

Readout

HORIBA Technical Reports

創刊記念号 地球環境をはかる

July 1990 ■ No.1

定点測定用CO₂濃度観測システム

Monitoring System for Atmospheric CO₂

今木隆雄

Takao IMAKI

(Pages33-39)

株式会社 堀場製作所

定点測定用 CO₂ 濃度観測システム

Monitoring System for Atmospheric CO₂

今木 隆雄
Takao Imaki

要 旨

現在地球規模で議論されている温暖化現象は、大気中の CO₂、N₂O、CH₄、フロンなどのガスが深く関与しているといわれている。本稿では、気象庁の気象ロケット観測所向けに製作した差量測定式ダブルビーム形赤外線ガス分析計を基本とした定点測定用 CO₂濃度観測システムを中心に大気中 CO₂分析計について報告する。

Abstract

The global warming phenomenon, which is currently being discussed on an international level, is closely related to CO₂, H₂O, CH₄, and freon gas. This paper reports on an analyzer for atmospheric CO₂, mainly discussing the CO₂ concentration monitoring system for measurement manufactured for the Rocket Observation Station of the Japanese National Meteorological Agency. This system uses a double-beam infrared gas analyzer based on the known-concentration comparison method.

1. はじめに

地球環境問題の1つである地球の温暖化現象は、大気中に存在するある種のガス成分の増加が原因だといわれている。WMO (World Meteorological Organization) は、各ガスの増加が大気の温度上昇を引き起こす寄与度について、図1⁽¹⁾に示すような推定を行っている。

とくに、CO₂に関しては、その影響度が大きいことから、1960年代の前半からWMOを中心として世界各国で大気中濃度の定点測定が継続的に実施されている。この結果によると、CO₂濃度が年々急ピッチで上昇する傾向を示しており、人類の生産活動に対し1つの警告を与えている。

日本においては、岩手県気仙郡三陸町綾里の気象庁の気象ロケット観測所で、1986年12月から測定が開始された。そこでは当社が製作した「定点測定用 CO₂濃度観測システム」が活躍している。

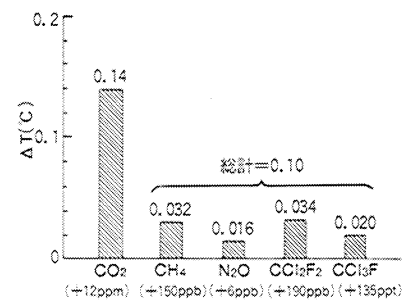


図1 1970~1980年間の微量気体の濃度の増加によって引き起こされる地球の大気の温度上昇の推定値(WMO,1985)⁽¹⁾
Estimated influence of trace gaseous components in the air on temperature increase

一方各国の試験研究機関においては、CO₂濃度の測定精度の研究^④など色々な角度からの研究が行われている。日本でも10数年前より、東北大学の田中研究室^⑤を始めとする各研究機関から多くの成果が報告されており、それらでは、当社製のCO₂計が多く使われている。

本稿では、『定点測定用CO₂濃度観測システム』を中心に、大気中のCO₂分析計について報告する。

2. 大気中CO₂濃度の定点測定

CO₂濃度の精密な定点測定は、1957年ハワイ島のマウナ・ロア観測所において、スクリップス海洋研究所のDr. Keelingにより初めて開始された。^{*}

現在では世界中の約40地点の観測所で連続あるいは定期的試料採取による測定が行なわれており、WMOからは測定システムについての指針^⑥が出されている。本稿で報告する定点測定用CO₂濃度測定システムもこの指針が参考にされている。

