

TECHNICAL REPORTS OF THE METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE No.43

Precise measurements of atmospheric and
oceanic chlorofluorocarbons and
MRI chlorofluorocarbons calibration scale

BY

Takayuki Tokieda and Hisayuki Y. Inoue
Geochemical Research Department

気象研究所技術報告

第43号

**大気および海水中のクロロフルオロカーボン類の精密測定と
気象研究所クロロフルオロカーボン類標準ガスの確立**

**時枝隆之・井上（吉川）久幸
地球化学研究部**



気 象 研 究 所

METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE JAPAN

MARCH 2004

METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE

Established in 1946

Director-General : Dr. Tokunosuke Fujitani

Forecast Research Department	Director : Mr. Tatsuya Kudo
Climate Research Department	Director : Dr. Takashi Aoki
Typhoon Research Department	Director : Mr. Yukio Takemura
Physical Meteorology Research Department	Director : Dr. Tadao Aoki
Atmospheric Environment and Applied Meteorology Research Department	Director : Dr. Yasuo Sato
Meteorological Satellite and Observation System Research Department	Director : Dr. Hisao Ohno
Seismology and Volcanology Research Department	Director : Dr. Nobuo Hamada
Oceanographical Research Department	Director : Dr. Jun-ichi Ohyama
Geochemical Research Department	Director : Dr. Michio Hirota

1-1 Nagamine, Tsukuba, Ibaraki, 305-0052 Japan

Technical Reports of the Meteorological Research Institute

Editor-in-chief : Tadao Aoki

Editors : Makoto Ohzeki Yuhji Kuroda Naoko Kitabatake
 Kenichi Kusunoki Naoko Seino Masahisa Nakazato
 Takeyasu Yamamoto Toshiya Nakano Masao Ishii
Managing Editors : Osamu Suzuki, Takashi Inoue

The *Technical Reports of the Meteorological Research Institute* has been issued at irregular intervals by the Meteorological Research Institute since 1978 as a medium for the publication of technical reports, data reports and comprehensive reports on meteorology, oceanography, seismology and related earth sciences (hereafter referred to as reports) contributed by the members of the MRI and the collaborating researchers.

The Editing Committee reserves the right of decision on acceptability of manuscripts and is responsible for the final editing.

©2004 by the Meteorological Research Institute.

The copyright of reports in this journal belongs to the Meteorological Research Institute (MRI). Permission is granted to use figures, tables and short quotes from reports in this journal, provided that the source is acknowledged. Republication, reproduction, translation, and other uses of any extent of reports in this journal require written permission from the MRI.

In exception of this requirement, personal uses for research, study or educational purposes do not require permission from the MRI, provided that the source is acknowledged.

Precise measurements of atmospheric and
oceanic chlorofluorocarbons and
MRI chlorofluorocarbons calibration scale

BY

Takayuki Tokieda and Hisayuki Y. Inoue
Geochemical Research Department

大気および海水中のクロロフルオロカーボン類の精密測定と
気象研究所クロロフルオロカーボン類標準ガスの確立

時枝隆之・井上（吉川）久幸
地球化学研究部

気 象 研 究 所

目 次

はじめに

1. クロロフルオロカーボン類について	1
1-1. クロロフルオロカーボン類とは	1
1-2. クロロフルオロカーボン類規制への動き	1
1-3. 大気中におけるクロロフルオロカーボン類	2
1-4. 海洋におけるクロロフルオロカーボン類	3
1-5. 海水流動の化学トレーサーとしてのクロロフルオロカーボン類	4
2. 分析方法	8
2-1. 分析システムの概要	8
2-1-1. 分離濃縮装置	8
2-1-2. カラム類	10
2-1-3. 定容管	12
2-1-4. ガスクロマトグラフ	12
2-2. 試料採取	13
2-2-1. 海水試料の採取	13
2-2-2. 大気試料の採取	14
2-3. 分析手順	15
2-3-1. 分析条件の設定	15
2-3-2. 海水試料の分析	17
2-3-3. 大気および標準ガス試料の分析	18
2-3-4. ワークシート	18
2-3-5. 大気および海水中のクロロフルオロカーボン類濃度の算出	19
2-4. 分析条件の決定	19
2-4-1. トラップ温度の決定	20
2-4-2. バックフラッシュ時間の決定	20
2-4-3. 脱気時間	20
2-5. 分析システムの保守・管理	21

3. 標準ガスと標準化	23
3-1. MRI/GRD CFCs Calibration scale	23
3-2. ワーキングスタンダードガスの検定・管理	24
3-2-1. 1次標準ガスによるワーキングスタンダードガスの検定	25
3-2-2. ワーキングスタンダードガス検定値のモニター	25
3-2-3. ワーキングスタンダードガスの現場での使用	25
3-2-4. ワーキングスタンダードガスの最終検定	26
3-2-5. 現場データの標準化	26
3-3. 検量線	26
4. まとめ	28
4-1. 分析システムの性能	28
4-2. 観測例	29
4-3. 最後に	30
謝辞	31
参考文献	31

はじめに

1930年代に開発され工業界に広く利用されてきたクロロフルオロカーボン類、とくに特定フロンと呼ばれているものは、そのオゾン層や地球温暖化への影響から、すでに先進国においては生産あるいは消費が全廃されている。それらガスは、今後は大気中での濃度（混合比）は減少することになる。（2001年末時点で、すでにCFC-11大気混合比の減少が確認されている。）

オゾン層破壊原因物質あるいは温室効果気体という負の側面のみでなく、クロロフルオロカーボン類には化学的トレーサーとしての地球科学的利用という正の側面ももち合わせている。高精度な議論を行う上で、より高精度な分析が求められるわけであるが、クロロフルオロカーボン類の場合、

1) 大気においても、また海水においても極めて低濃度でしか存在していない

2) これまでほぼありとあらゆる工業製品の製造過程にクロロフルオロカーボン類が用いられていたことなどから、それらの測定は極めて困難であるとされている。海洋におけるクロロフルオロカーボン類のデータが最も多く取得されたのは1990年代前半のWOCE (World Ocean Circulation Experiment) の時である。それからおよそ10年たった今、再びWOCE時と同じ測線において観測を行い、この10年間の海洋の変化を知ろうとする動き (WOCE Revisit) が始まりつつある。およそ10年前のデータと比較するためには、当時と同等あるいはそれ以上の質を持ったデータを取得することが必要であるとともに、測定データの”ものさし”となる”標準物質”を維持し続けることがきわめて重要となる。そこで本論においては、多くの観測者や研究者が均質なデータを取得する一助とするため、まず第1章で、クロロフルオロカーボン類とはいったいどのようなもので、地球上においてどのような挙動をしているのかを述べた後、第2章において現在地球化学研究部で実施している高精度なクロロフルオロカーボン類の分析方法をガイド的に記述する。さらに第3章では、現在地球化学研究部において大気および海水中クロロフルオロカーボン類の標準化のために用いられている標準ガス (MRI/GRD CFCs Calibration Scale) について述べることにする。

1. クロロフルオロカーボン類について

1-1. クロロフルオロカーボン類とは

クロロフルオロカーボン類とは、その名前の通り炭素に塩素とフッ素が結合している化合物の総称である。本論で取り扱うのは、トリクロロフルオロカーボン(CFC-11)、ジクロロジフルオロカーボン (CFC-12) および1.1.1. トリクロロトリフルオロカーボン (CFC-113) の3種 (表1-1) である。

クロロフルオロカーボン類は1928年、アメリカのジェネラルエレクトリック社のトーマス・ミジエリーが安全な冷媒として開発をはじめ、1930年に開発に成功した。そこで、デュボン社とジェネラルエレクトリック社が共同で、1931年からFreon-11, Freon-12の商標で販売を開始し、世に広まることとなる。我が国においては、戦時中とくに潜水艦の冷媒として用いるため、大阪金属工業(ダイキン)がフロンの名前で製造をはじめている。(本論では、総称としてはクロロフルオロカーボン類と、また個々の化合物に対してはCFC-11, CFC-12, CFC-113などと表記することとする。) クロロフルオロカーボン類の特徴としては、無味無臭、非腐食性、高断熱性、絶縁性、選択的溶解性があり、化学的にも物理学的(熱的)にも安定であり、何より人体への“直接的な”影響がないことから、当時は「夢の物質」「奇跡の流体」と呼ばれ、冷媒、エアロゾル用噴射剤、発泡剤、精密機器用洗浄剤、消火剤などとして急速に広まっていった。

1-2. クロロフルオロカーボン類規制への動き

広く工業界で用いられていたクロロフルオロカーボン類であるが、1970年代前半Rolandらによって、クロロフルオロカーボン類によるオゾン層の減少とそれにとまなう人類生態系に与える影響が指摘される (Molina and Roland 1974) と、それをうけて1977年から国際環境計画 (UNEP) でクロロフルオロカーボン類問題が議論されることとなる。1985年には「オゾン層保護のためのウィーン条約」、続いて1987年には「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」が採択され、5種類のクロロフルオロカーボン類 (特定フロン: CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114,

表 1-1 主なクロロフルオロカーボン類とそのオゾン破壊能力

規制対象オゾン破壊物質 (特定フロン)	構造式	ODP
CFC-11	CCl_3F	1.0
CFC-12	CCl_2F_2	1.0
CFC-113	CCl_3CF_3	0.8
CFC-114	CCl_2FCF_3	1.0
CFC-115	CClF_2CF_3	0.6
(ハロン)		
Halon-1211	CF_2ClBr	3.0
Halon-1301	CF_3Br	10.0
Halon-2402	$\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$	6.2
(その他)		
四塩化炭素	CCl_4	1.2
トリクロロエタン	CCl_3CH_3	0.2
主な代替フロン		
HCFC-22	CHClF_2	0.055
HCFC-123	CHCl_2CF_3	0.02
HCFC-124	CHClFCF_3	0.022
HFC-125	CHF_2CF_3	0
HFC-134a	CH_2FCF_3	0
HCFC-141b	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	0.11
HFC-152a	CH_3CHF_2	0
HCFC-225ca	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$	0.025
HCFC-225cb	$\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$	0.033

ODP: Ozone depletion potential (CFC-11を1.0とした重量当たりオゾン破壊能力の相対値)
AFEASの研究による (AFEAS 1997)

CFC-115) と3種のハロン(臭素が入ったクロロフルオロカーボン類, Halon-1211, Halon-1301, Halon-2402) (表1-1) を1989年からの10年間に段階的に50%まで削減することが決められた。モンリオール議定書は、その後何度かの改定を経て全廃時期の繰上げが検討され、先進国ではすでに1995年末をもって生産と消費が全廃されるに至っている。特定フロンに変わって利用可能でオゾン層への影響が少ない物質(代替フロン)(表1-1)が開発されてきたが、これらについても地球温暖化への影響からそれらを規制する動きも始まっている。

1-3. 大気中におけるクロロフルオロカーボン類

自然界にその生成過程をもたないクロロフルオロカーボン類は、人間活動にともなって大気中へと放出される。対流圏内においてクロロフルオロカーボン類は極めて安定であるため、やがて成層圏へと移行していくこととなる。成層圏上部においてクロロフルオロカーボン類は初めて紫外線により分解を受ける。その際、塩素原子が放出され、その塩素原子が成層圏におけるオゾンを連鎖反応的に分解することとなる。(図1-1, Anderson et al. 1991)

クロロフルオロカーボン類はオゾン層破壊物質であるとともに、きわめて強い温暖化能を有する化学物質である。(表1-2) また、大気中での平均寿命が長いのでその影響は後々にまで残ることとなる。

大気中のクロロフルオロカーボン類の測定は1970年代のはじめにLovelockによって初めて行われた(Lovelock 1971) のち、NOAA/OAR/CMDL/HATS (Halocarbons and other Atmospheric Trace Species) やALE (Atmospheric Lifetime Experiment) あるいは、それを引き継いだGAGE (Global Atmospheric Gases Experiment), AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) といった計画により連続的に測定がなされている。また分析が行われる以前の大気中濃度 (Mixing Ratio) についても、年々のクロロフルオロカーボン類の生産量と放出量がAFEAS (Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study) から報告されているので、それと大気における平均寿命を用いることで年ごとの大気中濃度推定が可能である。(図1-2)

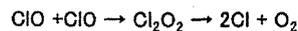
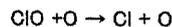
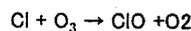
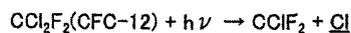
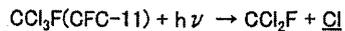


Fig.1-1 Role of chlorofluorocarbons, CFC-11 and CFC-12, on the ozone depletion (Anderson et al. 1992)

表 1-2 主な温室効果気体の温室効果能力と平均寿命

	Pre-1750 Concentration	Present Tropospheric Concentration (Northern/Southern Hemisphere)	GWP (100yr. Time Horizon)	Atmospheric Lifetime (Years)
carbon dioxide(CO ₂) (ppm)	280	370.3	1	120
methane(CH ₄) (ppb)	722/680	1842/1729	23	12
nitrous oxide(N ₂ O) (ppb)	270	316/315	296	114
CFC-11 (ppt)	0	262/259	4600	45
CFC-12 (ppt)	0	546/539	10600	10
CFC-113 (ppt)	0	82/82	6000	85
carbon tetrachloride(CCl ₄) (ppt)	0	97/95	1800	35
methyl chloroform(CH ₃ CCl ₃) (ppt)	0	47/46	140	4.8
HCFC-22 (ppt)	0	146	1700	11.9
sulphur hexafluoride(SF ₆) (ppt)	0	4.7	22200	3200

GWP: The Global Warming Potential is typically used to contrast different greenhouse gases relative to CO₂. Carbon Dioxide Information Analysis Center: Current Green house Gas Information, http://cdiac.esd.ornl.gov/pns/current_ghg.htm (Oct. 2002)

近年、CFC-11の大気中濃度は特定フロン規制により減少しはじめている。またCFC-12、CFC-113についても、すでに1990年代前半からその増加率は大きく減少した。大気への放出量が減ったことにより、北半球と南半球におけるクロロフルオロカーボン類の濃度の差も減少していることも報告されている (Walker et al. 2000)。

1-4. 海洋におけるクロロフルオロカーボン類

大気中に放出されたクロロフルオロカーボン類の一部は海洋へも移行していく。大気から海洋へもたらされるクロロフルオロカーボン類は、ほぼすべて海面における気体交換過程を経ていると考えられる。

海洋表面におけるクロロフルオロカーボン類の平衡(飽和)濃度 [CFC]eqはHenryの法則に従い、大気中濃度(CFCair)と溶解度(F)の積

$$[CFC]_{eq} = CFC_{air} \times F \quad (1)$$

で表され、その溶解度Fは水温と塩分の関数(図1-3)として決定される (Wisegarver and Cline 1985あるいはWarner and Weiss 1985)。

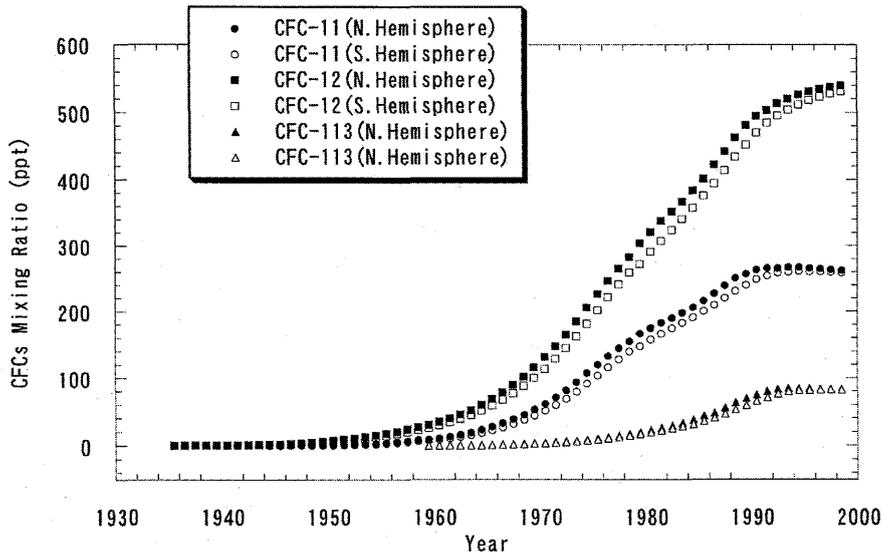


Fig.1-2 Annual mean dry air mixing ratios (ppt) for CFCs, CFC-11, CFC-12 and CFC-113, in the Northern Hemisphere and Southern Hemisphere

