

# 天然ガス標準の分析と調製能力 に関する国際比較への参加

(独)産業技術総合研究所  
計測標準研究部門 有機分析科 有機標準第1研究室

松本信洋

# はじめに

- 天然ガスの最も重要な特性値の一つである発熱量は、一般的にGCで測定した各成分の濃度を基に計算して求められている。
- 国際度量衡局の物質質量諮問委員会(CCQM)において隔年実施されている天然ガス組成分析の国際比較では、一般的にベンチ型GC、または、天然ガス分析用にカスタマイズされたGCが用いられている。
- 昨年末に実施された国際比較CCQM-K23では、我々は、ベンチ型GCよりも小型で高速分析が可能なマイクロガスクロマトグラフ(マイクロGC)を国際比較サンプルの定量分析に適用できるかどうかを検討した。
- その結果、国際比較に使用できる精度で分析できる事が明らかになったので、報告する。

# 天然ガス分析に関する国際比較の概要

幹事研究所(オランダ, NMI-VSL)

## (1) 質量比混合法による調製サンプルガスの調製

＜サンプルガスの成分と公称濃度＞

$N_2$ (7%),  $CO_2$ (3%),  $C_2H_6$ (9.4%),  $C_3H_8$ (3.4%),  $n-C_4H_{10}$ (1%),  $iso-C_4H_{10}$ (0.8%)、 $CH_4$ (主成分)

## (2) 各参加国(計15ヶ国)への配布 [参加国数は5年前の約2倍!]

送付 ↑ 分析データと共に返却



本国際比較の  
サンプルガスボンベ

値付け



マイクロGC

校正

- ・絶対検量線法
- ・デミングの最小自乗法



校正用標準ガス  
4本  
(産総研で調製)

充填



シリンダーキャビネット

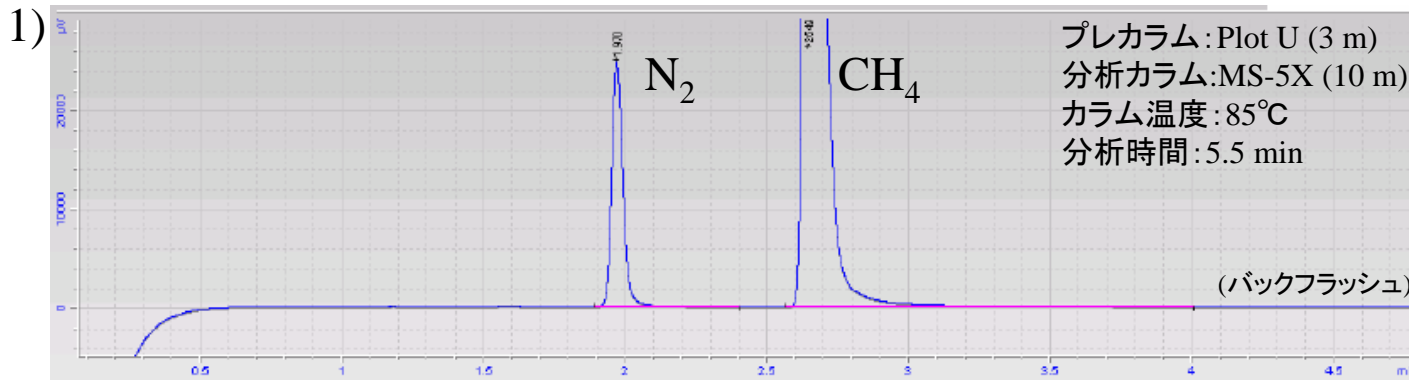
秤量



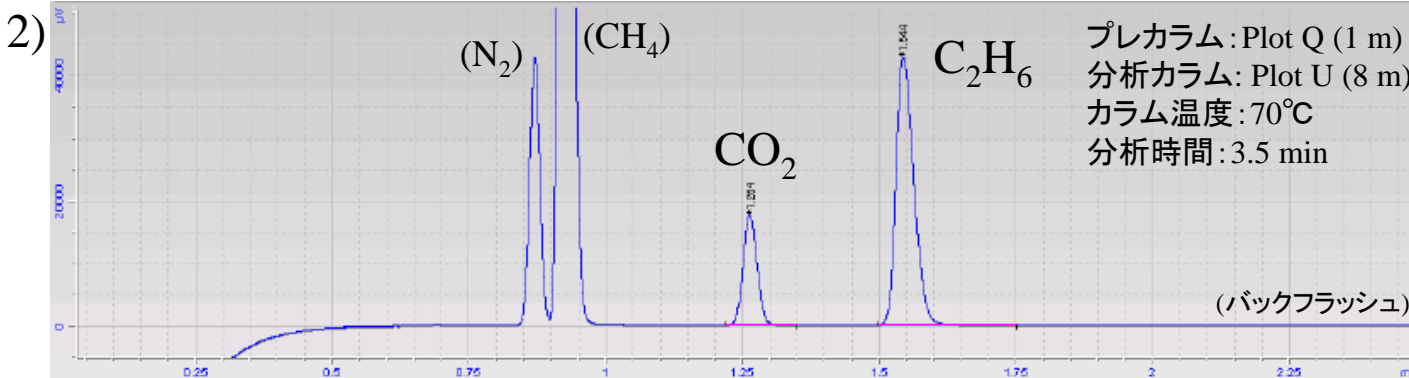
高精度特殊自動天秤  
(Max=15kg, d=1mg)

