

### 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 (Climate 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 μm) 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±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<sub>2</sub>O) と六フッ化硫黄 (SF<sub>6</sub>) 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±0.7 (401.8)	402.3±0.8 (402.5)	238.1±0.6 (238.1)
CPB-19057	51.29±0.20 (51.18)	51.16±0.15 (51.27)	30.29±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

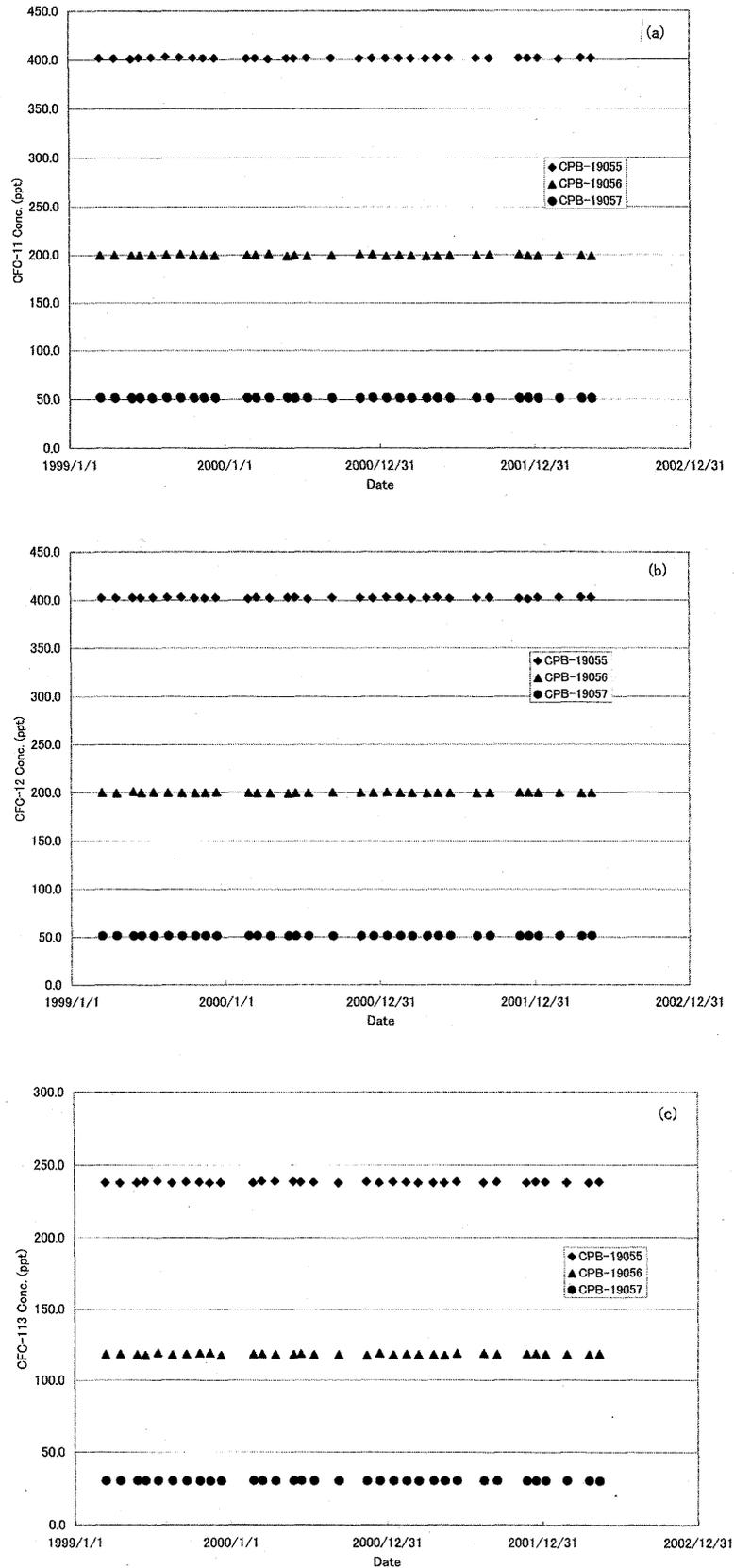


Fig. 3-1 Change in the concentrations of CFCs, CFC-11 (a), CFC-12 (b) and CFC-113 (c), of MRI primary standard gases