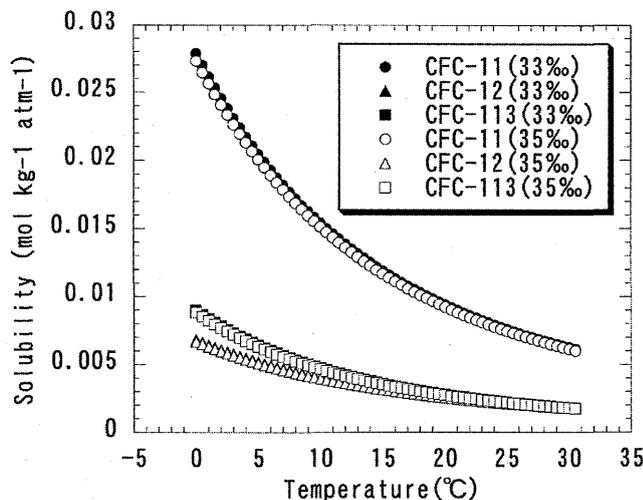


Fig.1-3 Relationship between seawater temperature (°C) and CFCs, CFC-11, CFC-12 and CFC-113, solubilities (mol/kg/atm)

図1-4には凌風丸において東経165度測線上の、北緯30度、北緯15度および赤道上で得られたCFC-11とCFC-12の鉛直分布を示す。ここでCFC-113の分布がないのは、凌風丸のニスキン採水器からと思われるCFC-113の汚染の影響を受けたため分析できなかったからである。表面水濃度は水温による溶解度の影響で北の海域ほど高く、南ほど低くなっている。これまでのように大気中濃度が増加傾向にあれば海洋表面からクロロフルオロカーボン類は海洋に移行していくので垂表層で浅くクロロフルオロカーボン類濃度は高く、深さとともに減少していくことになるはずであるが、図1-4では必ずしもそうはなっておらず、300~400m付近に極大を持つプロファイルとなっている。これは、より冷たい表面水を持つ高緯度海域の表面でクロロフルオロカーボン類を積み込んだ水が海洋中層を経由してこれら海域に到達したことによるものと考えられている。

海水においてもクロロフルオロカーボン類を分解する過程は存在していないことから、海水に溶けたクロロフルオロカーボン類は海水の動きに従って移動していくこととなる。そのため海水の動きを追跡する化学的トレーサー（追跡子）として海洋学の分野では利用されてきた。

1-5. 海水流動の化学トレーサーとしてのクロロフルオロカーボン類

図1-5に、大西洋におけるCFC-11とCFC-12の南北断面図（Doney and Bullister 1992）を、また、図1-6には、北太平洋におけるCFC-11とCFC-12の南北断面図（Watanabe et al. 1994）を示す。深層水が形成されることがよく知られている北大西洋においてクロロフルオロカーボン類は4000m以深にまでもたらされているのに対し、北太平洋では、深層水が形成されることはなく中層水が形成されていることから（Sverdrup et al. 1942, Reid 1965, Kitani 1973, Talley and Nagata 1991）、クロロフルオロカーボン類も中層にまでしかもたらされていないことがわかる。北太平洋で形成されている中層水（北太平洋中層水、North Pacific Intermediate Water（NPIW））は、低塩分水として特徴づけることができるが、もっとも塩分の低いあたりの密度である $26.8\sigma_\theta$ におけるCFC-11の太平洋域における分布を図1-7に示す（Warner et al. 1996）。これによると西部北太平洋域のオホーツク海周辺でCFC-11は高く、南東方向に向かって低くなり、さらにそこから西に向かって低くなっている。ごく最近までCFC-11の大気中混合比は年々増加していたことを考えるとNPIWがオホーツク海周辺海域で形成され、それが南東方向に広がっている様子を、この図は鮮明に表しているといえる。

クロロフルオロカーボン類が海水流動の化学トレーサーとして広く用いられている理由の1つとして、それを測定することで時間の尺度を与えることができることがあげられる。クロロフルオロカーボン類により与えられる時間を“CFC age”と呼ぶが、ここでは、3種類のCFC ageの見積もり方について紹介しておく。

1つ目の方法は、ある2地点のパーセントで表したクロロフルオロカーボン類の濃度差が大気中クロロフルオロカーボン類の増加率に対して何年分に相当するかを見積もる方法である。A, B点におけるクロロフルオロカーボン類の濃度を $[CFC_A]$, $[CFC_B]$ とし、大気中混合比の年増加率をZ (%/yr) とおくと、CFC ageは

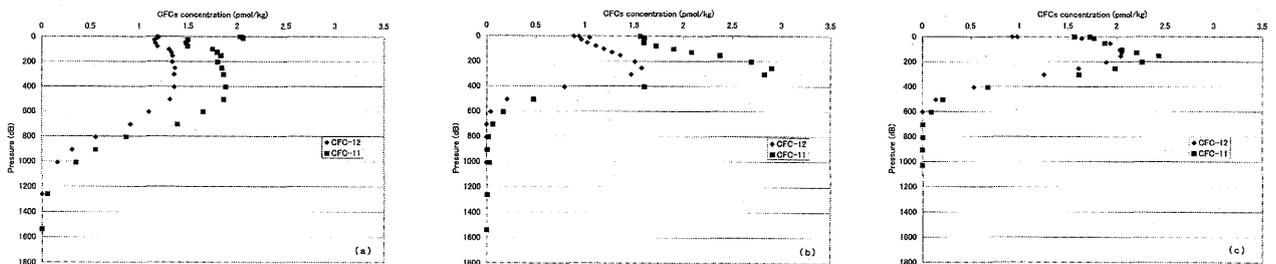


Fig.1-4 Vertical profiles of the CFCs (CFC-11 and CFC-12) at 30°N, 15°N and 0°, 165°E. The water were obtained during the R/V Ryofu Maru Cruise.

$$\text{CFC age (yr)} = \{([CFC_A] - [CFC_B]) / [CFC_A]\} \times 100 / Z \quad (2)$$

で表されることとなる。

この方法における問題は、複雑な大気混合比の増加率をどう記述するかということであるので、年齢の若い海洋表層の混合層内くらいしか応用できずあまり利用されているわけではない。

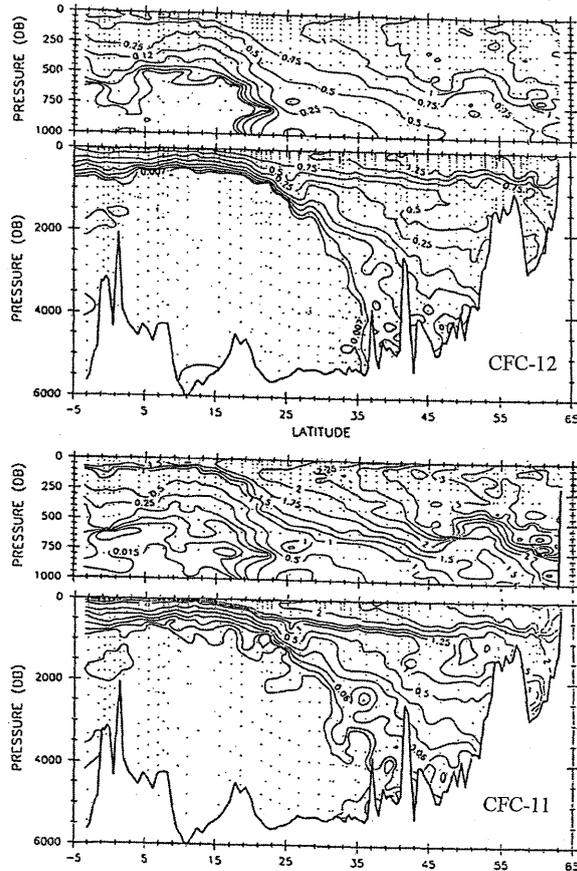


Fig.1-5 CFCs sections in the eastern North Atlantic in 1988 (CFC-12 (Top) and CFC-11 (Bottom))

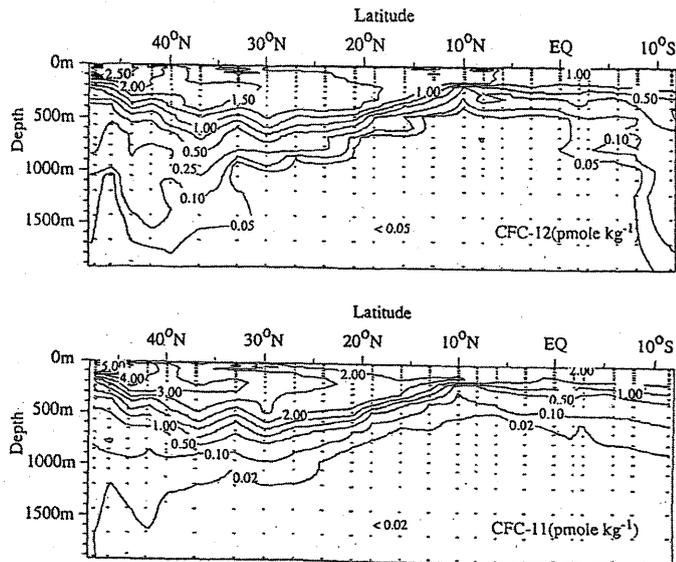


Fig.1-6 CFCs sections in the central North Pacific in 1992 (CFC-12 (Top) and CFC-11 (Bottom))

2つ目の方法は、観測されたクロロフルオロカーボン類の濃度（[CFC]）と、水温および塩分（観測点のものを用いる場合と水塊の形成域のものを用いる場合とがある）から計算されるクロロフルオロカーボン類の溶解度（F）を用いて、クロロフルオロカーボン類の分圧（ $p\text{CFC}$ ）

$$p\text{CFC} = [\text{CFC}] / F \quad (3)$$

を用いる方法である（ $p\text{CFC}$ age）。分圧 $p\text{CFC}$ を大気中のクロロフルオロカーボン類混合比の年ごとの値を使って、いつ頃その水が表面付近に存在していたかを見積もるものである。この方法では、海水が混合してしまうとCFC ageは誤差が生じてしまうこととなる（Yamanaka et al. 1998）。また、形成時の大気との飽和度もまた問題となる。

そこで3つ目の方法として、2つのクロロフルオロカーボン類の比（CFC-11/CFC-12）から上記の方法でCFC ageを見積もる方法も用いられてきた（CFCs ratio age）。この方法では、1970年代から大気中のクロロフルオロカーボン類比が一定となってしまった時期があり、そのころのCFC ageの読みとりができないことという問題がある。

図1-8には、図1-7で示した太平洋の $26.8\sigma_\theta$ 面上における $p\text{CFC}\cdot 11$ age、 $p\text{CFC}\cdot 12$ ageおよびCFCs ratio ageを示す。海水の混合の影響により若干 $p\text{CFC}\cdot 11$ ageや $p\text{CFC}\cdot 12$ ageがCFCs ratio ageに比べてCFC ageが古くなっている。

CFC-11やCFC-12と同じようにCFC ageの見積もりが可能な化学トレーサーとしてCFC-113が期待されていた（Wisegarver and Gammon 1988）が近年、海水中でのCFC-113の分解が報告され（Roether et al. 2001, Vollmer and Weiss 2002）その扱いには注意を要する。

また、クロロフルオロカーボン類ではないがきわめて安定な六フッ化硫黄（ SF_6 ）の利用が期待されているが、海水中でまだきわめて低濃度なため、バックグラウンドレベルの SF_6 の測定値は現時点ではほとんど無い。

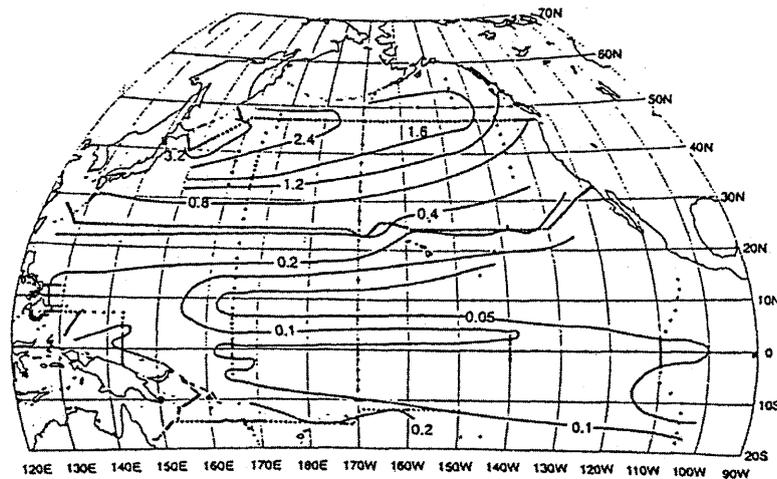


Fig.1-7 Contour plot of CFC-11 on the isopycnal surface of $26.8\sigma_\theta$ in the North Pacific in 1985-1989

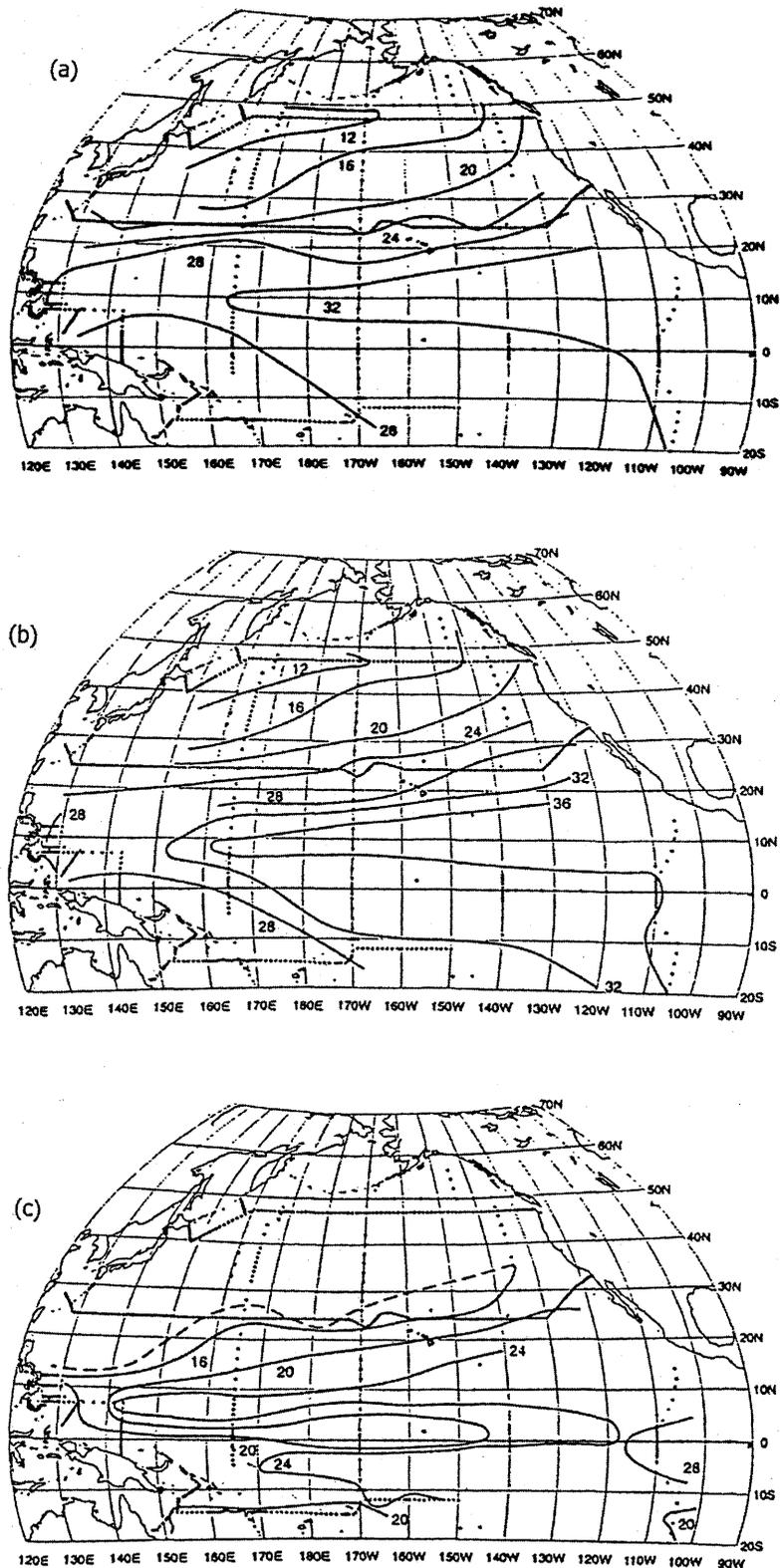


Fig.1-8 Contour plots of apparent CFC ages on the isopycnal surface of $26.8 \sigma_{\theta}$ in the North Pacific in 1985-1989
(a) CFC-11 age, (b) CFC-12 age and (c) CFC-11/CFC-12 ratio age)