産総研(NMIJ/AIST)

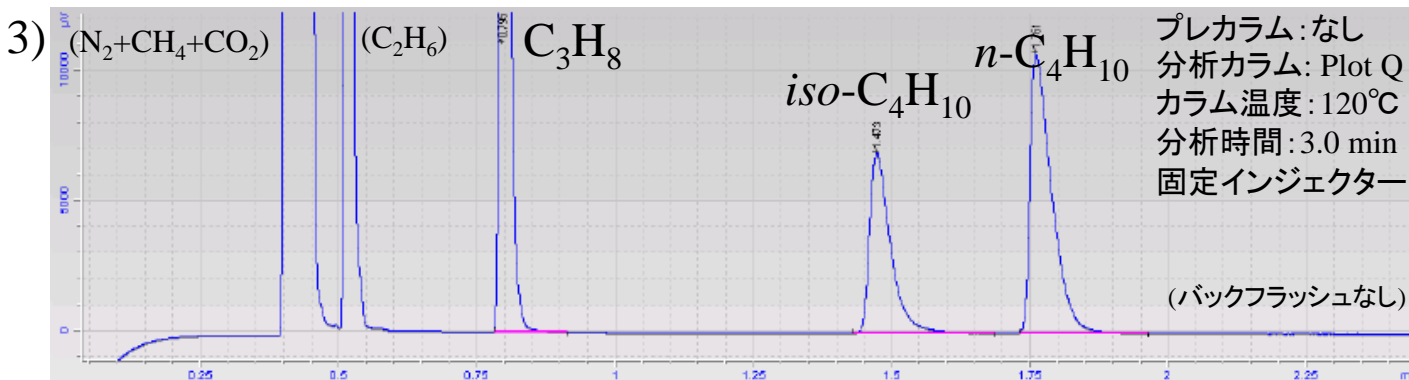
# 各成分のピークと繰り返し測定時の変動係数



ピーク面積の  
変動係数  
0.10~0.20%



変動係数  
0.08~0.37%



変動係数  
0.01~0.30%

# NMIJに送付された国際比較サンプルの分析結果

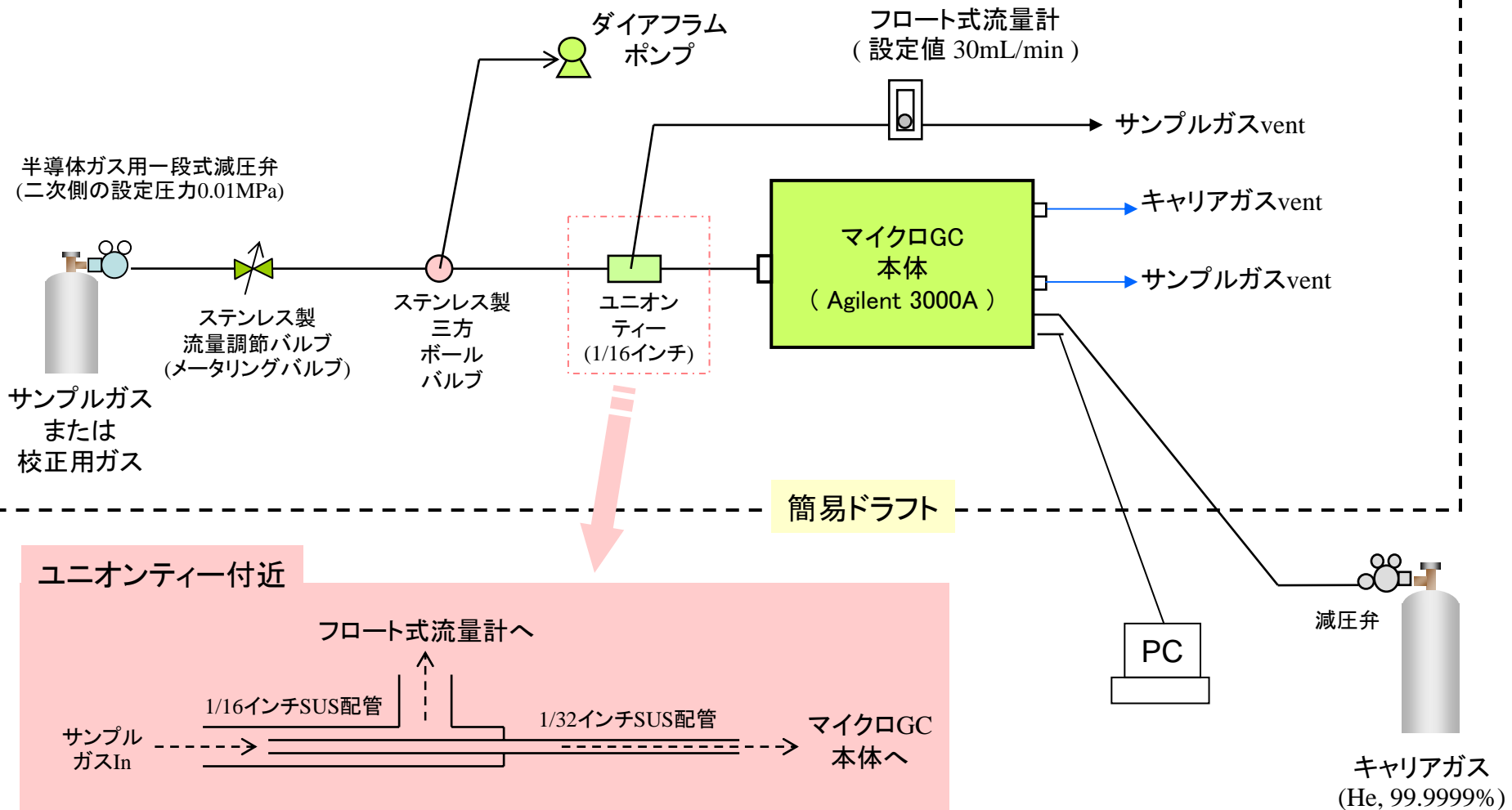
一部の成分において、質量比混合法による調製精度に近い高精度な分析結果が得られた。

