

小型容器を用いた質量比混合法による標準ガス調製法

安藤美和子*

(平成 23 年 12 月 16 日受理)

A survey on gravimetric preparation of gas standards utilizing small gas container

Miwako ANDO

Abstract

In recent years, the need for preparing gas standards, such as calibration gases and ambient level standard gases for atmosphere observation, with smaller uncertainties and in fewer dilution steps has been increasing at the National Metrology Institutes of Japan (NMIJ). To meet the need, we considered gravimetric method using a small gas container instead of 10 L gas cylinder for weighing the minor component. This method enables us to reduce uncertainties of standard gases and to prepare low-concentration gases in fewer dilution steps. We estimated the uncertainties of several gas mixtures prepared by this method (method A) and compared the results with those prepared by the conventional gravimetric method, in which 10 L cylinder was used to weigh both the minor and the major components (method B). Method A achieved smaller uncertainties in fewer dilution steps than method B for preparing 0.1 $\mu\text{mol/mol}$, 1 $\mu\text{mol/mol}$ and 10 $\mu\text{mol/mol}$ carbon dioxide in nitrogen, 420 $\mu\text{mol/mol}$ carbon dioxide in air and 1.7 $\mu\text{mol/mol}$ methane in air. To introduce method A at the NMIJ, the effect of adsorption of gases, contamination and the loss of minor gas components at transfer process must be considered in detail as to how they affect the uncertainties.

1. 諸言

自動車や工場の排ガスに含まれる窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x)、一酸化炭素 (CO) などの大気汚染物質や、室内大気における揮発性有機化合物 (VOC) 等のシックハウス原因物質、二酸化炭素 (CO_2) やメタン (CH_4) といった温室効果ガスなど、われわれの身の回りでは様々なガス種の測定が行われている。一般にガス測定は濃度既知の標準物質との比較測定により行われており、測定前に分析機器に対して標準物質 (標準ガス) を用いた感度校正を行う必要がある。ガス分析において標準ガスは、測定値の信頼性や精度に大きな影響を与える重要な要素の 1 つである。公的な試験ではデータの信頼性が非常に重視されており、標準ガスは国家標準にトレーサブルであること、すなわち JCSS 標準ガスであることが求められる¹⁾。

JCSS 標準ガスは計量法に基づいて供給される標準ガ

スであり、濃度に対して国際単位系 (SI) へのトレーサビリティが保証されている。JCSS 標準ガスのトレーサビリティ体系は、図 1 のように産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ) を頂点としたピラミッド構造となっている。NMIJ では SI にトレーサブルな標準ガスを開発し、これらを指定校正機関 (一般財団法人化学

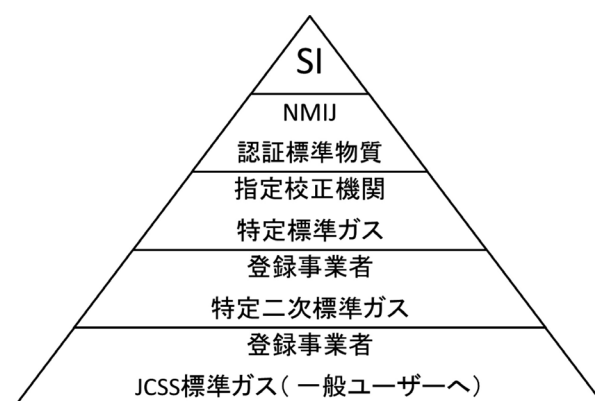


図 1 JCSS 標準ガスのトレーサビリティ体系図

* 計測標準研究部門 有機分析科 ガス標準研究室

物質評価研究機構、CERI)へ供給している。CERIは頒布された高純度標準ガスから特定標準ガスを調製し、これらを用いてJCSS登録事業者が調製した特定二次標準ガスの値付けを行っている。JCSS登録事業者は、特定二次標準ガスを用いて自社で調製した実用標準ガスの値付けを行い、JCSS標準ガスとしてユーザーに供給している。このような標準ガスの供給体制により、我が国では国家標準にトレーサブルな、すなわちSIトレーサブルな標準ガスの、産業界や試験機関への供給が維持されている。

われわれガス標準研究室では、認証標準物質(NMIJ CRM)として、高純度標準ガスと混合標準ガスを開発している。2013年1月現在では、二酸化硫黄(SO₂)、酸素(O₂)、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO₂)、メタン(CH₄)、プロパン(C₃H₈)の6種類の高純度標準ガスと、亜酸化窒素(N₂O)や六ふっ化硫黄(SF₆)、四ふっ化メタン(CF₄)、六ふっ化エタン(C₂F₆)などの温室効果ガスの混合標準ガス4種類を頒布・供給している(表1)²⁾。高純度標準ガスは、主にJCSS標準ガスなどの混合標準ガスを調製

表1. NMIJ CRM
a) 高純度標準ガス

高純度標準ガス	
物質名	認証値 (%)
SO ₂	99.996 ± 0.010
O ₂	99.9999 ± 0.0007
CO	99.99723 ± 0.00093
CO ₂	99.99951 ± 0.00036
CH ₄	99.9999 ± 0.0001
C ₃ H ₈	99.99 ± 0.01

b) 混合標準ガス

混合標準ガス	
物質名	認証値 (μmol/mol)
N ₂ O	316.2 ± 1.8
SF ₆	85.34 ± 0.33
CF ₄	86.84 ± 0.41
C ₂ F ₆	5131 ± 26
CF ₄	5032 ± 25
SF ₆	5267 ± 26
C ₂ F ₆	5151 ± 26
CF ₄	5071 ± 25

する際の原料ガスや、分析機器の100%点の校正に用いられている。混合標準ガスは、2種類以上の原料ガスを混合して目的濃度に希釈したものであり、分析装置の校正に利用されている。

1.1. 標準ガスの調製における課題

ここでは高純度標準ガスと混合標準ガスに関する課題を取り上げ、それぞれの課題の解決のために、何が求められているかを述べる。

1.1.1. 高純度標準ガス

高純度標準ガスの純度の値付けには差数法³⁾が用いられている。差数法とは、(1)式に示したように1から不純物の濃度を差し引くことにより、純度 x_{pure} を求める手法である。

$$x_{\text{pure}} = 1 - \sum_{i=1}^N x_i \quad (1)$$

N : 不純物の総数

x_i : 不純物の含有率

不純物 i の含有率 x_i は、ガスクロマトグラフィ/質量分析計(GC/MS)やフーリエ変換赤外分光器(FT-IR)等により定量された値を用いる。 x_{pure} の不確かさは、不確かさの伝播式より、不純物の定量値の標準不確かさの合成値として算出される⁴⁾。したがって、純度の値付けを精確に行うためには、高精度な不純物測定が求められる。そのためには、測定対象となる不純物ごとに、異なる濃度に調製された複数の校正用ガスを用いて、分析機器の感度校正を行う必要がある。一例として、表2にガス標準研究室で高純度CH₄の純度値付けの際の不純物分析に用いられた校正用標準ガスを示した。1つの標準ガスの不純物測定に用いられる校正用ガスの種類は、組成、濃度の異なるものを合わせると約十数種類ある。要求される調製濃度の相対不確かさはガス種や濃度範囲によって異なるが、おおよそ5%~0.5%の範囲であれば良いとされている。

校正用ガスは、質量比混合法⁵⁾によって調製されている。これは高圧ガス容器に質量既知の原料ガスと希釈ガスを充填することで、所定濃度の混合ガスを調製する手法である。不純物分析用の校正ガスのようなμmol/molオーダーの混合ガスを調製する場合、数段の希釈操作を行う必要がある。このとき、図2に示したように、希釈操作ごとに中間原料が生成する。希釈段数が多くなるほど、①原料ガスの消費量が増える、②希釈操作にかかる

