)方向において回転させる
- (2) 容器を長期間横に置く
- (3) その他 (“dip tube filling”)



<注意事項>

- 1) 混合ガス成分の一つの相対密度がマトリックスガスの相対密度よりも大幅に大きいときは、容器の回転操作は十分であるとは限らない。
- 2) いくつかのガス種については、長期間の保管後は、再度均質化が必要

9.2 安定性

標準ガス濃度 y_k^t がもし直線的に減少する場合

t_d 年経過時の濃度は、

$$y_k^t = \underbrace{y_k^0}_{\text{初期濃度}} - b_k \cdot \underbrace{t_d}_{\text{経過時間(年)}}$$

このとき、安定性の不確かさ $u(y_{k,stab})$ は、

$$u(y_{k,stab}) = b_k \cdot \underline{t_s}$$

※「 t_s はしばしば、2年または3年が用いられる」とこの規格では記載されている

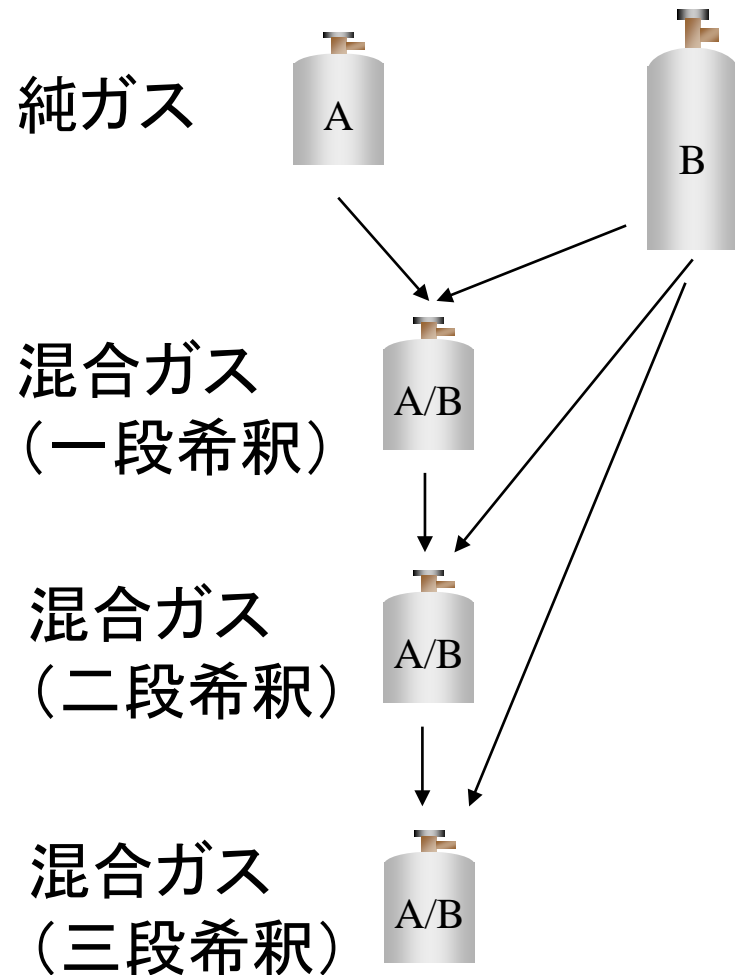
9.2 安定性

例えば

三段希釈混合ガスが
安定である

十分な証拠がある場合、
一段希釈、二段希釈の
安定性試験は必要ない

(ただし、高濃度でポリ
マー化、または、反応し
てしまうケースを除く。)



Annex E (informative) Atomic weights and molar masses

原子量とモル質量

原子量表(2016) 日本化学会原子量表専門委員会より

元素名	原子量
ヘリウム (He)	4.002602(2)
フッ素 (F)	18.998403163(6)
水素 (H)	[1.00784, 1.00811]
炭素 (C)	[12.0096, 12.0116]
窒素 (N)	[14.00643, 14.00728]
酸素 (O)	[15.99903, 15.99977]

} カッコ内の数値は不確かさ
 } カッコ内の数値は変動範囲
 }

- ・原子量が物質中の同位体存在度の変動によって変化するものによっては、原子量の変動範囲を $[a, b]$ で示す。
- ・ある特定の物質に対してより正確な原子量が知りたい場合には、別途求める必要がある

炭素の場合

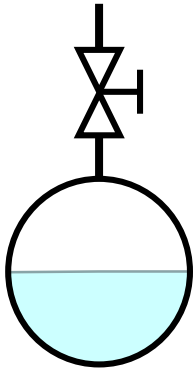
$$\text{標準原子量 } A_z = \frac{12.0096 + 12.0116}{2}$$

$$\text{標準不確かさ } u(A_z) = \frac{|12.0096 - 12.0116|}{2\sqrt{3}}$$

Annex D(normative) Liquid introduction

- (1) Syringe method
- (2) Glass tube method
- (3) Vapor in a receptacle
- (4) U-tube method
- (5) Mini cylinder method

