

解 説

気象庁メタン標準ガス校正装置の更新と新旧データの比較

高辻 慎也¹・川崎 照夫¹・中村 雅道¹・齊藤 和幸¹・滝沢 厚詩²・
出原 幸志郎³・細川 周一⁴・松枝 秀和⁵・坪井 一寛⁵

1. はじめに

気象庁は 2017 年 3 月にメタン標準ガス校正装置を更新し、キャビティリングダウン分光分析計を採用した。本稿では、新たに整備したメタン標準ガス校正装置の構成等の概要について紹介し、最適な測定条件や分析精度の検証結果を示すとともに、新旧校正装置によるメタン濃度の測定結果の連続性について説明する。

2. 気象庁によるメタン等温室効果ガスの観測

気象庁は地球温暖化の原因物質である二酸化炭素やメタン⁶といった温室効果ガスの観測を実施している。このうち大気中のメタンを大気環境観測所（岩手県大船渡市三陸町綾里，1991 年観測開始）、南鳥島気象観測所（東京都小笠原村南鳥島，1994 年観測開始）、及び与那国島特別地域気象観測所（沖縄県八重山郡与那国町，1998 年観測開始）の地上観測点で観測しているほか、日本周辺海域及び北西太平洋の洋上大気と海水中のメタンについて、気象庁の海洋気象観測船（凌風丸及び啓風丸）で観測を行っている。更に防衛省の協力のも

と、航空機による温室効果ガスの観測を 2011 年から実施しており、海上自衛隊厚木航空基地（神奈川県綾瀬市）と南鳥島との間を結ぶ自衛隊輸送機において、月に一回の頻度で上空大気を採取し、対流圏中層のメタンを観測している。

これらの観測は、温室効果ガスの地球規模の濃度変動を監視することを目的の一つとする⁷世界気象機関（WMO）の全球大気監視（GAW）計画（以下「WMO/GAW」）の観測ネットワークの一部を担うものとして位置づけられている。特に南鳥島は局地的な汚染の影響を受けない重要な観測点として全球観測所（GAW Global Station）に指定され、大気環境観測所と与那国島特別地域気象観測所はそれに次ぐ重要度を持つ地域観測所（GAW Regional Station）に指定されている。同じ WMO/GAW 観測ネットワークの中で各国の気象機関や研究所もメタンの長期監視を行っている。これらの観測により過去約 30 年にわたってメタンの大気中濃度が季節変動を繰り返しながら長期的に増加していることが示されており、増加率は年によって変動が大きいものの、2007 年以

¹ 地球環境・海洋部環境気象管理官

² 地球環境・海洋部環境気象管理官（現 仙台航空測候所）

³ 地球環境・海洋部環境気象管理官（現 観測部計画課南極観測事務室）

⁴ 地球環境・海洋部環境気象管理官（現 地震火山部火山課火山監視・警報センター）

⁵ 気象研究所海洋・地球化学研究部

（平成 30 年 11 月 7 日発行）

降は +5ppb/年～+10ppb/年程度で推移している (WMO, 2017) (WMO/GAW 温室効果ガス世界資料センターが解析した 2016 年の世界平均濃度は前年と比べて 9ppb の増加)。このメタンの変動や増加のメカニズムを理解するためには、観測結果を 1ppb の桁まで求める必要があり、WMO/GAW は測定精度の目標として、複数の機関で同一のガスを測定した時の濃度差が ± 2 ppb 以内となるように推奨している (WMO, 2016)。しかし、従来の較正装置や観測装置の精度、次章で説明する標準ガスの濃度変化の可能性等を含めて考えると、この目標の達成は難しい課題と認識されてきた。

3. メタン観測における標準ガスと較正装置の位置づけ

気象庁では、メタンの連続観測における測定精度を確保するため、メタン濃度が既知の標準ガスを基準にして大気中のメタン濃度を算出する相対的な濃度測定を行っている。具体的には、アルミニウム製の高圧ガス容器（以下「ガス容器」）に充填したメタン濃度が既知の標準ガス⁶を分析計で測定して得る「分析計出力 vs. 既知の濃度」の関係式（検量線）に、試料とするガスを同じ分析計で測定して得た分析計出力を代入することによって試料の濃度を計算する。

この観測方法では基準とする標準ガスの濃度スケールが極めて重要であり、世界各国の観測結果を比較可能とするためには、同じ濃度スケールに基づいた標準ガスを使って観測することが不可欠である。このため WMO/GAW は世界基準となる濃度スケール (WMO スケール) や測定精度の目標を観測項目ごとに定めており、メタンについては米国海洋大気庁 (NOAA) が WMO/GAW の中央較正施設 (CCL) として WMO スケールを維持、管理している。

こうした背景から、気象庁は基準として使用する一次標準ガス（異なるメタン濃度の標準ガスを詰めたガス容器 5 本組。濃度範囲は 1600ppb ～ 2200ppb）を購入し、これらを基準として観測に使用する標準ガス（以下「観測用標準ガス」）の濃度を較正装置によって決定し、地上観測所や航空機、船舶の観測で使用する（第 1 図）。このように濃度が既知の標準ガスを基準として別の標準ガスの濃度を較正装置で測定することを標準ガスの「較正」と呼ぶ。

一次標準ガスは較正によって消費されるため、数年おきに別のガス容器（5 本組）に新しい一次標準ガスを充填する。この一次標準ガスの 5 本組を充填ごとに「世代」と呼んで区別しており、WMO スケールを維持する NOAA に世代ごとにガス容器を送付し、WMO スケールによる較正を受けている。

また、標準ガスそのものの性質上、ガス容器内壁でのガスの吸脱着等により標準ガス中のメタン濃度が変化する可能性があるため、一次標準ガスの世代間の比較較正や、気象研究所の標準ガスとの間の比較較正を定期的 to 実施するなど、一次標準ガスの濃度の安定性を監視している。

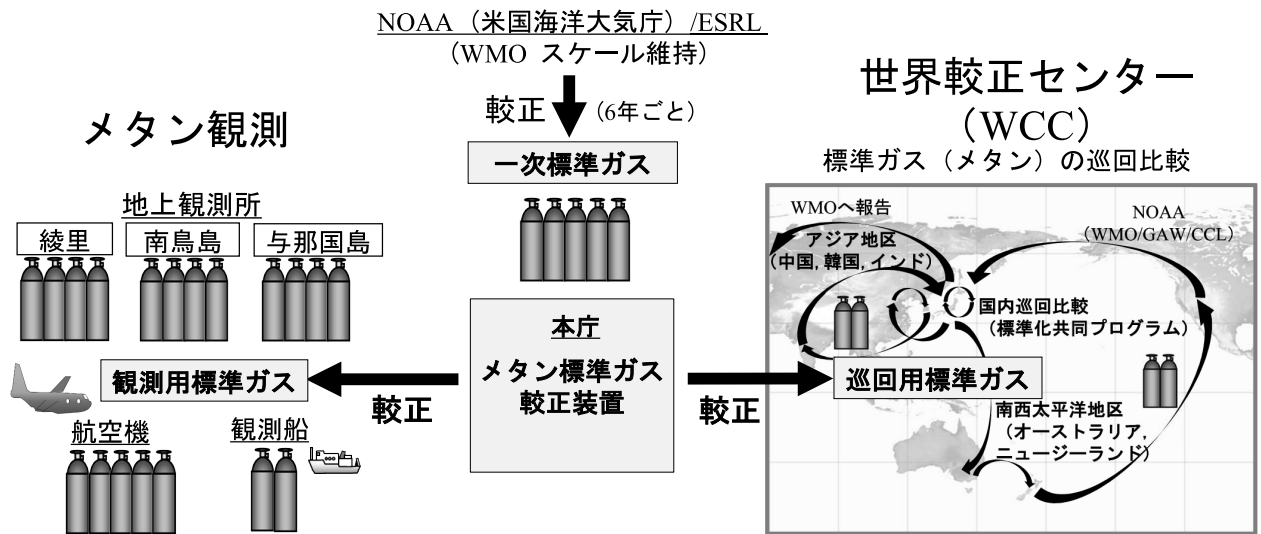
気象庁はアジア・南西太平洋地区のメタンの WMO/GAW 世界較正センター (WCC) の役割を担っており、この地区内における観測機関の観測精度やスケールの確認を目的として、標準ガスを地区内で巡回し測定結果を比較する巡回比較を行っている。また、この標準ガス（以下「巡回用標準ガス」）を日本国内の観測機関に対しても巡回し、各機関が管理する標準ガスの安定性、較正精度及びスケールの確認を行う取組を行ってきた（第 1 図）。