成分名	パイロットラボによる調製濃度		NMIJでの分析結果		差	
	$x_{\text{grav,KCRV}}$	$U(x_{\text{grav,KCRV}})$	$x_{\text{anal,lab}}$	$U(x_{\text{anal,lab}})$	$\Delta x = x_{\text{anal,lab}} - x_{\text{grav,KCRV}}$	$U(\Delta x) = \sqrt{(x_{\text{anal,lab}}^2 - x_{\text{grav,KCRV}}^2)}$
メタン	753308	514	752814	1630	-494	1709
窒素	70264	<b>51</b>	70208	<b>94</b>	-56	107
二酸化炭素	30122	<b>24</b>	30147	<b>81</b>	25	85
エタン	94320	67	94240	210	-80	221
プロパン	34015	<b>26</b>	34025	<b>27</b>	10	38
n-ブタン	9980	<b>11</b>	9989	<b>10</b>	9	15
iso-ブタン	7987	<b>10</b>	7988	<b>17</b>	0.6	20
合計	999996	522	999411	1649	-585	1669

注1) 単位は $\mu\text{mol/mol}$ . 注2) 拡張不確かさ $U$ の包含係数は $k=2$ である。

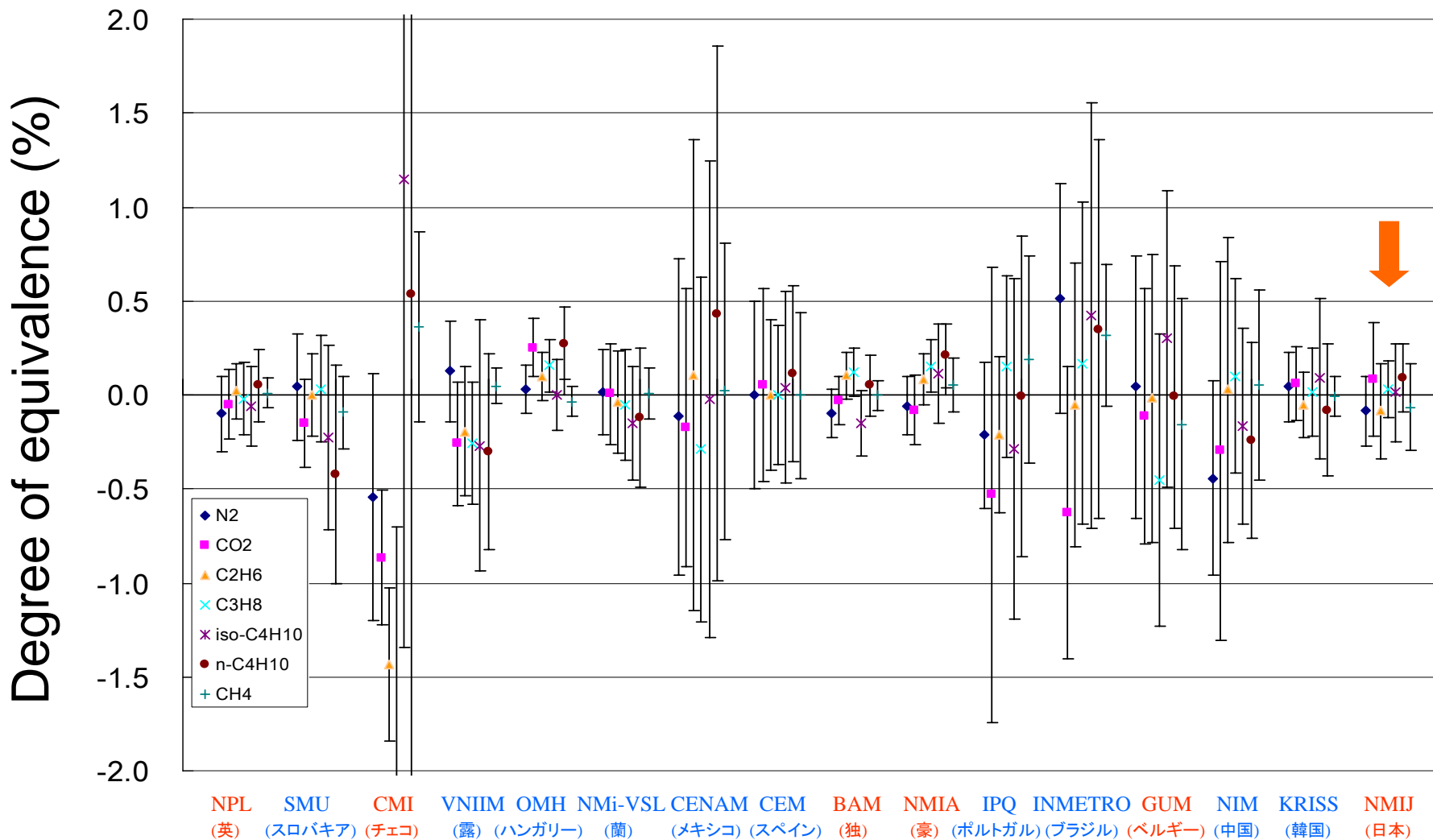
# マイクロGC外部のコンフィグレーション

高圧ガスボンベ内のガスをマイクロGCに適切に導入できるようにサンプリング部分をシンプルに製作している。



# 2005年の国際比較(CCQM-K23)における各国の結果

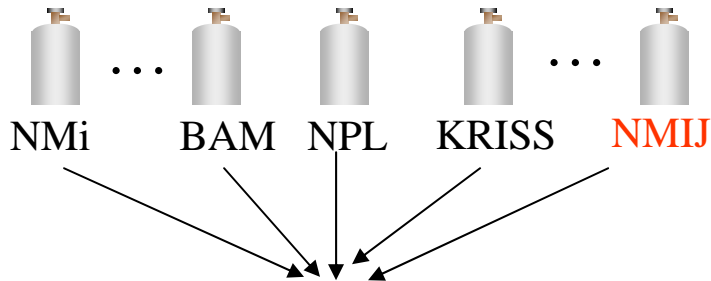
赤文字の参加国ではマイクロGC、青文字の国ではベンチ型GC、が用いられた。



# 天然ガスの調製能力に関する国際比較 (CCQM-P87)について

# 天然標準ガスの調製能力に関する国際比較の概要 — CCQM-P87 (2006年) —

各参加国で調製された天然標準ガス

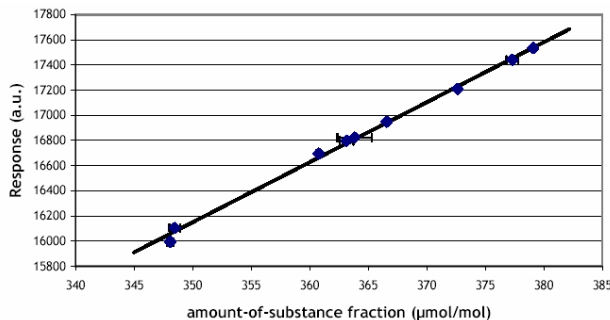


幹事研究所(NPL)の分析計



検量線の作成

(横軸:各国の調製濃度, 縦軸:ピーク面積)