表 2. 高純度 CH₄ の不純物分析に用いた校正用標準ガス

No.	成分ガス	希釈ガス	調製濃度 μmol / mol	拡張不確かさ(k=2) μmol / mol
1	N ₂	He	13.288	0.130
2			31.869	0.130
3			77.121	0.144
4	CO ₂	He	15.940	0.170
5			30.023	0.048
6			45.613	0.080
7	O ₂	He	35.413	0.046
8			70.405	0.132
9			123.382	0.192
10	Ar	He	54.429	0.106
11			70.306	0.176
12			104.148	0.132
13	C ₃ H ₈	N ₂	11.260	0.028
14			53.614	0.130
15			94.975	0.232

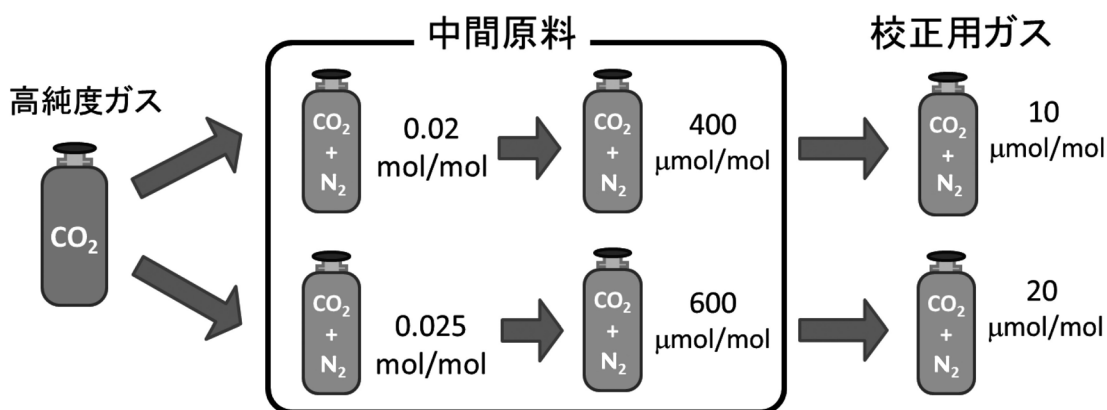


図 2 質量比混合法による高純度標準ガスの校正用ガスの調製

人為的ミスが増える，③中間原料の充填に必要な高压ガス容器の数が多くなる，④調製時間が長くなる，などの問題が生じる．また，高压ガス容器は高压ガス保安法により定期点検が義務付けられており⁶⁾，貯蔵量にも上限がある．したがって，安全上の理由や原料ガスの削減，および定期点検に係る費用を削減するという点に加え，高压ガス容器の貯蔵スペースの削減によって業務の効率化を図るという観点からも，標準ガスの開発を続けていくためには高压ガス容器の削減は必須である．現在，ガス標準研究室では，現状よりも少ない希釈段数で校正用標準ガスの調製を行うことで，標準ガスの調製の効率化および調製に係るコストの削減を目指している．

1.1.2. 混合標準ガス

1960年代以降，産業の高度化・大規模化にともない，

NO_x や SO_x による酸性雨や，対流圏オゾン (O₃) の増加による光化学スモッグ，温室効果ガスによる地球温暖化の進行といった大気汚染問題が各国で注目されるようになった．このような現状を踏まえ，地球規模での大気汚染の実態解明と大気環境の改善を目的として，1989年より世界気象機関 (WMO) によって Global Atmosphere Watch (GAW) 計画が実施された⁷⁾．これら大気汚染に係るガス種は，重点観測分野として日本を含めた WMO 加盟国で継続的に観測が行われている．観測データは各国で共有され，大気輸送モデルや気候予測システムの構築などに利用されるため，測定には高い精度が要求されている (表 3)⁸⁾．しかしながら，現状では高精度な気象予測モデルの構築に必要な観測データは十分であるとは言えず，大気観測の継続と観測区域の拡大を促進すると共に，既に収集されている観測データの相互比較が可能

となるよう、データを標準化することが求められている⁹⁾。

我が国においては、気象研究所、国立環境研究所(NIES)、東北大学、国立極地研究所、産業技術総合研究所、気象庁などが温室効果ガスの継続的観測を行っており、それぞれ独自の標準ガスを用いている⁹⁾。気象庁はWMO/GAW計画に参加しているため、観測基準を維持している中央校正施設(CCL)である米国海洋気象庁(NOAA)が維持・管理する標準ガスを利用しているが、それ以外の観測機関では、それぞれ質量比混合法により調製した標準ガスを保有し、維持・管理している。観測値の精度は標準ガスの不確かさに左右されるが、各機関が採用している標準ガスは、精度は非常に高いもののSIトレーサビリティが保証されていないため、観測機関の間で観測データの相互比較を行うことが難しい。そこでこれらの研究機関は、定期的に国内外の観測機関と標準ガスの相互比較を行うことで、他機関との互換性を確保するとともに、観測値の精度を維持している。これらの標準ガスは、観測機関が個々に調製するよりも、同一の標準ガスを利用するほうが、調製や相互比較に係るコストを考えると効率的である。このような観測の基準となる標準ガスの候補として、既に気象庁で用いられているWMOの標準ガスが考えられる。WMOの標準ガスはNOAAが調製しているため、WMO標準ガスを基準として用いる場合、相互比較を行うために、定期的に標準ガスが充填された高压ガス容器を国外へ輸送する必要がある。また、WMOでは定期的に標準ガス濃度の改訂が行われており、過去にCH₄¹⁰⁾やN₂O¹¹⁾の濃度が改訂されている。こうした改訂が行われるたび、観測データの見直しが必要となる。国外輸送や見直しに係る金銭的・時間的コストを考慮すれば、国内の計量機関で調製された標準ガスを利用することが望ましい。

NMIJは、国家計量標準機関として、国内の観測機関への大気観測に係る標準ガスの供給、あるいは、保有している標準ガスに対する校正サービスや濃度および不確かさの比較のための試料を提供することで、トレーサビリティを保証できる立場にある。温室効果ガスの種類は

表3. WMO/GAWにおいて、大気観測で求められる測定の不確かさ。WHO/GAW report No.194 (2009)⁸⁾より作成

	測定範囲/ $\mu\text{mol/mol}$	測定の不確かさ(1 σ)	
		$\mu\text{mol/mol}$	%
CO ₂	360 -420	0.1	0.028 -0.024
CO	0.03 -0.3	0.002	0.67 -6.67
CH ₄	1.7 -2.0	0.002	0.12 -0.10
N ₂ O	0.32 -0.335	0.0001	0.0299 -0.0313

多岐にわたっており、NMIJが全ての大気観測用標準ガスの供給を担うことは難しい。したがって、標準ガスの調製はこれまで通り各機関が行い、NMIJはトレーサビリティを保証する立場として、校正サービスや濃度および不確かさの比較用試料を提供していくほうがより現実的である。NMIJは大気濃度レベルのCO₂やCH₄の国際比較に参加しており、現在、これらのガス種の大気濃度レベルの標準ガスの調製手法の検討を行っている。大気観測においてWMO/GAWが求める測定の不確かさ⁸⁾は、CO₂で0.1 $\mu\text{mol/mol}$ (1 σ)、CH₄で2 nmol/mol (1 σ)である(表3)。標準ガスの不確かさはこれ以下に抑える必要があり、高精度な標準ガス調製法が求められる。さらに大気観測が行われている化学種は多岐にわたるため、低コストな調製法が望ましい。したがって、将来、仮にNMIJが標準ガスの校正サービスあるいは比較試料の提供を行うならば、高精度でありながら低コストな標準ガス調製法が必要となる。

