

特定標準物質

(酸素標準ガス)

1. 背景

高純度酸素は、様々の工業原料や医療用のガスとして広く用いられており、重要なガスである。最も重要な品質は、その純度であり、JIS K1101(2006)では工業用酸素について純度等が規定されている。また、薬事法でも純度等について品質規格が示されている。これらに取り上げられている純度測定法としては、従来は銅アンモニア法(ヘンペル式酸素計)が採用されていたが、2006年の改訂から、JISには磁気式酸素計が取り入れられ、酸素計の校正にはトレーサブルな標準ガスの使用が推奨されている。また、薬事法においても、同様に磁気式酸素計が取り入れられる予定である。医療用酸素についても、純度測定のトレーサビリティが求められるようになってきており、磁気式酸素計での純度測定に用いられる高濃度域の酸素標準ガスの供給に対する要望が、近年急速に高まってきている。

以上のことから、工業用酸素の品質と医療用酸素などの信頼性の向上による安全・安心な社会の構築に資するため、今回、既に供給されている酸素標準ガスについて、高濃度域への範囲の拡大をするものである。

2. 特定標準物質

酸素標準ガス

3. 特定標準物質の概要

(1) 特定標準物質の成分等

窒素希釈の酸素標準ガス

工業用、医療用の酸素の品質において、酸素純度はいずれも 99.5 体積百分率以上とされており、この純度を測定する磁気式酸素計の校正に必要となる、98 体積百分率程度および純度の目安となる 99.5 体積百分率以上の酸素を含む標準ガスである。

(2) 特定標準物質の製造方法等

標準ガスを製造するための標準ガス製造用精密天びん、標準ガス調製装置、及び分析計測装置であって指定校正機関の保管するもの、あるいは、標準液を製造するための標準液製造用精密天びん、及び分析計測装置であって指定校正機関の保管するものを用いて、質量比混合法により製造されたものである。

質量比混合法は、ISO/IEC 6142(質量比混合法による標準ガスの調製)などに規定され

ている方法であり、最も高い精確さを持つ標準物質を調製しうる一次標準物質の調製法として国際的に認められている手法である。酸素標準ガスは、高純度酸素および高純度窒素を、高圧容器において秤り取り、混合して製造し、標準物質の特性値は、原料の純度、希釈物質中の不純物などの濃度、各成分の分子量、各成分の秤量値により計算された値である。

今回の標準ガスの製造に際しては、(独)産業技術総合研究所(以下、産総研)において純度の値付けをされた高純度酸素(認証標準物質)を原料として用いる。酸素標準ガスの不確かさは、次に示す原料純度、質量比混合法における秤量、調製の繰り返し、安定性、特定2次標準ガスへの測定のそれぞれに基づく不確かさの要素を合成して求めた。

原料の純度に基づく不確かさは、原料として用いる高純度標準ガス(基準物質)が産総研より平成19年度より供給開始される認証標準物質となるため、認証標準物質の純度およびその不確かさをを用いる。現時点でのそれらの暫定値は、純度は0.9999994 mol/mol、不確かさは0.0000006 mol/molである。しかし現時点では、認証値となっていないので、仮にCERIに純度分析値を採用した。その結果は、純度99.999848体積百分率であり、不純物をすべて不確かさとして見積もり、0.000152体積百分率とした。また、希釈に用いる高純度窒素中の不純物としての酸素濃度は極めて低く(検出下限、0.05体積百万分率以下)、ここでは無視した。また、原料窒素の純度測定値は、99.99994体積百分率、その不確かさは、0.00006体積百分率である。これらの純度値及び不確かさは、最終的な高濃度の酸素特定標準ガスの濃度、不確かさ、特定二次標準ガスの値付けの不確かさには、ほとんど影響しない、また高純度酸素を産総研の認証標準ガスに代えた場合でも、影響はない。

指定校正機関である(財)化学物質評価研究機構の保有する特定標準ガス調製用高精度大質量天秤は、産総研により校正された分銅を用いて校正されている。また、質量比混合法では、絶対的な感度のバイアスなどは相殺されるため、質量比混合法における不確かさの要因として最も大きなものは、測定の繰り返し性となる。そして測定の繰り返し性は、3mg以下であり、秤量は、2回ずつ行うため、秤量の不確かさは、2.12mgとなる。この値を用いて、実際に調製の際に秤量されるガスの質量に対しての不確かさの見積もりを行い、代表的な値として0.01374%(相対不確かさ)を得た。

調製の繰り返しの不確かさは、8本の標準ガスを調製して、実際の濃度のバラツキを評価して求めた、また、濃度のバラツキを評価する段階で、同一試料に対するバラツキから後で述べる値付けの際に必要な測定のバラツキの評価も同時に行った。その結果より、調製の繰り返しの不確かさは、0.00236%(相対不確かさ)、測定の不確かさは、0.01434%(相対不確かさ)となる。

安定性に関しては、比較的濃度の高い酸素標準ガスは十分安定なガスであるため、従来の25体積百分率の濃度のものを、そのまま用いることとした。従って、安定性の不確かさ

は、特定標準ガスを 12 月の保管をした場合と同じ、0.01%（相対不確かさ）である。

特定二次標準ガスへの値付けは、登録業者のガスを対象とした測定となるが、技術的には、CERI による調製と同じと見なせるため、先の示した測定の不確かさをそのまま用い、特定二次標準ガスの測定の不確かさは 0.01434%（相対不確かさ）とした。

次表に、以上の不確かさの要因をまとめて示した。そしてこれらの不確かさ要因をすべて合成し、四捨五入して得られた 0.05%（相対不確かさ）を申請する特定二次標準ガスへの値付けの不確かさとした。

特定二次標準ガスへの値付けの不確かさのバジェット表

原料純度による不確かさ	希釈ガス中不純物による不確かさ	調製時の秤量に伴う不確かさ	調製の再現性	1 年間の特定標準の安定性	特定二次標準の測定の不確かさ	合成標準不確かさ	拡張不確かさ（ $k=2$ ）
0.00015 %	0.00006 %	0.01374 %	0.00236 %	0.01 %	0.01434 %	0.022 %	0.05 %

4．計量法第 135 条 1 項に基づく校正実施機関

財団法人 化学物質評価研究機構

5．特定標準器による校正等を行う標準物質の校正周期及び不確かさ

特定標準器による校正等を行う標準物質	校正 周期	不確かさ（ $k=2$ ）
酸素標準ガス （窒素希釈のものであって、濃度が1体積百分率以上25体積百分率以下および濃度が98体積百分率以上100体積百分率以下）	12月	酸素濃度1体積百分率以上25体積百分率以下（精度 $\pm 0.6\%$ ） 酸素濃度 98 体積百分率以上 100 体積百分率以下 相対不確かさ 0.05 %

6 . トレーサビリティ - の体系図

高濃度酸素標準ガスは、高純度酸素および高純度窒素を原料として、指定校正機関が保管する標準ガス製造装置を用いて製造する。具体的には NMIJ において校正された分銅との比較により正確に秤取った高純度酸素、および高純度窒素を混合することによりそれぞれの分子量、純度および秤取った質量から国際単位系にトレーサブルな酸素標準ガス（特定標準ガス）を製造する。さらに、これにより校正された高精度な磁気式酸素濃度計を用いてより下位の標準ガスに対する値付けを行う