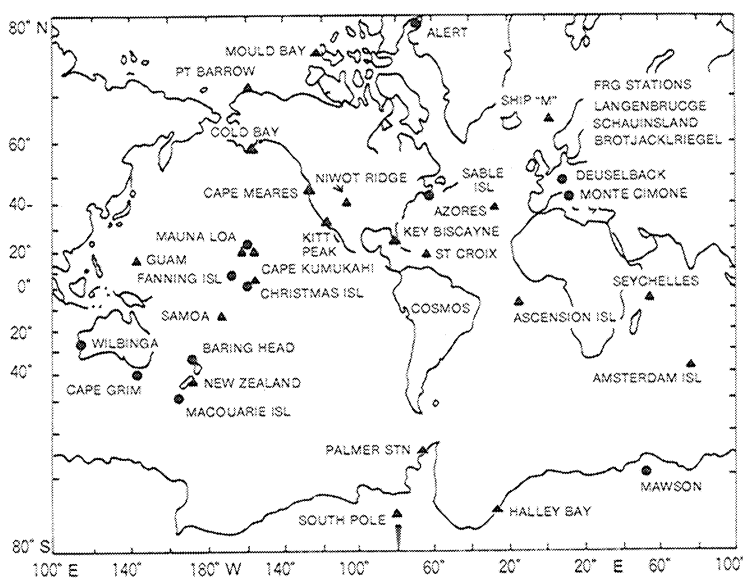


図2 世界のCO₂基準観測所(1983)
Atmospheric CO₂ monitoring stations throughout the world

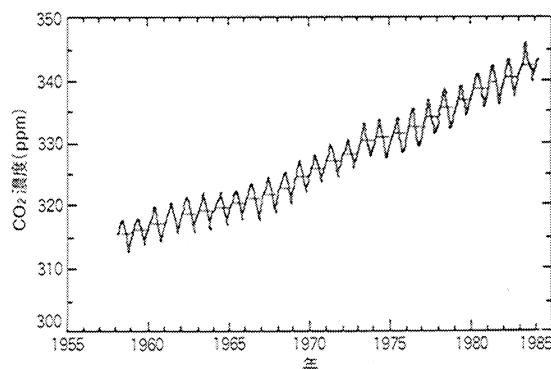


図3 マウナ・ロアにおけるCO₂濃度の経年変化
Measured increases in tropospheric CO₂ concentration at Mauna Loa (Hawaii)

3. 定点測定用CO₂濃度観測システム

大気中のCO₂濃度は、図3^⑦に示すように、年間の変動幅は北半球では10~15ppm、南半球では数ppm、又増加量は約1.5ppmとなっており、このために、定点測定用の測定器としては精度の非常に高いものが必要となる。例えば、年間の平均濃度をCO₂ 350ppmとすると、測定システムとしては±0.1ppm以下の高い精度と安定性が要求されることになる。

次に、これらの要求に対する技術課題と対応策について述べる。

3.1 技術課題

(1) CO₂分析計としては、測定濃度範囲(レンジ)の拡大が必要となる。つまり、ゼロガスと測定ガスとの赤外線吸収量の差を測る標準形のCO₂ 0~500ppm計ではなく、例えば、基準ガスをCO₂ 320ppmとし、この基準ガスとの比較による320~370ppmの0~50ppm計が必要となる。

そこで、本システムでは差量測定式ダブルビーム形赤外線ガス分析を適用し、その光学系の最適化により、外乱による測定精度への影響を低減するように改善を図っている。

*測定開始当初の1957年12月7日に、雪の研究で著名な中谷宇吉郎博士が日本人として初めて同所を訪問されたことには深い感慨を覚える。

(2) ガス採取点から分析計までのガス導入路におけるダストやドレインの処理、つまりサンプリング系は、主として測定ガス中の水分の影響を無視できるレベルまでに水分分圧を低下させるために、多段除湿システムが採用されている。

(3) 測定値の信頼性の向上のためにはシステムの校正が必要であり、また基準ガスや校正ガスの濃度管理も高い精度で行うことも重要である。そこで定点測定装置と同じ精度をもつ測定システムにより標準ガス濃度検定装置が構成されている。

以上の要件を満たした上で、分析計出力の平均化による信頼性の向上および濃度換算などの演算処理や、これを保存するデータ処理装置と合わせた定点測定用CO₂濃度観測システムとしてまとめられている。

表1に本システムの主な仕様を、図4に測定システムの外観を示す。

項目	仕様等
測定方式	差量測定式非分散形赤外線分析法
測定対象	大気中のCO ₂ 、CO ₂ 標準ガス
測定範囲	0~50ppm (320~370ppm)
再現性	±0.1ppm
サンプリング方式	ドライサンプリング方式
サンプリング配管	ステンレス製BA管
電源	100V、50Hz
構成	① 装置本体 ② データ処理装置 ③ 保護室

