

# 産業技術総合研究所における標準ガス開発

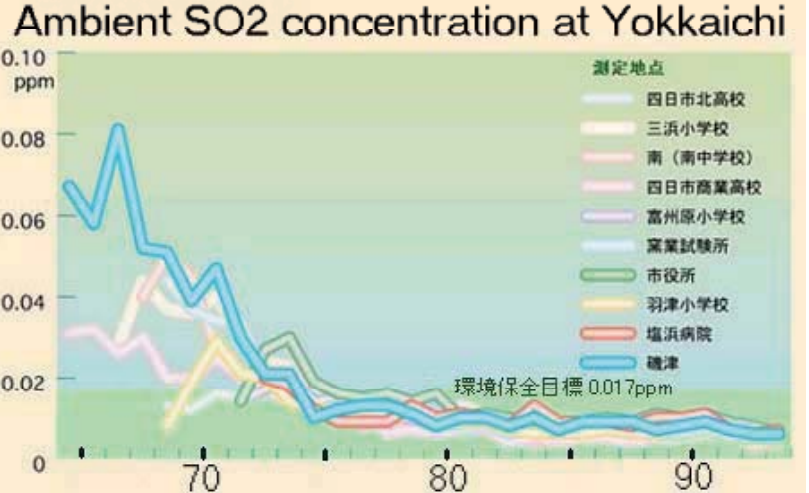
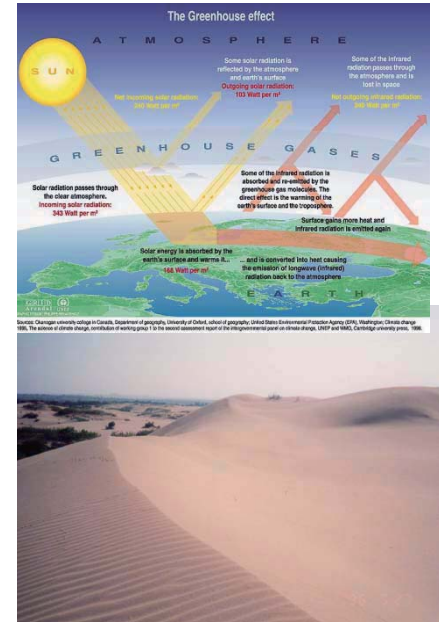
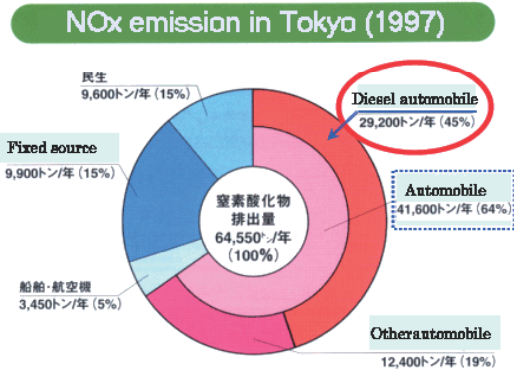
産業技術総合研究所計測標準研究部門 有機分析科

加藤健次

National Metrology Institute of Japan (NMIJ) Tsukuba, Japan

24, Feb. 2010

# 日本の標準ガス開発の背景



## 我が国の標準ガスの歴史

- ・ 大気環境汚染測定用の標準ガスが各ガスメーカーから供給が開始される。 1960－1970年
  - ・ ガスメーカー間の濃度のバラツキや校正方法によるバイアスが問題

### Domestic problems (Regional air pollution)

- ・ 標準ガスの検査制度の発足 1973年 Standards in 1976.
  - ・ 質量比混合法による高精度ガス調製法 (旧計量研究所より化学品検査協会へ技術移転)
  - ・ 高純度ガス、ゼロガスの分析法の開発 (化学技術研究所より化学品検査協会へ技術移転)

### Domestic problems (Country wide)

- ・ 標準ガスに関するJISの制定 (JIS-K0001～K0007, JIS-0226)
- ・ JCSS制度の発足 1993年. (検査制度からトレーサビリティへの移行)
- ・ CCQM-GAWG 発足 1998年
- ・ NMIJ(産総研)の発足 2001年. (CCQM, ISOなどを国際対応の強化)

### Global problems

# 検査からトレーサビリティへ

## 検査合格証の例

## JCSSロゴ付証明書

高精度標準ガス

(台紙 金色)

<b>合 格</b> 高精度標準ガス	
検査年月	容器番号
年 月	[ ]
この証票は充てんガス濃度についてのみの合格証です 財団法人 化学品検査協会	

一般標準ガス

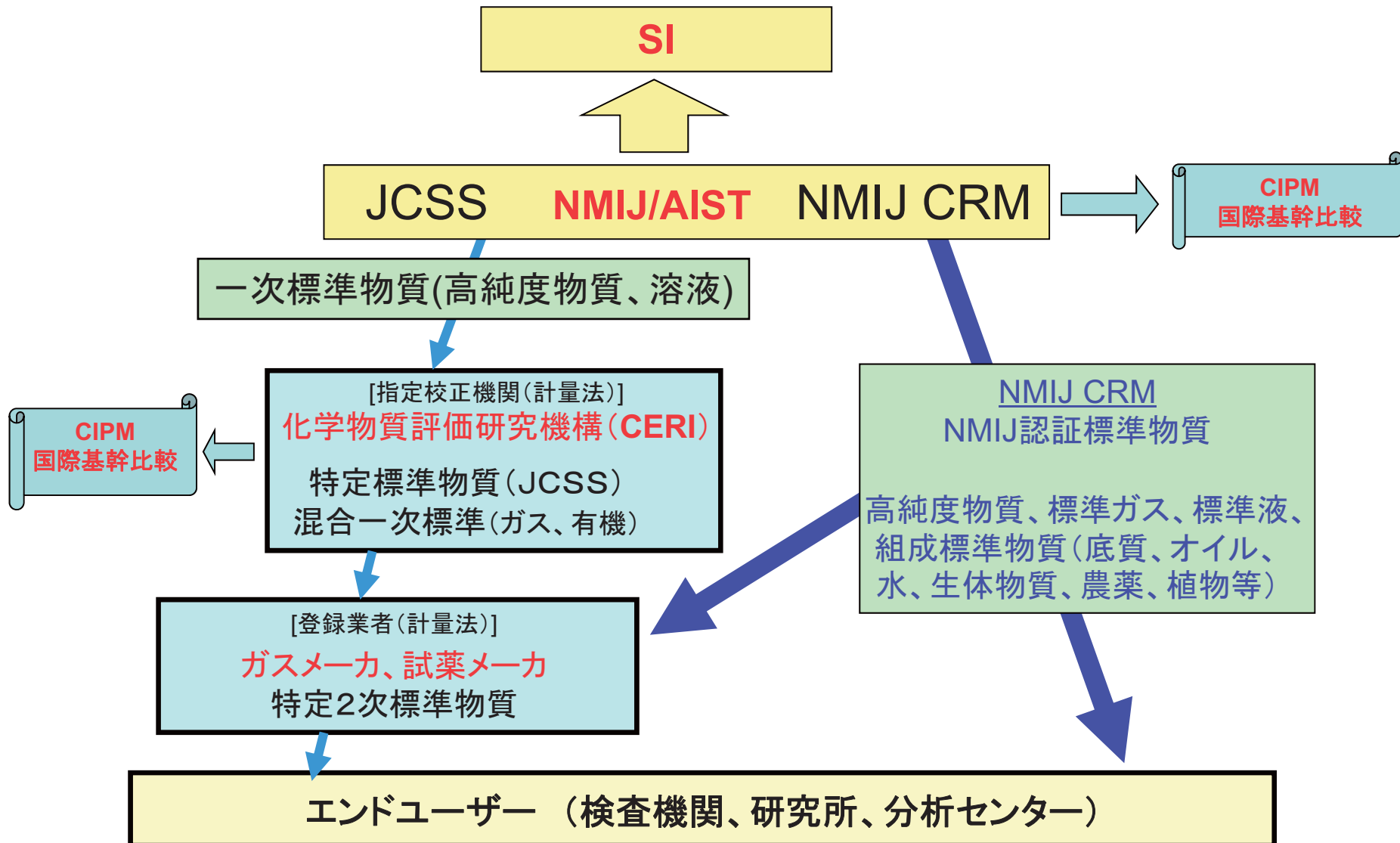
(高压容器詰め)

(台紙 銀色)

