

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 血液をはかる

July 1991 ■ No.3

大気中メタン・一酸化炭素 濃度観測システム

Monitoring System for Atmospheric Methane
and Carbon Monoxide Concentration

青木 剛
Takeshi AOKI

(Pages 85-90)

株式会社 堀場製作所

大気中メタン・一酸化炭素濃度観測システム

Monitoring System for Atmospheric Methane and Carbon Monoxide Concentration

青木 剛

Takeshi Aoki

要 旨

現在、世界的レベルで議論されている地球温暖化現象は、大気中のメタンガスや一酸化炭素ガスの増加も要因の一つといわれている。当社では、クロスフロー方式の非分散型赤外線分析計、選択燃焼式の加熱触媒、パソコンによるデータ処理などを組み合わせた最小検出感度10ppbの大気中メタン・一酸化炭素濃度観測システムを開発した。本稿では本観測システムの概要と特長について報告する。

Abstract

Methane gas and carbon monoxide gas are said to be contributing factors to the greenhouse effect, a problem now under serious discussion at the international level. By combining a number of technologies, including cross flow method non-dispersive infrared analyzers, selective combustion heat-inducing catalysts, and computerized data processing, Horiba has developed a sophisticated monitoring system capable of detecting atmospheric methane/carbon monoxide in concentrations as low as 10ppb. This paper reports on the general outlines of the monitoring system and introduces some of its special features.

1. はじめに

地球温暖化問題はここ数年各方面で盛んに論議されている。温暖化の要因といわれるガス成分（温室効果ガス）の中でも二酸化炭素（CO₂）が現在最も注目されているが、ほかに、メタン（CH₄）、亜酸化窒素（N₂O）、フロン（CFC）なども温室効果を生むガスであることもよく知られている。現在大気中に存在するCH₄の濃度はCO₂の約1/200程度であるが、増加率はCO₂が約0.4%/年であるのに対し、CH₄は約1%/年と大きい。また、同じ濃度に対する温室効果は、CH₄はCO₂に比べ約20倍であるといわれている。（図1）^{1,2)} 一方、一酸化炭素（CO）は大気中のCH₄の消滅反応を抑える物質である事も知られている。そこで、CH₄とCOの濃度を数ppbの単位で精度よく測定する事は地球温暖化対策を検討する上で、重要なポイントの一つとなる事が理解される。

従来、低濃度のCH₄、COの測定にはガスクロマトグラフ法が多く用いられている。しかし、ガスクロマトグラフ法は、間欠測定法であり、しかも分析装

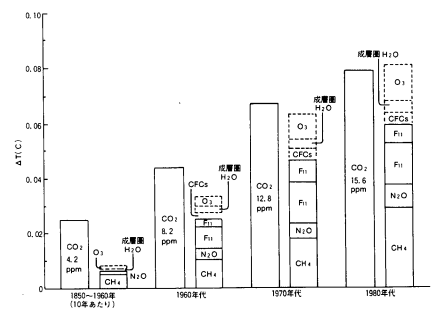


図1 いろいろな温室効果を持つ気体の各年代ごとの増加による地表温度の上昇¹⁾
Rising temperature at the earth's surface as the result of yearly increases in various gases that contribute to the greenhouse effect.

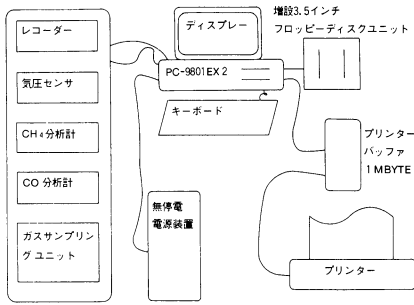


図2 大気中メタン・一酸化炭素濃度観測システムの機器構成
Hardware configuration of the monitoring system for atmospheric methane and carbon monoxide concentration

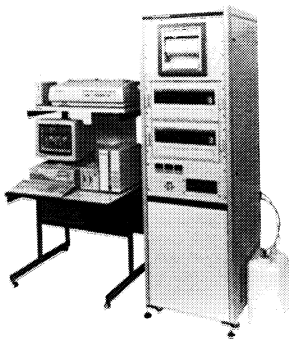


図3 観測システムの外観
External view of the monitoring system

測定方式	クロスモジュレーション方式 NDIR
測定対象	大気中の CH ₄ 、CO
測定範囲	0~3.0ppm
最小検出感度	10ppb 以内
再現性	10ppb 以内
スパンドリフト	±1%FS 以内 / 8 hr
応答速度	T99=3 分以内
濃度表示、管理	レコーダ、ディスプレイ、フロッピーディスクに30秒毎に濃度を更新、記録

