

3. 標準ガスと標準化

3-1. MRI SF₆ Calibration Scale

標準物質は濃度を定める”ものさし”である。SF₆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 SF₆ 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 SF₆ 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 SF₆ 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 SF₆ の濃度と、重量充填法で決めた SF₆ 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 SF₆ Primary Standards.

Tank No.		ppt	Media gas	Remark
CPB18451	Primary	(5.002)	N ₂	
CPB19055		10.1±0.1 (10.07)	N ₂ +O ₂	including 3CFCs
CPB19056		7.14±0.04 (7.141)	N ₂ +O ₂	including 3CFCs
CPB19057		3.02±0.03 (3.032)	N ₂ +O ₂	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 SF₆ 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 SF₆ 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。

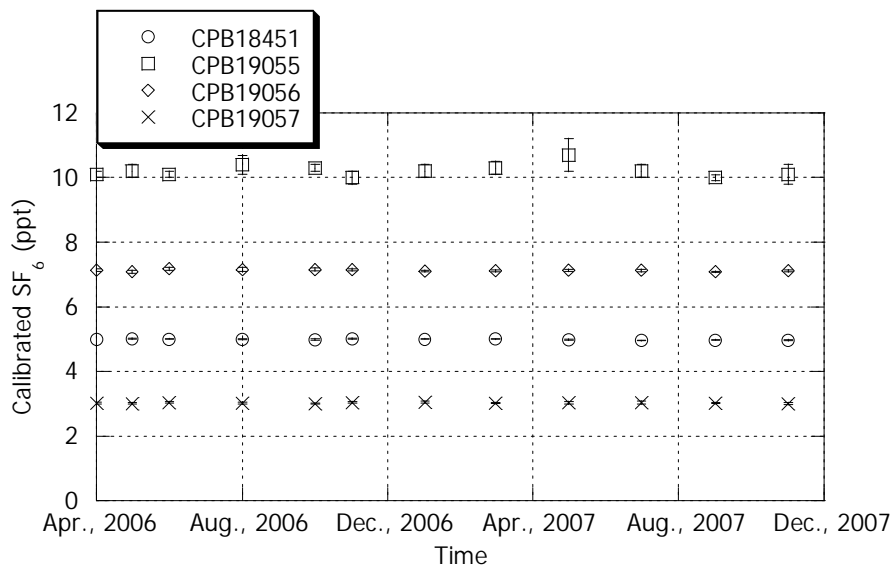


Figure 3-1 Change in concentration of SF₆ in MRI Primary Standard gases.

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に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 SF₆ 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 SF₆ の濃度と、重量充填法で決められた SF₆ 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 SF₆ Working Standards.

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

3-2-2. ワーキングスタンダードガス検定値のモニター

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、SF₆の濃度変化がないかを確認している(Figure 3-2, Figure 3-3)。

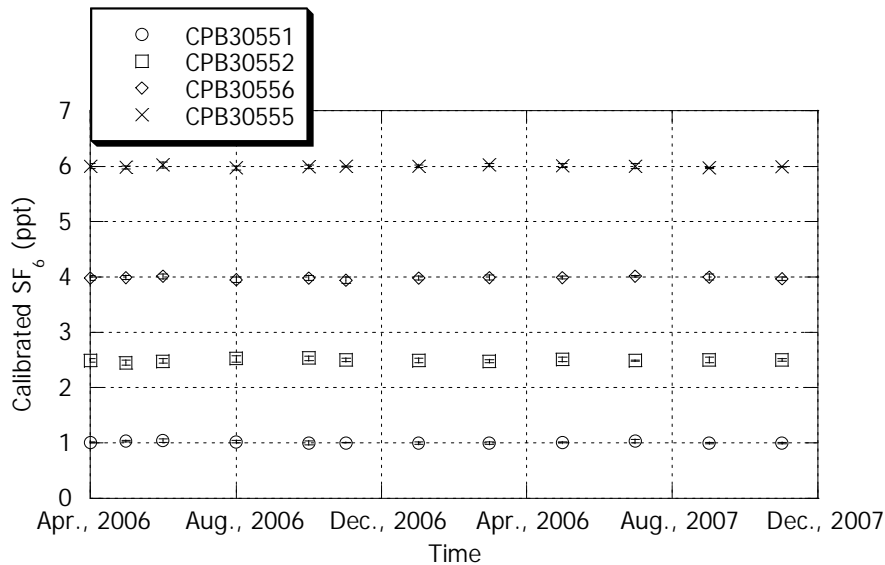


Figure 3-2 Change in concentration of SF₆ in MRI Secondary Standard gases (A series).