1.2. 調査研究の目的

これまでに述べた高純度標準ガスおよび混合標準ガスに関する課題を踏まえると、NMIJは、現状よりも低コストかつ高精度な標準ガス調製法を必要としている。したがって本調査研究では、標準ガスの調製法を比較し、われわれの要求を満たす標準ガス調製法として最適な手法について調査する。さらに、その手法を用いた高純度標準ガスの校正用ガスと大気観測用標準ガス調製の可能性について、検討を行う。

2. 標準ガスの調製法

標準ガスの調製法は今までに様々なものが開発されているが、静的発生法と動的発生法に分けられる¹²⁾。ここでは、動的発生法と静的発生法における代表的な調製法について紹介する。

2.1. 静的発生法

静的発生法¹²⁾⁻¹⁴⁾とは、高压ガス容器やプラスチックバッグ、フラスコなどの容器に既知量の原料ガスと希釈ガスを充填することで、目的濃度の混合ガスを調製する手法である。一般に、比較的少量のガスを調製したい場合に用いられる手法であるが、容器壁面へのガス吸着などによる濃度変化に注意する必要がある。

2.1.1. 質量比混合法

質量比混合法は、国際規格ISO 6142⁵⁾に規定された最

も高精度な調製法の1つである。国際比較などで高精度な標準ガスが求められる場合、多くは質量比混合法によって調製される。真空引きした試料容器（高圧ガス容器）に目的成分のガスと希釈ガスを充填し、充填したそれぞれのガスの質量とその分子量から、調製濃度を算出する（図3）。充填されたガスの質量は、浮力や容器外壁への水分の吸着・脱離、および天秤のオフセットによる影響をキャンセルするため、参照容器と充填前後の容器との質量差から算出する（図4）。このように、参照容器と常に比較測定しながら充填されたガスの質量を求める方法はタラ法と呼ばれている。

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^P \left(\frac{x_{i,A} \times m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \times M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \times M_i} \right)} \quad (2)$$

x : 調製された混合ガスに含まれる成分 i のモル分率

P : 混合ガスの調製に用いたガスの総数

$x_{i,A}$: ガス A ($A = 1, 2, \dots, P$) に含まれている成分 i ($i = 1, 2, \dots, n$) のモル分率

m_A : ガス A の充填質量

n : 混合ガスに含まれる成分の総数

M_i : 成分 i の分子量

(2) 式において m_A , $x_{i,A}$, M_i は不確かさを含む値である。調製濃度の不確かさは、 m_A , $x_{i,A}$, M_i の不確かさを不確かさの伝播則によって合成することで得られる⁴⁾。 m_A の不確かさが生じる要因としては、天秤の直線性、天秤の校正に使用した分銅の不確かさ、質量測定の際のばらつき、容器の膨張、不十分な浮力補正、測定環境における対流、容器外壁への水分の吸着・脱離などが考えられる。 M_i とその不確かさは、IUPAC 原子量表に記載されている値を用いるが、この不確かさは非常に小さいため、一般に無視することができる¹⁵⁾。 $x_{i,A}$ の不確かさは、ガス A の不純物分析から得られる成分 i の濃度の不確かさから決まり、分析機器の不確かさに依存した値となる。よって以下は天秤の精度のみを議論する。

ガス標準研究室が保有している高圧ガス容器の秤量に用いる大質量精密天秤は、2.6 mg の不確かさで秤量が可能である。高純度 (100 %) CO_2 から 0.05 mol/mol の CO_2/N_2 混合標準ガスを 10 L の高圧ガス容器に 10 MPa 充填する場合、90 g の CO_2 を 1100 g の N_2 で希釈する必要があるが、このときの調製濃度の相対拡張不確かさ ($k =$

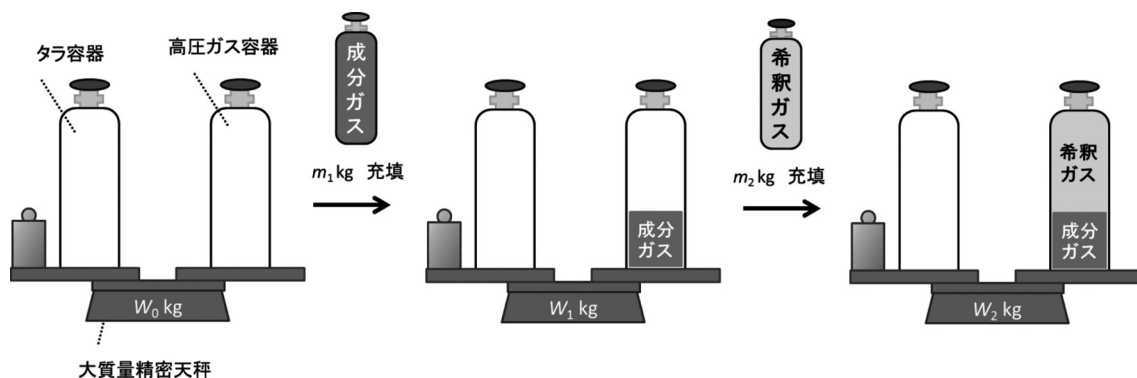


図3 質量比混合法

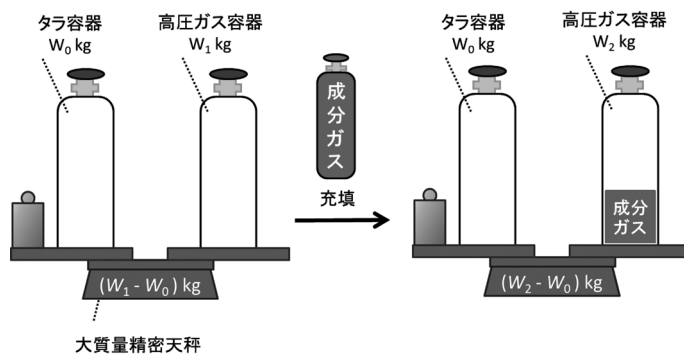


図4 タラ法による秤量

2) は 0.0029% となる。天秤の秤量の不確かさが被測定物の質量によらず常に一定であるとする、質量比混合法で調製される混合ガスの調製濃度の不確かさは、充填質量が最も少ない成分ガスの秤量の不確かさに大きく依存する。1100 g の N_2 を秤量したときの相対不確かさ ($k=1$) が $10 \text{ (mg)} \div 1100 \text{ (g)} \times 100 = 0.0009\%$ であるのに対し、90 g の CO_2 を秤量したときの相対不確かさ ($k=1$) は $10 \text{ (mg)} \div 90 \text{ (g)} \times 100 = 0.01\%$ となる。国際的な大気観測に利用される標準ガスのように、調製濃度の不確かさをある一定値以下に収めることが定められている場合では、天秤の秤量の不確かさによって一度に秤量できるガスの質量の下限値が決まる。大気観測や標準ガスの不純物測定のための校正に用いられるような $\mu\text{mol/mol}$ ~ nmol/mol オーダーの低濃度な標準ガスを調製する場合、1回の希釈操作で目的濃度の標準ガスを調製しようとするのは不可能である。このような低濃度な標準ガスの調製濃度の不確かさを抑える手法としては、①より高精度な(秤量の不確かさが小さい)天秤を用いて成分ガスの秤量を行う、②希釈回数を増やす、すなわち、まず目標とする調製濃度よりも高濃度な標準ガスを調製し、それを数回にわたり希釈することで、目標とする調製濃度の得る、の2通りの手法が考えられる。今まで低濃度な混合ガスを調製する場合には、②の手法がとられることが多かった。理論的には、低濃度な標準ガスを調製する場合でも、1回あたりの希釈率を低くし、希釈段数を多くすることで不確かさを小さくすることが可能であるが¹⁵⁾⁻¹⁶⁾、実際には、希釈段数が一定以上多くなると、調製濃度の不確かさは次第に大きくなる。これは、希釈段数を増やしても、希釈ガスの秤量の不確かさはあまり変わらないためである。調製濃度の不確かさを大きくする他の要因としては、希釈操作が増えることでコンタミネーションが起りやすくなることが考えられる。したがって、不確かさが最小となるように、かつ、なるべく少ない希釈段数で調製を行うことが望ましい。質量比混合法は、 CO_2 、 C_3H_8 、VOC、 CH_4 、CO、ハロカーボン類など、さまざま組成の混合ガスの調製に用いられており、おおよそ 0.02% ~ 0.1% 程度の不確かさを実現している¹⁶⁾。

