

Product Introduction

新製品紹介

大気監視用二酸化炭素濃度測定装置 APCA-370の開発

Development of the ambient carbon dioxide monitor APCA-370

長澤 賢弥

NAGASAWA Kenya

水野 裕介

MIZUNO Yusuke

近年、パリ協定で決められた温室効果ガスの削減に向け、温室効果ガスの一つである二酸化炭素(CO₂)の監視が必要になってきており、大気中のCO₂を高精度に測定するニーズが高まっている。APCA-370は大気中の二酸化炭素を測定する装置であり、当社独自の計測技術「クロスフローモデュレーション方式」を活用し、「自己再生型CO₂精製器」を採用したことで、長期的に高精度なCO₂測定を実現した。本稿ではこのAPCA-370の開発経緯とその特徴について紹介する。

In recent years, there has been an increasing need to measure carbon dioxide (CO₂) in our atmosphere with high accuracy. This is due to the necessity of measuring, controlling, and reducing the emissions of the greenhouse gas, CO₂, in each country participating in the Paris Agreement. The HORIBA APCA-370 is a device that measures carbon dioxide in the atmosphere with high accuracy. This has been achieved by adopting our unique measurement technology method, cross flow modulation, and a self-regenerating CO₂ purifier. This paper introduces the development history and features of the APCA-370 in detail.

はじめに

2015年に採択されたパリ協定では温室効果ガスの削減が目標の一つとされており、温室効果ガスの一つと指摘されている二酸化炭素(CO₂)の大気中の濃度の監視が注目されている。特に欧州ではそのニーズが年々高まっている。

1960年代の前半からWMO(世界気象機関)の主導により気象や気候に影響を与える大気成分の地球規模での長期変化を明らかにするために人為排出が少ない地域でCO₂の測定を行っている。日本では気象庁が、綾里村(岩手県)、南鳥島(東京都小笠原村)、与那国島(沖縄県)で、測定しているデータを公開している。近年では産業革命(1750年頃)以前の平均的な値とされる278 ppmと比べ47%増加し、400 ppmを超える濃度となってきている^[1]。

また、石炭火力をはじめとする発電所ではCO₂の排出量を削減することが必要とされており、発電効率の向上と共に排出したCO₂を回収し、地中に貯留する技術が開発されている。この技術においてCO₂の漏えいを精度良く検知する装置が必要とされている。このような市場の背景、ニーズからCO₂を高感度で精度良く、長期的に安定して測定する装置が要求されており、「APCA-370」の開発に至った。

装置の概要

一般に2つ以上の異なる原子からなる分子が赤外線の照射を受けると、その分子の振動及び回転運動のエネルギー準位に基づき、その分子に固有な波長の赤外線を吸収する。非分散型赤外吸収(NDIR: Non Dispersive Infrared)法はこの吸収量を測定することにより定量を行うものである。赤外線の吸収量は吸収分子(測定成分ガス)の濃度に応じて変化する。この関係はEquation 1のランバート・ベールの法則により表される。

$$I = I_0 \exp(-mcd) \dots\dots\dots (1)$$

- I₀: 入射光強度
- I: 透過光強度
- c: 吸収分子(測定成分ガス)の濃度
- m: 吸収係数(分子と波長で決まる定数)
- d: 吸収分子層(ガス層)の厚さ

I₀, m, dは測定成分ガス種や装置により決定される定数であるため、透過光強度Iを測定すれば、測定成分ガスの濃度cがわかることになる^[2]。

CO₂の測定においては、赤外領域に強い吸収を持つためNDIR法を用いた測定が良く用いられている。

当社のCO₂の測定においてはダブルビーム式NDIR法が用いられてきた。ダブルビーム式NDIR法の基本構造と動作原理をFigure 1に示す。光源から出射された赤外光は、測定セルまたは比較セルを通り、検出器へと入射する。この2つの赤外光を回転するチョッパーで断続することによって、測定セルの透過光と比較セルの透過光とを交互に検出器に入射させている。試料セルと比較セルに入射する赤外光は光量調整部ではほぼ等しい量に調整されている。測定セル内にCO₂が存在すると、その濃度に応じた赤外光の吸収が起こり測定セルを透過する赤外光量が減少する。一方、比較セルには赤外光を吸収しないガスが封入されているため、比較セルを透過する赤外光量は減少せず一定である。よってその透過光の差を検出器で検出し、信号として取り出す^[2]。

しかし、この方法では大気中の二酸化炭素の測定や漏洩検知などのCO₂を高感度に測定する用途において、精度良く、長期的に安定して測定するには2つの問題点がある。

1つ目はデッドスペース内のCO₂濃度の変動による指示値への影響である。

光学系のチョッパー部や光量調整部には雰囲気空気が入り込むデッドスペースがある。人間の呼気などのCO₂を含むガスがそのスペースに入り込み、スペース内のCO₂濃度が増加すると測定値に影響を及ぼす。