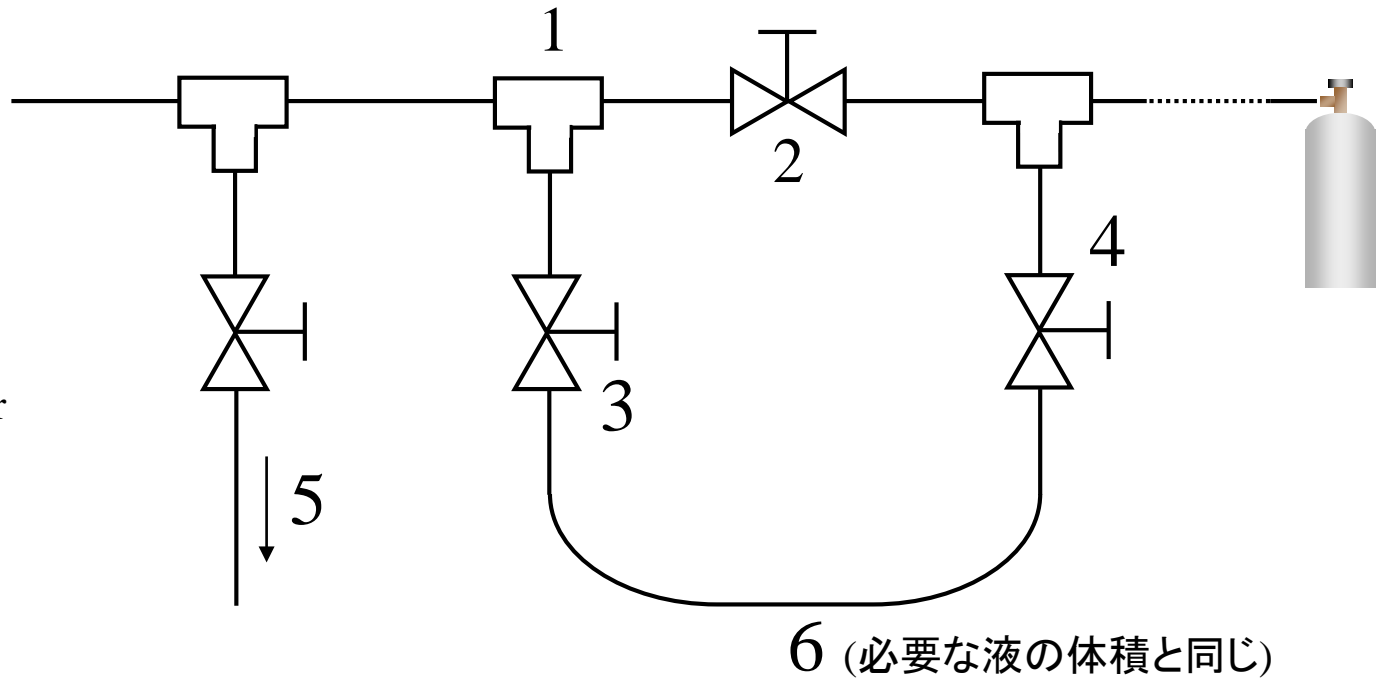
小さな細いガラス管に液を封入し、その後、マトリックスガスと共にボンベ内に移充填する。



The diagram shows a spherical container partially filled with a light blue liquid. A vertical tube with a valve is attached to the top of the container. The valve is represented by a triangle with a horizontal bar across it.