2.1.2. 小型容器を用いた質量比混合法

小型容器を用いた質量比混合法は、 $\mu\text{mol/mol}$ ~ nmol/mol オーダーの低濃度混合ガスの調製濃度の不確かさを小さくすることを目的とし、成分ガスと希釈ガスの質量測定を、最大秤量値と不確かさが異なる天秤で行う手法である。従来の質量比混合法では、1つの高圧ガス容器(内

容積 10 L) に、成分ガスと希釈ガスを順次充填し、それぞれのガスを充填するごとに、大質量精密天秤(不確かさ 2.6 mg) で充填質量をタラ法により測定している。すなわち、少量の成分ガスの秤量においても大質量精密天秤を用いているため、これが秤量の不確かさが大きくなる要因となっている。例えば 350 $\mu\text{mol/mol}$ ~ 450 $\mu\text{mol/mol}$ の大気濃度レベルの CO_2/N_2 混合標準ガスを調製する場合、 CO_2 の充填量は約 600 mg ~ 800 mg である。これを大質量精密天秤で秤量した場合、秤量の相対不確かさは 0.3% ~ 0.4% となり、WMO/GAW で要求される大気観測の相対不確かさよりも1桁以上大きくなってしまふ。成分ガスの秤量による相対不確かさを小さくする手法として考えられたのが、成分ガスのみを容積が数百 mL ~ 数 mL 程度の小型容器に充填し、最大秤量値が小さい小型天秤(不確かさ 0.1 mg ~ 0.01 mg) で、タラ法により充填質量を測定する小型容器を用いた質量比混合法である。(図 5-1)。成分ガスは小型天秤による秤量後に、小型容器から 10 L の高圧ガス容器へ移充填される。そこに希釈ガスを目標とする質量分だけ充填することで、最終的には従来の質量比混合法と同様に、10 L の高圧ガスボンベに充填された混合標準ガスを得る(図 5-2)。このときの希釈ガスの質量は、大質量精密天秤によってタラ法により測定される(図 5-3)。このように、小型容器を用いることで、少量の成分ガスのみを高感度な小型天秤で秤量することができ、一度に秤量することが可能な成分ガスの質量の下限値を下げるのが可能となった。すなわち、1回の希釈操作でより低濃度な混合標準ガスを調製することが可能になり、従来法よりも少ない希釈回数で高精度な低濃度標準ガスを調製することが可能となる。例えば、高純度 CO_2 から大気濃度レベルの 420 $\mu\text{mol/mol}$ CO_2/Air 混合標準ガス(10 Mpa, 10 L) の調製を考える。中間原料を経ずに1回の希釈で調製する場合、 CO_2 の充填量は約 0.75 g となる。この場合、数 mg の不確かさを持つ大質量精密天秤では精度よく測定することが難しいが、0.1 mg 以下の不確かさを持つ小型天秤を用いれば、実用上十分な精度で測定することができる。Milton らは、1段希釈質量比混合法を用いた CO/N_2 混合ガスの調製において、成分ガスと希釈ガスの質量測定を、異なる容積の試料容器で行った場合の不確かさを実験より求めている¹⁶⁾。それによれば、成分ガスの質量測定をすべて容積 10 L の大型容器で行う場合、0.01 mol/mol の CO/N_2 混合ガスの相対拡張不確かさは 0.17% ($k=2$) であった。一方で、CO の質量測定に容積 5 mL の小型容器を使用した場合、100倍低濃度な 100 $\mu\text{mol/mol}$ の CO/N_2 混合ガスの相対拡張不確かさは、0.086% ($k=2$) であ

小型容器を用いた質量比混合法による標準ガス調製法

った。このときの秤量の不確かさは、10 Lの大型容器を用いた場合は10 mg、5 mLの小型容器を用いた場合は0.05 mgであった。このように、小型容器を用いた質量比混合法は、低濃度な標準ガスの調製において、調製濃度の不確かさを小さくできるというメリットがある。

小型容器を用いた質量比混合法には、ここで述べたように成分ガスのみを小型容器で秤量する手法だけでなく、成分ガスと希釈ガスの両方を小型容器で秤量し、両方のガスを小型容器に充填して混合ガスを調製するとい

う手法もある。この手法はガス量の削減を目的とするような調製、例えば反応性の高い混合ガスを少量だけ調製する場合などに適している。しかしながら精度の面ではメリットがないため、本調査研究では議論しない。以下、「小型容器を用いた質量比混合法」は、小型容器で成分ガスのみを秤量する場合を指す。

2.1.3. 圧力比混合法

圧力比混合法では、成分ガスと希釈ガスの充填量を充

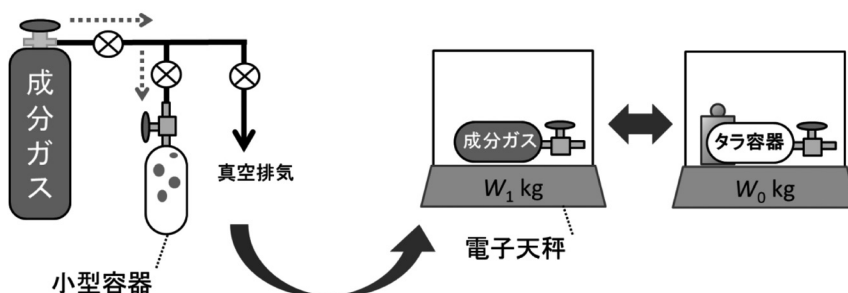


図 5-1 小型容器を用いた質量比混合法による混合ガスの調製 (ステップ1)。成分ガスを小型容器に充填し、充填質量を測定する。

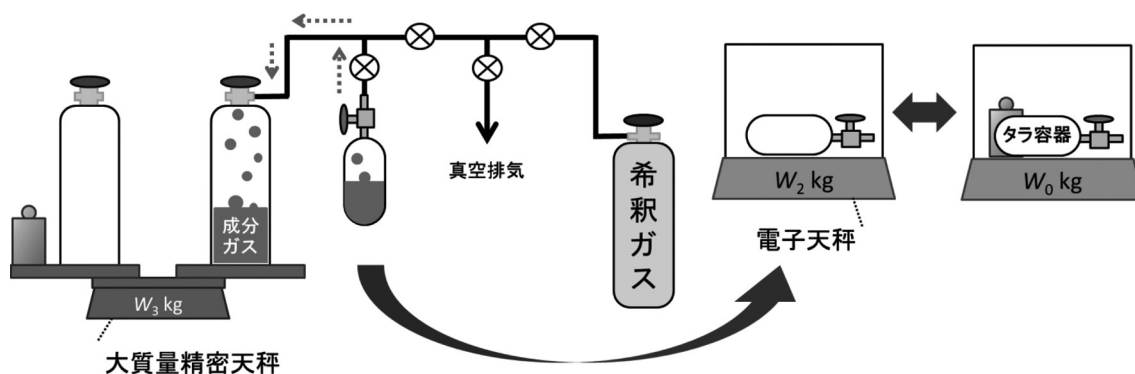


図 5-2 小型容器を用いた質量比混合法による混合ガスの調製 (ステップ2)。小型容器から高圧ガス容器へ成分ガスを移充填する。移充填後の小型容器の質量を測定する。