2. 分析方法

2-1. 分析システムの概要

我々のクロロフルオロカーボン類分析システムは大きく分けると次の2つの装置からなるものである。

1. 分離濃縮装置とその制御部
2. 検出装置（ガスクロマトグラフ）とデータ処理装置（インテグレータ）

以下にそれぞれの詳細について記述する。

2-1-1. 分離濃縮装置

海水および大気中のクロロフルオロカーボン類を分析するためのライン図を図2-1に示す。

本装置は、“Purge and Trap” という方式で、海水試料から目的成分を脱気によって追い出し、それを低温濃縮した後にディテクタへと導くというものである。

本装置では、キャリアガスとして5%のメタンを含んだアルゴンガス（通称P-5ガス）、あるいは周囲でメタンガスの分析を行っている際には高純度（純度99.99995%以上）の純窒素ガスを用いる。ポンペ内あるいはポンペの調圧器から出るクロロフルオロカーボン類を完全に除去するため、純窒素ガスを流しながら300℃で6時間以上エージングしたMS-13Xを含む市販の高感度分析用キャリアガス乾燥管をポンペ調圧器のあとに取り付けて使用する。このキャリアガス乾燥管は10日程度でエージングしたものと取り換える必要がある。キャリアガス乾燥管を通りクロロフルオロカーボン類等が除去されたキャリアガスは5方に分岐され、それぞれ流量調整器（MF）あるいは圧力調整器（PR）で圧力が調整される。ここでは流量調整器を用いているが、調節時の指示値のレスポンスという点で圧力調整器の方が優れているので、むしろそちらを推奨する。

流量調整器、圧力調整器を通ることにより再びクロロフルオロカーボン類の汚染を受ける可能性があるため、それぞ

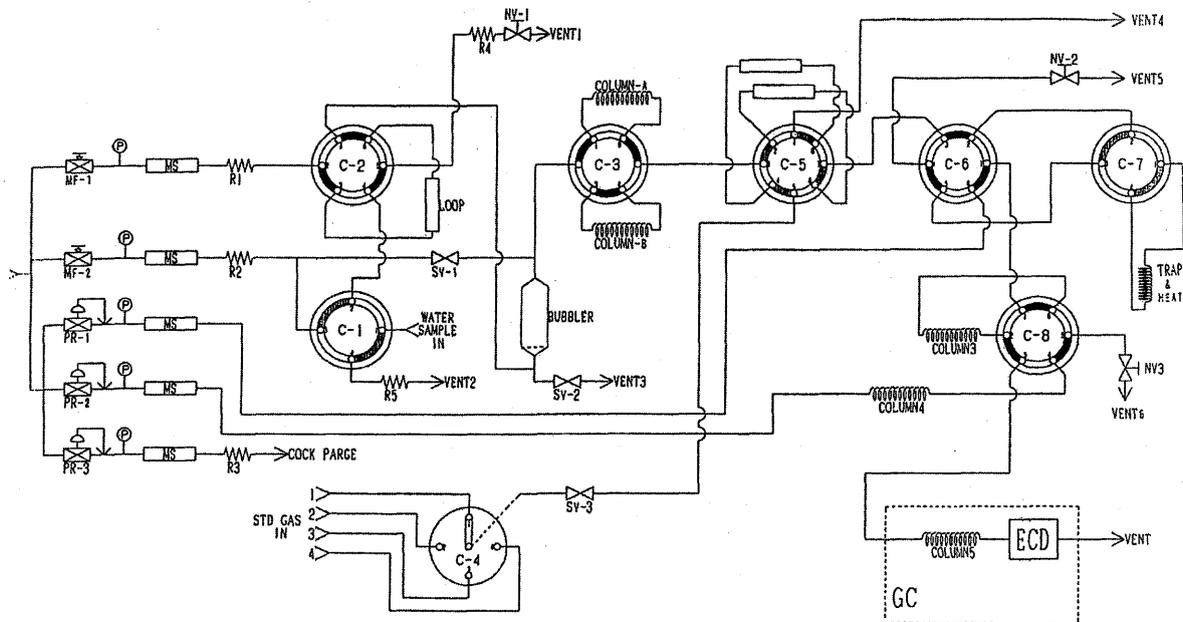


Fig. 2-1 Schematic diagram of MRI chlorofluorocarbons analytical system

MF: mass flow controller, PR: Pressure Regulator, P: Pressure Gauge, MS: Carrier gas cleaning Molecular Sieves column, C: Valve, Loop: constant volume, Sv: stop valve, BUBBLER: glass bubbling stripper, COLUMN-A, -B: gas drying $Mg(ClO_4)_2$ column, Nv: needle valve, TRAP & HEAT: trap column, COLUMN 3,4: precolumn and dummy column, COLUMN 5: main column, ECD: electron capture detector, GC: gas chromatograph

れの流路に先と同様なキャリアガス乾燥管 (M.S) を取り付ける必要がある。なお、MF側の流路のキャリアガスは後に数分間クロロフルオロカーボン類等がコールドトラップされ濃縮されることとなるので、1ヵ月に1度程度エージングする必要がある。またPR側のものについてはクロマトグラフのベースラインが乱れはじめたときに交換すればよい。

Cの記号で表されているものは流路切り換え用のバルブ類で、ここで用いられているいずれのバルブもグリースを使用していないもので、また大気中に存在するクロロフルオロカーボン類が逆拡散現象によりバルブのローターを通してキャリアガスの流路やサンプル中に混入することを防ぐための外気遮断用パージ流路の付いたものを使用している。また、C-6、C-7およびC-8のバルブは、その切り換えのタイミングが分析精度に非常に大きな影響を与えるため、空気圧駆動型の自動バルブをタイムシーケンサーとエアコンプレッサーで制御しながら用いている。C-4のバルブは導入する大気あるいは標準ガス試料を選択できるようロータリー型バルブを用いている。

脱気管 (Bubbler) はガラス製で、内部に目合い規格G-2ないしはG-3のガラススリットが入っている。両端はUltratorr Cajonでラインと接続されている。

ライン内の配管は1/8インチないしは1/16インチのSUS316ステンレス管を用い、接続部にはSWAGelok社製のユニオンを用いている。

これらを含む地球化学研究部で用いているクロロフルオロカーボン類分離濃縮装置に使用されているパーツ類等について具体的に以下に記す。

a. キャリアガス

日本酸素社製 高純度窒素 (47リットル, G1グレード)

あるいは

日本酸素社製 95%アルゴン, 5%メタン混合ガス (47リットル)

b. ボンベ調圧器

(キャリアガス用)

島津製作所社製 カスタムV付調整器N2

(標準ガス用)

TESCOM社製 超高純度流体用減圧弁 64-2600 SERISE

c. キャリアガス乾燥管 (MS)

GLサイエンス社製 高感度分析用キャリアガス乾燥管

d. 流量調整器 (MF)

PORTER社製 Flow Controller MODEL VCD-1000

e. 圧力調整器 (PR)

PORTER社製 Pressure Regulator MODEL PR-8000-42

f. 圧力計 (P)

GLサイエンス社製 パネル取付型 0~600 kPa用

g. 流路切り換えバルブ (C-1~8)

GLサイエンス社製

UMF型 微量分析用コック 4方 (C-1)

UMF型 微量分析用コック 6方 (C-2, C-3)

UMF型 微量分析用コック 8方 (C-5)

MFR型 グリースレス手動コック 4方 (C-4)

AR-SF型 エアー駆動コック 6方 (C-6, C-8)

AR-SF型 エアー駆動コック 4方 (C-7)

3つのエアー駆動バルブおよびCOLUMN3, COLUMN4は70℃に恒温化されたオープン内に入れて用いる。ガスクロマトグラフのオープンにバルブ類が収納できるときにはそれを利用すればよいが、そうでないときにはバルブオープンを用意するか、あるいはヒーターとファンで簡単な恒温槽を作成し用いればよい。

h. ストップバルブ (SV)

NUPRO社製 メタルダイヤフラム ストップバルブ

i. ニードルバルブ (NV)

GLサイエンス社製 NC-4B

j. 脱気筒 (Bubbler)

特注 光進理化社製

両端の口は外径6.3mm

内部にG-2あるいはG-3のガラススリットを含む

k. タイムシーケンサー (プログラマー)

GLサイエンス社製 リモートタイマー RT-730

l. エアコンプレッサー

日立社製 OILFREE BEBICON 0.2LP-7S

m. 冷却器

Neslab社製 Cryocool CC-100 II に温度コントローラをつけて使用

n. 湯浴用ヒーター

八光電機社製 投げ込みヒーター AWA1103を東芝製 SLIDAC SK105につないで使用

o. 気圧計, 温度計

日本アンス社製 圧力センサーはガス定容管排気口付近に温度センサー(Pt100)はガス定容管および海水定容管付近に設置。気圧は0.3hPa, 温度は0.05℃の精度で測定できることが望ましい。

2-1-2. カラム類

先に述べたキャリアガス乾燥管以外にここで用いられているカラム類 (図2-2) の作製方法について以下に記す。

a. 脱気ガス乾燥カラム (Column-A, B)

外径3/8インチのステンレス (SUS-316) 管40cmに以下の手順で充填剤を入れる。

- ① 末端から10cm程度は未充填
- ② 石英ウール (親指のツメ程度のものを3つ充填)
- ③ 過塩素酸マグネシウムを5cm程度充填
- ④ 石英ウール (先と同様)

これを2つ準備し, 海水試料約50サンプル毎にバルブを切り換えて用いる。

b. 濃縮カラム (TRAP & HEAT)

外径1/8インチのステンレス管40cmに以下の手順で充填剤を入れる。

- ① 末端から10cm程度は未充填 (ニッパ等で管を適度に1回つぶし, ②で入れるガラスビーズが抜けないように

する。)

- ② 1mm程度のガラスビーズを5cm充填
- ③ 石英ウール (小指のツメ程度のを3回に分けて充填)
- ④ あらかじめ純窒素ガスを通じながら120°Cで2時間エージングしたPorasil-C(80/100mesh)を5cm充填
- ⑤ 石英ウール (先と同様)
- ⑥ あらかじめ150°Cで一晩エージングしたPorapak-T (80/100mesh) を5cm充填
- ⑦ 石英ウール
- ⑧ ガラスビーズを5cm入れ、ガラスビーズが抜けないようにニップなどで管を適度に2箇所つぶす。一回つぶしが行われた側にはPorasil-Cが、二回つぶしが行われた側にはPorapak-Tが充填されていることになる。試料ガスをトラップする際にはPorasil-C側から入れてやる必要があるのこようにして区別しておくとう便利である。

c. プレカットおよびダミーカラム (Column3,4)

外径1/8インチのステンレス管25cmに以下の手順で充填を行う。

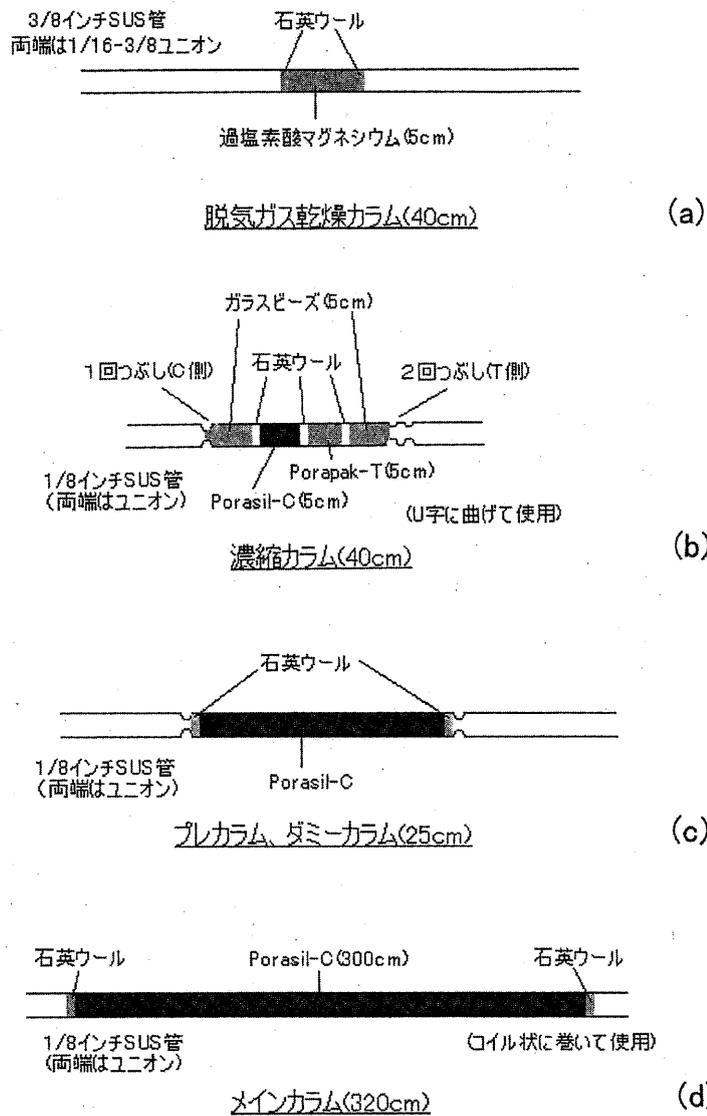


Fig. 2-2 Schematic diagrams of gas dry column (a), trapping column (b), pre and dummy column (c) and main column (d).