- ・気相をボンベに移す
- ・容器の形は様々。丸型が多い

U-tube method

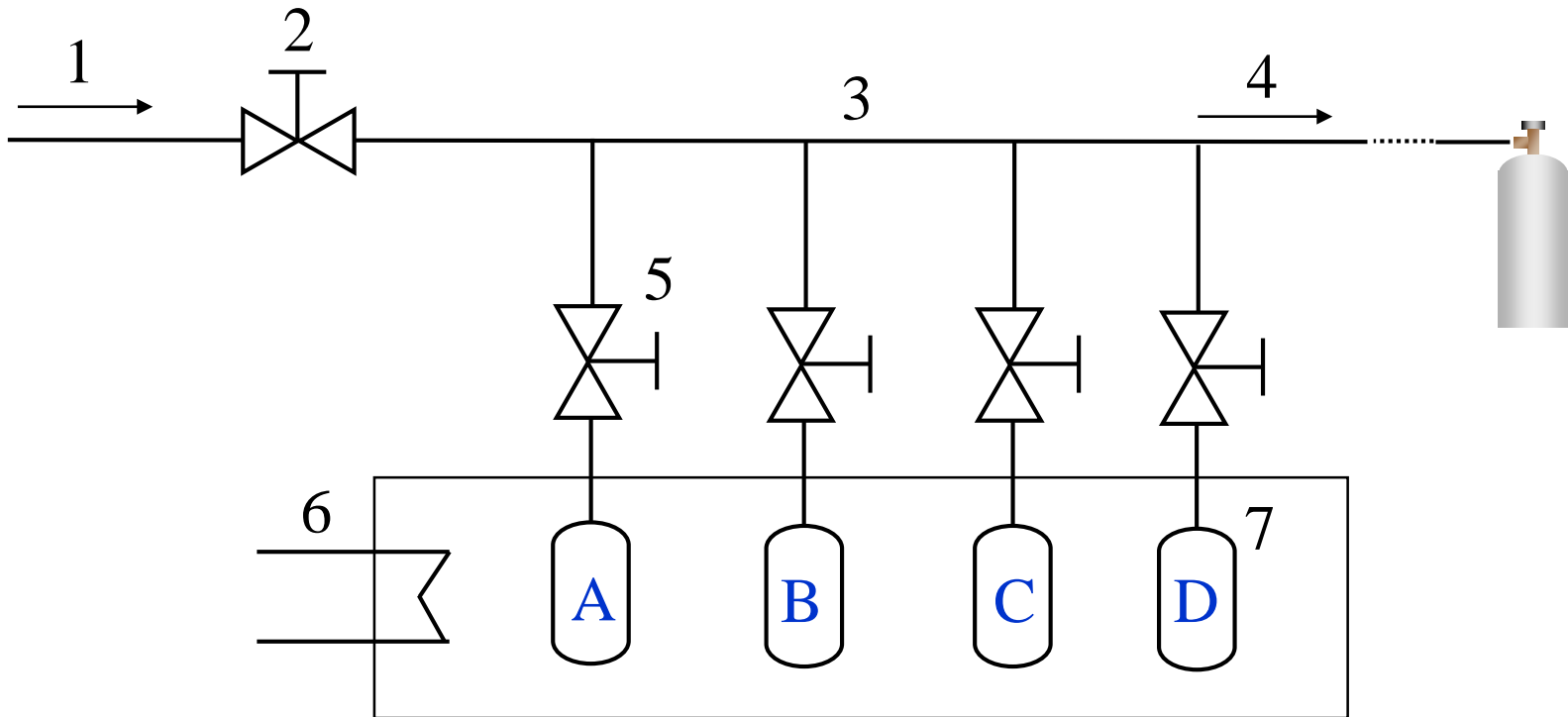


長所: 充填プロセスのどの段階でも液を容器に充てんできる

短所: 正しい長さのUチューブが使用できない場合、空気によるコンタミネーションが起こる。

Uチューブ内の空気は最小限にする必要がある。

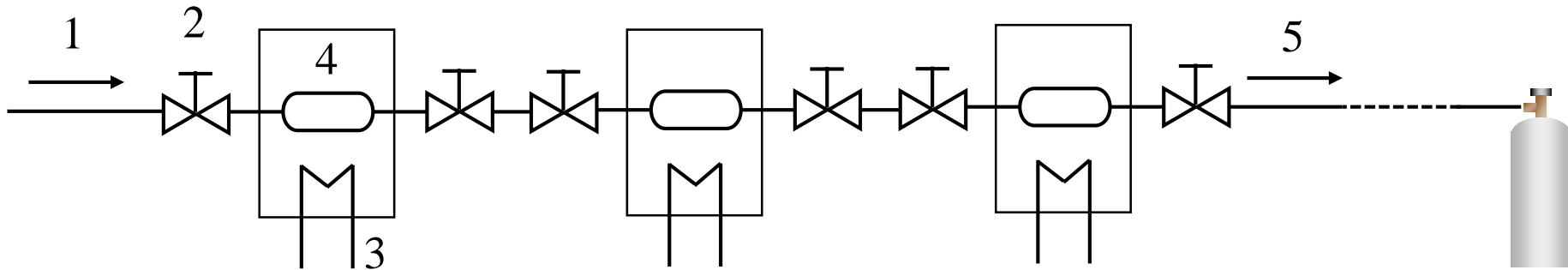
Mini cylinder method (parallel)



- 1 inlet transfer line
- 2 inlet valve
- 3 transfer line
- 2 outlet transfer line
- 5 shut off valves
- 6 heating system
- 7 mini cylinder

- ・異なる化合物の高純度液(成分A, B, C, D)が小型容器に充てんされている
- ・蒸気圧が低い成分から先に充てん作業をする

Mini cylinder method (serial)



- 1 inlet transfer line
- 2 two-way valve
- 3 heating system
- 4 mini cylinder
- 5 outlet transfer line

11. Uncertainty of the calibration gas mixture and preparation of certificate

質量比混合法で調製した標準ガスの認証値の不確かさを算出する

$$u_c(y_k) = \frac{1}{2} \sqrt{u^2(y_{k,prep}) + u^2(y_{k,ver}) + \frac{(y_{k,prep} - y_{k,ver})^2}{\dots}}$$

調製濃度
不確かさ
分析濃度
不確かさ
認証値に記載する濃度を $y_{k,prep}$
とするためにこの項を加える(?)

