

## 大気中のメタン濃度高精度連続観測システムの開発

青木周司\*・川口貞男\*

### Development of High Quality System for Continuous Measurement of Atmospheric Methane Concentration

Shuhji AOKI\* and Sadao KAWAGUCHI\*

**Abstract:** A GC/FID system for *in situ* continuous measurements of atmospheric CH<sub>4</sub> concentration was developed. A precision attained to  $\pm 0.07\%$  by improving the gas flow lines and electric circuit of the commercial gas-chromatograph, and also the calibration method. The standard gases of CH<sub>4</sub>-in-air mixture were prepared by the gravimetric method using an extremely precise balance; the absolute accuracy of the CH<sub>4</sub> concentration was estimated at  $\pm 0.2\%$ .

**要旨:** 大気中のメタン濃度を連続観測するための GC/FID システムを開発した。市販のガスクロマトグラフのガス流路系および電気回路に改良を加え、また検定法に改良を加え、 $\pm 0.07\%$  の測定精度を実現することができた。超精密天秤を用いて重量法でエアベースのメタン標準ガスを製造した。その絶対精密は  $\pm 0.2\%$  と評価された。

### 1. 緒 言

温室効果を持つ気体であるメタンの大気中における濃度がしだいに増加してきていることが知られている。RASMUSSEN and KHALIL (1984) や STAUFFER *et al.* (1985) によれば、南極やグリーンランドの氷床コアから取り出された空気を分析することにより、過去 2000 年から 200 年の間のメタン濃度は 0.6–0.8 ppmv とほぼ一定だったが、ここ 200 年間に急速に濃度上昇が起こり、現在では過去の一定値の約 2.4 倍の 1.7 ppmv に達している。

メタンは現在でも濃度そのものはかなり低い、増加率が大きい、CO<sub>2</sub> に次いで気候を温暖化させる可能性のある気体として注目されている。すなわち、CO<sub>2</sub> は濃度が産業革命以前の値の約 2 倍の 600 ppmv になると地表気温が平均して約 3K 上昇すると見積もられているが (MANABE and WETHERALD, 1980)、濃度の増加は現在年率 0.4% 程度である。これに対し、メタンは現在の濃度の約 2 倍の 3.4 ppmv になると地表気温が 0.44 K 上昇すると見積もられているが (WANG and MOLNAR, 1985)、最近の濃度の増加は年率 1–2% (KHALIL and RASMUSSEN, 1983) と CO<sub>2</sub> に比べかなり大きい。

\* 国立極地研究所。National Institute of Polar Research, 9–10, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173.

大気化学にとってもメタン濃度の上昇は、各所にさまざまな影響を及ぼすものと推定されている。成層圏では、メタンは、オゾン層を破壊する Cl 原子と反応して HCl を作るため、その濃度増加により成層圏オゾン層の破壊を弱める役割をもつ (MOLINA and ROWLAND, 1974; CRUTZEN *et al.*, 1978; LACIS *et al.*, 1981)。さらに、メタンはそれ自身が酸化されることにより水蒸気の供給源にもなっているため、将来成層圏の水蒸気濃度が増加する可能性がある。また、対流圏においては、メタンは OH ラジカルと反応することによって大気中の CO の主要な生成源となっている (MARENCO and DELAUNAY, 1980)。また、CO も OH ラジカルと反応することにより CO<sub>2</sub> に変化する (LOGAN *et al.*, 1981)。このため、メタン、CO、OH ラジカルは密接に結び付いており、それぞれの分子の大気中における量的な変化がお互いに影響し合うことになる。

グローバルにみてメタンの主要な発生源は、天然の湿地、家畜の腸内発酵、水田、バイオマス燃焼などであるが、ここ数世紀の人口増加に伴う家畜数と水田耕作面積の増大がメタン濃度上昇の原因であるとの説が有力である。しかし、これらの放出源強度の定量的な評価は現在のところかなり難しい。また、人間活動に伴って放出される CO などの増加が大気中の OH ラジカルを減らしているために、メタンの大気中における寿命が伸び、結果としてメタン濃度の上昇にかなり寄与しているとの指摘もなされている (KHALIL and RASMUSSEN, 1985)。さらに、CRAIG *et al.* (1988) はメタン中の炭素の安定同位体比の測定から近年のメタン増加はバイオマス燃焼がその一因ではないかと示唆している。したがって、観測された大気中のメタン濃度上昇の原因を正しく評価するまでには現在のところ至っていない。

将来、大気中のメタンがどのような変化をするのかを予測するには、まず、現在までの増加原因を明らかにしなければならない。このためには、地球上におけるメタンの発生や分解を定量的に明らかにするとともに、地球規模の増加率をかなりの精度で決定する必要がある (FRASER *et al.*, 1981)。これまで、メタンのバックグラウンド濃度を定常的に測定してきた地点は 27 カ所あるが、そのうちの大部分はグラブサンプリング法によっており、測定器を現地に据え付けて連続観測を実施してきたのは米国オレゴン州の Cape Meares (KHALIL and RASMUSSEN, 1983) と南極の Palmer Station (ROBINSON *et al.*, 1984) および北極の Alert (TRIVETT and WORTHY, 1989) の 3 地点に過ぎない。グラブサンプリング法は、空間的に広い領域のデータを統一された濃度スケールで取得することができる反面、時間的にはデータ密度が粗く、しかも容器に充てんされた空気メタンの濃度が変化する可能性があることに注意を要する。これに反し連続観測による方法は、時間的に非常に密度の高いデータを得ることができるが、多点に展開することは技術的にも経済的にもかなりの困難を伴う。よって、グラブサンプリング法によってグローバルなメタンの分布をおさえつつ、選ばれた場所での連続観測によってその増加率の変化を求めることがお互いの長所を生かしたこの問題に対するアプローチと言える。

南極域はメタンの発生源から離れているため地球規模の濃度増加を正確にとらえるには最適な場所である。ところがこれまでの南極における観測結果をみると、測器不調による欠測が多く、しかも測定精度が低いため必ずしも地の利を生かした結果が得られているとは言えない。そこで我々は、大気中のメタン濃度を従来よりも約1桁高精度にかつ連続的に測定する観測システムを開発し、昭和基地で1988年2月から観測を開始した。本論文では、この新しい観測システムについて報告する。

## 2. ガスクロマトグラフ

本装置の分析部には、島津製作所製のガスクロマトグラフ GC-8A を採用した。表1にガスクロマトグラフの仕様を示す。すべてのカラムは外径4 mm、内径3 mmのステンレス管を採用した。メインカラムは長さが1 mで、炭化水素の分離に適した60-80メッシュの活性炭が充てんされている。装置の長期連続使用を考慮し、メインカラムの劣下を極力避けるようにプリカット方式を採用した。これはメタンよりも重い hidrocarbon 類をメインカラムの前でクロマト的に分離除去するためのもので、プリカットカラムは長さが1 mで、80-100メッシュの Porapak Q が充てんされている。これらのカラムは  $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$  に温調されている。

表1 自動化メタン分析システムのガスクロマトグラフの仕様  
Table 1. Gas-chromatographic conditions of automated  $\text{CH}_4$  analysis system

Column	Main column: SUS 3 mm i.d. $\times$ 1 m
Packing	Activated charcoal (60-80 mesh)
	Precut column: SUS 3 mm i.d. $\times$ 1 m
	Porapak Q (80-100 mesh)
Temperature	$60^\circ\text{C}$
Carrier gas	Ultrapure $\text{N}_2$ (>99.9998%)
Flow rate	32 ml/min
Detector	FID
Temperature	$80^\circ\text{C}$
$\text{H}_2$	Ultrapure $\text{H}_2$ (>99.99999%)
Air	Air passed through a drier tube filled with silica gel (5-10 mesh)
Sample size	10 ml

