

3. 分析システムの開発

3-1 分析システムの概要

3-1-1 ハードウェア構成

JMA の航空機観測開始にあたって、採取したフラスコ大気試料中の CO₂、CH₄、CO、N₂O の 4 種類の微量気体の濃度を高精度で同時測定するために、分光分析計を導入した新たな自動測定システムの開発を行った。図 3-1 は、今回開発した自動測定システムの外観写真を示している。図 3-2 は本システムの詳細な流路図を示している。システムの流路は主に 3 つの部分で構成されており、1) 校正部、2) フラスコ自動測定部及び、3) 分析部に分けられる。これら主要構成部の概要と機能及びそれらの特徴について以下に述べる。



図 3-1 自動測定システムの外観。

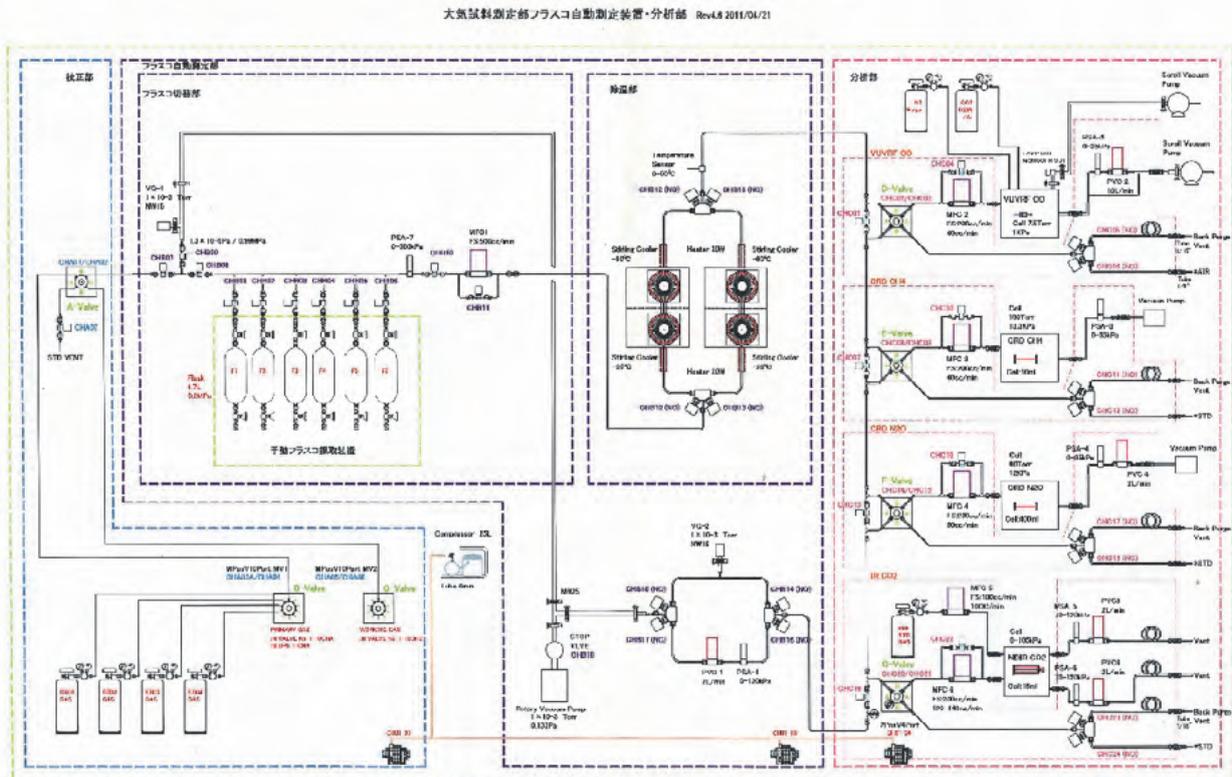


図 3-2 自動測定システムの流路図。

1) の較正部は、試料中の微量気体濃度を決定するための標準ガスを選択導入する部分である。本システムでは 10 ポートのマルチポジション・ロータリーバルブ (B-Valve、C-Valve) を 2 個設け、最大 20 本の標準ガスが接続可能となっている。通常の大気試料の分析では 1 個のロータリーバルブで十分であるが、多数の標準ガスを測定する検定装置としても利用できるように 2 個のバルブを設け、2 ポジション・バルブ (A-Valve) で切り替えられるように設計された。この 2 ポジションバルブには、ガス排出のライン (ベント) を設けた。これは、標準ガスが圧力調整器や接続配管内で濃度変化した場合の影響を無くすために、分析計への導入前に新しいガスに置換するものである。

2) のフラスコ自動測定部は、フラスコ大気試料と標準ガスを選択し、それらの流量や圧力を制御しながら除湿を行い、分析部に導入する部分である。この自動測定部は、フラスコ切替部と除湿部に分けられる。フラスコ切替部には、分岐したラインに 6 本の航空機用大気採取フラスコが接続可能となっている。フラスコの接続には着脱が容易で高い真空度を保てる Swagelok 社の VCO 継手を採用した。接続後、フラスコの手動バルブと電磁弁間の配管や分岐ラインに残留している空気を測定前に完全に除去するために、回転式真空ポンプによる真空引きのラインと接続している。真空排気した配管系にはマスフロー・コントローラー (MFC-1) とピエゾバルブ (PVC1) を組み込み、流量と圧力を制御しながらフラスコの大気試料を導入することが可能となっている。なお、配管内における微量気体の吸脱着による濃度変化をできるだけ回避するために、すべての配管は内壁面を電解研磨処理した SUS316 製の EP (Electro Polishing) 管を使用した。

一方、除湿部にはスターリング・クーラー (Stirling Cooler) を採用し、コールド・トラップ方式によって大気試料中の水分を取り除くこととした。スターリング・クーラーは、ヘリウムガスを充填したシリンダーのピストン運動により断熱膨張を繰り返し、吸熱部を冷却する原理である。本システムでは、 -20°C と -60°C に設定したクーラー 2 台を直列に接続し、2 段階式で除湿の効率を高めた。この除湿系を並列に 2 系統を用意し、着氷による経路の詰まりなどの不具合時には、切り替えて使用することとした。また、クーラーの前段と後段の配管にはヒータを巻き付け、試料温度の均一化により除湿効率の安定化を図ると同時に、クーラー通過後の低温試料を常温に戻すことを目的とした。なお、クーラー内に凍結トラップされた水分は、分析後クーラー停止時に温度が上がった状態で回転式真空ポンプによる真空引きにより排出することとした。

3) の分析部は、メインの流路から分岐したラインに 4 台の分析計を並列に配置し、それらの分析セルに導入する試料の流量や圧力を制御する機器を組み込んだ。メインの流路の上流から順に、真空紫外共鳴吸収計 (CO 分析用 Vacuum Ultraviolet Resonance Fluorescence (VURF))、波長スキャンキャビティリングダウン分析計 (CO_2 、 CH_4 、 H_2O 分析用 Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy (WS-CRDS))、キャビティ増強レーザー吸収分光分析計 (N_2O 、 CO 、 H_2O 分析用 Off-axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (ICOS))、非分散型赤外分析計 (CO_2 分析用 Non Dispersive Infra Red (NDIR)) を接続し、各分析計の前段にある 2 ポジション・バルブ (D~G-Valve) を通してメインの流路から試料が導入される。表 3-1 は、今回使用した 4 台の分析計と、それらに導入する試料流量と圧力をまとめて示した。本測定

システムでは、CO₂は NDIR 計と CRDS 計、CO は VURF 計と ICOS 計でデータを取得できる。このため、異なる分析計で得られたデータを直接比較し、測定データの品質評価に有効に活用できることが大きな特徴の一つとなっている。

試料流量の制御は各分析計の前段にマスフローコントローラー(MFC-2,3,4,6)を設け、NDIR は 120 ml/分とし、それ以外の分析計は 40~50 ml/分に保った。一方、各分析計の後段にはピエゾバルブ (PV-2,4,6)を設け、それぞれの分析計に適正なセル圧を外部でコントロールするよう設定した。但し、CRDS 計については機器に標準装備された圧力コントロールの機能を使用した。NDIR 以外の分析計は測定セル内を低圧に保つ必要があるため、ピエゾバルブの後段にスクロール型バキュームポンプやダイヤフラムポンプを接続して試料を吸引した。

表 3-1 自動測定システムに採用した分析法、分析計

測定成分	測定原理	分析計	条件(流量、セル圧)
CO ₂	非分散赤外線吸収法 (NDIR)	LI-COR Li7000	120cc/min,105kPa
CH ₄ ,CO ₂ ,H ₂ O	波長スキャンキャビティリン グダウン分光法 (WS-CRDS)	Picarro G2301 (Crosson, 2008)	40cc/min,18.7kPa
CO	真空紫外共鳴蛍光法 (VURF)	Aero-Laser AL5002 (Gerbig <i>et al.</i> , 1999)	40cc/min,0.75kPa
N ₂ O,CO,H ₂ O	キャビティー増強レーザー吸 収分光法 (Off-axis ICOS)	LosGatos DLT100 (Baer <i>et al.</i> , 2002)	50cc/min,86kPa

3-1-2 分析手順

標準ガスあるいは大気フラスコ試料の 1 回の分析における流路切り替えとしては、排気と計測の 2 つの分析モードに分けられる。通常は、排気を約 2 分、計測を約 10 分としているため、1 つの試料の分析に要する合計時間は約 12 分となる。図 3-3 は、排気モードにおける試料の流れを示している。このモードでは、試料が流れるメイン流路は真空ポンプに接続するラインと繋がり、配管に残存しているガスが除去される。この時、分析計が接続されている分岐のラインでは 2 ポジションバルブが切り替わり、メイン流路と切り離され、分析計には参照ガスが別のラインから導入される設計とした。これは、常に分析計にガスを流しておくためのバックパージと呼んでいる流路である。このバックパージ流路を設けることによって、分析計のセル圧力や流量が常に一定に保たれ、流路切り替え時にも分析計の出力を短時間で安定化させることが可能となる。このバックパージは分析精度の向上と分析時間を短縮する最も重要な機能の一つであり、さらに後述の実験結果で詳しく述べる。

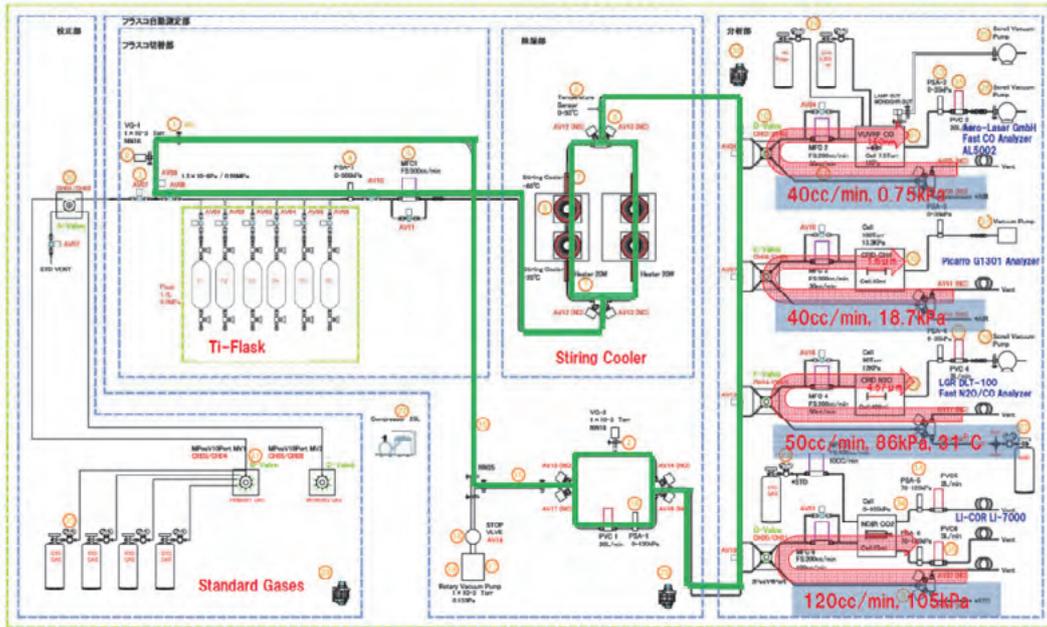


図 3-3 自動測定システムの排気モードにおける流路。緑と赤のラインは、それぞれ排気とバックパーージ流路を示す。

図 3-4 は、計測モードにおける試料の流れを示している。このモードでは排気したメイン流路に試料を満たした後、2 ポジションバルブを切り替えて各分析計に設定された流量とセル圧力で試料が吸引導入される。この時、メイン流路の試料流量は最後段に取り付けた NDIR 計のマスフローコントローラー (MFC-6) で制御される。なお、これら一連の流路の切り替えとバルブの開閉は、専用に開発されたソフトウェアを用いて PC で制御され、すべて自動で測定を行うことができる。また、そのシーケンスも目的に応じて設定を変更することが可能である。