この影響はCO₂の高感度の測定においては無視できない誤差になる。そのためデッドスペースは常にCO₂濃度が一定になるようにパージを行うか、あるいはデッドスペースに雰囲気空気が入り込まない構造が必要である。

2つ目はドリフトである。

ゼロの値が時間とともに少しずつ変化していくことをゼロドリフトという。

通常、この現象は測定セルにおけるセル窓の表面状態の変化や、セルの内壁の表面の反射率の経時変化などにより起こる。そのため、CO₂の漏えい検知などのゼロ付近の値を測定する際には無視できない誤差となることから、装置の校正する頻度を増やすなど対応が必要となる。

この課題を解決するため、APCA-370はHORIBA独自の手法である流体変調方式NDIR法を採用している。基本構造

と動作原理をFigure 2に示す。

光源から出た赤外光は測定セルのみを通る。測定ガスと測定成分を含まないガス(比較ガス)を電磁弁などで一定周期で切り替え、交互に測定セルに導入する。この時に検出器に導入される両者の入射赤外光量に差が生じるため、検出器で電気信号として取り出される。

よって流体変調方式NDIR法では、チョッパーや光量調整部などを必要としないため、デッドスペースを限りなく小さく設計することができる。また、一つの測定セルに測定ガスと比較ガスを導入するため測定ガスと比較ガスの濃度の差のみを検出することができ、セル窓の表面状態の変化や、セル管内壁の表面の反射率の経時変化が起こったとしても相殺することができる。そのため原理的にゼロドリフトフリーとなる^[3,4] APCA-370の装置の外観と主な仕様をFigure 3とTable 1に示す。

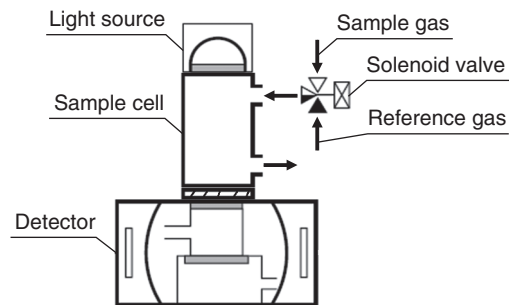


Figure 2 Schematic diagram of a cross-flow modulation type NDIR



Figure 3 External Appearance of the APCA-370

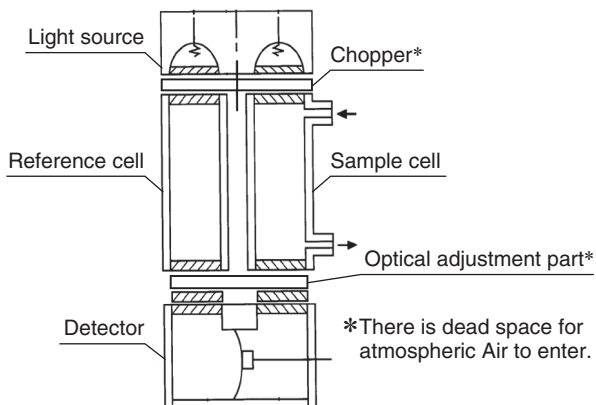


Figure 1 Schematic diagram of a double beam type NDIR

Table 1 Specification of APCA-370

Measurement principle	NDIR	
Measurement target	Carbon dioxide (CO ₂) in ambient air	
Range	0 to 500/1000 ppm	
Lower detectable limit	0.5 ppm (2σ)	
Reproducibility (repeating accuracy)	± 1.0% of the full scale	
Linearity (readout error)	± 2.0 % of the full scale	
Zero drift	± 1.0 ppm/day	
Span drift	± 2.0 % of the full scale/day	
Response time	60 sec or shorter (T ₉₀ from the inlet)	
Gas flow rate	Approximately 0.7 L/min	
External dimensions	(W)	430 mm
	(H)	221 mm
	(D)	550 mm
mass	Approximately 20 kg	

自己再生型CO₂精製器

流体変調方式の採用において重要となってくるのは比較ガスに含まれるCO₂濃度である。上記で述べたように流体変調方式は測定ガスと比較ガスのCO₂の濃度差が測定値となる。そのため比較ガスに含まれるCO₂の量が測定の誤差になる

比較ガスとしてはCO₂が含まれないポンペで供給する方法や大気や測定ガスからCO₂を吸着剤によって除去し、比較ガスとして精製する方法がある。

ポンペを使用する場合、常に比較ガスを必要とするためポンペガスを頻繁に交換する必要があり、ユーザの保守経費やポンペ交換の手間など負担を増大させる。

測定ガスからCO₂を吸着剤などにより除去する場合、CO₂を取り除く方法として、化学結合により吸着するソーダライムがある。しかし、再生が難しいことから、定期的にソーダライムを交換する必要があり、ポンペ交換同様の課題がある。

このことから環境負荷も考慮し、APCA-370ではCO₂に対して高い吸着性能を持ち、温度を上げるとCO₂が脱離し、再生するCO₂吸着剤を用いている。

APCA-370では吸着剤を充填した2つの精製器を搭載している。2つの精製器を必要とする理由は、一方が比較ガスの精製をしている間に、他方は精製器の温度を上げてCO₂を脱離させることで精製器を再生させているからである。これを一定時間で交互に精製と脱離を行うことで、常に精製された比較ガスを測定セルに導入することで、連続測定を可能としている。

