

Highly developed precise analysis of atmospheric and  
oceanic sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>)  
and evaluation of SF<sub>6</sub> standard gas stability

BY

Takayuki Tokieda, Masao Ishii, Shu Saito and Takashi Midorikawa  
Geochemical Research Department

気象研究所技術報告

第 51 号

大気および海水中の超微量六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)の測定手法の高度化  
と  
SF<sub>6</sub>標準ガスの長期安定性の評価

時枝隆之、石井雅男、斉藤 秀、緑川 貴  
(地球化学研究部)



気象研究所

METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE, JAPAN

December 2007

# METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE

Established in 1946

Director-General: Mr. Manabu Komiya

Forecast Research Department	Director: Dr. Masato Sugi
Climate Research Department	Director: Dr. Akio Kitoh
Typhoon Research Department	Director: Mr. Masaaki Togashi
Physical Meteorology Research Department	Director: Mr. Tadashi Aso
Atmospheric Environment and Applied Meteorology Research Department	Director: Dr. Hiroatsu Maki
Meteorological Satellite and Observation System Research Department	Director: Mr. Yozo Takayama
Seismology and Volcanology Research Department	Director: Mr. Shigeo Mori
Oceanographic Research Department	Director: Dr. Hiroshi Ishizaki
Geochemical Research Department	Director: Dr. Katsumi Hirose

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

## TECHNICAL REPORTS OF THE METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE

Editor-in-chief: Yozo Takayama

Editors:	Masahiro Hara	Yuhji Kuroda	Akihiko Murata
	Shigenori Haginoya	Hiroaki Naoe	Yuzo Mano
	Takeyasu Yamamoto	Yosuke Fujii	Masao Ishii
Managing Editors:	Takanori Mizuno, Toshiyuki Sakurai		

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.

---

©2007 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.

Highly developed precise analysis of atmospheric and oceanic sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>)  
and evaluation of SF<sub>6</sub> standard gas stability

BY

Takayuki Tokieda, Masao Ishii, Shu Saito and Takashi Midorikawa  
Geochemical Research Department

大気および海水中の超微量六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)の測定手法の高度化  
と  
SF<sub>6</sub>標準ガスの長期安定性の評価

時枝隆之、石井雅男、斉藤 秀、緑川 貴  
(地球化学研究部)

## 巻 頭 言

18 世紀にヨーロッパで産業革命が起きて以来、産業活動の活発化に伴う化石燃料消費の増大によって、大気中では二酸化炭素等の温室効果気体の濃度が増加している。特に、20 世紀の後半になると、温室効果気体の濃度上昇が激化するとともに、ハロカーボン類の発明と使用によって、新たにそれらの濃度上昇も加わっている。これらの微量気体の濃度増加から予想される地球の温暖化やオゾン層の破壊は、水循環の変化を伴う気候変化や海面水位の上昇、その結果として陸上・海洋の生態系への影響などを通じて、人類の生存基盤を揺るがし、国際社会の安定を損なう大きな問題と懸念されている。こうした状況の下で、温室効果気体の分布と変動や、生態系の挙動に関わる物質循環の研究は、気候変動・地球環境問題に関わる諸現象を解明し、その将来を予測する上で、ますます重要性を増している。

気象研究所地球化学研究部では、地球上における温室効果気体とその関連物質をはじめとする化学物質の測定手法の開発、時空間分布の観測、観測データの解析手法の高度化などを通して、物質循環に関する生物地球化学的な研究に深く貢献してきた。

本技術報告に述べる六フッ化硫黄も、ごく微量ながらその強力な温室効果によって地球環境に影響を及ぼすと考えられ、「気候変動に関する国連枠組条約」において排出規制対象とされている 6 種類の温室効果気体の 1 つとなっている。一方、六フッ化硫黄は「地球化学トレーサー」として、大気及び海洋における物理的な循環や混合過程を研究する上でも有用な気体である。

そこで、地球化学研究部では、平成 16 年度から融合型経常研究「大気・海洋間及び海洋表層における炭酸系の季節・経年変動とそのメカニズムの解明に関する観測的研究」および科学研究費補助金研究「海洋 CO<sub>2</sub> 変動の定量化技術の高度化に関する基礎的研究」のもとで六フッ化硫黄の測定手法の高度化に取り組んできた。六フッ化硫黄の測定手法を高度化し、大気や海洋における分布や変動を把握することは、これらの面から重要で、その調査・研究の推進に大きく寄与すると考えられる。さらに、気象庁における技術資料として、今後の地球環境及び海洋調査に関する業務にも貢献できるものとする。

地球化学研究部長 広瀬 勝己

## Abstract

Atmospheric concentration of sulfur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) has been increasing since the 1960s when it began being utilized by industries worldwide. Its contribution to global warming has been a growing concern because of its significant impact as a greenhouse gas and its long lifetime in the atmosphere. In consequence,  $\text{SF}_6$  was selected as one of the gases for reduced emissions at the Third Session of the Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change in 1997.

$\text{SF}_6$  is also expected to be utilized as a chemical tracer for the circulation and the mixing processes in the atmosphere and ocean. It is very difficult to measure  $\text{SF}_6$  in air and seawater due to its extremely low concentration.

Highly improved analytical systems and sampling techniques have been examined to measure  $\text{SF}_6$  in air and seawater with high precision. Consequently, the precision of analysis of standard gas having the level of atmospheric  $\text{SF}_6$  concentration was 0.31%, and that for replicate seawater samples with various  $\text{SF}_6$  concentrations was usually 0.8%.

In addition, as a result of long-term monitoring for the  $\text{SF}_6$  standard gas, it became practicable to supply  $\text{SF}_6$  standard gas that does not change in concentration for a long period, and the Meteorological Research Institute  $\text{SF}_6$  Calibration Scale (MRI  $\text{SF}_6$  Calibration Scale) was established.

## 概 要

六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ ) は、1960 年以降の工業活動にともなって、その大気中濃度が急激に増加している。その極めて強力な地球温暖化能と、極めて長い大気中での寿命のため、将来にわたる地球温暖化への寄与が懸念されはじめ、1997 年の第 3 回気候変動枠組条約締結国会議 (COP3) において、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )、メタン ( $\text{CH}_4$ )、一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ )、ハイドロフルオロカーボン類 (HFCs)、パーフルオロカーボン類 (PFCs) とともに削減対象物質に指定された。

$\text{SF}_6$  はまた、大気や海洋の循環や混合過程の研究のための化学トレーサーとしての利用が期待されている。大気中の  $\text{CO}_2$  やクロロフルオロカーボン類 (CFCs) などに用いられている気柱存在量測定のための光学的手法が  $\text{SF}_6$  についても開発中であるが、地球科学的諸過程をより高い精度で理解するためには、高密度な水平分布にあわせて鉛直分布、すなわち濃度分布の取得が必要となる。また、とくに  $\text{SF}_6$  の海水中での最大濃度は現在、1 fmol/kg ( $10^{-15}\text{mol/kg}$ ) 程度であるため、amol/kg ( $10^{-18}\text{mol/kg}$ ) レベルの測定が要求され、必然的に分離・濃縮と高感度の検出器の利用が不可欠となる。

本研究では、ECD 検出器を用いたガスクロマトグラフ分析システムと海水の採水システムを高度に無汚染化し、高精度の大気及び海水中の  $\text{SF}_6$  の分析を試みた。その結果、海水中の  $\text{SF}_6$  の検出限界を 0.015fmol/kg にまで低減させることに成功した。また、大気濃度レベルの標準ガスの分析を 0.31 % の繰り返し精度、および表層海水の分析を  $0.8 \pm 0.5$  % の繰り返し精度で行うことができた。さらに、気象研究所  $\text{SF}_6$  標準ガス (MRI  $\text{SF}_6$  Calibration Scale) を確立するため長期にわたるモニタリングを行ってきた結果、標準ガスの安定性が確認でき、大気試料や海洋試料への応用が可能になった。

# 目 次

はじめに

1. 六フッ化硫黄 (SF <sub>6</sub> ) について .....	1
1-1 SF <sub>6</sub> とは .....	1
1-2 温室効果気体としての SF <sub>6</sub> .....	1
1-3 大気中における SF <sub>6</sub> .....	1
1-4 海洋における SF <sub>6</sub> .....	2
1-5 地球化学トレーサーとしての SF <sub>6</sub> .....	2
2. 分析方法 .....	5
2-1 達成目標 .....	5
2-2 分析システムの概要 .....	5
2-2-1 分離濃縮装置 .....	5
2-2-2 カラム類 .....	7
2-2-3 定容管 .....	8
2-2-4 ガスクロマトグラフ .....	9
2-3 試料採取 .....	9
2-3-1 超微量海水溶存気体分析用試料瓶を用いた海水試料の採取 .....	9
2-3-2 大気試料の採取 .....	10
2-4 分析手順 .....	11
2-4-1 分析条件の設定 .....	11
2-4-2 海水試料の分析 .....	13
2-4-3 大気および標準ガス試料の分析 .....	13
2-4-4 大気および海水中の SF <sub>6</sub> 濃度の算出 .....	14
2-5 分析条件の決定 .....	15
2-5-1 トラップ保持最大時間の確認 .....	15
2-5-2 脱気時間（トラップ時間）の決定 .....	15
2-5-3 バックフラッシュ時間の決定 .....	16
2-6 分析システムの保守・管理 .....	17

3. 標準ガスと標準化	18
3-1MRI SF <sub>6</sub> Calibration scale	18
3-2 ワーキングスタンダードガスの検定・管理	19
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	19
3-2-2 ワーキングスタンダードガス検定値のモニター	20
3-2-3 ワーキングスタンダードガスの現場での使用	21
3-2-4 ワーキングスタンダードガスの最終検定	21
3-2-5 現場データの標準化	21
3-3 検量線	21
4. 分析システムの性能と観測例	23
4-1 分析システムの性能	23
4-1-1 繰り返し分析精度	23
4-1-2 検出限界	24
4-2 観測例	24
4-2-1 大気試料分析	24
4-2-2 海水試料分析	24
4-3 最後に	26
参考文献	27

## はじめに

最も強力な温室効果能を持つガスの一つとして知られる六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ ) は、京都議定書の削減対象ガスの一つにあげられている。モントリオール議定書において対象物質となっているクロロフルオロカーボン類 (CFCs) はその代替品 (代替フロン) の使用によって工業活動に支障をきたすことがなくなったため、既に先進国ではその製造が禁止されている。しかし  $\text{SF}_6$  については、その特殊性から今後も当面は工業界において必要な物質であり、全廃と言う形ではなく、製造はするが大気への放出量を最小限に抑えることで削減目標を達成しようとしており、今後もその大気中の濃度は増加することが予想される。

$\text{SF}_6$  は温室効果気体という負の側面のみでなく、CFCs などと同様に地球科学の分野で化学トレーサーとして学術利用できるという正の側面ももち合わせている。特に製造や使用の廃止に伴って大気での減少が予想される CFCs に代わる新たな化学トレーサーとして大いに期待されている。しかし、大気中の濃度や海水に対する溶解度の低さからその測定は極めて困難である。そのためそのトレーサー利用は、比較的 analysis が容易な大気試料の分析による大気循環と混合過程の研究や、海洋や湖沼に大量の  $\text{SF}_6$  を注入しそれを分析することによる水の循環や気体交換過程の研究に限定されてきた。しかし CFCs に代わる海洋の循環の変動性を研究する上では、大気から海洋表面でのガス交換によって海洋にもたらされたいわばバックグラウンドの  $\text{SF}_6$  を高精度に測定することが必要となる。それと同時に今後データを定期的 to 取得し比較していく上で測定データの”スケール”となる”標準物質”を維持し続けることもきわめて重要となる。

本研究では、海水中の溶存 CFCs 高精度分析に実績のある著者らが、採取技術と分析システムの高度な清浄化により、 $\text{SF}_6$  のより高精度で低検出限界の海水中溶存  $\text{SF}_6$  分析の実現を目的として分析技術を開発した。本論においては、まず第 1 章で、 $\text{SF}_6$  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る。第 2 章においては高精度、低検出限界を達成した  $\text{SF}_6$  の分析方法を記述する。さらに第 3 章では、大気および海水中  $\text{SF}_6$  の標準化のために用いられている標準ガス (MRI  $\text{SF}_6$  Calibration Scale) について述べることとする。

# 1. 六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)について

## 1-1. SF<sub>6</sub>とは

SF<sub>6</sub>は、フッ素 (F) と硫黄 (S) からなる化合物である。常温大気圧下では化学的に極めて安定度が高く、無毒、無臭、無色、不燃性の高い気体である (Table 1)。1960年代から電力供給プラントにおける装置や電子機器の絶縁材として、またアルミニウム・マグネシウムの精錬時に使用するため製造されるようになってきた。

現在のその大気中濃度は極めて低い。しかし、Maiss et al. (1996)は、1970年頃の大気中 SF<sub>6</sub>濃度が 0.03ppt (0.03 × 10<sup>-12</sup>) 程度であったのに対し、1990年頃には 3ppt に達したことを報告しており、近年急激に増加を続けている気体の一つである。

Table 1-1 Physicality of SF<sub>6</sub>.