<b>合 格</b> 一般標準ガス	
検査年月	容器番号
年 月	[ ]
この証票は充てんガス濃度についてのみの合格証です 財団法人 化学品検査協会	

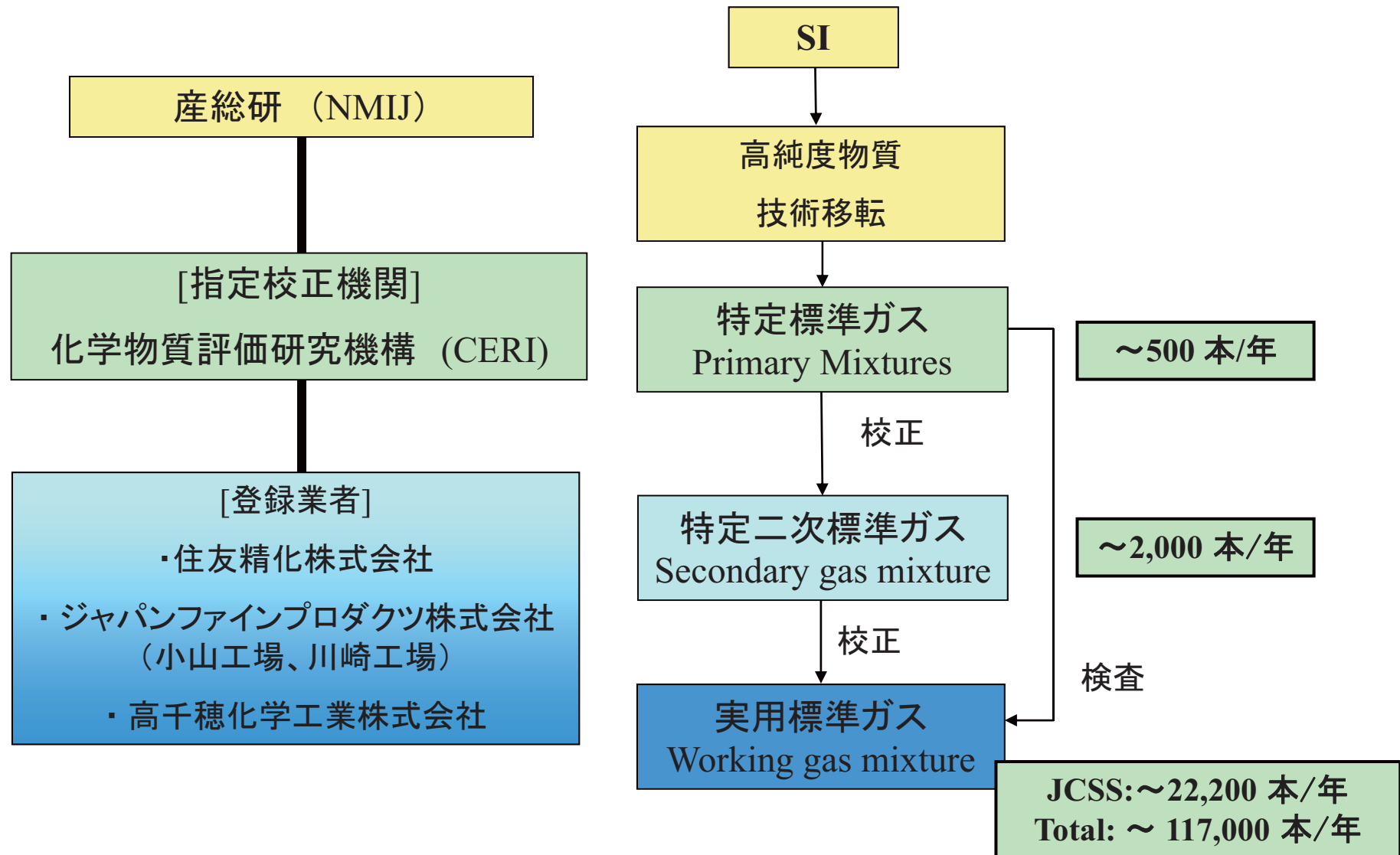


# ユーザーへの標準供給ルート





# Japan Calibration Service System による標準ガス供給



# 標準ガスの開発の歩み

### 【目的・背景】

- ・我が国の標準ガスのSIトレーサビリティの確立
- ・地球温暖化物質などの測定技術の精度向上・信頼性向上

### 【研究内容】

#### 高精度標準ガスの調製技術の確立

- ・電子天秤を用いた高精度な高圧容器の秤量法の開発。
- ・高純度ガスの高精度な純度測定法の開発。
- ・高精度な標準ガスを調製し、それを用いた高精度なガス分析技術の確立。

### 【開発技術の用途】

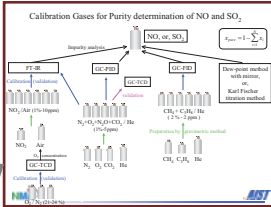
- ・我が国の標準ガスのSIトレーサビリティの確立に必要な基準物質の供給(CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, SO<sub>4</sub>, 高純度VOCs等)
- ・地球温暖化物質などの測定技術の精度向上・信頼性向上に必要な標準ガスの供給



産総研改組



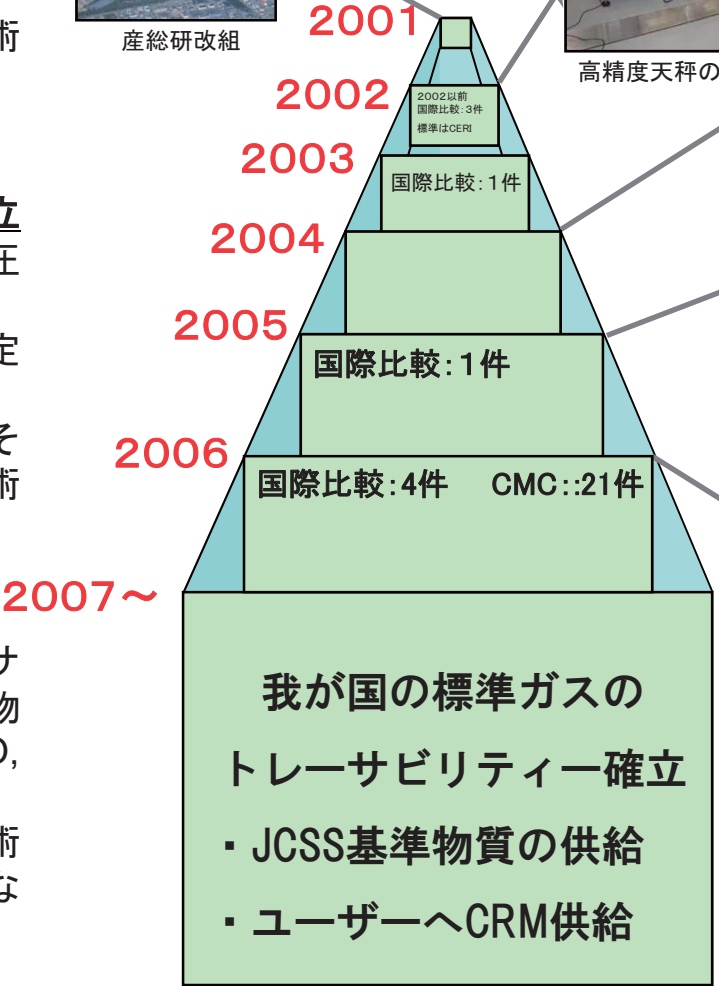
高精度天秤の開発



高純度ガスの純度測定法の開発



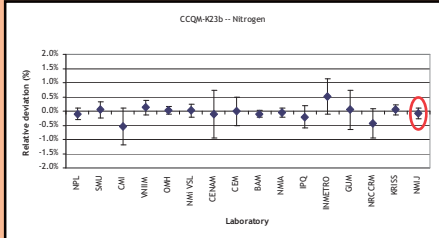
高精度ガスの調製




### 分析精度の検証

2005~6年度は多くの国際比較への参加

CCQM-K23b, K52, K53, K54, APMP.QM-S1



The image shows three gas cylinders in a laboratory. Two are tall, silver, vertical cylinders, and one is a smaller, white, horizontal cylinder in the foreground. They are connected to a complex system of pipes and valves. The background features a light-colored wall with a vent and a door.

