

南極昭和基地における大気中の二酸化炭素濃度の 連続観測システムの新たな開発

田中正之*・中澤高清*・塩原匡貴*・大島裕之*
川口貞男**・山内 恭**

A Newly-developed System for Continuous Measurements of Atmospheric CO₂ Concentration at Syowa Station, Antarctica

Masayuki TANAKA*, Takakiyo NAKAZAWA*, Masataka SHIOBARA*,
Hiroyuki OHSHIMA*, Sadao KAWAGUCHI**
and Takashi YAMANOUCHI**

Abstract: A new apparatus for *in situ* continuous measurements of atmospheric CO₂ concentration at Syowa Station, Antarctica was developed using a non-dispersive infrared CO₂ analyzer with a precision better than ± 0.01 ppm. Standard gases employed were CO₂ in air mixtures and their concentrations were determined against special gases with absolute accuracies around ± 0.1 ppm, which were prepared gravimetrically using an extremely precise balance.

要旨: 南極昭和基地において、大気中の二酸化炭素濃度を高精度かつ連続的に観測するために、非分散型赤外 CO₂ 分析計（分析精度 ± 0.01 ppm 以内）を用いた新たな計測装置を開発した。分析計の出力と CO₂ 濃度を関係づけるための標準ガスは、キャリアーガス効果の補正を必要としない空気と二酸化炭素の混合気体とし、その濃度は重量法によって絶対精度 ± 0.1 ppm で製造した特殊ガスを用いて検定された。

1. 緒 言

現在直面している大気中の二酸化炭素問題における大きな困難は、濃度増加への陸上生態系の役割および陸域と海洋を含めた地球規模での二酸化炭素循環について十分な理解が得られていないことである。このような状況下では、まず高い精度と分解能をもつ観測網を整備し、地球規模での二酸化炭素の時間的・空間的分布とその変動の実態を詳細に把握することが大変重要となってくる。この観点から、1958年のIGYを契機に、南極点とハワイマウナロアで開始されたような、大気中の二酸化炭素濃度の系統的観測 (KEELING *et al.*, 1976a, b)

* 東北大学理学部附属超高層物理学研究施設。Upper Atmosphere Research Laboratory, Tohoku University, Sendai 980.

** 国立極地研究所。National Institute of Polar Research, 9-10, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173.

は、近年急速に世界各地に拡大されつつある (FRASER *et al.*, 1983). 南極域における観測は南極点 (Amundsen-Scott 基地, アメリカ; 連続観測とグラブサンプリング) のほかに昭和基地 (69°S, 39°E, 日本; 準連続観測), Mawson 基地 (68°S, 61°E, オーストラリア; グラブサンプリング), Palmer 基地 (65°S, 64°W, アメリカ; グラブサンプリング) で行われており, さらに Halley 基地 (76°S, 27°W, イギリス) でもガスクロマトグラフィ法を用いた連続観測が 1983 年より開始されたようである (RYCROFT and WALTON, 1981). 南半球, 特に南極域における観測は, 植物活動や人間活動の影響が少ないため, base line 的な濃度変動のみならず, エルニーニョ現象や化石燃料消費率の変化などによって生ずる増加率の年変動をも容易に検出し得ると期待できるので, その意義は極めて大きい. また, 南極大陸の周辺的海洋は, 大気中の二酸化炭素を強く吸収していると考えられており (TAKAHASHI, 1961), この地域において時間的・空間的に高密度のデータを採取することは, 二酸化炭素の循環を解明する上で特に有益な情報をもたらすと期待されている.

昭和基地における観測は, 第 8 次観測隊によって開始され, 途中に何度かの中断はあるものの今日まで引き継がれてきている. しかし, この従来の観測は, 分析精度が不十分である上に, 標準ガスが N_2 - CO_2 混合気体であり, それらの濃度に統一したスケールがないこと, 試料空気の除湿が不完全であること, 試料空気の濃度測定が 1 日 1 回しか行われていないこと, 得られたデータが統一した形式に従って保存されていないことなど多くの問題があり, その価値を十分に発揮してきたとはいえない. そこで, 今回著者の一人である塩原が第 25 次観測隊員として MAP 研究観測に携わるため昭和基地に赴く機会を得たので, 大気中の二酸化炭素濃度を高精度にかつ連続的に測定すべく新たな観測システムを開発した. 本論文では, この新しい観測システムについて報告する.