### 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。

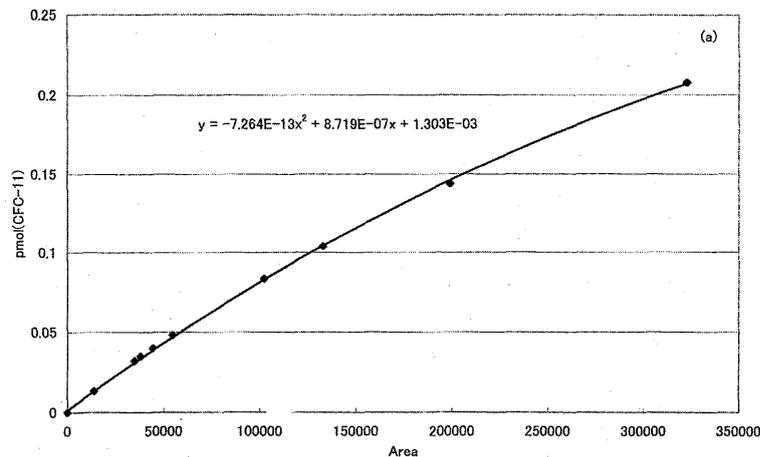


Fig. 3-2 Calibration curves for CFCs, CFC-11 (a), CFC-12 (b) and CFC-113 (c)

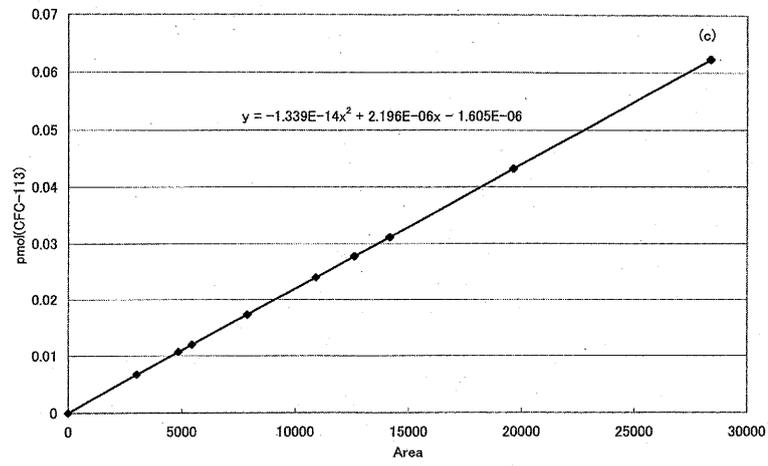
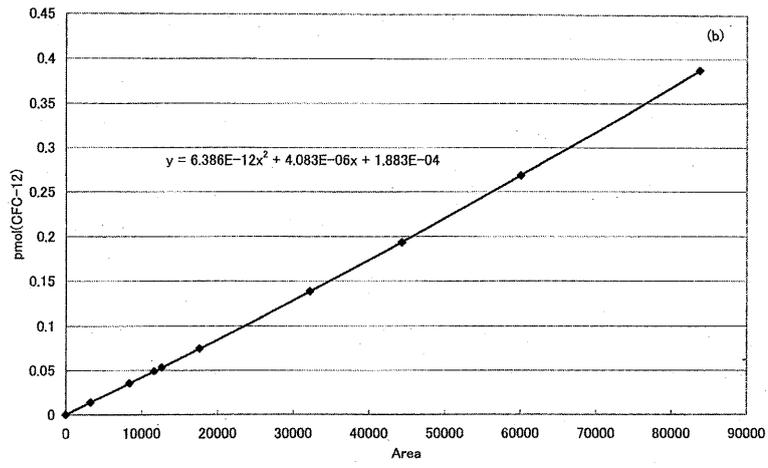


Fig. 3-2 Calibration curves for CFCs, CFC-11 (a), CFC-12 (b) and CFC-113 (c)