このように、メタン観測に係る標準ガスの較正体系においては、定期点検を実施するなど

⁶ メタンは無色無臭の可燃性気体で、地球放射スペクトルの範囲に含まれる波長 $8\mu\text{m}$ 付近に強い吸収帯を持ち、効率的に赤外放射を吸収・放出することから、地球の放射収支に対して大きな影響を持つ。二酸化炭素と同様に、産業革命以降の人間活動を主な原因として大気中の濃度が増加しており、注目されている温室効果ガスの一つ。

⁷ 例えば、都市のような局地的な排出源の影響を強く受けた短期的な濃度の増減ではなく、観測点の周囲を時空間的に代表する長期的な濃度変動を監視することを目的とする。

⁸ 炭化水素や水分を除去した乾燥精製自然空気を使って濃度 99.999% 以上の高純度メタンを希釈して製造される。



第 1 図 気象庁におけるメタン標準ガスの較正

較正装置を適切に運用して較正精度を維持した上で、標準ガスを長期にわたって適切に管理し濃度変化の有無を監視することが欠かせない。

4. 較正装置更新の経緯

気象庁では観測スケールの統一・維持の必要性から、水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ (Gas Chromatograph equipped with a Flame Ionization Detector) (以下「GC/FID」) を分析計として採用したメタン標準ガス較正装置 (以下「旧較正装置」) を 2000 年に整備し (Matsueda *et al.*, 2004), WMO スケールに基づいた較正・観測を実施してきた。設置から 16 年が経過し、老朽化による故障や精度悪化が認められるようになったことや、修理に必要なメーカー部品の製造が終了となったことを受け、2017 年 3 月に較正装置全体を更新した (第 2 図)。

今回更新したメタン標準ガス較正装置 (以下「新較正装置」) では、キャビティリングダウン分光分析計 (Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy, Picarro 社製, G-2301) (以下「WS-CRDS」) を採用した。WS-CRDS はメタンによって吸収される赤外域レーザー光の減衰時間をメタン濃度に対応した値に換算して出力表示する分析計で、GC/FID に比べて高精度で取扱いが容易であるといった利点を背景に、10 年ほど前から世

界的に普及するようになった。現在では、多くの地上観測所で使用されているほか、分析計自体がコンパクトであるといった理由から航空機観測のような移動型の観測にも広く使われている。またメタンの WMO スケールを維持する NOAA の較正装置でもこの WS-CRDS が採用されている。気象庁では気象研究所が南鳥島等で WS-CRDS による試験観測を行ったほか、気象庁の航空機観測の分析装置でも WS-CRDS を導入しており (坪井ほか, 2012 ; Tsuboi *et al.*, 2013), WS-CRDS のデータの品質や耐久性の実績をふまえた上で今回の更新を行った。

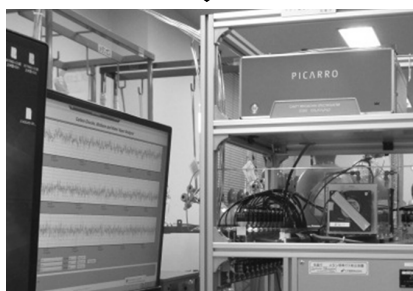
5. 新較正装置のハードウェア構成の概要

新較正装置の流路を第 3 図に示す。一次標準ガス及び較正対象とするガス容器を試料選択ラインに接続し、ガス容器中の標準ガスを除塵フィルターと流量制御装置 (マスフローコントローラ, 以下「MFC」) を通して分析計に導入し測定する。基準とする一次標準ガス 5 本を接続して、残りのラインを使って最大 7 本の較正対象を一度の較正で測定できる。較正装置更新の結果として GC/FID で使用していた水素ガスとその警報・排気設備といった大掛かりな設備が不要となり、較正装置の維持管理の効率化にもつながった。

標準ガス 1 本あたりの測定順序については、濃



島津製作所製 GC-14BPF



Picarro社製 G-2301

2000年～旧較正装置

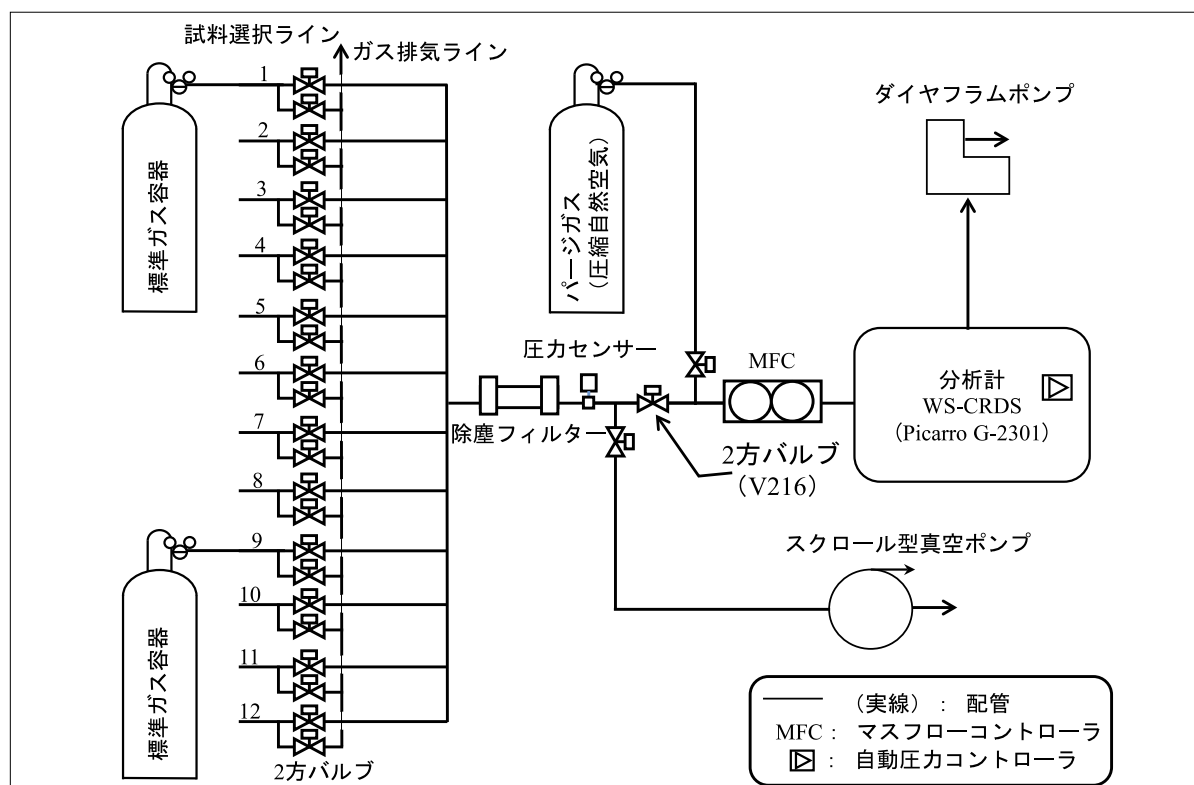
水素炎イオン化検出器付
ガスクロマトグラフ（GC/FID）の採用

- ・老朽化による故障や
精度の悪化による作業負担増
- ・修理に必要なメーカ部品の製造終了

2017年3月～新較正装置

キャビティリングダウン分光
分析計（WS-CRDS）の採用

第2図 ガスクロマトグラフからレーザー分光分析計への移行



第3図 新較正装置の流路図

実線や記号でガスが流れる流路を表す。

度の異なる標準ガスを順次導入した際の分析計の応答性を早めるために、配管に残留する濃度の異なる標準ガスを追い出してから次の標準ガスを導入する工夫をした。具体的には、まず真空ポンプにより流路の真空引きを行って、2方バルブ間の配管や分岐流路に残存している標準ガスを新たな測定前に除去し（真空引きの最中は分析計の圧力変化を低減するためにパージガス⁹を分析計に導入する）、次に真空になった流路に測定する標準ガスを吸引導入する形で分析計へ送る。この工夫により、濃度の異なる標準ガスの混合を抑え、標準ガスの濃度に対応した分析計出力を効率的に得ることができる。また標準ガスの測定前にパージガスが分析計に流れることによって毎回一定の濃度から標準ガスの測定が始まり、濃度差の大きい標準ガスを切り替えて測定しても分析計の応答を一定の範囲に維持できるようになっている。これらの装置設計は、既に運用されている気象庁の航空機採取型温室効果ガス観測装置を参考にしたものである（Tsuboi *et al.*, 2013；気象庁地球環境・海洋部環境気象管理官ほか, 2011）。

