

## 論文内容の要旨

論文題目 大気中 CF<sub>4</sub> と Kr の定量および大気化学研究への応用

(Determination of Atmospheric CF<sub>4</sub> and Kr, and its Application  
to the Study of Atmospheric Chemistry)

氏名 青木 伸行

人間活動からの放出によって大気中濃度が増加している CF<sub>4</sub> は、1997 年 12 月に採択された京都議定書において、地球温暖化物質として新たな規制対象物質に加えられた。しかし、大気中 CF<sub>4</sub> の測定は、非常に難しく、精度も悪いことから、あまり行われておらず、大気中における挙動が明らかになっていなかった。そこで、その挙動を明らかにするため、大気中 CF<sub>4</sub> を高精度に測定する方法について研究を行った。

CF<sub>4</sub> は MS 以外に適当な検出器がなく、GC/MS を使用して測定されるが、大気中濃度が pptv (ppt=10<sup>-12</sup>) レベルと非常に低いため、試料を濃縮してから GC/MS に導入する必要がある。しかし、CF<sub>4</sub> と大気主成分の物理的性質は近く、濃縮過程における大気主成分の除去が大きな問題となっていた。また、濃縮段階で除去できずに残っ

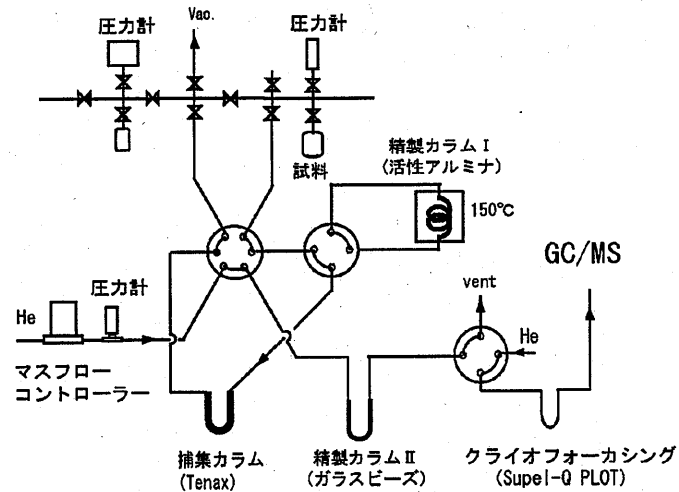


図 1. 大気中 CF<sub>4</sub> 濃度測定装置の概略図

た大気主成分は GC カラムでも十分に分離できないことから、GC/MS における精度を上げられない原因にもなっていた。そのため、まず、大気主成分を効率よく除去できる大気試料濃縮装置の開発を行った。種々検討の結果、製作した大気試料濃縮装置を図 1 に示す。従来の濃縮過程（捕集、クライオフォーカシング）に精製過程を加え（捕集、精製、クライオフォーカシング）、液体窒素で冷却した精製カラム II（ガラスビーズ）で目的成分のみを捕集し、捕集過程で十分に除去できない妨害成分（特に  $O_2$ ）を通過させて除いた。こうした操作により、妨害成分である大気主成分がほぼ除去することに成功したため、測定感度が上がり、測定試料量が従来の 1/10 程度に向上した。

しかし、測定精度は多少の向上が見られたものの目的に十分な精度は得られなかった。そこで、他にも  $CF_4$  の妨害成分となる大気成分が存在していないか確認したところ、Kr が  $CF_4$  とほぼ同じ保持時間に溶出していることが分かった。希ガスである Kr は不活性で極性も無く、 $CF_4$  と近い物理的性質を持つ。そこで、逆にこの  $CF_4$  と近い性質をもつ Kr を用いれば、 $CF_4$  の測定値のばらつきを補正できるのではないかと考え、分析装置における両者の挙動を調べた。図 2 は同一試料を一週間繰り返し測定したときの  $CF_4$  と Kr のピーク面積および両者の比である。 $CF_4$  と Kr のピーク面積はばらつきが大きく日による感度変化も見られるのに対し、 $CF_4/^{80}Kr$  比は一定となっていることが分かった。この結果から、 $CF_4$  のばらつきを Kr によって規格化することで、大気中  $CF_4$  の高精度な測定を実現することを試みた。Kr には 6 つの安定同位体 ( $^{78}Kr$  (0.355%),  $^{80}Kr$  (2.286%),  $^{82}Kr$  (11.59%),  $^{83}Kr$  (11.50%),  $^{84}Kr$  (56.99%),  $^{86}Kr$  (17.28%)) があるが、測定には定量に適する  $^{80}Kr$  を使用した。一方、Kr は大気中において発生源も消滅過程もなく、均一に存在し、同位体比の変動も経年変化もない。したがって、大気試料にはすべて同濃度の Kr が含まれており、 $CF_4$  の規格化のみならず、内部標準としても用いることが可能ではないかと考えた。