化学式	SF <sub>6</sub>	
分子量	146.05	
昇華点	-63.9°C (1atm)	
融点	-50.8°C (224kPa)	
沸点	-63.9°C (1atm、昇華)	
臨界定数	温度	45.60°C
	圧力	3764kPa
	密度	729kg/m <sup>3</sup>
比重	(空気=1)	5.11 (20°C、1atm)
密度	(気体)	6.04kg/m <sup>3</sup> (25°C、1atm)
	(液体)	1339kg/m <sup>3</sup> (25°C)
蒸気圧		1264kPa (0°C)
		2109kPa (20°C)
		3327kPa (40°C)
表面張力	8.02mN/m (-20°C)	
粘度	(気体)	1.5 × 10 <sup>-6</sup> Pa·s (25°C、1atm)
	(液体)	27.7 × 10 <sup>-6</sup> Pa·s (25°C)
屈折率	1.000783 (0°C、1atm)	
絶縁油への溶解度	0.408mLSF <sub>6</sub> /mL油	
水への溶解度	0.0063mLSF <sub>6</sub> /mL水	
SF <sub>6</sub> への水の溶解度	0.01%	
絶縁耐力	2.3~2.5 (N <sub>2</sub> =1)	
誘電率	1.002 (25°C、1atm)	
誘電正接=tan δ	< 2 × 10 <sup>-7</sup> (25°C、101kPa)	

## 1-2. 温室効果気体としての SF<sub>6</sub>

SF<sub>6</sub>は、二酸化炭素比での地球温暖化係数(GWP<sub>100</sub>)が 23900 と極めて大きく、またその安定性から大気中の寿命が 3200年と極めて長いため、長期にわたる環境への影響が考慮される。そのため 1997年の地球温暖化防止京都会議 (第3回気候変動枠組条約締約国会議、COP3) において二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、メタン (CH<sub>4</sub>)、一酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O)、ハイドロフルオロカーボン類 (HFCs)、パーフルオロカーボン類 (PFCs) とともに削減対象物質に指定された (気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書)。これによると、1990年 (ただし、HFCs、PFCs および SF<sub>6</sub>は 1995年) の排出量を基準に、2008年から 2012年までの先進国全体で二酸化炭素換算で 5% (日本は 6%) 削減するというものである。ただし、SF<sub>6</sub>は電力の安定供給のために必要不可欠であり、またその代替物質の開発が進んでいないため、現在もその使用は継続され、放出を抑える努力が払われているにすぎない。

## 1-3. 大気における SF<sub>6</sub>

Harnisch and Eisenhauer (1998)は、ホタル石 (fluorite、CaF<sub>2</sub>) 中での SF<sub>6</sub>について記述し、大陸地殻が SF<sub>6</sub>を貯蔵し大気へ供給している可能性を示唆した。しかし、その大気への寄与は極めて小さく、大気濃度にしておよそ 0.01ppt 分が地殻由来の SF<sub>6</sub>であるとしている。自然界における SF<sub>6</sub>の大気への供給源は現在のところそのほかに報告されていないことから大気への SF<sub>6</sub>の供給源は人間活動に伴うものがほぼすべてであると言っても過言ではない。

Figure 1-1 に SF<sub>6</sub>の大気中濃度の変遷を、CFCs (CFC-11, CFC-12, CFC-113) のそれと合わせて示す。いずれも 1960年以降の工業活動の活発化にともなって急激にその大気中濃度が増加を始めている。SF<sub>6</sub>が CFCs と大きく異なるのは、CFCs がモントリオール議定書の発効によって 1990年以降増加速度が低下し始めたのに対

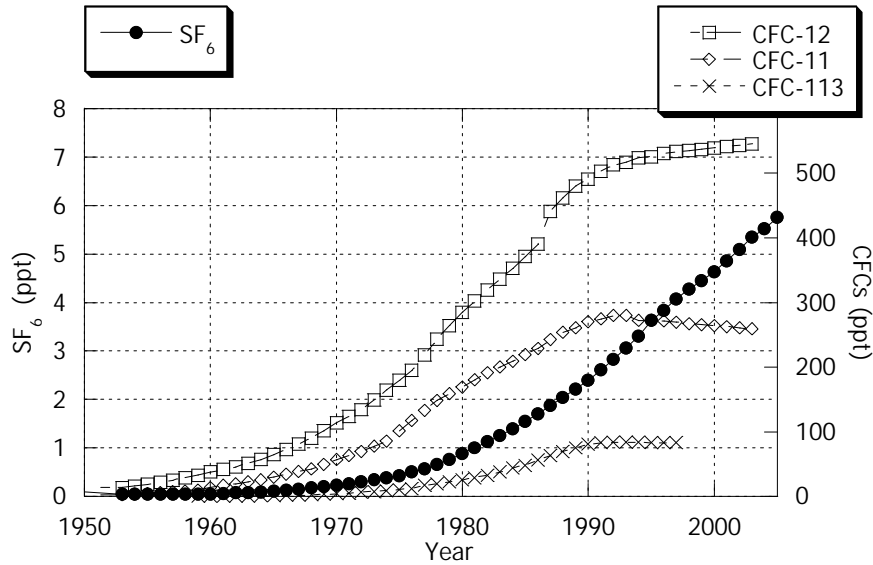


Figure 1-1 Time evolution of atmospheric SF<sub>6</sub>, CFC-11, CFC-12 and CFC-113. This figure is based on Walker et al. (2000), Maiss and Brenninkmeijer (1998) and Bullister et al. (2002).

し、SF<sub>6</sub>は今なお大気中で濃度を上昇させ続けていることである。

前述してきたように SF<sub>6</sub> は大気中において極めて安定であり、大気中での寿命は極めて長い。そのため、大気中での SF<sub>6</sub> の濃度は気塊の混合過程でのみ変化する保存成分として取り扱うことができる。

#### 1-4. 海洋における SF<sub>6</sub>

大気中に放出された SF<sub>6</sub> 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 SF<sub>6</sub> は、ほぼすべてが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 SF<sub>6</sub> の平衡(飽和)濃度 [SF<sub>6</sub>]<sub>eq</sub> は Henry の法則に従い、大気中分圧(P<sub>SF6air</sub>)と、Figure 1-2 で示した海水の塩分と水温の関数で表される溶解度 (Sol.)と気圧(Press.)の積

$$[SF_6]_{eq} = P_{SF6air} \times Sol. \times Press.$$

で表される (Figure 1-3 Bullister et al. 2002)。海水においても SF<sub>6</sub> 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 SF<sub>6</sub> 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 CFCs 同様に海水の動きを追跡する化学トレーサー(追跡子)として、海洋学の分野での利用が期待されている。

#### 1-5. 地球化学トレーサーとしての SF<sub>6</sub>

最も初期の大気における SF<sub>6</sub> 濃度の測定値は Lovelock (1971)によって報告された。その中で彼は 1970 年における大気中 SF<sub>6</sub> 測定値を 0.03ppt と報告している。Elias et al. (1976)、Krey et al. (1977)あるいは Singh et al. (1977)によって報告された 1970 年代の大気中 SF<sub>6</sub> 測定値は、いずれも 1ppt 以下であった。その後、各地で観測が実施され(例えば Hirota and Muramatsu 1986、Ko et al. 1993 他)、その増加が報告されてきた。Maiss and Levin (1994)や Maiss and Brenninkmeijer (1998)は彼らの高精度長期ネットワーク観測による値と過去の観測値、さらに人間活動により大気中に放出された SF<sub>6</sub> 量をもとに 1970 年以降の大気中 SF<sub>6</sub> の時系列を作成し、1990 年代前半の年増加率が実に 8%を超えていたことを報じた。

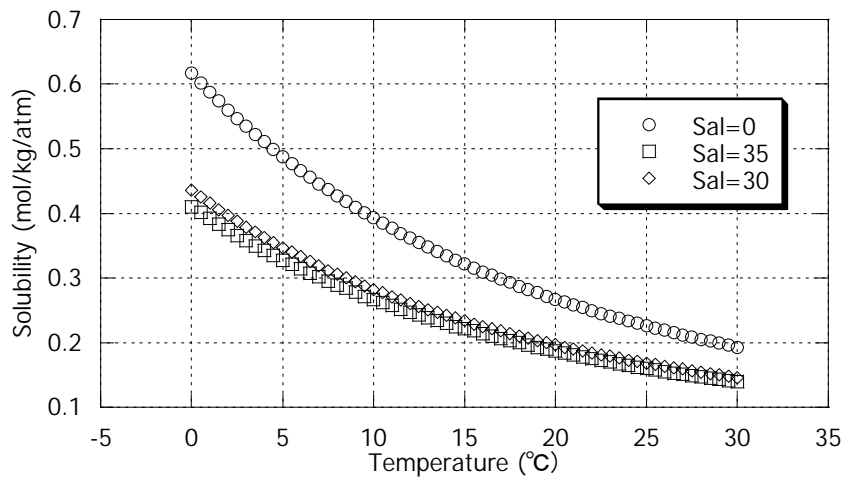


Figure 1-2 Temperature dependence of solubility for SF<sub>6</sub> in water and seawater.

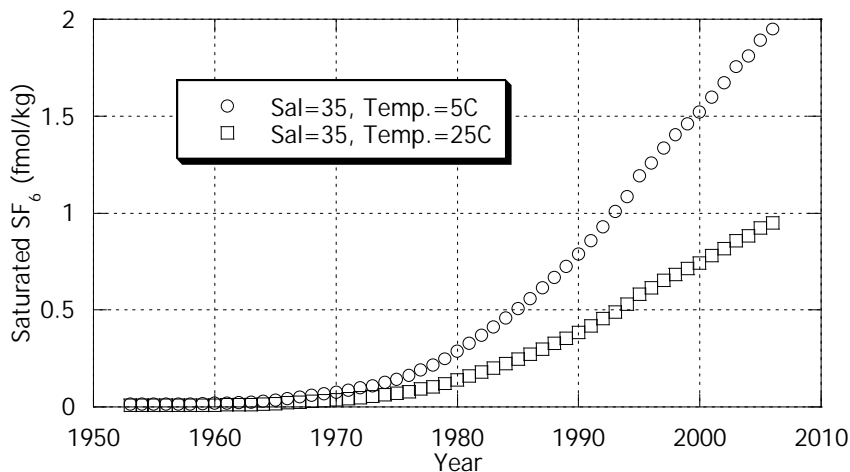


Figure 1-3 Time history of concentration of saturated SF<sub>6</sub> in surface seawater.

Maiss et al. (1996)やGeller et al. (1997)は、SF<sub>6</sub>の子午線方向の分布から南北半球での気体交換速度を見積もっている。またElkins et al. (1996)は、大気圏でのSF<sub>6</sub>の鉛直空間分布を描いた。その結果は、CFCsが存在しない高層においてもSF<sub>6</sub>が存在しているというもので、大気圏におけるその物質の極めて長い寿命を示唆した。Strunk et al. (2000)は、大気圏鉛直分布観測を中間圏にまで拡張し、そこでのSF<sub>6</sub>分解の可能性を示した。

Levin and Hesshaimer (1996)やKjellström et al. (2000)をはじめ数多くの研究が、大気循環モデル研究での出力を評価するために大気中SF<sub>6</sub>の測定値を用いてきた。

水圏における研究は、1980年代中頃に始まった。はじめは、SF<sub>6</sub>の大気中濃度及び湖水、海水あるいは地下水への溶解度が低いことから、その測定が困難だったが、1984年における北東大西洋における鉛直分布がWatson et al. (1985)により報告されている。彼らはヘッドスペース法による測定結果として、深層水の形成されるこの海域でSF<sub>6</sub>が水深およそ1000mにまで貫入していることを報告した。

しかし、大気から水面（海面や湖面）を通して水圏に溶入したいわばバックグラウンド  $\text{SF}_6$  を扱った研究は当時まれで、多くは高濃度に  $\text{SF}_6$  が溶解した溶液を水圏に人工的にスパイクし、その移動や拡散の様子を追跡する研究であった。Wanninkhof et al. (1985)は、世界に先駆けて  $\text{SF}_6$  スパイク実験をニューヨーク州 Rockland Lake で行い、気圏-水圏間のガス交換係数を風速の関数として表した。Upstill-Goddard et al. (1990)もまた、湖での  $\text{SF}_6$  スパイク実験を行った。