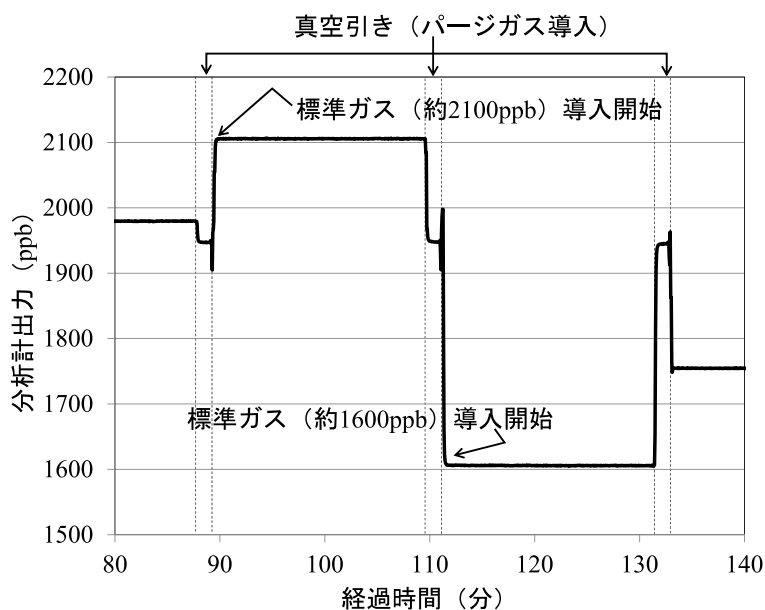
新較正装置には市販の制御ボードが組み込まれており、パーソナルコンピューター（Windows10）（以下「PC」）にインストールした業者作成の制御・

データ収録ソフトウェアからの信号によって分析計を除く2方バルブ等の動作が制御され、自動的に較正が行われる。

測定データは、PCと分析計との間のイーサネット通信によりLANケーブルを通して取得される。具体的には、PCの制御・データ収録ソフトウェアから分析計に対して2.9秒ごとにデータ取得のコマンドが発信され、その時刻のメタン濃度に対応した分析計出力がテキスト形式データファイルとしてPCのハードディスクに保存される。この時、較正装置のMFCや圧力センサーにおいて計測される標準ガスの流量及び圧力、分析計で計測される温度及び圧力も同時に収録される。

6. 測定条件（流量と置換時間）と検量線の確認

試料選択ラインを切り替えると濃度の異なる標準ガスが配管を通して分析計に導入される。その時、試料選択ライン以降の配管内が新しい標準ガスで満たされ、赤外線レーザー光を当てる分析計セル内のパージガスも新しい標準ガスに置き換わって、そのメタン濃度に対応した出力が分析計から得られるまでには時間を要する。第4図を見ると、濃度に対応した分析計出力が試料選択ライ

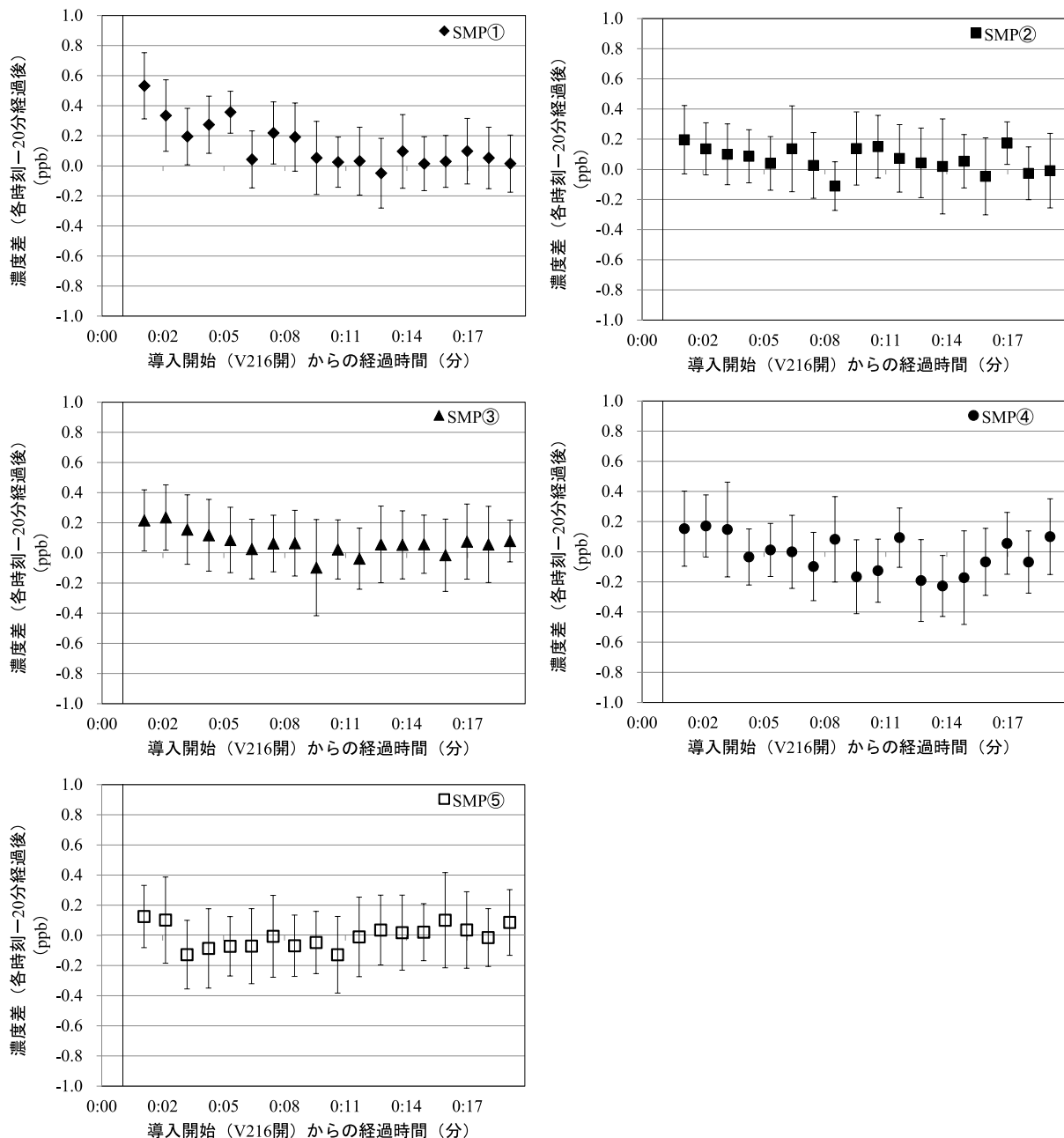


第4図 試料選択ラインを切り替えて標準ガスの導入を開始した時の分析計出力の時間変化

⁹ スチール製容器に充填した圧縮自然空気

ンを切り替えてすぐに安定するように見えるものの、縦軸方向を拡大して見ると、分析計出力が一定値に近いところに落ち着くまでには時間を要している。この安定までに要する時間（置換時間と呼ぶ）を見積もるために、流量 100mL/分と 50mL/分の場合に分けて条件の検討を行った。

第 5 図は流量 100mL/分で、濃度の異なる 5 本の校正対象の標準ガスを 20 分間ずつ測定した例で、横軸が分析スタート（標準ガス導入開始）からの経過時間、縦軸は、一次標準ガスを基準に校正対象の濃度を計算した上で、1 分ごとに前 1 分間の平均値と標準偏差を求め、20 分後の前 1 分