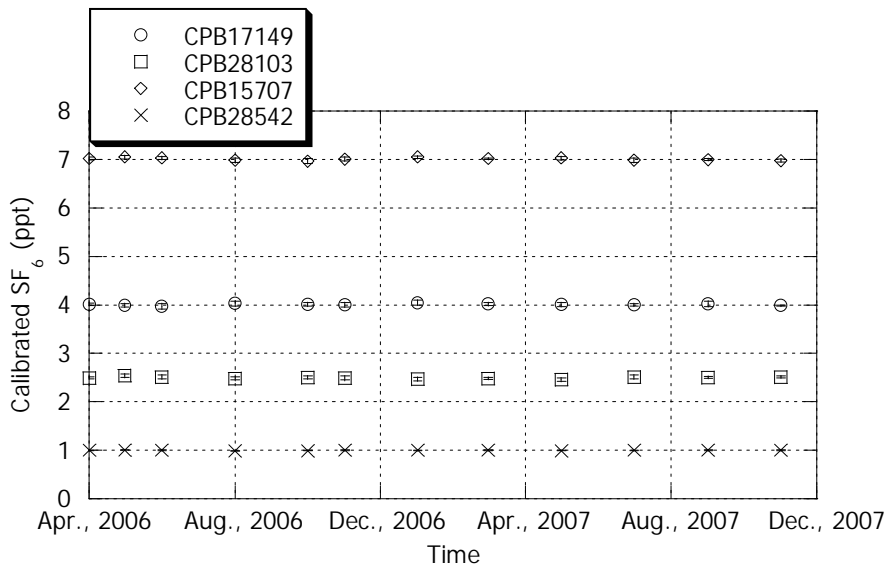


Figure 3-3 Change in concentration of SF₆ in MRI Secondary Standard gases (B series).

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、SF₆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 SF₆ 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SF₆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SF₆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SF₆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、SF₆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。

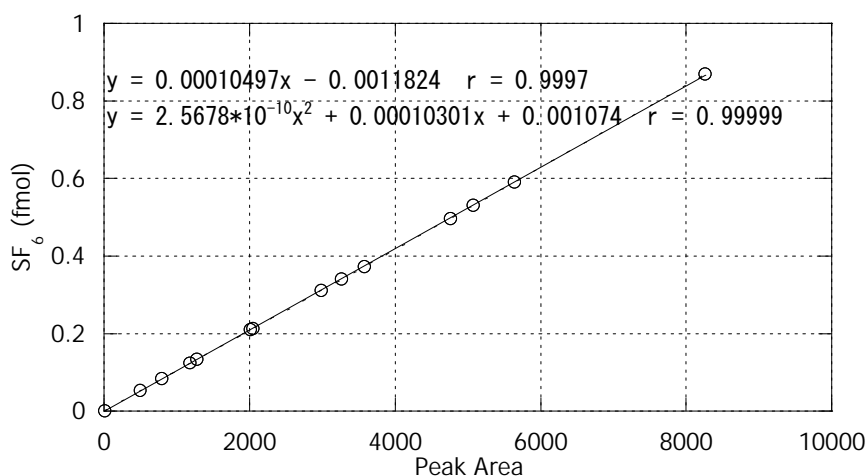


Figure 3-4(a) Linear and quadratic calibration curves for SF₆ calibrated by least squares method (SF₆ < 1fmol).

Figure 3-4-a 及び Figure 3-4-b には SF₆ の横軸にピーク面積、縦軸に SF₆ 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 SF₆ 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 SF₆ 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。

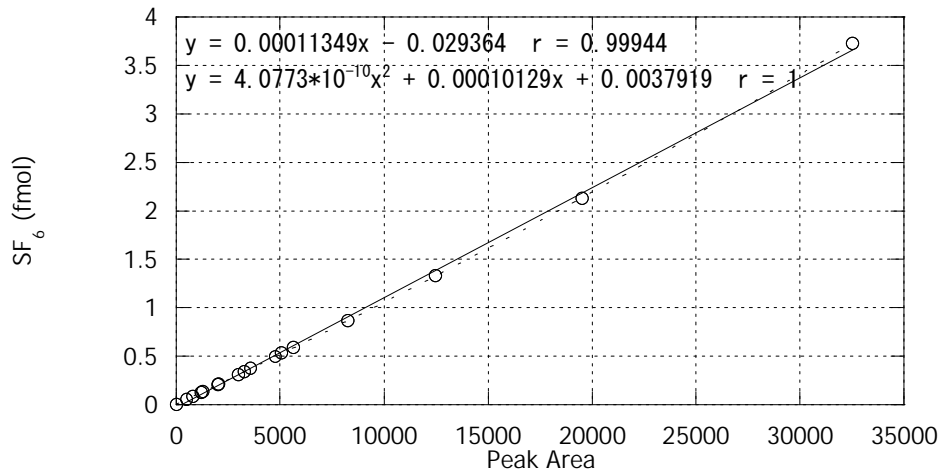


Figure 3-4(b) Same as Figure 3-4(a), but SF₆ < 4fmol.