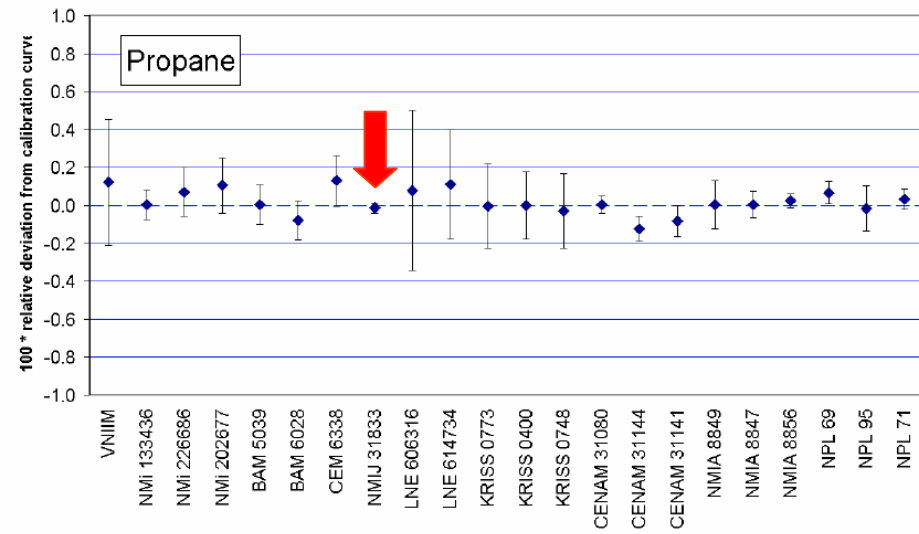
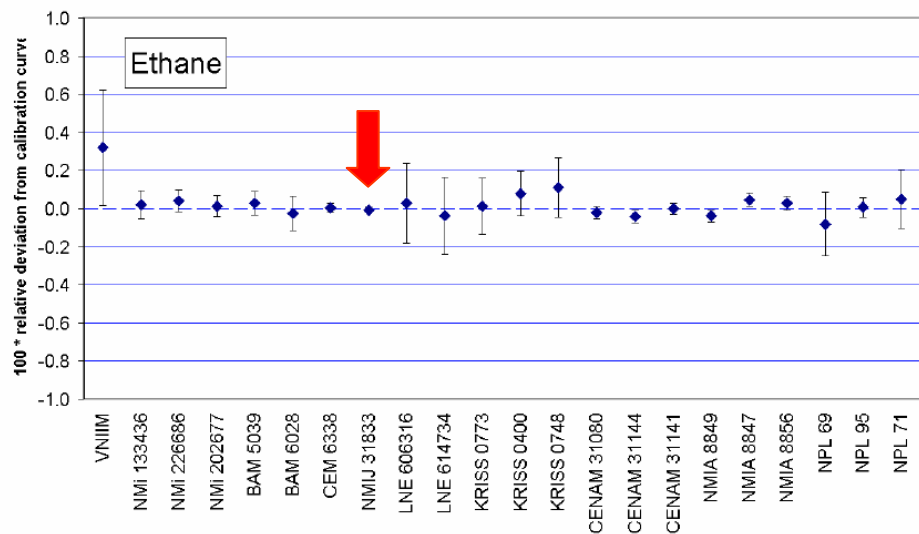
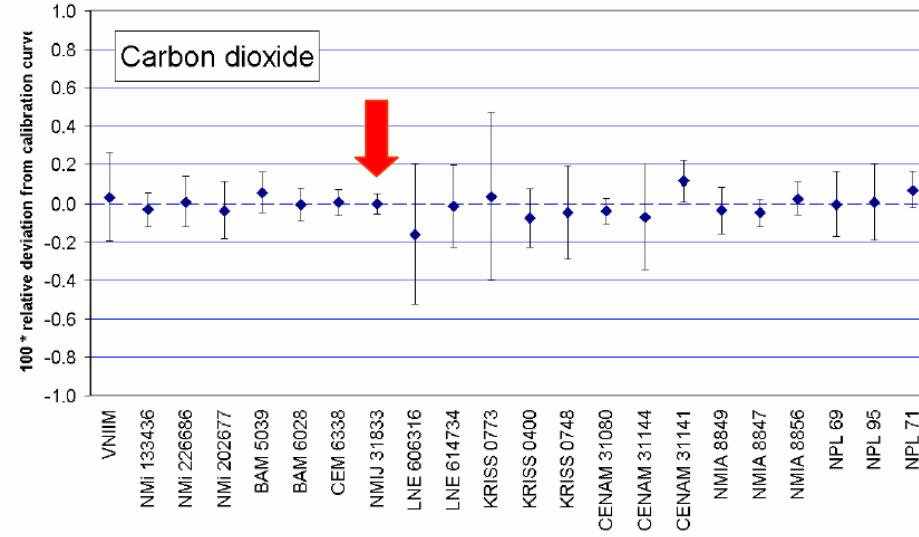
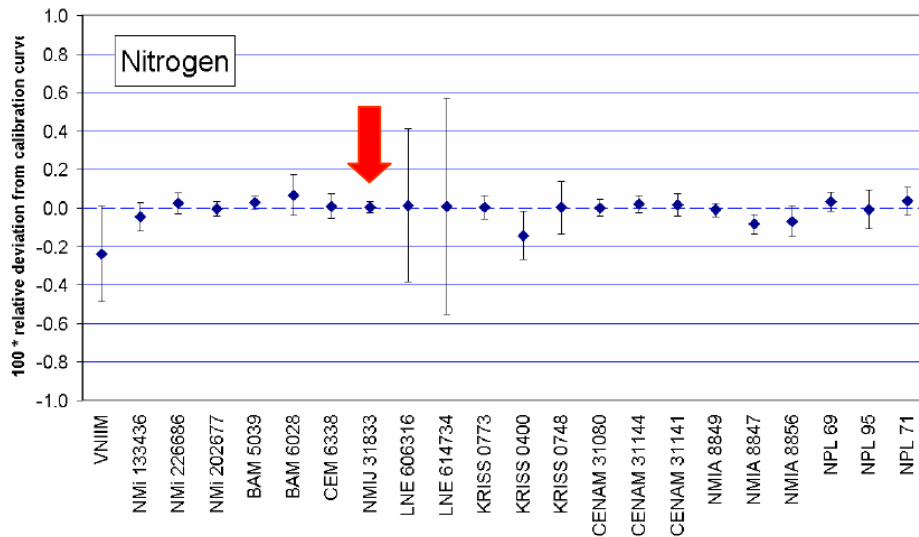
参加国