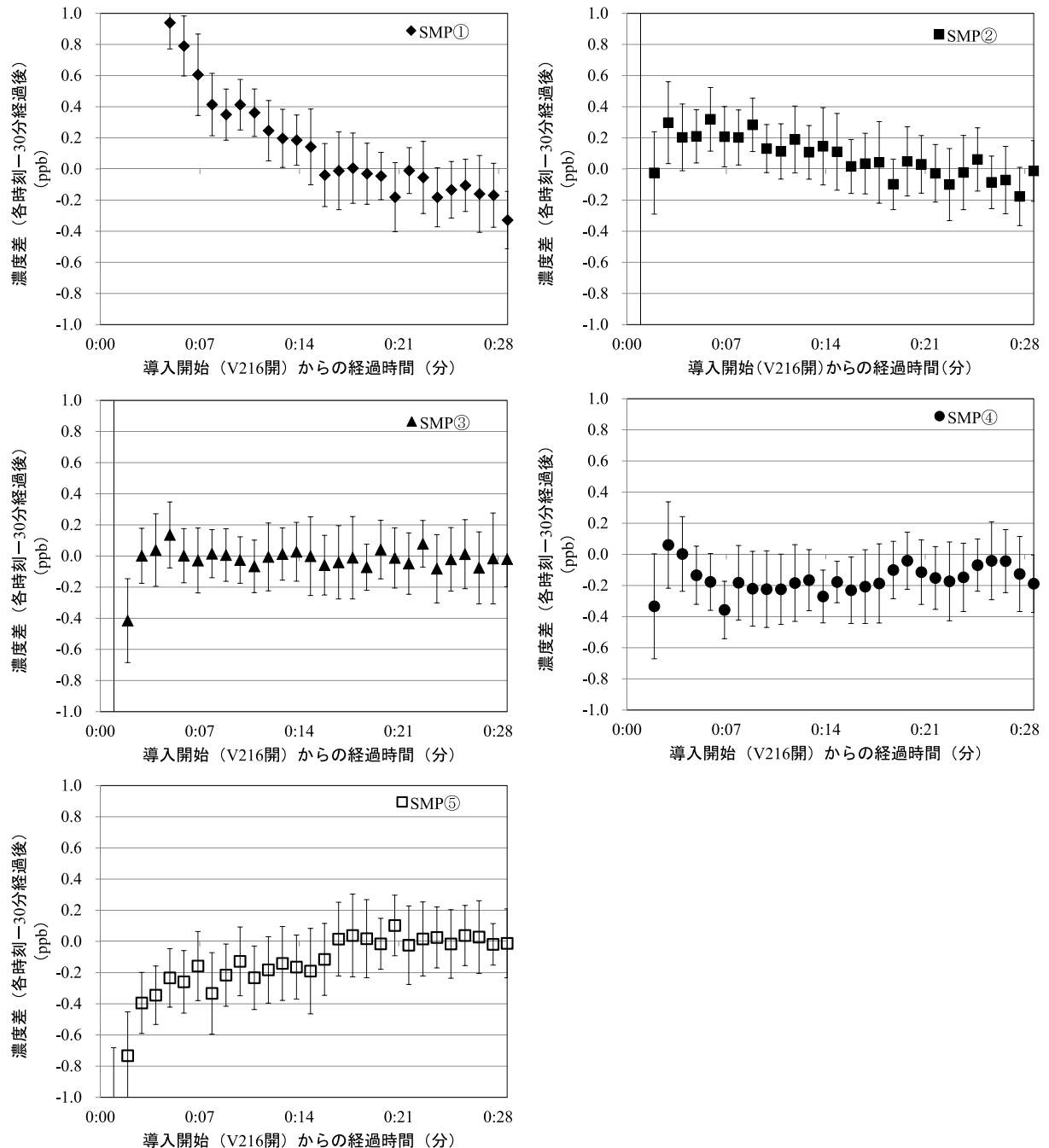
第 5 図 流量 100mL/分で 5 本の標準ガスを 20 分間ずつ測定した例

横軸が分析スタート（標準ガス導入開始）からの経過時間、縦軸が 20 分後の濃度との濃度差 (ppb)。エラーバーは標準偏差。標準ガスの濃度はそれぞれ SMP ① = 1610ppb, SMP ② = 1758ppb, SMP ③ = 1896ppb, SMP ④ = 2028ppb, SMP ⑤ = 2161ppb。V216 は MFC 直前の 2 方バルブ。

間平均値との濃度差 (ppb) としてプロットしたものである (エラーバーが標準偏差を表す). 1点目は濃度が安定に向かう最中で縦軸の表示範囲から外れている. 同じ濃度の標準ガスを長時間測定した場合の濃度の標準偏差が 0.2ppb 未満であ

ることをふまえると, 流量 100mL/分の場合は, 濃度差が ± 0.2 ppb の間に収まる概ね 9 分以降は濃度が安定していると判断できる.

一方, 流量 50mL/分 で標準ガスを測定すると濃度が安定するまでに 20 分以上要する. 第 6 図



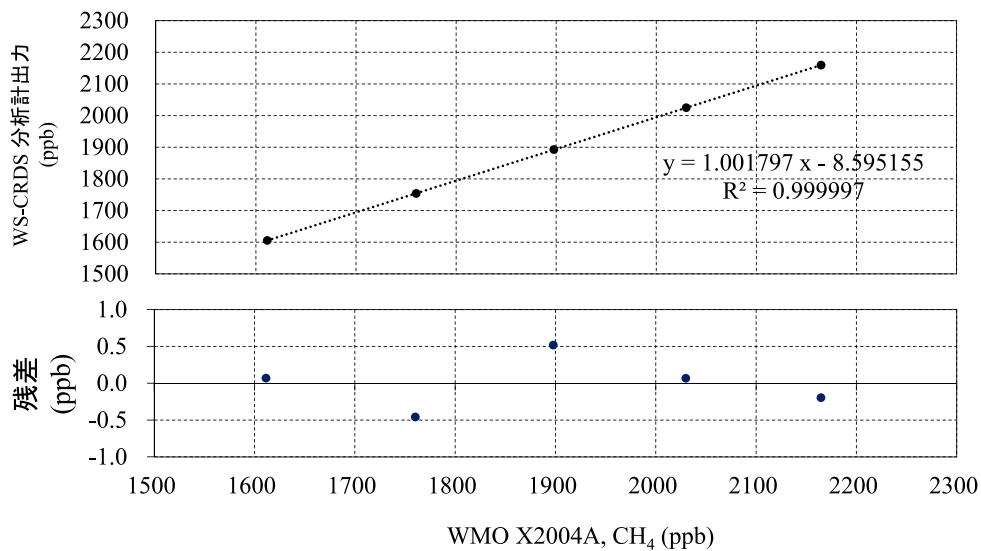
第 6 図 流量 50 m L/分 で 5 本の標準ガスを 30 分間ずつ測定した例

横軸が分析スタート (標準ガス導入開始) からの経過時間, 縦軸が 30 分後の濃度との濃度差 (ppb). エラーバーは標準偏差. 標準ガスの濃度はそれぞれ SMP ① = 1623ppb, SMP ② = 1751ppb, SMP ③ = 1869ppb, SMP ④ = 1984ppb, SMP ⑤ = 2110ppb. V216 は MFC 直前の 2 方バルブ.

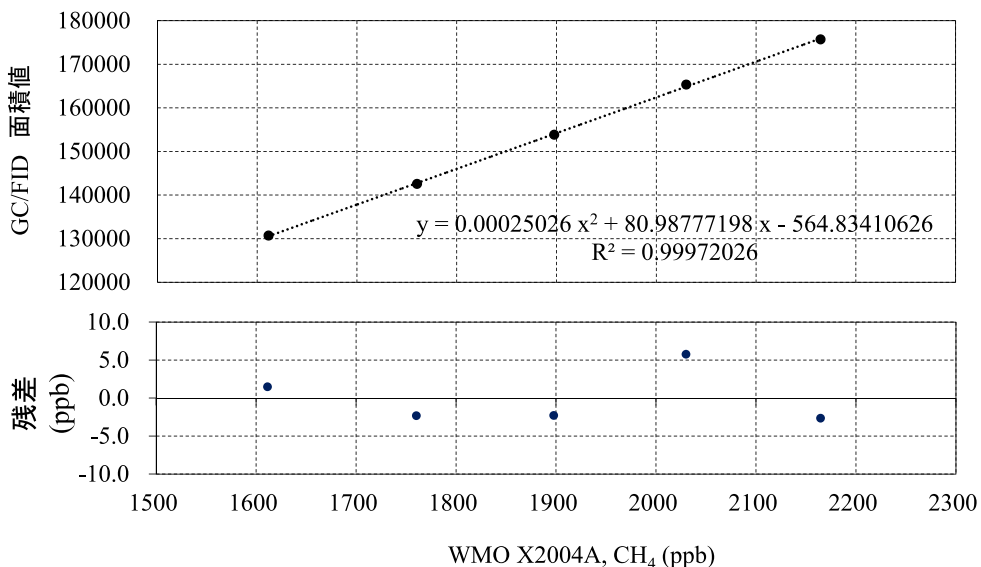
は濃度の異なる 5 本の較正対象の標準ガスを 30 分間ずつ測定した例で、第 5 図と同様の濃度計算を行い、30 分後の前 1 分間平均値との濃度差(ppb)をプロットしたものである。この場合、較正に要する時間が長くなるだけでなくガスの消費量も多くなる。

以上より、流量は 100mL/分、導入後 9 分間を濃度計算に使わない置換時間とし、導入開始から 10 分後の前 1 分間（9 分後～10 分後の 1 分間、測定時間と呼ぶ）の平均値を濃度計算に使用することとした。

