

TECHNICAL REPORTS OF THE METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE No. 51

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. Reproduction, 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にする。