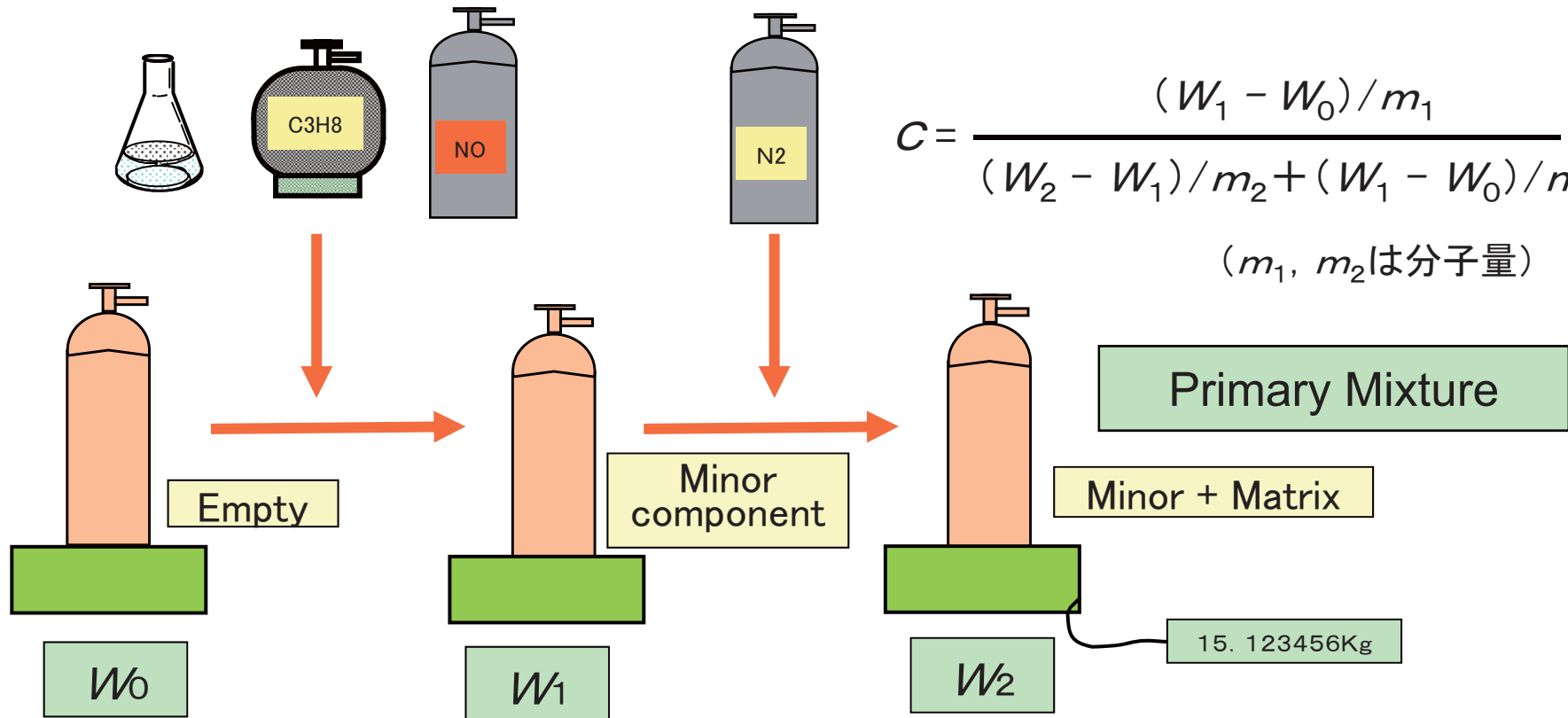
# Gravimetric Blending of Calibration Gases