2. 非分散型赤外 (Non-Dispersive Infrared; NDIR) CO_2 分析計

本装置の分析器部には, 堀場社製の VIA 型 NDIR 分析計を採用した. この分析計は, 図 1 に示したように, 光源, 試料光束と比較光束の光量調整のためのバランスー, 試料セル, 比較セル, 光学チョッパー, 試料に残存した水蒸気による光学的干渉を除くための光学フィルターおよびマイクロフォンコンデンサー検知器から構成されており, セルと検知器の温度は約 57°C に制御されている. セルの長さは, 感度, 出力の直線性および計測に要する試料量を考慮して 50 cm とした. 内容積は付随する配管も含めて約 150 ml である. 検知器からの信号は, プリアンプや帯域増幅器などを経た後, 50 ppm の濃度スパンに対して 1 V の直流電圧出力として取り出される.

ここで採用された分析計は, 本来, 煙道中の二酸化炭素濃度を 0-50 ppm の範囲で測定するために製造されているので, 大気中の二酸化炭素濃度の精密測定に使用するため, いくつかの点について特別な改造を行った. 改造の主な点は, 340-350 ppm の中間濃度を精度よく

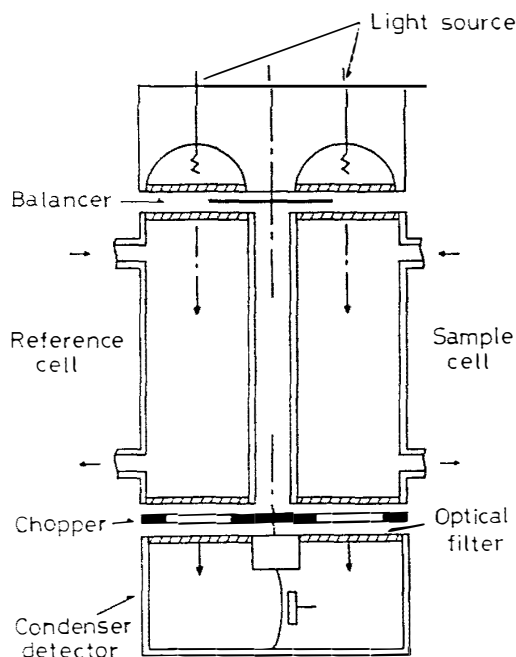


図 1 非分散型赤外 CO_2 分析計
 Fig. 1. Non-dispersive infrared CO_2 analyzer.

測定するために、赤外不活性気体が封入された密閉型の比較セルを一定濃度のレファレンスガスを常時流すことができる開放型に変更したこと、チョッパーの不規則回転、光源強度の変動あるいは温度制御の on-off に同期した電圧変動などに起因する出力のノイズやドリフトを軽減するために、各回路に供給されている電源の電圧および周波数をより厳密に安定化したことなどである。これらの改造の結果、出力のノイズは CO_2 濃度で $\pm 0.01 \text{ ppm}$ 相当まで減ずることができ、同一濃度ガスに対する出力の再現性もノイズ幅以下にまで向上した。また、ドリフトも通常の使用条件下では、 $\pm 0.2 \text{ ppm/day}$ 以下に改善された。これによって最終的に得られた性能は、BAPMoN (Background Air Pollution Monitoring Network) あるいはそれに相当するモニタリングステーションで使用されている分析計と比較して、最も優れた部類に属し、WMO (1981) が大気中の二酸化炭素の諸現象を測定する際に勧告している 0.1 ppm の分析精度を十分に満たしている。

本分析計の出力と濃度の関係は、後で述べるように、約 50 ppm の濃度範囲において二次関数でよく近似することができる。この関係を仮に直線的であると見なした場合に生ずる誤差の典型的な例を図 2 に示す。この誤差は光源や検知器の劣下度、セルの汚れ具合、レファレンスガスの濃度などによっても異なるが、通常の下条件下で 50 ppm スパンに対し最大 -0.6 ppm にも達し、標準ガスによる濃度値の決定の際にはこれに対する十分な配慮が必要である。