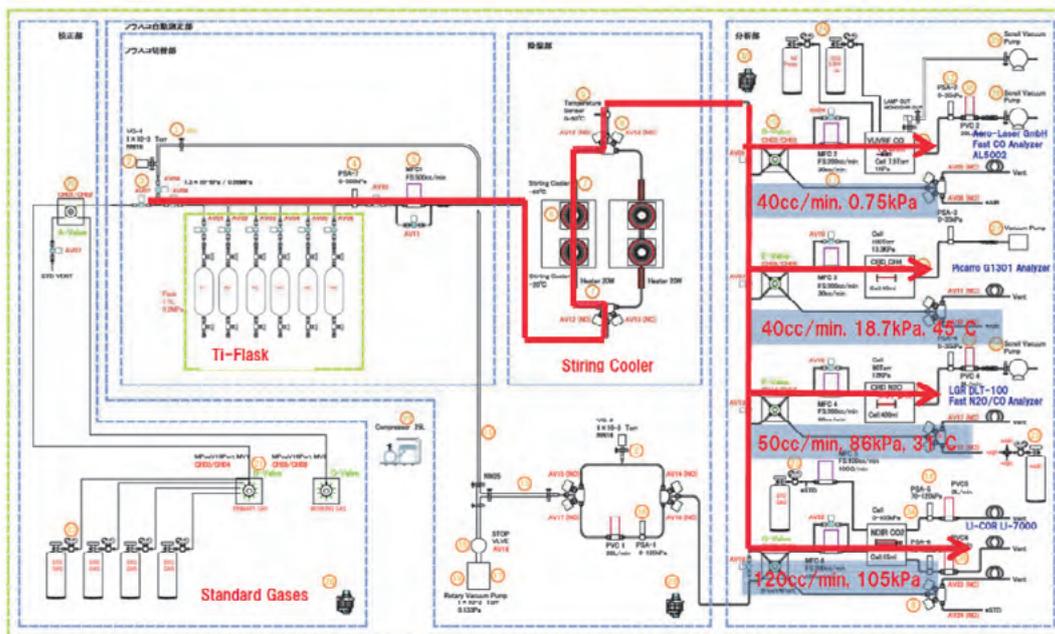


図 3-4 自動測定システムの計測モードにおける流路。赤いラインは、試料が流れている流路を示す。

図 3-5 は、排気モードと計測モードを含めた一連の分析を行った際に得られたチャートの一例を示した。この例は、フラスコにサンプルガスを約 370 kPa で加圧充填したものを分析した結果である。最初の排気モードでは、メインの流路をモニターする圧力計 (PS-7) が真空を示す一方で、バックパージガスが分析計に流れるために、NDIR 計と CRDS 計の CO₂ 出力が変化する。次に、計測モードに切り替わると、フラスコのサンプルガスが分析計に流れ始め、時間の経過と共にサンプル圧力が徐々に低下していく。この間、NDIR 計及び CRDS 計の出力は、バックパージガスからサンプルガスに対応した CO₂ 濃度に変化し、その後ほぼ安定した一定の出力に保たれていることが認められた。これは、分析計のセル圧の制御が高精度で行われており、フラスコサンプル圧力の低下による影響を受けていないことを示した。なお、航空機用のサンプルフラスコ (容量 1.7 リットル) に 370kPa で加圧採取した試料空気の場合には、加圧状態で各分析計に試料を流せる時間は約 13 分程度であった。

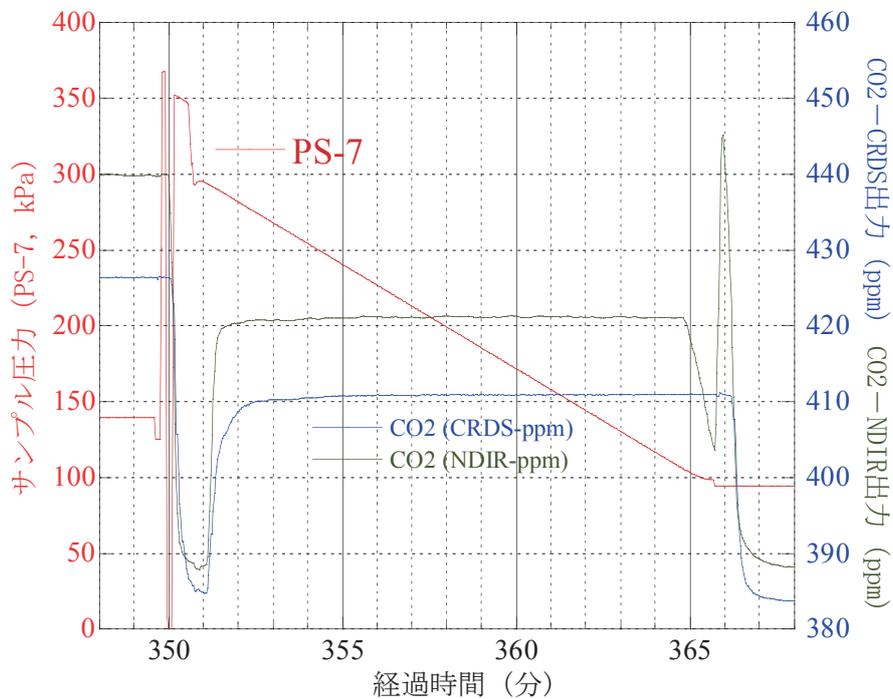


図 3-5 フラスコ圧力 (PS-7) 及び NDIR と CRDS の CO₂ 出力チャートの一例。

図 3-6 は、排気モードから計測モードに切り替わる部分のチャートを拡大して示した。排気モードから計測モードに切り替わる際に、真空となったメイン流路に加圧したフラスコサンプルが一気に導入されると、急激な圧力上昇によって配管内面に微量気体の吸着が起こる可能性が懸念された。これを避けるために、最初にフラスコと分析計までの配管系を 50kPa、300ml/min の条件下で 30 秒間だけ試料の慣らし導入を行う方法を採用した。この慣らし導入の操作で、約 60kPa のフラスコサンプル圧力の低下が起こることから、排気したメイン流路の配管全体の容積は約 370ml 程度であると見積もられた。一方、計測モードにおいて分析計に試料ガスの導入が開始されてから、出力がほぼ安定した値となるのに約 3 分程度を要することが分かった。これは、セルのガス置換と分析計の応答時間の両者を含んだ安定時間と考えられる。VURF 計も ICOS 計も、ほぼ同程度の安定時間であった。

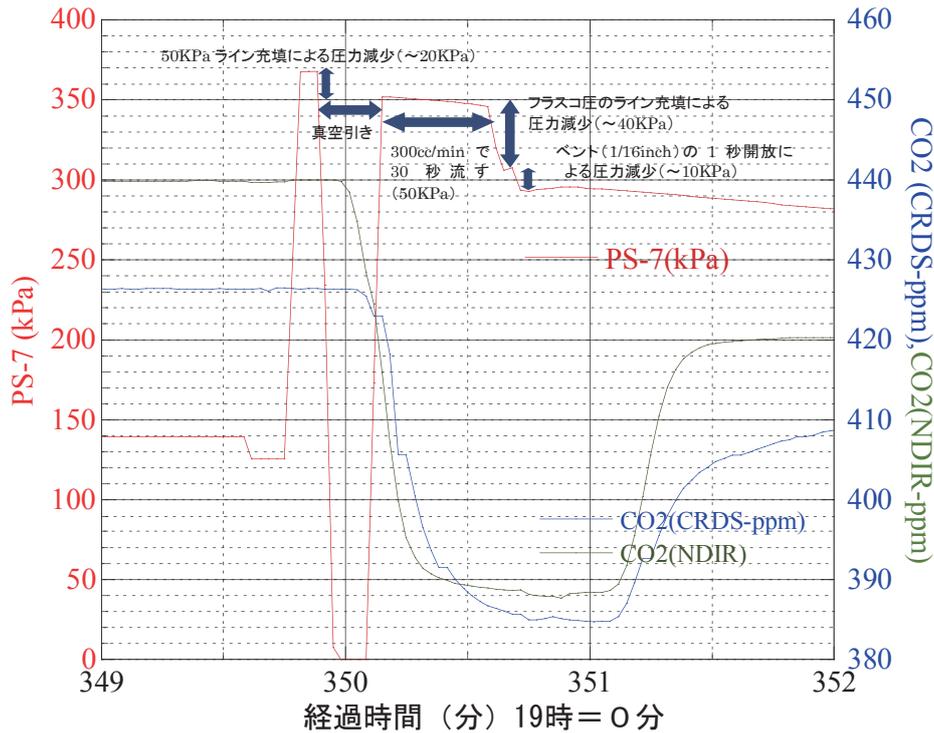


図 3-6 流路切り替えのときにおけるフラスコ圧力 (PS-7) 及び NDIR 計と CRDS 計の CO₂ 出力チャートの一例。

3-1-3 標準ガスと検量線

本測定システムでは、フラスコ試料中の微量気体の濃度を決定するために濃度の異なる 5 本の混合標準ガスを新たに準備した。いずれも 48 リットル容量のアルミ製高圧ボンベに CO₂、CH₄、CO、N₂O の 4 成分のガスを混合した精製空気ベースの標準ガスをジャパンファインプロダクツ社で作製した。表 3-2 は、最初に本測定システムに導入した 5 本の標準ガスの濃度値をまとめて示した。なお、これらの濃度幅は、航空機観測で想定される上空の濃度をカバーする範囲で設定した。これらの標準ガスに含まれる 4 種の微量気体の濃度値は、使用前に JMA の較正装置を利用し、米国海洋大気庁地球システム調査研究所地球監視部 (NOAA/GMD : Earth System Research Laboratory of the National Oceanic and Atmospheric Administration's Global Monitoring Division) において WMO スケールで値付けされた JMA の一次標準ガスを用いて決定された。表 3-3 は、標準ガスの較正に用いた分析計とその測定精度、及び較正基準に用いた WMO スケールをまとめて示した。

表 3-2 5 本の混合標準ガスに含まれる CO₂, CH₄, CO, N₂O の濃度値とその標準偏差

	CO ₂ (ppm)	CH ₄ (ppb)	CO(ppb)	N ₂ O(ppb)
ST1:CQB00095	365.87±0.008	1642.5±1.2	57.3±0.2	299.42±0.84
ST2:CQB00096	387.14±0.004	1778.1±1.6	100.8±0.3	314.36±0.81
ST3:CQB01489	398.20±0.009	1854.5±1.1	147.7±0.3	323.49±0.80
ST4:CQB02601	408.31±0.011	1930.1±1.1	205.4±0.3	330.67±0.59
ST5:CQB02602	428.48±0.010	2058.8±1.6	302.1±0.4	340.40±0.77

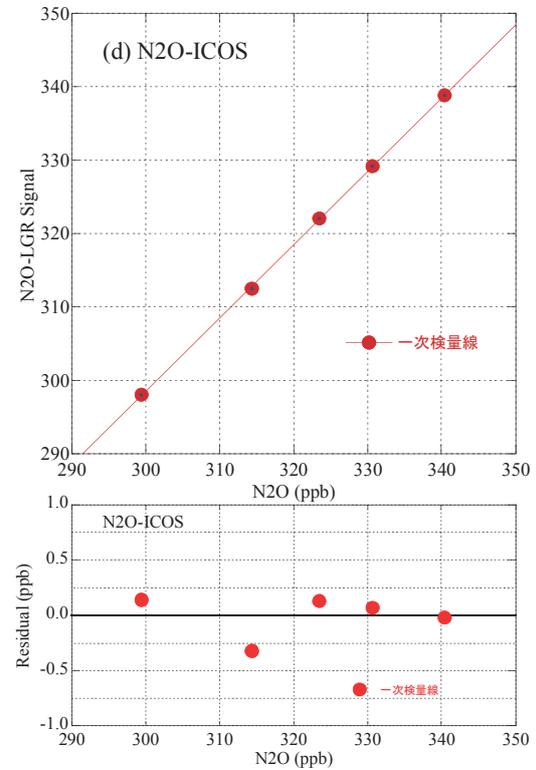
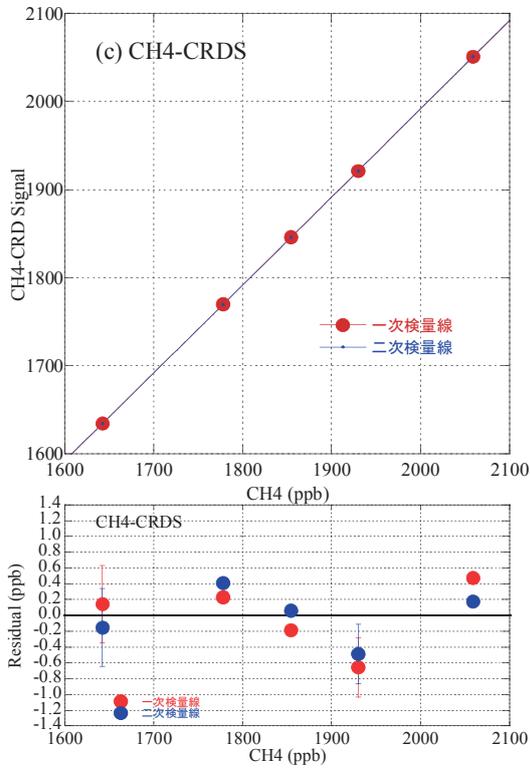
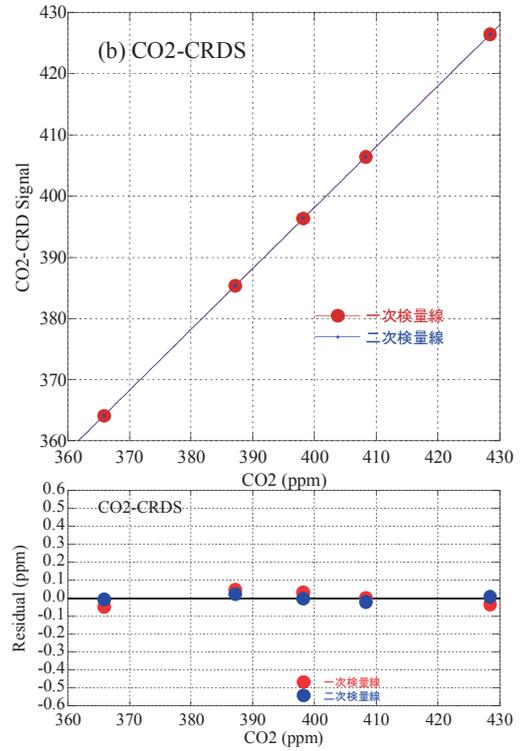
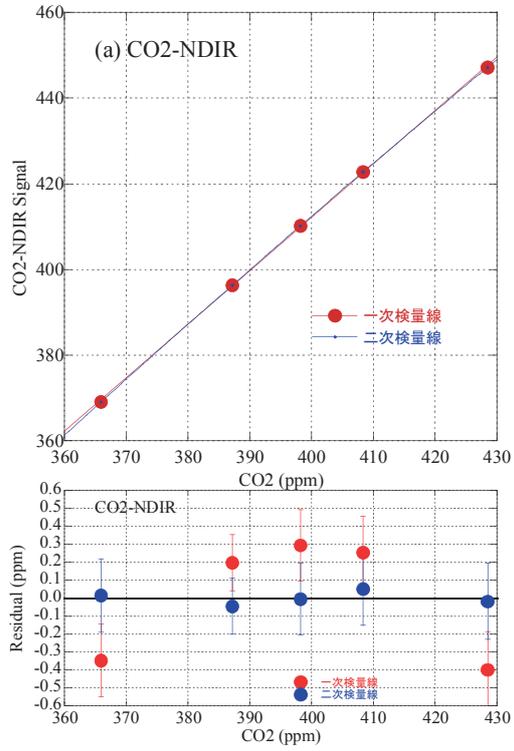
表 3-3 標準ガスの較正に用いた測定装置とその測定精度、及び較正に用いたスケール