質量比混合法による校正用ガスの調製



# Gas preparation by gravimetric blending (ISO 6142)

- ・ 原料ガス(液)の純度分析
- ・ 希釈ガスの不純物分析

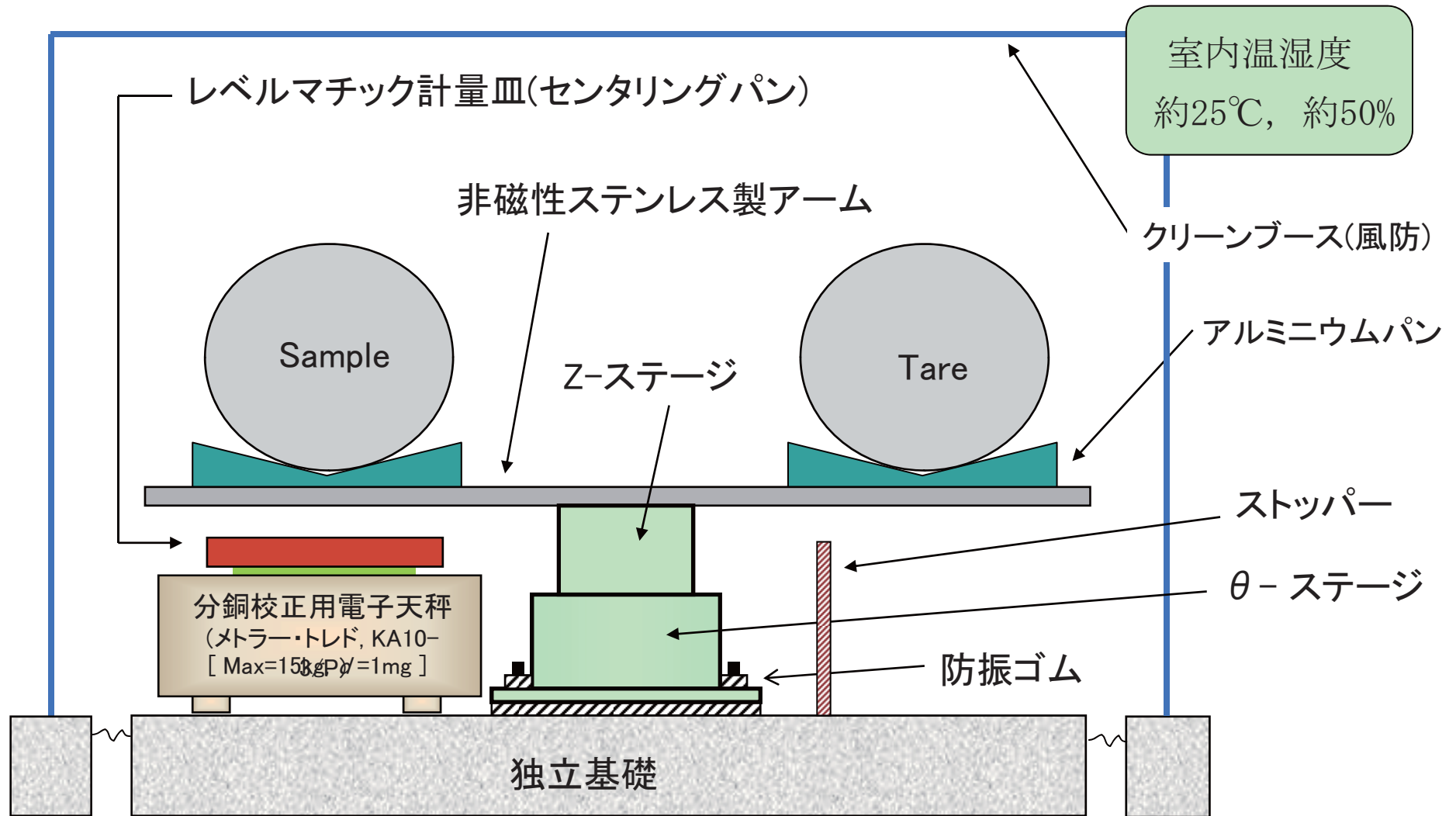


$$C = \frac{(W_1 - W_0) / m_1}{(W_2 - W_1) / m_2 + (W_1 - W_0) / m_1}$$

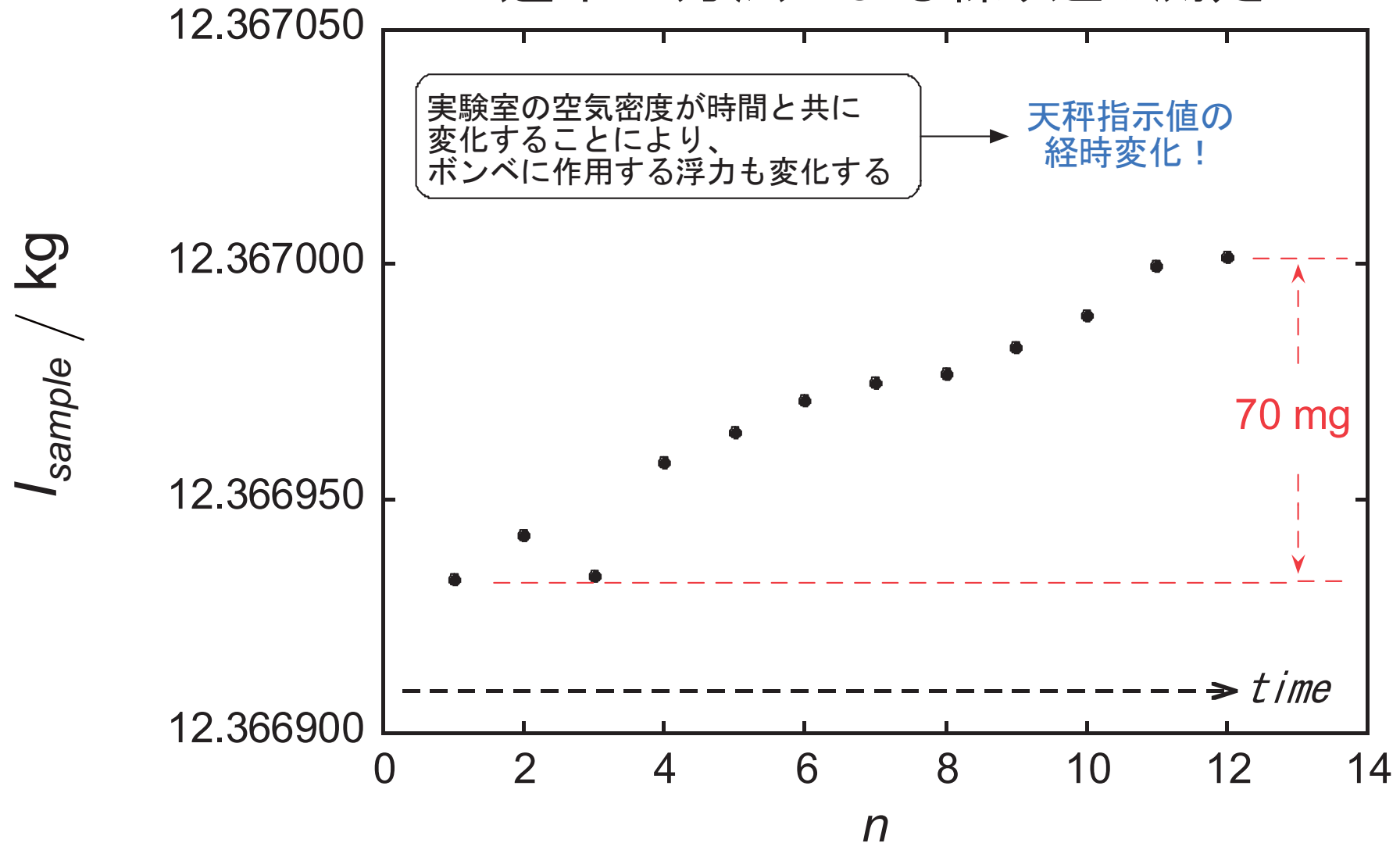
( $m_1, m_2$ は分子量)