表1 定点観測用CO₂観測システムの主な仕様
Main specifications of CO₂ monitoring system



図4 気象庁気象ロケット観測所に設置された大気中のCO₂観測システム
CO₂ Monitoring system installed at the Ryori Rocket Observation Station of the Japanese National Meteorological Agency

3.2 差量測定式ダブルビーム形赤外線ガス分析計

3.2.1 分析計の構成

図5に示すように、光学系に設けられた2つのガスセルの一方(比較セル)に基準ガス(本システムではCO₂ 320ppm)を、他方(測定セル)に大気測定ガスをそれぞれを流す。光源から等しく出された赤外線は、各セル中のCO₂により吸収され、両者の濃度の差に相当するエネルギー差を検知して測定を行う。

検出器としては、CO₂ガスが一定の分圧で封入されたいわゆる Pneumatic Detector が用いられている。この形の検出器は、単一成分を測定する検出器としては最も S/N (信号雑音) 比が高い点に特長がある。

一方、検出器の特性は、受光部の形状や封入ガスの濃度により左右されるため、実験的に最適な条件を選んでいる。図6は封入ガス濃度に対する検出感度、干渉影響の特性の一例を示す。

3.2.2 レンジ拡大に伴う測定精度への影響

(1) ベースガス濃度による検出感度の変化

非分散形赤外線ガス分析計 (Nondispersive Infrared Gas Analyzer : NDIR) は、測定ガス濃度に対する出力特性は Lambert-Beer の法則に近いために、ベースガス(基準ガス)の濃度変化により、検出感度は変化する。

図7に示すように、ベースガス濃度を300ppmから350ppmに変更すると、同じ0~50ppmであってもP点とQ点の差、つまり最大2.5ppmの誤差を生じることになる。

(2) ベースガス濃度による曲率の変化

一方、濃度対出力特性(校正曲線)の曲率はベースガス濃度により変化するが、

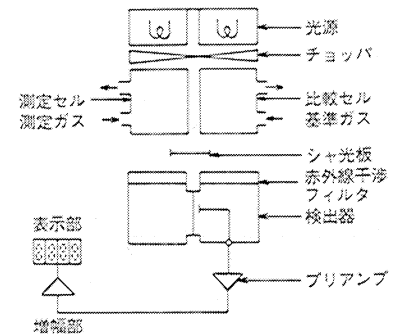


図5 差量測定式ダブルビーム形赤外線ガス分析計の基本構成
Basic configuration of the double-beam infrared gas analyzer

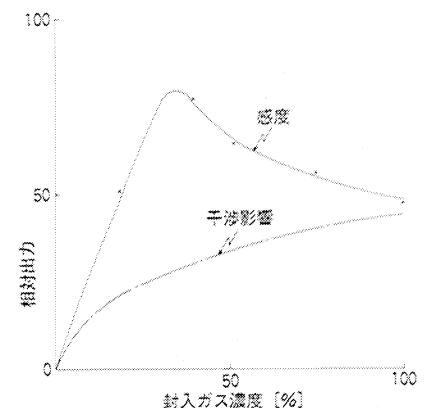


図6 封入ガス濃度に対する出力および干渉影響特性
Sensitivity and interference as a function of the filler gas concentration in the detector

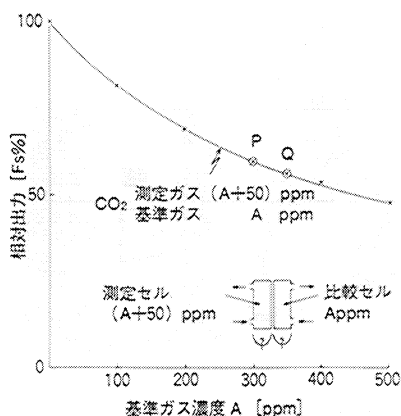


図7 ベースガス濃度に対する検出感度特性
Sensitivity as a function of the base gas concentration in the reference cell