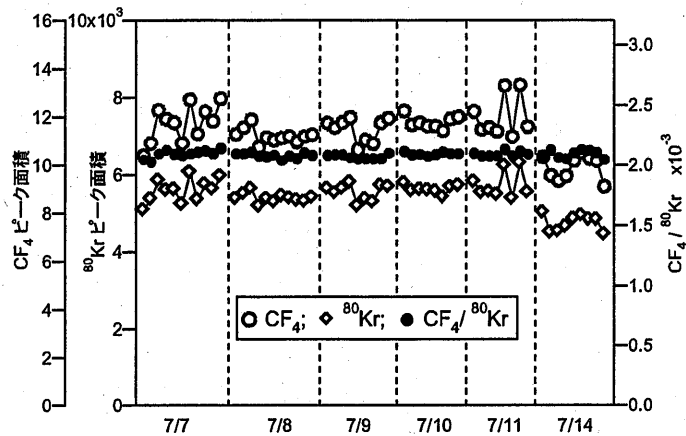


図 2. 同一試料を一週間繰り返し測定した時の  $CF_4$ 、 $^{80}Kr$  のピーク面積と  $CF_4/^{80}Kr$  比

きを補正できるのではないかと考え、分析装置における両者の挙動を調べた。図 2 は同一試料を一週間繰り返し測定したときの  $CF_4$  と Kr のピーク面積および両者の比である。 $CF_4$  と Kr のピーク面積はばらつきが大きく日による感度変化も見られるのに対し、 $CF_4/^{80}Kr$  比は一定となっていることが分かった。この結果から、 $CF_4$  のばらつきを Kr によって規格化することで、大気中  $CF_4$  の高精度な測定を実現することを試みた。Kr には 6 つの安定同位体 ( $^{78}Kr$  (0.355%),  $^{80}Kr$  (2.286%),  $^{82}Kr$  (11.59%),  $^{83}Kr$  (11.50%),  $^{84}Kr$  (56.99%),  $^{86}Kr$  (17.28%)) があるが、測定には定量に適する  $^{80}Kr$  を使用した。一方、Kr は大気中において発生源も消滅過程もなく、均一に存在し、同位体比の変動も経年変化もない。したがって、大気試料にはすべて同濃度の Kr が含まれており、 $CF_4$  の規格化のみならず、内部標準としても用いることが可能ではないかと考えた。

検討の結果、大気中の Kr を内部標準にする新しい定量法 ( $CF_4/Kr$  法) によって、高精度な大気中  $CF_4$  の定量が可能となったが、以下に、その  $CF_4/Kr$  法の濃度算出式は次式のようにになる。

$$\text{CF}_4\text{濃度} = \frac{\text{CF}_4/\text{Kr 比 (大気試料)}}{\text{CF}_4/\text{Kr 比 (標準試料)}} \times \text{CF}_4/\text{Kr 濃度比 (標準試料)} \times \text{大気中 Kr濃度}$$

この CF<sub>4</sub>/Kr 法の特徴は、測定値に CF<sub>4</sub>/Kr の比を用いるため、標準試料中の CF<sub>4</sub>/Kr 濃度比と大気中 Kr 濃度から CF<sub>4</sub> 濃度を決定することである。したがって、標準試料の絶対濃度は必要がなく、高濃度で精度よく調製した標準試料を、適当に希釈するだけで信頼性の高い標準試料を調製できる。ただし、標準試料の調製において、一つだけ問題があった。それは、空気から分離して製造される Kr 標準ガスに CF<sub>4</sub> が不純物として含まれていることである。Kr 標準ガスから CF<sub>4</sub> を完全に取り除くことは困難であるため、別に不純物としての CF<sub>4</sub> 濃度を定量し、調製した標準試料中の CF<sub>4</sub> 濃度を補正した。また、CF<sub>4</sub>/Kr 法の定量には重量充填法により調製された標準試料を用いているが、不純物濃度の補正を加えると標準試料の精度は±1%程度になった。

濃度決定に必要なもう一方の大気中 Kr 濃度には、当初、文献値を使用した。CF<sub>4</sub>/Kr 法で定量した値と、CF<sub>4</sub> 標準試料と大気試料の濃度比から定量する従来法の値に数%の違いが生じた。この原因を詳細に調べた結果、大気中 Kr 濃度と同濃度に調製した Kr 標準試料と大気試料の Kr ピーク面積の値との間に数%の差が見られることや大気中 Kr 濃度の文献値の元々の出典が 50 年近く前のデータであることから、大気中 Kr 濃度の文献値に問題があるのではないかと考えた。そこで、CF<sub>4</sub> 測定装置の測定条件を大気中 Kr の高精度測定用に設定し直して、新たに大気中 Kr 濃度の定量を行った。定量に用いた Kr 標準試料も重量充填法によって調製されたものである。その結果得られた大気中 Kr 濃度は、従来の値より約 4%低い 1.099±0.004ppmv であることが明らかになった。