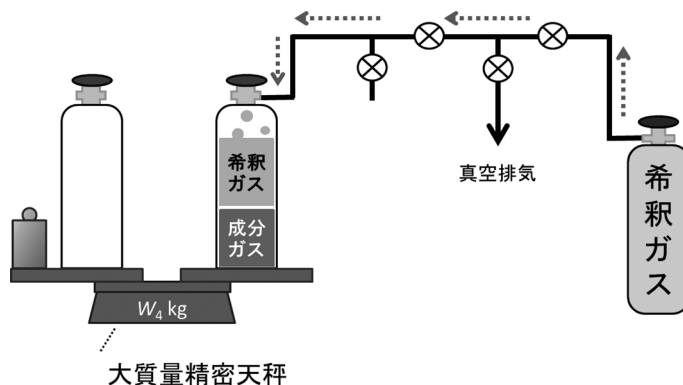


図 5-3 小型容器を用いた質量比混合法による混合ガスの調製 (ステップ3)。希釈ガスを高圧ガス容器に充填する。

填した容器内の圧力から求める。まず真空引きした容器に成分ガスを充填し、そのときの圧力 p を測定する。次に容器の内圧を測定しながら、所定の圧力 P に到達するまで希積ガスを充填する。調製濃度 C は、(3) 式のように、高精度な圧力計で測定した成分ガスの分圧と全圧の比から算出する¹⁴⁾。

$$C = \frac{p}{P} \quad (3)$$

p : 成分ガスの分圧

P : 全圧

圧力比混合法は大型の容器を用いた大容量のガスの調製に適しているが、調製の精度はあまり高くないとされている。過去に 180 $\mu\text{mol/mol}$ ~ 380 $\mu\text{mol/mol}$ の CO/N_2 混合ガスを 1% の精度で調製した例が報告されているが¹⁷⁾、一般的に要求される調製の精度が 5% ~ 20% 程度で済む場合に用いられている¹²⁾。

2.1.4. 体積比混合法

体積比混合法とは、試料容器に充填されたガスの量を、体積から求める手法である。大気圧、常温下にて、シリンジ等の体積既知の容器に成分ガスを充填し、それを希積ガスが充填された体積既知の大型容器に導入することで、混合ガスを調製する。調製濃度 C は (4) 式で表される¹⁸⁾。

$$C = \frac{pv}{PV} \quad (4)$$

p : 成分ガスが充填される前の大型容器の圧力 (大気圧)

v : 成分ガスが充填されたシリンジの体積

P : 成分ガスと希積ガスが充填された後の大型容器の圧力

V : 大型容器の体積

シリンジの体積 v および大型容器の体積 V は、例えば容器に水を満たし、その質量と水の密度から算出する。したがって調製濃度 C の不確かさは、水の質量測定に用いた天秤の不確かさ等に依存する。調製濃度の不確かさに関しては、100 nmol/mol ~ 600 nmol/mol の NO/N_2 混合標準ガスで 0.8% ($k=2$)、200 nmol/mol ~ 400 nmol/mol の SO_2/Air 混合標準ガスで 0.4% ($k=2$) で調製した例が報告されている¹⁸⁾。また、シリンジの代わりにループを使用したことで、体積の不確かさによる影響を減らし、 nmol/mol オーダーの CO/Air 混合標準ガスを 0.3% ($k=2$)

で調製した例がある¹⁹⁾。このように、体積比混合法は nmol/mol オーダーの混合標準ガスを不確かさ 1% 未満で調製することができ、高精度な調製が可能であるといえる。デメリットとしては、成分ガスのシリンジへの充填とシリンジから大型容器への移充填操作が難しいこと、試料容器の体積の不確かさが調製濃度 C に影響を与えることが挙げられる。

2.2. 動的発生法

動的発生法^{12)-14), 20)}とは、既知量の成分ガスに既知流量の希積ガスを流すことで、混合標準ガスを連続的に調製する手法である。簡便に標準ガスを調製でき、また一度に大容量の調製が可能である。連続的にガスを流すため、静的発生法と比較してガスの壁面への吸着による影響が少ない。このため、静的発生法では扱えない不安定な化学種を構成成分とする混合ガスの調製にも用いられる。

2.2.1. 流量比混合法

流量比混合法は、既知濃度の成分ガスと希積ガスを一定流量で流しながら混合することで、目的濃度の混合ガスを調製する手法である¹⁴⁾。調製濃度は (5) 式で表される。

$$C = C_1 \times \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \quad (5)$$

C_1 : 成分ガスの濃度

Q_1 : 成分ガスの流量

Q_2 : 希積ガスの流量

流量比混合法では、低濃度から高濃度まで広範囲にわたる濃度領域の混合ガスを調製することができる²¹⁾。(5) 式より、調製濃度は流量計の精度に依存する。

2.2.2. パーミエーションチューブ法

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) やシリコン樹脂などの合成樹脂でできたパーミエーションチューブに高純度に液化ガスや液体を封入し、一定温度に保持すると、単位時間にチューブから浸透して外部へ拡散するガス量は一定となる。パーミエーションチューブ法とは、そこに一定流量の希積ガスを流すことで、連続的に標準ガスを調製する方法である²²⁾。パーミエーションチューブ法は、 SO_2 、二酸化窒素 (NO_2)、塩素 (Cl_2)、アンモニア (NH_3) 等の液化ガスや、ベンゼン (C_6H_6) 等 VOC の液体試料を成分とする混合ガスの調製によく用いられ

ている。調製濃度 C は、浸透速度 Q_r と希釈ガスの流量 Q から (6) 式により算出される^{14), 23)}。

$$C = \frac{Q_r \times 22.4 \times (T/T_s) \times (P_s/P)}{M \times Q} \quad (6)$$

Q_r : 浸透速度
 Q : 希釈ガスの流量
 T : 希釈ガスの温度
 T_s : 標準状態の温度
 P : 希釈ガスの圧力
 P_s : 標準状態の圧力
 M : 成分ガスの分子量

浸透速度 Q_r は、Fick の法則に基づき (7) 式で表される^{14), 24)}。

$$Q_r = DS(P_1 - P_2) \frac{A}{L} \\ = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) S_0 \exp\left(\frac{H_s}{RT}\right) (P_1 - P_2) \frac{A}{L} \quad (7)$$

D : 拡散定数
 S : 溶解度積
 P_1 : パーミエーションチューブ内の成分ガスの圧力
 P_2 : パーミエーションチューブ外の成分ガスの圧力
 A : パーミエーションチューブの表面積
 L : パーミエーションチューブの厚み
 E_d : 拡散の活性化エネルギー
 H_s : 溶解熱
 R : 気体定数
 T : 温度

(7) 式より、浸透速度 Q_r は温度 T に依存する。このため、パーミエーションチューブ法で調製濃度 C を相対不確かさ 1% で調製するには、温度 T の変化を 0.1 K 以内に抑えることが求められる¹⁴⁾。浸透速度 Q_r は、パーミエーションチューブの質量を定期的に測定し、質量の減少量と測定の間隔時間から算出する²²⁾。100 mg 程度の質量変化がみられるまでには、1000 $\mu\text{g}/\text{min}$ オーダーの浸透速度で数時間、100 $\mu\text{g}/\text{min}$ オーダーでは一日ほどかかる。この方法のメリットは、調製システムの自動化が容易であること、装置の小型化が可能であること、一度に複数の化学種を成分とする混合ガスが調製可能であることが挙げられる。またパーミエーションチューブ法は、プライマリー・メソッドとして SO_2 , NO_2 , H_2S など、国際比較に用いられる標準ガスの調製に用いられており、信頼

性の高い混合ガス調製法の 1 つであると認識されている。デメリットとしては、一定の浸透速度が得られるまでの時間が長いこと、浸透速度 Q_r を正確に求めることが難しいことが挙げられる。