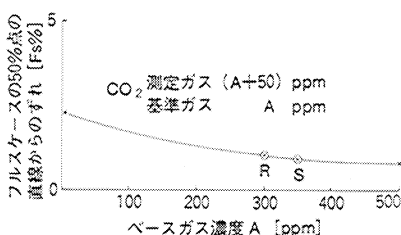


図8 ベースガス濃度に対する曲率の変化
Curvature variation as a function of the base gas concentration in the reference cell

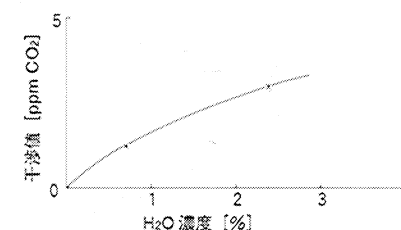


図9 CO₂計のH₂Oの干渉影響特性
Water interference in CO₂ analyzer

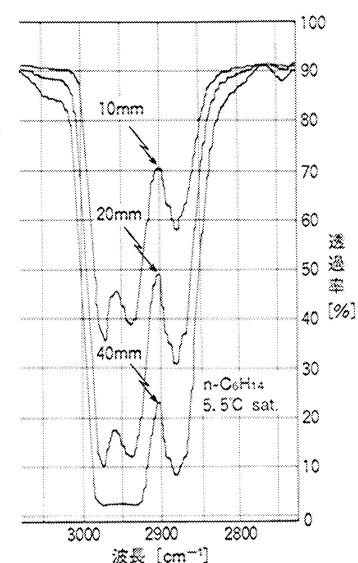


図10 測定セル長の増加によるn-C₆H₁₄ガス吸収帯域の広がり
Expansion of absorption range with cell length increase in n-C₆H₁₄

曲率の変化は小さく、誤差としては少ない。

基準ガス濃度が300ppmから350ppmへの変化に対しては、図8に示すように、R点とS点の差、つまり0.05ppm程度の誤差となる。

3.2.3 ドリフト

通常、光学系の変化要因としては、測定セルにおけるセルマド表面状態の変化や、セル管内壁の表面の反射率、経時変化などがある。また外乱としては、周囲温度の変化、供給電源の電圧や周波数の変動、さらには大気圧変動によるセル内のガス密度の変化などがある。これらの変化による指示誤差がドリフトの原因となる。

これらの指示誤差については、電源の安定化を行いつつ、短時間（例えば2時間）に数種類の校正ガスによる多点の定期校正を行うことにより測定精度の向上が図られている。

3.2.4 測定ガスの干渉影響

大気中に共存する成分でCO₂と同じ波長領域で赤外吸収を有する物質としてはH₂Oがある。その他の物質としては、例えばN₂Oなどがあるが、これらは濃度が0.3ppm程度であり影響値は0.01ppm CO₂以下で無視できる程度である。一方、H₂Oの干渉影響は、図9の例に示すように、本件のような精密測定では無視できないレベルであり、より完全な除湿処理が必要となる。

3.2.5 測定ガスと校正ガスのベースの差

一般にガス状物質の赤外線吸収の特性としては、いわゆる Pressure Broadening Effectと呼ばれる現象がある。つまり、ガスの濃度、圧力、セル長を増加させた場合に、吸収量の増加と共に吸収波長帯域の広がりを生じる現象で、1例としてセル長による効果を図10に示す。

例えば、測定ガス中のCO₂を除いたガスがN₂の時とH₂の時とでは、それぞれの分子のCO₂分子に対する衝突の影響が異なり、その結果として赤外線吸収帯域の広がりに差が生じる現象である。つまり共存するベースガスの組成により検出感度が異なる場合がある。とくに拡大レンジにした場合はその影響度は大きくなる。また、測定ガスの種類によりその影響度は異なり、CO₂は通常よく知られたガスの中では最も大きな影響を受ける。

図11には、ベースガスの種類により生じる分析計の出力変化の1例を示す。N₂ガスをベースとしたときの吸光度を100とすると、Airをベースとしたときの吸光度は約100.5となり、このことは350ppm測定の場合の両者の間には約1.5~2 ppmの誤差が生じることになる。そこで校正ガスはAirベースが用いられる。