- ① 末端から5cm程度は未充填
 - ② 石英ウール（小指のツメ程度のを3回に分けてつめる）
 - ③ Porasil-C（80/100mesh） 15cm
 - ④ 石英ウール
- 両端はつぶしておく

d. メインカラム (Column5)

外径1/8インチのステンレス管320cmに以下の手順で充填していく。

- ① 末端から10cm程度は未充填
- ② 石英ウール（小指のツメ程度のを3回に分けてつめる）
- ③ Porasil-C（80/100mesh） 300cm
- ④ 石英ウール

2-1-3. 定容管

本装置には、海水試料定容用1本と大気および標準ガス試料定容用、大小各1本ずつの計3本の定容管（LOOP）が設けられている。ガス定容管が2種類あるのは、大小を使い分けることで、標準ガスで検量線を作成する際に測定点をより細かくとることができるようにである。

定容管は、1/8インチのSUS316ステンレス管をコイル状に巻いたものを流路切り換えバルブに取り付けて使用している。その容量は、中に蒸留水を入れてバルブごと重量を測定し、中に入っている蒸留水の重量を、水温、気温および気圧を用いて補正して定容管の容量を1/1000mlまで決定する。その際、決して水銀を用いてはならない。水銀は確かに密度が大きく、重量値を大きくして試みることはできるが、蒸気圧が低いので定容管から完全にのぞくことは非常に難しい。

本装置に取り付けられている定容管は、20℃、1atmで

海水定容管	28.156ml
ガス定容管（大）	15.475ml
ガス定容管（小）	5.950ml

である。

なお、定容管については、海洋観測等現場での観測の前後に検定を行いその値を確かめておいた方がよい。

2-1-4. ガスクロマトグラフ

微量のクロロフルオロカーボン類の分析には電子捕獲型検出器（Electron Capture Detector, ECD）付きのガスクロマトグラフ（GC）、あるいは質量分析計ガスクロマトグラフ（GC-MS）が用いられている。気象研究所では現在ECD付きのガスクロマトグラフ（島津 GC-8AECD）を用いている。ECDの検出原理は以下のとおりである。窒素等のキャリアガスを、β線を放出する放射性物質のNi-63を使用する検出器に導入すると窒素流はイオン化される。ここにハロゲンを含む有機化合物や有機金属化合物がメインカラム等で成分ごとに分離され、入ってくると、イオンはこれらの親電子化合物に吸収され、分子に吸収されたイオンは質量を増すことになる。弱い電位をかけてこのイオン電流を検出することで、イオン電流の減少から親電子化合物の量を検出するのがECDである。

ガスクロマトグラフィーは、クロマトグラフィーの中でも代表的な手法で、大きな面積を有する固定相（充填剤）と、

これに接して流れる移動相（キャリアガス）との間に分離すべき成分を、固定相との二相間分離（気相－固相，気相－液相，液相－液相，液相－固相等），吸脱着，イオン交換等の相互作用を経て分配させる物理的手法である。

クロマトグラムを記録し，またピークエリア面積を計算させるために，我々は島津社製インテグレータCR-4AあるいはCR-7Aを用いている。

我が国においては，放射線源を用いているECD付きのガスクロマトグラフの所有，使用のほか，移動あるいは廃棄には「放射線障害防止法」により，文部科学省への使用許可あるいは届出が必要となる。

現在では，放電ガスからの光電子をキャリアガスのイオン化エネルギー源とすることで⁶³Niなどの放射線源を使用することなくクロロフルオロカーボン類などを高感度に分析可能な検出器のついたガスクロマトグラフも開発されてきているのでそれらを選択することも可能である。

2-2. 試料採取

2-2-1. 海水試料の採取

クロロフルオロカーボン類は他の気体成分に比べて海水への溶解度は大きいわけでないので，海水試料に対してわずかに大気が混入しただけでも，その影響は非常に大きく表れることとなる。そのため海水試料の採取には，採取に用いる器具からの汚染の影響をなくするのみでなく，採取操作そのものにも最大限の注意をはらう必要がある。

海面下の海水試料の採取には一般的にニスキン採水器が用いられているが，そのうちでも

- (1) 大型（10リットル以上）で内部壁にテフロンコーティングをほどこしていないもの
- (2) 両ぶたはゴム管ではなくステンレス製のバネを用いたもの

が良いとされている。さらにニスキン採水器を海面下に投入する前には，ふた内側や用いられているパイトンO-リングをアセトンでふいてやる。

ニスキン採水器からの海水試料の分取には，医療用に用いられている三方活栓（例えばテルモ社製テルフュージョン三方活栓 L型）と，100ccガラス製注射筒（例えば星盛堂医療器工業社製 インターチェンジャブルシリンジ，ルアーロック型）を用いて行なう。

クロロフルオロカーボン類測定用の海水試料は，ニスキン採水器の排水口等が開けられ試料水が分取されることにより採水器内のヘッドスペースに大気が入ることで，急激に大気からの汚染を受けることとなるので，最初に採取する必要がある。

ニスキン採取器からのガラス注射筒への分取手順を図2-3および以下に示す。

- ① ガラス注射筒に取り付けた三方活栓を直接ニスキン採水器の排水口に突き差し，ニスキン採水器上部のエアベントを開く。このとき三方活栓のつまみは注射筒に対して直角にしておく（L型の場合）と，水圧により自然に海水が注射筒に導入される。
- ② 30ccの海水が導入されたら三方活栓のつまみを採水器側に倒し，注射筒内に空気を導入する。
- ③ 注射筒のピストンを120ccくらいの位置まで引いたのち，採水器排水口に差した三方活栓が抜けかないよう注意しながら注射筒を回転させ，シリンダー内壁を海水で共洗いする。
- ④ ピストンをゆっくり押しシリンダー内の空気を完全に押し出す。空気が残ってしまった場合は②の操作に戻る。
- ⑤ 空気が完全に出せたら，つまみを直角に立て，海水を約120ccまで導入する。
- ⑥ つまみを採水器側に倒し，海水を押し出す。
- ⑦ 再びつまみを直角に立てて，海水を約120ccまで導入したら，つまみを手前側（注射筒側）に倒し，採水器排水口を引いてから注射筒を採水器からはずす。

- ⑧ 注射筒内の海水試料が温まり、溶けていたクロロフルオロカーボン類を含む気体成分が出てくるのを防ぐため、分析に供する直前までゴムバンドを用いてピストンを押した状態で、表面海水を入れた容器内に浸しておく。また、分析後も注射筒は海水に浸して、ピストンとシリンダーの間に空気が入らないようにする。

2-2-2. 大気試料の採取

大気試料を採取するには、

- ① 直接ポンプで大気を分離濃縮装置に導入する方法
- ② フラスコ等に加圧状態で採取する方法

等があるが、ここでは大掛かりな装置や電源を必要としないガラス注射筒による採取法に述べる。器具は先に述べた海水試料用の注射筒と三方活栓で、風向きを考慮して人工物等による汚染の影響を受けないところ（たとえば航走中の船首など）で数度ピストンを押し引きすればよい。その際、とくに気圧および絶対湿度のデータを収集して水蒸気圧分の補正を行う必要がある。

海水試料および大気試料ともに、採取後はできるだけ早く分析に供することが必要である。

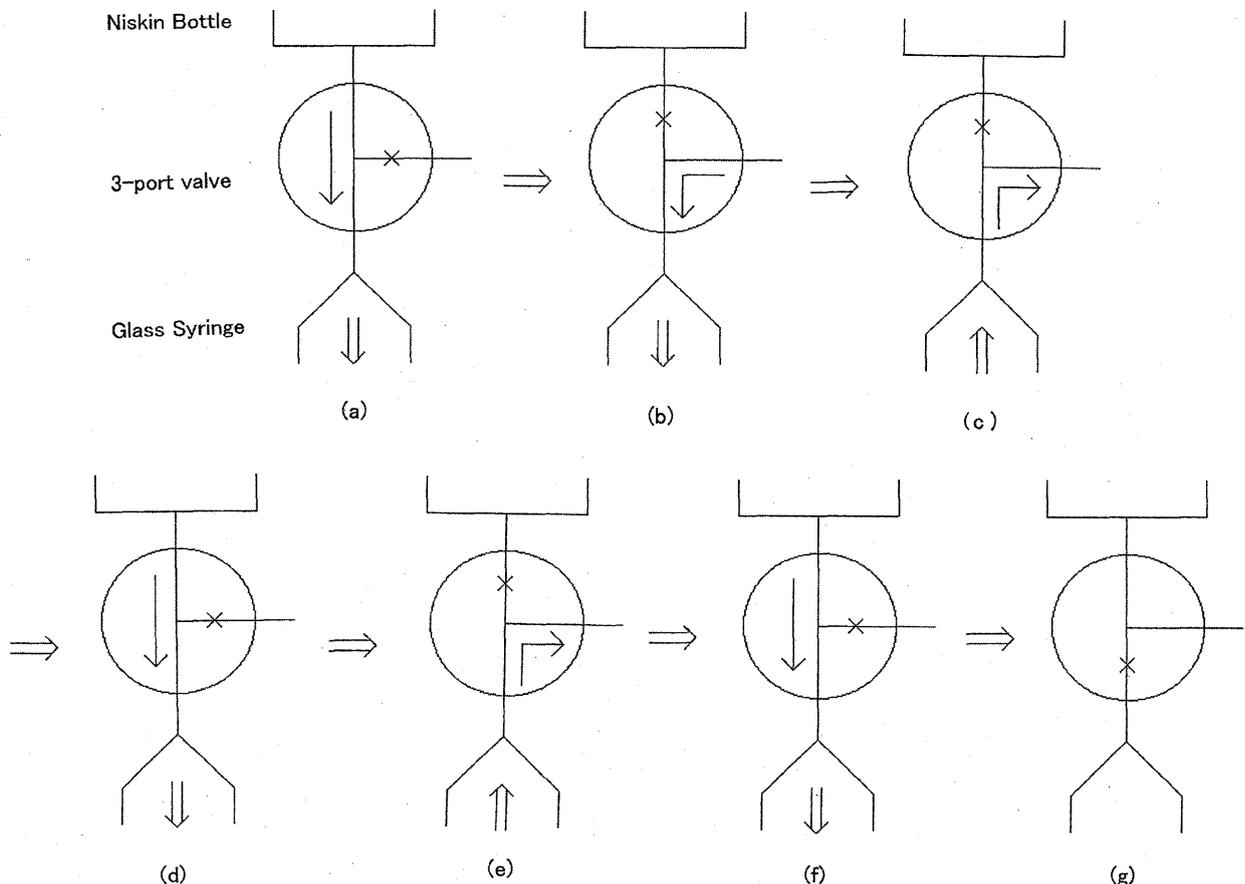


Fig. 2-3 Seawater sampling techniques from Niskin bottle by glass syringe
 Connect 3-port valve of glass syringe directly to Niskin bottle drain valve
 (a) Closing air side of 3-port valve, seawater enters to syringe by hydrostatic pressure of water in Niskin bottle, (b) After filling with about 30cc of seawater, close air side of 3-port valve and pulling the piston of glass syringe to 120cc, draw air to glass syringe. Rotating glass syringe, rinse the inside of glass syringe. (c) Put the piston of syringe carefully to expel air bubble. (d) After closing air side of 3-port valve, fill with 120cc of seawater. (e) After closing Niskin bottle side of 3-port valve, expel seawater. (f) After closing air side of 3-port valve, fill with 120cc of seawater. (g) Close syringe side of 3-port valve.

2-3. 分析手順

2-3-1. 分析条件の設定

a. 冷浴および湯浴

(冷浴) エタノールを入れたジュアー瓶に冷却器の冷却部を入れ、エタノールが 30°C ~ 40°C となるよう調整する。

(湯浴) 水を入れたジュアー瓶にスライダック電圧調整器を介した投込みヒーターを入れ、水が 98°C 程度となるよう調整する。

b. ガスクロマトグラフの調整

本システムの場合、ガスクロマトグラフ本体で直接キャリアガス流量の調整を行なっているわけではないので、ガスクロマトグラフについて我々が行なう調整は、オープン部およびディテクタ部の温度の調整である。

まず、キャリアガスがメインカラムを通してガスクロマトグラフのディテクタに供給されていることをガスクロマトグラフのキャリアベントからのフローで確認したのち、ガスクロマトグラフ本体の電源を入れる。オープン部のドアが閉じていることを確認して、オープン部の温度を 70°C に設定する。数分オープン部の温度が上昇するのを待ってから、ディテクタ部の温度を 250°C に設定する。

c. キャリアガス流量の調整

キャリアガス流量は、分析精度にまで影響をおよぼし得るものであるので、とくに注意して調整すべきである。本システムの場合、流量の調整はすべて流量調整器(MF-1, 2)と圧力調整器(PR-1, 2, 3)で行なうようになっている。流量を測定するためにデジタル流量計(例えば島津社製DFM-1000など)を準備しておく大変便利である。

(c-1) キャリアガス調圧器

キャリアガスの供給圧力は $0.6\sim 0.7\text{MPa}$ (二次圧)とする。ボンベの残圧が 2MPa 程度(一次圧)になったら、速やかにボンベを交換する。

(c-2) MF-1の調整

ストップバルブSV-1, SV-2を閉じ、ニードルバルブNV-2を完全に開いて、脱気ガスが濃縮カラムを通りVENT5から排気される流路(図ではC-6が黒, C-7が白)で、しかも濃縮カラムを冷却した状態でVENT5にデジタル流量計をつけて、MF-1で $75\text{cc}/\text{min}$ となるよう調整する。

(c-3) MF-2の調整

ストップバルブSV-1を閉じ、ニードルバルブNV-1を完全に開いた状態で、C-1が黒の流路のときのVENT Lからの流量をMF-2で $30\text{cc}/\text{min}$ となるように調整する。

(c-4) PR-1の調整

C-6, C-7が白, C-8が黒の流路で、しかも濃縮カラムを湯浴につけた状態でガスクロマトグラフのキャリアベントからの流量が $30\text{cc}/\text{min}$ となるようPR-1で調整する。

(c-5) PR-2の調整

C-6, C-7, C-8が、いずれも白(自動バルブを一切操作していない状態)の流路で、キャリアベントからの流量が

30cc/minとなるようPR-2で調整する。

PR-1およびPR-2の調整が不十分だと試料ガスがディテクタに入っている最中にガス流量が変わってしまうこととなりクロマトグラムのベースラインを乱すことになるので特にこの調整は注意深く行なう必要がある。

(c-6) PR-3の調整

PR-3から出たガスが、すべてのバルブのパージ流路を通過したのちの流量が約10cc/minとなるようにPR-3で調整する。

(c-7) 標準ガスの供給

標準ガスは二次圧0.3MPa程度で供給する。

分析を行っていないとき、キャリアガスを無駄に消費することを防ぐため、NV-1、NV-2およびNV-3でVENT1、VENT5およびVENT6からの流量を10cc/min程度に抑えておくことよい。ただし、ディテクタに供給するガス流量は分析を行っていないときであっても30cc/minに保っておいた方がよい。

d. タイムシーケンス

表2-1に、我々が用いている自動バルブの制御とインテグレータをスタートさせるスケジュール(タイムシーケンス)を示す。これはあくまでほんの一例で、特に*印をつけた時間(バックフラッシュ時間)を長くとりすぎると、メインカラムに保持時間の長いガス成分を入れてしまうこととなり、1試料当たりの分析時間が長くなってしまふはかり

表 2-1 自動切り替えバルブの切り替えプログラム

(For Gas Sample)				
	C-6	C-7	C-8	Integrate start
0m00s	W	W	W	
0m01s	B	W	W	
1m00s	B	B	W	
1m36s	B	B	W	Start
1m41s	B	B	B	
1m43s	W	B	B	
1m45s	W	W	B	
2m36s*	W	W	W	
backflush				
(For Seawater Sample)				
	C-6	C-7	C-8	Integrate start
0m00s	W	W	W	
0m01s	B	W	W	
4m00s	B	B	W	
4m36s	B	B	W	Start
4m41s	B	B	B	
4m43s	W	B	B	
4m45s	W	W	B	
5m36s*	W	W	W	
backflush				

WおよびBはライン図(図2-1)におけるバルブ流路(白(W)と黒(B))を示す。

でなくディテクタを汚してしまう危険性がある。また、短すぎると目的成分がプレカラムからメインカラムに完全に移行する前にバルブを切り替えてしまうことになるので、目的成分を廃棄してしまうこととなる。この時間はカラムの状況により異なってくるので注意が必要である。決め方については後述する。

2-3-2. 海水試料の分析

海水試料の分析手順を以下に示す。なお、図2-1中に用いた切換バルブ (C-1~C-3およびC-5~C-8) はすべて、切換操作を行うことで図に示す「黒側流路」ないしは「白側流路」をガスが通ずるものである。以下、各バルブの流路については「黒」または「白」と表現する。