海洋においては、スパイクした  $\text{SF}_6$  の高濃度のパッチを追いかけることで海水の輸送、混合過程が研究されてきた (Watson et al. 1991a, Ledwell and Watson 1991, Law et al. 1998, Dillon et al. 1999 他)。また、Watson et al. (1991b)は、 $\text{SF}_6$  と合わせて  $^3\text{He}$  を海洋にスパイクし、 $\text{SF}_6$  を輸送、混合のトレーサーに、また  $^3\text{He}$  を気体交換のトレーサーとして用いた。

2000年代になってようやくスパイクによらずに大気からもたらされた海水中のバックグラウンドの  $\text{SF}_6$  の測定がいくつか行われた (Law and Watson 2001, Watanabe et al. 2003, Tanhua et al. 2004 など)。それらは、いずれも水塊が海面にいた時からどれくらいの時間でそこに到達したかを知る「トレーサー年齢」を見積もるために用いられている。それは  $\text{SF}_6$  が、CFCs のように

- a. 大気における濃度の時系列がわかり、
- b. 海水に対する溶解度がわかり、
- c. 安定で非活性なため混合のみによってその濃度が変化する保存成分として扱える、

化学物質であることに由来する。

また地下水についても海水同様に年齢見積もりのために用いられている (例えば Bauer et al. 2001 など)。

いくつかの研究が海水の高精度分析のために払われた (Wanninkhof 1991, Law et al. 1994, Upstill-Goddard et al. 1991 など)。しかし、現状では海水中の  $\text{SF}_6$  検出限界が  $0.05\text{fmol/kg}$  (f: femto ( $10^{-15}$ )) 程度であり、より深い、より古い海水への応用は難しい。

## 2. 分析方法

### 2-1. 達成目標

本研究は、SF<sub>6</sub>を高精度に測定し、海水中のSF<sub>6</sub>についてより深い水深のより低濃度のSF<sub>6</sub>を検出可能にするものである。本研究の達成目標を大気中濃度レベル（およそ6ppt）のガス試料測定について0.5%程度の繰り返し精度、海水中のSF<sub>6</sub>の検出限界を0.02fmol/kgとする。これらの値は、現在の大気での年増加速度である6%に比べて充分小さなものであり、北太平洋における中層付近の水塊について1970年代前半（大気中濃度が0.2~0.3ppt）までの水塊年齢を決定可能にするものである。

### 2-2. 分析システムの概要

開発したSF<sub>6</sub>システムは、大きく分けると次の2つの装置からなる。

- a. 分離濃縮装置およびその制御部
- b. 検出装置（ガスクロマトグラフ）とデータ処理部

それぞれの詳細について以下に記述する。

#### 2-2-1. 分離濃縮装置

海水および大気中のSF<sub>6</sub>を分析するためのライン図をFigure 2-1に示す。

溶存気体の分析に際しての試料溶液からの目的成分の分離濃縮には、

- a. Purge and Trap 法
- b. Head Space 平衡法

の2種類が用いられる。前者は目的成分を含まず、また目的成分と反応しない気体（パージガス）を通じる気泡を試料溶液に発生させることで、目的成分を気泡中に移動させ、目的成分に対して吸着能を有する充填材に通ず

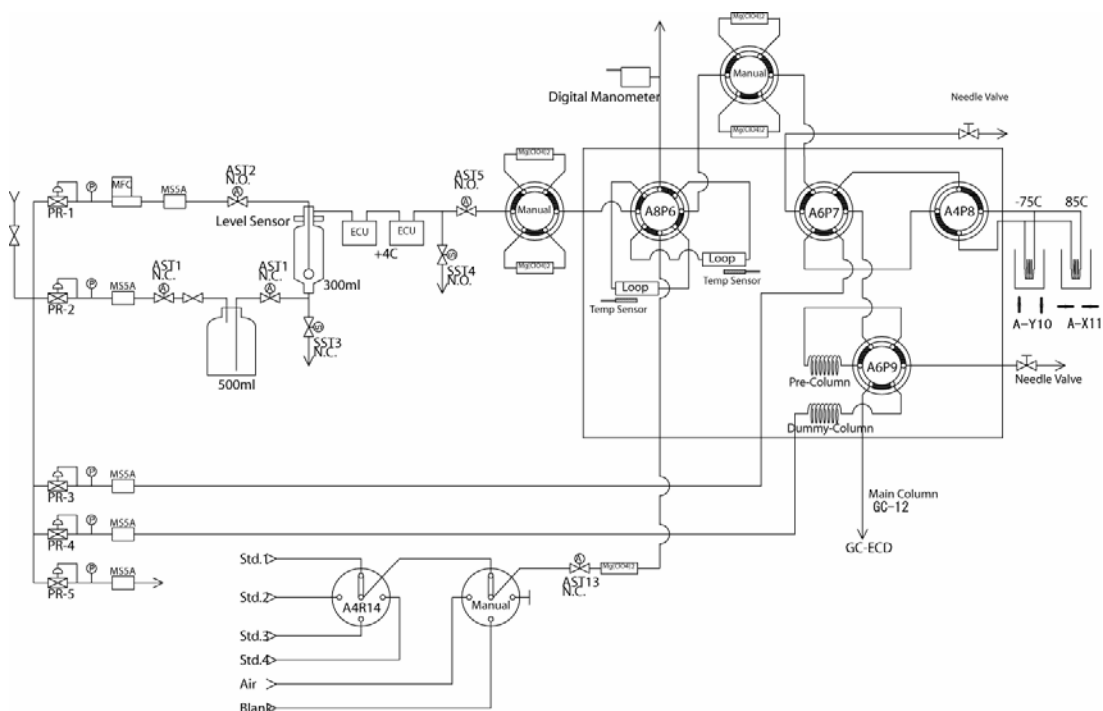


Figure 2-1 Schematic diagram of SF<sub>6</sub> analytical system.

ることで、充填材上に吸着させる（トラップ）。そののちトラップから脱着させ検出器で測定を行うことで試料溶液中の目的成分の濃度を見積もる方法である。一方後者は、試料溶液と目的成分を含まず、また反応しない気体を密封容器中で接触させることで、気液平衡を確保し、その気体中に存在する目的成分をトラップして（省略する場合もある）、検出器で測定を行う方法である。今回、海水中 SF<sub>6</sub> 測定のために用意したのは、**Purge and Trap** 方式による装置である。

本装置では、パージガスおよび検出器内に目的成分を導くキャリアガスとして、高純度窒素ガス（純度 99.99995%以上）を用いた。高純度窒素ガスを用いてはいるが、高圧シリンダー（ボンベ）内やボンベに取り付けた調圧器から出るわずかな SF<sub>6</sub> をも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 カラムをボンベ調圧器のあとに接続して使用する。この MS-13X カラムは高純度窒素ガスの残圧が減り、ボンベを交換するごとに、エージングしたものと取り換えて使用した。キャリアガス乾燥管 MS-13X カラムを通り SF<sub>6</sub> 等が除去されたパージガスは 5 方に分岐され、それぞれ圧力調整器(PR)で圧力が調整される。圧力調整器を通ることにより再び SF<sub>6</sub> の汚染を受ける可能性があるため、それぞれの流路に MS-5A カラム (M.S) を取り付ける。これらについては、PR-1 流路のパージガスは後に数分間 SF<sub>6</sub> 等が濃縮されることとなるので、2 週間に 1 度程度 MS-5A カラムをエージングする必要がある。そのほかのもの、特に PR-3 と PR-4 流路については、クロマトグラムのベースラインにノイズが見られるようになったら交換する。

流路切り換え用のためのバルブ類には、いずれもグリースを使用せず、また大気中の SF<sub>6</sub> が拡散によりバルブのローターを通して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、A6P7、A4P8 および A6P9 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、また A4R14 および A8P6 のバルブは標準ガスの分析を自動的に連続して行うために、エアー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による圧縮空気によって制御しながら用いている。Manual と記された 4 方切換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。

ガラス製の脱気筒には、内部に目合い規格 G-2 ないしは G-3 のボール状のガラスフリットが入っている。その両端は O-リングを内蔵する 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 社製のステンレス製ユニオンを用いている。

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。ここで使用する器材類は、本研究の目的とする低検出限界を達成するため、すべて海水中 CFCs 分析に使用可能な SF<sub>6</sub> について極めて高度に清浄化されたものを選んだ。

#### a. 流量調節ユニット

- ・ボンベ調圧器 島津製作所社製 カスタム V 付調圧器 N<sub>2</sub> (R)
- ・メタルダイヤフラム式ストップバルブ SS-4H (PR-1, 2, 3, 4)
- ・メタルダイヤフラム式圧力調整器 RD-3113 (PR-1, 2, 3, 4, 5)

圧力調整範囲：58.8～588kPa

- ・圧力計

目盛：0～1.0MPa

#### b. マスフローコントローラ (MFC)

- ・本体：SEC-E40

- ・制御ユニット：PAC-D2
- ・接続ケーブル：SC-EH2-1M
- c. 抽出部ユニット
  - ・エア駆動型ストップバルブ FPR-ND-91-6.35 (AST-1.2.5)
  - ・メタルダイヤフラム式ストップバルブ SS-4H (SST-3.4)
  - ・液面センサーHPQ-T (Level Sensor)
  - ・脱気筒
    - 容量：300ml
  - ・電子冷却器 (ECU)
    - 冷却温度：4℃
- d. 導入部ユニット
  - ・エア駆動型 8 方切換バルブ Valco A4C8UWE-PH (A8P6)
  - ・エア駆動型 6 方切換バルブ Valco A4C6UWE-PH (A6P7, A6P9)
  - ・エア駆動型 4 方切換バルブ Valco A4C4UWE-PH (A4P8)
  - ・温度センサー (Temp. Sensor)
    - センサー部仕様：Pt-100
  - ・除湿管 (Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)
    - 充填物：過塩素酸マグネシウム (元素分析用)
    - 材質：SUS316
  - ・温度センサー変換ユニット
    - アナログ出力：0～5V
- e. アナログ気圧変換器 PTB210
  - アナログ出力：0～5V
  - 電源：DC12V
  - 精度：±0.3hPa
- f. ニードルバルブ NC-4B (NV)
- g. エアシリンダー昇降器 (上下・左右) CDM2KL25-200A、CY1L20H-450B-A73 (A-Y10,A-X11)
- h. 手動ロータリーバルブ TSFR-4 (Manual)
- i. バルブ駆動用シーケンスソフト (Timer Pro) 及び制御用パソコン
- j. バルブ駆動用 I/O ボックス及びエア出力ボックス

## 2-2-2. カラム類

本装置に用いているカラム類の一覧を Table 2-1 に示し、その詳細について以下に記す。

Table 2-1 Analytical columns used for determination of SF<sub>6</sub>.

	Packing Material	Mesh	Length(m)	Diameter (mm)
Water vapor remonal Column:	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—	0.1	7.6
Trapping Column:	Porapak Q	80/100	0.2	2.2
Pre-cut Column:	MS-5A	80/100	0.3	2.2
GC main column:	MS-5A	80/100	2.6	2.2

a. 脱気ガス乾燥カラム ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ )

外径 3/8 インチのステンレス(SUS-316)管 20cm に以下の手順で充填剤を入れる。

- ① 末端から 5cm 程度は充填しない
- 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 10cm 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 20 サンプル毎 (1 測点ごと) 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 30cm に以下の手順で充填剤を入れる。

- ① 末端から 5cm 程度は充填しない
- ② 石英ウール(小指のツメ程度のものを 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 Porapak-Q(80/100mesh)を 20cm 充填
- ⑤ 石英ウール (先と同様)

c. プレカットおよびダミーカラム

外径 1/8 インチのステンレス管 40cm に以下の手順で充填を行う。

- ① 末端から 5cm 程度は充填しない
- ② 石英ウール(小指のツメ程度のものを 3 回に分けてつめる)
- ③ MS-5A (80/100mesh) 30cm
- ④ 石英ウール

d. メインカラム

外径 1/8 インチのステンレス管 300cm 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(小指のツメ程度のものを 3 回に分けてつめる)
- ③ MS-5A (80/100mesh) 260cm
- ④ 石英ウール

### 2-2-3. 定容管

本装置には、大気および標準ガスを一定量をはかり取るための、大小各 1 本ずつの定容管 (LOOP) が設けられている。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。

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 1/1000cm<sup>3</sup>まで決定する。

本装置に取り付けられている定容管は、20°C、1atm で

ガス定容管 (大) 3.033cm<sup>3</sup>

ガス定容管 (小) 1.483cm<sup>3</sup>

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。

## 2-2-4. ガスクロマトグラフ

超微量の SF<sub>6</sub> 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)が用いられているが、本装置には 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。β線を放出する放射性物質の Ni-63 を使用する検出器に窒素等のキャリアガスを導入すると、窒素分子はイオン化される。ここに塩素、フッ素などのハロゲン元素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て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。

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、ピーク面積を計算するために、本装置には島津社製インテグレータ CR-7A を用いた。