測定成分	分析計	測定精度	一次標準ガスのスケール
CO ₂	NDIR (HORIBA VIA-510R)	~0.02ppm	WMO mole fraction scale (Zhao and Tans, 2006)
CH ₄	GC/FID (SHIMADZU GC-14B)	~2ppb	NOAA2004 scale (Dlugokencky <i>et al.</i> , 2005)
CO	GC/RGD (RoundScience TRA-1)	~1ppb	NOAA-GMD/WMO 2000 (Novelli <i>et al.</i> , 2003)
N ₂ O	GC/ECD (SHIMADZU GC-2014)	~0.3ppb	NOAA2006 Scale (Hall <i>et al.</i> , 2007)

図 3-7(a)~(g)は、本分析システムに組み込まれた 4 種類の分析計を用いて、表 3-2 の 5 本の標準ガスを測定した際に得られた CO₂, CH₄, CO, N₂O の検量線を示す。なお、検量線は直線と二次式でフィッティングし、それぞれの検量線と測定されたデータとの差を計算した結果が下図にプロットしてある。いずれの分析計においても、検量線はほぼ直線でフィッティングできることが分かった。但し、二次式の方がより測定データを再現しており、その原因の一つは JMA における標準ガス濃度の値付けが二次式検量線によって行われていることを反映した結果と考えられる。

CO₂ の場合には、二次検量線と測定データとの差は NDIR 計で 0.1ppm であるのに対して、CRDS 計では 0.05ppm 以下の差で、その繰り返しの測定の幅も小さく、より精度の高い CO₂ 測定が CRDS 計で実現されていることが認められた。一方、CRDS 計による CH₄ の場合には検量線と測定データとの差は 0.5ppb 以下、ICOS 計による N₂O の場合には 0.3ppb であり、いずれも較正誤差の範囲内で非常に良い一致を示した。また、両者とも毎回の検量線の再現性も良いことが見られた。

CO の場合には、VURF 計及び ICOS 計とも検量線と測定データとの差が数 ppb 以上の大きな違いがあり、その原因として標準ガス CQB02601 濃度が大きくドリフトしていることがわかった。そこで、VURF 計の出力応答に高い直線性があることが報告されていることから (Gerbig *et al.*, 1999)、VURF 計による CO 測定データを直線でフィットして、5 本の標準ガス濃度の値を修正した。その修正値を用いて、ICOS 計による CO の検量線の特性を再度調べた結果、直線検量線と測定値の差が 0.5ppb 以下で非常に良く一致することが認められた (図 3-7(g))。以上の結果から、分光型分析計の出力はいずれも直線的な応答性とその再現性に優れており、直線検量からの偏差は WMO や JMA における較正誤差の範囲内で一致していることが分かった。



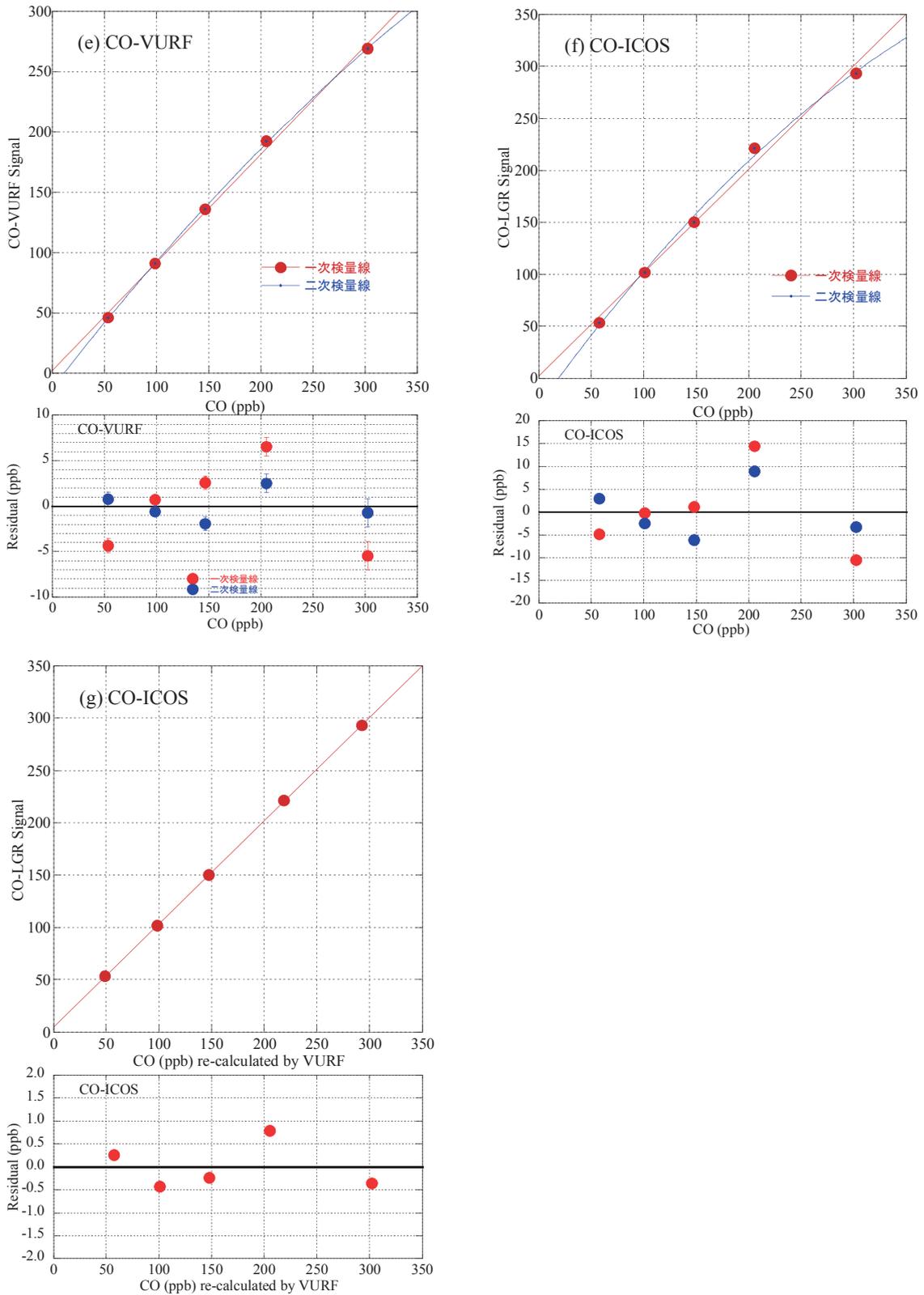


図 3-7 各分析計に 5 本の標準ガスを導入し得られた出力と濃度値の関係。
 (a) CO₂-NDIR, (b) CO₂-CRDS, (c) CH₄-CRDS, (d) N₂O-ICOS, (e) CO-VURF, (f) CO-ICOS, (g)
 CO-ICOS の結果を示す。上段の図の赤と青はそれぞれ一次と二次の検量線で、下段の図は検量
 線と測定データとの差を示す。

3-2 測定条件の検討

3-2-1 計測時間

採取試料の濃度を正確に測定するためには、試料空気を各分析計のセルに導入した後、出力が一定となった時点でデータを収集することが必要である。そこで、この測定データを取得する計測時間を決定するために、各分析計の出力が十分に安定するのに要する時間を検討した。図 3-8 は、標準ガス試料を CRDS 計、VURF 計と NDIR 計に導入後、13 分間のそれぞれの濃度値の時間変化を調べた結果の一例を示した。この図では、2 秒間隔で各分析計から出力値を収集し、そのデータから計算した 1 分間の平均濃度値とその標準偏差値をプロットしてある。いずれの分析計においても概ね 6 分程度で濃度値が安定し、その標準偏差もほぼ一定の値となることが確認された。但し、濃度値が安定化する時間変動のパターンは分析計によって多少の違いが認められた。これは、各分析計の応答性やセルの置換時間の違いと同時に、試料空気とバックパージガスとの濃度差も影響しているものと考えられる。

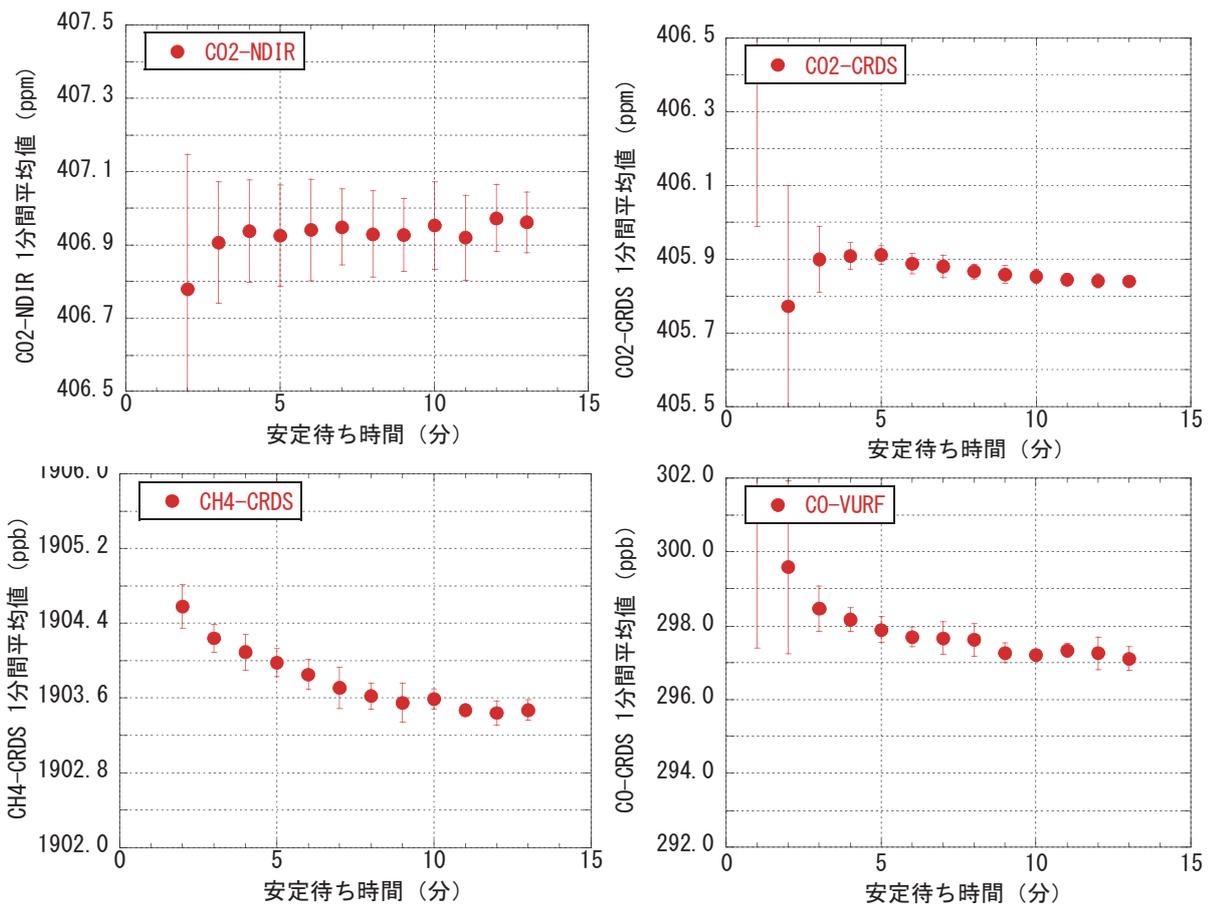


図 3-8 標準ガス試料を導入した際の NDIR 計の CO₂、CRDS 計の CO₂ と CH₄ 及び VURF 計の CO の 1 分平均濃度値の時間変化。

さらに、上記の時間安定化の実験を繰り返し行い、計測時間の違いによる測定濃度の変化を詳細に調べた。図 3-9 は、23 回繰り返し行った実験から得られた 3 分毎の平均濃度値の時間変化とその標準偏差値の結果を示してある。この図では、8~10 分間の平均濃度値に対する差をプロットしている。いずれの分析計においても、6 分以降の濃度値は 23 回の測定の際のばらつきの範囲内で一致することが確認された。但し、6 分以降も僅かながら時間変化傾向を示す分析成分も見られた。そこで、使用可能な試料量の範囲内で安定化時間を十分にとり、測定の誤差をできるだけ小さくする条件を選択することとした。その結果、本システムでは分析計に試料を導入する時間を 10 分とし、最後の 8~10 分の 3 分間を濃度計算のための計測時間とした。

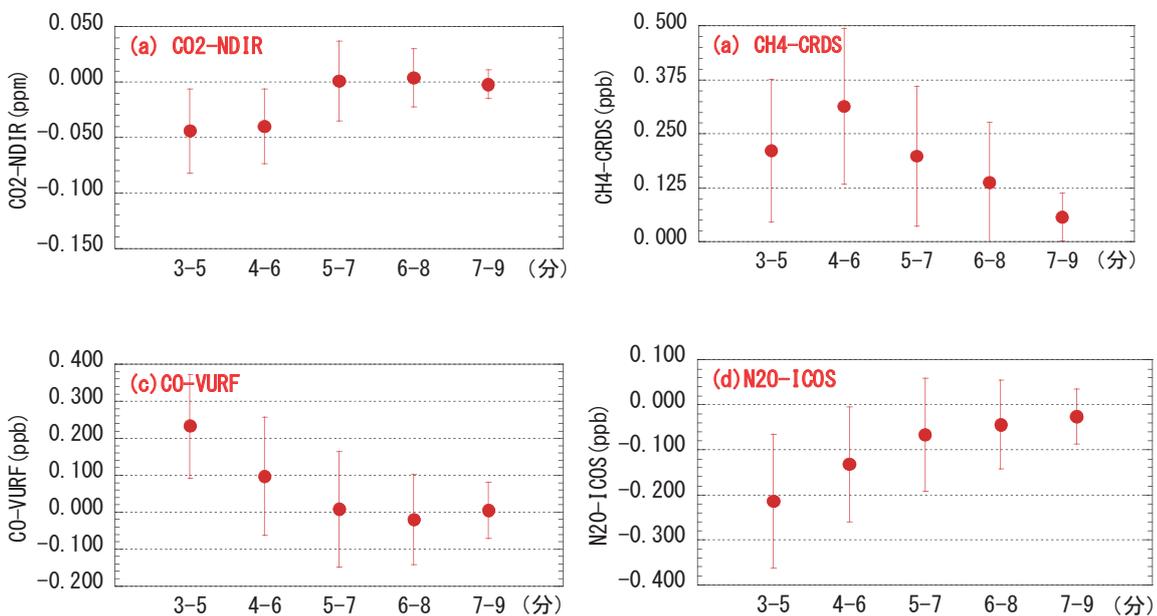


図 3-9 標準ガス試料を 23 回導入した際に、(a)NDIR 計、(b)CRDS 計、(c)VURF 計、(d)ICOS 計で測定された各微量気体成分の 3 分間の平均濃度値の時間変化。データは 8~10 分間の値を基準とした差で示す。エラーバーは標準偏差値を示す。