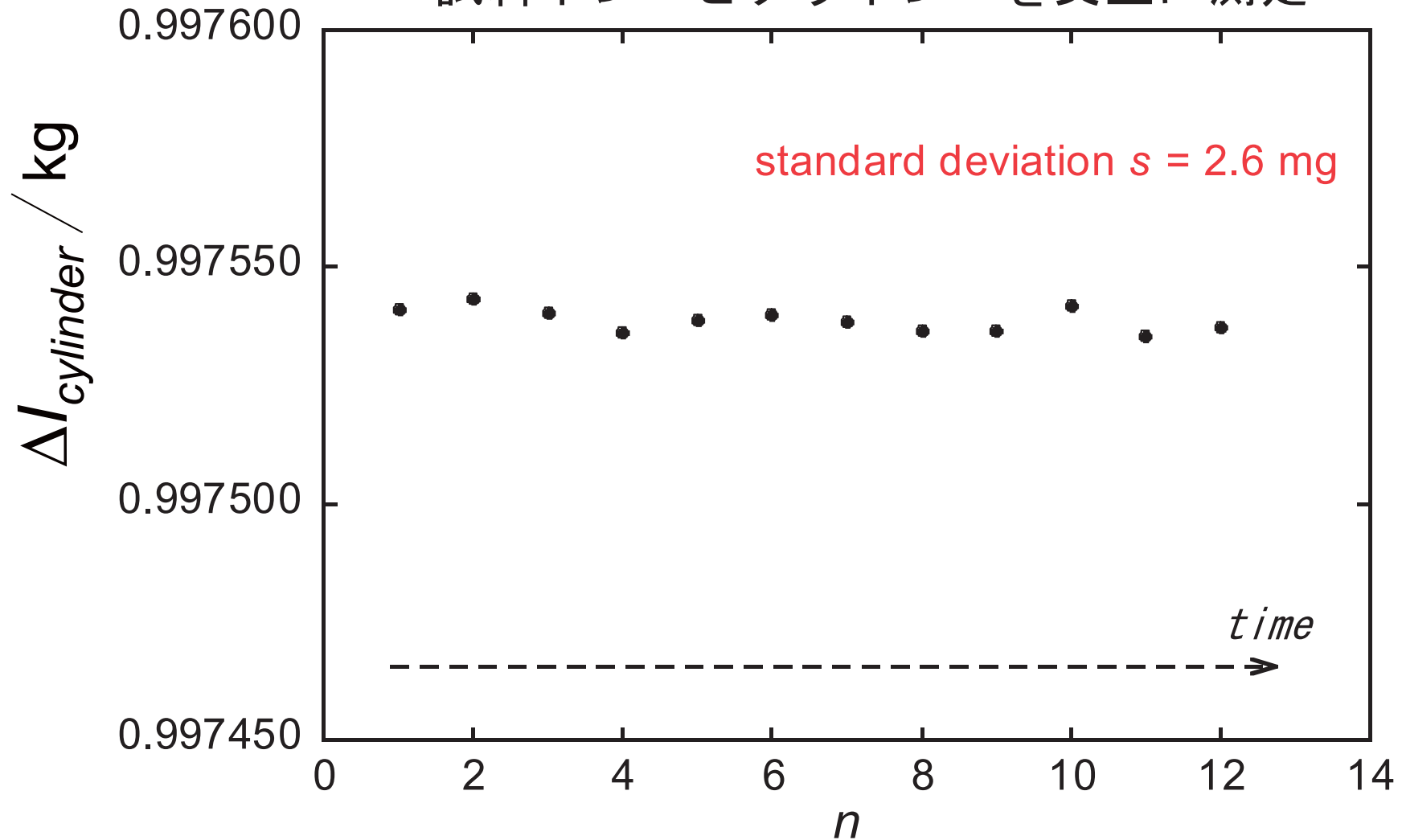
# 質量比混合法用大質量精密天秤の概要



## 通常の方法による繰り返し測定

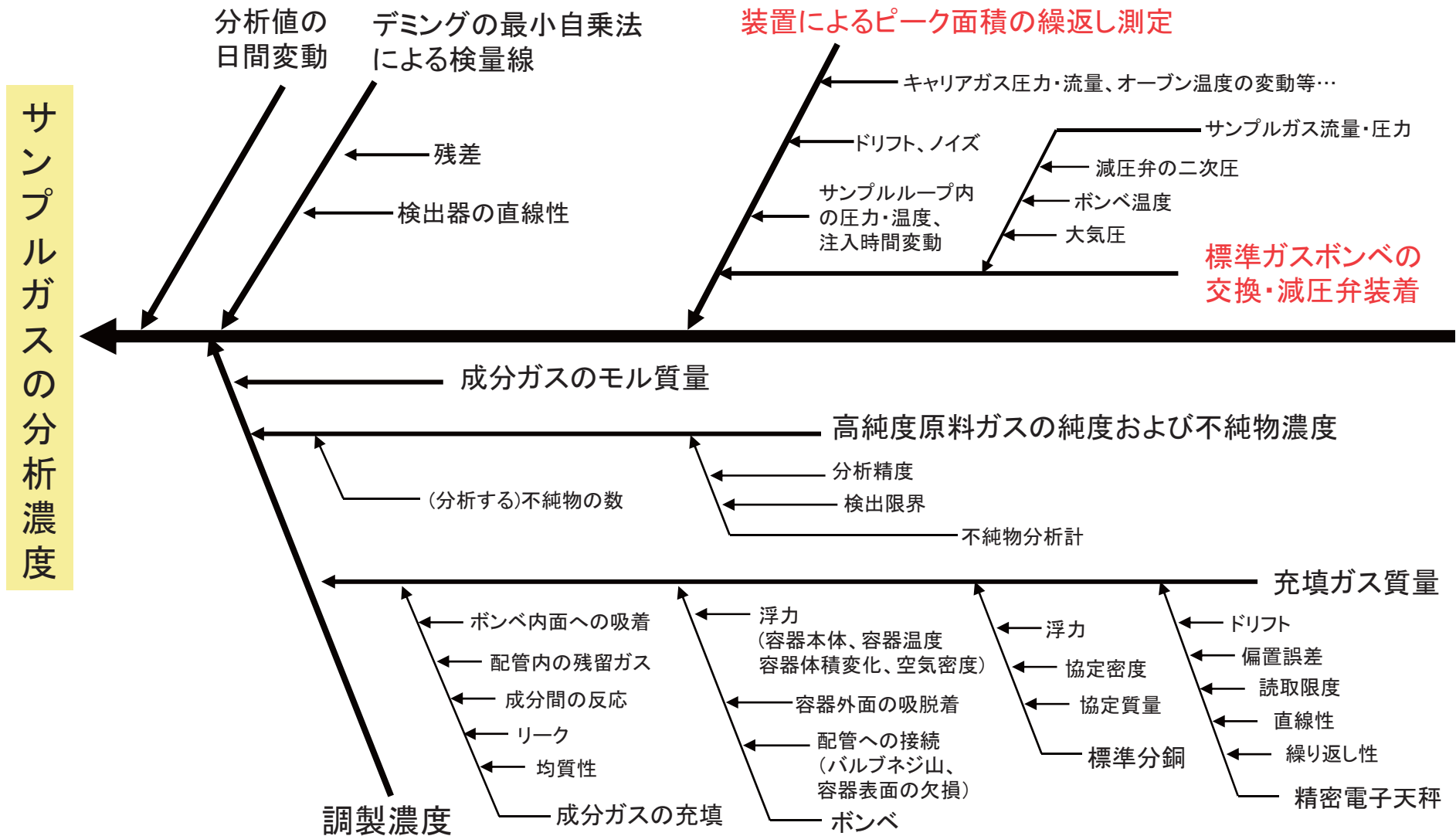


### 試料ボンベとタラボンベを交互に測定





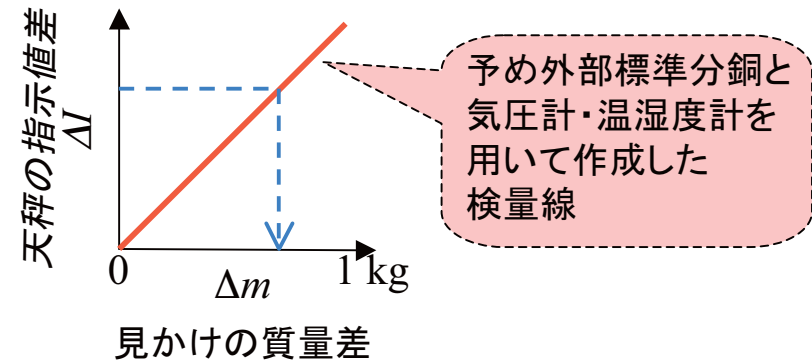
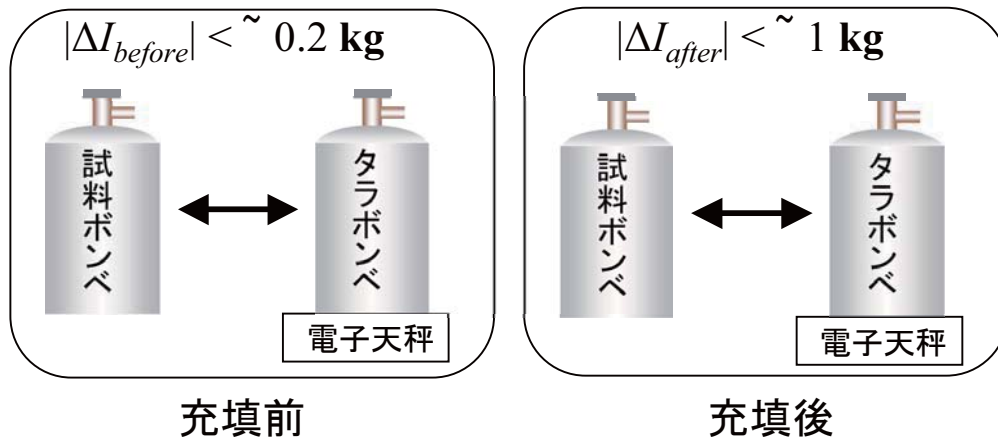
# 標準ガスの認証値の不確かさに関する Fishbone Chart



# (1) タラ容器と試料容器の電子天秤指示値差が大きい場合

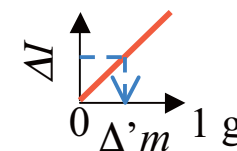
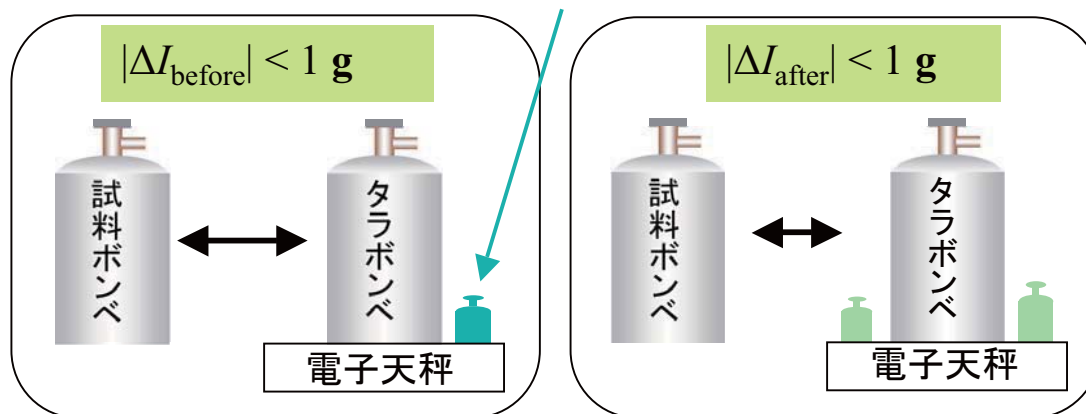
## <対策> Bの方法で秤量を行う