キャリアーガスには窒素を採用した。カラムの汚染を避けるため、およびクロマトグラムのベースラインノイズを小さくするため、純度99.9998%以上の窒素が用いられている。さらに、昭和基地へのポンベの輸送量をできるだけ減らすように、キャリアーガスの使用量は測定精度が保たれる範囲で極力おさえ、32 ml/minとした。

検出器は水素炎イオン化ディテクター (FID) であり、 $80 \pm 0.1^\circ\text{C}$  に温調されている。クロマトグラムのベースラインノイズを抑えるため、ディテクターに供給される水素は純度が

99.9999% 以上のものを採用した。図 1 に示すように、このディテクターは水素の供給量によって感度が増加するため、水素流量は最も感度が良くなる 40 ml/min とした。また、ディテクターに供給される助燃空気は汚染がないように試料空気と同じ所から取り、エアコンプレッサーで加圧した後、フィルターで  $1\ \mu\text{m}$  以上のエアロゾルを除去し、5-10 メッシュのシリカゲルで水蒸気を除いている。エアコンプレッサーの ON-OFF に伴いシリカゲルによる除湿効率が変化し、クロマトグラムのベースラインがドリフトする。これを防ぐため、圧力調整器をシリカゲル筒の前後に入れ、その中の気圧変動は完全に抑えられている。

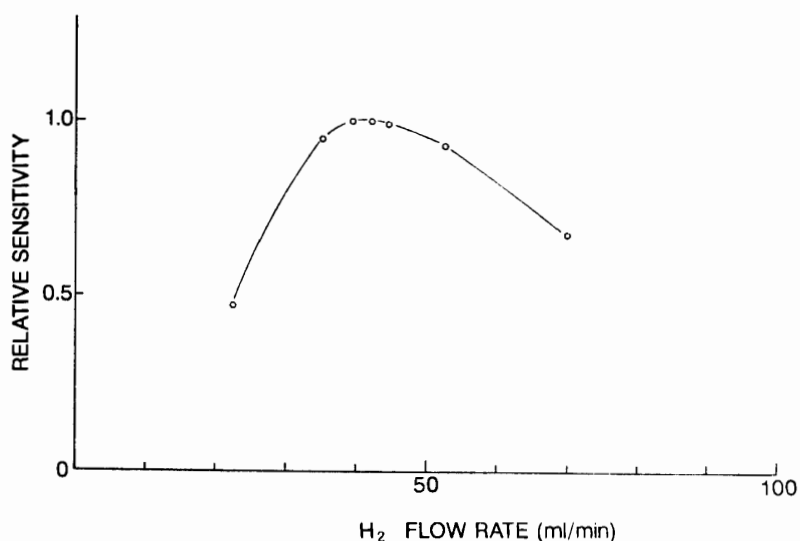


図 1 水素炎イオン化ディテクター付きガスクロマトグラフ (GC/FID) の感度とディテクターへの水素供給量の関係

Fig. 1. The relationship between sensitivity of the gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (GC/FID) and flow rate of hydrogen to the detector.

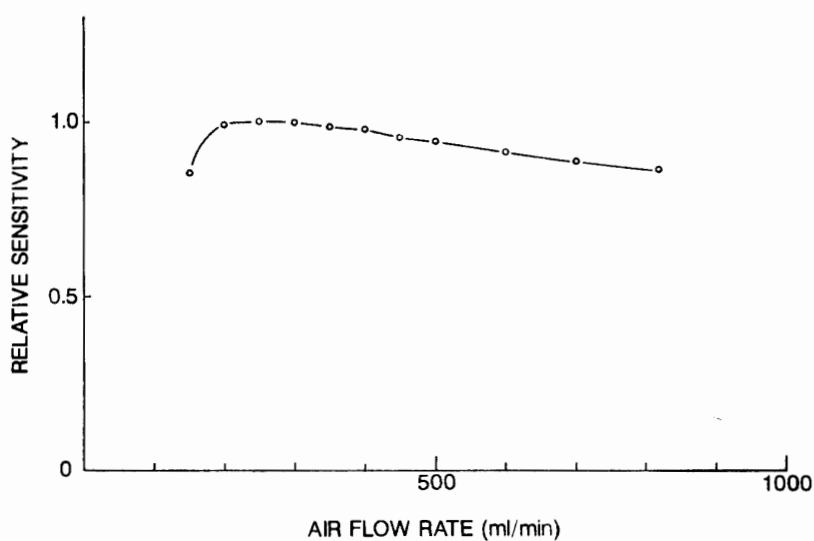


図 2 GC/FID の感度とディテクターへの空気供給量の関係

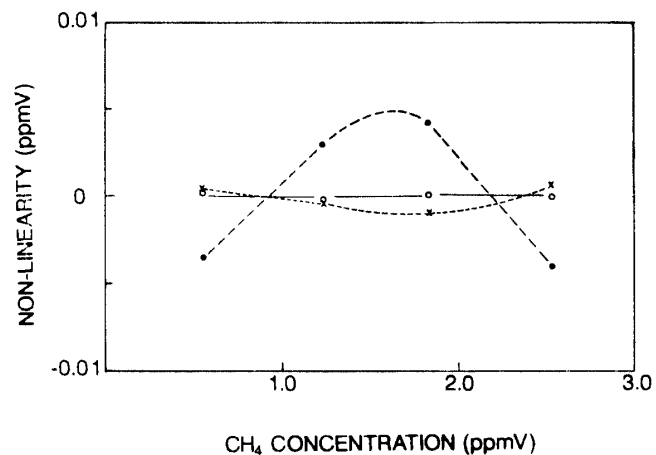
Fig. 2. The relationship between sensitivity of GC/FID and flow rate of air to the detector.

さらに、この助燃空気に含まれるメタンやその他の hidrocarbon 類は、加熱された白金触媒により完全に分解されている。図 2 によれば、空気流量が 200 ml/min 以上であればディテクター感度はあまり変化しないので、その流量は後述するクロマトグラムの面積と濃度の関係がほぼリニアになる範囲である 600–800 ml/min に設定した。

一般に、FID を用いたガスクロマトグラフは濃度と面積の関係がリニアであると言われており、これまで他の研究機関が濃度検定に基準として使用する標準ガスは通常 1 本であった。ところが我々が精密なテストを行った結果、この関係は厳密にはリニアではなく、FID に供給する助燃空気流量や水素流量によって曲率が変わることが明らかになった。図 3 に助燃空気流量と非直線性の関係を示す。助燃空気流量が 820 ml/min の時には濃度-面積関係はほぼ直線になるが、それより流量が少ないとこの関係は上に凸となり、逆にそれより流量が多いと下に凸となる。図によれば、基準となる標準ガスを 1 本だけ用いて濃度検定を行った場合、設定流量によって 0 から 3 ppmv の濃度範囲で最高  $\pm 5$  ppbv 程度の誤差が生じることになる。同様な関係が、水素流量の変化に関しても見られる。したがって厳密な測定を行うためには少なくとも 3 種類以上の濃度の標準ガスを用いて、濃度-面積関係を 2 次またはそれ以上の関数でフィッティングしなければならないことが明らかになった。

図 3 ディテクターへの空気流量の違いによって変化する、GC/FID 出力の濃度に対する非直線性。黒丸、白丸、×印に対応する空気流量は、それぞれ 200, 820, 1000 ml/min である。

Fig. 3. Non-linear response of GC/FID to  $\text{CH}_4$  concentration. Air flow rate to the detector of solid circles, open circles and crosses was 200, 820, 1000 ml/min, respectively.