上記で指摘した通り、計測する試料ガスとバックページガスとの濃度差が分析計の出力安定時間に影響を与える重要な要因の一つとなっていると考えられた。この影響は、最も精密な測定を必要とする CO₂ の場合に大きいと考えられることから、CO₂ を対象としてその影響を調べる実験を行なった。図 3-10 は、CO₂ を含まない試料ガスを導入した場合に、出力の安定性を調べた結果の一例を示した。図に示す通り、CO₂ を含まないガスを流した後に、大気に近い標準ガスを導入すると出力値の上昇が継続し、15 分経過しても安定した出力値が得られないことが見られた。これに対して、大気に近い濃度の標準ガスを導入した場合には、NDIR 計も CRDS 計も CO₂ 出力値の安定が早いことが明瞭に認められた。この実験結果から、特に、バックページガスについては、できるだけ測定する大気に近い濃度のガスを使用する必要があることが分かった。

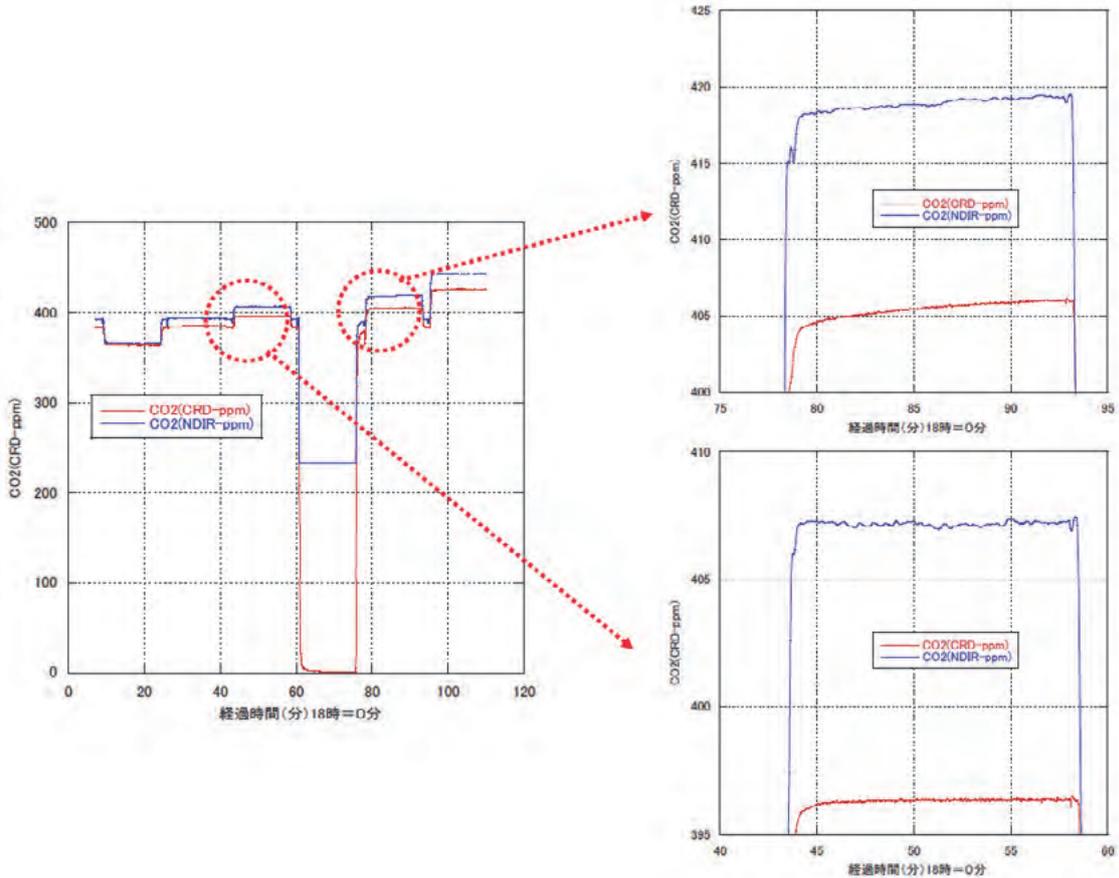


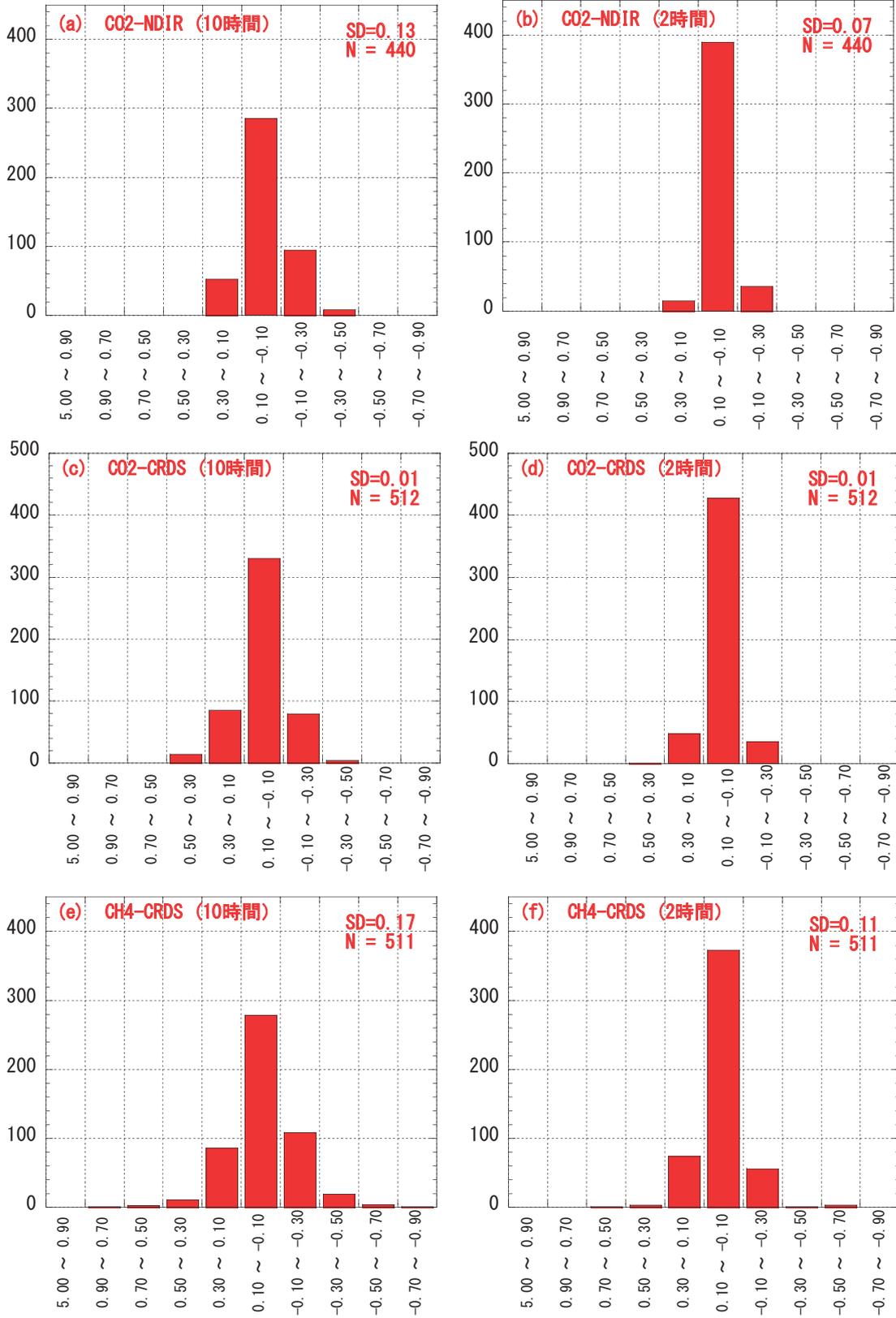
図 3-10 CO₂ を含まない標準ガスを導入した際の NDIR 計と CRDS 計の CO₂ 出力の応答性試験結果。
 (右上) 導入試料の濃度差が大きい場合の拡大図。(右下) 導入試料の濃度差が小さい場合の
 拡大図。

3-2-2 較正間隔

フラスコ試料を測定する際、標準ガスを適時導入して濃度を決定するが、その導入の時間間隔によって濃度の測定精度が影響を受けると考えられる。そこで、標準ガスによる較正の時間間隔の違いによる影響を調べる実験を行なった。標準ガス 5 本とフラスコ試料を交互に導入する方法で、計 6 本のフラスコを約 11 時間かけて測定を行った。この測定データを利用して、較正時間間隔が約 20 分の場合と比較して、それより長い約 2 時間と約 10 時間の較正間隔の場合に、測定値にどの程度の濃度差が生じるかを計算した。この濃度差について、NDIR-CO₂、CRDS-CO₂、CRDS-CH₄ と VURF-CO の頻度分布を表したものを図 3-11 に示してある。なお、この計算は標準ガス測定値を時間按分して求めた。いずれの微量気体の測定でも、較正時間間隔が 2 時間よりも 10 時間の方が全体的にデータの分散が大きくなり、測定精度が低下することが認められた。これは、標準ガスの導入頻度が少なく、較正の時間間隔の長い場合には、時間按分計算しても分析計の時間的ドリフトを十分に補正できないことを示している。特に、この傾向は VURF-CO に顕著で、他の分析計に比べて出力のドリフトが大きいことが原因であることが分かった。

高精度で分析するには、フラスコ試料 1 本毎に標準ガスで較正する方法が最良であるが、一方で、分析時間が長くなり、標準ガスの消費が増える欠点も生じる。これらの点を考慮して、本研究の試料分析

では、フラスコ 3 本毎に 5 本の標準ガスを導入する較正間隔を採用することとした。この場合、1 回の分析が 12 分程度であることから、較正時間の間隔は約 36 分になり、分析精度に対する較正頻度の影響は非常に小さいと言える。



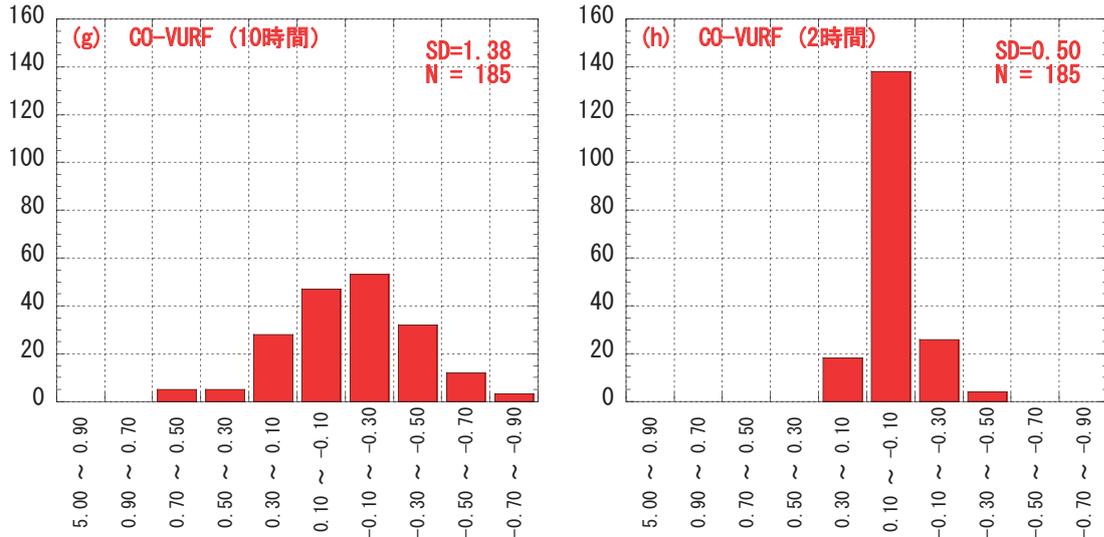


図 3-11 較正間隔が 10 時間と 2 時間の場合の濃度測定値の分散。CO₂-NDIR(a,b)、CO₂-CRDS(c,d)、CH₄-CRDS(e,f)、CO-VURF(g,h)。

3-2-3 除湿性能

航空機におけるフラスコサンプリングでは、過塩素酸マグネシウムを通して大気試料の除湿を行い、容器内の保存性に対する水分の影響を取り除くこととした。しかしながら、大気採取では、流量が多いため完全な除湿は困難で、約 0.2-0.4% (露点温度で約-5~-12°Cに相当) の水蒸気 (H₂O) が残存する。

図 3-12 は、本測定システムのスターリング・クーラーを作動させないで、フラスコ大気試料を分析した際に得られた CRDS の H₂O と CO₂ の出力チャートの一例を示した。この試料では H₂O が約 0.4% 残存しており、CO₂ の出力が H₂O を補正した CO₂ 出力値 (CO₂-dry) と比べて 2.5ppm 程度低く、水蒸気の影響を強く受けることが示されている。ここで CRDS 計から出力される CO₂-dry 値は H₂O 補正の仮の値であり、正確な水蒸気補正值として使用するには精密な補正係数を決定する必要がある (Chen *et al.*, 2010)。