## 2-3. 試料採取

### 2-3-1. 超微量海水溶存気体分析用試料瓶を用いた海水試料の採取

SF<sub>6</sub>はその大気中濃度および海水への溶解度がともに低いので、海水中における濃度は極めて低い(最大でも数 fmol/kg 程度)。本研究の目的とする高精度で低検出限界を達成するためには、

- a. ブランク値を最小限にする
- b. 採取から分析までの間の試料の変質を防ぐ

ことが必要となる。同様に海水中濃度が低い CFCs の分析用試料の採取(サブサンプリング)には、ガラス製注射筒が用いられてきた。この利点は、

- a. 高濃度の CFCs を含む大気と接触して汚染することなく海水試料を採水器から採取・保存でき、分析装置に導入できる、
- b. 使用採取後、分析に供されるまでの間、注射筒のピストンを輪ゴム等で加圧することで試料からのガス類の脱ガスや試料の熱膨張・収縮に伴う試料瓶の破損を防ぐことができる、

ことにある。SF<sub>6</sub>分析に際してもガラス注射筒を用いることができれば良いが、海水中の SF<sub>6</sub>の濃度は CFCs よりおよそ3桁も低いので、より多くの試料を分析に供することがその分析精度を向上させる上で必要不可欠となってくる。大型のガラス注射筒は市販品として存在するが、とても高価な上、大型であることでそのハンドリングは難しくなる。そこで本研究では、ガラス注射筒の利点をできる限り活用できる新たな分析用試料瓶を作成した。

Figure 2-2 にその概略図を示す。試料瓶は一般的な 1000cm<sup>3</sup> の試料瓶に対して改良を施したもので、

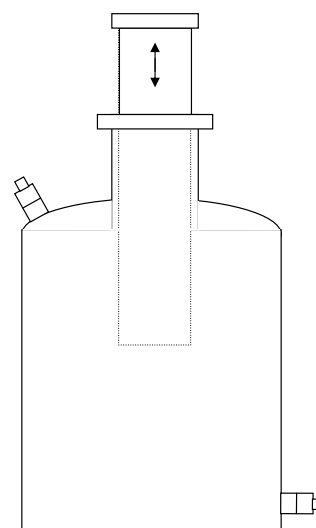


Figure 2-2 Schematic diagram of sample bottle for measurement of dissolved trace gases.

- a. 瓶の上下2箇所にはルアロック型の口を取り付け、それぞれに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)を使用
- b. 瓶のふたの代わりにピストンを導入

したものである。

海面下の海水試料の採取には CFCs 分析の試料採取と同様に、大型(10L 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、また、上下の両ふたはゴム管ではなくステンレス製のバネを用いたニスキン採水器を用いることが望ましい。

ニスキン採取器からの本研究で作成し使用した分析用試料瓶への分取手順を以下に示す。

- ① 試料瓶の下側の給水排水口とニスキン採水器の排水口は、排気しながら 60°C で 1 晩焼き出しを行ったタイゴンチューブ (内径 7mm) で接続する。
- ② 試料瓶上下に取り付けた三方活栓を開き、ニスキン採水器より試料海水を瓶内に導入する。その際、試料瓶のピストンは押し込まれた状態にしておく。
- ③ 海水試料が試料瓶の肩辺りまで来たら、試料瓶を傾けて、瓶上部、特にピストン周辺に残った気泡を試料瓶上の排水口から排出する。
- ④ 瓶内が海水で満たされたら、排水口の三方活栓を閉じて、ピストン下部が試料瓶の肩まで上がってくるまで待つ。
- ⑤ その後、試料瓶上側三方活栓を開き、ピストンを押し込んで加圧し、海水を排出させる。
- ⑥ ピストンを押し切ったら、再び上側三方活栓を閉じて海水を満たしていき、ピストン下部が試料瓶の肩になるのを待つ。
- ⑦ ④⑤⑥④の順に操作を繰り返した後、ピストンを固定し、上側三方活栓を開いて、海水試料をオーバーフローさせる。
- ⑧ およそ 1 L の海水をオーバーフローさせた後、上側三方活栓、下側三方活栓の順に栓を閉じて、ニスキン採水器と繋いだチューブをはずす。
- ⑨ ピストン上部と試料瓶下部との間に輪ゴムをかけて試料分析までの間の脱ガスを防ぐために加圧し、ピストンとシリンダーの間での試料海水との大気との接触を避けるために表面海水で満たした容器内に試料瓶を保存する。

### 2-3-2. 大気試料の採取

大気試料を採取するには、

- a. 直接ポンプで大気を分離濃縮装置に導入する方法
- b. 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 100cm<sup>3</sup> ガラス製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。

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。

## 2-4. 分析手順

### 2-4-1. 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 $-70^{\circ}\text{C}$ 以下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 $80^{\circ}\text{C}$ 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メ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 $65^{\circ}\text{C}$ 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 $330^{\circ}\text{C}$ 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なので、とくに注意して調整すべきである。本システムの場合、流量の調整はマスフローコントローラ (MFC) と圧力調整器 (PR-2, 3, 4, 5) で行なうようになっている。

##### (c-1) キャリアガス調圧器

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

##### (c-2) PR-1 流路の調整

PR-1 流路は試料水から目的とする $\text{SF}_6$ を脱気するために用いる。PR-1の流路途中に設けられたMFCにより自動的に流量が調整され、特に重要となる脱気流量を常に一定に保つよう設計されている。PR-1はそのゲージで $250\text{kPa}$ 程度に加圧し、MFCにより $200\text{cm}^3/\text{min}$ に調整する。

##### (c-3) PR-2の調整

この流路は試料瓶中の海水を脱気筒に導くために用いる。PR-2の圧力ゲージで $200\text{kPa}$ になるよう設定する。

##### (c-4) PR-3の調整

図中A6P7とA4P8が黒、A6P9が白の流路でガスが流れるようバルブを切り替えた状態で、さらにトラップカラムを湯浴につけた状態でガスクロマトグラムからの排気流量が $40\text{cm}^3/\text{min}$ となるようPR-3を調整する。

##### (c-5) PR-4の調整

A6P7、A4P8およびA6P9がいずれも黒 (自動バルブを一切操作しない状態)の流路で、ガスクロマトグラムからの排気流量が $40\text{cm}^3/\text{min}$ となるようPR-4を調整する。

PR-3およびPR-4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-5の調整

PR-5の流路は、大気中に存在する $\text{SF}_6$ が拡散によってバルブのローターを通じ、ガス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へと流れる。PR-5の圧力は、 $10\text{kPa}$ 程度とし、流路終端のニードルバルブで

10mL/min 程度に調整する。

(c-7) 標準ガスの供給

標準ガスは二次圧 0.3M Pa 程度で供給する。

キャリアガスを無駄に消費することを防ぐため、分析を行っていないときは NV-1, NV-2 および NV-3 で VENT1, VENT5 および VENT6 からの流量を 10cm<sup>3</sup>/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 40 cm<sup>3</sup>/min に保っておいた方がよい。

d. タイムシーケンス

Table 2-2 に、海水試料分析についての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。

Table 2-2 Time program for SF<sub>6</sub> determination for seawater sample.

No.	AST01	AST02	SST03	SST04	AST05	A8P06	A6P07	A4P08	A6P09	A-Y10	A-X11	GC12	AST13	A4R14
1	Close	Open	Close	Close	Open	●	●	●	●	↓	→		Close	
3	Close	Open	Close	Close	Open	●	○	●	●	↑	→		Close	
4	Close	Open	Close	Close	Open	●	○	●	●	↑	←		Close	
5	Close	Open	Close	Close	Open	●	○	●	●	↓	←		Close	
6	Close	Open	Close	Open	Open	●	○	●	●	↓	←		Close	
7	Close	Open	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
8	Close	Close	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
9	Open	Close	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
10	Close	Close	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
11	Close	Close	Open	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
12	Close	Close	Open	Close	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
13	Close	Open	Open	Close	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
14	Close	Open	Close	Close	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
15	Close	Open	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
16	Close	Close	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
17	Open	Close	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
18	Close	Close	Close	Open	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
19	Close	Close	Close	Close	Close	●	○	●	●	↓	←		Close	
20	Close	Close	Close	Close	Open	●	○	●	●	↓	←		Close	
21	Close	Open	Close	Close	Open	●	○	●	●	↓	→		Close	
22	Close	Open	Close	Close	Open	●	○	●	●	↓	←		Close	
23	Close	Open	Close	Close	Open	●	○	○	●	↓	←		Close	
24	Close	Open	Close	Close	Close	●	○	○	●	↓	←		Close	
25	Close	Open	Open	Close	Close	●	○	○	●	↓	←		Close	
26	Close	Open	Open	Close	Close	●	○	○	●	↑	←		Close	
27	Close	Open	Open	Close	Close	●	○	○	●	↑	→		Close	
28	Close	Open	Open	Close	Close	●	○	○	●	↓	→		Close	
29	Close	Open	Open	Close	Close	●	○	○	○	↓	→		Close	
30	Close	Open	Open	Close	Close	●	●	○	○	↓	→		Close	
31	Close	Open	Open	Close	Close	●	●	○	○	↓	→	Start	Close	
32	Close	Open	Open	Close	Close	●	●	●	○	↓	→		Close	
33	Close	Open	Open	Close	Open	●	●	●	○	↓	→		Close	
34	Close	Open	Close	Close	Open	●	●	●	○	↓	→		Close	
35	Close	Open	Close	Close	Open	●	●	●	●	↓	→		Close	

## 2-4-2. 海水試料の分析

本装置では、試料分析は高度に自動化されているので、ここでは、試料中の SF<sub>6</sub> が装置の中で、どのように分離、濃縮され最終的に検出器で検出されていくのかの流れを確認していく。

なお、シーケンス作動前の流路は、Figure 2-1 中で、エア駆動バルブについては黒側流路、また AST、SST 電磁弁は「NO」と記されていれば「開放」、「NC」と記されていれば「閉鎖」の状態にある。

- ① 海水試料瓶の上と下に取り付けられたルアロック型三方活栓をそれぞれ PR-2 流路の上流側と下流側に接続し、三方活栓を流路側に開放する。
- ② 湯浴側にあったトラップカラムが冷浴側に移され、脱気された SF<sub>6</sub> がトラップカラムへと導かれ濃縮される準備が整えられる。
- ③ つづいて SST4 電磁弁を開放、AST5、AST2 を閉鎖したのち、AST1 を開放して試料瓶中の海水試料を PR-2 からの高純度 N<sub>2</sub> ガスとピストンの圧力で脱気筒へと導く。脱気筒の上部には水面センサーが設置されており、海水試料が一定量導入されると AST1 弁が閉鎖され、海水導入が止まる。
- ④ 脱気筒の共洗いのため、SST3 と AST2 弁をいったん開放して試料を廃棄し、再度脱気筒に試料を導入、定量する。
- ⑤ 導入後、SST4 を閉鎖、AST5 を開放、A6P7 を白流路にして、AST2 を開放すれば PR-1 からの高純度 N<sub>2</sub> ガスで海水試料の脱気を開始する。
- ⑥ 6 分間の脱気の後、A4P8 バルブを白流路に切換、トラップカラムの閉鎖系を確保し、トラップカラムは冷浴から湯浴に移して、同時に脱気筒内の脱気済みの海水試料を SST3 から廃棄する。
- ⑦ A6P9 を白流路、A6P7 を黒流路に切換、トラップカラムからガスクロマトグラフ、検出器へと SF<sub>6</sub> の流路の準備を整えた後、インテグレータを Start させて、A4P8 を黒流路とし、SF<sub>6</sub> を検出器へと導く。
- ⑧ SF<sub>6</sub> がすべてプレカラムを通過した時点で A6P9 を黒流路に切換、保持時間の長い非目的成分を NV-2 から排気し、一連の分析操作は終了する。

1 試料あたりの分析に要する時間は、約 12 分程度である。

## 2-4-3. 大気および標準ガス試料の分析

大気試料 (Air)、標準ガス試料 (Std) あるいはブランクガス (Blank) は、A4R14 と 4 方手動バルブ (Manual) から導入される。標準ガス及び高純度 N<sub>2</sub> ガスをさらに浄化したブランクガスは加圧封入されたボンベから供給されるので、それぞれの流路を選択し、AST13 弁を開放すれば、A8P6 バルブに取り付けたガス定量管 (LOOP) へと導かれる。100mL ガラス注射筒で得られた大気試料はピストンを押して定量管へ導入される。いずれのガスも途中の除湿管 (Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) を通って除湿される。A8P6 には、大小 2 種類の定量管が取り付けられており、適当なものを選択して使用できる。