表1 大気中メタン・一酸化炭素濃度観測システムの主な仕様
Main specifications

	標準偏差 (Sz)	最小検出感度 (Sz×2)
CH ₄	3.09ppb	6.18ppb
	4.38PPb	8.76ppb
	4.47ppb	8.94ppb
	4.83ppb	9.66ppb
	4.83ppb	9.66ppb
CO	3.72ppb	7.44ppb
	4.20ppb	8.40ppb
	3.54ppb	7.08ppb
	3.45ppb	6.90ppb
	3.45ppb	6.90ppb

表2 ノイズの標準偏差と最小検出感度(実測値)
Experimental results showing the standard deviation for noise and lower detectable limit

置の維持・管理には熟練を要するなどの問題点をもっている。そこで当社では、選択燃焼を行う触媒と、クロスモジュレーション方式の非分散型赤外線ガス分析計 (Non-Dispersive InfraRed analyzer : NDIR)¹⁾ を組み合わせて、連続測定が可能でしかもメンテナンス性のよい大気中メタン・一酸化炭素濃度観測システムを開発し、岩手県綾里の気象庁気象ロケット観測所に納入した。本稿では本観測システムの概要と特長を報告する。

2. 観測システムの技術課題と概要

地球温暖化の研究のように大気中の微量成分を長期間にわたって安定に観測するためには、次のような諸点が技術課題となる。

- ①最小検出感度を10ppb 以内にする
- ②妨害成分の干渉影響を低減する
- ③データ処理による測定精度の向上と、観測データの自動管理
- ④故障診断機能を充実させ信頼性を高める
- ⑤メンテナンスが容易で長期間の連続運転を可能にする

なお、ここでいう最小検出感度とはノイズの2倍に相当する検出対象ガスの濃度と規定し、また、ノイズは米国環境保護庁 (Environmental Protection Agency : EPA) の連邦規制 (Federal Regulations) に基づき次のように定義した。

ゼロガス測定値を2分間隔で25回読み取り、その標準偏差をノイズとする。

$$\text{標準偏差 } Sz = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{25} (\gamma_i)^2 - \frac{1}{25} (\sum_{i=1}^{25} \gamma_i)^2}{24}}$$

従って、最小検出感度を10ppb 以内とするためには、Sz を5 ppb 以内にしなければならないことになる。

以上の技術課題に対し、選択燃焼を行う触媒とクロスモジュレーション方式の NDIR ガス分析計を組合わせた大気中メタン・一酸化炭素濃度観測システムを開発した。図2に本観測システムの構成を、図3に装置の外観を、表1に主な仕様をそれぞれ示す。また、表2は本観測システムの最小検出感度およびノイズの標準偏差の実測値を示す。

3. NDIR ガス分析計

本観測システムには当社の微量ガス分析計 (GA-360S) を採用した。この分析計は、CH₄ガスまたはCOガスを一定分圧で封入したコンデンサーマイクロホン型の赤外線検出器 (Pneumatic Detector) を用いた、クロスモジュレーション方式の NDIR ガス分析計である。基本原理を図4に示す。

光源から放射された赤外線は、2つの測定セルを通過して検出器に入射する。2つの測定セルには、測定対象となる大気と、触媒により対象成分を取り除いた比較ガスを交互に導入する。2つの測定セルでは対象成分の濃度に応じて赤外線が吸収され、検出器に到達する透過光量に変化する。検出器では、この光量の差が検出器に封入されているガスの圧力の変化に変換され、電気信号として出力される。ここで、検出器に MAIN 側と COMP 側と2種類あるのは、MAIN 側では [対象成分+妨害成分] の加算された信号を取り出し、一方 COMP 側では主に [妨害成分] の信号のみを取り出すためである。これら2つ