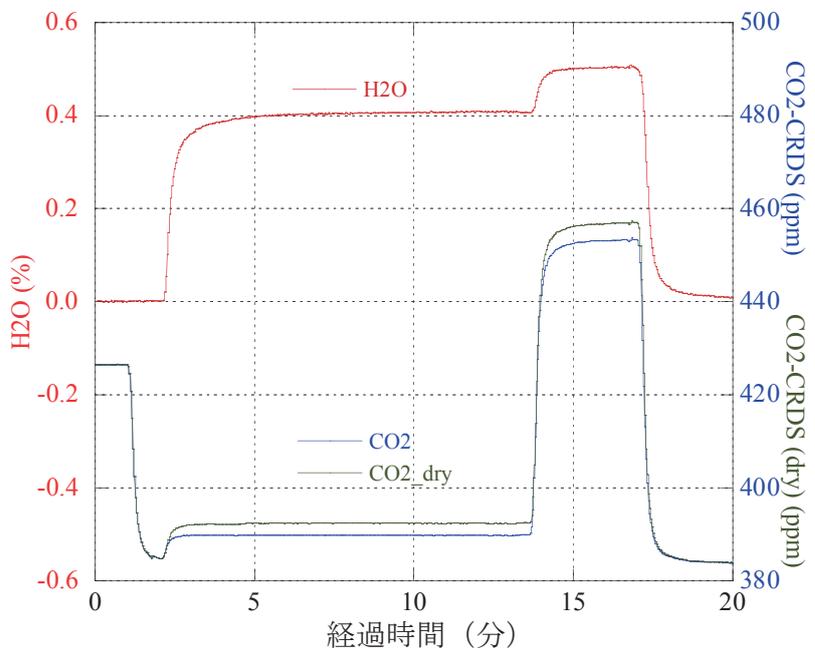


図 3-12 除湿を行わない大気試料を導入した際の CRDS 分析計の H₂O と CO₂ 出力の時間変化。CO₂-dry 値は CRDS 内部で仮計算された値を示す。

本測定システムでは、CO₂-dry 値を使用しないで分析計導入前にフラスコ試料を完全に除湿する方法を採用した。そのためにスターリング・クーラーを用いた除湿部を設け、その除湿性能の試験を実施した。図 3-13 は、本測定システムのスターリング・クーラーを作動させて、フラスコ大気試料を分析した際に得られた CRDS 計の H₂O と CO₂ の出力チャートの一例を示した。この試料では、切替直後に H₂O が 0.3%程度 of 出力を示したが、導入後 4 分で 0.05%以下 (露点温度で -50℃以下) に水蒸気量が低下することが確認された。この水蒸気量の影響

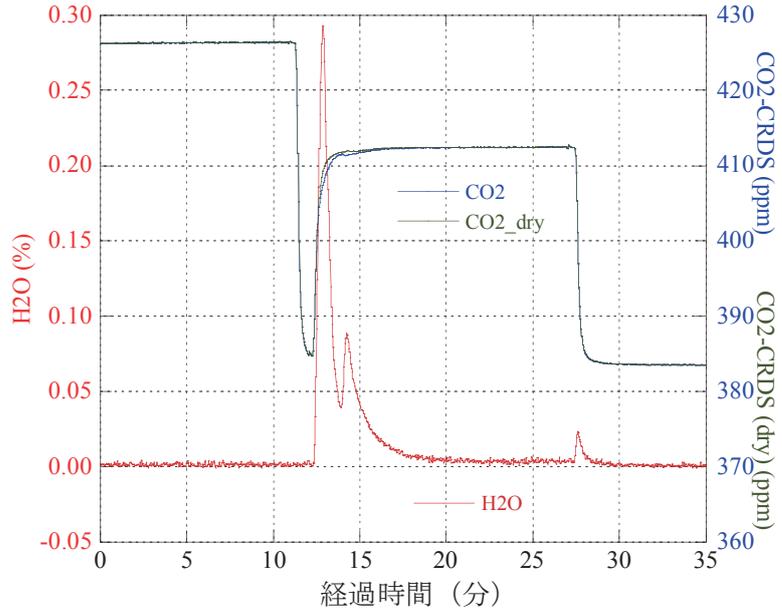


図 3-13 スターリング・クーラーによる除湿を行った際の CRDS 分析計の H₂O と CO₂ 出力の時間変化。CO₂-dry 値は CRDS 内部で仮計算された値を示す。

は、CRDS 計で出力される CO₂-dry 値との比較から約 0.03ppm 以下と見積もられ、ほとんど測定誤差と同程度であることが分かった。これらの結果から、2 段階のスターリング・クーラーの除湿により、測定に与える水蒸気の影響をほぼ完全に除去できることが検証された。

3-2-4 分析シーケンス

上述したいくつかの実験測定の結果に基づき、6 個のフラスコ試料を分析するための最適なシーケンスを決定した。シーケンスは、標準ガス 5 本、フラスコ 3 本、標準ガス 5 本、フラスコ 3 本、標準ガス 5 本の順番で、合計 21 回の分析回数となる。1 回の分析周期は 12 分とし、6 個のフラスコを分析するのに要する時間は約 4 時間となる。図 3-14 は、このシーケンスで実際に 6 個の試料空気を測定した際に得られた分析計の出力チャートの一例を示した。いずれの分析計も試料導入後 6 分以降は、ほぼ出力が一定の値で安定していることが分かる。また、CRDS-H₂O 測定データも 0.004%以下で、スターリング・クーラーによる除湿が正常に実施できていることが示された。

図 3-15 は、分析後のフラスコ試料の濃度計算の手順を模式的に示してある。まず、各分析計の出力値は 2 秒毎に記録し、それらの 1 分平均値を算出する。この 1 分平均値を用いて、1 分毎に標準ガス測定値による検量線を求めてフラスコ試料の濃度値を計算する。この際、分析計のドリフトを考慮して、標準ガスの値は時間按分してフラスコ測定の時間に合わせた値を求めて濃度計算に使用した。最終的には、8~10 分の最後の 3 分の濃度値を平均してフラスコの測定値として採用することにした。その際、1 分毎の計算濃度値の時系列データを毎回プロットし、最後の 8~10 分の濃度値が一定となることを確認した。

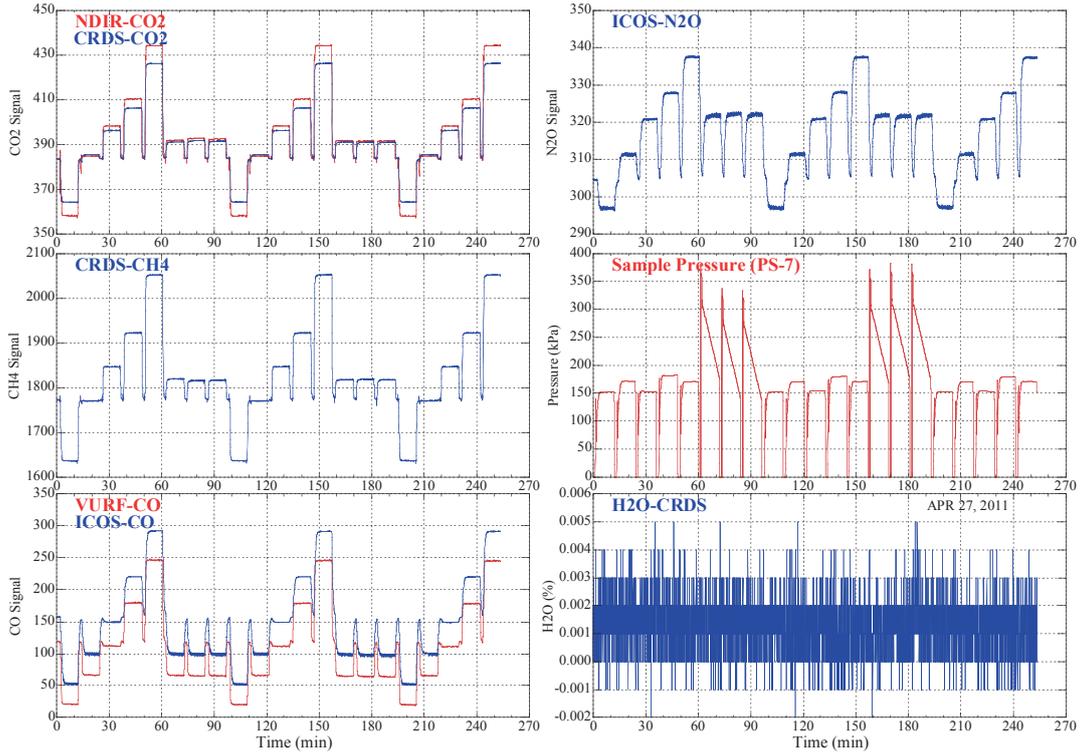


図 3-14 フラスコ 6 本の分析を行う際の 1 シーケンス中の各分析計の出力例とフラスコ圧モニター出力例。

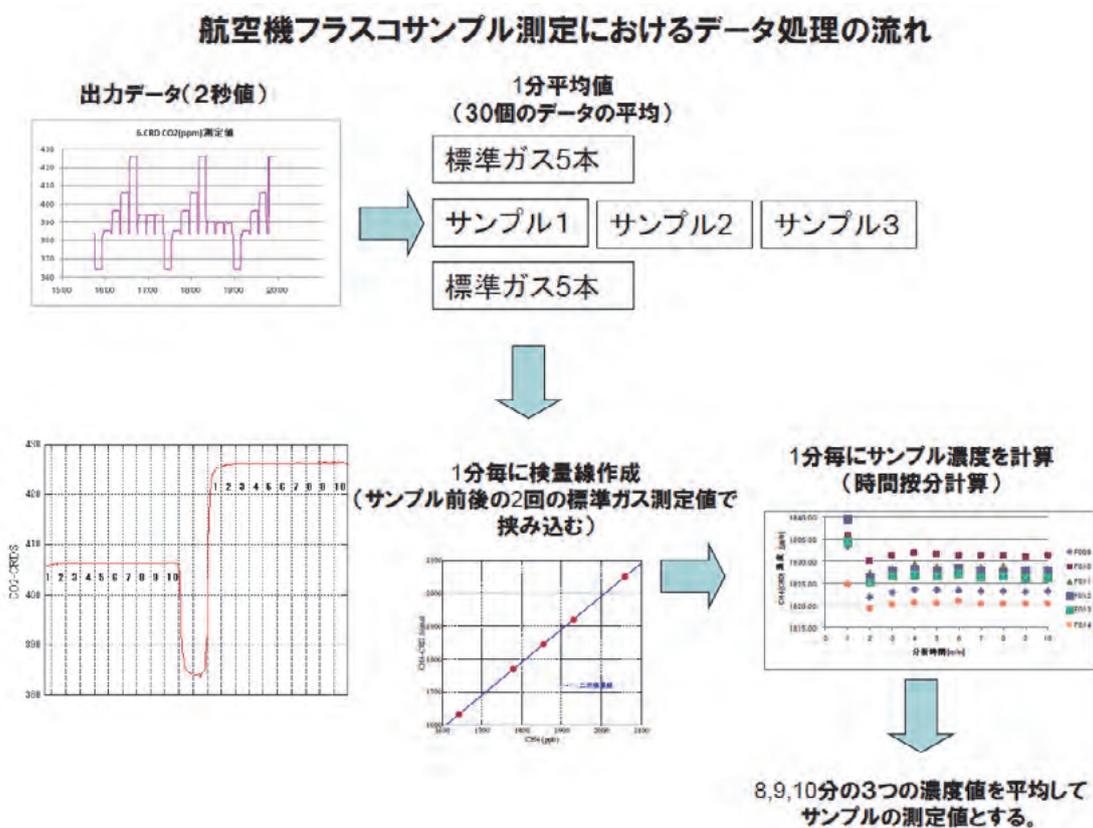


図 3-15 フラスコ分析後の濃度計算の流れ。

3-3 性能試験結果

3-3-1 測定精度

本測定システムで分析できる 4 種類の微量気体濃度について、測定精度を評価する 2 つの実験を行った。まず、最初の評価実験では、表 3-2 に示した標準ガス 5 本を 3 回連続して測定し、2 回目に測定された標準ガスを分析対象ガスと見なし、1 回目及び 3 回目の標準ガスの測定値で求めた検量線で挟みこみ濃度計算を行った。この測定を 11 回繰返し実施して、その標準偏差値を求めた結果を表 3-4 に示した。CO₂ については、NDIR 計での測定精度が 0.064~0.079ppm であったのに対して、CRDS 計の場合には 0.010~0.018ppm で、より高い繰り返し精度であることが認められた。一方、CO については、VURF 計で 0.15~0.62ppb であったの比べて、ICOS 計では 0.06~0.17ppb のさらに高い精度で分析できることが分かった。CRDS 計による CH₄ は 0.21~0.31ppb で、ICOS 計による N₂O は 0.059~0.094ppb の高い繰り返し精度が得られた。

表 3-4 標準ガス 5 本 (ST 1 ~ST5) を 11 回繰返し測定した際の標準偏差。

	CO ₂ -NDIR	CO ₂ -CRDS	CH ₄ -CRDS	CO-VURF	N ₂ O-ICOS	CO-ICOS
N=9	(SD:ppm)	(SD:ppm)	(SD:ppb)	(SD:ppb)	(SD:ppb)	(SD:ppb)
ST1	0.067	0.018	0.207	0.147	0.059	0.086
ST2	0.079	0.014	0.310	0.199	0.065	0.063
ST3	0.066	0.017	0.308	0.332	0.094	0.063
ST4	0.070	0.017	0.312	0.478	0.082	0.115
ST5	0.064	0.010	0.226	0.615	0.069	0.166
Average	0.069	0.015	0.273	0.354	0.074	0.099

表 3-4 で得られた本システムの分析精度は、従来の GC 法に比べて、同等あるいはそれ以上の高い繰り返し精度であることが分かった。その比較の一例として、NOAA/GMD が維持する WMO スケールの標準ガス検定で使用されている測定システムの繰り返し精度を調べてみた。NOAA/GMD における測定では、CO₂、CH₄、CO、N₂O の測定精度は、それぞれ 0.014ppm (Zhao and Tans, 2006)、1.85ppb (Dlugokencky *et al.*, 2005)、1.2ppb (Novelli *et al.*, 1994)、0.16ppb (Hall *et al.*, 2007) と報告されている。測定精度の評価方法に違いはあるものの、特に、従来の GC 法に比べて分光分析計を用いた本システムの方法の方が、より高い精度で測定が行えることが認められた。これらの結果は、本測定システムにおける標準ガスの導入も含めた一連の手順に問題がないことを示す結果であった。

次に、実際の大气試料の分析に近い条件で測定精度を評価するために、航空機用のフラスコを利用した実験を行った。この実験では、6 本のフラスコに表 3-2 に示した標準ガス CQB00096 を充填し、通常のサンプル分析と同じ手順で測定を実施した。表 3-5 は 6 本のフラスコを測定した際の平均濃度値とその標準偏差値を微量気体ごとにまとめて示した。その結果、従来の GC 法に比べて同等あるいはそれ以上の高い精度であることが認められ、フラスコから分析計への試料導入に問題がないことが確認された。但し、上述した標準ガスの繰り返し測定に比べるとやや大きな標準偏差が見られた。これは、フラスコ