この条件により一次標準ガス 5 本を測定して求めた検量線の一例を第 7 図（上）に示す。横軸が NOAA での較正結果（以下「NOAA 較正值」）、縦軸が新較正装置（WS-CRDS）の分析計出力を表す。第 7 図（下）は検量線からの NOAA 較正值のずれを残差としてプロットしたものである。検量線の次数に関しては、WS-CRDS の検量線の直線性がよいことが確かめられていることから（Tsuboi *et al.*, 2013；気象庁地球環境・海洋部環境気象管理官ほか, 2011）、新較正装置では一次式を用いることとした。NOAA 較正值に含まれ



第 7 図 （上）新較正装置（WS-CRDS）の検量線と（下）検量線からの NOAA 較正值のずれ



第 8 図 （上）旧較正装置（GC/FID）の検量線と（下）検量線からの NOAA 較正值のずれ

る誤差を考慮する必要性はあるものの、NOAA 較正值と分析計出力が、直線で矛盾なく対応しており、今回決定した測定条件が適切であることを支持している。

旧較正装置（GC/FID）で求めた二次検量線（第8図）と比較すると、新較正装置では検量線からのNOAA 較正值のずれが1/10程度となっている。

7. 較正スケジュールと濃度計算方法

新較正装置の性能を示す前に、その評価に使った較正データの取得方法と濃度等の計算方法について説明する。

第9図は1回の較正における較正スケジュールを示したもので、前章で説明した測定条件（流量100mL/分、置換時間9分、測定時間1分）で標準ガスを較正した一例である。横軸が較正開始からの経過時間、縦軸が分析計出力である。標準ガス導入前の真空引き等の時間も含めると、標準ガス1本当たりの測定に要する時間は約12分間である。1回の較正においては、基準とする一次標準ガス（5本組）を6回、較正対象の標準ガス（第9図の場合は5本）を5回測定する。

濃度計算方法については、第7図に示した検量

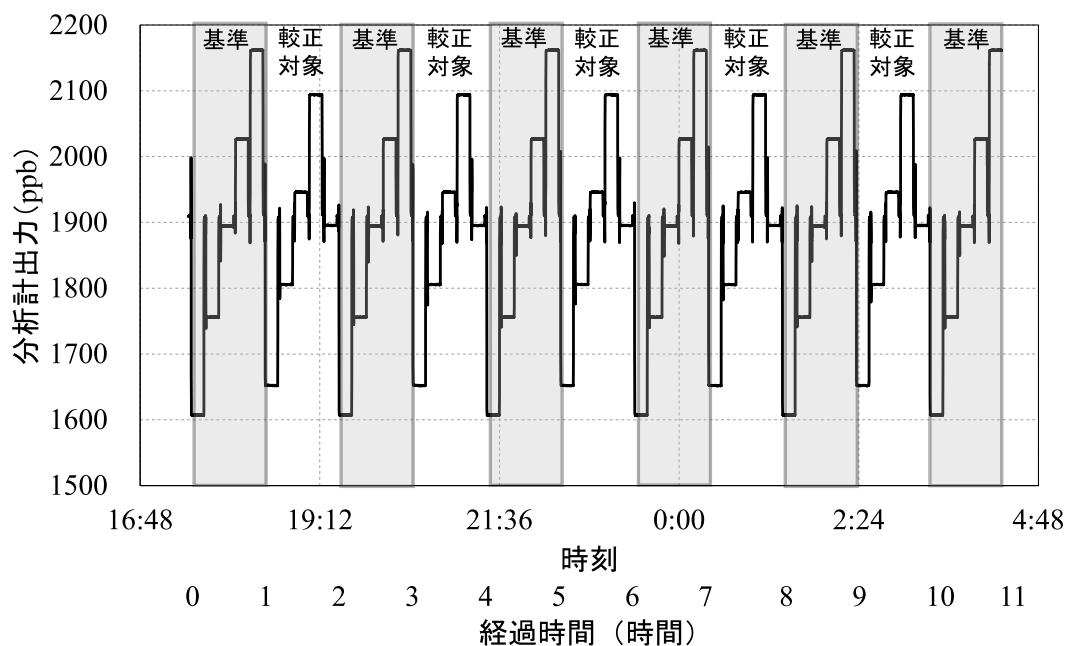
線を一次標準ガスの測定ごとに計算し、次の順序で較正結果を求めた。

- ① 較正対象の標準ガスの5回の各測定について、その前後の一次標準ガス（基準）との比較により較正対象の測定値2つを計算する（前の基準から計算した測定値と後の基準から計算した測定値が得られる）
- ② これら2つの測定値について、基準の測定時刻からの時間的な近さで重みを付けて平均し、1個の測定値を求める（時間案分）
- ③ 求めた測定値5個の平均値及び標準偏差を求める

この平均値を較正結果の再現性の確認及び新旧較正装置データの比較に、また標準偏差を1回の較正における繰り返し測定の安定性の確認にそれぞれ使用した。

8. 装置性能評価

前章までに説明した測定条件・較正スケジュール・濃度計算方法に従って取得したデータを使って装置性能を確認した。



第9図 1回の較正における分析計出力の時系列

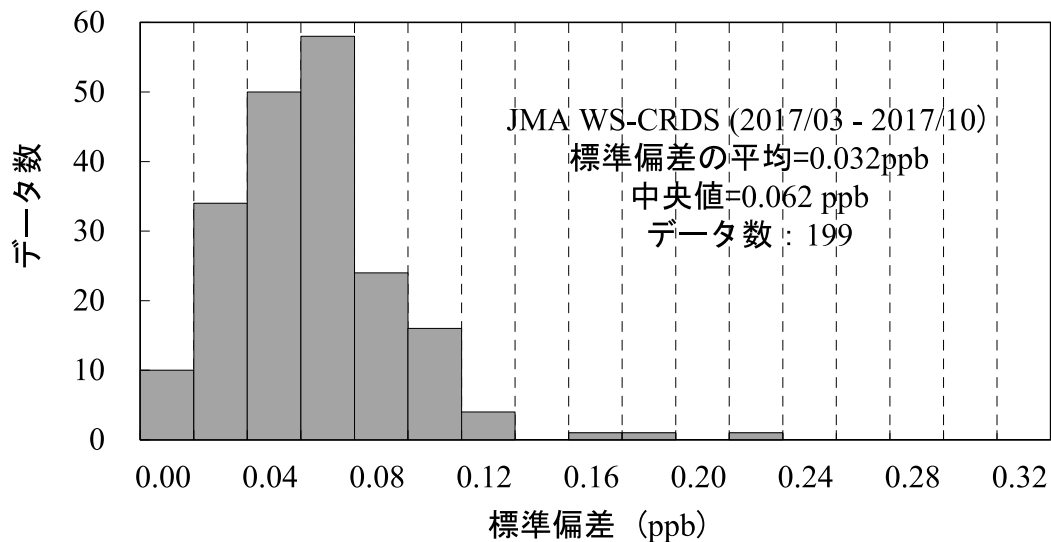
基準とする一次標準ガス（基準）（5本組、灰色塗りつぶし）を合計6サイクル測定し、各サイクルで挟むようにして較正対象の標準ガスを5サイクル測定する。

第 10 図が繰り返し測定の安定性を示した図で、較正結果の標準偏差（較正対象の標準ガス 1 本の測定値 5 個の標準偏差）を度数分布に表したものである。旧較正装置の標準偏差が 1.2ppb 程度だった（Matsueda *et al.*, 2004）のに対して、新較正装置では 0.06ppb 程度となり、一桁以上標準偏差が改善し、安定性が向上した。