3.2.6 バックグラウンドCO₂濃度の変動の影響

光学系のデッドスペース、すなわちチョッパ部や光量調整部のような小さな空間におけるCO₂濃度の変化は、拡大レンジのような精度を必要とする場合には、無視できない誤差として影響する。

本器では、比較セルに流した基準ガスをデッドスペースにも流し、常に分析部のパージを行うことにより対応した。

これらの処置により繰り返し再現性の標準偏差として0.02~0.05ppmを確保できた。

3.3 サンプリング系

本測定システムのサンプリングフローは、基本的にWMOの指針に沿って、水分除去を主体に設計されている。

3.3.1 水分影響

本システムでは、屋外のサンプル採取点から屋内の分析計までの間のガス導入管内で結露や氷結による閉塞等の問題が発生するのを防止すると同時に、水分分圧による影響を無視しうるレベルまで除湿する必要がある。

そこで、図12のような多段除湿式のサンプリング系が採用された。

この結果、350ppmのCO₂を本システムで測定する場合には、-50℃飽和水分量では0.014ppm、-60℃飽和水分量では0.004ppmに相当する誤差となる。

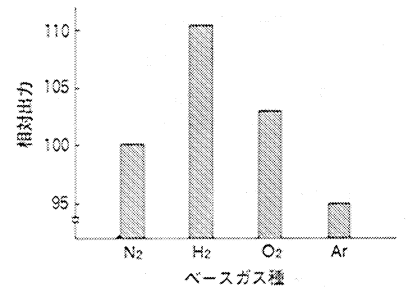


図11 ベースガスの種類が検出感度に及ぼす影響
Example of base gas effect in CO₂ analyzer

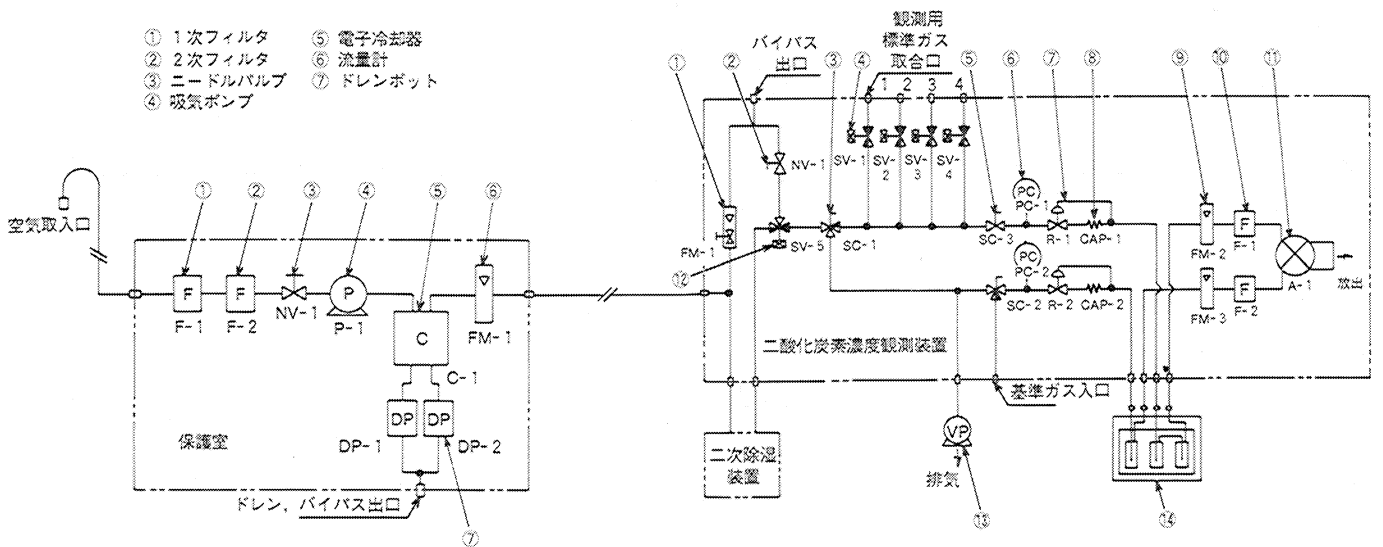


図12 大気中CO₂濃度観測システム
System for monitoring atmospheric CO₂ concentration

- ① バイパス流量計
- ② ニードルバルブ
- ③ 3方コック
- ④ 3方電磁弁
- ⑤ 2方コック
- ⑥ 圧力計
- ⑦ 差圧レギュレータ
- ⑧ キャピラリ
- ⑨ サンプル流量計
- ⑩ フィルタ
- ⑪ 分析計
- ⑫ 3方電磁弁
- ⑬ 真空ポンプ
- ⑭ フリーズアウト式除湿器

3.3.2 多段除湿

(1) 保護室における1次処理

サンプル採取点から屋内までの導入管は、冬季の気温の逆転現象等への配慮から、サンプル採取点の直下に保護室を設けることにより長期の連続運転が可能となるようにしている。