に標準ガスを充填する際の不均一性も含まれており、実際には表 3-5 の結果よりも高い精度の測定が達成されていたと考えられる。この実験では、CO₂濃度は NDIR 計と CRDS 計の異なる分析計で測定された結果が得られ、両者の値は測定誤差の範囲内で良く一致していることが認められた。同様に、CO も VURF 計と ICOS 計の 2 つの分析計から得られた値が非常に良い一致を示した。また、充填した標準ガスの較正值ともほぼ一致していることが認められた。これらの結果から、繰り返し精度だけでなく、実際の濃度測定も正確に実施できていることが検証できた。

表 3-5 標準ガスをフラスコ 6 個に充填して測定した結果

	CO ₂ -NDIR (ppm)	CO ₂ -CRD (ppm)	CH ₄ -CRD (ppb)	CO-VURF (ppb)	N ₂ O-ICOS (ppb)	CO-ICOS (ppb)
平均 (A)	387.16	387.23	1779.2	101.7	314.0	101.6
標準偏差	0.05	0.06	0.68	0.36	0.03	0.34
データ数	6	6	6	6	6	6
較正值 (B)	387.17	387.14	1778.2	101.2	314.0	101.0
差 (A)-(B)	-0.01	0.09	0.99	0.49	-0.01	0.58

3-3-2 圧力広がり効果

一般に、分光法測定における吸収線スペクトルの線幅は、気体分子の衝突により生じる圧力による広がり効果 (PB 効果 : Pressure-broadening effect) の影響を受ける。吸収線の形状はローレンツ線型 (Lorentzline shape) で表現され、吸収線スペクトルの幅は圧力に比例して増大する。本測定システムで採用した CRDS 計や ICOS 計については、吸収線スペクトルの高さを計測しているため、PB 効果の影響を受けると測定誤差が生じる。

PB 効果の一つとして、ガス組成の影響が指摘されており (Chen *et al.*, 2010)、本研究でもこの点について検討を行った。異なる組成の標準ガスを比較する実験として、精製空気ベースの標準ガスを用いて、アルゴンを含まない合成空気ベースの標準ガスを測定した。図 3-16 と図 3-17 は、3 種類の濃度の異なる合成空気を本測定システムで測定した際の CO₂ 及び CH₄ 結果をそれぞれ示している。CO₂ については、本測定システムの NDIR (Li-7000) で測定した濃度値と JMA 較正装置の NDIR 計 (HORIBA, VIA-510R) で測定した濃度値を比較した結果、0.1ppm 以下の僅かな差であった。ところが、CRDS 計の結果は、NDIR 計に比べると 0.7~0.9ppm も低く、両分析計の値に大きな差が生じた。この差は、明らかに CRDS 分析計におけるアルゴンを含まない組成の違いによる PB 効果の結果と考えられる。しかし、本測定システムにおける CO₂ 測定では、アルゴンも含めた大気とほぼ同じ組成を持つ精製空気ベースの標準ガスを用いて大気試料の測定を行うことから、ガス組成の違いによる PB 効果はほとんど無視できると考えられる。一方、CH₄ について CRDS 法と GC/FID 法を比較した場合には、1~2ppb 程度の濃度差で、測定誤差を考えると CO₂ で顕著に見られたアルゴンによる PB 効果の影響は小さいものであった。

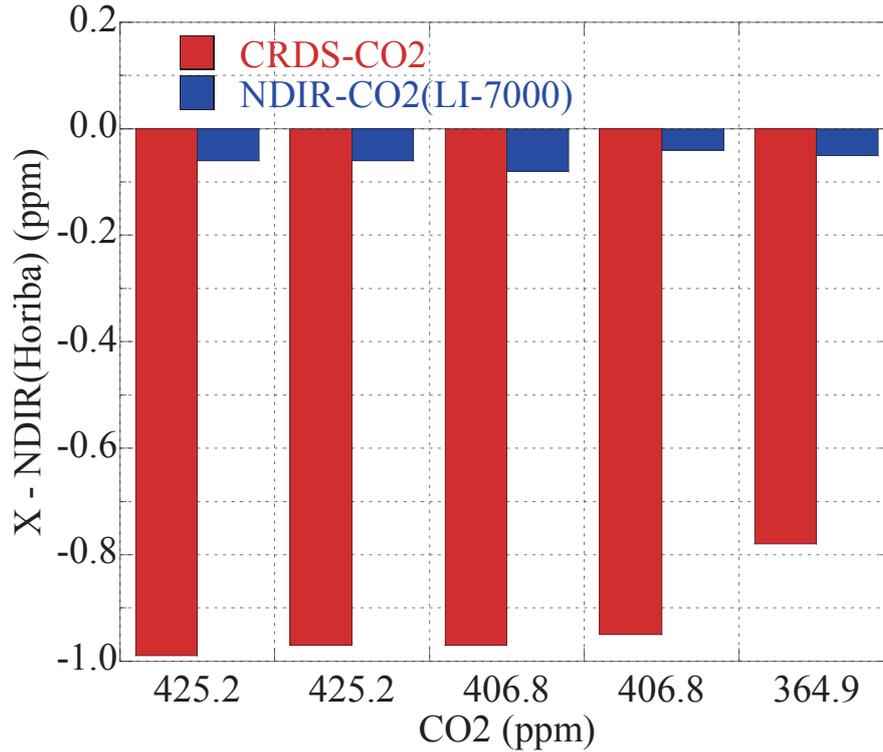


図 3-16 アルゴンを含まない合成空気ベースの標準ガスの CO₂ 濃度を NDIR (Li-7000) と CRDS で測定した結果。図中の値は NDIR (HORIBA VIA-510R) で測定した値との差で示してある。

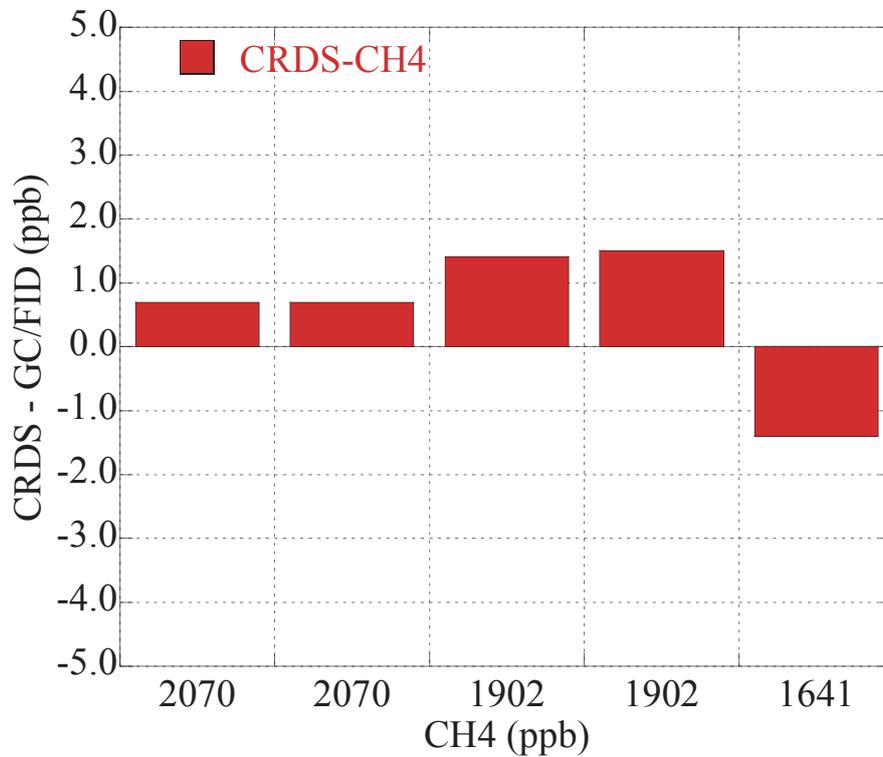


図 3-17 アルゴンを含まない合成空気ベースの標準ガスの CH₄ 濃度を CRDS で測定した結果。図中の値は GC/FID 法で測定した値との差で示してある。

さらに、大気試料中に水蒸気が含まれている場合にも、CRDS 分析計による濃度測定に PB 効果が影響を及ぼす。図 3-18 と図 3-19 は、水分量が異なる大気試料を CRDS 分析計で測定し、その際得られた CO₂ 及び CH₄ の水蒸気を補正した出力値と水蒸気含量の関係をプロットした結果を示した。CRDS 分析計における水蒸気補正の出力は、水蒸気量にほぼ比例した関係で補正係数が設定されていることが分かる。しかし、Chen *et al.* (2010) で報告されている関係式 (図の青線) と比較すると、本分析装置で得られた CO₂ 及び CH₄ の結果とは明らかに異なることが分かった。これは、器差による影響で、初期値として分析計に設定されている値をそのまま使用できないことを示している。さらに、水蒸気の影響は PB 効果だけではなく、希釈による効果も加わっていると考えられる。図 3-18 と図 3-19 には、本装置で測定された H₂O 量から希釈効果で生じる補正量を見積もった結果を示した。この結果から、PB 効果と希釈効果の両方の寄与があるものと考えられた。

図 3-20 は、水分量が異なる大気試料を本システムの NDIR 計と CRDS 計で測定し、両者の CO₂ 濃度の差を水蒸気量に対してプロットした結果を示す。図に示す通り、分析計による差は水分量とほぼ比例した関係にあることが明瞭に認められた。これは、両分析計とも希釈効果は同じで、その影響は相殺されていることから、測定濃度の違いは主に CRDS

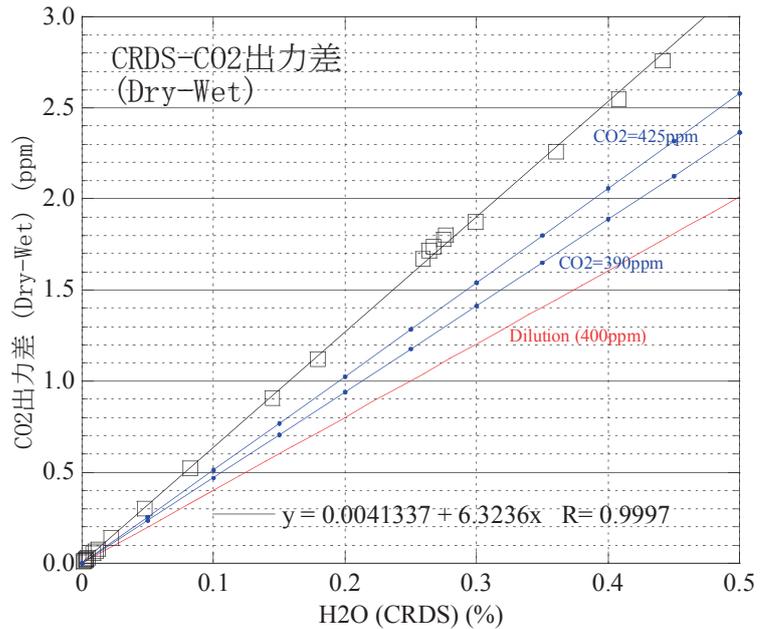


図 3-18 CRDS 分析計による CO₂ 出力値と水蒸気含量の関係。CO₂ 出力値は機器内部の水蒸気補正量値との差で示した。青線と赤線はそれぞれ、Chen *et al.* (2010) で報告されている結果と希釈 (Dilution) 効果を見積もった結果を示す。

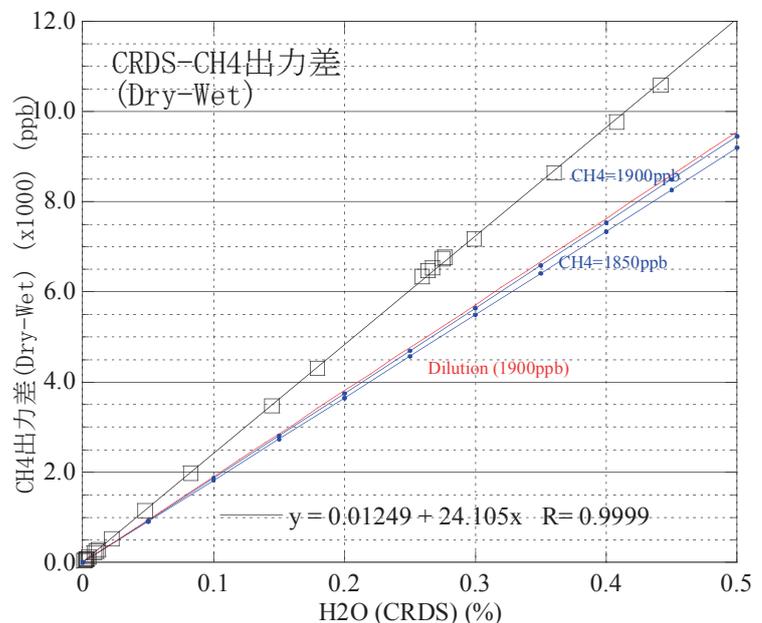


図 3-19 CRDS 分析計による CH₄ 出力値と水蒸気含量の関係。CH₄ 出力値は機器内部の水蒸気補正量値との差で示した。青線と赤線はそれぞれ、Chen *et al.* (2010) で報告されている結果と希釈 (Dilution) 効果を見積もった結果を示す。

計における PB 効果によるものと考えられる。つまり、試料中の水蒸気量の増加によって PB 効果が増大し、CRDS 分析計の測定濃度が過少評価となり、NDIR 計との差が生じたことを示している。但し、一部は NDIR 計の赤外吸収に対する水分干渉も含まれている。水蒸気量が 0.01%以下の少ない試料の測定結果では、CRDS 計と NDIR 計との差が非常に小さくなることが認められた。本分析システムのスターリング・クーラーによる除湿では 0.01%以下まで水分量を除去できることから、CRDS 分析計における PB 効果と希釈効果による影響はほとんど無視できると言える。

