

技術紹介

1 段希釈重量充填法による二酸化炭素標準ガスの調製

Preparation of Gravimetric CO₂ Standards by One-Step Dilution Method

甘利 岳人*	遠嶋 康徳**	町田 敏暢**	向井 人史**
AMARI Taketo	TOHJIMA Yasunori	MACHIDA Toshinobu	MUKAI Hitoshi
渡井 智則***	丸山 正暁****	西野 朋恵****	赤間 功*
WATAI Tomonori	MARUYAMA Masaaki	NISHINO Tomoe	AKAMA Isao

1. はじめに

大気中の二酸化炭素 (CO₂) 濃度の増加による地球温暖化の進行は、最も重要な環境問題の1つであり、その観測データは地球規模炭素循環の解明に非常に重要な意味を持っている。高い精度で炭素循環を解明するためには、大気中の CO₂ 濃度を ±0.1 ppm (μmolmol⁻¹) 以内の不確かさで観測することが要求されている。このように正確な観測を実現するためには、各研究機関が標準ガススケールを維持する必要がある。主な国内外の研究機関が採用している標準ガススケールには、NOAA (米国海洋大気局) が開発した凝縮気化法に基づくもの¹⁾と、東北大学と当社が共同開発した3段希釈法 (3段希釈重量充填法) に基づくもの²⁾がある。上記2つの方法に基づく標準ガスの不確かさは、前者で ±0.06 ppm、後者で ±0.13 ppm と見積られており、観測に要求されている不確かさをほぼ満たしていると考えられてきた。

しかし、その後3段希釈法で新たに標準ガスを調製したところ、過去の標準ガススケールを再現できないといった問題が発生した。これは、3段希釈法の間原料の不確かさが、過小に評価されていることに原因があると考えられた。そこで、標準ガス調製の精度を向上させる方法として、中間原料を用いないで調製可能な1段希釈法 (1段希釈重量充填法) を開発し、必要な不確かさを得ることができたので、その内容を紹介する。

2. 3段希釈法とその問題点

3段希釈法は、大質量精密天秤を用いて、精度維持に必要なガス充填重量を確保し、かつ、希釈回数を最小限にした方法である。具体的には、100% CO₂ を出

* ジャパンファインプロダクツ株式会社
 ** 独立行政法人国立環境研究所
 *** 財団法人地球・人間環境フォーラム
 **** 財団法人化学物質評価研究機構

発原料とし、5% (親ガス)、5000 ppm (子ガス) と段階的に精製空気希釈し、最終的に 300~400 ppm の CO₂ 標準ガスを調製する (図1)。

しかし、実際には3段希釈法で調製される標準ガスの濃度のばらつきは、予想される不確かさと比べて著しく劣っている。これは、希釈作業における充填配管内部への成分ガスの吸着や、容器表面の水蒸気やホコリ等の吸脱着による質量変化が、ばらつきを増加させる要因となっていると考えられる。

もう1つの問題として、3段希釈法では親ガス→子ガス→標準ガスと希釈される段階で、1つの子ガスから複数の標準ガスが調製される。そのため、最終的に調製される標準ガスが、必ずしも互いに独立していない点が挙げられる。実質、1本の子ガスから最大12本の標準ガスを調製でき、これらの標準ガスが実際の標準ガススケールとして用いられてきた。そのため、親ガス→子ガスと改めて調製した標準ガススケールと、系統的に一致しないという問題が生じたものと考えられる。しかし、3段希釈法で1本1本独立な標準ガスを調製することは、作業性から考えて現実的ではない。

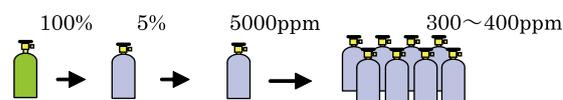


図1 3段希釈イメージ

3. 1段希釈法

3.1 1段希釈のメリット

3段希釈法の問題点を改善し、不確かさを減少させる方法として、1段希釈法を採用すると、

- (1) 希釈作業による誤差の減少
- (2) それぞれの標準ガスが独立

という2つの大きなメリットが得られる。

3.2 充填方法

大気濃度レベルの標準ガスを9.4L アルミ容器に9.81 MPa に調製する場合、CO₂ の充填量は約0.7 g

になる。1段希釈法ではこの充填量を精度よく測定する必要があるが、大質量精密天秤（繰返し測定誤差 ± 2.5 mg）で測定するには充填量が少ないため必要な測定精度を得ることができない。このため、CO₂を100 ml ステンレス容器に採取し、標準ガス容器に移充填する方法を採用した。CO₂充填量は、ステンレス容器の移充填前後の質量変化を高分解能電子天秤（繰返し測定誤差 ± 60 μ g）（図2）を用いて測定する。