本器ではドレインの自動排出法として、図13に示すように2℃に設定した電子冷却器で生じたドレインをポット内に設けたホットプレートで蒸発させる方式をとった。

(2) 測定室における2次除湿

続く測定室では、2つのチャンバーを持った電子除湿器を設け、一方を除湿用とし、同時に他方を加熱水解する自動再生式の除湿方式を採用した。図14に示すように-20~-30℃飽和水分量に除湿されたガスの一部を、他方の加熱したチャンバーへ導入してドライパージを行う。そして、一定周期でそれらのチャンバーの温度、流路を切り替えることにより、再生しながら約-30℃飽和水分量になるように除湿処理を行った。

(3) 最終除湿処理

2次除湿器から出たサンプルガスは、-50℃飽和水分量以下にまで除湿を行う必要から、最終除湿処理はアルコール冷媒槽内のトラップによるフリーズアウト式除湿装置が用いられている。

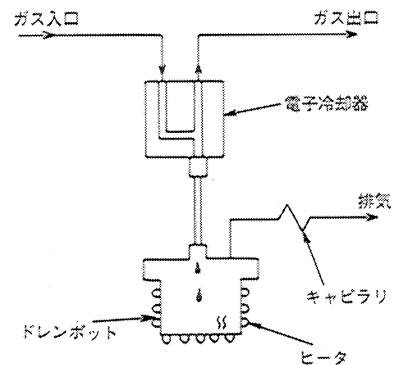


図13 ホットプレートを用いた自動ドレイン排出法
Automatic drain purge method using a hot plate

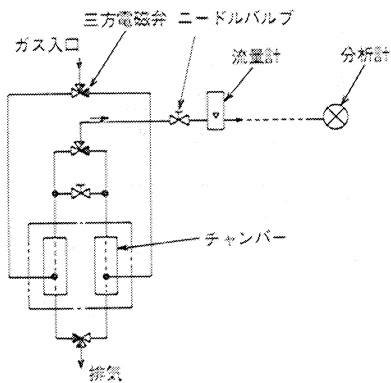


図14 2つのチャンバーをもった除湿器
Dehumidifier with two chambers

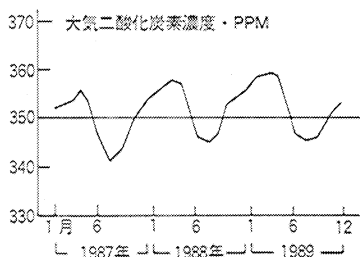


図16 岩手県綾里における大気中CO₂濃度の経年変化
Measured increases of atmospheric CO₂ concentration at Ryori, Iwate Prefecture (Japan)

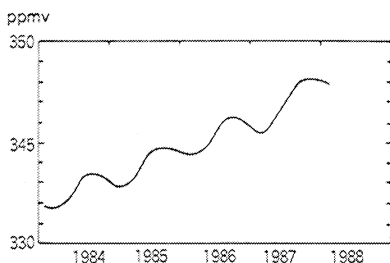


図17 昭和基地における大気中CO₂濃度の経年変化
Measured increases of atmospheric CO₂ concentration at Showa Station in the Antarctic