- ① A4R14 バルブ及び 4 方手動バルブで使用するガス試料を選択した後、シーケンスをスタートさせる。
- ② AST13 弁が 10 秒間開放し、ガス試料がガス定量管を満たす。AST13 を閉鎖しても、下流側が大気に開放されているので、定量管内のガス試料は一定時間 (30 秒) 後、大気圧が達成される。
- ③ 大気圧が確保されるまでの間、トラップカラムを湯浴から冷浴に移し、また A6P7 バルブを白流路に切り換えて、SF<sub>6</sub> をトラップカラムへと導く準備を整える。
- ④ A8P6 バルブを切り換えると、定量管内のガス試料がトラップカラムへと導かれ SF<sub>6</sub> が濃縮される。このときの大気圧と気温を、気圧については±0.2hPa 以下、気温については±0.05°C以下の精度で読みとり、定量

管内のガス質量を計算により求める。

以下、海水試料と同様に、トラップカラムで濃縮された SF<sub>6</sub>などは、プレカラム、メインカラムを通り、ECD デテクタに入ることとなる。

#### 2-4-4. 大気および海水中の SF<sub>6</sub> 濃度の算出

Figure 2-3 には、本装置で得られた SF<sub>6</sub> のクロマトグラフを示す。後述する分析条件の下ではおよそ 1.5 分で SF<sub>6</sub> のピークが検出される。このピークの面積をインテグレータで計算させ、それをもとに大気中あるいは海水中の SF<sub>6</sub> の濃度を算出する。

用いた定容管の容量を  $V$  (cm<sup>3</sup>)、定容時の気圧および気温を  $P$  (hPa) および  $T$  (°C)、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、大気中の SF<sub>6</sub> 濃度 ( $P_{SF6air}$ ) は

$$P_{SF6air} \text{ (ppt)} = M \times 22.4 \times 10^3 / \{ V \times (1013.25 / P \times 293.15 / (273.15 + T)) \} \times 10^{12}$$

と表すことができる。

また、海水中の SF<sub>6</sub> 濃度は、海水 1 kg に含まれる 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、海水中の濃度 [SF<sub>6</sub>] は

$$[SF_6] \text{ (fmol/kg)} = M / V / d \times 10^{15}$$

で表される。

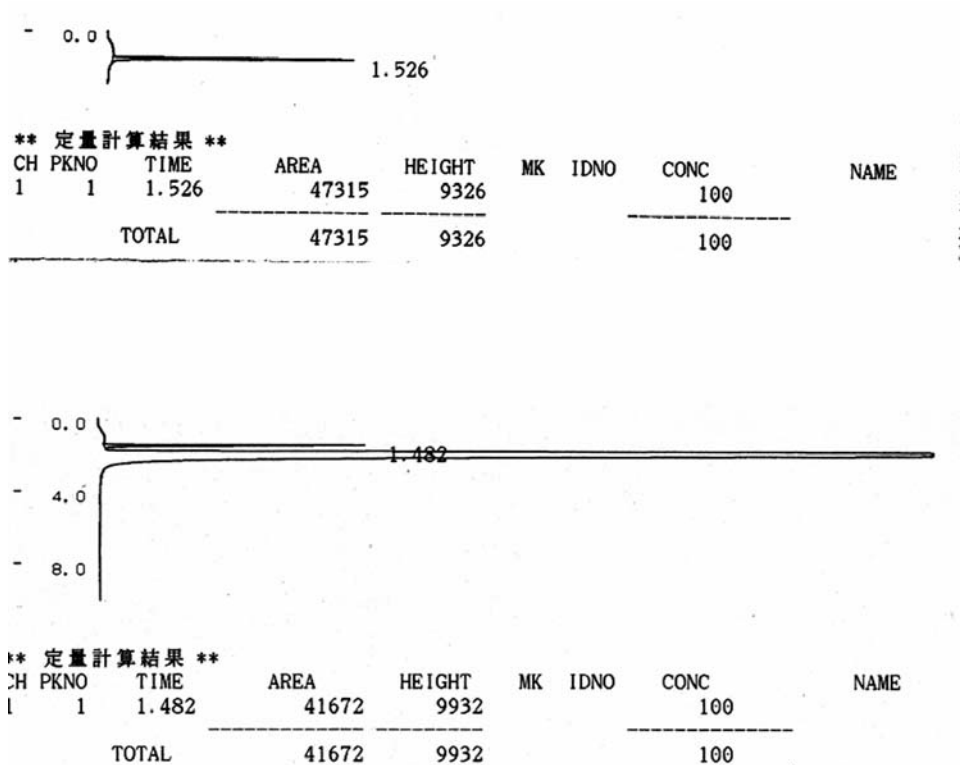


Figure 2-3 Effect of trapping time on SF<sub>6</sub> recoveries.

## 2-5. 分析条件の決定

SF<sub>6</sub>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法においては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ージングの仕方、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。Purge and Trap 法において定量的に分析を行うために必要なことは、「すべてを出し切り(purge)、すべてを捕まえ(trap)、すべてを検出器に導入する。」ことである。ここでは別のシステムで分析を行なうときの参考とできるよう、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記す。

なお、トラップの冷却および加温温度(-70℃および 80℃)、プレカラム温度およびメインカラム温度(65℃)、ガスクロマトグラフディテクタ温度(330℃)、脱気流量(200cm<sup>3</sup>/min)およびガスクロマトグラフ流量(40cm<sup>3</sup>/min)のほか、用いるカラム類の条件 (Table 2-1) については Wanninkhof et al. (1991)、Upstill-Goddard et al. (1991)、Maiss et al. (1996)、間木と下島 (2002)などを参考にし、分析条件の決定に際してはこれらを固定条件とした。

### 2-5-1. トラップ保持最大時間の確認

上記のトラップ冷却温度及び脱気流量条件の下でどれくらい長く目的成分である SF<sub>6</sub> をトラップカラムが定量的に保持しうるか、すなわち前述の「捕まえる」操作を定量的に行うための時間を決めるものである。SF<sub>6</sub> 標準ガスをガス定容管で定容し、冷却してあるトラップに標準ガスを送り込み、トラップさせる時間を変えることで、トラップ上限時間を決定する。このとき、あとで述べるバックフラッシュ操作によって SF<sub>6</sub> のピークが切れないう、長め(2秒程度)のバックフラッシュまでの時間を設定することが必要である。Figure 2-4 に、種々のトラップ時間に対して測定されたピーク面積を示す。その結果、およそ 12 分間程度であれば上記条件で定量的に SF<sub>6</sub> を保持しうる事が確認された。

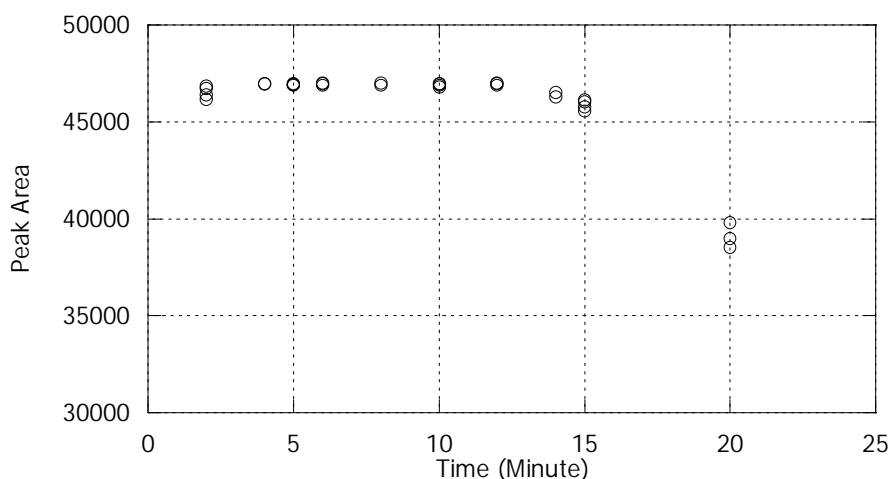


Figure 2-4 Effect of bubbling time on SF<sub>6</sub> recoveries for 300cm<sup>3</sup> of seawater.

### 2-5-2. 脱気時間(トラップ時間)の決定

試料海水から上述の条件の下で「全部出す」ためにどれほどの時間を要するかを確認するものである。脱気筒内で定容された海水(このために使用する海水は水銀が入っていないものなら汲み置いたものでも可)をある時間で脱気、濃縮および測定を行った後、再び同じ海水について脱気分析操作を行って、1回目の脱気と2回目の脱気で得られる SF<sub>6</sub> 量(積算計のシグナル値)から脱気時間に対する脱気効率を求める (Figure 2-5)。この結

果、4分間の脱気操作でほぼすべての SF<sub>6</sub>が海水試料から脱気されることがわかった。先の実験の結果から 12分程度までの脱気時間であれば定量的に SF<sub>6</sub>がトラップカラム内に保持されることがわかっているので、本システムの脱気時間は6分間と決定した。

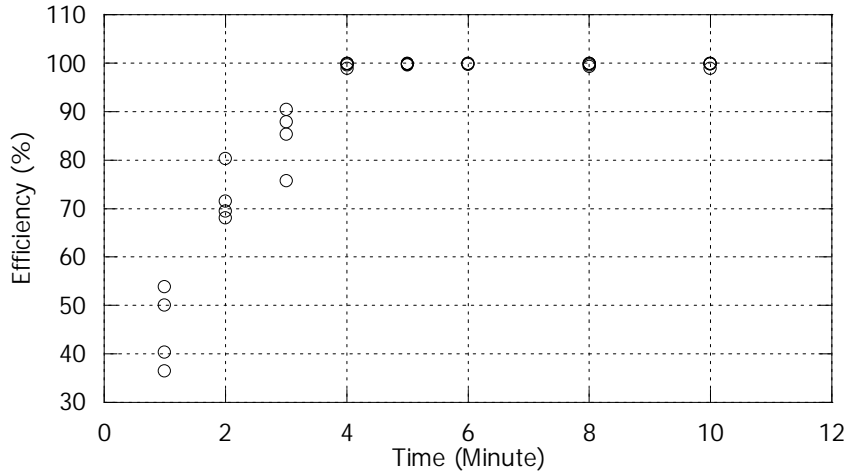


Figure 2-5 Effect of Backflushing time on SF<sub>6</sub> recoveries.

### 2-5-3. バックフラッシュ時間の決定

海水試料や大気試料を分析する際、トラップカラムに保持されるのは SF<sub>6</sub>のみではない。SF<sub>6</sub>よりもメイン分析カラムにおける保持時間（リテンションタイム）の長い成分がトラップされ、メインカラムを通過してディテクタに向かったとすれば、目的の SF<sub>6</sub>のピークが出きったあとでさえ、不要なピークを検出し続けることとなる。このことは、一試料の分析時間を長くしてしまうだけでなく、クロマトグラフのベースラインを乱し、分析精度や検出限界にとって不利な分析条件を作ってしまう。それを防ぐため、分析システム内に「バックフラッシュ機構」を設ける。これは、プレカットカラムとそれを取り付けた切換バルブで構成されていて、メイン分析カラムの上流に設置する。分析対象物質（ここでは SF<sub>6</sub>）がプレカットカラムからメイン分析カラムに移動したところでバルブを切り換え、プレカットカラムのキャリアーガスを逆流してプレカットカラム内に残った保持時間の長い非対象成分を系外に排出する。そのため、目的とする SF<sub>6</sub>がプレカットカラムを通過するまでの時間を決定する必要がある。Figure 2-6 には標準ガス試料について、先に決めた時間トラップを行った後、トラップを加

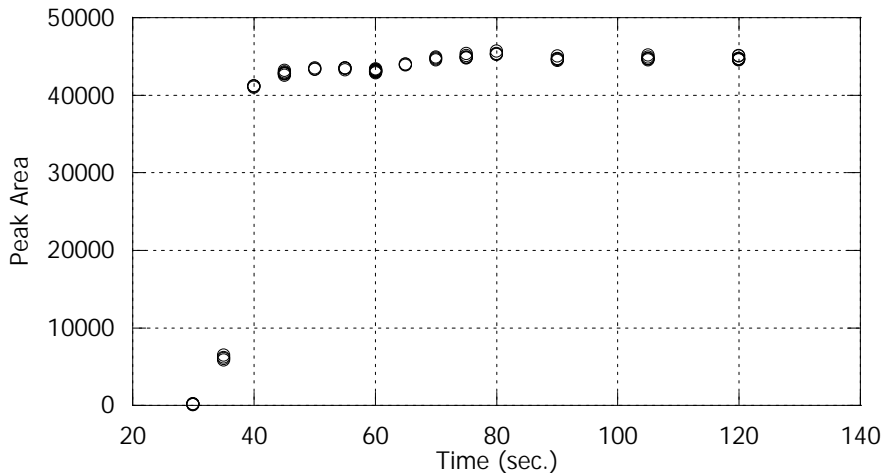


Figure2-6 Effect of Stripping time on SF<sub>6</sub> recoveries.