- ① 各バルブ類が以下の位置にある事を確認する。

C-1.	黒
C-2.	黒
SV-1,SV-2.	閉
NV-2.	全開
濃縮カラムは冷却	

海水導入口に注射筒を差し込み、海水を導入する。(VENT-2から流出)

- ② C-1を白に切り換え、さらに海水を導入する。(VENT-1から流出)
- ③ C-1を黒に切り換え、海水を導入する。(VENT-2から流出)
- ④ ②③の操作を繰り返し、最後にC-1が白の状態では海水を導入し、海水導入口の三方活栓を中間位(どの口とも閉じた状態)に対して、C-2を白とし、再び海水導入口の三方活栓を開いて海水試料定容管 (LOOP) に海水を充分通ずる。
- ⑤ タイムシーケンサーのスタートボタンを押し、C-6が黒に切り換わったのを確認したら、C-2を黒、C-1を黒とする。このとき海水定容管に取り付けた温度計で温度を読みとり、ワークシートに記載する。(海水は定容管から脱気筒に導かれ、キャリアガスにより脱気され、バルブC-3についてCOLUMN-AあるいはCOLUMN-Bで脱水されたのち、C-5, C-6, C-7バルブを経て濃縮カラムに目的成分のみがトラップされ、キャリアガスおよび非目的成分はVENT5より排気される。)
- ⑥ 所定の脱気時間(4分、C-7バルブが黒に切り換わる)が終了したら、濃縮カラムを湯浴に移す。
- ⑦ 濃縮カラムが充分温まったら(この間にインテグレータをスタートさせ、クロマトグラムを書かせる)、C-8を黒、C-6を白、C-7を白に順次切り換えると、濃縮カラムから目的成分がプレカットカラム (COLUMN3) を経て、ガスクロマトグラフ内のメインカラム (COLUMN5) を通り、ECD検出器に入ることとなる。
濃縮カラムにトラップされてしまった非目的成分のうち、特にメインカラムでの保持時間の長いものについては、プレカラムを目的成分が通過したのちC-8バルブを切り換えることでガスクロマトグラフに導かれることなくVENT6から排気することができる(バックフラッシュ)。これを行うことで単に分析時間を短くできるだけでなくメインカラムやディテクタをきれいに保ち続けることもできる。
- ⑧ NV-2を閉じ、SV-1, SV-2を開けて、脱気済みの海水をVENT3から排出させる。
- ⑨ 脱気筒の海水が出きったらNV-2を開き、SV-1, SV-2を閉じて、次の海水の導入を開始する。

⑧の操作はタイムシーケンサーにより自動的に行なわれるので、脱気終了後は⑨⑩の操作を行なえばよい。この方法

録している。

これ以外にもサンプリング時間や場所、大気試料の場合なら蒸気圧、海水試料の場合は採水の異常等を記載しておくサンプリング野帳が必要となる。

2-3-5. 大気および海水中のクロロフルオロカーボン類濃度の算出

大気中のクロロフルオロカーボン類の混合比は、一般に乾燥空気についてのものとして表される。我々の分析システムは定容管に導入された大気に対してそれまでに除湿操作を行っていないので、用いた定容管の容量をV (ml)、定容時の気圧および気温をP (hPa) およびT (°C)、試料の蒸気圧をPH₂O、また3章で述べる検量線により求められた定容された試料のmol数を(M) おくとクロロフルオロカーボン類混合比(CFC_{air})は

$$\begin{aligned} \text{CFC}_{\text{air}} \text{ (ppt)} \\ = M \times 22.4 \times 10^3 / [V \times \{P / 1013.25 \times (273.15 + 20) / (273.15 + T)\} \times \{(P - \text{PH}_2\text{O}) / P\}] \times 10^{12} \end{aligned} \quad (4)$$

で表すことができる。

もし、定容管に導入される大気がすでに除湿されているものであるなら、クロロフルオロカーボン類混合比は

$$\begin{aligned} \text{CFC}_{\text{air}} \text{ (ppt)} \\ = M \times 22.4 \times 10^3 / \{V \times (P / 1013.25) \times (273.15 + 20) / (273.15 + T)\} \times 10^{12} \end{aligned} \quad (4')$$

また、海水中のクロロフルオロカーボン類濃度は、海水1kgに対するmol数として表すことになっているので、海水の密度をdとおくと、海水中濃度[CFC]は

$$[\text{CFC}] \text{ (pmol/kg)} = M / V / d \times 10^{15} \quad (5)$$

で表される。なお海水の密度は測定された塩分と定容時の水温より計算する。

2-4. 分析条件の決定

クロロフルオロカーボン類の分析に限らず、分離・濃縮(Trap and Purge)を用いたガスクロマトグラフィー法において必ず決定しなければならない分析条件がいくつか存在する。それは、たとえ目的成分が同じであったとしても、カラムの詰め具合や充填剤のエイジングの仕方、ちょっとした脱気筒や配管の形状などによって微妙に変わるものである。ここでは我々が本システムを使用するにあたり分析条件を決定した方法を別のシステムで分析を行なう参考とできるよう、記しておく。

なお、プレカラム温度およびメインカラム温度(70°C)、脱気流量(75cc/min)およびガスクロマトグラフディテクタ温度(250°C)についてはBullister and Weiss (1988)のものを参考とし、また、ガスクロマトグラフキャリアベント流量(30cc/min)については、我々が使用している機種における最適条件とされているものである。

海水および大気中のクロロフルオロカーボン類をこれまでの述べてきたシステムにおいて分析する際に極めて重要な問題となるのが、共存する一酸化二窒素(N₂O)である。N₂Oは表面海水では数nmol/kg(10⁻⁹mol/kg)、大気中では300ppb(10⁻⁹)程度存在し、クロロフルオロカーボン類が数pmol/kg(10⁻¹²mol/kg)、数100ppt(10⁻¹²)レベルであることから比べて、かなり高濃度に存在していることになる。またN₂OはECD付きガスクロマトグラフで測定されることが多いことからわかるように、ECDに対し検出感度がある気体成分なのである。そのため、N₂Oとクロロフルオロカーボン類

を完全に分離する必要がある。幸い N_2O は我々が使用している濃縮カラムに対し、ある条件下（時間、温度、流量）では定量的にトラップされないため、これらを分離するための条件を決めていくことが必要である。

最適トラップ温度、バックフラッシュ時間および脱気時間（海水試料のみでなくガス試料についてもガス定容管から追い出すという意味でここでは「脱気時間」という用語を用いることとする）の決定方法を以下に示す。

2-4-1. トラップ温度

N_2O を含まないクロロフルオロカーボン類3種を含む標準ガスをドライアイスエタノール温度（約 $-80^{\circ}C$ 、容易に得られる最も低い温度）で30秒トラップを行ない、分析する。このとき、バックフラッシュによってクロロフルオロカーボン類のピークが切れないよう長め（2分程度）にバックフラッシュまでの時間をとる。また、脱気時間を10秒や1分に変えて定量的にトラップされていることを確認するとよい。これにより定容された標準ガスが100%ディテクタに導入されたときの各クロロフルオロカーボン類のピークエリア面積を決定することができる。

次に種々のトラップ温度（ $-80^{\circ}C \sim 0^{\circ}C$ ）で10分間、先に用いた標準ガスのトラップを行ない、分析し、10分間という脱気時間でのトラップ温度と保持率（先に求めた100%のピークエリア面積に対する割合）との関係をグラフにプロットする。図2-4に、トラップ温度と保持率の関係を示す。これによると、 $-25^{\circ}C$ 以下のトラップ温度では各クロロフルオロカーボンは定量的に保持されていることがわかる。そこからトラップ温度を上げていくと、始めにCFC-11が、おそらくトラップカラムから抜けてしまうことによりその定量性を失っている。

2-4-2. バックフラッシュ時間

先に決めた確実に濃縮カラムが保持可能なトラップ温度でトラップを行なったものについて、バックフラッシュまでの時間（Backflushing Time）を徐々に短かくしていき、バックフラッシュまでの時間と回収率の関係をプロットして、バックフラッシュによってクロロフルオロカーボン類がVENT6から排気されない時間を知る。図2-5には、トラップ温度 $-50^{\circ}C$ 、トラップ時間3分という条件の下で、バックフラッシュまでの時間を変えたときの各クロロフルオロカーボンの回収率を示す。これによるとバックフラッシュを行うまでおよそ40秒以上の時間をとると3種のクロロフルオロカーボンがほぼ100%回収されることがわかる。プレカラム（あるいはメインカラム）に対する保持時間の短いCFC-12が他に比べて短いバックフラッシュまでの時間でも定量的に回収できている。

2-4-3. 脱気時間

2-4-2で決めたバックフラッシュ時間のもとで、2-4-1でわかった濃縮カラム保持可能な温度以下のいくつかの温度で、脱気時間を変えて海水（水銀が入っていないものなら汲み置いたものでも可）および大気試料を分析し、 N_2O とクロロフルオロカーボン（CFC-12）のピークが完全に分離される脱気時間を決める。図2-4には、脱気時間を1分、2分、3分、4分と変えて海水試料（キュービックロンテナーに汲み置いた海水）を分析したときのクロマトグラムを示す。1分および2分では N_2O の大きなピークの肩におよそ1.75分にピークが現れるCFC-12がのった形となり、ちゃんとしたベースラインを引くことができず大きな誤差を生じる危険性がある。3分、4分と脱気時間を長くしていくと N_2O のピークは徐々に小さくなり、CFC-12のピークと完全に分離されている。

N_2O とCFC-12のピークが完全に分離可能な脱気時間より長い脱気時間で脱気を行なったのち、その水についてもう一度脱気操作を行ってクロロフルオロカーボン類のピークが検出されるかどうかで、クロロフルオロカーボン類の脱気が完全に達成されていることを確認する。図2-6の結果に基づき、4分脱気操作を行ない分析した後の海水をもう一度脱気し、分析を行った結果、クロロフルオロカーボン類は検出されなかった。このことから4分の脱気時間で定量的に海水からクロロフルオロカーボン類を追い出すことができることがわかった。

表 2-3 分析条件一覧

脱気ガス流量	75cc/min
メインカラム・ディテクタガス流量	30cc/min
脱気時間	4min
トラップ温度	-40~-30°C
バックフラッシュまでの時間	51sec

上記で調べられた各条件を基に、我々のクロロフルオロカーボン類分析システムの分析条件を、表2-3にまとめておく。なおこのトラップ温度、脱気流量のもとでは仮に10分間の脱気操作を行ってもトラップから目的成分が抜けてしまうことがないことが2-4-1の実験でわかっているので、その時間内であれば複数回分定容したガスをトラップすることも可能である。

2-5. 分析システムの保守・管理

大気中や物質表面にはクロロフルオロカーボン類が存在していることから、システムは汚染の影響を受けやすい。システムが汚染されると、ブランク値が上がり、結果として検出限界値は大きくなり、また分析精度も低下してしまう。さらにディテクタを汚してしまふと、ベースラインが不安定となるのみでなく、検出感度が低下する。そのため、たとえ分析を行っていないときであっても、ガスクロマトグラフオープンやディテクタは温度を上げ、浄化したキャリアガスを適当量流しておいた方がよい。ジョイント類をつなぎ直すときやキャリアガス、標準ガスボンベを交換するとき

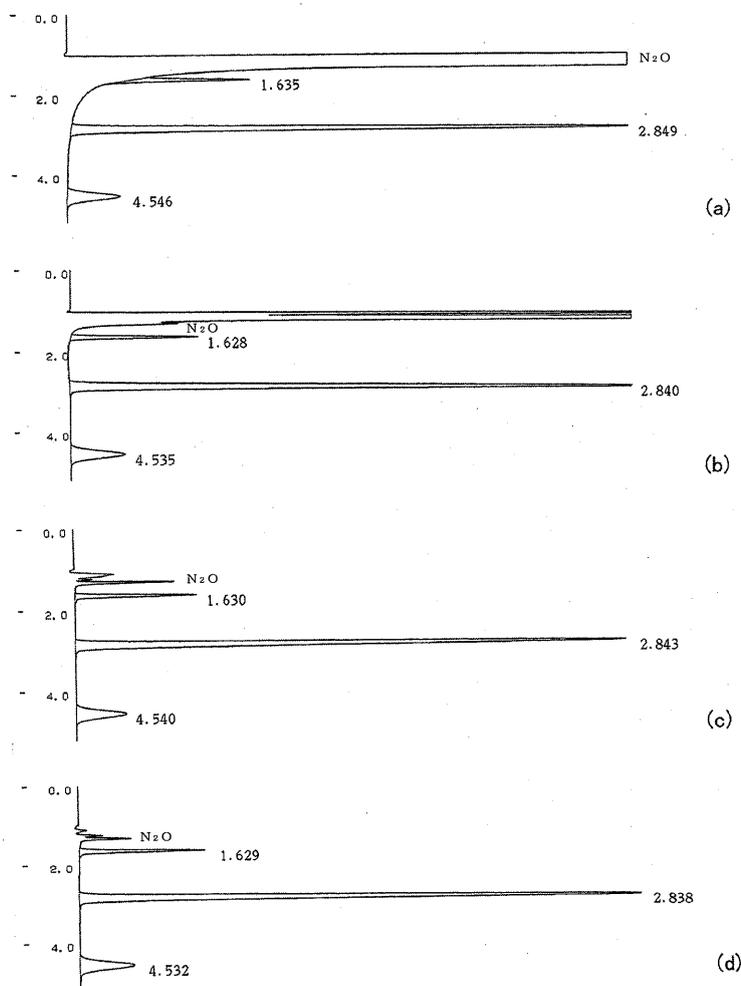


Fig. 2-4 Effects of trapping temperature on the recoveries of CFC-11, CFC-12 and CFC-113

は、手や工具、ジョイント類、パッキン類等をアセトンでよく拭いてから作業を行う必要がある。もし、ブランク値が高くなってきたときには、どこに汚染の原因があるのかを早急に突き止め必要があればパーツの交換を行う。

ディテクタの検出感度をモニターするために、標準ガスの分析結果のみを記述したノートを作成することを勧める。ディテクタに導入したクロロフルオロカーボン類のmol数に対するピークエリア面積の比率が低下してきたら、まず始めにラインからのリークやカラムの劣化を疑う必要があるが、ディテクタが汚れることによって検出感度は低下する。そのときには、ディテクタ温度を上げて汚染物を焼きとばすなどの簡単な方法で改善される場合もあるが、回復しない場合には専門の業者にディテクタの洗浄を依頼するしかない。そうならないよう日頃から注意することが大切となる。

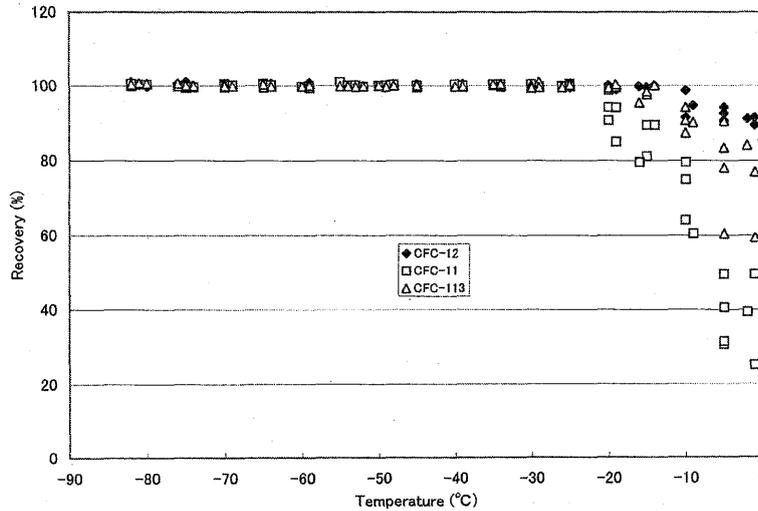


Fig.2-5 Effects of backflushing time on the recoveries of CFC-11, CFC-12 and CFC-113