CCQM-K23の参加国のうち、  
比較的结果が良かった10ヶ国

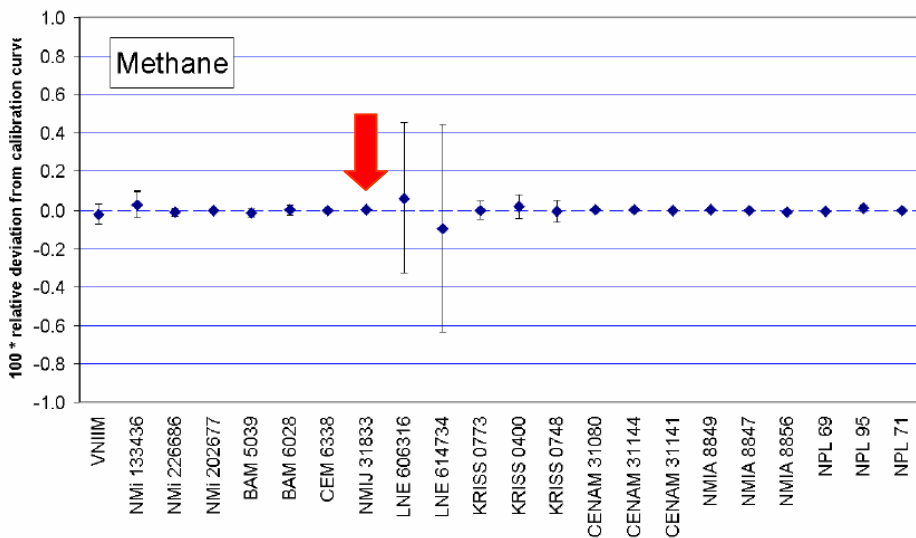
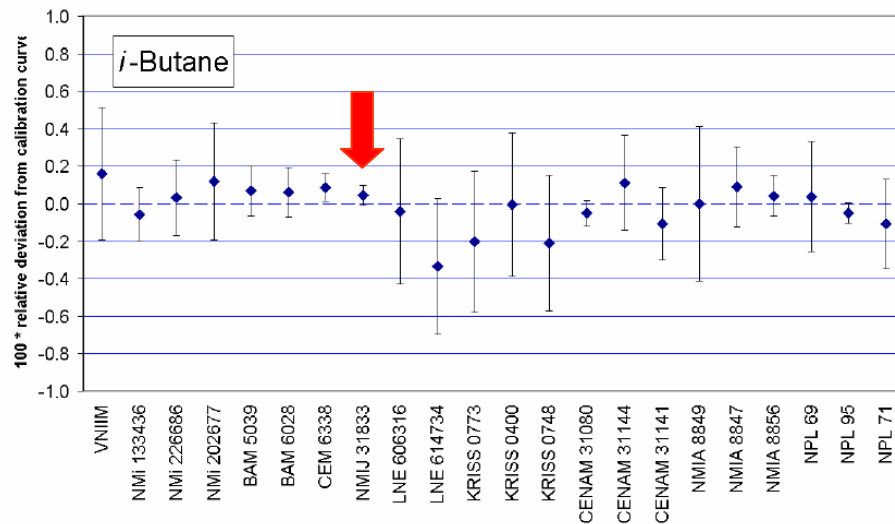
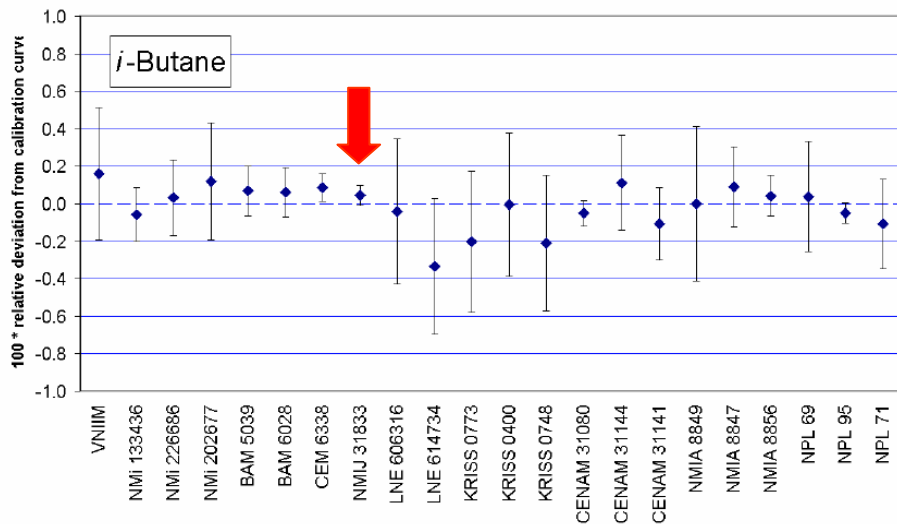
幹事国における分析方法の特徴