温して、トラップから GC 側へと目的成分を含むガスが送り出されてからの時間に対する SF<sub>6</sub> のピーク面積を示す。その結果は、およそ 50 秒のバックフラッシュ時間が確保されれば目的成分はプレカットされることなく定量的にメインカラムにまで到達し、ディテクタへと入り検出されることがわかった。

上記で調べられた各条件を基に、SF<sub>6</sub> 分析システムの分析条件を、Table 2-3 にまとめておく。なお 2-4-1 の実験からこのトラップ温度、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わないことがわかっている。したがって、その時間内であれば定容したガスを複数回分トラップすることも可能である。

## 2-6. 分析システムの保守・管理

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、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うと、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、あるいはキャリアガスや標準ガスボンベを交換するときには、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を交換する。

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 SF<sub>6</sub> の mol 数に対するピーク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も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。

Table 2-3 Analytical conditions for determination of SF<sub>6</sub> by GC-ECD.

Sample Volume (Seawater):	298.04±0.62ml
(Gas):	1.483ml 3.033ml
Purging (trapping) time:	6min
Purge gas flow rate:	200ml/min
Cooling temperature of the trap:	-75°C
Heating temperature of the trap:	80°C
GC oven temperature:	65°C
Carrier gas flow rate:	40ml/min
ECD temperature:	330°C

### 3. 標準ガスと標準化

#### 3-1. MRI SF<sub>6</sub> Calibration Scale

標準物質は濃度を定める”ものさし”である。SF<sub>6</sub>に関しては、現時点では統一的に参照されている標準物質はない。最初に記述したように、過去のデータや他機関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ができるようにしておく。そこで我々は独自のスケール（MRI SF<sub>6</sub> 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 JFP 社で作製している。充填容器には、10L のアルミニウム合金容器に 1 S 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、島津製作所社製の大質量精密天秤（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本研究で開発したシステムの分析精度を 1～1.5 桁ほど上回るものといえる。1998 年 12 月に、重量充填法で作成した標準ガス（容器記号番号 CPB-18451）につけられた SF<sub>6</sub> の濃度（5.002ppt）を我々のスケールとすることに決めた。すなわちこの標準ガス（後述するものと区別するために「プライマリースタンドガードガス」と呼ぶ。）を 1 次標準ガスとし、現場で使用する標準ガス（ワーキングスタンダードガス）にはこのガスを用いて標準化を行い、最終的に試料の値を決定していくこととなる。この標準ガスには、窒素をベースガスとし、それに SF<sub>6</sub> のみが添加されている。

標準ガスに一番求められることはそれ自身の濃度が時間的に変化しないことである。しかし、1 次標準ガスといえども時間変化しないという保証はない。しかもそのみでは自身の濃度変化の有無をチェックすることはできない。そこで、同時期に同様な容器に同じ手法で 3 本の標準ガス（CPB-19055, CPB-19056, CPB-19057）を作成し、先のプライマリースタンドガードガスで標準化を行い、これら 4 本の 1 次標準ガス間で相互に濃度変化をチェックする体制を整えた。ちなみに、プライマリースタンドガードガスで標準化された SF<sub>6</sub> の濃度と、重量充填法で決めた SF<sub>6</sub> の濃度は実によく一致した（Table 3-1）。これら 4 本の 1 次標準ガスの相互検定は現在に至る

Table 3-1 Calibrated values of SF<sub>6</sub> Primary Standards.

Tank No.		ppt	Media gas	Remark
CPB18451	Primary	(5.002)	N <sub>2</sub>	
CPB19055		10.1±0.1 (10.07)	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	including 3CFCs
CPB19056		7.14±0.04 (7.141)	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	including 3CFCs
CPB19057		3.02±0.03 (3.032)	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	including 3CFCs

まで行っている。具体的には

1. プライマリースタンドガードガスで、他の 3 本の 1 次標準ガスの濃度の測定を行い、経時的な濃度変化が起こっていないかチェックする。

2. プライマリースタンドガードガス以外の 3 本の 1 次標準ガスの最初に決められた濃度を用いてプライマリースタンドガードガスの濃度を計算し、プライマリースタンドガードガスに経時的な濃度の変化が起こっていないかチェックする。

Figure 3-1 に、4本の1次標準ガスの SF<sub>6</sub> 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 SF<sub>6</sub> についても我々の分析精度を超えるような濃度の変化は現時点では起こっていないことがよくわかる。

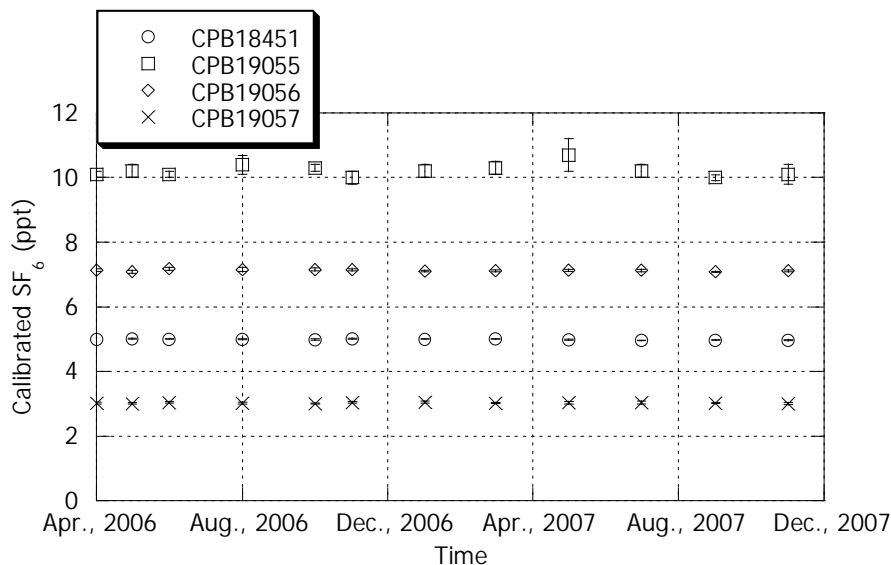


Figure 3-1 Change in concentration of SF<sub>6</sub> in MRI Primary Standard gases.

### 3-2. ワーキングスタンダードガスの検定・管理

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）を作製し、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と同様な手法で作製されている。作製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 SF<sub>6</sub> 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（約2ヶ月毎）
- 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製後直ちに、1次標準ガスを用いて標準化する。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 SF<sub>6</sub> の濃度と、重量充填法で決められた SF<sub>6</sub> の濃度には有意な差は認められない（Table 3-2）。

Table 3-2 Calibrated values of SF<sub>6</sub> Working Standards.

Tank No.	Series	ppt		Media gas
CPB30551	A	1.01±0.01	(1.000)	N <sub>2</sub>
CPB30552	A	2.49±0.03	(10.07)	N <sub>2</sub>
CPB30556	A	3.98±0.04	(7.141)	N <sub>2</sub>
CPB30555	A	6.00±0.04	(3.032)	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>
CPB17149	B	4.01±0.02	(3.998)	N <sub>2</sub>
CPB28103	B	2.49±0.02	(2.501)	N <sub>2</sub>
CPB15707	B	7.02±0.03	(6.999)	N <sub>2</sub>
CPB28542	B	0.999±0.001	(0.9991)	N <sub>2</sub>

3-2-2. ワーキングスタンダードガス検定値のモニター

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、我々は作製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2回の頻度で1次標準ガスに対して検定値を約20ヶ月間モニターし、SF<sub>6</sub>の濃度変化がないかを確認している(Figure 3-2, Figure 3-3)。

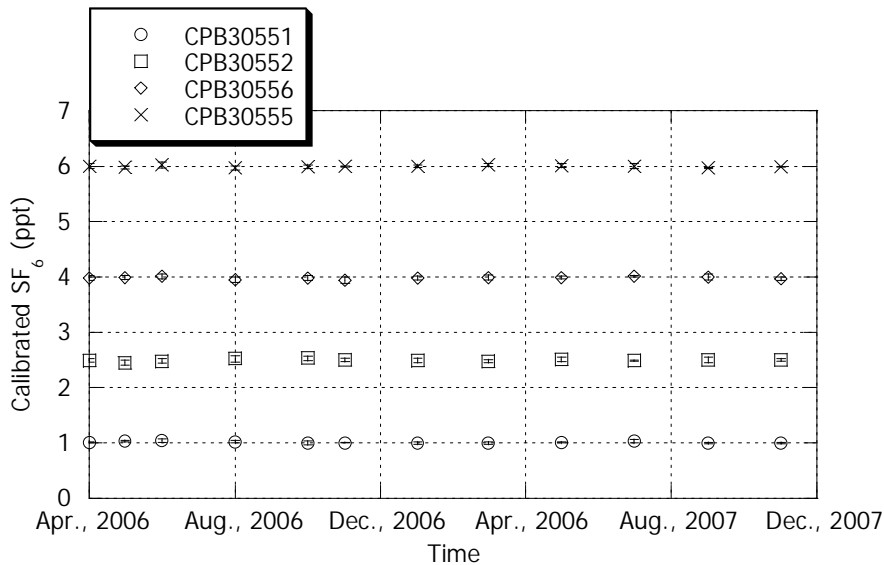


Figure 3-2 Change in concentration of SF<sub>6</sub> in MRI Secondary Standard gases (A series).

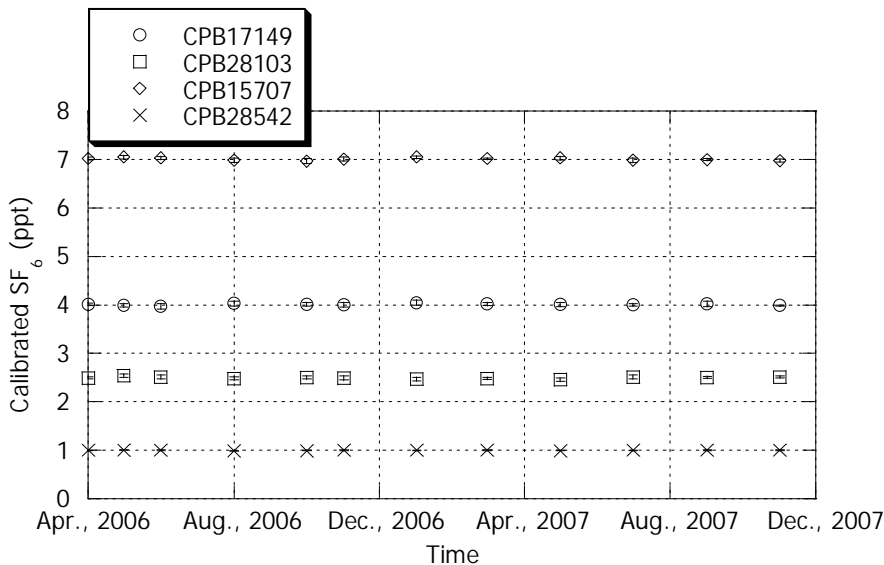


Figure 3-3 Change in concentration of SF<sub>6</sub> in MRI Secondary Standard gases (B series).

### 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、SF<sub>6</sub>の現場での測定に際しては少なくとも濃度の異なる4本のワーキングスタンダードガスを用いている。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相互に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

現場試料の濃度は、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によって作成された検量線を用いて、決定されるべきである。ここで決められた濃度は、MRI SF<sub>6</sub> 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グ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面積はあくまでも分析試料中に含まれるSF<sub>6</sub>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SF<sub>6</sub>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。

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SF<sub>6</sub>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。さらに、各標準ガスについて異なる2つ以上の容量で測定を行えば各点についてもチェックできる。また、SF<sub>6</sub>の検量線は必ずしも直線性が高いとは限らない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。

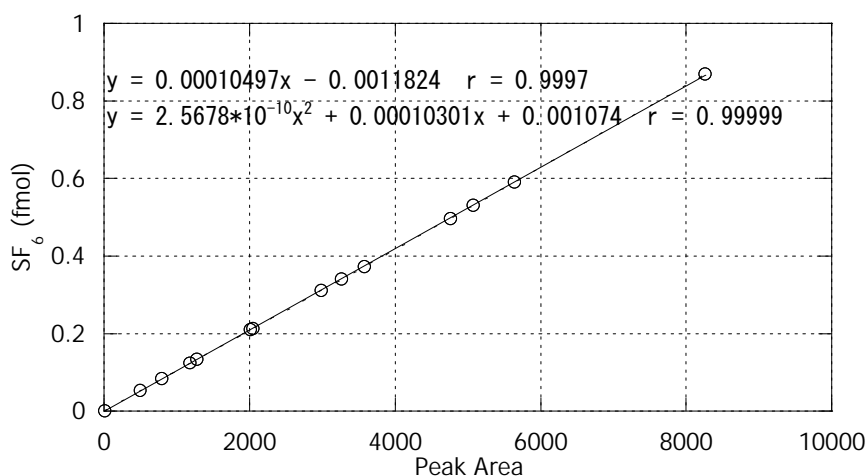


Figure 3-4(a) Linear and quadratic calibration curves for SF<sub>6</sub> calibrated by least squares method (SF<sub>6</sub> < 1fmol).