キャリアーガス系、水素ガス系および助燃空気系の配管にはすべてステンレススチールが使われているが、配管を行った当初は内面に付着した不純物のためにクロマトグラムのベースラインノイズが比較的大きかった。これを除去するために配管に加熱を繰り返しつつ1か月ほど高純度ガスを流し続け、不純物を徹底的に除去することによるベースラインノイズをFIDの炎を消した状態とほぼ同じ、すなわちディテクター起源のノイズをほぼゼロにすることができた。

サンプルを分取する計量管は内容積が 10 ml であり、外気温変動の影響を受けないように  $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$  に温調されたオープン内に格納されている。

メタンの分析にとって再現性が最もよくなるようにガスクロマトグラフのアンブにコンデ

ンサーを追加し、その時定数を 0.22 s から 2.4 s に変えた。

以上のような改良を加えたガスクロマトグラフを用いて、メタン濃度が約 1.2 ppm から 2.0 ppm までの延べ 143 本の標準ガスを、上位の標準ガスによって検定した際の濃度の標準偏差分布を図 4 に示す。標準偏差は最大でも 0.18% であり、平均 0.07% である。なお、個々の検定における測定回数は平均 7.7 回である。これを他の機関の測定精度と比較してみると、ROBINSON *et al.* (1984) の南極 Palmer Station では 0.5%、RASMUSSEN and KHALIL (1981) のオレゴン州 Cape Meares では <0.7% であり、我々の精度が彼らに比べ約 1 桁高い。

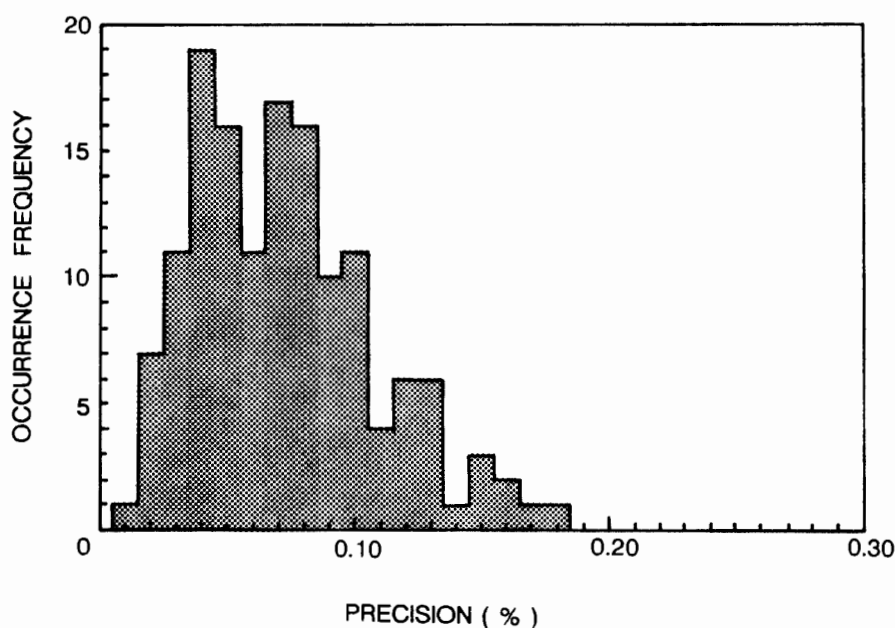


図 4 GC/FID により第二次標準ガスを用いて作業用標準ガスを検定した際の標準偏差分布。作業用標準ガスの総数は延べ 143 本である。

*Fig. 4. Distribution of standard deviation of CH<sub>4</sub> concentration of the working standard gases determined by GC/FID against the secondary standard gas system. The total number of gas samples is 143.*

### 3. 標準ガス

ガスクロマトグラフを用いた分析法は相対法なので、メタン濃度の絶対値とクロマトグラムの面積を関係づけるために絶対検定システムで濃度付けされた標準ガスが必要になる。通常、ガスメーカーによって製造されるメタン標準ガスの保証精度は 0.1 ppmv オーダーであり、しかも濃度ドリフトを起こす可能性があるため、大気中のメタンの経年変化を求めるような ppbv オーダーの高精度測定を長期間にわたって維持していくためには、研究機関独自の標準ガススケールを作り、それを安定に保持しなければならない。極地研では日本酸素(株)の協力により重量法を用いて第一次標準ガス (primary standard gas) を作り、これを基準濃度スケールとした。さらに、圧力混合法によって作られた第二次標準ガス (secon-

dary standard gas) を第一次標準ガスを用いて定期的に検定することにより、お互いの濃度の安定性を確認している。南極で用いられる作業用標準ガス (working standard gas) は使用前後に極地研で第二次標準ガスを用いて検定されている。また、全標準ガスはベースガスとして空気が選ばれ、微量成分の長期保存に対しチールシリンダーよりも優れているアルミニウムシリンダーに充てんされている。なお、検定には本論文と同じ仕様の自動ガスクロマトグラフが用いられている。

第一次標準ガスの製造に用いられた超精密天秤は、秤量 100 kg 読み取り 1 mg で測定精度は  $3\sigma=4.6$  mg ( $\sigma$ : 標準偏差) である。原料ガスの純メタンは純度が 99.99% 以上で、不純物として  $N_2$  19 ppmv,  $O_2$  12 ppmv,  $C_2H_6$  <1 ppmv,  $CO_2$  <3 ppmv が含まれていた。ベースガスの精製空気は窒素、酸素およびアルゴンが大気組成と同じで、不純物として  $H_2O$  露点  $<-72^\circ C$ ,  $CH_4$  <0.05 ppmv,  $CO_2$  <0.05 ppmv,  $CO$  <0.1 ppmv が含まれたものが用いられた。ガスクロマトグラフによる分析の結果、この精製空気に含まれるメタン濃度は 0.022 ppmv と求められた。第一次標準ガスは上記の天秤を用い、4 段希釈で製造された。すなわち、まず純メタンと精製空気を秤量混合して体積比 1.6441% の親ガスを作り (1 段目)、その親ガスと精製空気を用いて 709.68 ppmv のガスを作り (2 段目)、さらに 29.701 ppmv のガスを作った (3 段目)。3 段目の親ガスを用いて 9.9205, 3.0030, 2.0280, 1.5281, 1.0295 ppmv の 5 種類の標準ガスを内容積 9 l の容器に計量充てんし、これを極地研の基準濃度スケールとした。なお、これらの濃度算出の際、ベースガスの精製空気に含まれた  $CH_4$  の補正は行われている。一方、純メタン中の不純物は濃度決定には影響を及ぼさなかった。上記の重量法 4 段希釈によって決定されたメタン標準ガスは、ベースガスの空気に含まれていたメタン濃度の不確定さを度外視すれば、 $\pm 2 \times 10^{-3}$  の絶対精度を持つ。すなわち、1 ppmv の濃度に対して  $\pm 0.002$  ppmv の精度ということになる。

図 5 に第一次標準ガスの自己検定による安定性チェックの結果を示す。この場合の自己検定とは、4 本の第一次標準ガスを用い、メタン濃度とガスクロマトグラフ面積が数 ppmv 程度の狭い濃度範囲で 2 次関数で近似できるとして、最小自乗法によって検量線を求め、それぞれの面積に応じた濃度を計算する方法を言う。図によれば、約 3 年間にわたり  $\pm 0.5$  ppbv 以内でお互いの濃度の関係が一定に保たれていたことがわかる。図の 1 点に対して測定は 4-20 回 (平均約 10 回) 行われており、その標準偏差も示されている。2 次関数を用いた最小自乗法の特性として最高濃度と最低濃度の標準偏差がそれ以外の濃度に比べ小さくなっている。