- 分析計: マイクロGC
- 検量線作成  
法: "Harmonized" method ??
- 分析精度: 相対拡張不確かさ 0.05%

# N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>の結果



# iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CH<sub>4</sub>の結果



# まとめ

✚ マイクロGCもベンチ型GCと同様に天然ガス分析の国際比較に使用できる事が明らかになった。

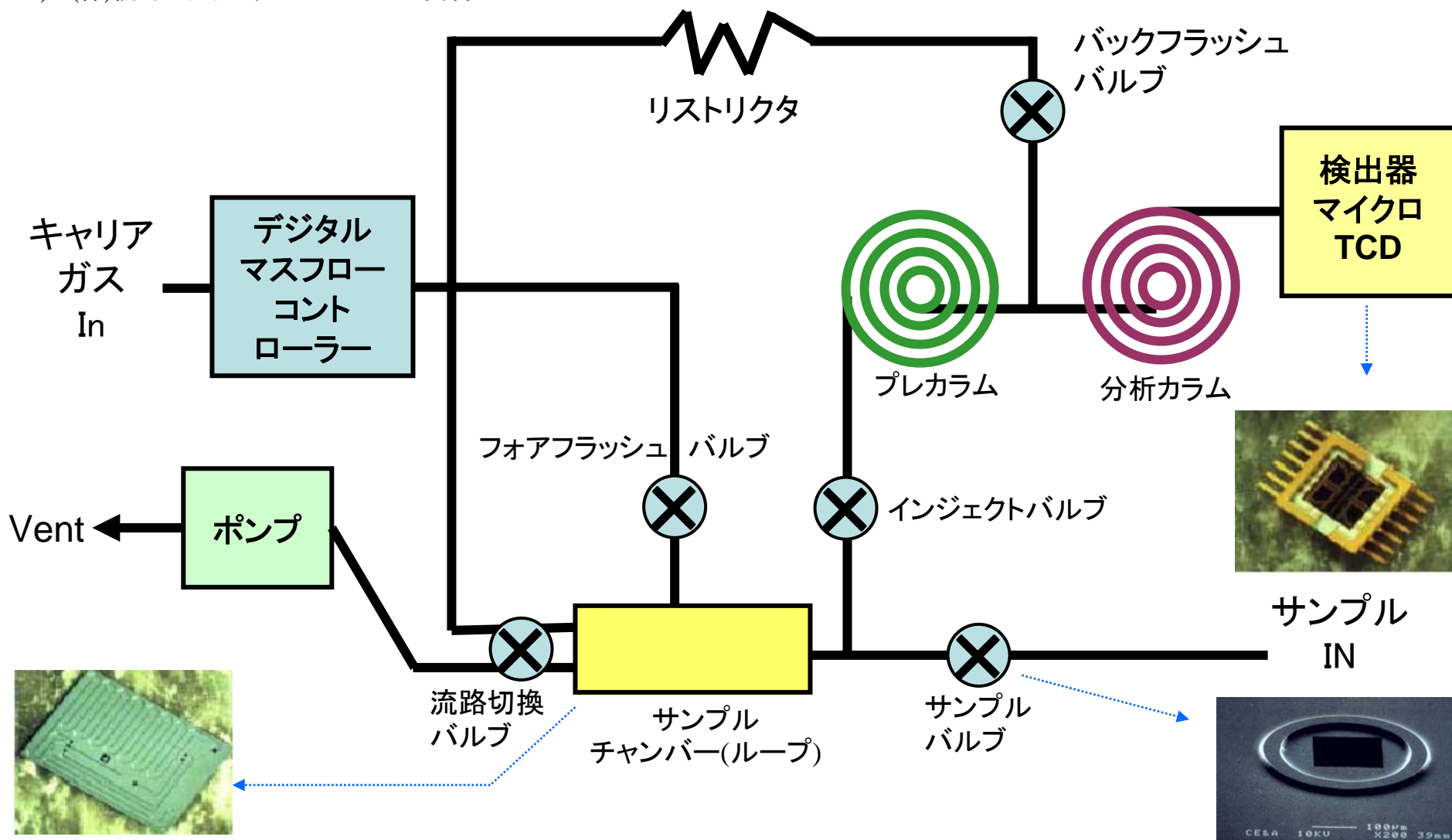