### (A) 検量線を作成する方法 (国際比較時)



$$(\text{充填ガス質量}) = \Delta m_{\text{after}} - \Delta m_{\text{before}}$$

### (B) 天秤指示値差を最小化する方法 (国際比較後)



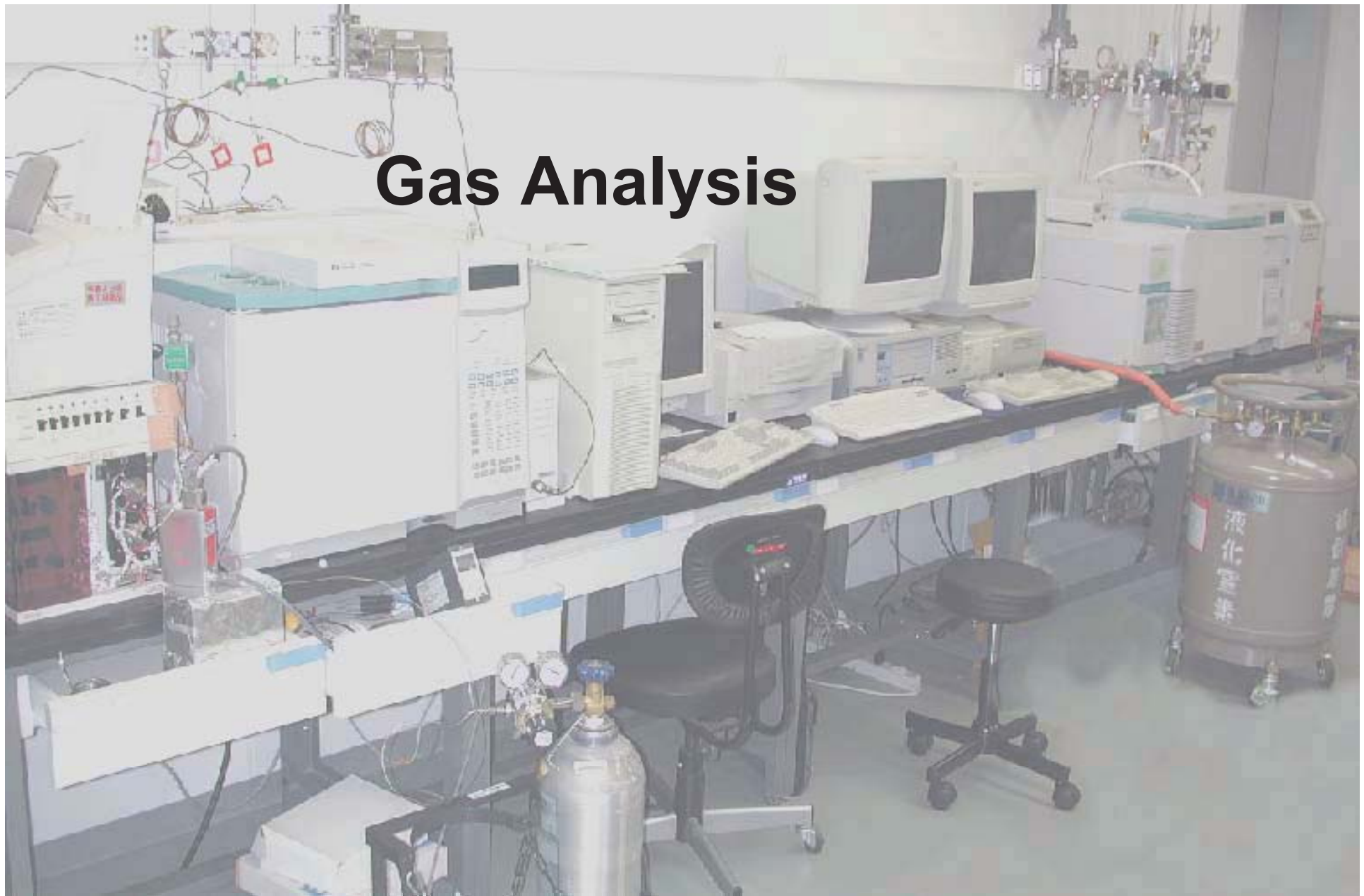
数十mgの差!  
(約0.1  $\mu\text{mol/mol}$ に相当)

$$(\text{充填ガス質量}) = \text{[Small Green Weights]} + \Delta' m_{\text{after}} - (\text{[Small Blue Weight]} + \Delta' m_{\text{before}})$$

# 標準ガス充填装置



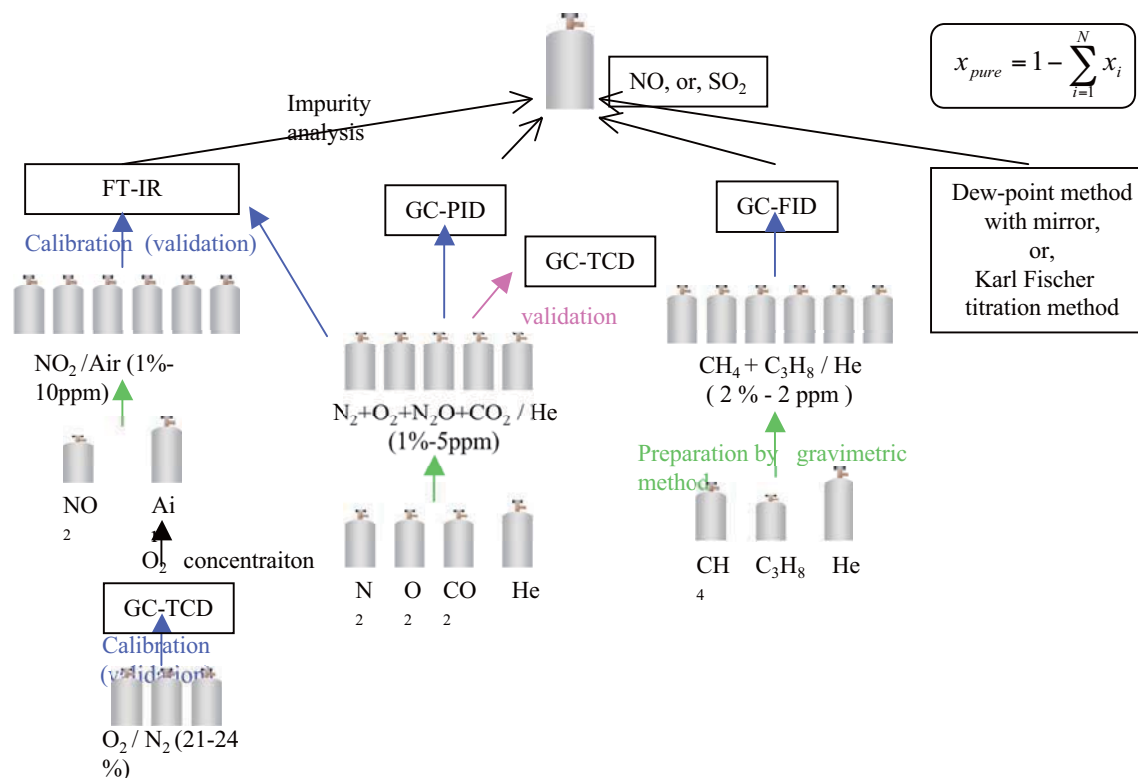
# Gas Analysis





# 高純度標準ガスの値付け

- 質量比混合法の出発点 **Traceability source**
- 種々の分析法を利用して純度付け





## 高純度標準ガスの例 NMIJ CRM 3401 及び NMIJ CRM 3402

NMIJ CRM 3401-a : 高純度一酸化窒素  
( $0.99985 \pm 0.00078$  mol/mol)

NMIJ CRM 3402-a : 高純度二酸化イオウ  
( $0.9999940 \pm 0.0000042$  mol/mol)

- SIトレーサビリティ
- ISO Guide 34に基づく品質システム
- JCSSにおけるトレーサビリティの基礎
- 2006年度～CERIに供給



## JCSS 標準ガス用の基準物質（高純度ガス、高純度VOC） NMIJ CRM<sub>s</sub>

CRM 番号	物質名	開発状況		認証値	
		現状	認証	純度 (mol/mol)	$U (k=2)$
NMIJ CRM 3401a	NO	在庫切れ	2004.3	0.99985	0.00078
NMIJ CRM 3402b	SO <sub>2</sub>	販売可能	2010.3	0.99996	0.00010
NMIJ CRM 4051b	メタン	販売可能	2009.5	0.999999	0.000001
NMIJ CRM 4052a	Propane	販売可能	2006.4	0.9999	0.0001
NMIJ CRM 4041a	塩化ビニル	開発済み	2006.3	1.000	0.001
NMIJ CRM 3406a	CO	販売可能	2008.5	0.9999723	0.0000093
NMIJ CRM 3407a	CO <sub>2</sub>	販売可能	2007.5	0.9999951	0.0000036
NMIJ CRM 3404b	Oxygen	販売可能	2008.5	0.999999	0.000007
NMIJ CRM 4042a	1,3-ブタジエン	開発済み	2007.3.	0.997	0.006
NMIJ CRM 340X	N <sub>2</sub> , Air	開発予定	2008.3		
NMIJ CRM 3405	NH <sub>3</sub>	開発予定			
NMIJ-CRM <sub>s</sub>	VOCs (HAPs, BTX, etc)	開発済	2000～	98～99.999%	0.003～0.5%

## 温暖化ガス(混合)標準ガスの例 NMIJ CRM



NMIJ CRM 3403-a :  $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ ,  $(280 \pm 1.9) \mu\text{mol}/\text{mol}$

NMIJ CRM 4403-a :  $\text{SF}_6 + \text{CF}_4/\text{N}_2$ ,  $(100 \pm 0.5) \mu\text{mol}/\text{mol}$

NMIJ CRM 4404-a :  $\text{SF}_6 + \text{CF}_4/\text{N}_2$ ,  $(5000 \pm 25) \mu\text{mol}/\text{mol}$

NMIJ CRM 4405-a :  $\text{C}_2\text{F}_6 + \text{CF}_4/\text{N}_2$ ,  $(5000 \pm 25) \mu\text{mol}/\text{mol}$

NMIJ CRM 4406-a :  $\text{SF}_6 + \text{C}_2\text{F}_6 + \text{CF}_4/\text{N}_2$ ,  $(5000 \pm 25) \mu\text{mol}/\text{mol}$