の信号を増幅後減算し、対象成分の信号のみを出力として取り出している。

この分析計の大きな特長は、測定大気と比較ガスの切り換え(1 Hz)に電磁弁を使用している点にある。従来は図5に示すようにガス切り換え器のローターをモータによって回転させてガスを切り換えていたが、今回電磁弁による切り換え方式を導入することにより、2つのガスの切り換えがよりシャープにできるようになった。つまり、配管内での測定大気と比較ガスの混ざりが少なくなり、感度が向上することになる。さらに、切り換え器から測定セルまでの配管をできるかぎり短くする事によって、図6に示すように感度が約10%以上向上した。

4. 干渉影響の除去

4.1 水分干渉影響の除去

CH₄とCOをNDIR法によって分析すると、CH₄の場合はH₂Oや非メタン炭化水素(Non-Methane HydroCarbon: NMHC)が、またCOの場合はH₂OやCO₂などがそれぞれ主な妨害成分となる。これらの干渉影響は、前に述べたようにMAIN検出器とCOMP検出器を組み合わせることによってかなりのレベルまで抑える事ができる。しかし地球環境問題に関わるような大気中のppbオーダーの微量成分を、長期間にわたり連続的に分析するためには、より高い選択性を持った分析計が必要となる。そこで本観測システムでは、図7に示すように、各分析計の排気ラインから採取したガスを加熱触媒を通し、測定対象成分を取り除いたものを比較ガスとしている。比較ガスを排気ラインから採取することにより、測定大気と比較ガスの中の妨害成分の濃度が同じになり、互いにキャンセルされ、測定対象成分だけが測定できることになる。

さらに、より完全に水分による干渉影響を取り除くために、本システムでは測定大気、比較ガス、濃度校正用標準ガスのすべてをいったん加湿した後に、電子クーラーにより除湿し、一定のH₂O濃度になるように調整している。

