

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
Climate Research Department
Typhoon Research Department
Physical Meteorology Research Department
Atmospheric Environment and Applied Meteorology
Research Department
Meteorological Satellite and Observation System
Research Department
Seismology and Volcanology Research Department
Oceanographical Research Department
Geochemical Research Department

Director : Mr. Tatsuya Kudo
Director : Dr. Takashi Aoki
Director : Mr. Yukio Takemura
Director : Dr. Tadao Aoki

Director : Dr. Yasuo Sato

Director : Dr. Hisao Ohno
Director : Dr. Nobuo Hamada
Director : Dr. Jun-ichi Ohyama
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 requirment, 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。