日本で重量法により標準ガスを製造し検定を行っているメーカー以外の機関は (財) 化学品検査協会である。同協会の持つメタン濃度スケールと極地研の濃度スケールの相互比較を行った。図 6 は同協会の標準ガスを用いて検定された極地研の第一次標準ガスの濃度 (CITI SCALE) とその標準ガスの重量法による濃度 (NIPR SCALE) の差を示したものである。

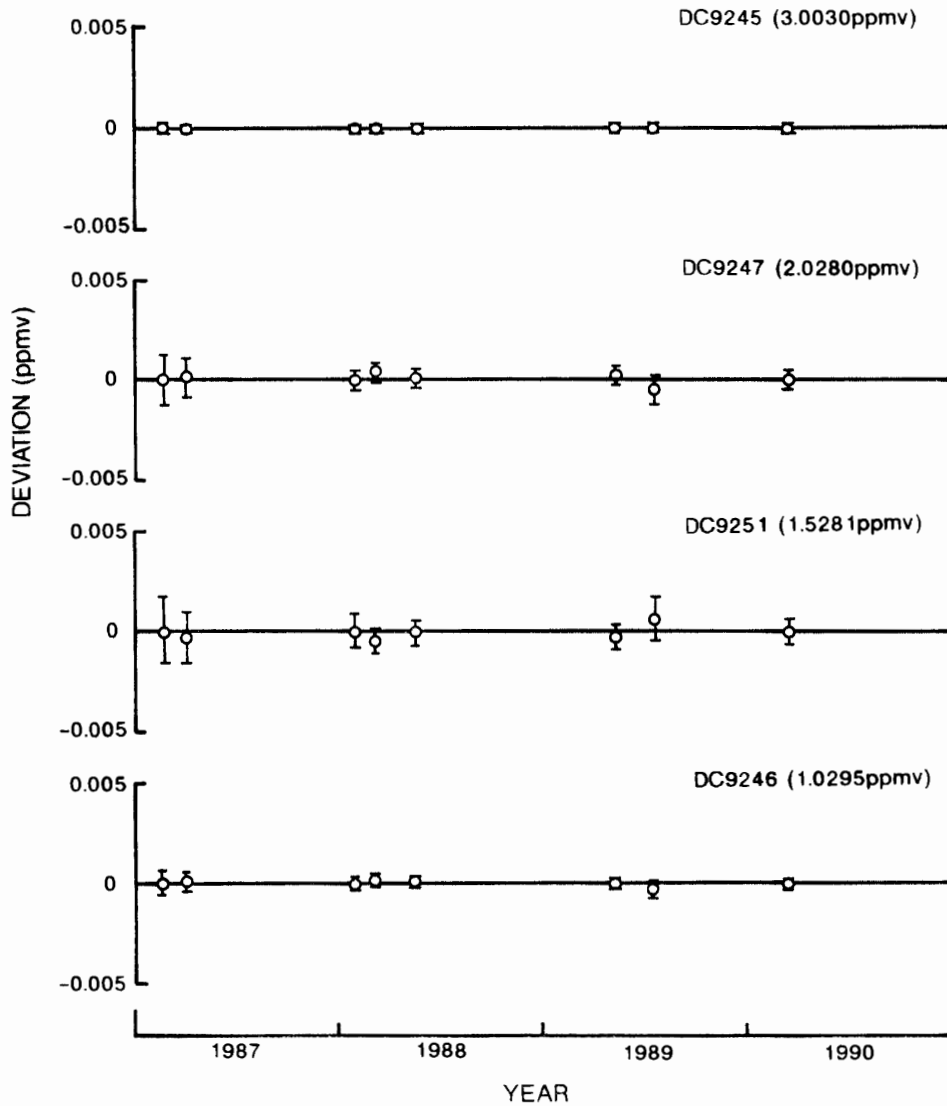


図 5 第一次標準ガスのメタン濃度の安定性。GC/FID の出力とメタン濃度の関係が 2 次式で表されると仮定して、お互いの濃度はそれら自身の濃度-出力関係に最小自乗法を適用することにより求められた。縦棒は平均値の標準偏差を示す。

Fig. 5. Stability of  $\text{CH}_4$  concentrations of the primary standard gases. Concentrations were calibrated with each other by a least square fit technique assuming a quadratic relationship between the response of GC/FID and the  $\text{CH}_4$  concentration. The vertical bars represent standard deviations.

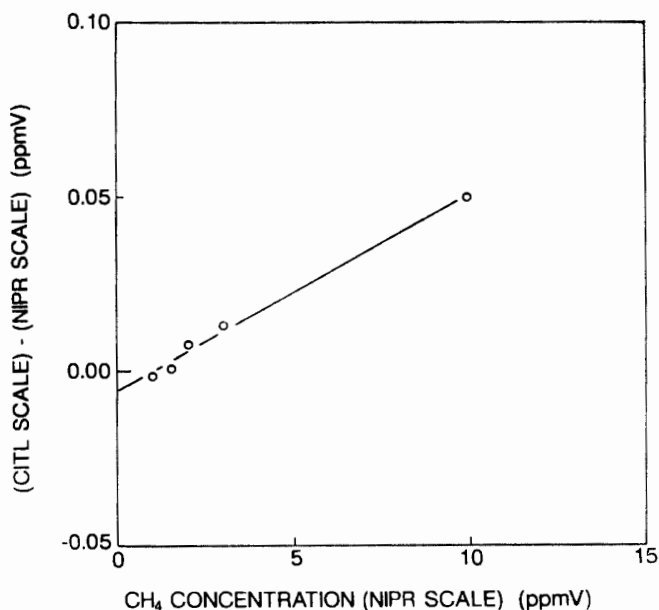
これによれば、1 ppmv 付近では両者が一致しているが、10 ppmv 付近では (CITI SCALE) のほうが (NIPR SCALE) に比べて 0.05 ppmv ほど高く評価することになる。両者の差はランダムではなく、濃度に対してほぼ直線関係となっている。どちらの濃度スケールがより真値に近いかは、今のところ判定することができない。なお、この検定には全炭化水素分析計 Beckman THA400 が用いられた。

第二次標準ガスは内容積 47 l の容器に充てんされ、濃度は第一次標準ガスによって決定された。その後、第一次標準ガスによる検定および自己検定を年に一回ずつ定期的の実施し



図 6 化学品検査協会 (CITI) のメタン濃度スケールと極地研 (NIPR) のメタン濃度スケールの差. それぞれのスケールは, 独立に重量法によって決められている.

Fig. 6. The difference in  $CH_4$  concentration scales of Chemical Inspection and Testing Institute (CITI) and National Institute of Polar Research (NIPR). Each scale was determined independently by gravimetric method.



てきた. その結果は, 図 7 に示されている. 図の白丸が第一次標準ガスによる検定値で, 黒丸が自己検定値である. 図から, 第一次標準ガスと第二次標準ガスの濃度関係がこれまでの約 3 年間全く変わらなかったことがわかる. ただし, 容器番号 HA3178 の標準ガスは 1989 年 5 月に新たに導入されたので, これに関しては約 1 年間この関係が変わらなかったことがわかる. 第一次標準ガス (9l 容器) と第二次標準ガス (47l 容器) は充てん容量が大きく異なるにも関わらず, 両者の濃度関係が一致していることは, 全体がシステムティックに濃度ドリフトを起こしているとは考えにくい. このため, 標準ガスの濃度がこの 3 年間安定していたと考えられる.