2.2.3. 拡散管法

拡散管法の原理はパーミエーションチューブ法とほぼ同じである。液体や固体などの試料を注入した拡散管を、一定流量の希釈ガスを流した恒温槽に設置すると、発生した蒸気（成分ガス）が拡散管を通して希釈ガスと混合し、混合ガスが生成する¹²⁾。調製濃度は、成分ガスが拡散する速度と、希釈ガスの流量から求められる。蒸気の拡散速度は、パーミエーションチューブ法と同様に、一定時間ごとの拡散管の質量変化を測定して求め、(8) 式で表される^{12), 25)}。

$$r = \frac{DPMA_d}{RTL_d} \times \ln\left(\frac{P_d}{P_d - p_d}\right) \quad (8)$$

D : 温度 T 、圧力 P での希釈ガス内における蒸気の拡散定数

P_d : 拡散管内の全圧
 p_d : 飽和蒸気圧
 M : 原料ガスの分子量
 T : 温度
 A_d : 拡散管の断面積
 L_d : 拡散管の長さ
 R : 気体定数

拡散管の断面積 A_d や長さ L_d 、温度 T を変化させることで、蒸気の拡散速度 r が制御できる。拡散速度の不確かさは温度と全圧に依存することから、調製濃度の不確かさを小さくするためには、これら 2 つのパラメーターが一定となるよう制御する必要がある。パーミエーションチューブ法と比べると、やや操作が煩雑である。また拡散速度を求めるためにある程度時間を要することから、蒸気圧の低い試料にしか用いることができない。一方で、拡散管はパーミエーションチューブと比較して安価であるため、調製コストが抑えられるというメリットがある。また、nmol/mol オーダーの希薄濃度で調製することが可能である²⁶⁾。

2.3. 調製法のまとめ

これまでに紹介した代表的な標準ガス調製法から、われわれが求める低コストかつ高精度な標準ガス調製法として最適なものを選択する。まず、動的発生法による調

製は、共通して調製に時間がかかるというデメリットがある。パーミエーションチューブ法と拡散管法は、蒸気圧の低い液化ガスの発生にしか用いることができず、調製可能な混合ガスに制約がある。さらに、動的発生法は、一般的に不安定なガス種を成分ガスとする低濃度な混合ガスの発生に用いられる手法であることを踏まえ、今回われわれが必要とする校正用ガスや大気観測用の混合ガスの調製に適した手法ではない。次に、静的発生法であるが、質量比混合法、圧力比測定法および体積比測定法では、いずれも高純度標準ガスの校正用ガスに要求される精度（5%～0.5%）を満たす調製が可能である。しかしながら、国際的な大気観測において要求される精度（～0.024%）を満たす調製が可能であるのは、質量比混合法のみである。特に小型容器を用いた質量比混合法は、低濃度の混合ガスの調製において、不確かさを小さくし、希釈段数を削減する手法として、すでに国外の研究機関で用いられている。希釈段数の削減によって、高圧ガス容器数の削減が可能であることから、われわれの目的に適した標準ガス調製法は、小型容器を用いた質量比混合法であるといえる。

3. NMIJにおける小型容器を用いた質量比混合法による標準ガス開発の検討

小型容器を用いた質量比混合法は、調製の不確かさを小さくする手法として、すでにアメリカ国立標準技術研究所（NIST）、イギリス国立物理学研究所（NPL）などの国家計量標準機関（NMI）で導入されている。また、NMIではないが、NOAAでも5 cm³の小型容器を用いた1段希釈質量比混合法によるCO₂標準ガスの調製が行われており、0.15%の不確かさを達成している²⁷⁾。国内においては、過去に小型容器を用いた1段希釈質量比混合法によるCO₂/Air混合標準ガスの調製の検討が行われている。1994年には、財団法人化学品検査協会（現CERI）とガスメーカー数社が、250 mlの小型容器を用いて大気濃度レベル（350 μmol/mol）のCO₂/Air混合標準ガスの調製を試みている²⁸⁾。彼らはCO₂/Air混合標準ガスの調製濃度を、小型容器を用いた1段希釈質量比混合法で調製した場合と、高圧ガス容器のみを用いた従来の3段希釈質量比混合法²⁹⁾により調製した場合とで比較しており、両者には系統的な差があることが認められた。その後、NIESにおいて3段希釈質量比混合法により調製されたCO₂/Air標準ガスと、CERIとジャパンファインプロダクツ（JFP）らによって、100 mlの小型容器を用いた1段希釈質量比混合法によって調製されたCO₂/Air標準

ガスの比較が行われた^{30), 31)}。その結果、1段希釈により調製された標準ガスは、要求されているCO₂測定の不確かさ（0.024%～0.028%）⁷⁾を十分に満たす精度で調製が可能であることがわかり、小型容器を用いた1段希釈質量比混合法により、精度の向上が可能であることが示された。

Miltonらは質量比混合法において、少量の成分ガスの秤量に、小型容器を用いた場合（メソッドA）と、従来のように大型容器を用いた場合（メソッドB）とで、希釈率、希釈段数、小型容器の容積および秤量の不確かさを変えたときに、調製濃度の不確かさがどれだけ変化するか、見積もりを行っている¹⁶⁾。彼らが見積もりに用いた算出式は、以下の通りである。

質量比混合法において、希釈率 D_i は(9)式のように表される。

$$D_i = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad (9)$$

ここで、 m_A と m_B は、それぞれ成分ガスの質量と希釈ガスの質量である。

このときの相対不確かさは(10)式により算出される。

$$\frac{u(D_i)^2}{D_i^2} = \frac{m_B^2}{(m_A + m_B)^2} \left(\frac{u(m_A)^2}{m_A^2} + \frac{u(m_B)^2}{m_B^2} \right) \quad (10)$$

(10)式に(9)式を導入すると、(11)式を得る。

$$\frac{u(D_i)^2}{D_i^2} = (1 - D_i)^2 \left(\frac{(1 - D_i)^2 u(m_A)^2}{D_i^2 m_B^2} + \frac{u(m_B)^2}{m_B^2} \right) \quad (11)$$

ここで N 段希釈を行う場合、最終的な希釈率 D_T は(12)式で表される。

$$D_T = \prod_{i=1}^N D_i \quad (12)$$

各希釈操作の間に相関がないと仮定した場合、相対不確かさは(13)式で表される。

$$\frac{u(D_T)^2}{D_T^2} = \sum_{i=1}^N \frac{u(D_i)^2}{D_i^2} \quad (13)$$

相対不確かさは、各段階における希釈率が等しい場合、

すなわち $D_i = (D_T)^{1/N}$ となるときの最小値をとる。このとき (13) 式は、

$$\frac{u(D_T)^2}{D_T^2} = N \frac{u(D_i)^2}{D_i^2} \quad (14)$$

となる。

筆者は (14) 式を用いて、NMIJにおいて、質量比混合法により、高純度標準ガスの校正用ガスと大気観測用混合ガスを調製する場合の不確かさを算出した。校正用ガスは、100 $\mu\text{mol/mol}$ 、10 $\mu\text{mol/mol}$ 、100 nmol/mol の CO_2/N_2 を調製すると仮定した。また、大気観測用混合ガスは、温室効果ガスとして注目されている CO_2 と CH_4 の大気濃度レベルの混合ガス、 CO_2/Air (420 $\mu\text{mol/mol}$) と CH_4/Air (1.7 $\mu\text{mol/mol}$)、を調製すると仮定した。不確かさは、メソッド A およびメソッド B で調製したときの両方の値を求めた。メソッド A では、成分ガスの秤量に小型容器 (容積 0.8 L, 住友精化, ALOLIGHT) を、メソッド B では、成分ガスと希釈ガスの秤量に大型容器 (10 L の高压ガス容器) を使用する。大型容器の秤量に用いる天秤は、大質量精密天秤 (METTLER TOLEDO model KA10 - 3/P, 最大秤量 15 kg, 最小読み取り値 1 mg)³²⁾、小型容器の秤量に用いる天秤は、小型天秤 (METTLER TOLEDO model AX2005, 最大秤量 2.109 kg, 最小読み取り値 0.01 mg) とした。秤量の不確かさは、大質量精密天秤は文献値の 2.6 mg³²⁾ を使用し、小型天秤は 0.05 mg と仮定した。最終的には、調製した混合標準ガスを 10 L の高压ガス容器に 10 MPa 充填すると仮定して、調製濃度の不確かさを算出した。