一方、希釈用の精製空気充填量は、従来通り大質量精密天秤で測定した。このように、2つの天秤を組み合わせることによって、精度の高い標準ガス調製法を可能にした。図3に1段希釈充填配管概要を示す。



図2 高分解能電子天秤

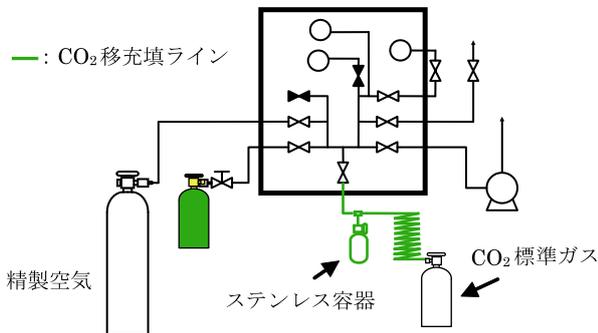


図3 1段希釈充填配管概要

3.3 不確かさの見積もり

予備的な実験からの1段希釈法の不確かさは、 ± 0.045 ppmと見積られており、大気中のCO₂観測に要求されている精度 ± 0.1 ppmを満たすことができる。

4. 1段希釈法の評価

4.1 評価実験

当社とCERI（化学物質評価研究機構）で、それぞれの設備を用いて15本ずつのCO₂標準ガス（濃度範囲：350～390 ppm）を1段希釈法によって調製した。調製された標準ガスの重量値（重量充填法で決定された濃度）を、NIES（国立環境研究所）によるCO₂濃度測定値と比較した³⁾。CERIは、過去に1段希釈法の実

験を行った実績があったため、今回の実験に特別に参加して頂いた。

4.2 評価結果

NIES測定値と重量値を比較した結果を、図4に示す。NIES測定値と当社重量値との差の平均とばらつきは、 0.076 ± 0.042 ppm (Ave. $\pm 1\sigma$)、CERIは、 -0.004 ± 0.125 ppmであった。この結果、当社の1段希釈法が、求められている不確かさ ± 0.1 ppmを十分に満たすことが分かった。一方、CERIのばらつきは、見積もられた不確かさよりも大きくなる結果となったが、この原因については、今回の実験では説明することができなかった。

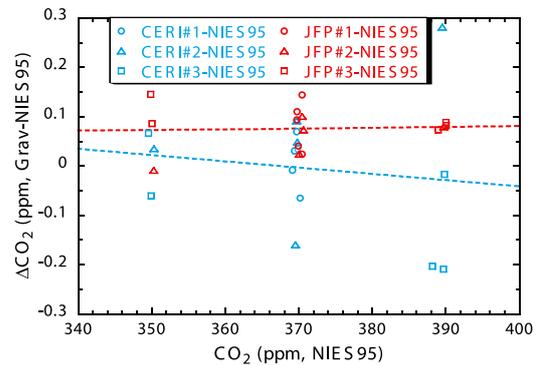


図4 NDIR (NIES95スケール) によるNIES測定値と重量値とのCO₂濃度差 (国立環境研究所提供)

5. まとめ

1段希釈法の開発により、CO₂標準ガスの不確かさを向上させることができた。この不確かさは、世界的にもトップクラスであり、国外の研究機関からも注目されており、今後、国外からの需要の可能性が考えられる。本調整方法は、中間原料を必要としないため、大気中のCO₂濃度上昇による高濃度側へのスケールシフトや、海洋分野における広範囲（150～500 ppm）濃度スケール需要等にも容易に対応できるようになった。今後も、高精度な標準ガスを開発し、大気観測分野に役立てていきたい。

参考文献

- 1) Zhao, C. L.; Tans, P. P.; Thoing, K. W. *J. Geophys. Res.* 102, 5885-5894 (1997).
- 2) Tanaka, M.; Nakazawa, T.; Aoki, S. *J. Meteorol. Soc. Japan.* 61, 678-685 (1983).
- 3) Tohjima, Y.; Machida, T.; Mukai, H.; Maruyama, M.; Nishino, T.; Akama, I.; Amari, T.; Watai, T.; Preparation of gravimetric CO₂ standards by one-step dilution method, In: Report of the 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracers Measurement Techniques, Boulder, 26-30 September 2005 (in press).