南極昭和基地でメタン濃度連続観測に使用される作業用標準ガスは, 日本から送り出す少なくとも半年以上前に製造され, 濃度の安定化のため約 1 ヶ月常温で保存されたあと, 第二次標準ガスにより 4, 5 回の検定が行われ濃度の安定性が確認される. さらに, 使用後は日本に持ち帰り, 最終検定が行われる (図 8). 標準ガスは容器内の充てん圧が極端に下がると濃度ドリフトをおこすものもあるので, 観測に使用される標準ガスは内圧が 30 kg/cm<sup>2</sup> になった時点で使用をやめ, 新しい標準ガスに交換している.

#### 4. ガスフローシステムおよび電気系

図 9 は試料空気と標準ガスをガスクロマトグラフに順次流し込むためのシステムの概略図である. このシステムの配管は, メタンの吸脱着がないように, また防錆を考慮して, 水蒸気トラップがパイレックスガラスである以外は, すべてステンレススチール製の部品が使われている. また, 試料空気や標準ガスが配管中によどんで混合しないように, それらの合流箇所はその時に流れている気体によって洗い流されるような構造になっている.

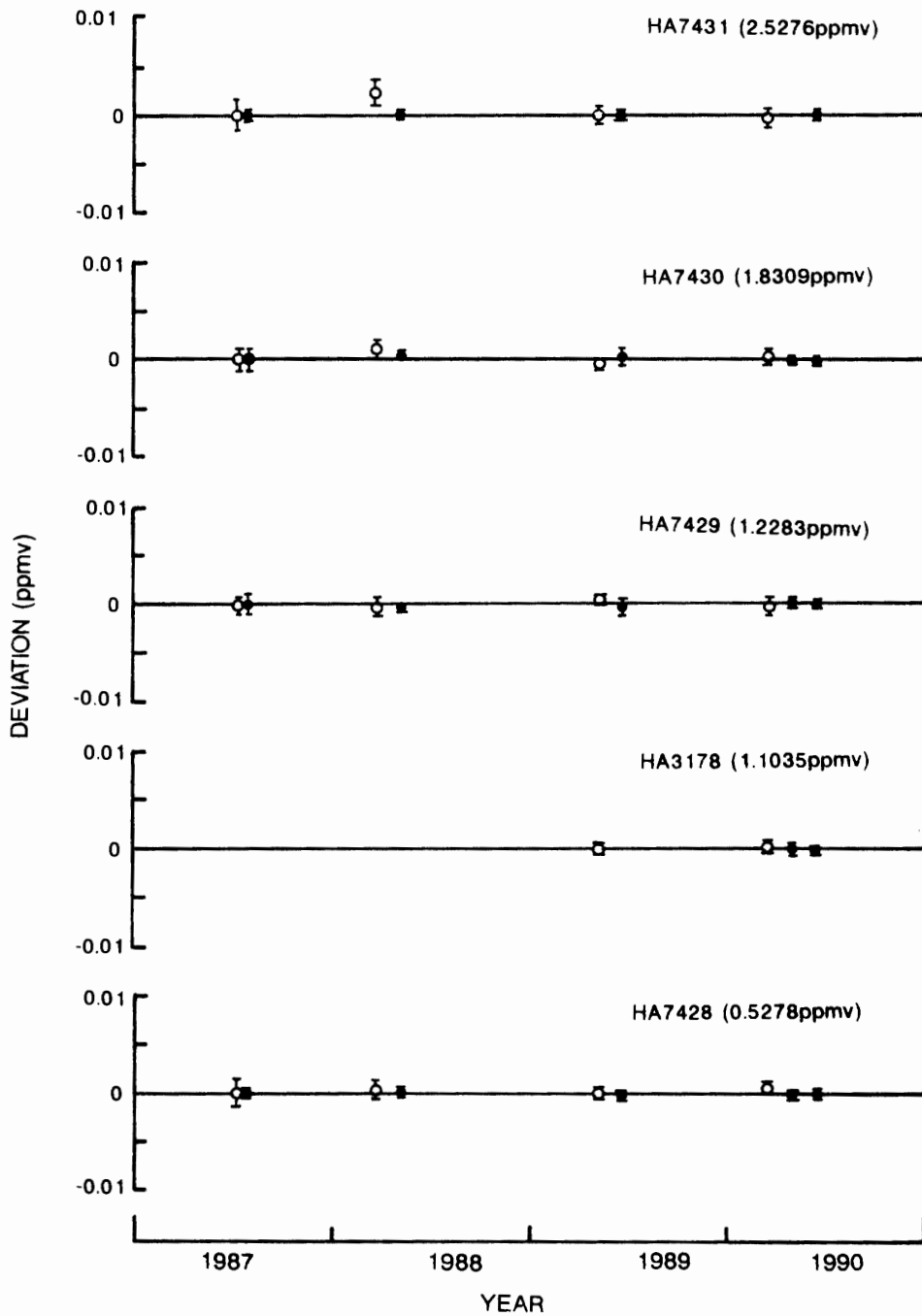


図 7 第二次標準ガスのメタン濃度の安定性。濃度の検定は第二次標準ガス自身（黒丸）により，また第一次標準ガスにより（白丸）行われた。縦棒は平均値の標準偏差を示す。

Fig. 7. Stability of  $\text{CH}_4$  concentrations of the secondary standard gases. Concentrations were calibrated by themselves (solid circles) and by the primary standard gases (open circles). Vertical bars represent standard deviations.

エアークレジットに取り込まれた試料空気は，ダイヤフラムポンプで加圧され，10方バブルのサンプリングボリュームに導入される。試料空気に含まれていた雨滴や雪片などは1段目のトラップ (liquid water trap) で除去され， $1\ \mu\text{m}$  以上のエアロゾルはフィルターで

