

質量比混合法による SI トレーサブルな大気観測用標準ガスの開発

*下坂 琢哉（産総研 計量標準）、青木 伸行（産総研 計量標準）、
石戸谷 重之（産総研 環境管理）、村山 昌平（産総研 環境管理）

1. はじめに

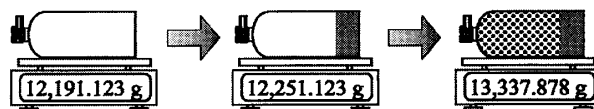
二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスやその関連ガスの大気中濃度は、長年にわたり世界各地で観測されてきている。これらの観測値に要求される精度(DQ0)は、例えば二酸化炭素は0.03%、酸素と窒素の濃度比は0.0002%と小さく、また広範囲・長期間にわたる観測値間の同等性が要求される¹⁾。これらの要求を達成するためには、観測機器の校正に用いる標準ガスの濃度がキログラムやメートル等の普遍的な量に遡及できる、つまりSI トレーサブルであることが必要である。そのため、我々のグループは質量比混合法²⁾による大気観測用標準ガスの開発を開始した。

質量比混合法は最も精度・信頼性の高い方法であるが、現在一般的に行われている質量比混合法の調製の不確かさは0.01%であり、大気中の酸素濃度測定に求められる精度以下で調製するのは困難である。

そこで、質量比混合法を高精度化するために、我々は親ガスと希釈ガスの充填質量をそれぞれの質量に適した天秤で測定する方法を開発している。今回は、この新たな質量比混合法やこの方法を用いた温室効果ガス観測用標準ガスや大気中の酸素濃度測定用の高精度酸素標準ガスの開発を中心に述べる。

2. 質量比混合法による標準ガスの調製

一般的な質量比混合法による標準ガスの調製の概略を図1に示す。ガスの充填前後に8桁前後の有効数字を持つ高精度な天秤で秤量し、その時の質量差から充填されたそれぞれのガスの物質量を求め濃度を決定する。秤量の標準不確かさは約2 mg であり、高精度酸素標準ガスに求められる不確かさは達成できない。そこで、図2に示すように、親ガスをその充填量に見合うより小さな



$$\text{調製濃度} = \frac{C_{\text{CO}_2} W_{\text{CO}_2} / M_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}_2 \text{ in Air}} W_{\text{Air}} / M_{\text{Air}}}{W_{\text{CO}_2} / M_{\text{CO}_2} + W_{\text{Air}} / M_{\text{Air}}}$$

W: 充填したガスの質量

M: 充填したガスの平均分子量

C_{CO₂}: 純 CO₂ ガスの純度

C_{CO₂ in Air}: Air 中の CO₂ 濃度

図1 質量比混合法による標準ガスの調製

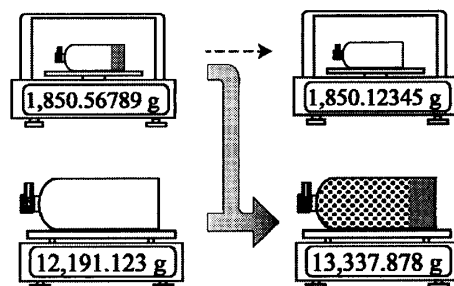


図2 小型容器を用いる質量比混合法による標準ガスの調製

容器（小型容器）に取り、その容器の秤量に適した高精度天秤を用いる方法を開発している。

小型容器は（表面積／体積）が大きいため、その秤量は容器外表面の水の吸着の影響をより受けやすいが、雰囲気温度・湿度を局所空調により制御した。その結果、不確かさ1 μmol/mol の酸素標準ガスを調製するのに必要な秤量の不確かさ0.3 mg を達成した。

また、この方法では少量の親ガスを高精度で秤量できるので、大気観測用 CO₂ 標準ガスを1回の希釈で調製できる。発表では、1回の希釈で調製した CO₂ 標準ガスと3回の希釈で調製した標準ガスを比較した結果も発表する予定である。

1) GAW Report No. 213 (2013).

2) ISO 6142:2001, second ed. “Gas Analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Gravimetric method”