図 6、図 7 は、 CO_2/N_2 校正用ガスを、異なる希釈段数で調製したときの相対不確かさの値を示している。図 6 はメソッド A、図 7 はメソッド B を用いた場合である。点線でプロットされた領域は、小型容器の充填圧力が 14.7 MPa を超えてしまうため、実際に調製を行うことが不可能な希釈回数を表している。図 6 より、1 $\mu\text{mol/mol}$ 以上の調製では、メソッド A を用いることで、1 回の希釈により、NMIJ の校正用ガスに必要なとされる不確かさ (0.5% ~ 5%) よりも小さい不確かさで調製が可能である。希釈段数が 2 以下の場合、小型容器に CO_2 を充填したときの圧力は 1 MPa 以下となるため、高压ガスの充填に対応した小型容器を用いる必要がなくなる。すなわち、高压ガス容器の保管や定期点検に係る費用を省くことができるため、長期的にみれば、高压ガス容器を使用しないことで調製のコストを削減することが可能である。希

釈段数が 6 以上になると、小型容器の充填圧力が 14.7 MPa 以上になってしまい、実際にはこれ以上の希釈段数で調製を行うことは不可能である。図 7 より、メソッド B では、10 $\mu\text{mol/mol}$ でも最低でも 2 段以上の希釈操作が必要であることから、小型容器を用いることで希釈段数の削減が可能であることが示された。0.1 $\mu\text{mol/mol}$ の調製では、メソッド A でも 2 段以上の希釈が必要である。このとき、同じ希釈段数で調製した場合の不確かさを比較すると、メソッド A はメソッド B よりも 1 桁以上不確かさが小さく、より高精度な調製が可能である。一方で、メソッド B でも、2 回希釈で要求された精度 (0.5% ~ 5%) を十分に満たす校正用ガスの調製が可能である。したがって、0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 以下の混合ガスを調製する場合、必要な不確かさを満たすためには、メソッド A、メソッド B とともに 2 段階以上の希釈が必要であることから、希釈段数の面ではメソッド A のメリットはあまりないといえる。しかしながら、メソッド A において、より容積の小さい小型容器と不確かさの小さい小型天秤を用いれ

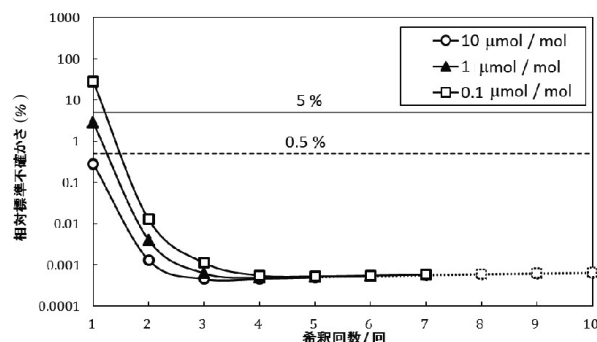


図 6 10 $\mu\text{mol/mol}$ 、1 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.1 $\mu\text{mol/mol}$ の CO_2/N_2 校正用ガスを、メソッド A により調製したときの調製濃度の相対標準不確かさ (%)

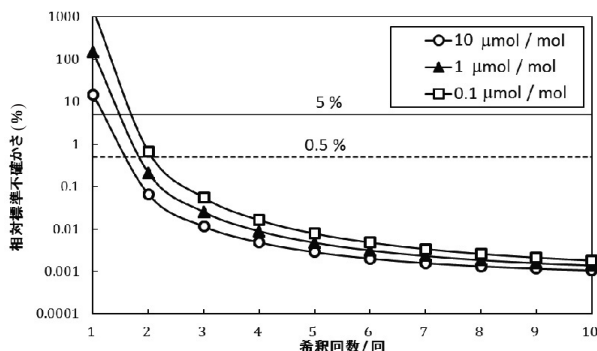


図 7 10 $\mu\text{mol/mol}$ 、1 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.1 $\mu\text{mol/mol}$ の CO_2/N_2 校正用ガスをメソッド B により調製したときの調製濃度の相対標準不確かさ (%)

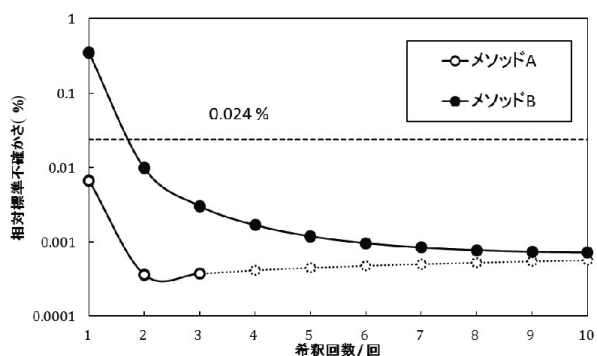


図8 420 $\mu\text{mol/mol}$ の CO_2/Air 混合ガスを、 CO_2 の秤量にメソッドAまたはメソッドBを用いて調製した場合の調製濃度の相対標準不確かさ (%)

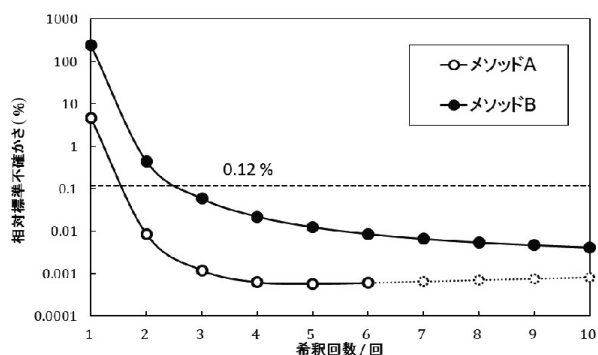


図9 1.7 $\mu\text{mol/mol}$ の CH_4/Air 混合ガスを、 CH_4 の秤量にメソッドAまたはメソッドBを用いて調製した場合の調製濃度の相対標準不確かさ (%)

ば、1段希釈でも不確かさ5%以下で0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 標準ガスの調製を行うことは可能である。

図8、図9はそれぞれ420 $\mu\text{mol/mol}$ CO_2/Air 混合ガス、1.7 $\mu\text{mol/mol}$ CH_4/Air 混合ガスを、異なる希釈段数で調製したときの相対不確かさの値を示している。WMO/GAWが要求する測定の不確かさ⁸⁾を満たすために必要な希釈段数を比べると、メソッドAを用いたほうが、より低コストに調製することが可能である。また、同じ希釈段数で調製する場合、メソッドAのほうが、調製の不確かさは低く抑えられる。

4. 結言

第1章では、NMIJが求めるより低コストな高純度標準ガスの校正用ガスの調製、および高精度な大気観測用混合標準ガスの調製を実現するにあたり、現状よりも低コストかつ高精度な標準ガス調製法が必要であることを述べた。第2章では、各種の標準ガス調製法を比較し、