Figure 3-4-a 及び Figure 3-4-b には SF<sub>6</sub> の横軸にピーク面積、縦軸に SF<sub>6</sub> の mol 数をとった検量線の例を示す。Figure 3-4-b は Figure 3-4-a の SF<sub>6</sub> の mol 量が多い側に拡大したものである。Figure 3-4-a について、1 次及び 2 次の回帰を行ったところいずれも高い相関係数を持っておりほぼ直線として回帰できることが示された。しかし、CFCs の検量線が 2 次関数でフィットすることが多くの研究者によって報告されているように、Figure 3-4-b においては SF<sub>6</sub> の mol 量を増やしていくと検量線の直線性が失われ、2 次関数による回帰が必要となる。

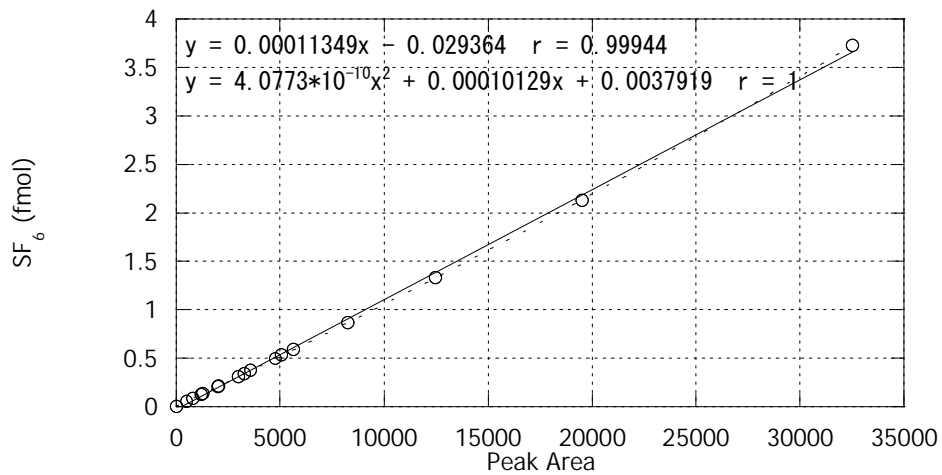


Figure 3-4(b) Same as Figure 3-4(a), but SF<sub>6</sub> < 4fmol.

## 4. 分析システムの性能と観測例

### 4-1. 分析システムの性能

#### 4-1-1. 繰り返し分析精度

Table 4-1には大気濃度レベルの標準ガス(CPB-30555)を1次標準ガスで10回測定したときのSF<sub>6</sub>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平均値6.00pptに対してで0.31% (1σ)であった。最近の大気におけるSF<sub>6</sub>濃度の増加速度は、年におよそ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。

Table 4-2にはより濃度の低い標準ガス(CPB-30551)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面積は海水濃度にして、約0.4fmol/kg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(1pptの濃度に対して1.5%)が、急激にその濃度を大気中で増加させてきたSF<sub>6</sub>の変化を論ずる上ではやはり十分な精度であるといえる。

海水中SF<sub>6</sub>の分析についてのシステムの分析性能を評価するために、1本のニスキン採水器から2本の試料瓶に海水を分取し、それぞれの測定を行った。気象庁凌風丸RF-0610航海におけるそれらの平均値と差をTable 4-3に示す。

ここでは、亜表層において1本のニスキン採水器から連続して2本の試料瓶に分取した海水の分析結果は相対誤差0.8±0.5%で、本研究が目標とした1%以下の精度を達成できた。

Table 4-1 Repeatability of atmospheric SF<sub>6</sub> level gas standard analysis.

CPB30555	SF <sub>6</sub> (ppt)
1	6.00
2	5.98
3	6.02
4	5.97
5	5.99
6	6.00
7	6.00
8	6.02
9	6.03
10	6.00
Average	6.00
Std. (%)	0.31

Table 4-2 Repeatability of low-level gas SF<sub>6</sub> standard analysis.

CPB30551	SF <sub>6</sub> (ppt)
1	1.01
2	1.03
3	1.04
4	1.02
5	1.00
6	1.00
7	1.00
8	1.00
9	1.01
10	1.00
Average	1.01
Std. (%)	0.01

Table 4-3 Duplicate analysis of SF<sub>6</sub> in seawater samples obtained from a Niskin Bottle.

	Pressure (dB)	SF <sub>6</sub> (fmol/kg)	Difference (fmol/kg)	Pressure (dB)	SF <sub>6</sub> (fmol/kg)	Difference (fmol/kg)
33° 59N	9.4	1.042	1.045	0.003	-	-
30° 01N	10.5	0.929	0.934	0.005	2023.1	ND
19° 59N	10.6	0.853	0.841	0.012	2021.3	ND
10° 00N	11.4	0.844	0.839	0.005	2021.4	ND
5° 00N	10.5	0.852	0.842	0.010	2021.4	ND

#### 4-1-2. 検出限界

ブランクガスの繰り返し測定によって得られた本システムの検出限界は海水試料の試料分析容量 (300cm<sup>3</sup>) から 0.015fmol/kg と計算された。水温と塩分をそれぞれ 20℃と 34.5 と仮定すると、これは大気中の 0.08ppt に相当する。大気における SF<sub>6</sub> の時間変化から 1960 年代中頃の濃度と言うことになり、それ以降の見かけの水塊年齢について CFCs 等と比較可能になったことを意味する。

#### 4-2. 観測例

##### 4-2-1. 大気試料分析

Figure 4-1 には、RF-0610 航海中にガラス注射筒で得た大気試料の分析結果を緯度に対してプロットした。ここでは、有意な緯度変化を見て取ることはできない。全試料の分析値の平均は 5.94±0.05ppt であった。

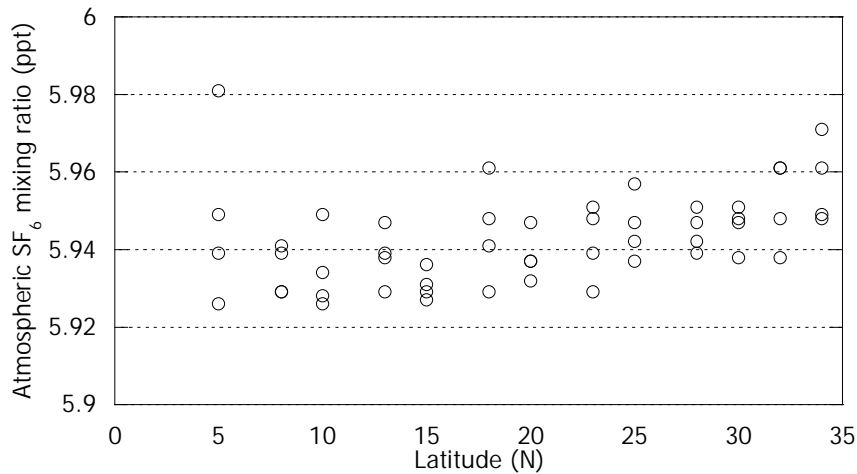


Figure 4-1 Latitudinal distribution of atmospheric SF<sub>6</sub> obtained during RF-0610.

##### 4-2-2. 海水試料分析

Table 4-3 には RF-0610 航海時に水深 2000m 付近で得た 2 本の海水試料についての測定結果を示した。この水深においては SF<sub>6</sub> よりも早い時期に使用の始まった CFCs 濃度は検出限界 (0.010pmol/kg) 以下であったが、SF<sub>6</sub> の濃度も同様に検出限界 (0.020fmol/kg) 以下であり、海水試料を汚染することなく採水、測定することができた。

Figure 4-2 には、凌風丸 RF-0610 航海において、2006 年 1 月に東経 136 度 59.3 分、北緯 30 度 01.0 分にて観測したポテンシャル温度 (Theta)、塩分 (Salinity)、SF<sub>6</sub> 濃度、CFC-12 濃度、SF<sub>6</sub> と CFC-12 濃度から得られる見かけの SF<sub>6</sub> Age と CFC-12 Age 及び見かけの酸素消費量 (AOU) の鉛直分布を示す。SF<sub>6</sub> 濃度は亜表層に極大を持ちそれ以深では深くなるとともに減少した。SF<sub>6</sub> 及び CFC-12 濃度の鉛直分布は、その大気の履歴と海水への溶解度の温度依存性の違いを反映して大きく異なっていたがそれぞれから見積ったトレーサー年齢は良く一致した。この詳細については、別に議論していく予定である。

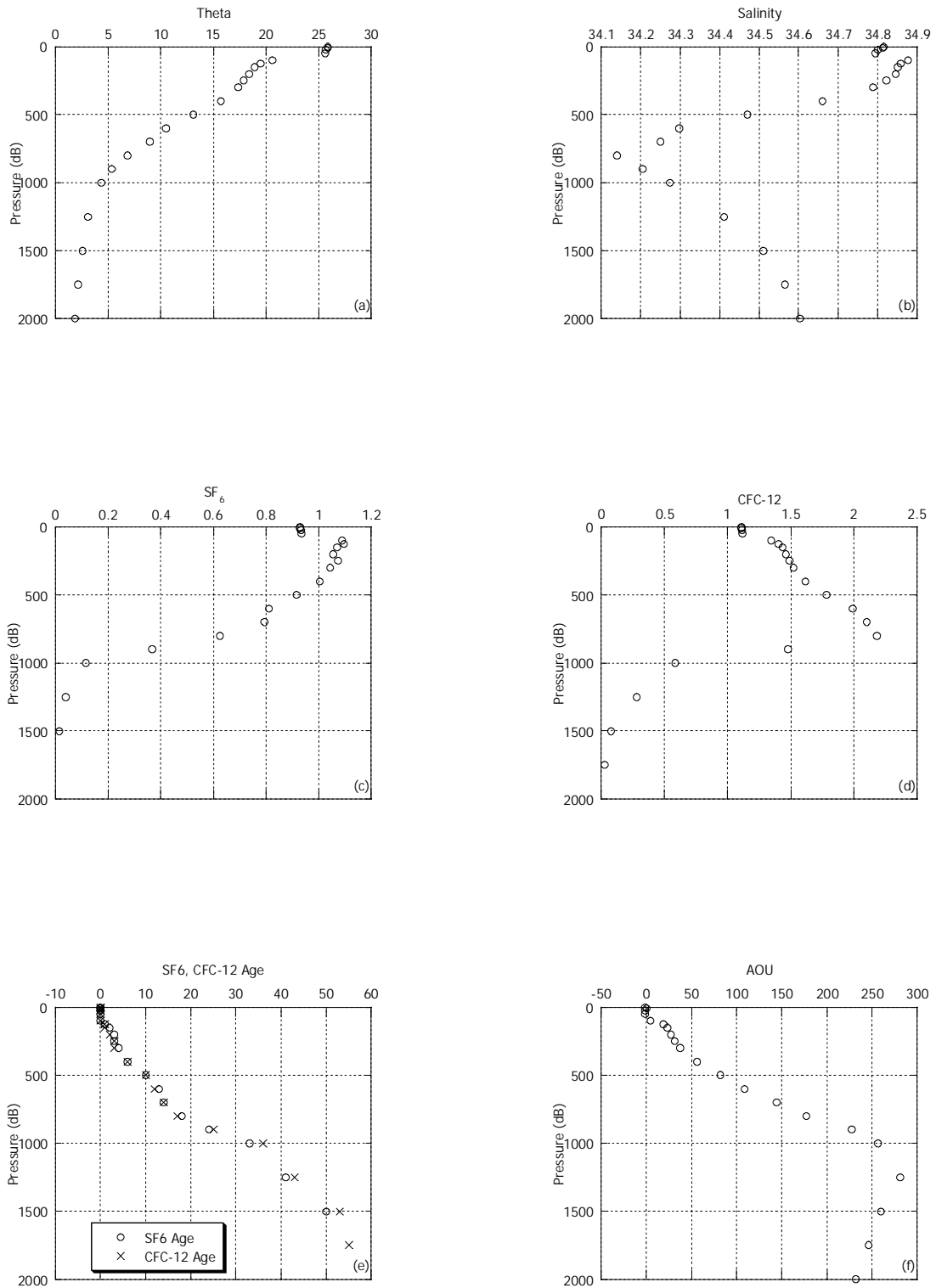


Figure 4-2 Vertical distribution of (a) potential temperature(°C), (b) salinity, (c) SF<sub>6</sub> concentration (fmol/kg), (d) CFC-12 concentration (pmol/kg), SF<sub>6</sub> and CFC-12 tracer age (yr) and AOU (μmol/kg) at 137°E, 30°N.