- ・ SI トレーサビリティー
- ・ ISO Guide-34に基づく品質システム

- 国際比較への参加

CCQM-P41( $\text{CO}_2, \text{CH}_4$ ), 環境濃度 2002-2003

CCQM-K15( $\text{SF}_6, \text{CF}_4$ ), 排出濃度 2003-2004

CCQM-K68( $\text{N}_2\text{O}$ ), 環境濃度 2008-2009



# 認証書の例

独立行政法人 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 4406 - a  
No. 001



六ふっ化硫黄・六ふっ化エタン・四ふっ化メタン

混合標準ガス(窒素希釈, 濃度 0.5%)

Sulfur Hexafluoride, Hexafluoroethane and Carbon Tetrafluoride  
in Nitrogen (0.5%)

本標準物質は、JIS Q 0034 (ISO GUIDE 34) に適合する品質システムに基づき生産された窒素希釈の六ふっ化硫黄、六ふっ化エタン、四ふっ化メタン混合ガスである。分析機器の校正の他、標準ガスの値付けに使用することができる。また、標準ガスの調製の原料として用いることができる。

【認証値】

本標準物質の、濃度(物質量分率)の認証値は以下の通りである。認証値の不確かさは、実験結果に基づいて種々の不確かさ要因を合成して求めた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を示す。

物質名	CAS 番号	認証値 物質量分率( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	拡張不確かさ 物質量分率( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	容器記号番号
六ふっ化硫黄 (六フッ化硫黄)	2551-62-4	5267	26	4MK-16021
六ふっ化エタン (ヘキサフルオロエタン)	76-16-4	5151	26	
四ふっ化メタン (テトラフルオロメタン)	75-73-0	5071	25	

【認証値の決定方法】

本標準物質の認証値は、フーリエ変換赤外分光光度計で測定した国際単位系 (SI) にトレーサブルな一次標準ガスの検量線をもとに決定された。

【トレーサビリティ】

本標準物質は、純度評価した原料ガスおよび JCSS 校正済み精密電子天秤を使用して NMIJ で調製された SI にトレーサブルな一次標準ガスをもとに値付けされた二次標準ガスであり、その認証値は国際単位系 (SI) にトレーサブルである。

【国際相互承認】

本標準物質はメートル条約下の国際相互承認協定 (CIPM MRA) に基づいて国際度量衡局 (BIPM) のデータベース (<http://kcdb.bipm.org/AppendixC/default.asp>) に登録された計測・校正能力の範囲に含まれている。

【有効期限】

本標準物質の有効期限は、下記の保存条件のもとで 2013 年 7 月 31 日である。

# 半導体業界における温暖化ガス排出削減自主目標

2006プレ・セミコン特集  
 “2010年問題”にカウントダウン始まった  
 エレクトロニクスガス業界



温暖化ガス排出削減期限である2010年を目前に控え、エレクトロニクス業界ではPFC排出削減対策が本格化している。ガス大量消費時代に様々な削減技術・機器が提案されている。

カオス工業の経営と展望  
 No.613  
 月2回/BWEEKLY  
 1日・15日発行  
 2006年12月1日号  
 http://www.gasreview.co.jp

工業ガスを通して世界を射る ■ Gas Review

2006プレ・セミコン特集  
 “2010年問題”にカウントダウン始まった  
 エレクトロニクスガス業界

世界半導体会議 (WSC) が示すPFC削減目標

温暖化ガス排出削減期限である2010年を目前に控え、エレクトロニクス業界ではPFC排出削減対策が本格化している。ガス大量消費時代に様々な削減技術・機器が提案されている。

ガストロン24発刊  
 A4版・64頁・定価6300円(税込)

ニュースカタログ NEWS CATALOG

【国内市場】  
 ・エア・ウォーターグループ、炭酸ガス利用ドライクリーニング装置、独占販売契約「コマツ、日平トヤマに20%増産投資」  
 ・エムシーシー、特殊材料ガス内面処理加工工場竣工  
 ・フジオックス80周年祝賀会開催「八洲貿易、酸素分析計販売強化」  
 ・大陽日酸、省エネ型NPSA発売  
 ・「流通回復」  
 ・「ネット・ワン」トータルフェア開催  
 ・大丸エナウィン、増収増益「マツモト産業O/W 06開催」  
 ・日東高圧、刈谷・大府工場合理化  
 ・「DATA」  
 ・「最新工業ガス関連情報」  
 ・「ガスレビュー」  
 ・「中間決算」  
 ・「大陽日酸」  
 ・「エア・ウォーター」  
 ・「編纂人事」  
 ・「ジャパン・エア・ガス」  
 ・「短値」  
 ・「大陽日酸」  
 ・「欧州ヘリウム事業」

特集  
 プレ・セミコン特集  
 ・「2010年問題」にどう対応するのか  
 ・エレクトロニクスガス関連機器  
 ・「東芝松下ディスプレイテクノロジー」  
 ・国内初フッ素オンサイト装置導入  
 ・最新エレクトロニクスガス関連機器動向  
 ・「地域市場再発見」  
 ・「山陰」  
 ・「市場回復は」  
 ・「特別調査」  
 ・「インタビュー」  
 ・「地域に根差した企業としてのガス事業」  
 ・「山陰酸素工業並河勉社長」  
 ・「21世紀の設備製造を目指して」  
 ・「プラズマ利用技術を開発する」  
 ・「日立金属表面改質センター」  
 ・「井上謙一センター長」

自主目標値(2010年)