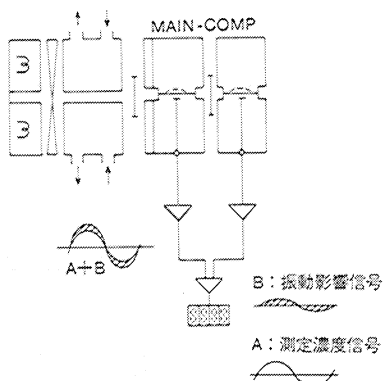


図18 耐振型非分散形赤外線ガス分析計 (AIA-AS) の原理
Principle of measurement used in non-dispersive infrared gas analyzer with compensation detector for vibration influence

3.4 標準ガス濃度検定装置

測定装置の基準ガスおよび校正用ガスの濃度検定用として、標準ガス濃度検定装置も別途用意されている。

ガス濃度の校正方法は次のような方法によって行う。まず、1次標準ガス数本を図15に示す検定装置により測定し、分析計の出力と濃度との関係から2次曲線を求める。次に、2次標準ガスをこの装置で測定し、前に求めた2次曲線から絶対濃度を求める。以上の操作を一定回数繰り返して平均値と標準偏差とを求める。こうして2次標準ガスを数本用意し、内1本は比較セルを連続的に流す基準ガスとして、残りは多点校正用ガスとして観測装置に用いられる。

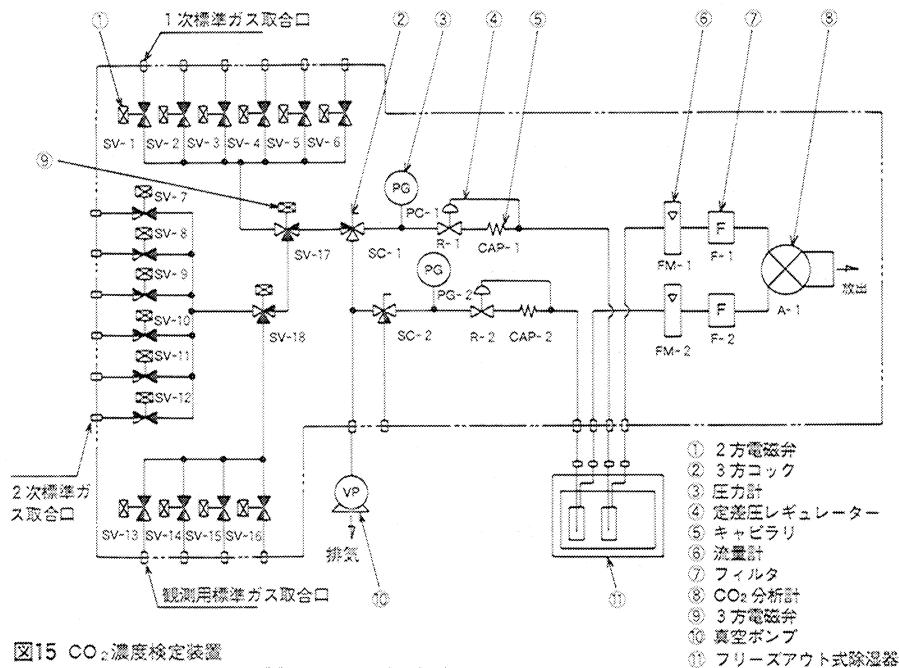


図15 CO₂濃度検定装置
Measurement system of CO₂ concentration for base gas and for calibration gas

4. 研究用 CO₂測定装置

前に述べたように、CO₂測定に関しては種々の研究が進められているが、その成果の中から1、2当社の計器に関する事例を紹介する。

4.1 昭和基地でのCO₂定地測定⁽⁵⁾

1983年1月より昭和基地においてフラスコサンプリング法を用いたCO₂測定が開始されている。1984年2月からは連続測定に変更し、測定が続けられており、測定器として当社製のNDIR (VIA-500<R>)も用いられている。昭和基地でのデータ⁽⁶⁾(図17)と、綾里でのデータ(図16)⁽⁷⁾とを比較すると、北半球と南半球における年間の最高値と最低値の時期にずれが認められることや、年間の変動幅もそれぞれかなり異なるなど興味深いものがある。