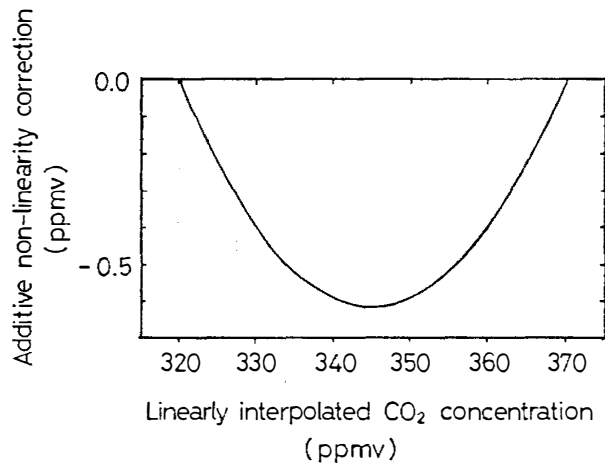


図2 CO₂分析計の非直線的出力から生ずる濃度誤差の補正量。結果は320 ppm から370 ppmの濃度の標準ガスを用いて得られた

Fig. 2. Additive corrections required to correct CO₂ concentrations linearly interpolated from the standard gases with CO₂ concentrations of 320 and 370 ppm.

3. 標準ガス

赤外吸収を利用した NDIR 分析計による測定は相対法であり、出力と濃度とを関係づけるために、濃度が厳密に知られている標準ガスを必要とする。現在、大気中の二酸化炭素を測定する際に広く用いられている標準ガスは、スクリップス海洋研究所において製造されている窒素をベースガスとした混合気体 (KEELING *et al.*, 1976a) であるが、ここではキャリアガス効果 (BISHOP, 1975; PEARMAN and GARRATT, 1975; KEELING *et al.*, 1976a, b; PEARMAN, 1977; GRIFFITH, 1982; GRIFFITH *et al.*, 1982) の補正の技術的困難や手続き上の煩わしさを考慮し、精製空気 (露点: -70°C 以下, CO₂: 0.1 ppm 以下) と高純度 CO₂ ガス (99.995% 以上) を混合した空気ベースの標準ガスを製造し採用した。これらの標準ガスは、加熱真空引きの前処理を行ったクロム-モリブデン-スチール製の 47 l 高圧容器に約 100 kg/cm² の圧力で充填されており、得られた観測データの時間的統一性を保つため、primary standard, secondary standard, working standard の3つのカテゴリーに分類されている (図3)。Primary standard は半永久的に保存され、working standard は昭和基地での測定で使用される。その濃度は、working standard は secondary standard に対して、secondary standard は primary standard に対して、NDIR 分析計を介して検定される。すべての標準ガスは、容器内壁への二酸化炭素の選択的吸着などによって生ずる製造直後の初期的な濃度変化の影響を除くために、1か月以上のエイジングを経た後に使用を開始し、圧力低下に伴う濃度変化をさけるため、残圧が約 30 kg/cm² となった時点で使用を停止する。なお、昭和基地付近での濃度変動は極めて小さいと考えられるので、標準ガスの使用本数を節減するために、通常の測定では2本の異なる濃度の標準ガスのみを用いる。それぞれの濃度は分析計の出力と濃度の関係が極力直線的と見なされる範囲にあることが望ましいので、期待される大気中の二酸化炭素濃度を中