- ・半導体業界  
95年レベルの10%減
- ・液晶業界  
00年レベル

対策

- ・プロセスの変更
- ・代替ガスの利用
- ・除害などによる排出抑制

ガスレビュー No.613 2006年1月号



# 国際相互承認

- メートル条約の下でのMRA
- appendix-cへCMCの登録

国際比較への参加

品質システム

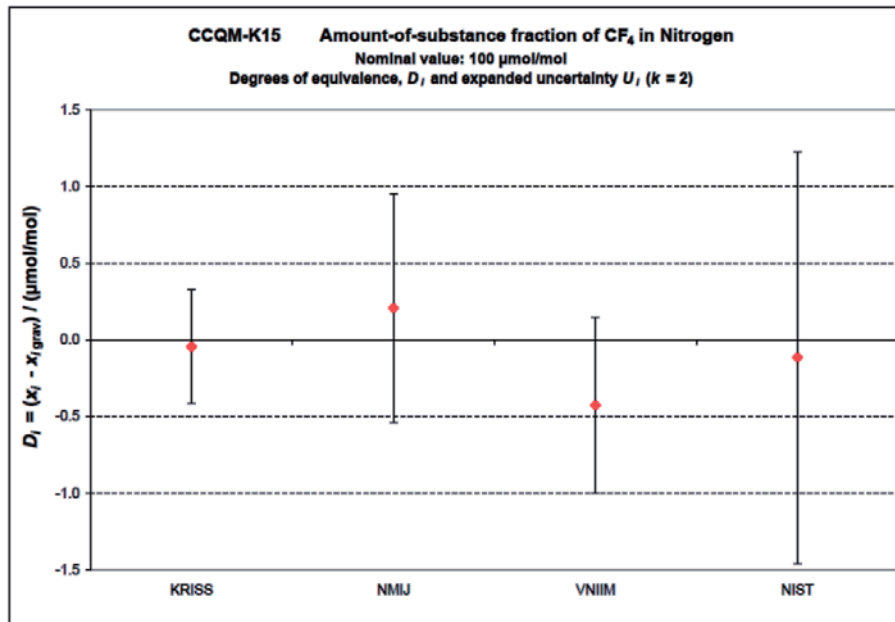
ピアレビュー

SITレーサビリティー

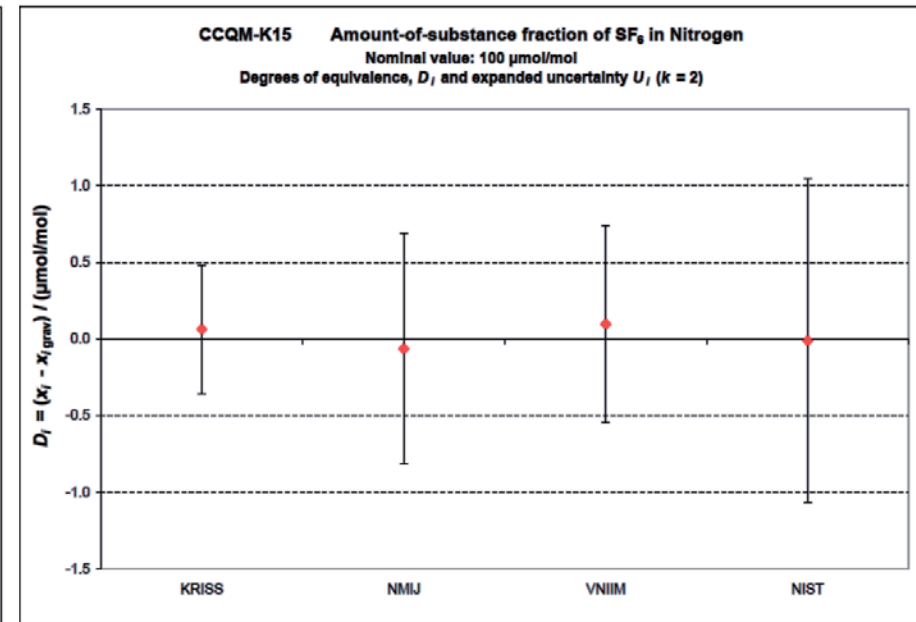


KC	Component	FY	Coordinate Lab	Participant from Japan
CCQM-K1a	CO/N2	1994 - 1995	NMi-VSL	CERI
CCQM-K1b	CO2/N2	1993 - 1994	NMi-VSL	CERI
CCQM-K1c	NO/N2	1995 - 1996	NMi-VSL	CERI
CCQM-K1d	SO2/N2	1996 - 1997	NMi-VSL	CERI
CCQM-K1e, K1f, K1g	天然ガス-I, II, III	1996 - 1997	NMi-VSL	CERI
CCQM-K3	自動車排ガス	1998 - 1999	NMi-VSL	CERI
CCQM-K4	エタノール	1999	NPL	CERI
CCQM-K7	BTXE/N2	1999	NIST	CERI
CCQM-K10	BTX/N2 low conc.	2001	NIST	NMIJ
CCQM-K15, CCQM-P51	SF6,CF4/N2	2003 -	KRISS	NMIJ
CCQM-K16.a, CCQM-P49	天然ガス-IV	2001 - 2002	BAM, NMi-VSL	NMIJ
CCQM-K16.b, CCQM-P49	天然ガス-V	2001 - 2002	BAM, NMi-VSL	NMIJ
CCQM-K22, CCQM-P71	8 VOCs/N2	2002 -	NMIJ	CERI
CCQM-K23b	天然ガス-II	2004 -	NMi-VSL	NMIJ
CCQM-K26.a, CCQM-P50a	NO/N2, low conc.	2003 -	NPL	CERI
CQM-K26.b, CCQM-P50b	SO2/Air, low conc.	2003 -	NPL	CERI
CCQM-K46	NH3/Air	2005-	NMi-VSL	CERI
CCQM-K54	質量比混合法(Hexane/CH4)	2006	NMi-VSL	NMIJ
CCQM-K51	CH4/Air	Planed	CSIR, NMi-VSL	CERI
CCQM-K52	CO2 in Air (N2)	2006	NMi-VSL	NMIJ, CERI
CCQM-K53	O2 in N2	2006	KRISS	NMIJ
CCQM-P41	CO2,CH4/Air (high presition)	2003-	NMi-VSL	NMIJ
CCQM-P73	質量比混合法NO(N2)	Planed	BIPM	CERI
APMP.QM-K3	CO, CO2,C3H8 /N2	2000	KRISS	CERI
APMP.QM-K4, K4.1	エタノール	2000	NMIJ	CERI
APMP-QM-S1	質量比混合法(N2/He)	Planed	KRISS	NMIJ
APMP-QM-S2	Purity (CH4)	Planed	NMIJ	NMIJ

# CCQM-K15(CF<sub>4</sub>及びSF<sub>6</sub>)の結果 2003年 Final report (KRISS)



The BIPM key comparison database, April 2006

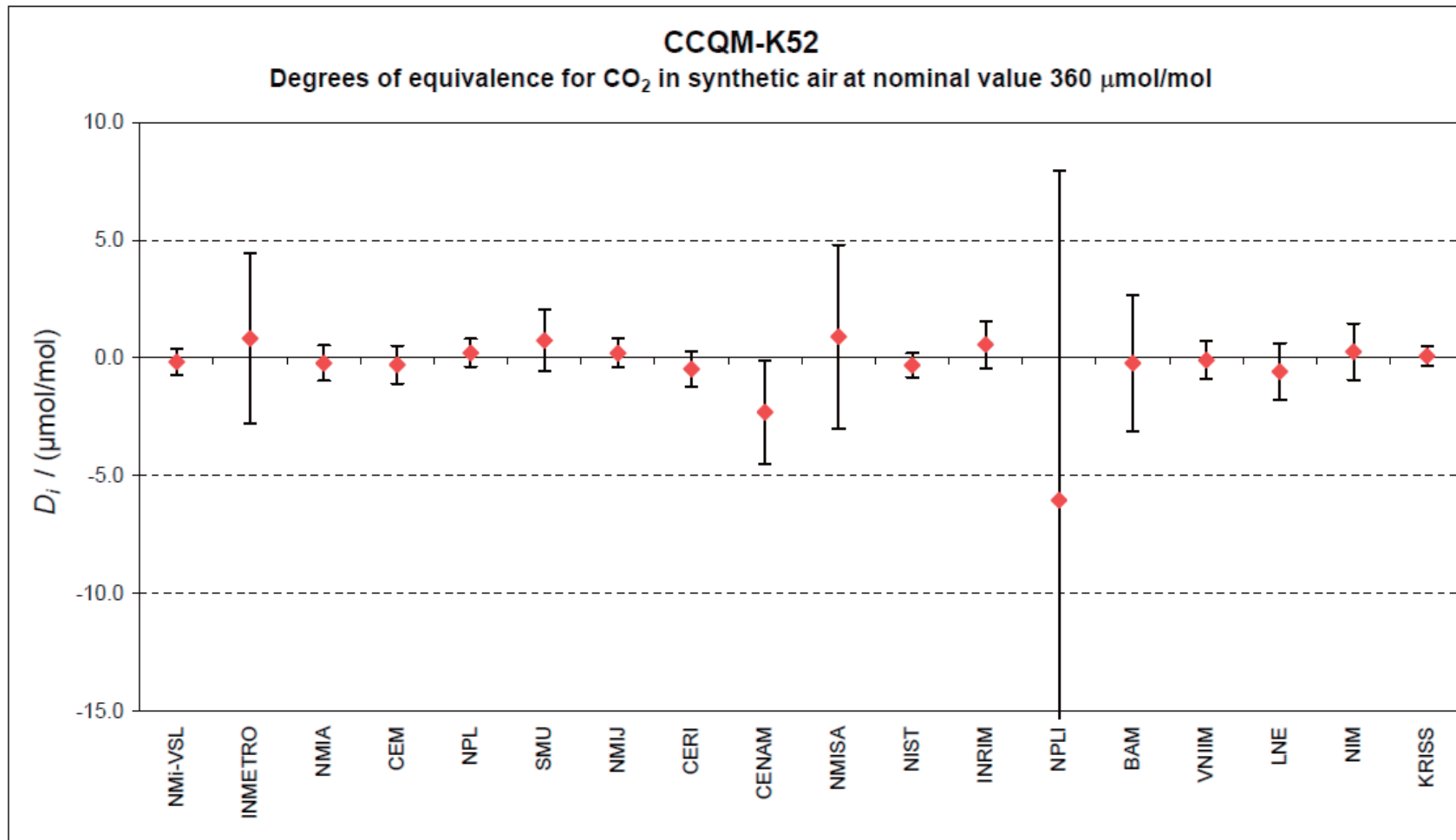


3/4 BIPM key comparison database, April 2006

4/4

# CCQM-K52(分析能力)の結果 2007年

## Final report



The graph of equivalence is shown in relative values in Figure 2 on page 9 of the CCQM-K52 Final Report

標準ガスグループ  
メンバー

Group Leader : 加藤 健次

Researcher : 下坂 琢哉

松本 信洋

渡邊 卓朗

青木 伸行

Technical Staff : 中田 知里

加藤 薫

Jan., 31, 2002



## まとめ

- **NMIJ**では、日本の計量研究所としてトレーサブルな標準の開発を目指している。
- 標準ガスに関しては、**JCSS**への基準物質の供給と**NMIJ CRM**によるトレーサビリティ供給を行っている。
- 品質システムに基づく調製
- 国際比較への参加
- **MRA**における**CMC**登録