第 11 図が較正結果の再現性を示した図で、連続する 2 日間に同じ較正を実施した時の較正結

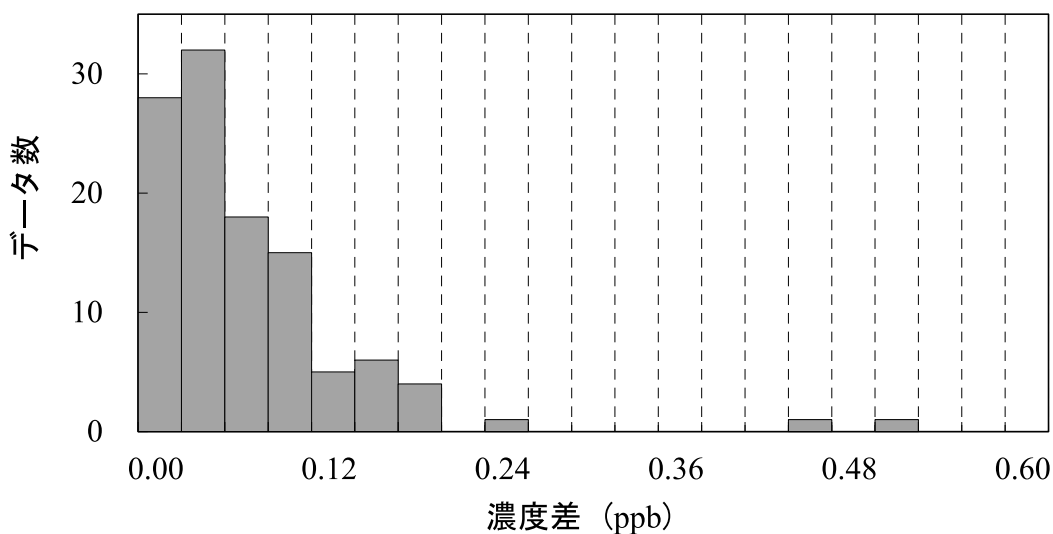
果の差の絶対値を度数分布に表したものである。較正対象の標準ガスの濃度範囲は 1598ppb ~ 2213ppb である。較正結果の差のほとんどが ± 0.1 ppb 以内に収まっており、この差の分布も旧較正装置と比べて一桁以上小さく、再現性も向上していることを確認した。

これらの装置性能の向上により、標準ガスの較正においては今後 WMO/GAW の測定精度の目標である ± 2 ppb がこれまでよりも安定して達成され



第 10 図 繰り返し測定の安定性

較正対象 1 本の測定値 5 個の標準偏差を度数分布に表した。2017 年 3 月～2017 年 10 月のデータを使用。



第 11 図 較正結果の再現性

連続する 2 日間に同じ較正を実施した時の較正結果の差（111 組）の絶対値を度数分布に表した。2017 年 6 月～2018 年 3 月のデータを使用。

ることが期待される。また、将来の観測装置の更新により観測精度も向上し、濃度変動のメカニズムのさらなる理解につながることも期待される。

9. 新旧較正装置データの比較

9.1 比較に用いた標準ガス及び比較方法

気象庁は較正装置で基準として使用するメタンの一次標準ガスを第1世代から第3世代まで3セット保有している（第12図）。第1世代一次標準ガス（以下「第1世代」）については残量が少なくなつて運用を終了しており（観測用標準ガスの較正には使用せず保管してある状態）、第3世代一次標準ガス（以下「第3世代」）については2017年8月にNOAAによる較正を受けたばかりで、観測の基準としては使用していない。

今回の比較では、運用中の第2世代一次標準ガス（以下「第2世代」）を基準として新旧較正装置データの比較を行った。一次標準ガスに付けられたNOAA較正值のスケールの名称は「WMO CH₄ X2004A」（以下「X2004A」）である。

新旧較正装置は並行運用しなかったため、旧較正装置撤去前と新較正装置設置後とで同じ標準ガスの較正を行って較正結果を比較した。

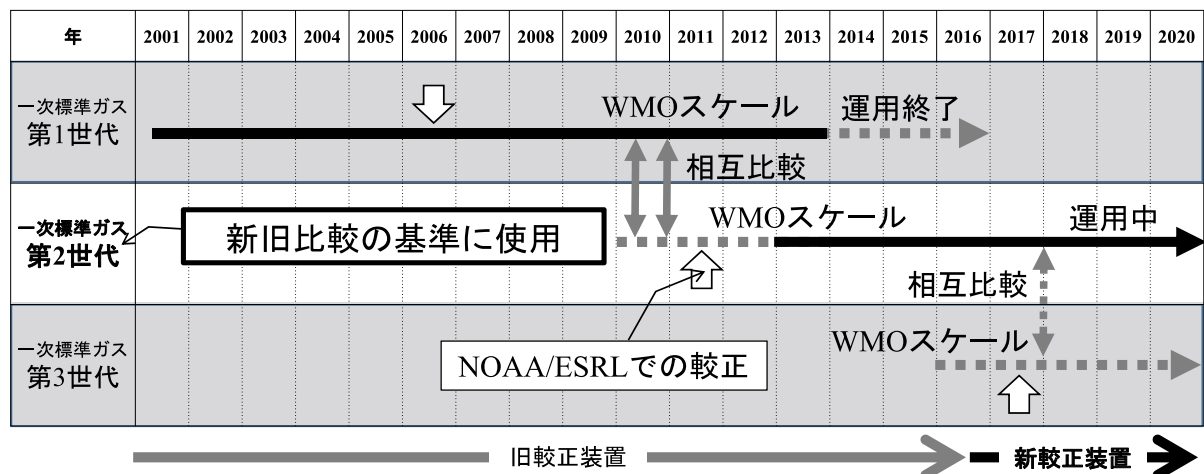
較正対象とした標準ガスは、WCCの巡回用標準ガス、観測用標準ガス、気象研究所の標準ガスである。

9.2 気象庁一次標準ガスの安定性

新旧較正装置データの比較の議論をする前提となる一次標準ガスの安定性について説明しておく。

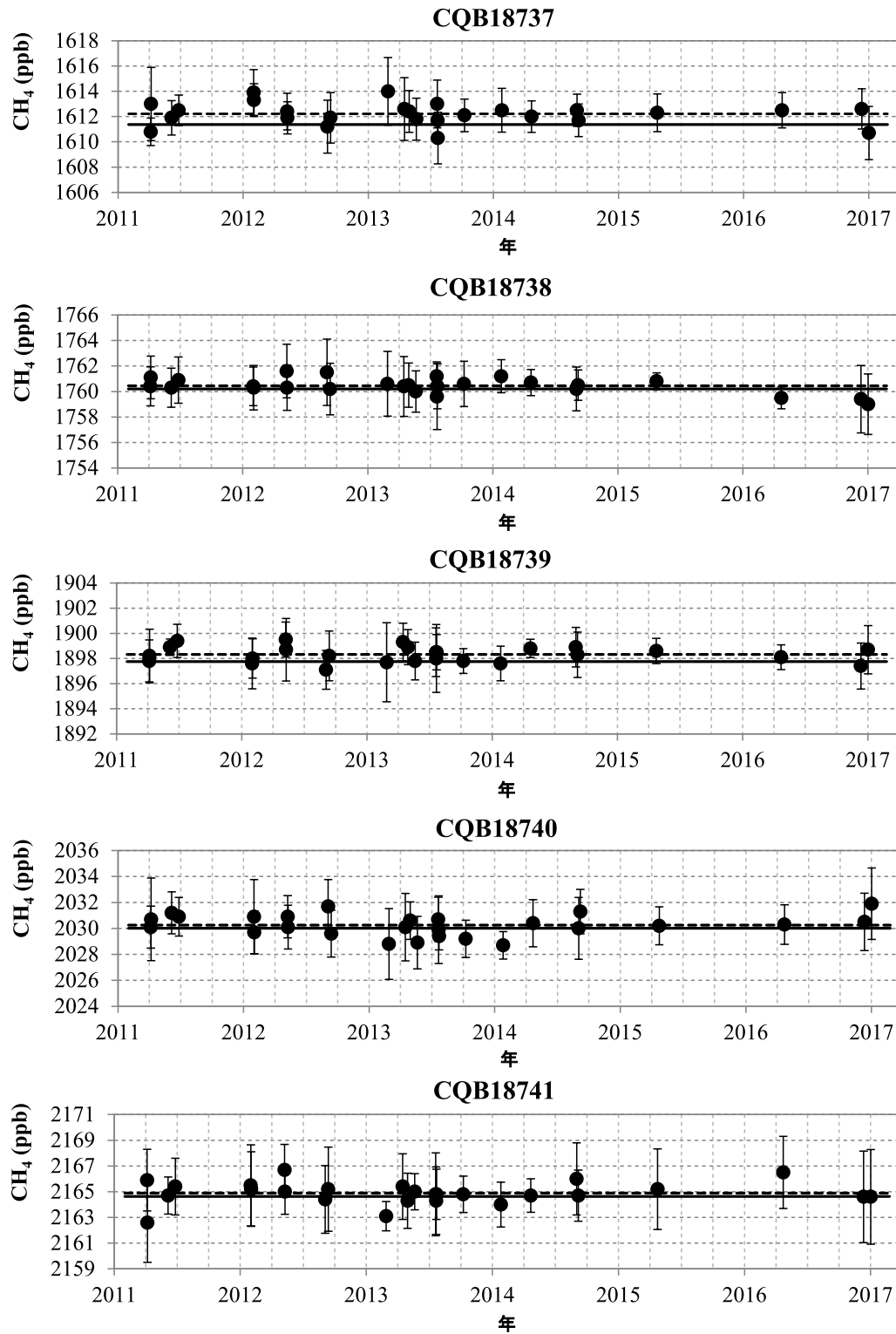
第1世代については、気象庁内での比較較正や気象研究所の標準ガスとの定期的な比較較正を実施し、旧較正装置の運用期間においては第1世代のメタン濃度は安定していたことが確認できている（Tsuboi *et al.*, 2016）。