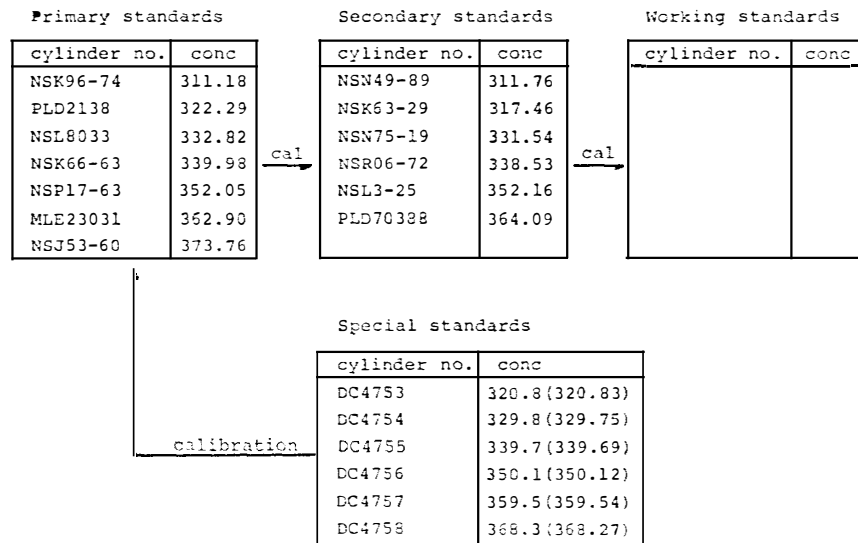


図 3 標準ガスの構成

Fig. 3. Standard gas system.

心として $\pm 5-10$ ppm の範囲内におさまるように選ばれる。

Primary standard の濃度は、絶対検定法である重量法によって製造された special standard を用いて検定されている。重量法の手順や使用した天秤についてはすでに報告されているので (TANAKA *et al.*, 1983), ここでは絶対精度を向上させるために、今回特に加えられた改良点についてのみ述べる。重量法においては、容器内壁に吸着した気体分子と混合される各ガスに含まれる不純物が濃度の誤差要因となる。そこでクロム-モリブデン-スチール製容器に比べて内壁がより滑らかなアルミ製容器 (内容積 10 l) を採用した。アルミ容器は十分な加熱真空引きの処理を行い、 CO_2 濃度約 3700 ppm の混合気体をほぼ 0.5 気圧で 3 日間封入して吸着層を形成させた後、再度排気して用いた。各成分気体としては、ガスクロマトグラフィ分析によって純度が確認された精製空気 (露点: -72°C , CO_2 : 0.05 ppm 以下, CO : 0.1 ppm 以下) と CO_2 ガス (CO_2 : 99.995% 以上, N_2 : 25 ppm, O_2 : 7.6 ppm, H_2 : 7.6 ppm, CH_4 : 2.4 ppm) を使用した。また、各成分気体を秤量する際に見込まねばならない約 25 mg の誤差に起因する濃度の不確定さを減少させるため、希釈段数を 3 段 (第 1 段: 約 5% 濃度, 第 2 段: 約 0.37%, 第 3 段: 要求濃度) とし、全体の充填圧を 120 kg/cm^2 に高めることによって、各成分気体の量り込み量を増加させた。以上の手順で製造されたガスの濃度は図 3 に与えられており、濃度の不確定さは ± 0.1 ppm 程度と評価された。図の括弧内の値は、採用された NDIR 分析計の出力と濃度の関係が二次関数で近似できると仮定して、最小二乗法によって修正した値である。両者の値は製造誤差以内でよく一致しており、本分析計の出力と濃度の関係が二次関数でよく表現できることを示している。Special standard ガスの製造は容器に充填保存された primary standard ガスの濃度の安定性を調べるために今後も 3-5 年に 1 回の割合で行われる予定である。

4. ガスハンドリングシステム

図4は試料空気と標準ガスを分析計に導入するシステムの概略図である。このシステムは、圧力に応じた二酸化炭素の吸収・放出を避けるためと、耐錆性を考慮して、ほとんどがステンレス製部品により構成されており、水蒸気除去トラップのみがパイレックスガラス製となっている。すべての部品は有機溶剤で洗浄し、十分乾燥させた後組み立てられ、各部品間の接続にも金属シールが採用されている。配管する際は、ガス交換を迅速に行うために、気体の流れに渋みが生じないように配慮し、特に試料空気と標準ガスに共通する系は細い管(内径約 1.7 mm) を用いて、できうるかぎり短く配管するように留意した。

NDIR 分析計は、レファレンスセルに一定濃度の CO_2 を含むガスを常時流して比較光束に光学的なバイアスをかける差動型に改造されている。一般にレファレンスセルを含む配管系は気体の流れに対して有限の抵抗をもっているため、流れる気体の流量変動は、セル中で圧力変動を生じ、分析計出力のノイズやドリフトの原因となる。そこでレファレンスガスは、充填容器に取り付けられた調圧器でいったん約 0.5 kg/cm^2 に減圧した後、精密調圧器と精密ニードル弁によって 15 ml/min の流量に調整してセルに導入されるようになっている。レファレンスガスの濃度は低濃度標準ガスより若干(約 5 ppm 程度) 低めに選ばれている。