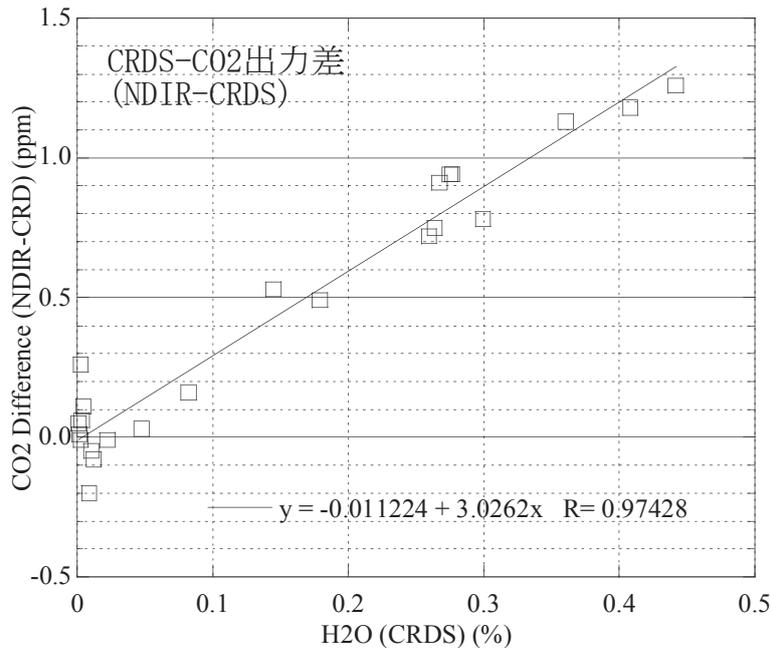


図 3-20 CRDS 分析計と NDIR 分析計による CO₂ 濃度差と水蒸気含量の関係。

3-3-3 同位体効果

本測定システムで用いた分光分析計は、光源として線幅の狭いレーザー光を用いているため、特定の同位体組成を持つ分子を計測していることになる。例えば、CRDS の CO₂ では 1603nm のレーザー光により ¹²C¹⁶O₂ のみに感度があり、他の同位体組成をもつ CO₂ は測定されない。従って、同じ CO₂ 濃度の試料でも、同位体組成が異なれば測定される濃度値に違いが生じることになり、これをここでは同位体効果 (Isotope Effect) と呼ぶこととする。実際にこの同位体効果が問題となるのは、標準ガスと大気試料の同位体組成が異なる場合で、大気試料の測定濃度に誤差が生じる。そこで、本測定システムで使用している CRDS 計による CO₂ と CH₄ 及び ICOS 計による CO と N₂O について、どの程度の同位体効果の影響があるかを検討した。ここでは、同位体効果の影響を評価するために、標準ガスと大気の代表的な同位体比を与えて、それらの違いによって分光計による測定値がどの程度の違いが生じるかを計算によって見積もることとした。

CO₂ の標準ガスは、化石燃料燃焼起源の CO₂ を原材料としているため、炭素については、大気よりも軽い同位体比となっている。6本の日本酸素製の CO₂ 標準ガスボンベについて、その同位体組成を産業技術総合研究所で測定した結果、 $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB スケール) の平均は $-27\pm 2.7\%$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ (VSMOW スケール) の平均は $+18\pm 5.1\%$ であった (Matsueda, 2008)。一方、大気の平均的な $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の値は、それぞれ -8% と $+42\%$ を与えることとした。これらの値を用い、CRDS の同位体効果による濃度測定の偏差を計算した結果が図 3-21 に示してある。なお、計算は、Tohjima *et al.* (2009)と Chen *et al.* (2010)で報告されている方法を用いた。図に示す通り、大気のおよその濃度変動幅 (360ppm~420ppm) の範囲では、CRDS 計による測定では 0.11~0.13ppm 低い CO₂ 濃度となり、濃度が高くなるにつれて同位体効果が徐々に増大することが認められた。Tohjima *et al.* (2009)と Chen *et al.* (2010)は、本研究とは若干異なる標準ガスの同位体組成を報告していることから、それらの値を用いて同様な評価を行った。その結果、 -0.14

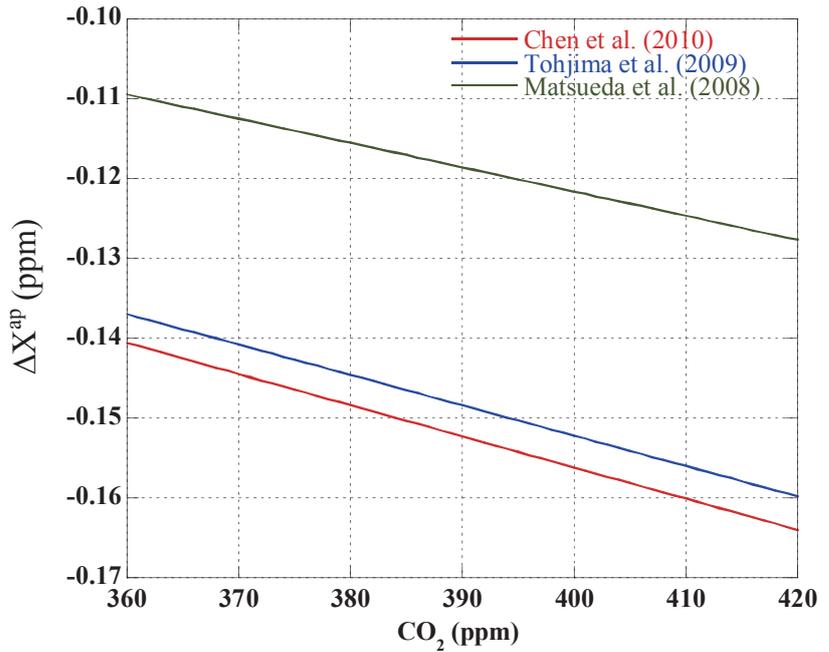


図 3-21 CRDS 分析計による CO₂ 濃度測定における同位体効果による濃度の偏差。計算に用いた値は本文に記載してある。

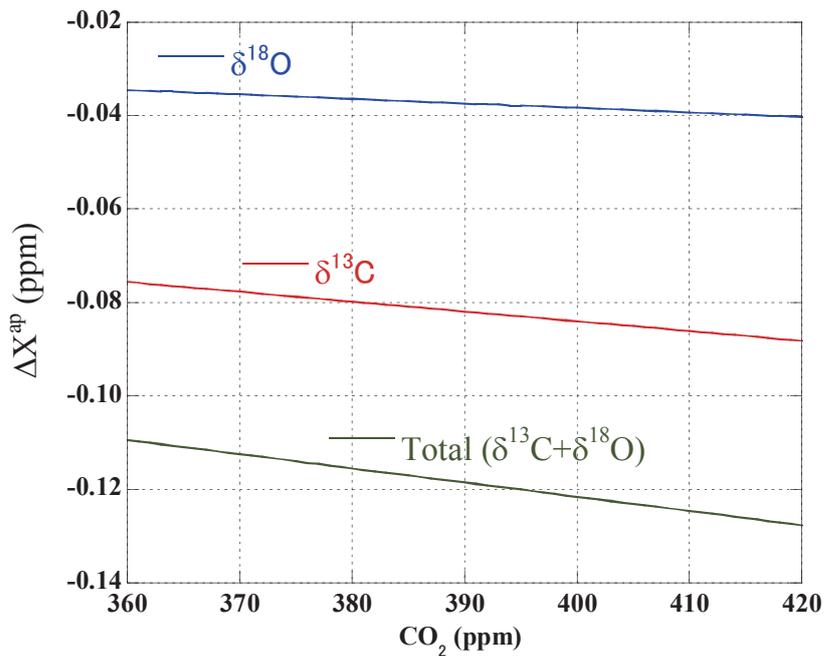


図 3-22 CRDS 分析計による CO₂ 濃度測定における全同位体効果 (Total) と、 $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の効果を別々に計算した結果を示す。

~ -0.16ppm となり、本研究の結果と大きな違いはなかった。これらの値は CRDS 計の測定精度よりも一桁大きい値であり、CO₂ 濃度の測定の場合には同位体効果の影響を考慮する必要があると言える。図 3-22 は、炭素と酸素の同位体比の違いによる同位体効果の影響を別々に見積もった結果を示してある。その結果、炭素同位体比による違いで約 70%、残りの約 30%が酸素同位体比の違いによることが分かった。

図 3-23 は、CO₂ と同様な方法で CRDS 計による CH₄ 測定と同位体効果による測定値の偏差を計算した結果を示してある。この計算では、Umezawa (2009) が報告している結果を参考にした。CH₄ の標準ガスの同位体組成は、化石燃料起源の CH₄ の代表的な値として、 $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB スケール) は -40‰、 δD (VSMOW スケール) は -175‰ とした。一方、大気の平均的な $\delta^{13}\text{C}$ と δD の値は、航空機観測で得られたデータからそれぞれ -47‰ と -95‰ とした。図に示す通り、大気のおよその濃度変動幅 (1700~2200ppb) の範囲では、CRDS 計による測定では僅か 0.05ppb 程度高い CH₄ の濃度差で、同位体効果の影響は極めて小さいことが認められた。また、 $\delta^{13}\text{C}$ と δD の違いによる同位体効果の影響を別々に計算した結果では、両者が正負の反対の影響で、結果的に影響が相殺されていることが分かった。

図 3-24 は、ICOS 計による N₂O 測定における同位体効果による濃度測定値の偏差を計算した結果を示してある。この計算では、Ishijima (2003) が報告している結果を参考にした。N₂O の標準ガス

については同位体組成を直接測定した結果が得られており (石島、私信)、 $\delta^{15}\text{N}$ (VSMOW スケール) は -2‰、 $\delta^{18}\text{O}$ (VSMOW スケール) は +26‰ の値を与えた。一方、大気の平均的な $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の値は、実際の観測データに基づいてそれぞれ +7‰ と +45‰ とした。図に示す通り、大気のおよその濃度変動幅

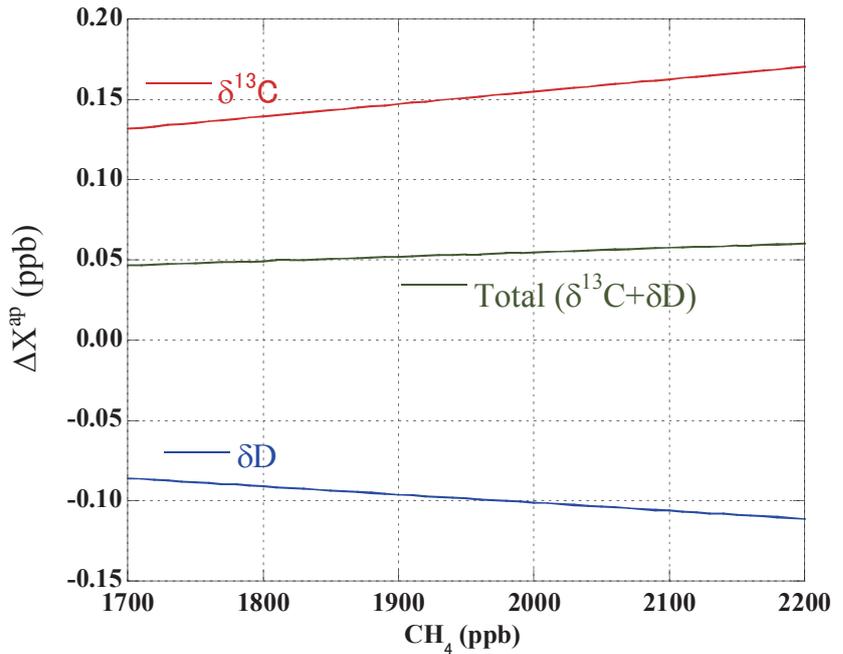


図 3-23 CRDS 分析計による CH₄ 濃度測定における同位体効果による濃度の偏差。全同位体効果 (Total) と、 $\delta^{13}\text{C}$ と δD の効果を別々に計算した結果を示す。計算に用いた値は本文に記載してある。

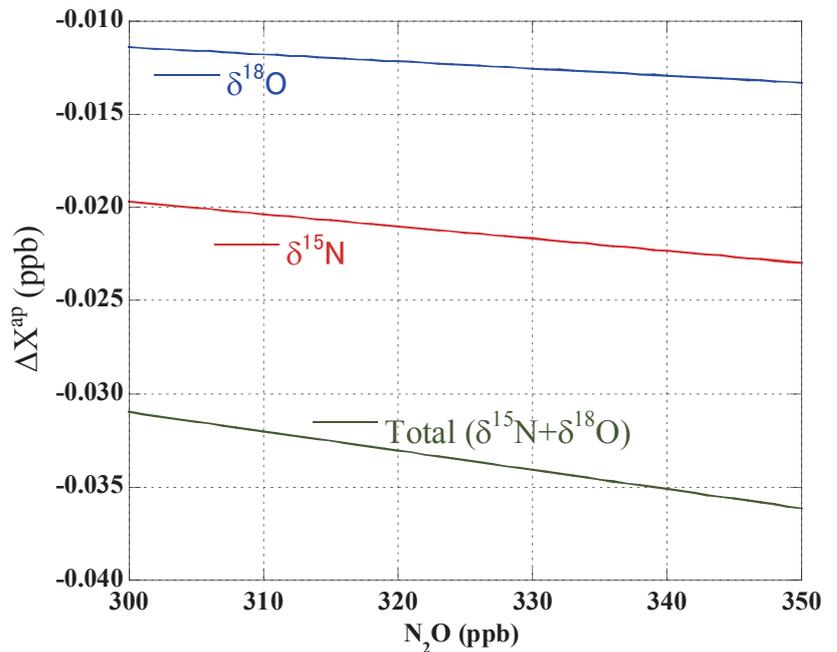


図 3-24 ICOS 分析計による N₂O 濃度測定における同位体効果による濃度の偏差。全同位体効果 (Total) と、 $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の効果を別々に計算した結果を示す。計算に用いた値は本文に記載してある。

(300~350ppb) の範囲では、ICOS による測定では僅か約 0.035ppb の濃度の違いで、N₂O の同位体効果の影響は極めて小さいことが認められた。また、 $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の違いによる同位体効果の影響を別々に計算した結果では、 $\delta^{15}\text{N}$ の方が $\delta^{18}\text{O}$ に比べてより同位体効果の影響に寄与していることが分かった。