第13図は第1世代と第2世代のスケールの連続性を確認するために実施した旧較正装置による相互比較の結果である。第1世代を基準として第2世代を測定した結果を時系列として示した。第2世代のどのガス容器についても濃度変化は認められず、また第2世代のNOAA較正值と気象庁の較正結果との差が旧較正装置の精度の範囲内に収まっている。また第2世代の自己較正濃度¹⁰を計算しても（第14図）濃度変化の傾向は認められなかった。

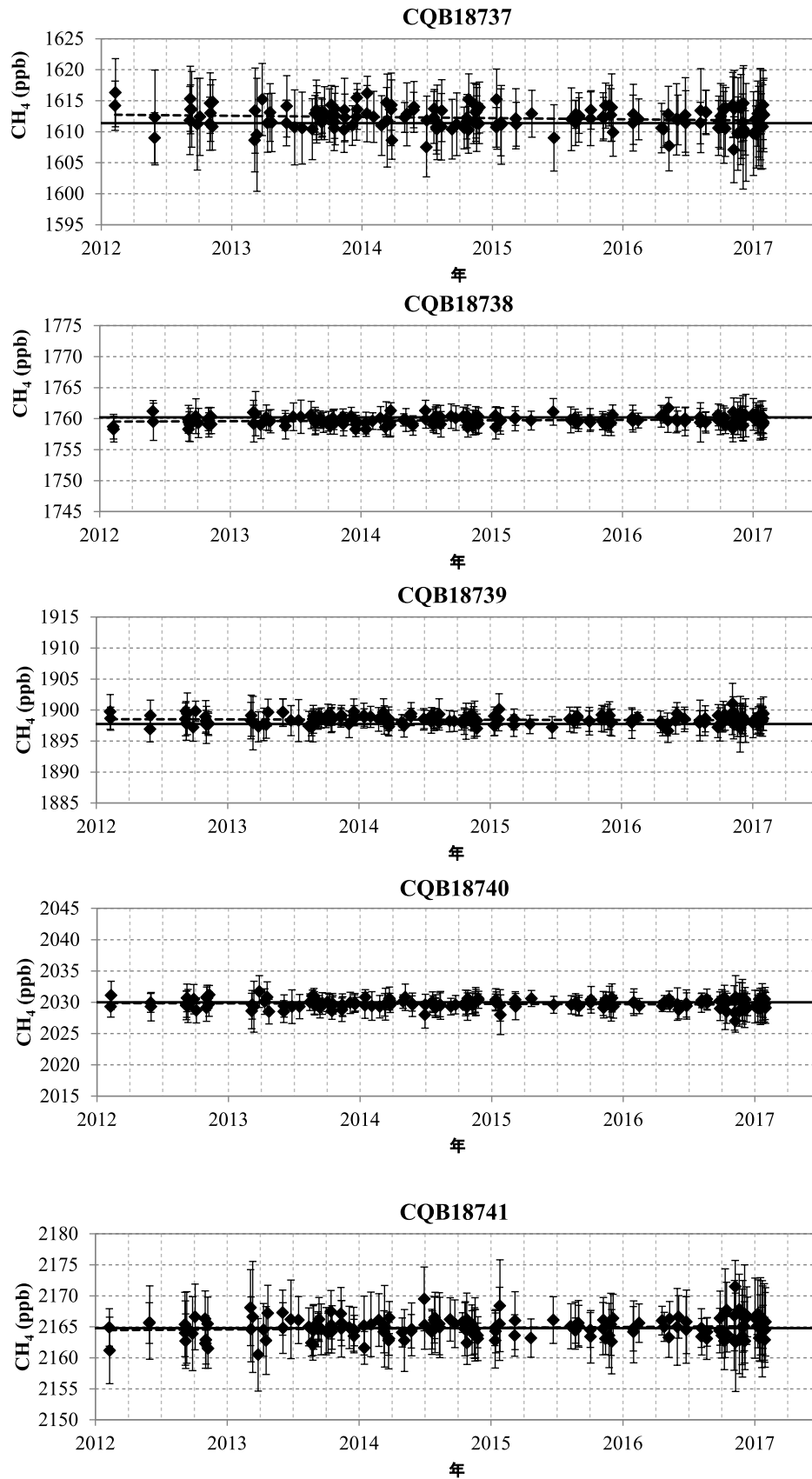


第12図 気象庁が保有する一次標準ガス（第1世代～第3世代）
新旧較正装置データの比較では第2世代を基準として使用した。

¹⁰ 濃度変化の確認手法の一つ。同時に使われている一次標準ガス5本のうち1本の濃度を未知と仮定して、この濃度を残りの4本を基準として計算する。この較正方法を自己較正、計算された濃度を自己較正濃度と呼ぶ。



第 13 図 第 1 世代一次標準ガスで第 2 世代一次標準ガスを測定した結果とその平均 (破線)
実線は NOAA 較正值 (X2004A)。



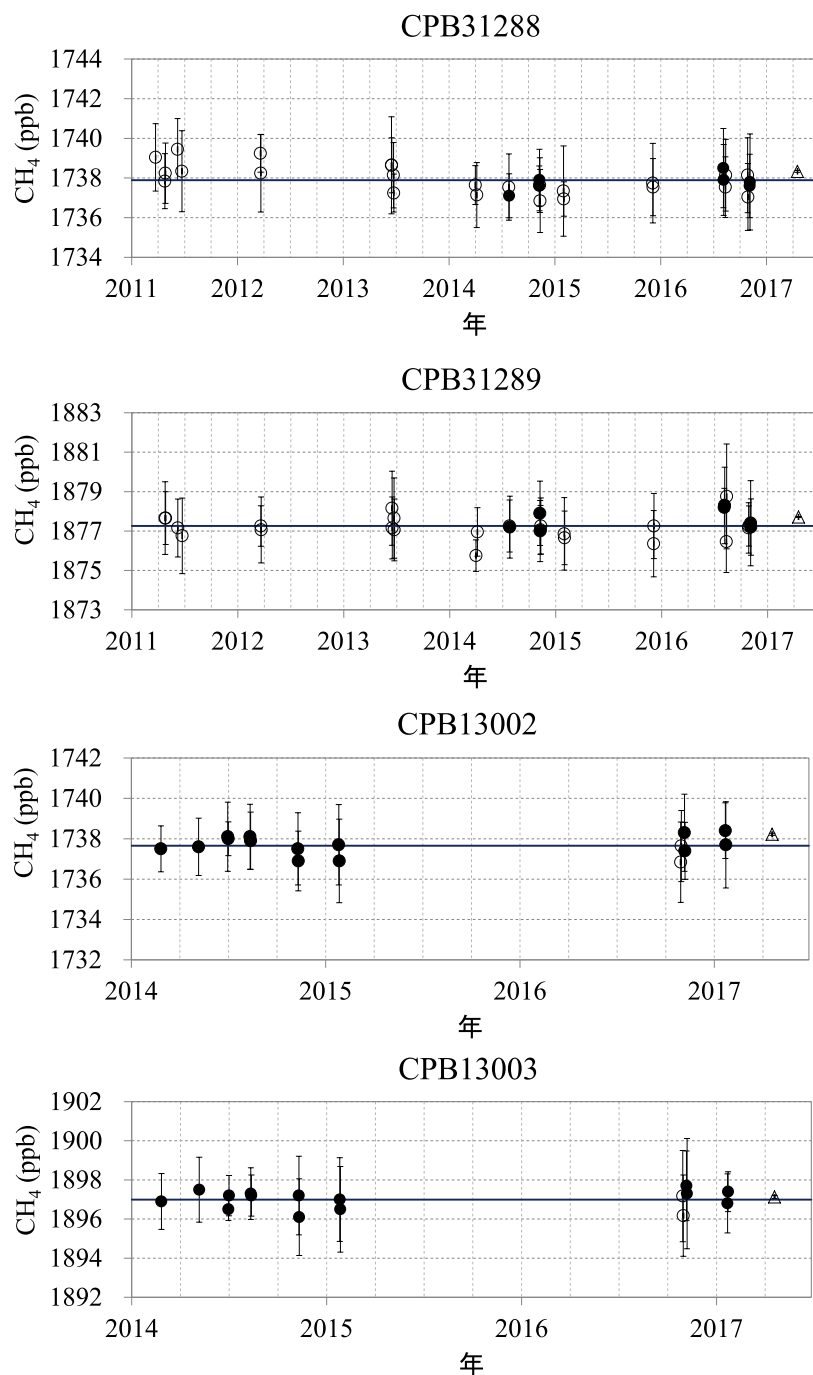
第 14 図 第 2 世代一次標準ガスの自己較正濃度（自身を除く）

破線は全ての自己較正濃度に対する一次近似式。実線は NOAA 較正值（X2004A）。

このように、今回の新旧データの比較で基準として使用した第2世代は、比較データの取得期間において濃度が安定していたと考えることができる。

9.3 新旧較正装置による較正結果の比較

新旧較正装置の較正結果の一例として、巡回用標準ガスの較正結果の長期時系列を示す（第15図）。白三角が新較正装置（WS-CRDS）により、第2世代を基準として測定した結果である。白丸