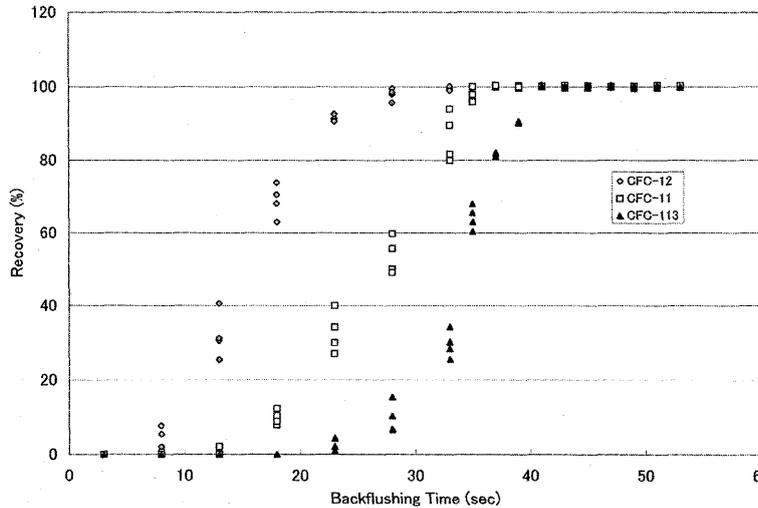


Fig.2-6 Effects of seawater bubbling time on the N₂O recoveries ((a) 1 minute, (b) 2 minutes, (c) 3 minutes and (d) 4 minutes of bubbling time for 28 ml of seawater). Numbers in the figures are the retention times of CFCs. (CFC-12 1.6 min, CFC-11 2.8 min and CFC-113 4.5 min)

3. 標準ガスと標準化

3-1. MRI/GRD CFCs Calibration Scale

標準物質は言うまでもなく濃度を定める”ものさし”である。クロロフルオロカーボン類に関しては、現在世界統一の”ものさし”が存在していないのが現状である。その分析の歴史の長さという点でスクリプス海洋研究所の標準ガス(SIO Scale)と、観測点やデータの多さという点でアメリカ海洋大気局(NOAA)のCMDL(Climatic Monitoring and Diagnostics Laboratory)の標準ガス(HATS Standard)が多くの研究者により参照されている。統一された標準物質が存在していない今、最初に記述したように以前のデータと比較可能なデータを取得するために我々が標準物質について行わなければならないことは、自分たちの”ものさし”(スケール)を管理し、維持し続け、統一のスケールが完成したときにそれと照らし合わせることである。そこで地球化学研究部では我々のスケール(MRI/GRD CFCs Calibration Scale)を作成し、維持している。

我々はガス充填のためのシステムを所有しているわけではないので、我々の標準ガスのすべては大陽東洋酸素社で作成している。充填容器には、10Lのアルミニウム合金容器に1S内面研磨(内面粗度が約1 μ m)を施したものに、ステンレスダイヤフラム式の容器用弁を取り付けたものを用いている。容器用弁取り付け後、加熱真空排気を行ってから、島津製作所社製大質量精密天秤(最大秤量30kg, 分解能1mg)を用いた質量比混合法(重量充填法)により、ガスが充填される。この天秤の精度は最大でも $\pm 0.01\%$ 程度であることから我々のシステムの分析精度を1~1.5桁上回るものといえる。

1998年12月に、重量充填法で作成した3本の標準ガス(容器記号番号 CPB-19055, CPB-19056, CPB-19057)を我々の1次標準ガスとすることに決めた。このボンベには、合成空気(窒素80%, 酸素20%)をベースガスとし、それにクロロフルオロカーボン類(CFC-11, CFC-12, CFC-113)とほかに一酸化二窒素(N_2O)と六フッ化硫黄(SF_6)が充填されている。これら3本のうちCPB-19056に重量充填法で与えられたCFC-11, CFC-12およびCFC-113の濃度を用いて他の2本の1次標準ガスの検定を行った結果、CPB-19056を基準として求めた濃度と重量充填法で与えられた濃度は各クロロフルオロカーボン類とも実によい一致が見られた(表3-1)。これらを用いて、現場で使用する標準ガス(ワーキングスタンダードガス)の標準化を行い最終的に試料中のクロロフルオロカーボン類濃度を決定していくこととなる。

標準ガスに一番求められることはそれ自身の濃度が変化しないということである。しかし、1次標準ガスといえども変化しないという保証はない。そこで3本の1次標準ガス間で相互に濃度変化のチェックを定期的(1ないし2ヶ月に1回)に実施する体制を決めた。具体的には2本の1次標準ガスで残りの1本の標準ガスの濃度を測定し、経時的な濃度変化が起こっていないことをチェックする方法を用い、3本の1次標準ガス間で相互に検査を行っている。

図3-1に、3本の1次標準ガスの各クロロフルオロカーボン類の検定値の時系列変化を示すが、いずれのボンベのいずれのクロロフルオロカーボンについても我々の分析精度を超えるような濃度の変化が起こっていないことがよくわかる。

表 3-1 一次標準ガスの検定値

Tank No.	CFC-11	CFC-12	CFC-113
CPB-19056 (Primary)	(199.7)	(200.0)	(118.3)
CPB-19055	401.6 \pm 0.7 (401.8)	402.3 \pm 0.8 (402.5)	238.1 \pm 0.6 (238.1)
CPB-19057	51.29 \pm 0.20 (51.18)	51.16 \pm 0.15 (51.27)	30.29 \pm 0.08 (30.33)

()内は重量充填法を基に決定された濃度
単位はppt

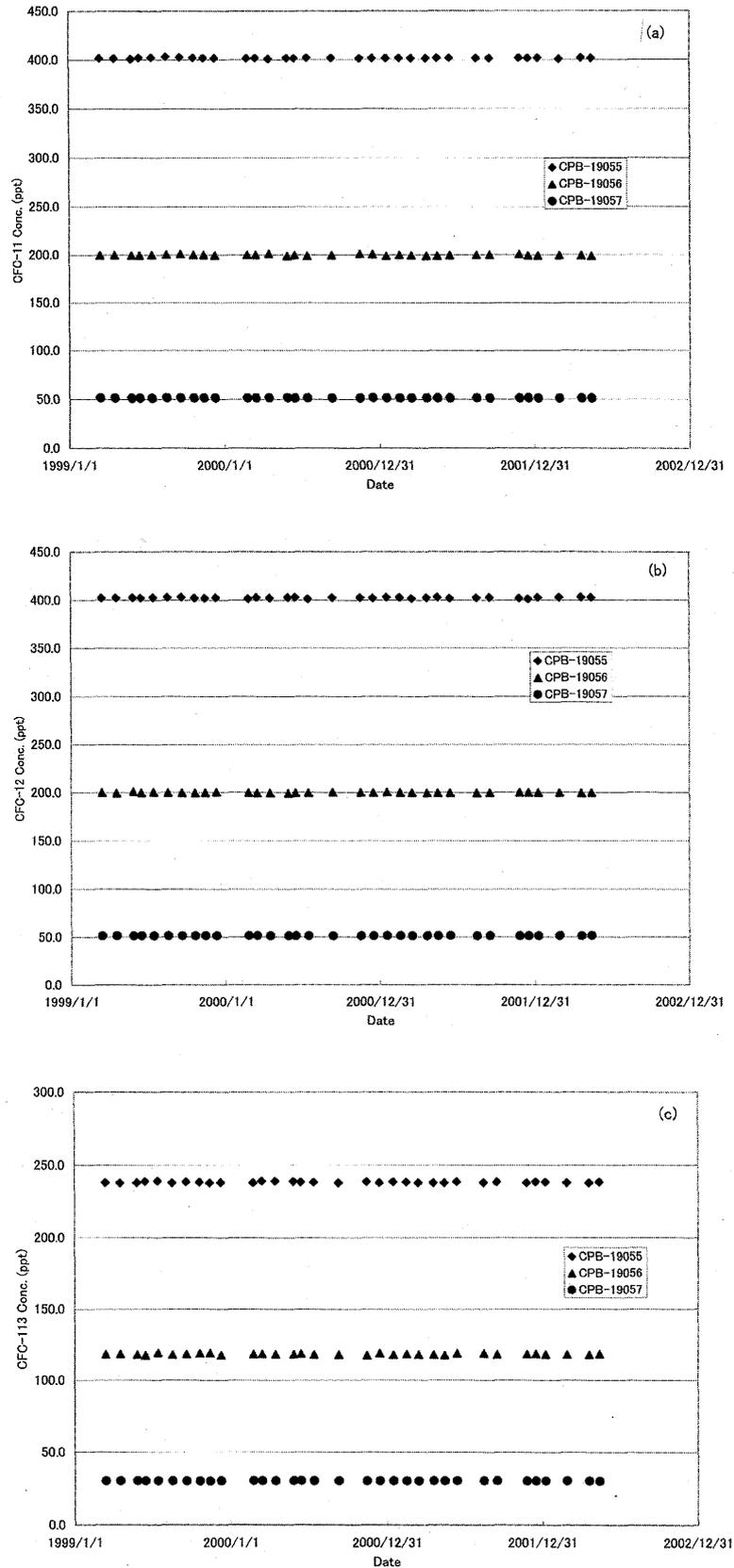


Fig. 3-1 Change in the concentrations of CFCs, CFC-11 (a), CFC-12 (b) and CFC-113 (c), of MRI primary standard gases

3-2. ワーキングスタンダードガスの検定, 管理

言うまでもなく、1次標準ガスはきわめて重要なものであるから、特別な場合以外は観測のために研究室から持ち出し使用することがあってはならない。そこで現場試料の分析に際し、現場用標準ガス（ワーキングスタンダードガス）

表 3-2 ワーキングスタンダードガスの検定値

Tank No.	Product Date	CFC-11		CFC-12		CFC-113	
CPB-21095	1999/12/19	300.1	± 0.3 (300.0)	301.5	± 0.4 (301.2)	100.0	± 0.2 (100.2)
CPB-19054	2000/11/16	80.10	± 0.21 (80.05)	80.63	± 0.14 (80.62)	39.68	± 0.09 (39.70)
CPB-26039	2001/5/15	50.36	± 0.11 (50.38)	51.06	± 0.13 (51.09)	25.04	± 0.06 (25.07)
CPB-26040	2001/5/15	71.46	± 0.12 (71.56)	80.80	± 0.14 (80.83)	35.04	± 0.07 (35.09)
CPB-26041	2001/5/15	120.6	± 0.2 (120.7)	200.3	± 0.2 (200.4)	40.11	± 0.07 (40.13)
CPB-26042	2001/5/15	150.6	± 0.2 (150.4)	280.1	± 0.3 (280.3)	45.06	± 0.07 (45.10)
CPB-25874	2001/8/1	290.4	± 0.4 (290.1)	537.2	± 0.8 (537.5)	85.34	± 0.10 (85.36)
CPB-20805	2001/10/1	259.4	± 0.3 (259.7)	540.3	± 0.7 (540.1)	82.00	± 0.09 (81.98)
CPB-20806	2001/10/1	265.0	± 0.4 (265.0)	540.0	± 0.9 (540.0)	81.32	± 0.11 (81.34)
CPB-20807	2001/10/1	259.3	± 0.5 (259.3)	540.1	± 0.7 (540.2)	81.96	± 0.08 (81.96)

()内は重量充填法を基に決定された濃度
単位はppt

を作成し、使用する。我々の現場用標準ガスは、1次標準ガスと同様な容器に同様な手法で作成されている。作成したワーキングスタンダードガスを用いて最終的に試料のクロロフルオロカーボン類の濃度を決定する(標準化)までに我々は次のような手順を踏んでいる。

1. 1次標準ガスによるワーキングスタンダードガスの検定
2. 検定値のモニター(6ヶ月以上)
3. ワーキングスタンダードガスの現場での使用
4. ワーキングスタンダードガスの最終検定
5. 現場データの標準化

それぞれについて以下に詳細を記述する。

3-2-1. 1次標準ガスによるワーキングスタンダードガスの検定

ワーキングスタンダードガスは作成を直ちに、1次標準ガスを用いて標準化を行う。先の1次標準ガス同様、ワーキングスタンダードガスについても、1次標準ガスで標準化された各クロロフルオロカーボン類の濃度と、重量充填法で決められた各クロロフルオロカーボン類の濃度には有意な差は認められない(表3-2)。

3-2-2. ワーキングスタンダードガス検定値のモニター

再三繰り返すが、濃度変化を生じる標準ガスはもはや標準ガスとはいえず、現場試料に対して用いることがあってはならない。そこで、我々は作成したワーキングスタンダードガスについては、それを現場で使用するために、作成後測定作業が不可能な場合を除いて月に1回の頻度で1次標準ガスに対して検定値をモニターし、各クロロフルオロカーボン類についての濃度変化がないかを確認することとしている。

3-2-3. ワーキングスタンダードガスの現場での使用

我々は海洋観測等、クロロフルオロカーボン類の現場での測定に際しては少なくとも濃度の異なる3本のワーキングスタンダードガスを用いることとしている。3本以上を用いることで密な検量線が作成できるのみでなく、観測の現場においても相互にそれらワーキングスタンダードガスの濃度変化についてのチェックが可能となる。

3-2-4. ワーキングスタンダードガスの最終検定

観測等に用いたワーキングスタンダードガスは研究室に持ち帰った後、直ちに1次標準ガスによって再び検定作業を行い、濃度変化のチェックを行う。

3-2-5. 現場データの標準化

観測後のチェックをパスしたワーキングスタンダードガスのみを用いて現場で作成された検量線を用いて、現場試料に対して初めて濃度が決定されるべきである。ここで決められた濃度は、すなわちMRI/GRD CFCs 1999 Calibration Scale基準の濃度と言うことになる。

3-3. 検量線

分析された結果として描かれるクロマトグラムからインテグレータにより計算されるピークエリア面積はあくまでも分析試料中に含まれるクロロフルオロカーボン類の全量 (mol数) に対する相対値である。この試料についてのピークエリア面積をmol数に換算するためには、濃度既知の物質、すなわち標準ガスを定容して測定し、様々なクロロフルオロカーボン類のmol数と面積値との関係から検量線を作成することが必要となる。

我々の分析システムには大小2つのガス定容管が設けられており、しかも定容した標準ガスを複数回分トラップすることが可能なので、事実上は1本の標準ガスが存在すれば検量線の作成は可能となる。しかし、前節でも述べてきたように、たとえ観測中であってもボンベ内でクロロフルオロカーボン類の濃度が変化しないという保証はないので、複数本の標準ガスで相互にチェックしながら検量線を作成することが望ましい。また、クロロフルオロカーボン類の検量線は必ずしも直線性があるとは限らないことが知られているのでより多くの分析点を持った検量線を作成することで分析値への信頼性は高まるものとする。

図3-2には各クロロフルオロカーボン類の横軸にピークエリア面積、縦軸にクロロフルオロカーボン類のmol数をとった検量線の例を示す。いずれの検量線にも直線性は認められず2次曲線でほぼ近似されている。同じmol数におけるピークエリア面積を比較するとCFC-12とCFC-113が同程度であるのに対して、CFC-11はそれらの約6.5倍となっており、CFC-11がECDに対して感度が高いことがわかる。

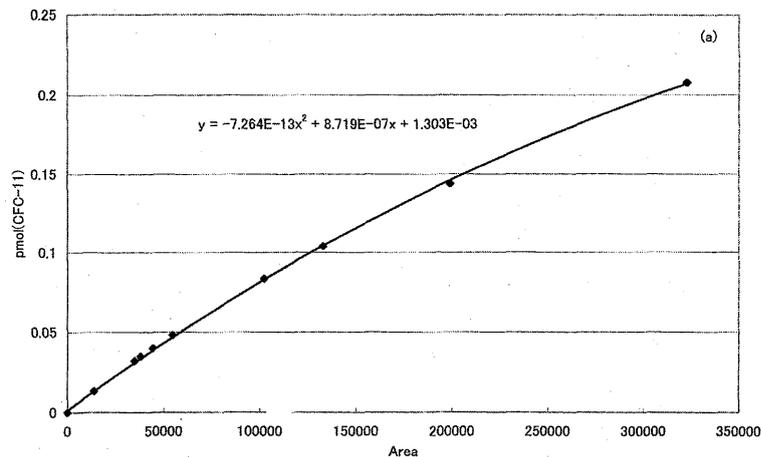


Fig. 3-2 Calibration curves for CFCs, CFC-11 (a), CFC-12 (b) and CFC-113 (c)