試料空気の取り入れ口は、氷雪の付着による詰まりや大量の雪片や雨滴の浸入を避けるため図5に示したような構造とした。また試料取入口は2系統に分けられ、必要に応じて室内で任意に切り替えることができる。試料空気はダイヤフラムポンプで吸引され、混入した雪片や雨滴をトラップで除去した後、精密調圧器と精密ニードル弁によって約 300 ml/min の流量に調整されて分析計に導入される。試料空気に含まれるエアロゾルはガラスおよびメン

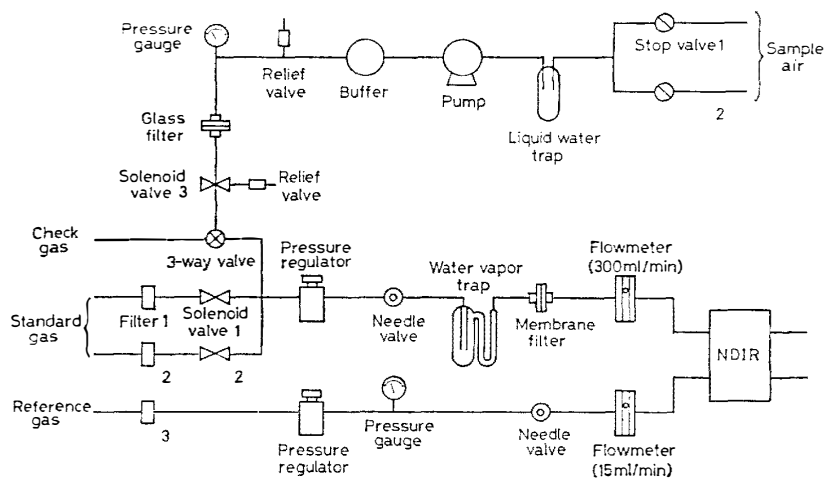


図4 ガスハンドリングシステムの概略図

Fig. 4. Schematic diagram of gas flow system for continuous measurements of atmospheric CO_2 .

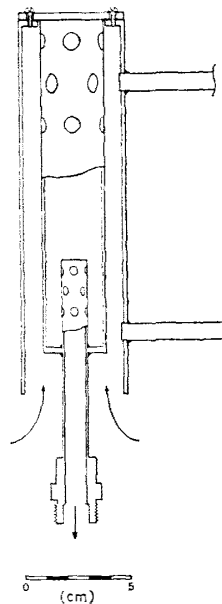


図 5 試料空気取入口の構造
Fig. 5. Intake of air sample.

プランフィルターにより、また水蒸気は電子冷却器によって -60°C に冷やされたガラストラップ (容積約 120 ml) で除去する。この水蒸気除去トラップは試料空気を乾燥化させるためだけでなく、試料空気と標準ガスを分析計に導入する前にあらかじめ等温度に調整するための役割も果たしている。バッファはポンプのダイヤフラムの上下動によって生ずる圧力脈動を緩和させるために、またその後のリリース弁は余剰な試料空気を室内に放出して精密調圧器にかかる圧力を約 0.5 kg/cm^2 に調整するために取り付けられている。電磁弁 3 は三方弁となっており、標準ガスが分析計に流れている間は試料空気は系外に放出される。標準ガスは充填容器に取り付けられた調圧器で約 0.5 kg/cm^2 に減圧され、試料空気と共通の配管系を通して分析計に導入される。標準ガスによる分析計の出力検定および試料濃度測定は 3 個の電磁弁を一定のプログラムに従って順次作動させることによって全自動的に行われる。電磁弁の作動法については分析計出力の記録とともに次節で述べる。