その結果、われわれが求める標準ガス調製法として最適な手法は、成分ガスの秤量に小型容器を用いた質量比混合法であると結論づけた。第3章では、小型容器を用いた質量比混合法を用いることで、実際にNMIJにおいて、高純度標準ガスの校正用ガスと、大気観測用混合ガスを、それぞれ要求される精度で調製可能かどうか、検討を行った。不確かさを比較した結果、1 $\mu\text{mol/mol}$ 以上の調製濃度では、ともに従来の質量比混合法による調製よりも少ない希釈段数で、また高精度に調製できることが示唆された。すなわち、小型容器を用いることで、従来よりも少ないガス量で高精度な調製が可能であるといえる。一方で、0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 以下の極低濃度の調製においては、われわれが保有している小型天秤の精度では、必ずしも小型容器を用いることにメリットがあるとは限らず、小型容器を用いるメリットが天秤の精度に依存していることがわかった。また、小型容器の仕様に関しては、ガスの種類や調製濃度、要求される不確かさによっては、複数回の希釈操作が必要となる可能性があることを考慮すれば、高压ガスの充填に対応した容器を用いるほうが、汎用性が高いといえる。

小型容器を用いる質量比混合法は、希釈段数を削減し、調製の不確かさを小さくする手法として実績があることから、NMIJでは導入を目指している。この手法の問題点としては、ガスの充填量が少なくなるため、大きくなると予想される成分ガスの内壁への吸着や、移充填の際に生じる成分ガスの損失、コンタミネーションなどが考えられる。これらの課題が不確かさに与える影響を評価する方法の確立と、不確かさへの影響を抑えられるような具体的な調製方法（充填装置の配管、使用する小型容器の内面処理、ガス充填の手順など）の検討を行うことが、今後の課題である。また、大気観測用混合ガスに関しては、調製濃度の経年変化の評価もあわせて行う必要がある。

謝辞

本調査研究をまとめるにあたり、多大なるご指導を賜りました下坂琢哉主任研究員、加藤健次室長、高津章子有機分析科長をはじめ、有益なるご意見を賜った有機分析科ガス標準研究室の皆様、御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 大気汚染状況の常時監視関連マニュアル，環境省（2010），<http://www.env.go.jp/air/osen/manual.html>

- 2) NMIJ 計量標準総合センター 標準物質, <http://www.nmij.jp/service/C/>
- 3) JIS Q0035 標準物質—認証のための一般的及び統計的な原則, 日本規格協会 (2008).
- 4) 飯塚幸三監修: 計測における不確かさの表現のガイド (日本規格協会, 2003)
- 5) International Standard 6142: 2001 "Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Gravimetric methods", International Organization for Standardization(2001).
- 6) 高圧ガス保安法 (昭和二十六年六月七日法律第二百四号), <http://law.e-gov.go.jp/htmldata/S26/S26HO204.html>
- 7) WMO Global Atmosphere Watch(GAW) Strategic Plan 2008-2015, http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/gaw_home_en.html
- 8) W. A. Brand: WMO/GAW 15th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Tracers Measurement Techniques, 194 (2009)2-2.
- 9) 地球温暖化観測推進ワーキンググループ: 「地球温暖化観測における連携の促進を目指して—温室効果ガス・炭素循環および温暖化影響評価に係わる観測—」 (地球温暖化観測推進事務局/環境省・気象庁, 2008), <http://occo.nies.go.jp/pub.html>
- 10) E. J. Dlugokencky, R. C. Myers, P. M. Lang, K. A. Masarie, A. M. Crotwell, K. W. Thoning, B. D. Hall, J. W. Elkins, L. P. Steele: Conversion of NOAA Atmospheric CH₄ Fractions to a Gravimetrically-Prepared Standard Scale, *J. Geophys. Res.*, 110(2005)D18306.
- 11) B. D. Hall, G. S. Dutton, J. W. Elkins: The NOAA nitrous oxide standard scale for atmospheric observations, *J. Geophys. Res.*, 112(2007)D09305.
- 12) R. S. Barratt: The Preparation of Standard Gas Mixtures. A review, *Analyst*, 106(1981)817-849.
- 13) M. S_omi_ska, P. Konieczka, J. Namie_nik: Standard gas mixtures - indispensable reference materials in the analysis of gaseous media, *Trends. Anal. Chem.*, 29(2010)419-429
- 14) J. Namiesnik: GENERATION OF STANDARD GASEOUS MIXTURES, *J. Chromatogr A*, 300(1984)79-108.
- 15) 青木信行: 低濃度 VOC 混合標準ガスについての調査研究, 産総研計量標準報告書, 6-1(2007)27-38.
- 16) M. J. T. Milton, G. M. Vargha, A. S. Brown : Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures, *Metrologia*, 48(2011)R1-R9.
- 17) E. E. Hughes, W. D. Dorko: Accurate Mass Spectrometric Determination of Low Concentrations of Carbon Dioxide in Nitrogen, *Anal. Chem.*, 40(1968)750-755.
- 18) M. Gerboles, E. Diaz, A. Noriega-Guerra : Uncertainty calculation and implementation of the static volumetric method for the preparation of NO and SO₂ standard gas mixtures, *Accred. Qual. Assur.*, 3(1998)69-78.
- 19) F. A. Lagler, M. O. Gerboles, A. Borowiak : Development of an automatic static volumetric method based on loop injection, *Accred. Qual. Assur.*, 12(2007)30-38.
- 20) K. J. Jardine, W. Mhenderson, T. E. Huxman, L. Abrell, T. Shartsis: Dynamic Solution Injection: a new method for preparing pptv-ppbv standard atmospheres of volatile organic compounds, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 3(2010)3047-3066.
- 21) 日本電気計測器工業会: 環境計器ガイドブック第6版 (環境コミュニケーションズ, 2007).
- 22) JIS K 0055 ガス分析装置校正方法通則 (日本規格協会, 2002).
- 23) J. Namiesnik, L. Torres, J. Mathieu: EVALUATION OF THE SUITABILITY OF SELECTED POROUS POLYMERS FOR PRECONCENTRATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS, *J. Chromatogr.*, 208(1981)239-252.
- 24) G. D. Mitchell: A REVIEW OF PERMEATION TUBES AND PERMEATORS, *Sep. Purif. Methods*, 29(2000)119-128.
- 25) J. M. Mckelvey, H. E. Hoelscher: Apparatus for Preparation of Very Dilute Gas Mixtures, *Anal. Chem.*, 29(1957)123-123.
- 26) H. Abe, H. Kitano: Development of humidity standard in trace-moisture region: Characteristics of humidity generation of diffusion tube humidity generator, *Sens. Actuators A*, 128(2006)202-208.
- 27) P. C. Novelli, J. W. Elkins, L. P. Steele: The Development and Evaluation of a Gravimetric Reference Scale For Measurements of Atmospheric Carbon Monoxide, *J. Geophys. Res.*, 96(1991)109-121.
- 28) 財団法人化学品検査協会: 平成5年度地球環境産業技術研究開発事業 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託 炭酸ガス等の分析方法の標準化に関する調査研究報告書 (新エネルギー・産業技術総合開発機構・財団法人化学品検査協会, 1994).
- 29) M. Tanaka, T. Nakazawa, M. Shinobara, H. Ohsima, S. Aoki, S. Kawaguch, T. Yamanouch, Y. Makino, H.

- Murayama: Variation of atmospheric carbon dioxide concentration at Syowa Station(69_00' S, 39_35' E), Antarctica, *Tellus*, 39B(1987)72-79.
- 30) 甘利岳人, 遠嶋康徳, 町田敏暢, 向井人史, 渡井智則, 丸山正暁, 西野朋恵, 赤間功: 1 段希釈重量充填法による二酸化炭素標準ガスの調製, 大陽日酸技報 No.25 (2006) 42-43, <http://www.tn-sanso.co.jp/jp/rd/report25.html>
- 31) Y. Tohijima, T. Machida, H. Mukai, M. Maruyama: Preparation of Gravimetric CO₂ Standards by One-step Dilution Method, WMO/GAW 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracers Measurement Techniques, 168(2005)26-32.
- 32) N. Matsumoto, T. Watanabe, M. Maruyama, Y. Horimoto, T. Maeda, K. Kato: Development of mass measurement equipment using an electronic mass-comparator for gravimetric preparation of reference gas mixtures, *Metrologia*, 41(2004)178-188.