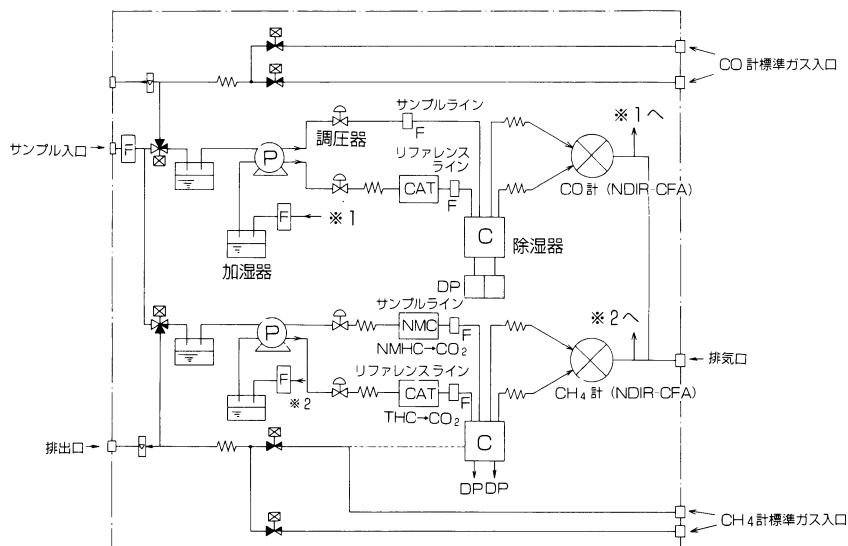


図7 観測システムのシステムフロー
Flow chart for the monitoring system

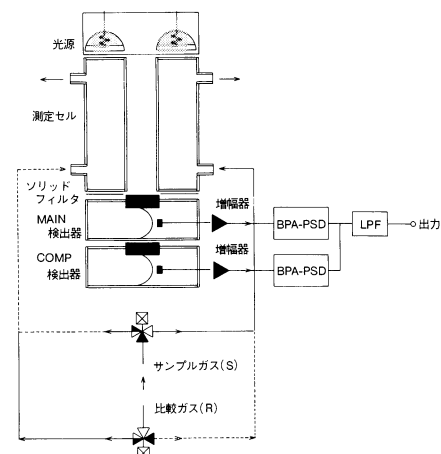


図4 NDIRガス分析計の模式図
Typical NDIR analyzer

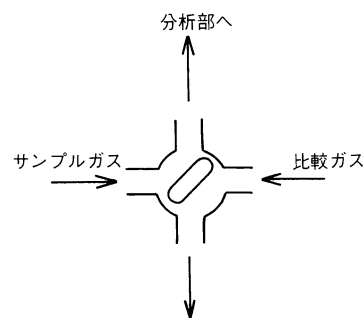


図5 ガス切換用ローター模式図
Typical rotor for gas-switching

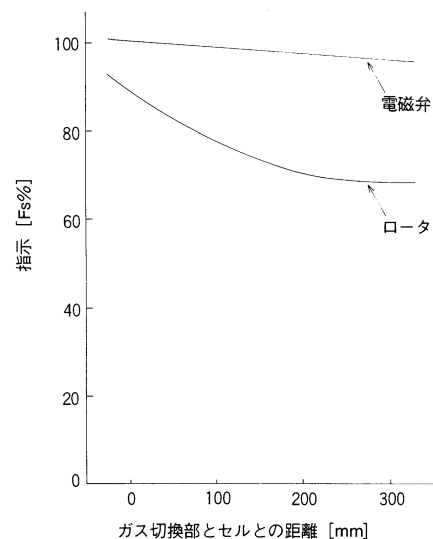


図6 電磁弁方式とローター方式による分析計感度の違い
Differences in sensitivity of analyzers using (1) electromagnetic valves and (2) rotors

4.2 非メタン炭化水素干渉影響の除去

CH₄測定におけるNMHCの干渉影響は、NMHCを加熱触媒を用いて選択的に燃焼させて除去している。

従来、CH₄を含めてHCの測定には水素炎イオン化検出法（Flame Ionized Detection: FID）が多く用いられているが、FID法は全てのHCに対しそれぞれの炭素数に比例した感度がある。従ってCH₄だけを選択的に測定する場合にはNMHCを完全に除去しなければならない。ところが、加熱触媒でNMHCを完全に除去すると、測定対象のCH₄も一部燃焼され、20%程度損失することになる。（図8）また、温度や流量を厳密に制御しないとCH₄の損失量変動し、精度の高い測定ができないことにもなる。

一方、本観測システムでは選択性の高いNDIRガス分析計を使用しているため、他のHCを完全には除去しなくても干渉影響は無視することができる。本観測システムでは、加熱触媒をエタン（C₂H₆）が50%程度除去できる温度に設定することによって、CH₄の損失を1%程度にとどめておいて、NMHCの干渉影響を十分に無視できる範囲に抑えることができる。

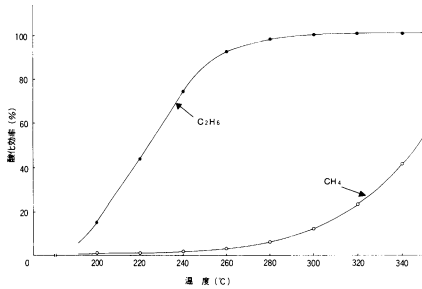


図8 加熱触媒の設定温度による酸化効率の変化
Changes in oxidation efficiency as a factor of the heat-point of the heat-inducing catalyst

5. データ処理

5.1 ドリフトの補正

本システムに搭載したクロスモジュレーション方式赤外線分析計は、原理的にはゼロドリフトフリーであり、安定な連続測定が可能である。しかし測定セル窓が汚れたり、セル管内壁表面の反射率が低下するなどによってスパンドリフトが生じ、測定値に指示誤差が生じることがある。そこで、図9に示すように、1日に数回定期的に検量線の校正を行って指示誤差を補正している。⁵⁾

すなわち、今回の定期校正（N回目）によって得られた検量線が前回の定期校正（N-1回目）の検量線と異なっていた場合は、この期間中に指示値が一定の変化率でドリフトしたと見なし、期間中に得られたデータを修正する。つまり、前回の定期校正から今回の定期校正までの間に得られた測定結果は暫定値としてフロッピーディスクに一時的に保存しておき、各定期校正を行い検量線