分析計の出力検定には、期待される大気中の二酸化炭素濃度を中心に約 5–10 ppm の濃度差をもつ 2 本の標準ガスが使用される。この濃度範囲において、分析計の出力と濃度の関係を直線的と見なして試料濃度を求める場合、図 2 から分かるように、通常では実際の濃度値を最大 0.1 ppm 程度ほど過小評価することになる。この誤差は、前にも述べたように、いくつかの要素によって影響を受けるので、2 週間に 1 回の割合で試料空気の濃度とほぼ等しい濃度のチェックガスを手動で分析計に導入することによって確認するようにした。これによって得られた結果は、出力の非直線性に起因する誤差の補正に用いられると同時に、分析計の作動状態の判定材料ともなる。

なお、本装置では、標準ガスの消費を節約するために、分析計のサンプルセルのガス交換

が終了した後は、ガスの流れを止めて濃度測定を行う、いわゆる“スタティック法”が採用された。スタティック法は、標準ガスの節約のみならず、流量変動によって生ずるセル内でのガス圧変動に原因する誤差がないため、試料空気と標準ガスの流量を厳密に等しく制御しなくても高精度測定ができるという利点もある。

5. 電磁弁の作動制御と分析計出力の記録

電磁弁の作動制御と分析計出力の記録は、図6に示したシステムによって行われる。このシステムは互いに同期した6チャンネルの電磁弁切替器と打点レコーダー、電磁弁の開閉を遅延させるためのモータータイマーリレーおよびデータロガーから構成されている。打点レコーダーは、外部から接点信号を与えた時のみ打点記録が実行されるように、ETP (External Trigger Print) 機構を備えており、電磁弁切替器とは打点モーターの軸に取り付けたロータリースイッチによって同期が取られている。レコーダーの入力電圧範囲は分析計出力の読み取り精度の向上をはかるために0-500 mVとした。分析計は50 ppmの濃度スパンに対して1 Vの出力が得られるように調整されているので、チャート上にはレファレンスガスの濃度から25 ppmの範囲の濃度が0.25 ppm/divで記録される。ただし、レコーダーの増幅器のゼロ点を移動させることによって、全体の記録がチャートの中央に位置するように配慮されている。データロガーは1 Vに対して100 μ V、濃度換算で0.005 ppmの分解能があり、外部接点信号によって印字が行われるように改造されている。なお、電磁弁切替器と打点レ

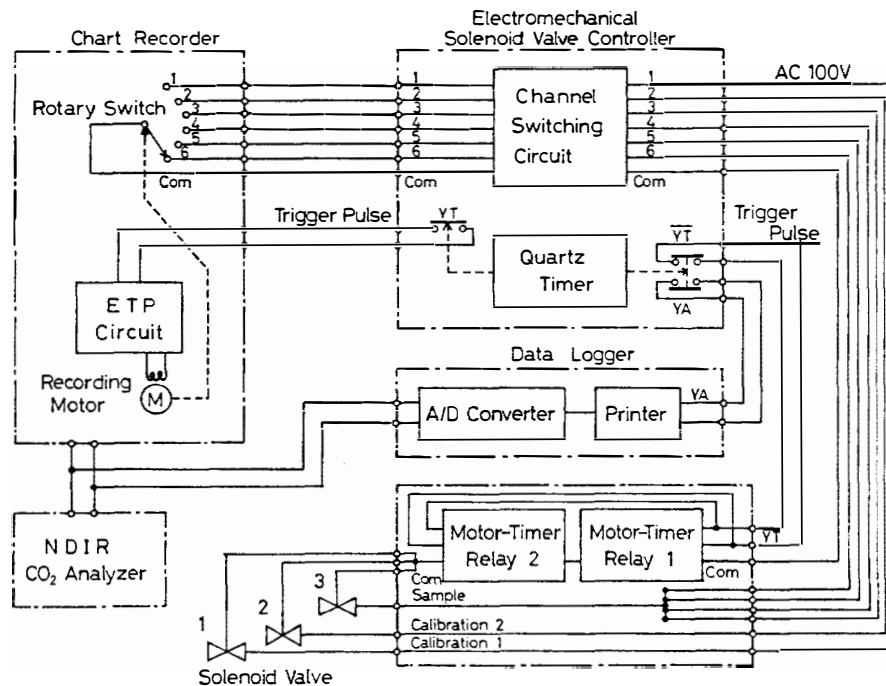


図6 電磁弁の作動制御とCO₂分析計の出力記録のためのシステム
 Fig. 6. System for controlling solenoid valves and data acquisition for continuous CO₂ measurements.