#### 4-3 最後に

大気および海水中の  $\text{SF}_6$  を高精度に測定できる装置を開発した。また、より低濃度の海水中  $\text{SF}_6$  の測定に必要な採水瓶を作製した。この装置を用いて京都議定書にて規制対象物質とされた  $\text{SF}_6$  の大気濃度をモニターするとともに、海洋においては海水流動の化学トレーサーとしてこれからも測定を行っていく予定である。

装置の開発とともに、 $\text{SF}_6$  標準ガス (MRI  $\text{SF}_6$  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と  $\text{SF}_6$  を測定している他の機関のスケールとの相互比較は行っていないが、今後、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  $\text{SF}_6$  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だきたい。

観測の現場で分析を担う人々の手によって本論が修正され、よりよいガイドとして頂ければ幸いである。

## References

- Bauer, S., C. Fulda and W. Schafer, A multi-tracer study in a shallow aquifer using age dating tracers  $^3\text{H}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , CFC-113 and  $\text{SF}_6$  – Indication for retarded transport of CFC-113. *J. Hydrol.*, **248**, 14-34 (2001)
- Bullister, J. L., D. P. Wisegarver and F. A. Menzia, The solubility of sulfur hexafluoride in water and seawater. *Deep-Sea Res.*, **49**, 175-187 (2002)
- Dillon, K. S., D. R. Corbett, J. P. Chanton, W. C. Burnett and D. J. Furbish, The use of sulfur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) as a tracer of septic tank effluent in the Florida Keys. *J. Hydrol.*, **220**, 129-140 (1999)
- Elias, L., M. McCooye and G. Gardner, On-site measurement of atmospheric tracer gases. *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 17-20 (1976)
- Elkins, J. W., D. W. Fahey, J. M. Gilligan, G. S. Dutton, T. J. baring, C. M. Volk, R. E. Dunn, R. C. Myers, S. A. Montzka, P. R. Wamsley, A. H. Hayden, J. H. Butler, T. M. Thompson, T. H. Swanson, E. J. Dlugokencky, P. C. Novelli, D. F. Hurst, J. M. Lobert, S. J. Ciciora, R. J. McLaughlin, T. L. Thompson, R. H. Winkler, P. J. Fraser, L. P. Steele and M. P. Lucarelli, Airborne gas chromatograph for in situ measurements of long-lived species in the upper troposphere and lower stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 347-350 (1996)
- Geller, L. S., J. W. Elkins, J. M. Lobert, A. D. Clarke, D. F. Hurst, J. H. Butler and R. C. Myers, Tropospheric  $\text{SF}_6$ : observed latitudinal distribution and trends, derived emissions and interhemispheric exchange time. *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 675-678 (1997)
- Harnisch, J. and A. Eisenhauer, Natural  $\text{CF}_4$  and  $\text{SF}_6$  on Earth. *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 2401-2404 (1998)
- Hirota, M. and H. Muramatsu, Gas-chromatographic measurements of atmospheric sulfur hexafluoride. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 329-331 (1986)
- Kjellström, E., J. Feichter and G. Hoffman, Transport of  $\text{SF}_6$  and  $\text{CO}_2$  in the atmospheric general circulation model ECHAM4. *Tellus*, **52B**, 1-18 (2000)
- Ko, M. K. W., N. D. Sze, W.-C. Wang, G. Shia, A. Goldman, F. J. Murcray, D. G. Murcray and C. P. Rinsland, Atmospheric sulfur hexafluoride: sources, sinks and greenhouse warming. *J. Geophys. Res.*, **98**, 10499-10507 (1993)
- Krey, P. W., R. J. Lagomarsino and L. E. Toonkel, Gaseous halogens in the atmosphere in 1975. *J. Geophys. Res.*, **82**, 1753-1766 (1977)
- Law, C. S. and A. J. Watson, Determination of Persian Gulf Water transport and oxygen utilization rates using  $\text{SF}_6$  as a novel transient tracer. *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 815-818 (2001)
- Law, C. S., A. J. Watson and M. I. Liddicoat, Automated vacuum analysis of sulphur hexafluoride in seawater: derivation of the atmospheric trend (1970-1993) and potential as a transient tracer. *Mar. Chem.*, **48**, 57-69 (1994)
- Law, C. S., A. J. Watson, M. I. Liddicoat and T. Stanton, Sulphur hexafluoride as a tracer of biogeochemical and physical processes in an open-ocean iron fertilization experiment. *Deep-Sea Res.*, **45**, 977-994 (1998)
- Ledwell, J. R. and A. J. Watson, The Santa Monica Basin Tracer Experiment: a study of diapycnal and isopycnal mixing. *J. Geophys. Res.*, **96**, 8695-8718 (1991)
- Levin, I., and V. Hesshaimer, Refining of atmospheric transport model entries by the globally observed

- passive tracer distributions of  $^{85}\text{krypton}$  and sulfur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ). *J. Geophys. Res.*, **101**, 16745-16755 (1996)
- Lovelock, J. E., Atmospheric fluorine compounds as indicators of air movements. *Nature*, **230**, 379 (1971)
- 間木道政、下島公紀、 $\text{SF}_6$  を用いた大気-海洋間の  $\text{CO}_2$  気体交換過程の推定、電力中央研究所報告、U01029、16pp., 平成 14 年 (Magi, M. and K. Shitashima, Estimation of the  $\text{CO}_2$  exchange process at the Air-Sea interface using  $\text{SF}_6$ . *Denryokutyuuoukennkyuusyohoukoku*, U01029, 16pp., (2002))
- Maiss, M. and C. A. M. Breninkmeijer, Atmospheric  $\text{SF}_6$ : trends, sources, prospects. *Environ. Sci. Tech.*, **32**, 3077-3086 (1998)
- Maiss, M. and I. Levin, Global increase of  $\text{SF}_6$  observed in the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 569-572 (1994)
- Maiss, M., L. P. Steele, R. J. Francey, P. J. Fraser, R. L. Langenfelds, N. B. A. Trivett and I. Levin, Sulfur hexafluoride - A powerful new atmospheric tracer. *Atmos. Environ.*, **30**, 1621-1629 (1996)
- Singh, H. B., L. J. Salas and L. A. Cavanagh, Distribution, sources and sinks of atmospheric halogenated compounds. *J. Air Pollut. Control. Assoc.*, **27**, 333-336 (1977)
- Strunk, M., A. Engel, U. Schmidt, C. M. Volk, T. Wetter, I. Levin and H. Glatzel-Mattheier,  $\text{CO}_2$  and  $\text{SF}_6$  as stratospheric age tracers: consistency and the effect of mesospheric  $\text{SF}_6$ -loss. *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 341-344 (2000)
- Tanhua, T., K. A. Olsson and E. Fogelqvist, A first study of  $\text{SF}_6$  as a transient tracer in the Southern Ocean. *Deep-Sea Res.*, **51**, 2683-2699 (2004)
- Upstill-Goddard, R. C., A. J. Watson, P. S. Liss and M. I. Liddicoat, Gas transfer velocities in lakes measured with  $\text{SF}_6$ . *Tellus*, **42B**, 364-377 (1990)
- Upstill-Goddard, R. C., A. J. Watson, J. Wood and M. I. Liddicoat, Sulphur hexafluoride and helium-3 as sea-water tracers: deployment techniques and continuous underway analysis for sulphur hexafluoride. *Anal. Chim. Acta*, **249**, 555-562 (1991)
- Walker, S. J., R. F. Weiss and P. K. Salameh, 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 (2000)
- Wanninkhof, R., J. Ledwell and W. S. Broecker, Gas exchange-wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake. *Science*, **227**, 1224-1226 (1985)
- Wanninkhof, R., J. R. Ledwell and A. J. Watson, Analysis of sulfur hexafluoride in seawater. *J. Geophys. Res.*, **96**, 8733-8740 (1991)
- Watanabe, Y. W., A. Shimamoto and T. Ono, Comparison of time-dependent tracer ages in the western North Pacific: oceanic background levels of  $\text{SF}_6$ , CFC-11, CFC-12 and CFC-113. *J. Oceanogr.*, **59**, 719-729 (2003)
- Watson, A. J. and M. I. Liddicoat, Recent history of atmospheric trace gas concentrations deduced from measurements in the deep sea: application to sulphur hexafluoride and carbon tetrachloride. *Atmos. Environ.*, **19**, 1477-1484 (1985)
- Watson, A. J., R. C. Upstill-Goddard and P. S. Liss, Air-sea gas exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique. *Nature*, **349**, 145-147 (1991b)

Watson, A. J., J. R. Ledwell and S. C. Sutherland, The Santa Monica Basin Tracer Experiment: comparison of release methods and performance of perfluorodecalin and sulfur hexafluoride. *J. Geophys. Res.*, **96**, 8719-8725 (1991)

## 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 台風の変動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 Intercomparison 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 (齊藤和雄・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)
- 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, 2004)
- Precise measurements of atmospheric and oceanic chlorofluorocarbons and MRI chlorofluorocarbons calibration scale(Takayuki Tokieda and Hisayuki Y. Inoue, 2004)
- 第 44 号 PostScript コードを生成する描画ツール"PLOTIPS"マニュアル (加藤輝之, 2004)
- Documentation of "PLOTIPS": Outputting Tools for PostScript Code(Teruyuki Kato, 2004)
- 第 45 号 気象庁及び気象研究所における二酸化炭素の長期観測に使用された標準ガスのスケールとその安定性の再評価に関する調査・研究 (松枝秀和・須田一人・西岡佐喜子・平野礼朗・澤 庸介・坪井一寛・堤 之智・神谷ひとみ・根本和宏・長井秀樹・吉田雅司・岩野園城・山本 治・森下秀昭・鎌田匡俊・和田 晃, 2004)
- Re-evaluation for scale and stability of CO<sub>2</sub> standard gases used as long-term observations at the Japan Meteorological Agency and the Meteorological Research Institute (Hidekazu Matsueda, Kazuto Suda, Sakiko Nishioka, Toshirou Hirano, Yousuke, Sawa, Kazuhiro Tuboi, Tsutumi, Hitomi Kamiya, Kazuhiro Nemoto, Hideki Nagai, Masashi Yoshida, Sonoki Iwano, Osamu Yamamoto, Hideaki Morishita, Kamata, Akira Wada, 2004)
- 第 46 号 地震発生過程の詳細なモデリングによる東海地震発生の推定精度向上に関する研究 (地震火山研究部, 2005)
- A Study to Improve Accuracy of Forecasting the Tokai Earthquake by Modeling the Generation Processes (Seismology and Volcanology Research Department, 2005)
- 第 47 号 気象研究所共用海洋モデル (MR I . C O M) 解説 (海洋研究部, 2005)
- Meteorological Research Institute Community Ocean Model (MRI.COM) Manual (Oceanographical Research Department, 2005)
- 第 48 号 日本海降雪雲の降水機構と人工調節の可能性に関する研究 (物理気象研究部・予報研究部, 2005)
- Study of Precipitation Mechanisms in Snow Clouds over the Sea of Japan and Feasibility of Their Modification by Seeding (Physical Meteorology Research Department, Forecast Research Department, 2005)
- 第 49 号 2004 年日本上陸台風の概要と環境場 (台風研究部, 2006)
- Summary of Landfalling Typhoons in Japan, 2004 (Typhoon Research Department, 2006)
- 第 50 号 栄養塩測定用海水組成標準の 2003 年国際共同実験報告 (青山道夫, 2006)
- 2003 Intercomparison Exercise for Reference Material for Nutrients in Seawater in a Seawater Matrix (Michio Aoyama, 2006)

# 気 象 研 究 所

1946年(昭和21)年 設 立

所 長 : 小 宮 学

予 報 研 究 部	部 長 : 理 博 杉 正 人
気 候 研 究 部	部 長 : 理 博 鬼 頭 昭 雄
台 風 研 究 部	部 長 : 富 樫 正 明
物 理 気 象 研 究 部	部 長 : 麻 生 正 篤
環 境 ・ 応 用 気 象 研 究 部	部 長 : 工 博 牧 廣 篤
気 象 衛 星 ・ 観 測 シ ス テ ム 研 究 部	部 長 : 高 山 陽 三
地 震 火 山 研 究 部	部 長 : 森 滋 男
海 洋 研 究 部	部 長 : 理 博 石 崎 廣 己
地 球 化 学 研 究 部	部 長 : 理 博 廣 瀬 勝 己

## 気 象 研 究 所 技 術 報 告

編 集 委 員 長 : 高 山 陽 三

編 集 委 員 : 原 昌 弘 黒 田 友 二 村 田 昭 彦  
萩 野 谷 成 徳 直 江 寛 明 真 野 裕 三  
山 本 剛 靖 藤 井 陽 介 石 井 雅 男  
事 務 局 : 水 野 孝 則 桜 井 敏 之

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。

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 51 号

平成 19 年 12 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 者

株式会社アサヒビジネス  
〒 314-0022 茨城県鹿嶋市長栖 1879-275