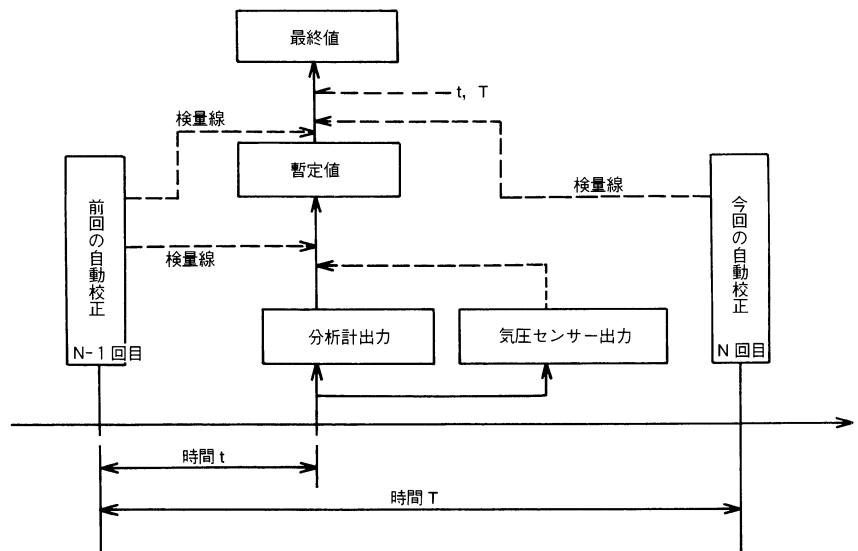


図9 ドリフト補正のための自動校正機構
Auto-compensator for drift correction

が変化した分を補正した上で最終値として再度保存しなおす。なお、暫定値は分析計からリアルタイムに送られてくる信号の30秒間の移動平均値で、最終値も30秒毎に保存されることになる。なお、大気圧の変動によりセル内のガス密度が変化し生じる誤差は、気圧センサーを設けて暫定値を補正している。

5.2 データの表示、印字、保存

制御用パソコンのディスプレイには、暫定値、アラーム情報、検量線の係数、校正条件などを表示する。(図10) 一方、毎回、定期校正が終了した時点で、補正演算された最終値を、アラーム情報とともに印字する。(図11)

H O R I B A		メタン・一酸化炭素観測装置		1990年10月20日15時40分30秒	
暫定濃度	CH ₄ : 1 2 3 4 p p b	CO: 1 2 3 4 p p b			
アラーム	CH ₄ 圧力75-A CO圧力75-A	CH ₄ 分析計75-A CO分析計75-A	CH ₄ 触媒75-A CO触媒75-A	加湿器水補給 分析計電源断	
検量線	CH ₄ : L=0.00000E000 CO: L=0.00000E000	H=1.00000E000 H=1.00000E000	N=0.00000E000 N=0.00000E000		
校正のスパングス濃度(0でポンベの接続なし ライン1, 2とも0で校正なし)					
CH ₄ ライン1: 1600ppb		CH ₄ ライン2: 2000ppb			
CO ライン1: 2400ppb		CO ライン2: 2600ppb			
次の校正日時:	10日 00時	校正間隔:	12時間		
気圧	1013 ebar				
現在使用中のフロッピードライブ	CH ₄ : Aドライブ		CO: Bドライブ		
来月使用するフロッピードライブ	CH ₄ : Cドライブ		CO: Dドライブ		

図10 測定条件の表示例
Display of measurement conditions

最終値 (1990年12月05日 16時50分 ~ 1990年12月06日 11時00分)																																																																																																																																																																																																																																																																																		
キアツミダ					CH ₄					アフシ					CO					アフシ																																																																																																																																																																																																																																																														
H	M	S	A/D	スノウド	A/D	スノウド	A/D	スノウド	A/D	スノウド	H	M	S	A/D	スノウド	A/D	スノウド	A/D	スノウド	H	M	S	A/D	スノウド	A/D	スノウド	A/D	スノウド																																																																																																																																																																																																																																																						
16	50	00	2754	00	-11	-6	100	-5	-3	100	16	50	30	2774	00	5	3	100	7	4	100	16	51	00	2772	00	1	1	100	19	11	100	16	53	30	2773	00	4	3	100	10	6	100	16	55	00	2772	00	-9	-4	100	12	7	100	16	55	30	2774	00	18	10	100	81	45	100	16	56	00	2777	00	849	442	000	970	535	000	16	57	30	2772	00	345	172	100	351	193	100	16	58	00	2775	00	96	48	100	107	59	100	16	58	30	2772	00	27	14	100	34	19	100	17	00	00	2773	00	1536	811	000	1631	898	000	17	00	30	2772	00	1600	848	000	1701	937	000	17	01	00	2778	00	1613	855	000	1722	949	000	17	02	30	2777	00	1564	818	000	1693	932	000	17	03	00	2774	00	1541	801	000	1679	923	000	17	03	30	2773	00	1515	783	000	1669	917	000	17	05	00	2777	00	1477	753	000	1637	899	000	17	05	30	2774	00	1464	742	000	1639	899	000	17	06	00	2774	00	1461	738	000	1633	895	000	17	07	30	2776	00	1464	733	000	1628	892	000	17	08	00	2776	00	1476	738	000	1637	897	000	17	08	30	2773	00	1476	735	000	1652	904	000	17	10	00	2776	00	1468	723	000	1670	914	000	17	10	30	2774	00	1465	718	000	1689	923	000	17	11	00	2775	00	1458	712	000	1704	932	000