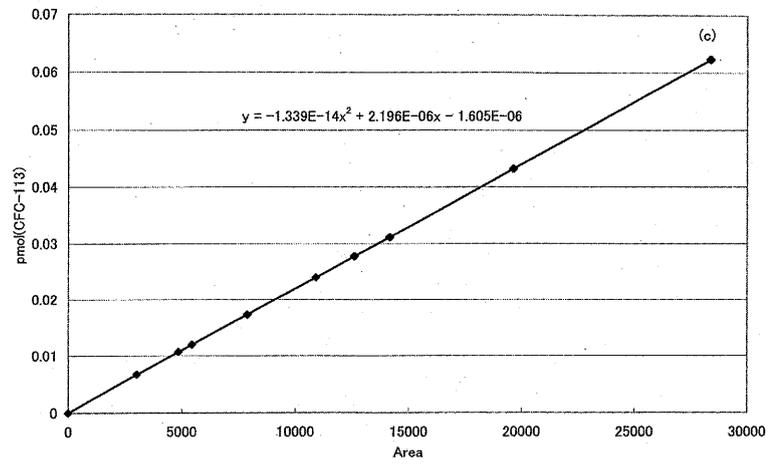
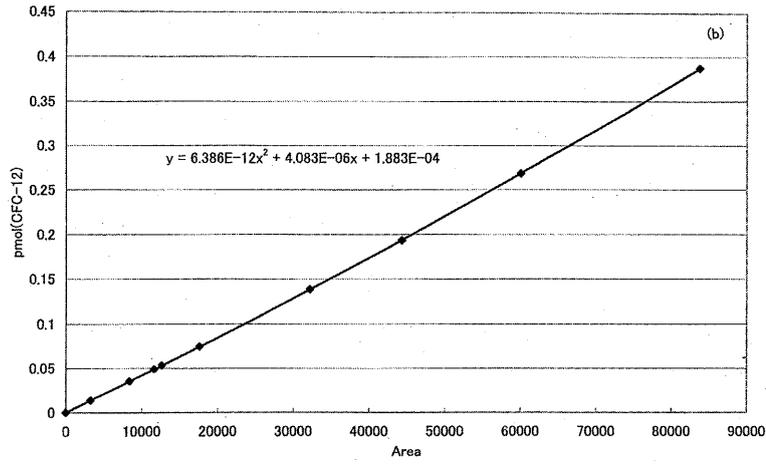


Fig. 3-2 Calibration curves for CFCs, CFC-11 (a), CFC-12 (b) and CFC-113 (c)

4. まとめ

4-1. 分析装置の性能

表4-1には大気混合比レベルの標準ガス(容器番号記号 CPB-20805, CFC-11: 259.7ppt, CFC-12: 540.1ppt, CFC-113: 81.98ppt)を1次標準ガスで10回測定を行ったときの各クロロフルオロカーボン類の測定値, 平均値および標準偏差を示す。10回の繰り返し分析による繰り返し精度は0.25% (CFC-11), 0.14% (CFC-12), 0.26% (CFC-113)であった。最近の大気における各クロロフルオロカーボン混合比の変化率は, これまでに比べて小さく, およそ0.5%であるから, その変化を検出するには十分な分析精度をこのシステムは有しているといえよう。

表4-2にはより濃度の低い標準ガス(CPB-26039, CFC-11: 50.38ppt, CFC-12: 51.09ppt, CFC-113: 25.07ppt)の繰り返し測定の結果を示す。なおこの標準ガスの分析で得られるピークエリア面積は海水濃度にして, 約0.3pmol/kg (CFC-11, CFC-12), 約0.15pmol/kg (CFC-113)に相当するものである。繰り返し精度は先に述べた大気レベルのもの測定に比べればやや落ちる(0.29% (CFC-11), 0.29% (CFC-12), 0.30% (CFC-113))が, それでも最近の大気混合比の変化を読みとるには十分な精度である。

海水中クロロフルオロカーボン類に対するシステムの分析精度を評価するために, 以下の2つの方法がよく用いられている。

表 4-1 大気濃度レベル標準ガスの繰り返し分析

CPB-20805			
	CFC-11	CFC-12	CFC-113
1	259.4	540.3	82.00
2	259.4	540.2	81.92
3	259.9	540.9	81.89
4	260.4	538.9	81.99
5	258.9	541.6	82.19
6	259.1	540.6	82.25
7	258.9	541.0	81.97
8	260.2	540.0	82.04
9	260.5	540.8	81.59
10	258.8	539.6	82.34
Average	259.55	540.39	82.02
Std.	0.65	0.77	0.21
(%)	0.25	0.14	0.26

単位はppt

表 4-2 低濃度レベル標準ガスの繰り返し分析

CPB-26039			
	CFC-11	CFC-12	CFC-113
1	50.36	51.06	25.04
2	50.29	50.96	25.07
3	50.34	51.11	25.21
4	50.46	51.05	25.10
5	50.75	51.01	25.09
6	50.46	51.06	25.06
7	50.59	51.04	25.10
8	50.38	51.10	25.09
9	50.29	50.60	25.11
10	50.50	51.00	24.91
Average	50.44	51.00	25.08
Std.	0.14	0.15	0.07
(%)	0.29	0.29	0.30

単位はppt

1. 同一水深で閉じられた2本のニスキン採水器からそれぞれ試料水を分取し、分析した結果を比較する
2. 1本のニスキン採水器から2本の注射筒に海水を分取し、それぞれの試料水を分析した結果を比較する

ここでは、気象庁凌風丸RF-0110航海におけるそれぞれの結果を示す。

表4-3には亜表層において2本の採水器により同一深度で得られた海水試料のCFC-11とCFC-12の分析結果と差を示す。CFC-11、CFC-12ともに2本の間の相対誤差は0.8%であった。

表4-4には1本のニスキン採水器から連続して2本の注射筒に分取した海水の分析結果と2本の差（1本目・2本目）を示す。相対誤差はCFC-11で0.3%、CFC-12で0.4%で先の2本のニスキン採水器から得た場合より小さくなっていた。また、1本目と2本目の結果では有意な差は見られなかった。

4-2. 観測例

図4-1には凌風丸RF-0004およびRF-0006航海において海洋大気とバケツ採水により得た表面海水試料のCFC-11、CFC-12、CFC-113の南北分布を示す。ここでは、海水の値を、水温と塩分から計算した分圧の形で表現している。これによると南側では、大気と海洋表面のCFC-11、CFC-12、CFC-113ともにほぼ平衡状態にあるのに対して、北に向かうにつれて非平衡の度合いが大きくなっていることがわかる。なお、大気混合比の平均値264.1ppt (CFC-11)、541.6ppt (CFC-12)、81.4ppt (CFC-113) は、NOAA/CMDLによる2000年の北半球における平均値とよく合っている。

表 4-3 同一深度で採取した2本の採水器から得た海水の比較

	Pressure (dB)	CFC-11 (pmol/kg)			CFC-12 (pmol/kg)		
				Difference			Difference
18° N	3.5	2.161	2.169	0.008	1.314	1.346	0.032
19° N	3.1	2.021	2.033	0.012	1.346	1.364	0.018
20° N	4.4	2.338	2.326	0.012	1.473	1.533	0.060
21° N	4.8	2.411	2.421	0.100	1.593	1.577	0.016
22° N	3.1	2.468	2.518	0.050	1.598	1.580	0.018
23° N	2.8	2.437	2.431	0.006	1.604	1.600	0.004
24° N	3.8	2.599	2.629	0.300	1.684	1.726	0.042
25° N	2.7	2.710	2.770	0.060	1.643	1.625	0.018
26° N	2.7	2.864	2.884	0.020	1.700	1.666	0.034
27° N	1.8	2.875	2.861	0.014	1.704	1.712	0.008
28° N	4.0	2.553	2.583	0.030	1.504	1.430	0.074
29° N	2.6	2.842	2.878	0.036	1.705	1.705	0.000
30° N	2.3	2.901	2.957	0.056	1.769	1.741	0.028
31° N	0.9	2.876	2.874	0.002	1.740	1.750	0.010
32° N	2.0	2.785	2.831	0.046	1.687	1.709	0.022

表 4-4 同じの採水器から2本の注射筒に得た海水の濃度の比較

	Pressure (dB)	CFC-11 (pmol/kg)			CFC-12 (pmol/kg)		
				difference			difference
18° N	13.6	2.206	2.204	0.002	1.439	1.425	0.014
19° N	28.0	2.096	2.092	0.004	1.402	1.380	0.022
20° N	52.4	2.180	2.186	-0.006	1.209	1.231	-0.022
21° N	79.8	3.153	3.167	-0.014	1.949	1.943	0.006
22° N	101.5	3.376	3.374	0.002	2.041	2.005	0.036
23° N	127.3	3.669	3.643	0.026	2.047	2.051	-0.004
24° N	203.9	3.819	3.817	0.002	2.164	2.170	-0.006
25° N	253.9	3.949	3.963	-0.014	2.064	2.088	-0.024
26° N	303.5	3.941	3.913	0.028	2.119	2.091	0.028
27° N	404.1	3.914	3.958	-0.044	2.053	2.057	-0.004
28° N	505.1	3.316	3.290	0.026	1.753	1.767	-0.014
29° N	604.7	3.149	3.175	-0.026	1.495	1.521	-0.026
30° N	706.1	2.740	2.694	0.046	1.344	1.338	0.006
31° N	805.5	1.794	1.778	0.016	0.824	0.826	-0.002
32° N	908.0	1.152	1.164	-0.012	0.469	0.471	-0.002

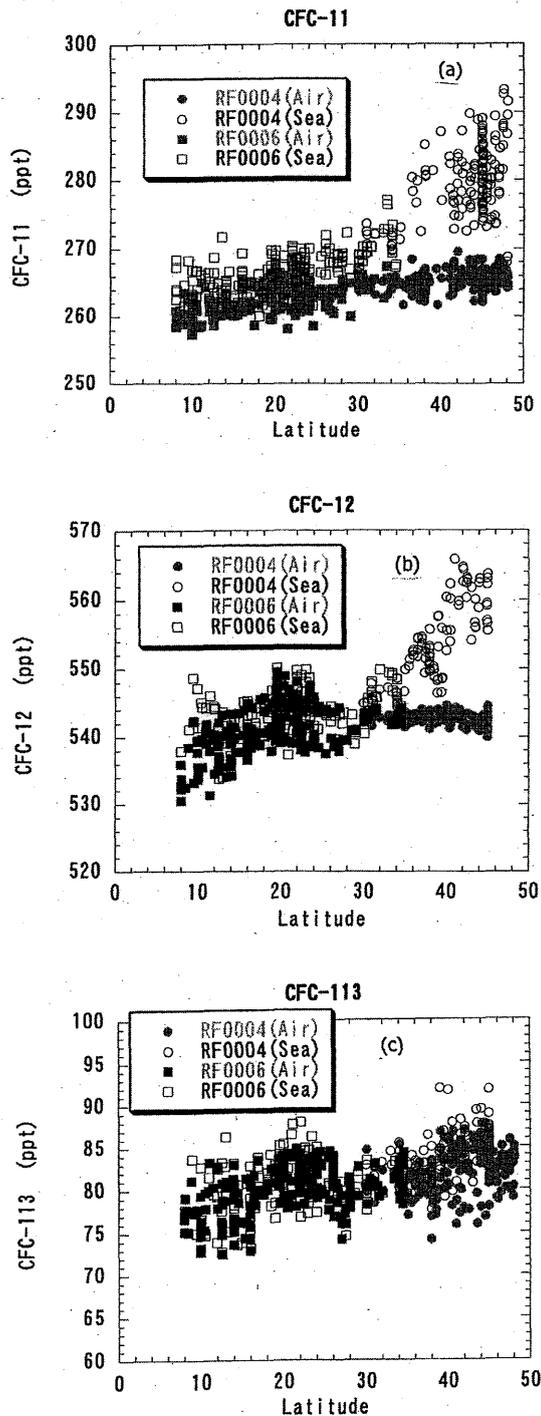


Fig. 4-1 Disequilibrium of CFCs, CFC-11 (a), CFC-12 (b) and CFC-113 (c), between atmosphere and sea surface water

4-3. 最後に

地球化学研究部では、大気および海水中のクロロフルオロカーボン類を高精度に測定できる装置を開発してきた。この装置を用いて大気の特種フロンとして規制されているクロロフルオロカーボン類のモニターを行うとともに、海洋においては海水流動の化学トレーサーとして測定をこれからも行っていく予定である。

装置の開発とともに、気象研究所クロロフルオロカーボン類標準ガス (MRI/GRD CFCs Calibration Scale) を確立すべく実験を行ってきた結果、安定な標準ガスを観測の現場で使用できる体制を確立した。現在はまだ我々のスケールは他のクロロフルオロカーボン類を測定している機関のスケールとの相互比較は行えてはおらず、一日も早く相互比較

を実施したいと考えている。

最初にも述べたが本論はクロロフルオロカーボン類や他の超微量気体成分の分析者のためのガイドとなることを目指して作成したものであるため、研究・技術の報告としては若干不適切な表現を用いているかもしれないがお許しいたきたい。

観測の現場で分析を行う人の手によって本論に手が加えられよりよいガイドとして頂ければ幸いである。

謝 辞

凌風丸でのクロロフルオロカーボン類観測を行うにあたって気象庁気候海洋気象部根本和宏氏、中館明氏（現舞鶴海洋気象台）、延与和敬氏にはガスクロマトグラフの貸与、ニスキン採水器の洗浄、採水作業等でご協力をいただいた。

本論で述べたクロロフルオロカーボン類分離濃縮システムの作成に際し、ジーエルサイエンス株式会社互井康弘氏には大変お世話になった。

また、標準ガス作成にあたっては、大陽東洋酸素株式会社赤間功氏、森脇保志氏、巴商会阿部哲久氏にお世話になった。

伏見克彦博士（現気象大学校）、廣田道夫博士はじめ地球化学研究部の皆さんには有意義な議論をして頂いた。

この場をお借りしてお礼申し上げます。

References

- AFEAS, 1997: Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study.
- Anderson, J., D. Tooney and W. Brune, 1991: Free radicals within the Antarctic vortex: The roll of CFCs in Antarctic ozone loss. *Science* 251, 39-46.
- Bullister, J. L. and R. F. Weiss, 1988: Determination of CCl₃F and CCl₂F₂ in seawater and air. *Deep-Sea Res.* 35, 839-853.
- Carbon Dioxide Information Analysis Center: Current Greenhouse Gas Information,
http://cdiac.esd.ornl.gov/pns/current_ghg.htm.
- Doney, S. C. and J. L. Bullister, 1992: A chlorofluorocarbon section in the eastern North Atlantic. *Deep-Sea Res.* 39, 11/12 1857-1883.
- Kitani, K., 1973: An oceanographic study of the Okhotsk sea — Particularly in regard to cold waters. *Bull. Far Seas Fish. Res. Lab.*, 9, 45-77.
- Lovelock, J. E., 1971: Atmospheric fluorine compounds as indicators of air movements. *Nature* 230, 379.
- Molina, M. J. and F. S. Rowland, 1974: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature* 249, 810-812.
- Reid, J. L. Jr., 1965: Intermediate waters of the Pacific Ocean. *John Hopkins Oceanogr. Stud.*, 2, 85pp.
- Roether, W., B. Klein and K. Bultsiewicz, 2001: Apparent loss of CFC-113 in the upper ocean. *J. Geophys. Res.*, 106, 2679-2688.