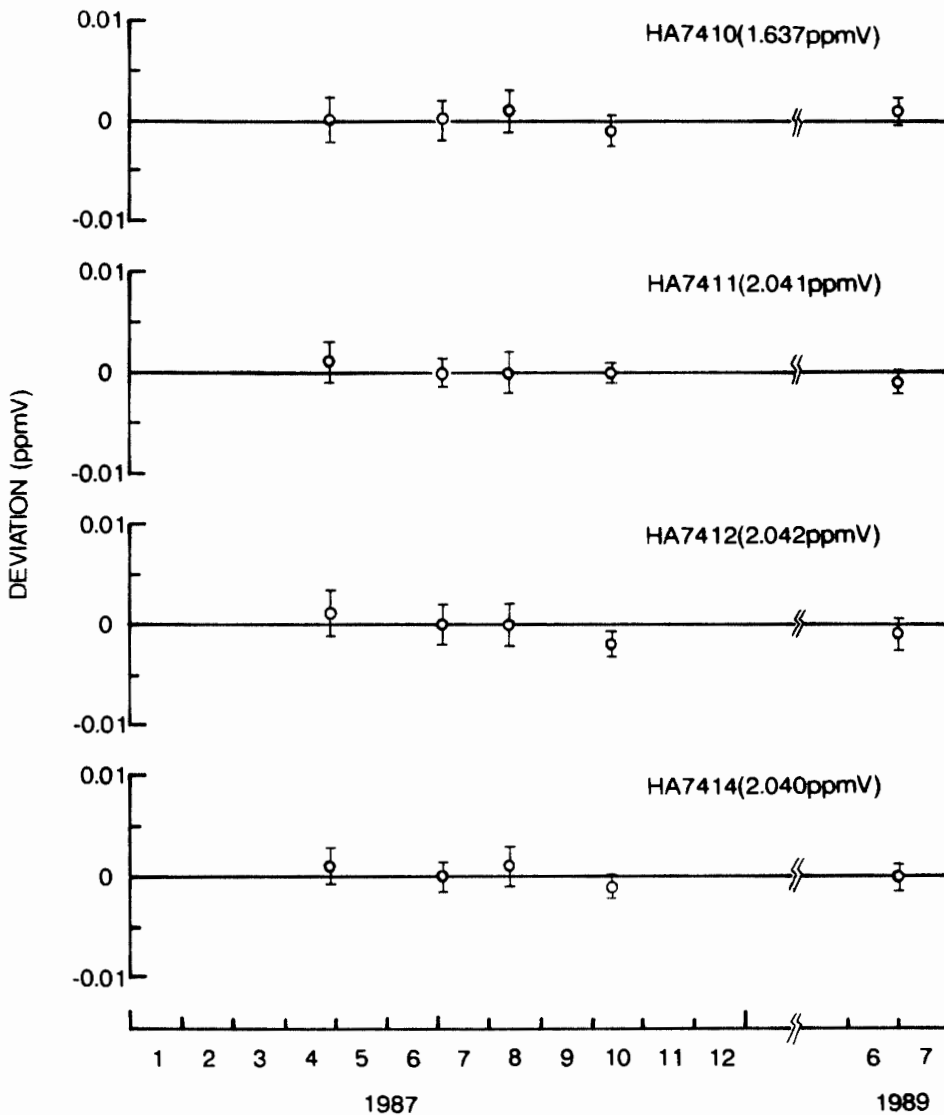


図 8 昭和基地で 1988 年 2 月から 1989 年 1 月まで使用された作業用標準ガスのメタン濃度の安定性. 濃度は第二次標準ガスによって検定された. 縦棒は平均値の標準偏差を示す.

Fig. 8. Stability of  $CH_4$  concentration of the working standard gases used at Syowa Station for the period February 1988–January 1989. Concentrations were calibrated by the secondary standard gases. Vertical bars represent standard deviations.

除かれる. 試料空気圧のポンプによる脈動はバッファーにより平滑化され, 精密圧力調整器で定圧に調整される. 余った空気は, ポンプに負担がかからぬように, リリーブバルブから系外に逃がされる. 試料空気に含まれる水蒸気は,  $-60^{\circ}C$  に冷やされた容積約 50 ml のガラストラップで除去される. このトラップは試料空気を乾燥させるためだけでなく, 試料空気と標準ガスの温度をあらかじめ等しくする役割ももっている.

通常のルーチン観測の場合, ガスクロマトグラフの出力の検定には 2 本の作業用標準ガスが用いられる. 2 本の濃度は, 大気中のメタン濃度をはさんでそれぞれ 0.4 ppmv 程度高

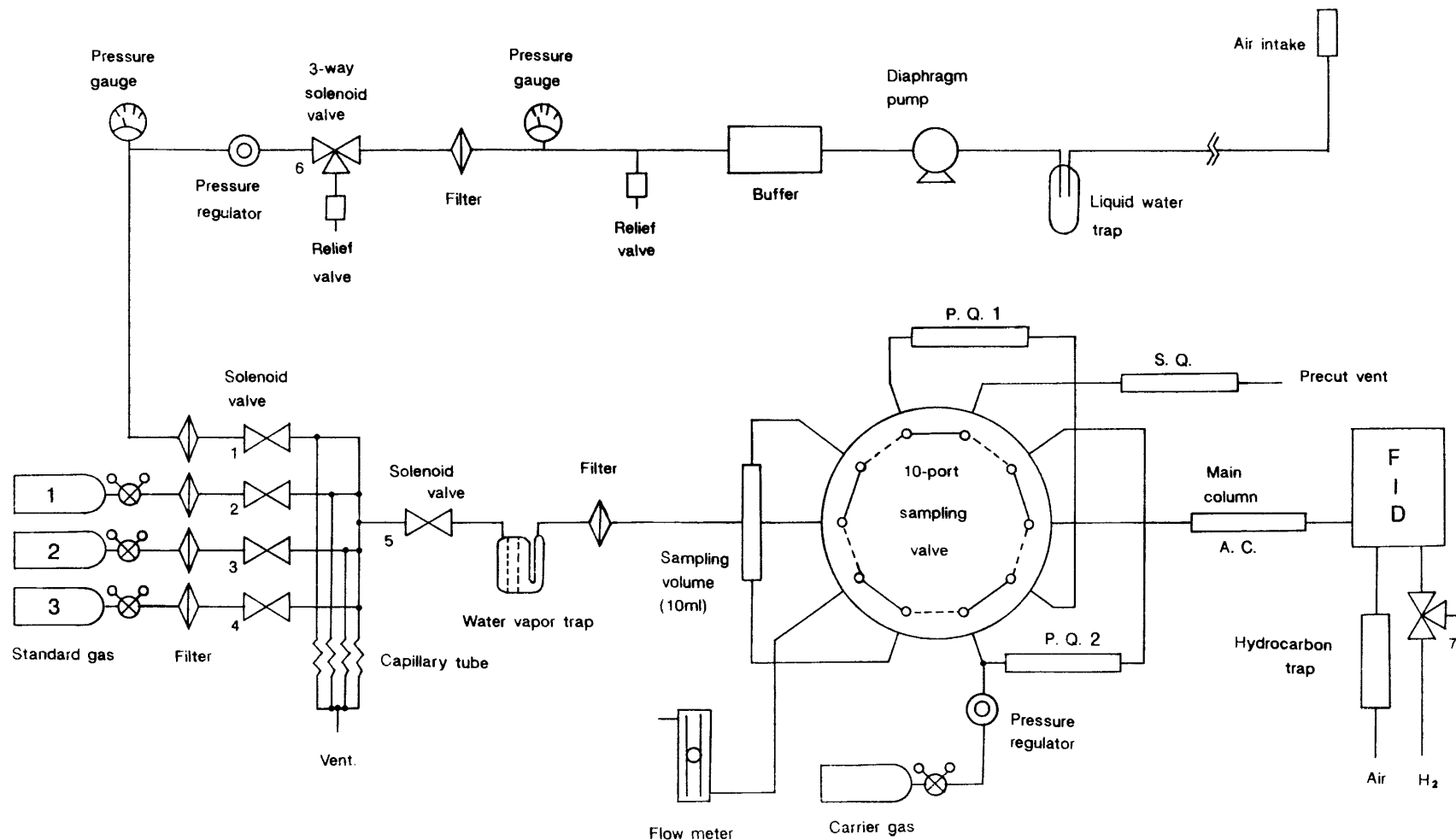


図 9 大気中におけるメタン連続観測システムのガス流路概略図

Fig. 9. The schematic diagram of the gas flow system for continuous measurements of atmospheric  $CH_4$ .