図11 測定結果の印字例
Sample printout of measurement results

データの長期保存、検索、修正の便宜を図るため、演算された最終値を上記のように印字すると同時にフロッピーディスクに書き込む。1枚のフロッピーディスクに記憶できるデータ量は、1成分につき1ヶ月分に相当する。フロッピーディスクドライブはA、B、C、Dと4つ備えており、AドライブをCH₄用、BドライブをCO用として使い、C、Dドライブには来月使用するフロッピーディスクを入れておく。月が替わった時点で自動的にA→C、B→Dに切り替えられる。これにより1カ月ごとのデータが1枚のフロッピーディスクに収められることになる。また、前月分のフロッピーディスクの回収と来月分のフロッピーディスクの差し込みは、月に1度任意の日に同時に実施すればよいことになる。また、稼働中にそれまでの暫定値、アラームの有無を把握できるように、10分毎に、およびアラームが発生したときと消えたときに、暫定値およびアラーム情報を印字する。(図12)

16時50分00秒	1990年12月05日	CO : -5ppb	CH ₄ : -10ppb	CH ₄ 圧力	CO 圧力
16時56分00秒	1990年12月05日	CO : 962ppb	CH ₄ : 795ppb		
16時57分00秒	1990年12月05日	CO : 1113ppb	CH ₄ : 1063ppb	CH ₄ 圧力	CO 圧力
16時59分00秒	1990年12月05日	CO : 635ppb	CH ₄ : 669ppb		
17時00分00秒	1990年12月05日	CO : 1617ppb	CH ₄ : 1460ppb		
17時10分00秒	1990年12月05日	CO : 1644ppb	CH ₄ : 1301ppb		
17時20分00秒	1990年12月05日	CO : 1855ppb	CH ₄ : 1207ppb		
17時22分00秒	1990年12月05日	CO : 1855ppb	CH ₄ : 1203ppb	CO 圧力	
17時23分30秒	1990年12月05日	CO : 1552ppb	CH ₄ : 1206ppb		
17時26分30秒	1990年12月05日	CO : 1547ppb	CH ₄ : 966ppb	CH ₄ 圧力	CO 圧力
17時27分00秒	1990年12月05日	CO : 1700ppb	CH ₄ : 937ppb	CH ₄ 分析計	CO 分析計
				電源断	水補給

図12 測定結果の印字例（アラーム発生時）
Sample printout of measurement results, showing that an error has occurred

6. まとめ

本観測システムは、NDIR ガス分析計の特長である高い選択性を生かしつつ、分析計、サンプリング系およびデータ処理とをうまく組み合わせることにより、最小検出感度10ppb の連続測定を達成する事ができた。

今後は温室効果を持つといわれる他の大気中の微量ガス成分の測定技術についても開発を進めて行きたいと考えている。

参考文献

- 1) Hansen et al, J. Geophys, 93, 9441 (1988)
- 2) “地球環境の保全をめざして” , Jan. 21-22 1991, 京都国際会議場
- 3) 今木隆雄, “定点観測用 CO₂濃度観測システム”, Readout, No.1, p.33-39(1990)
- 4) Code of federal regulations 40 853.23 (1990)
- 5) WHO : International Operations Handbook for Measurement of Background Atmospheric Pollution (1978)



青木 剛
Takeshi Aoki

開発4部 主任
1959年9月18日生
同志社大学工学部化学工学科