次に、このようにして開発した CF<sub>4</sub>/Kr 法を用いて、研究室に保存してある 1980 年～2003 年の南北両半球の対流圏バックグラウンド大気試料約 200 試料と数種類（フライト）の成層圏大気試料の分析を行った。

図 3 は対流圏大気試料の CF<sub>4</sub> の分析結果と最も新しい Khalil らの文献値 (2003) を示したものである。対流圏における CF<sub>4</sub> 濃度は、1980 年以降、南北両半球とも増加しているが、年増加量は次第に小さくなっている。また、これまで、測定精度の問題から観測できなかった南北半球の濃度差も、本測定により、はっきりと測定されている。本観測値は、Khalil らの観測値に比べると、ばらつきが少なく、良い精度で測定されてい

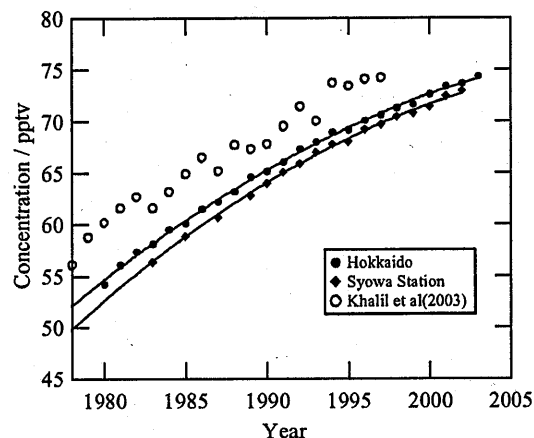


図 3. 対流圏大気中における CF<sub>4</sub> 濃度の経年変動

ることが明らかであるが、絶対濃度に数%の違いがある。しかし、Khalil らの絶対濃度には大きい誤差があるのをご自ら報告しているのに対し、本研究の絶対濃度は重量充填法により調製された標準試料から決定されており、従来法によってもその値を確認しているため、はるかに信頼性は高い。

つぎに、詳細に得られた対流圏濃度から、1 ボックスモデルを用いて、地表における  $CF_4$  の年間放出量を計算した。大気中  $CF_4$  は自然界からも放出されるが、その放出量は微量であるため、近年の濃度増加は人為起源からの放出によって起こっていると考えられる。観測値から求めた  $CF_4$  の年間放出量は年々減少しているが、これは主な放出源であるアルミニウム精錬過程での放出の減少に基づくと考えられる。

図 4 は 1988、1994、2000 年の三陸上空で採取された成層圏大気試料を分析した結果である。成層圏大気試料は宇宙科学研究所三陸大気球観測所 (39°N, 142°E) 上空において大気球搭載クライオジェニックサンプラーによって採取されたものである。

三陸上空の成層圏において  $CF_4$  混合比は、20km 前後から 23km くらいまでに急激に減少し、その後 35km までほぼ一定であった。一般に、熱帯地域で成層圏に侵入した対流圏大気は下層ほど速く高緯度へ輸送されると言われていることから、この 23km までの混合比の急激な減少は輸送速度の違いから生じていると

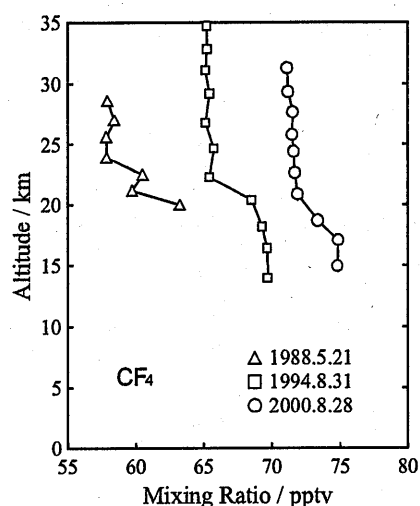


図 4. 成層圏における  $CF_4$  の高度分布

考えられる。さらに、成層圏では垂直方向の大気の混合が少ないため、成層圏に消滅過程のない  $CF_4$  などの高度分布にはもとの対流圏濃度が反映される。そのため、その高度分布と対流圏濃度の経年変動を比較することにより、各高度の大気の高さ (Age) を計算することができる。  $CF_4$  の観測値から求めた Age は、圏界面から 23km まで高度にともない急激に大きくなり、それ以上ではほぼ一定の値 (約 4 年) を示した。

さらに、この Age を用いて、成層圏オゾン層破壊物質であり、対流圏濃度が増加しているハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC-22、HCFC-142b) の成層圏における分解量を見積もった。 Age と対流圏濃度から、成層圏流入時の対流圏混合比を求め、その値と、同じ成層圏大気試料から得ている HCFC-22 と HCFC-142b の高度分布を比較し、分解量を見積もった。その結果、成層圏において HCFC-22 および HCFC-142b は対流圏濃度の約半分近くまで分解されていることが明らかになった。

以上のように、本研究において、大気中  $CF_4$  の高精度な測定が可能になり、成層圏大気循環のトレーサーとしても利用が可能になった。