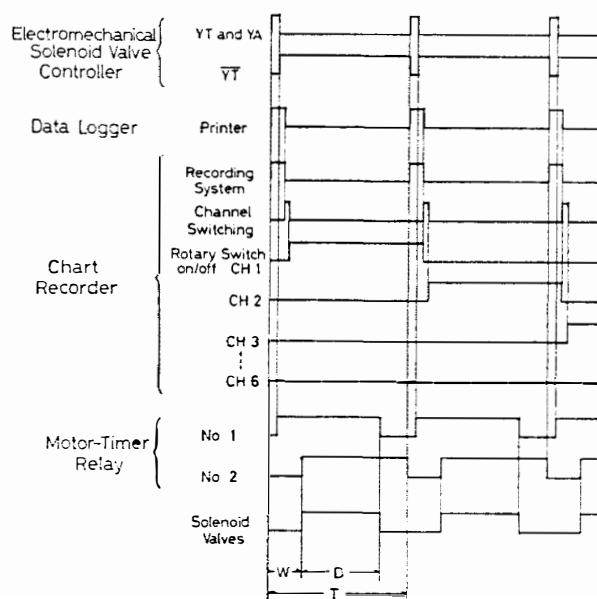


図7 電磁弁の制御と CO_2 分析計の出力記録を行うシステムの作動状況
 Fig. 7. Timing diagram of each component of the system controlling solenoid valves and data acquisition.

コーダーのチャンネル1と2は標準ガスに、残りの4チャンネルは試料空気に割り当てられている。

システムの作動状況を図7に示した。すべての機器の作動指令は電磁弁切替器に内蔵された水晶発信タイマーによって行われる。このタイマーは5秒から10分まで1秒間隔で時間設定が可能であり、設定時間ごとに同時に三系統の時間幅500msの接点信号を発生する。接点信号YAとYTは、それぞれデータロガーとレコーダーに分析計出力の記録指示を与えるために使用される。レコーダーは、打点記録を終了すると、自身のチャンネルを進行させると同時にロータリースイッチを回転させて、電磁弁切替器を介して次のチャンネルの電磁弁に電源を供給する。しかし、本装置では標準ガスの節約をはかるために、それぞれの電磁弁に共通する電源線の導通を2台のモータータイマーリレーにより制御することによって、電磁弁の開放時間Dを接点信号間隔Tより短くしてある。接点信号 $\overline{\text{YT}}$ はこれらのモータータイマーリレーをリセットするために用いられる。電磁弁の開放待機時間Wと開放時間Dは、2台のモータータイマーリレーの設定時間を変えることによりW+Dが14分以内であれば30秒間隔で自由に設定することができる。昭和基地における観測ではTは5分、Wは1分、Dは3分に設定されており、したがって、分析計の出力検定は30分に1回、試料測定は1時間に8回実施されることになる。なお、今回製作されたガスハンドリングシステムの標準ガスと試料空気に共通する配管系のガス交換は、約20ppmの濃度をもつガスを300ml/minの流量で交互に分析計に導入することによって、約2分で完了することが確認されている。また、NDIR分析計の出力ドリフトは通常の使用条件下では ± 0.2 ppm/dayに減じられており、30分間程度のドリフトは直線的に生じていると見なすことができるの