いものと低いものが使われている。2章で説明したとおり FID ガスクロマトグラフはディテクターに供給される助燃空気や水素の流量の違いによってクロマトグラム面積とメタン濃度の関係が微妙に変化するため、10日に1回の定期保守時に大気とほぼ同じメタン濃度の標準ガスを分析して面積-濃度関係のチェックも行っている。

サンプリングボリュームに取り込まれた試料空気あるいは標準ガスは電磁弁5を閉じて12秒ほど大気圧と平衡させた後、10方バルブを切り換えてキャリアガスによりプリカットカラム (P.Q.1) に運ばれる。 hidrocarbon類のうち、まずはじめに最も軽いメタンがこのカラムから出てくる。その後、キャリアガスによりメタンが酸素などの無機ガスとともにメインカラムに導入され、そこで各成分に分離されてディテクター (FID) に入る。FID は原理的には無機ガスには感じないが、酸素は燃焼状態を変化させるのでその影響が現れる。この影響がメタンのピークにも及ぶ可能性があるため、我々は標準ガスの組成を試料空気と同じにした。また、バルブの切り替えに伴うキャリアガス流量の変動を極力抑えるために、流路抵抗を等しくする目的で P.Q.1 と同じカラムが P.Q.2 に入れられている。プリカットカラムに残された重い hidrocarbon類は10方バルブが戻るとともにキャリアガスにより逆方向に流され、S.Q. カラムを通して系外に排気される。

図10に全システムの電気系ブロックダイヤグラムを示す。ガスフローシステムの電磁弁類はメインコントローラーのCPUによりインターフェイスユニットを通してコントロールされている。また、ガスクロマトグラフのディテクターからの信号はデジタル変換された後、入力パラメーターにしたがって積分され、時刻情報などとともにパソコンに送られ濃度計算が行われるほか、これらのデータがフロッピーディスクに格納される。また、万一FIDの炎が消えた場合、CPUはそれを検知して電磁弁7を切り換えて、水素を屋外へ逃がすような安全対策もプログラムに組み込まれている。

図11にルーチン観測時のメインコントローラーと電磁弁類の作動状況を示す。1回の分析にかかる時間は15分とし、4分析で1サイクルとした。その内訳を図の最初の15分を例にとってみる。電磁弁2と5を2.5分開けて標準ガス1を流し、サンプルボリュームに導入する。電磁弁2と5を同時に閉じて12秒大気圧平衡させたあと、2.7分に10方バルブを回転させ標準ガスを分析カラムに流す。メインコントローラーへのディテクターからの信号取り込み (analysis) は2.5分からスタートする。ただし、10方バルブ切り替えのショックによりベースラインが乱れるため、2.5分から積分機能をロック (lock) させる。このロック期間にベースラインを積分のゼロ点にもってくる (2.9分)。3.7分にロックを解除し検出されたピークのうちメタンピークのみを積分する。7分に10方バルブをもどし、7.5分に信号取り込みを終了させる。

図12に分析のクロマトグラムの一例を示す。データ取り込み開始と同時にロックがかかり、3.7分のロック解除後  $O_2$  のピークが現れる。 $O_2$  による影響が完全になくなってから

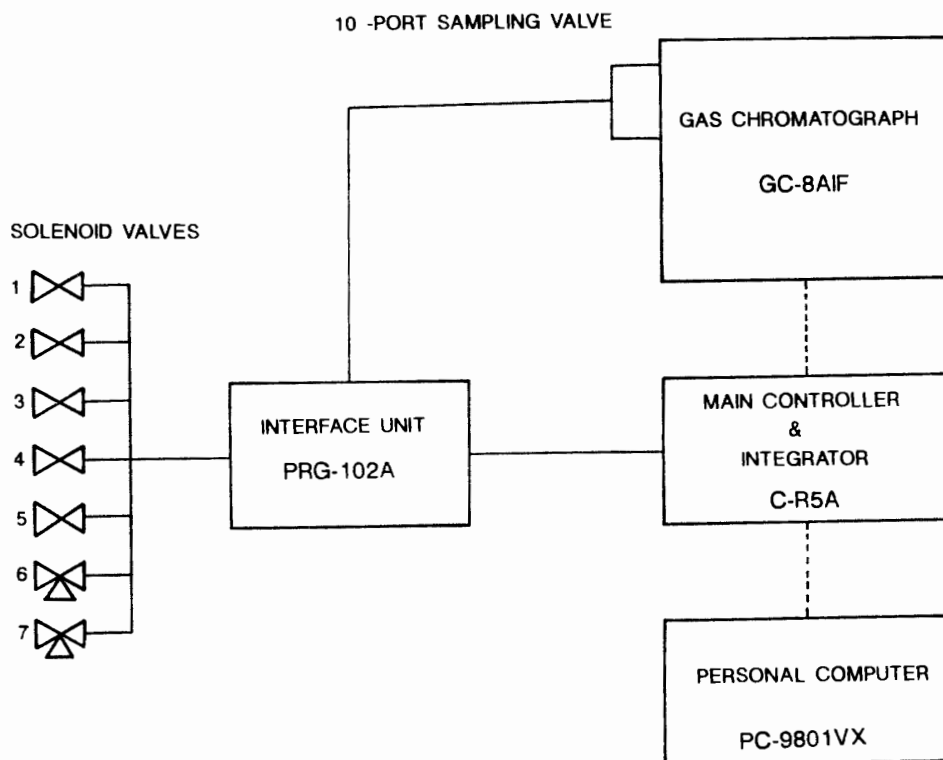


図 10 大気中におけるメタン連続観測システムの電磁弁制御とデータ収録系のブロック図

Fig. 10. The block diagram of controlling solenoid valves and data acquisition for continuous measurements of atmospheric  $CH_4$ .

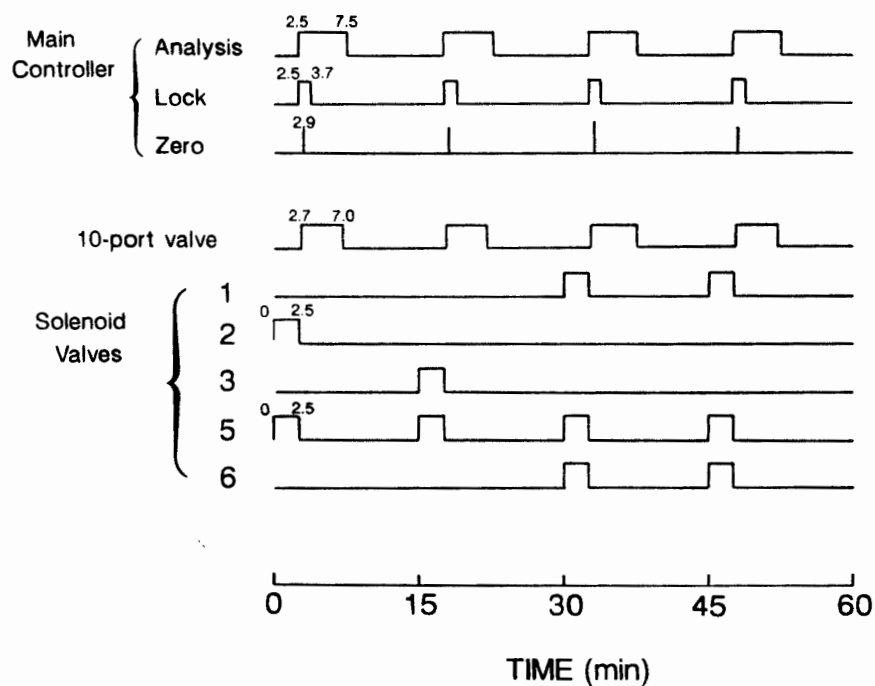


図 11 データ収録系, 10 方バルブおよび電磁弁の作動ダイヤグラム. ダイヤグラム上の数字は開始時間および終了時間を示している.

Fig. 11. The timing diagram of the main controller, 10-port valve and solenoid valves. Figures on the diagram represent start and end times.