精製器の負担を軽減させる工夫

APCA-370では測定セルを通った比較ガスを精製用のガスとして再利用することで、精製器への負担を軽減している。その理由を、Figure 4のAPCA-370のガスの流れを現したフローを参照して説明する。試料入り口より導入された測定ガス(Q1)は電磁弁を通り、測定セルに導入される。導入されたガスはそのまま精製用のガス(Q2)として、精製器に導入される。精製器に導入されたガスは比較ガス(Q3)と精

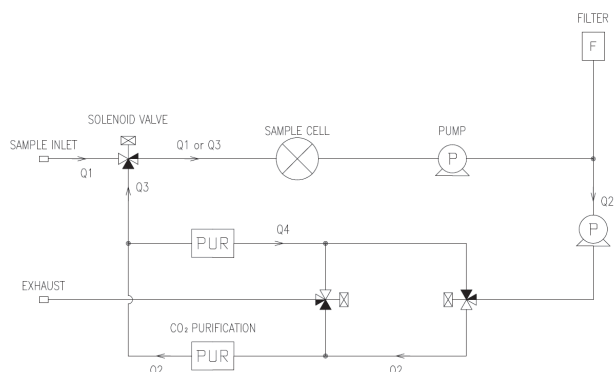


Figure 4 Schematic diagram of APCA-370 gas flow

製器を再生させる再生ガス(Q4)として使用される。比較ガスは測定セルに導入された後、もう一度精製器に導入される。このため精製器に導入されるガスとしては、CO₂を含んだ測定ガスとCO₂を含まない比較ガスが交互に導入されることになる。よって単純に測定ガスのみを精製するよりも、精製器の負担を低減することができ、精製器に使用する吸着剤の量を40%削減することが出来た。

長期安定性の検証試験

2019年5月24日から12月6日までの約6か月間、当社工場(びわこE-HARBOR)内に設置されている大気汚染監視測定局(Figure 5)にAPCA-370を設置し、大気濃度を測定しながら装置の校正は行わず、定期的にゼロガスを導入することで長期安定性の確認を行った。その結果をFigure 6に示す。期間中におけるゼロドリフトの値は最大で0.1 ppmであった。これは、最小検出感度以下であることから、ゼロドリフトが少なく、長期的に安定した測定が可能であることを示している。



Figure 5 Air Quality Monitoring Station (AQMS)

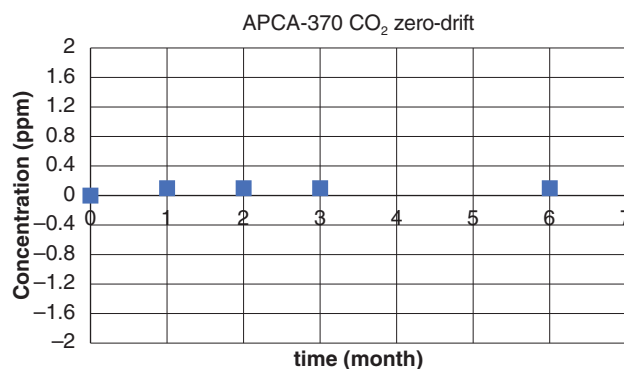


Figure 6 The result of zero-drift

おわりに

現在、環境問題に対する国民の関心が高まっているなかで、高精度で長期的に安定した測定装置が求められている。今回紹介したAPCA-370は、その性能を生かし、人間活動などの影響が少ない地域でのCO₂測定だけではなく、近年、需要が高まっている室内CO₂測定などのさまざまな分野で

の応用が期待できる。今後も引き続き本装置の機能、性能向上を図りグローバル市場を開拓し、顧客のニーズに応え、社会に貢献することが分析機器総合メーカーである我々の使命である。

*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

参考文献

- [1] “二酸化炭素濃度の経年変化”気象庁. 2020-01-21.
https://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/co2_trend.html,
(accessed 2020-02-26)
- [2] 青木潤次, ニューマチック赤外検出器, *Readout*, **7**, pp.64-71 (1993).
- [3] 水本一徳, マルチガス分析計VA-5000シリーズの開発, *Readout*, **50**, (2018)
- [4] 今木隆雄, 定点測定用CO2の濃度観測システム, *Readout*, **1**, pp33-39, (1990)



長澤 賢弥

NAGASAWA Kenya

株式会社 堀場製作所
開発本部 環境プロセス開発部
Process & Environmental Instruments R&D Dept.
Research & Development Division
HORIBA, Ltd.



水野 裕介

MIZUNO Yusuke

株式会社 堀場製作所
開発本部 環境プロセス開発部 副部長
Deputy Dept. Manager
Process & Environmental Instruments R&D Dept.
Research & Development Division
HORIBA, Ltd.