さらに、ICOS による CO 測定と同位体効果を、Kato *et al.* (1999)及び Coplen *et al.* (2002) で報告されている同位体組成の結果を参考に計算した結果、0.1ppb 以下の非常に小さい影響であることが認められた。この計算に用いた結果は表 3-6 に示してあり、同時に、上記の 3 つの成分の同位体効果の計算値と結果をまとめた。CRDS 計における CO₂ 測定では 0.1ppm を超える比較的大きな同位体効果があることが認められたが、CH₄、N₂O、CO の 3 つの成分ではいずれも 0.1ppb 以下の小さい同位体効果で、特段の補正は必要ないことが分かった。なお、NDIR-CO₂ の同位体効果については、Tohjima *et al.* (2009) に従って実験的に求めた。

表 3-6 標準ガスにより較正をした分析計で大気を測定した際に同位体効果で生じる濃度差 (Δ) とその計算に用いた大気と標準ガスの同位体比。

	NDIR-CO ₂ (ppm)	CRDS-CO ₂ (ppm)	CRDS-CH ₄ (ppb)	ICOS-CO (ppb)	ICOS-N ₂ O (ppb)
Δ	-0.075~-0.087	-0.11~-0.15	0.05	<±0.1	~-0.03
AIR					
$\delta^{13}\text{C-VPDB}(\text{‰})$	-8	-8	-47	-27	
$\delta^{15}\text{N-VPDB}(\text{‰})$					+7
$\delta^{18}\text{O-VSMOW}(\text{‰})$	+40	+40~+42		+10	+45
$\delta\text{D-VSMOW}(\text{‰})$			-95		
Standard Gas					
$\delta^{13}\text{C-VPDB}(\text{‰})$	-32	-27~-37	-40	-22~-50	
$\delta^{15}\text{N-VPDB}(\text{‰})$					-2
$\delta^{18}\text{O-VSMOW}(\text{‰})$	+12	+12~+24		+10~+22	+26
$\delta\text{D-VSMOW}(\text{‰})$			-175		

3-3-4 測器の比較

本測定システムで用いた分光分析計は従来の GC 法とは全く異なる測定原理であり、データの連続性に影響を与える可能性があるため、圧力広がり効果、水蒸気の希釈効果及び同位体効果について評価を行なった。上述した通り、CO₂ の同位体効果を除けば、従来のデータとの有意な違いを導く要因はないことが強く示唆された。そこで実際に違いがないかどうかを直接検証するために、従来型の分析計との相互比較実験や異なる測定原理の分析計の測定結果との比較解析を実施した。

最初に CO₂ については、2011 年 2 月から 8 月の航空機観測で採取した大気試料を本測定システムで分析した際に得られた NDIR 計と CRDS 計の濃度値を比較した。図 3-25 は、合計 213 個のサンプルを測定した際の両分析計による CO₂ 濃度測定値の差 (NDIR-CRDS) をヒストグラムで示してある。両者の差の平均は +0.027ppm の小さい値となり、その標準偏差値は 0.066ppm の大きな値であった。この変動幅は主に NDIR 計の測定誤差に起因していると考えられる。従って、CRDS 計と NDIR 計の測定値は 0.1ppm 程度の誤差範囲内で一致していると言えるが、さらに、精度の高い器差を評価するのが今後の課題とし

て残されている。

CRDS 計と NDIR 計の値に大きな違いが生じなかった要因としては、CRDS 測定における同位体効果（約 0.11～0.16ppm 程度）による影響が軽減されていることを示している。これは、NDIR 計による測定の場合にも、同様な同位体効果が分析計内部の光学フィルターによって生じているためと考えられる（Lee et al., 2006）。そこで、Tohjima et al. (2009)の方法に従って、本測定システムの NDIR 計（Li-7000,IRG4-0768）の同位体効果を実験的に求めた結果、-0.075～-0.087ppm（CO₂濃度が360～420ppmの範囲）となった。なお、この評価計算では、AIST で測定された標準ガスの同位体組成を用いた。これらの結果から、CRDS 計の同位体効果の影響は、NDIR 計の同位体効果によって相殺され、両者の値が 0.1ppm 以内で一致する結果が得られたと考えられる。さらに、CRDS 計と NDIR 計の違いを厳密に求めるためには、もう一つの要因である標準ガス組成の PB 効果による影響を精密に評価する必要がある。

次に、CH₄濃度については、本測定システムの CRDS で測定したフラスコ大気サンプルを JMA の較正装置（GC/FID）でも測定し、両分析計から得られた値を比較した。図 3-26 は、2011 年 2 月から 6 月の航空機観測で採取した合計 74 個の大気試料を CRDS 計と GC/FID 計で測定し、CH₄濃度の測定値の差（CRDS-GC/FID）をヒストグラムで示してある。両者の差の平均は+0.70ppb で、ほぼ一致した結果であることが認められた。但し、その標準偏差値は 2.27ppb の大きな値となり、主に GC/FID 計による CH₄の測定誤差に起因している。また、GC/FID 分析では CRDS 測定後のサンプルを使用したため、サンプルの圧力低下とそれに伴う濃度ドリフトの影響も含まれていると考えられる。

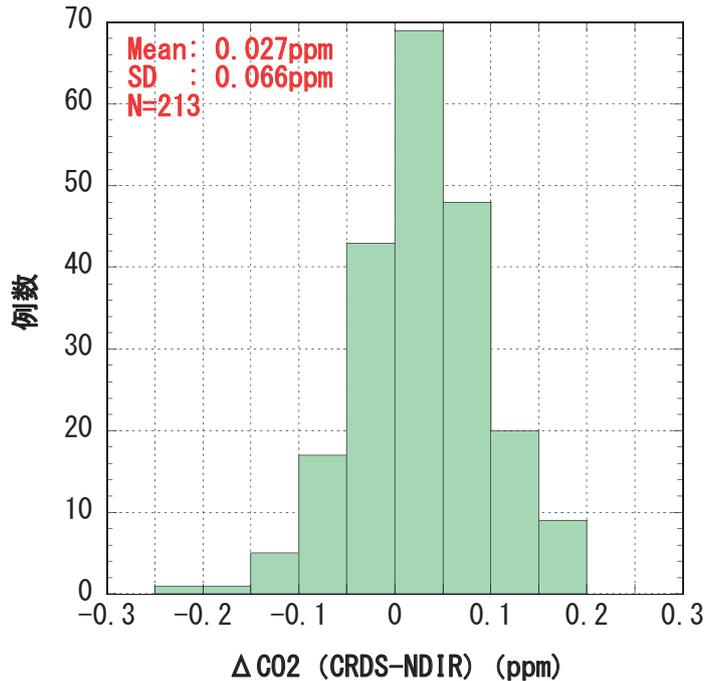


図 3-25 航空機サンプルを CRDS と NDIR で測定した際の CO₂濃度の差の頻度分布。用いたデータは、2011 年 2～8 月測定結果。

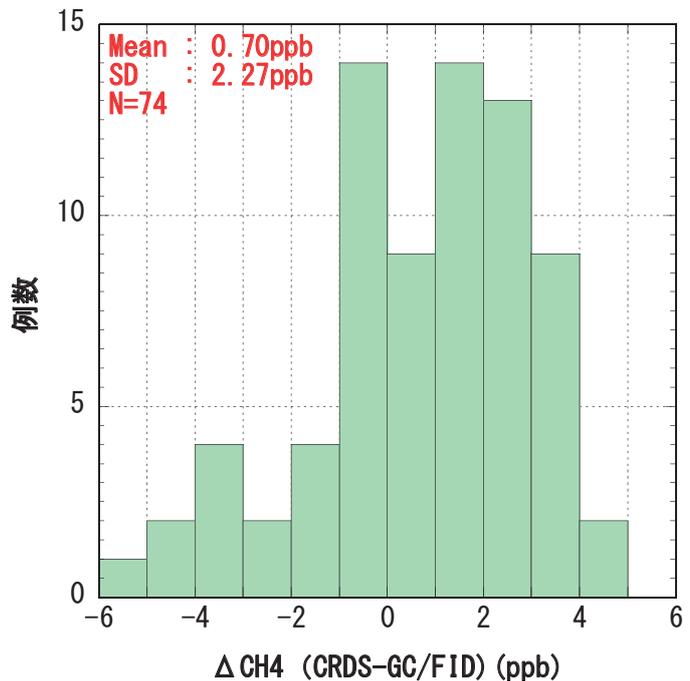


図 3-26 航空機サンプルを CRDS 計と GC/FID 計で測定した際の CH₄濃度の差の頻度分布。用いたデータは、2011 年 2～6 月測定結果。

CRDS 計と GC/FID 計の値がほぼ一致したことは、CRDS 計の CH₄ 測定における PB 効果(約+0.05ppb)が非常に小さいためと考えられる。従って、両者の値の違いを引き起こす他の重要な要因がないことが強く示唆された。Tohjima *et al.* (2009)の報告によると、GC/FID も僅かながら同位体効果の影響があることが指摘されているが、その程度は 1800ppb の大気 CH₄ レベルでは約 0.003ppb の無視できる値と見積もられた。本研究の結果では CRDS 計と GC/FID 計の測定値は約 2ppb 程度の誤差範囲内で一致していると言えるが、今後さらに精度の高い検証が必要である。

N₂O 濃度については、本測定システムの ICOS 計で測定したフラスコ大気サンプルを JMA の較正装置 (GC/ECD) でも測定し、両分析計から得られた値を比較した。図 3-27 は、2011 年 4 月から 8 月の航空機観測で採取した合計 103 個の大気試料を ICOS と GC/ECD で測定し、N₂O 濃度の測定値の差 (ICOS - GC/ECD) をヒストグラムで示してある。両者の差の平均は+0.15ppb で、ほぼ一致した結果であることが認められた。但し、その標準偏差値は 1.11ppb の大きな値となり、主に GC/ECD 計による N₂O の測定誤差に起因している。変動幅は大きいですが、ICOS と GC/ECD 計の値がほぼ一致したことは、ICOS 計の N₂O 測定における同位体効果(約-0.035ppb)が非常に小さいためと考えられる。従って、ICOS 計と GC/ECD 計のデータを比較する際に大きな補正は必要ないと考えられるが、今後さらに精度の高い器差を評価する必要がある。

CO については、2011 年 4 月から 8 月の航空機観測で採取した大気試料を本測定システムで分析した際に得られた ICOS 計と VURF 計の濃度値を比較することによって ICOS の器差を評価することとした。図 3-28 は、合計 128 個のサンプルを測定した際の両分析計による CO 濃度測定値の差 (ICOS - VURF) をヒスト

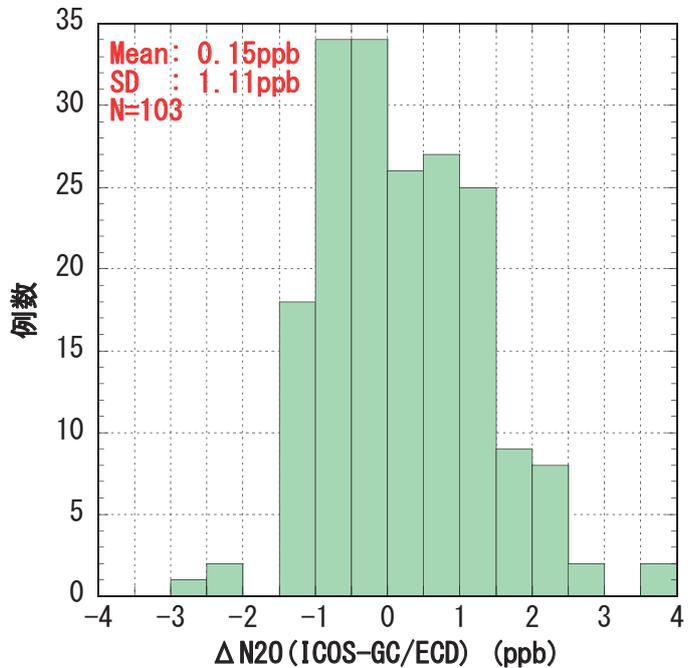


図 3-27 航空機サンプルを ICOS 計と GC/ECD 計で測定した際の N₂O 濃度の差の頻度分布。用いたデータは、2011 年 4~8 月測定結果。

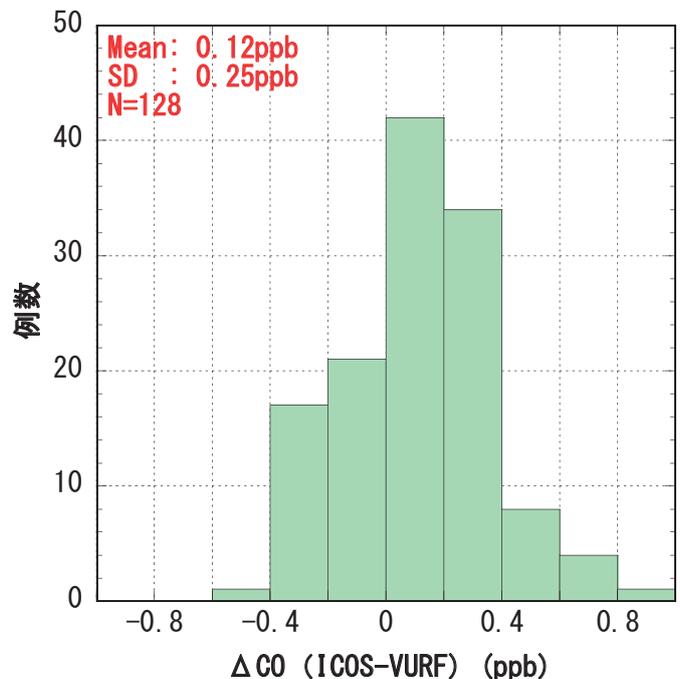


図 3-28 航空機サンプルを ICOS 計と VURF 計で測定した際の CO 濃度の差の頻度分布。用いたデータは、2011 年 4~8 月測定結果。

グラムで示してある。両者の差の平均は 0.12ppb で、その標準偏差値は 0.25ppb、ほぼ一致した結果であることが認められた。ICOS の CO 測定における同位体効果（約 0.1ppb）が非常に小さいため、他の分析計による測定値と比較する際に大きな補正は必要ないと考えられる。Zellweger *et al.* (2009)によると、VURF 計と GC/HgO 計の長期連続並行観測による結果から $(VURF) = 1.033 (GC/HgO) - 4.4$ の関係が得られており、大気濃度が 100ppb 程度だと両者の器差 (VURF-GC/HgO) が約-1.1ppb 生じることとなる。JMA の連続観測結果との比較を行うためには、今後 ICOS と GC/HgO 法との器差を直接比較検証しておく必要がある。