で、出力検定の時間間隔も十分である。

6. 今後の課題

大気中の二酸化炭素濃度をバックグラウンドモニタリングの観点から測定する際、分析精度の向上のみならず標準ガスの濃度やその安定性にも十分な配慮が必要である。標準ガスの製造は今日まで多くの機関によって重量法や容積混合法あるいは凝縮気化法を用いて試みられてきたが、それぞれの濃度スケールの間には見積もられた誤差以上の系統的差異がみられることがある。それ故に多くのステーションで得られたデータを同等に評価するためには、相対的であっても統一したスケールが必要であり、現在はスクリップス海洋研究所で凝縮気化法を用いて開発された **WMO** スケール (絶対精度 ± 0.3 ppm) が広く採用されている。ただし、これはすでに述べたように、窒素ベースの標準ガスであり、**BAPMoN** においては近い将来に空気ベースの標準ガスに切り替えて同様の国際スケールを採用する方針を決めている。本研究で開発された空気ベースの標準ガスの濃度スケールの絶対精度は ± 0.1 ppm と極めて高いが、国際スケールが採用された時点でそれとの相互比較がなされることが望まれる。また、3章で述べた手続きに従って製造された標準ガスのほとんどは、製造直後の濃度変化を除くと、数年間にわたって濃度が極めて安定していることを確認しているが、中にはその後も若干濃度ドリフトを生ずるものがある。**Working standard** ガスの濃度検定は国内で発送前に実施し、帰国後にも行われる予定であるが、現地での使用期間に対して前後の濃度検定までの時間が長くなるという本観測の特殊性を考えると、昭和基地においても **secondary standard** ガスを管理保存する能力を備え、使用の直前と直後に検定値をチェックする必要がある。この能力が備わるまでは、エイジングを十分に行い、少なくとも半年間にわたって濃度検定を継続し、濃度が安定したガスのみを **working standard** ガスとして発送する配慮が必要である。さらに、本観測はその性質上極めて長期にわたると考えられるので、分析計出力の記録方式にも改良が必要であろう。現在の記録システムにおいては、出力はレコーダーでバックアップをとりながらデータロガーのロール紙に印字されており、帰国後磁気テープへ再収録し保存する予定である。このシステムは、現場でおよその濃度を知るためには有効であるが、得られるデータ量が膨大であることから、帰国後の処理を迅速に行うためには現場で電子計算機に直接入力できる媒体にも収録することが望まれる。

文 献

- BISHOP, W. (1975): The influence of the carrier gas on the infrared gas analysis of atmospheric CO₂. *Tellus*, **27**, 59-61.
- FRASER, P. J., PEARMAN, G. I. and HYSON, P. (1983): The global distribution of atmospheric carbon dioxide. 2. A review of provisional background observation, 1978-1980. *J. Geophys. Res.*, **88**, 3591-3598.
- GRIFFITH, D. W. T. (1982): Calculation of carrier gas effects in non-dispersive infrared analyzer. I.

- Theory. *Tellus*, **34**, 376–384.
- GRIFFITH, D. W. T., KEELING, C. D., ADAMS, J. A., GUENTHER, P. R. and BACASTOW, R. B. (1982): Calculation of carrier gas effects in non-dispersive infrared analyzer. II. Comparison with experiment. *Tellus*, **34**, 385–397.
- KEELING, C. D., ADAMS, J. A., Jr., EKDAHL, C. A., Jr. and GUENTHER, P. R. (1976a): Atmospheric carbon dioxide variations at the South Pole. *Tellus*, **28**, 552–564.
- KEELING, C. D., BACASTOW, R. B., BAINBRIDGE, A. E., EKDAHL, C. A., Jr., GUENTHER, P. R., WATERMAN, L. S. and CHIN, J. F. S. (1976b): Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *Tellus*, **28**, 538–551.
- PEARMAN, G. I. (1977): Further studies of the comparability of baseline atmospheric carbon dioxide measurements. *Tellus*, **29**, 171–181.
- PEARMAN, G. I. and GARRATT, J. R. (1975): Errors in atmospheric CO₂ concentration measurements arising from the use of reference gas mixtures different in composition to the sample air. *Tellus* **27**, 62–66.
- RYCROFT, M. J. and WALTON, D. W. H. (1981): Proposed studies of atmospheric CO₂ at Halley, Antarctica. WMO/UNEP/ICSU Scientific Conference of Analysis and Interpretation of Atmospheric CO₂ Data (with IAMAP), Bern, 14–18, September 1981. Conference Proceeding, 103–107.
- TAKAHASHI, T. (1961): Carbon dioxide in the atmosphere and in Antarctic Ocean water. *J. Geophys. Res.*, **66**, 479–494.
- TANAKA, M., NAKAZAWA, T. and AOKI, S. (1983): High quality measurements of the concentration of atmospheric carbon dioxide. *J. Meteorol. Soc. Jpn*, **61**, 678–685.
- WMO (1981): Report of the WMO/UNEP/ICSU Meeting on Instruments, Standardization and Measurement Techniques for Atmospheric CO₂. Geneva, 8–11 September 1981.

(1984年4月5日受理)