- Sverdrup, H. U., M. W. Johnson and R. H. Fleming, 1942: *The Oceans: Their Physics, Chemistry and General Biology*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1087pp.
- Talley, L. D. and Y. Nagata, 1991: Oyashio and mixing water regions as a formation area of the North Pacific Intermediate Water. *Umi to Sora*, 4, 65-74.
- Vollmer, M. K. and R. F. Weiss, 2002: Simultaneous determination of sulfur hexafluoride and three chlorofluorocarbons in water and air. *Mar. Chem.*, 78, 137-148.
- Walker, S. J., R. F. Weiss and P. K. Salameh, 2000: Reconstructed histories of the annual mean atmospheric mole fractions for the halocarbons CFC-11, CFC-12, CFC-113, and carbon tetrachloride. *J. Geophys. Res.* 105, 14285-14296.
- Warner, M. J., J. L. Bullister, D. P. Wisegarver, R. H. Gammon and R. F. Weiss, 1996: Basin-wide distributions of chlorofluorocarbons CFC-11 and CFC-12 in the North Pacific: 1985-1989. *J. Geophys. Res.* 101, 20525-20542.
- Warner, M. J. and R. F. Weiss, 1985: Solubility of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater. *Deep-Sea Res.* 32, 1485-1497.
- Watanabe, Y. W., K. Harada and K. Ishikawa, 1994: Chlorofluorocarbons in the central North Pacific and southward spreading time of North Pacific intermediate water. *J. Geophys. Res.* 99, 25195-25213.
- Wisegarver, D. P. and J. D. Cline, 1985: Solubility of trichlorofluoromethane (F-11) and dichlorodifluoromethane (F-12) in seawater and its relationship to surface concentrations in the North Pacific. *Deep-Sea Res.* 32, 97-106.
- Wisegarver, D. P. and R. H. Gammon, 1988: A new transient tracer: measured vertical distribution of CCl₂FCF₂ (F-113) in the North Pacific subarctic gyre. *Geophys. Res. Lett.*, 15, 188-191.
- Yamanaka, G., Y. Kitamura and M. Endoh, 1998: Formation of North Pacific Intermediate Water in Meteorological Research Institute ocean general circulation model 1. Subgrid-scale mixing and marginal sea fresh water. *J. Geophys. Res.*, 103, 30885-30903.

概 要

大気中および海水中のクロロフルオロカーボン類を高精度に分析するため、分析装置および分析方法の検討を行った。その結果、大気レベルの標準ガスについてCFC-11で0.25%、CFC-12で0.14%およびCFC-113で0.26%の繰り返し精度で測定を行えた。また、同一水深において2本のニスキン採水器に採取した海水の分析結果は平均相対標準偏差がCFC-11およびCFC-12についてともに0.8%であった。

気象研究所クロロフルオロカーボン類標準ガス (MRI/GRD CFCs Calibration Scale) を確立すべく実験を行ってきた結果、安定な標準ガスを観測の場で使用できる体制が確立した。

気象研究所技術報告一覧表

- 第1号 バックグラウンド大気汚染の測定法の開発 (地球規模大気汚染特別研究班, 1978)
Development of Monitoring Techniques for Global Background Air Pollution. (MRI Special Research Group on Global Atmospheric Pollution, 1978)
- 第2号 主要活火山の地殻変動並びに地熱状態の調査研究 (地震火山研究部, 1979)
Investigation of Ground Movement and Geothermal State of Main Active Volcanoes in Japan. (Seismology and Volcanology Research Division, 1979)
- 第3号 筑波研究学園都市に新設された気象観測用鉄塔施設 (花房龍男・藤谷徳之助・伴野 登・魚津 博, 1979)
On the Meteorological Tower and Its Observational System at Tsukuba Science City. (T. Hanafusa, T. Fujitani, N. Banno, and H. Uozu, 1979)
- 第4号 海底地震常時観測システムの開発 (地震火山研究部, 1980)
Permanent Ocean-Bottom Seismograph Observation System. (Seismology and Volcanology Research Division, 1980)
- 第5号 本州南方海域水温図-400m (又は500m) 深と1,000m深- (1934-1943年及び1954-1980年) (海洋研究部, 1981)
Horizontal Distribution of Temperature in 400m (or 500m) and 1,000m Depth in Sea South of Honshu, Japan and Western-North Pacific Ocean from 1934 to 1943 and from 1954 to 1980. (Oceanographical Research Division, 1981)
- 第6号 成層圏オゾンの破壊につながる大気成分及び紫外日射の観測 (高層物理研究部, 1982)
Observations of the Atmospheric Constituents Related to the Stratospheric ozone Depletion and the Ultraviolet Radiation. (Upper Atmosphere Physics Research Division, 1982)
- 第7号 83型強震計の開発 (地震火山研究部, 1983)
Strong-Motion Seismograph Model 83 for the Japan Meteorological Agency Network. (Seismology and Volcanology Research Division, 1983)
- 第8号 大気中における雪片の融解現象に関する研究 (物理気象研究部, 1984)
The Study of Melting of Snowflakes in the Atmosphere. (Physical Meteorology Research Division, 1984)
- 第9号 御前崎南方沖における海底水圧観測 (地震火山研究部・海洋研究部, 1984)
Bottom Pressure Observation South off Omaezaki, Central Honsyu. (Seismology and Volcanology Research Division and Oceanographical Research Division, 1984)
- 第10号 日本付近の低気圧の統計 (予報研究部, 1984)
Statistics on Cyclones around Japan. (Forecast Research Division, 1984)
- 第11号 局地風と大気汚染質の輸送に関する研究 (応用気象研究部, 1984)
Observations and Numerical Experiments on Local Circulation and Medium-Range Transport of Air Pollutions. (Applied Meteorology Research Division, 1984)
- 第12号 火山活動監視手法に関する研究 (地震火山研究部, 1984)
Investigation on the Techniques for Volcanic Activity Surveillance. (Seismology and Volcanology Research Division, 1984)
- 第13号 気象研究所大気大循環モデル-I (MRI・GCM-I) (予報研究部, 1984)

- A Description of the MRI Atmospheric General Circulation Model (The MRI · GCM - I). (Forecast Research Division, 1984)
- 第14号 台風構造の変化と移動に関する研究—台風7916の一生— (台風研究部, 1985)
A Study on the Changes of the Three · Dimensional Structure and the Movement Speed of the Typhoon through its Life Time. (Typhoon Research Division, 1985)
- 第15号 波浪推算モデルMRIとMRI-IIの相互比較研究—計算結果図集— (海洋気象研究部, 1985)
An Intercamparison Study between the Wave Models MRI and MRI-II -A Compilation of Results-. (Oceanographical Research Division, 1985)
- 第16号 地震予知に関する実験的及び理論的研究 (地震火山研究部, 1985)
Study on Earthquake Prediction by Geophysical Method. (Seismology and Volcanology Research Division, 1985)
- 第17号 北半球地上月平均気温偏差図 (予報研究部, 1986)
Maps of Monthly Mean Surface Temperature Anomalies over the Northern Hemisphere for 1891-1981. (Forecast Research Division, 1986)
- 第18号 中層大気の研究 (高層物理研究部 · 気象衛星研究部 · 予報研究部 · 地磁気観測所, 1986)
Studies of the Middle Atmosphere. (Upper Atmosphere Physics Research Division, Meteorological Satellite Research Division, Forecast Research Division, MRI and the Magnetic Observatory, 1986)
- 第19号 ドップラーレーダによる気象 · 海象の研究 (気象衛星研究部 · 台風研究部 · 予報研究部 · 応用気象研究部 · 海洋研究部, 1986)
Studies on Meteorological and Sea Surface Phenomena by Doppler Radar. (Meteorological Satellite Research Division, Typhoon Research Division, Forecast Research Division, Applied Meteorology Research Division, and Oceanographical Research Division, 1986)
- 第20号 気象研究所対流圏大気大循環モデル (MRI · GCM - I) による12年間分の積分 (予報研究部, 1986)
Mean Statistics of the Tropospheric MRI · GCM - I based on 12-year Integration. (Forecast Research Division, 1986)
- 第21号 宇宙線中間子強度1983-1986 (高層物理研究部, 1987)
Multi-Directional Cosmic Ray Meson Intensity 1983-1986. (Upper Atmosphere Physics Research Division, 1987)
- 第22号 静止気象衛星「ひまわり」画像の噴火噴煙データに基づく噴火活動の解析に関する研究 (地震火山研究部, 1987)
Study on Analysis of Volcanic Eruptions based on Eruption Cloud Image Data obtained by the Geostationary Meteorological satellite (GMS). (Seismology and Volcanology Research Division, 1987)
- 第23号 オホーツク海海洋気候図 (篠原吉雄 · 四竈信行, 1988)
Marine Climatological Atlas of the sea of Okhotsk. (Y. Shinohara and N. Shikama, 1988)
- 第24号 海洋大循環モデルを用いた風の応力異常に対する太平洋の応答実験 (海洋研究部, 1989)
Response Experiment of Pacific Ocean to Anomalous Wind Stress with Ocean General Circulation Model. (Oceanographical Research Division, 1989)
- 第25号 太平洋における海洋諸要素の季節平均分布 (海洋研究部, 1989)
Seasonal Mean Distribution of Sea Properties in the Pacific. (Oceanographical Research Division, 1989)

- 第26号 地震前兆現象のデータベース (地震火山研究部, 1990)
Database of Earthquake Precursors. (Seismology and Volcanology Research Division, 1990)
- 第27号 沖縄地方における梅雨期の降水システムの特性 (台風研究部, 1991)
Characteristics of Precipitation Systems During the Baiu Season in the Okinawa Area. (Typhoon Research Division, 1991)
- 第28号 気象研究所・予報研究部で開発された非静水圧モデル (猪川元興・斉藤和雄, 1991)
Description of a Nonhydrostatic Model Developed at the Forecast Research Department of the MRI. (M. Ikawa and K. Saito, 1991)
- 第29号 雲の放射過程に関する総合的研究 (気候研究部・物理気象研究部・応用気象研究部・気象衛星・観測システム研究部・台風研究部, 1992)
A Synthetic Study on Cloud-Radiation Processes. (Climate Research Department, Physical Meteorology Research Department, Applied Meteorology Research Department, Meteorological Satellite and Observation System Research Department, and Typhoon Research Department, 1992)
- 第30号 大気と海洋・地表とのエネルギー交換過程に関する研究 (三上正男・遠藤昌宏・新野 宏・山崎孝治, 1992)
Studies of Energy Exchange Processes between the Ocean-Ground Surface and Atmosphere. (M. Mikami, M. Endoh, H. Niino, and K. Yamazaki, 1992)
- 第31号 降水日の出現頻度からみた日本の季節推移-30年間の日降水量資料に基づく統計- (秋山孝子, 1993)
Seasonal Transition in Japan, as Revealed by Appearance Frequency of Precipitating-Days. -Statistics of Daily Precipitation Data During 30 Years- (T. Akiyama, 1993)
- 第32号 直下型地震予知に関する観測的研究 (地震火山研究部, 1994)
Observational Study on the Prediction of Disastrous Intraplate Earthquakes. (Seismology and Volcanology Research Department, 1994)
- 第33号 各種気象観測機器による比較観測 (気象衛星・観測システム研究部, 1994)
Intercomparisons of Meteorological Observation Instruments. (Meteorological Satellite and Observation System Research Department, 1994)
- 第34号 硫黄酸化物の長距離輸送モデルと東アジア地域への適用 (応用気象研究部, 1995)
The Long-Range Transport Model of Sulfur Oxides and Its Application to the East Asian Region. (Applied Meteorology Research Department, 1995)
- 第35号 ウインドプロファイラーによる気象の観測法の研究 (気象衛星・観測システム研究部, 1995)
Studies on Wind Profiler Techniques for the Measurements of Winds. (Meteorological Satellite and Observation System Research Department, 1995)
- 第36号 降水・落下塵中の人工放射性核種の分析法及びその地球化学的研究 (地球化学研究部, 1996)
Geochemical Studies and Analytical Methods of Anthropogenic Radionuclides in Fallout Samples. (Geochemical Research Department, 1996)
- 第37号 大気と海洋の地球化学的研究 (1995年及び1996年) (地球化学研究部, 1998)
Geochemical Study of the Atmosphere and Ocean in 1995 and 1996. (Geochemical Research Department, 1998)
- 第38号 鉛直2次元非線形問題 (金久博忠, 1999)
Vertically 2-dimensional Nonlinear Problem, (H. Kanehisa, 1999)

第39号 客観的予報技術の研究 (予報研究部, 2000)

Study on the Objective Forecasting Techniques (Forecast Research Department, 2000)

第40号 南関東地域における応力場と地震活動予測に関する研究 (地震火山研究部, 2000)

Study on Stress Field and Forecast of Seismic Activity in the Kanto Region (Seismology and Volcanology Research Department, 2000)

第41号 電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析および大気中の二酸化炭素と海水中の全炭酸の放射性炭素同位体比の測定 (石井雅男・吉川久幸・松枝秀和, 2000)

Coulometric Precise Analysis of Total Inorganic Carbon in Seawater and Measurements of Radiocarbon for the Carbon

Dioxide in the Atmosphere and for the Total Inorganic Carbon in Seawater (I.Masao, H.Y.Inoue and H.Matsueda,, 2000)

第42号 気象研究所/数値予報課統一非静力学モデル (斉藤和雄・加藤輝之・永戸久喜・室井ちあし, 2001)

Documentation of the Meteorological Research Institute / Numerical Prediction Division Unified Nonhydrostatic Model(Kazuo Saito, Teruyuki Kato, Hisaki Eito and Chiashi Muroi, 2001)

気象研究所

1946年(昭和21)年 設立

所 長 : 理 博 藤 谷 徳之助

予報研究部	部長 :	工 藤 達 也
気候研究部	部長 :	理 博 青 木 孝
台風研究部	部長 :	竹 村 行 雄
物理気象研究部	部長 :	理 博 青 木 忠 生
環境・応用気象研究部	部長 :	理 博 佐 藤 康 雄
気象衛星・観測		
システム研究部	部長 :	理 博 大 野 久 雄
地震火山研究部	部長 :	理 博 濱 田 信 生
海洋研究部	部長 :	農 博 大 山 準 一
地球化学研究部	部長 :	理 博 廣 田 道 夫

気象研究所研究報告

編集委員長 : 青 木 忠 生

編集委員 : 大 関 誠 黒 田 友 二 北 畠 尚 子
楠 研 一 清 野 直 子 中 里 真 久
山 本 剛 靖 中 野 俊 也 石 井 雅 男
事務局 : 鈴 木 修 井 上 卓

気象研究所技術報告は、1978年(昭和53)年の初刊以来、気象研究所が必要の都度発行する刊行物であり、原則として気象研究所職員及びその共同研究者による気象学、海洋学、地震学その他関連の地球科学に関する技術報告、資料報告および総合報告(以下報告という)を掲載する。

気象研究所技術報告の編集は、編集委員会が行う。編集委員会は原稿の掲載の可否を判定する。

本紙に掲載された報告の著作権は気象研究所に帰属する。本紙に掲載された報告を引用する場合は、出所を明示すれば気象研究所の許諾を必要としない。本紙に掲載された報告の全部又は一部を複製、転載、翻訳、あるいはその他に利用する場合は気象研究所の許諾を得なければならない。個人が研究、学習、教育に使用する場合は、出所を明示すれば気象研究所の許諾を必要としない。

気象研究所技術報告 ISSN 0386-4049

第43号

平成16年3月 発行

編集兼
発行者

気 象 研 究 所

〒305-0052 茨城県つくば市長峰1-1

TEL (029) 853-8535

印刷所

前田印刷株式会社

〒305-00336 茨城県つくば市東新井14-3