✚ 両国際比較において、NMIJを含めた数ヶ国で整合性の優れた結果が得られた。

→CCQM-K23b 偏差 0.3%以内

→CCQM-P87 偏差 0.1%以内

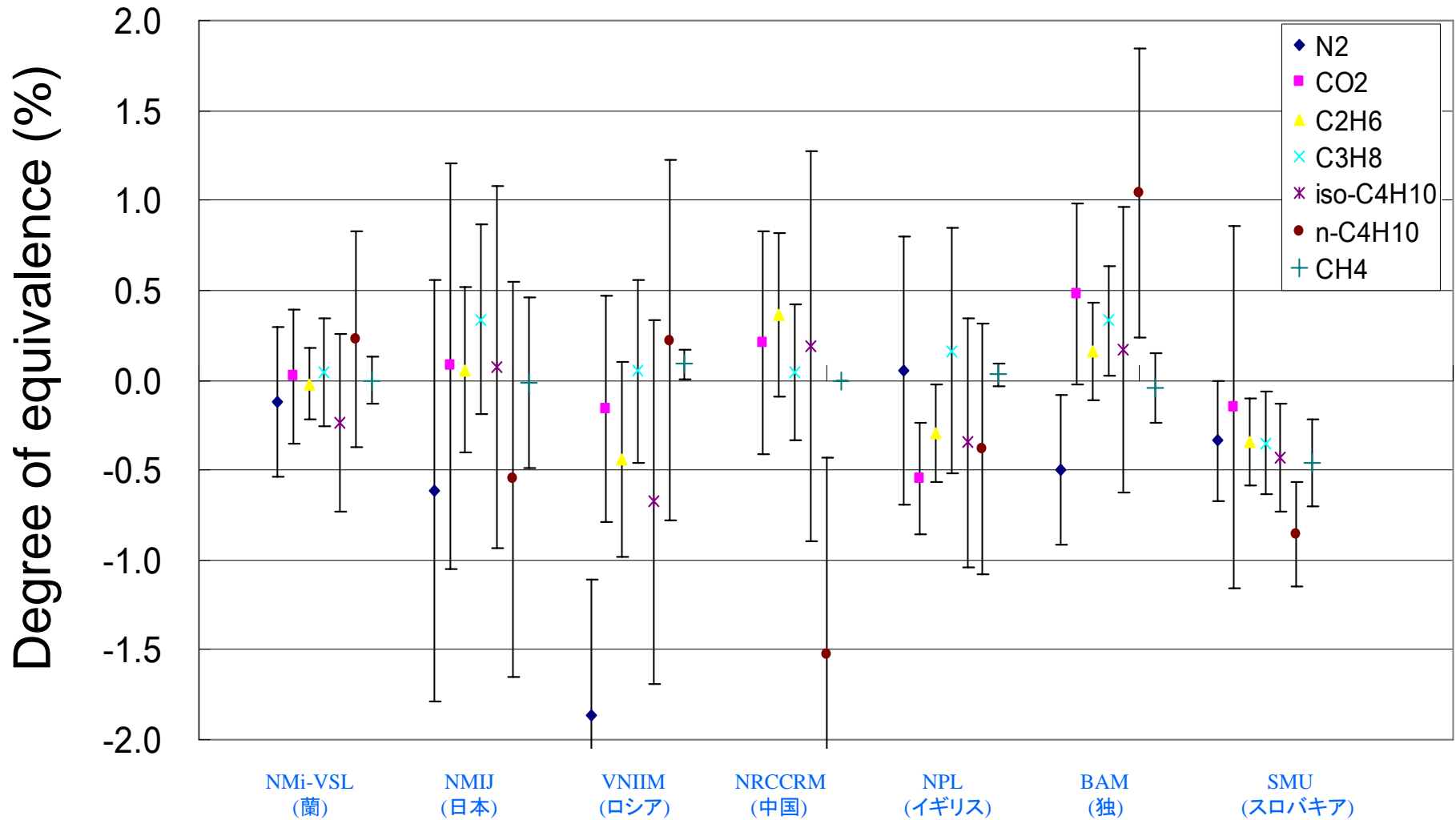
# マイクロGC内部のコンフィグレーション(バックフラッシュ型)

Ref.) (株)横河アナリティカルシステムズ資料



# 2001年の国際比較(CCQM-K16)における各国の結果

すべての国でベンチ型GCが用いられていた。



# サンプルガス分析濃度の不確かさに関するバックボーン

サンプルガスの分析濃度