4.2 AIA-210<R>『しらせ』に乗船

第28次南極地域観測隊には当社製のNDIR (AIA-210<R>)も採用された。ここでは、日本沿岸や、南極往復の間の海面近くのCO₂濃度や、航路各所での大気中のCO₂濃度の測定に用いられた。

本分析計は、とくに船舶用として振動対策の必要があるため、図18に示すような多段検出器を用いた。図示するように、振動にのみ感じる同一構造の検出器か

らの信号を用い、ガス濃度測定用検出器に重なる振動影響成分を補正し、測定精度の向上を図った。

4.3 その他の応用例

CO₂濃度の測定は、定点測定による地表付近のみならず、航空機による対流圏の上空⁸⁾さらには気球による成層圏まで3次元的な広がり⁹⁾の研究も進められている。また、海水中の溶解CO₂濃度の測定などにも利用されている。

5. むすびに

今回は紙面の関係で言及しなかったが、固定排出源排ガス中のN₂Oの測定にも本方式のNDIRが用いられている。大気中のN₂Oの増加の研究は温暖化に対する影響が大きいことから、燃焼過程から発生するN₂Oについても研究が始められており⁹⁾その成果が期待されている。

赤外線ガス分析計、とくにPneumatic Detectorを用いたNDIRは、40年近くの歴史を持つ優れたガス分析方法である。とくに、本測定システムのように分析計ハードウェアとサンプリング系とをうまくマッチングさせると、一層その長が生かされ、新たな応用展開が期待される。

引用文献

- 1) 河村武：気候と人間シリーズ5 大気環境論(朝倉書店) p123~132 (1987)
- 2) BICHOF, W : The Interfluence of the Carrier Gas on The Infrared Gas Analysis of Atmospheric CO₂; Tellus 27 p 59~61 (1975)
- 3) Y. KITANO, M. TANAKA : The Atmospheric Carbon Dioxide Problem; Oceanus Vol 30, No.1 p 78~82 (1987)
- 4) WMO : International Operations Handbook for Measurement of Background Atmospheric Pollution (1978)
- 5) M. TANAKA, T. NAKAZAWA, M. SHIOBARA, H. OHSHIMA, S. AOKI, S. KAWAGUCHI, T. YAMANOUCHI, W. MAKINO and H. MURAYAMA : Variations of Atmospheric Carbon Dioxide concentration at Syowa Station (69°00'S, 39°3'E) Antarctica; Tellus 39B, p 72~79 (1987)
- 6) 気象庁、気候問題懇談会温室効果検討部会：温室効果気体の増加に伴う気候変化 官公庁公害専門資料 vol 24, No. 2, p 5 (1989)
- 7) 日本経済新聞：平成2年2月15日
- 8) M. TANAKA, T. NAKAZAWA, S. AOKI : Time and Space Variation of Tropospheric Carbon Dioxide over Japan; Tellus 39B, p 3~12 (1987)
- 9) T. A. Montgomery, G. Samuelson, L. J. Muzio : Continuous Infrared Analysis of N₂O in combustion Products; JAPCA Vol 39, No. 5, p 721~726 (1989)

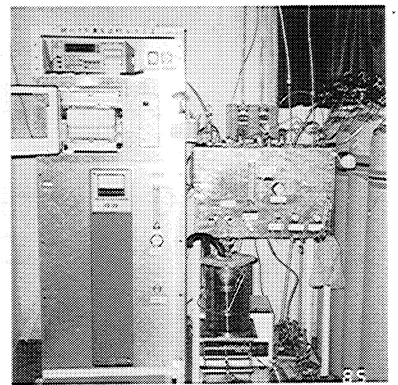
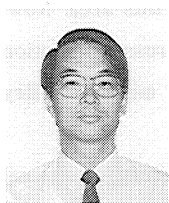


図19 南極・昭和基地内に設置された大気汚染観測用コンテナ
Container for monitoring air pollution at Showa Station in the Antarctic



今木 隆雄

開発本部自動車計測部係長
昭和24年7月13日生
大阪大学基礎工学部化学工
学科