第15図 巡回用標準ガスについての較正結果の長期時系列

白三角が新較正装置（WS-CRDS）により第2世代一次標準ガスを基準として較正した結果である。白丸と黒丸は旧較正装置（GC/FID）によりそれぞれ第1世代一次標準ガス、第2世代一次標準ガスを基準として較正した結果。直線は旧較正装置（GC/FID）による較正結果の平均、エラーバーは各較正の繰り返し測定の標準偏差。

と黒丸は旧較正装置（GC/FID）により，それぞれ第1世代，第2世代を基準として測定した結果である．直線は旧較正装置による較正結果の平均で，エラーバーは各較正の繰り返し測定の標準偏差である．旧較正装置（直線）と新較正装置（白三角）との差は $+0.13\text{ppb} \sim +0.57\text{ppb}$ の範囲であり，新旧較正装置の精度をふまえると両者の間には有意な差は認められない．

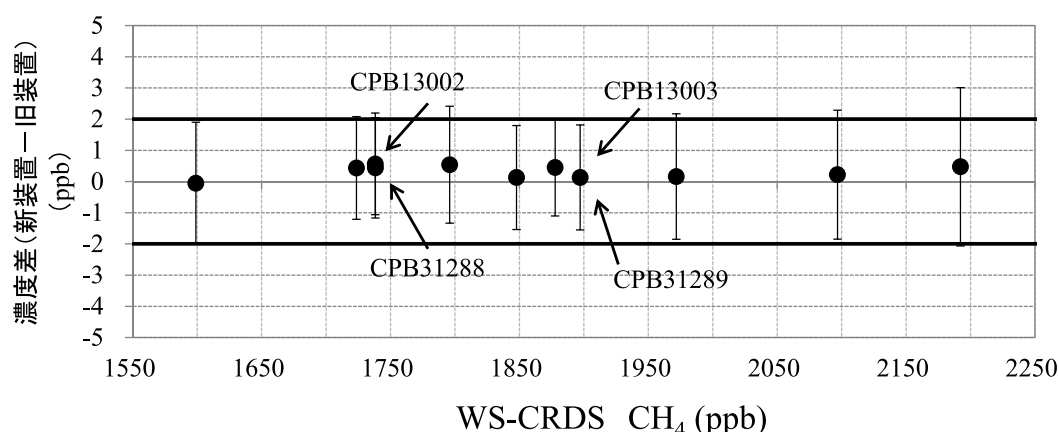
このほかの標準ガスについても同様の比較を行い，旧較正装置と新較正装置の較正結果の連続性を確認した．第16図はその結果をまとめたもので，第2世代を基準として測定した旧較正装置と新較正装置の較正結果の差を，巡回用標準ガス以外も含めてプロットしたものである．横軸を標準ガスの濃度，縦軸を濃度差として描画した．エラーバーは新旧較正装置の較正結果の標準偏差から求めた合成標準不確かさである．ガス容器番号を記した4本が先に示した巡回用標準ガスについての差である．第2世代を基準として測定した較正結果の差は濃度に依存せず $-0.05\text{ppb} \sim +0.57\text{ppb}$ の範囲であり，新旧較正装置の精度をふまえると両者の間には有意な差は認められない．したがって，新旧較正装置の較正結果を接続するにあたって較正結果の補正は不要であると結論した．

10. まとめ

気象庁は，旧較正装置老朽化等の理由から2017年3月にメタン標準ガス較正装置を更新し，その分析計にはキャピティリングダウン分光分析計を採用した．分析計に導入する標準ガスの流量を変えるなどの動作試験を実施し，流量や置換時間といった測定条件を決定した上で新較正装置の性能を確認した．その結果，繰り返し測定の標準偏差は 0.06ppb ，較正結果の再現性は $\pm 0.1\text{ppb}$ 以内となり，旧較正装置に比べて1/10程度に改善したことが確かめられた．

更に気象庁の第2世代一次標準ガスを基準として巡回用標準ガス，観測用標準ガス，気象研究所の標準ガスの較正を行い，新旧較正装置の比較を行った．その結果，新旧差は $-0.05\text{ppb} \sim +0.57\text{ppb}$ の範囲で新旧較正装置の精度範囲内で一致し，新旧較正装置のデータの連続性を確認できた．したがって，新旧較正装置の較正結果を接続するにあたって較正結果の補正は不要であると判断した．

今後の作業として，2017年8月にNOAAによる較正を受けた第3世代一次標準ガスについても，第2世代を基準として較正を行い，WMOスケールとしての一貫性（整合性）が維持されていることを確認する．また標準ガスの濃度変化やス



第16図 第2世代一次標準ガスを基準として較正した旧較正装置（GC/FID）と新較正装置（WS-CRDS）の較正結果の差

横軸を標準ガスの濃度として描画し，エラーバーは新旧較正装置の標準偏差から求めた合成標準不確かさ．直線はWMO/GAWの測定精度の目標（ $\pm 2\text{ppb}$ ）．

ケールの維持といった課題に引き続き取り組むため、他機関の標準ガスの比較校正も継続していく。特に今回の更新で装置性能が向上したことにより、これまで捉えることができなかった濃度差等の傾向が明らかになるとみられることから、今後の一次標準ガスの世代間比較等によりこれを適切に考察していく。

謝辞

気象研究所海洋・地球化学研究部第四研究室の皆様には、校正装置製作からデータ検証に至るまで、多大なる協力・支援を頂きました。また、品質評価科学活動委員会の皆様にも有用な助言を頂きました。この場をお借りして感謝申し上げます。

参 考 文 献

- (1) WMO (2017) : WMO Greenhouse Gas Bulletin No. 13.
- (2) WMO (2016) : 18th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Tracers Measurement Techniques (GGMT-2015). GAW Report-No.229.
- (3) Matsueda, H., Y. Sawa, A. Wada, H.Y. Inoue, K. Suda, Y. Hirano, K. Tsuboi, and S. Nishioka (2004) : Methane standard gases for atmospheric measurements at the MRI and JMA and intercomparison experiments. *Papers in Meteorology and Geophysics*, Vol.54, 91-109. doi:10.2467/mripapers.54.91.
- (4) 坪井一寛・松枝秀和・澤庸介・丹羽洋介・中村雅道・久保池大輔・岩坪昇平・齊藤和幸・花宮義和・辻健太郎・大森英裕・西秀紘 (2012) : C-130H 輸送機を利用した温室効果ガス観測のためのフラスコ採取とその高精度測定システムの開発. 気象研究所技術報告, 第 67 号.
- (5) Tsuboi, K., H. Matsueda, Y. Sawa, Y. Niwa, M. Nakamura, D. Kuboike, K. Saito, H. Ohmori, S. Iwatsubo, H. Nishi, Y. Hanamiya, K. Tsuji, and Y. Baba (2013) : Evaluation of a new JMA aircraft flask sampling system and laboratory trace gas analysis system. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6, 1257-1270. doi:10.5194/amt-6-1257-2013.
- (6) 気象庁地球環境・海洋部環境気象管理官, 気象研究所 (2011) : 航空機による上空の温室効果ガス観測の開始について ~ WMO/GAW 計画に貢献する気象庁の温室効果ガス観測~. 測候時報, 78. 6, 259-268.
- (7) Tsuboi, K., H. Matsueda, Y. Sawa, Y. Niwa, M. Takahashi, S. Takatsuji, T. Kawasaki, T. Shimosaka, T. Watanabe, and K. Kato (2016) : Scale and stability of methane standard gas in JMA and comparison with MRI standard gas. *Papers in Meteorology and Geophysics*, Vol.66, 15-24. doi:10.2467/mripapers.66.15.