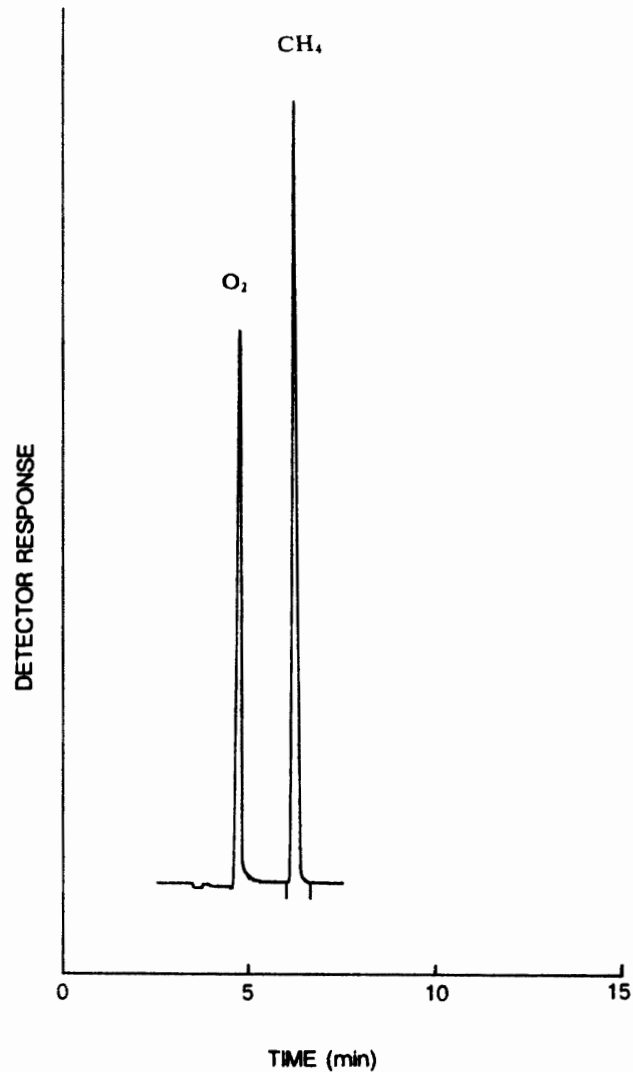


図 12 メタン分析の典型的なクロマトグラム。この図の空気試料量は 10 ml であり、メタン濃度は 1.1035 ppmv である。

Fig. 12. A typical chromatogram of  $CH_4$ . The  $CH_4$  concentration in the figure was 1.1035 ppmv in 10 ml air.

メタンのピークが立ち上がる。メタンピークの前後に下方に出ている 2 本の線分はそれぞれ積分の開始および終了時間を示している。図のようにベースラインがきわめて安定しており、積分の開始や終了時間が常に一定していることが高精度測定のための必要条件の一つである。なお、このメタンピークは濃度 1.1035 ppmv のメタン標準ガスのものである。

1 サイクルに 2 種類の標準ガス分析と 2 度の試料空気分析を組み込んだ。よって、ガスクロマトグラフの出力検定は 1 時間ごとに行われている。濃度計算は、前後の出力検定値を時間的に内そうして行われる。ガスクロマトグラフの出力を変化させる最大の要因は、気圧変化に伴う試料のサンプリング量の変化である。気圧変化は滑らかにおこるため、検定周期はこれで十分であり、この間の出力ドリフトは直線とみなすことができる。

観測システム全体の精度を確認するため、ガスフローシステムの試料空気取り込み口に検定済みの標準ガスをつなぎ、試験測定を実施した。この結果、測定値はガスクロマトグラフそのものの精度以内でその標準ガスの検定値と一致し、標準偏差も 0.07% 以内に収まった。

よって、このメタン濃度高精度連続観測システムの総合精度は 0.07% であるといえる。また、絶対精度は標準ガス製造の際のベースガスである精製空気に含まれる残留メタンの評価の仕方によって 3 章に示した値より悪くなる可能性がある。よって、現在の極地研のメタン濃度スケールを維持しつつ、重量法で標準ガスを製造する際の不確定さをできるかぎり小さくすることと、他機関とメタン濃度スケールの相互比較を積極的に行うことが今後の課題である。

#### 文 献

- CRAIG, H., CHOU, C. C., WELHAN, J. A., STEVENS, C. M. and ENGELKEMEIR, A. (1988): The isotopic composition of methane in polar ice cores. *Science*, **242**, 1535-1539.
- CRUTZEN, P. J., ISAKSEN, I. S. A. and MCAFEE, J. R. (1978): The impact of the chlorocarbon industry on the ozone layer. *J. Geophys. Res.*, **83**, 345-363.
- FRASER, P. J., KHALIL, M. A. K., RASMUSSEN, R. A. and CRAWFORD, A. J. (1981): Trends of atmospheric methane in the southern hemisphere. *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 1063-1066.
- KHALIL, M. A. K. and RASMUSSEN, R. A. (1983): Sources, sinks, and seasonal cycles of atmospheric methane. *J. Geophys. Res.*, **88**, 5131-5144.
- KHALIL, M. A. K. and RASMUSSEN, R. A. (1985): Causes of increasing methane: Depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions. *Atmos. Environ.*, **19**, 397-407.
- LACIS, A., HANSEN, J., LEE, P., MITCHELL, T. and LEBEDEFF, S. (1981): Greenhouse effect of trace gases, 1970-1980. *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 1035-1038.
- LOGAN, J. A., PRATHER, M. J., WOFYSY, S. C. and MCELROY, M. B. (1981): Tropospheric chemistry: A global perspective. *J. Geophys. Res.*, **86**, 7210-7254.
- MANABE, S. and WETHERALD, R. T. (1980): On the distribution of climate change resulting from an increase in CO<sub>2</sub> content of the atmosphere. *J. Atmos. Sci.*, **37**, 99-118.
- MARENCO, A. and DELAUNAY, J. C. (1980): Experimental evidence of natural sources of CO from measurements in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, **85**, 5599-5613.
- MOLINA, M. J. and ROWLAND, F. S. (1974): Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalyzed destruction of ozone. *Nature*, **249**, 810-812.
- RASMUSSEN, R. A. and KHALIL, M. A. K. (1981): Atmospheric methane (CH<sub>4</sub>): Trends and seasonal cycles. *J. Geophys. Res.*, **86**, 9826-9832.
- RASMUSSEN, R. A. and KHALIL, M. A. K. (1984): Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: Concentrations, trends, and interhemispheric gradient. *J. Geophys. Res.*, **89**, 11599-11605.
- ROBINSON, E., BAMESBERGER, W. L., MENZIA, F. A., WAYLETT, A. S. and WAYLETT, S. F. (1984): Atmospheric trace gas measurements at Palmer Station, Antarctica: 1982-1983. *J. Atmos. Chem.*, **2**, 65-81.
- STAUFFER, B., FISCHER, G., NEFTER, A. and OESCHGER, H. (1985): Increase of atmospheric methane recorded in Antarctic ice core. *Science*, **229**, 1386-1388.
- TRIVETT, N. B. A. and WORTHY, D. E. J. (1989): Analysis and interpretation of trace gas measurements at Alert, N. W. T., with emphasis on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. Proceedings Third International Conference on Analysis and Evaluation of Atmospheric CO<sub>2</sub> Data Present and Past. Hinterzarten, 29-34 (WMO Environmental Pollution Monitoring and Research Programme No. 59).
- WANG, W.-C. and MOLNAR, G. (1985): A model study of the greenhouse effects due to increasing atmospheric CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and CFCl<sub>3</sub>. *J. Geophys. Res.*, **90**, 12971-12980.

(1990 年 8 月 8 日受付; 1991 年 9 月 25 日改訂稿受理)