

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：82706

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610154

研究課題名(和文)高精度絶対塩分計の開発

研究課題名(英文)Development of a high-accuracy absolute salinometer

研究代表者

内田 裕 (UCHIDA, Hiroshi)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球環境観測研究開発センター・主任技術研究員

研究者番号：00359150

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：従来の海水の塩分測定の問題点を克服し、定義に基づく塩分測定を実現するために、屈折率の測定に基づく絶対塩分計を開発した。市販の分光干渉レーザー変位計と光学部品からなる測定セルを組み合わせた測定装置を試作した。絶対塩分の検出可能範囲は6～120g/kg、分解能は0.13mg/kgであるが、純水の代わりに標準海水を基準にすることで、低塩分(6g/kg以下)の試料を測定できる。装置の校正には、純水とIAPSO標準海水が有効なことを確かめた。

研究成果の概要(英文)：To solve problems in traditional salinity measurement and to realize the salinity measurement based on the definition, an absolute salinometer based on refractive index measurement was developed. The absolute salinometer was made by combining a commercially available spectral interference laser displacement meter with an optical measuring cell. Absolute Salinity can be measured with a range of 6 to 120 g/kg and a resolution of 0.13 mg/kg. Seawater samples whose salinity lower than 6 g/kg can be measured by using a standard seawater instead of using pure water as a reference liquid. Pure water and IAPSO Standard Seawater are useful for calibration of the absolute salinometer.

研究分野：海洋物理

キーワード：絶対塩分計 屈折率計

1. 研究開始当初の背景

(1)2009年ユネスコ政府間海洋学委員会 (IOC) 総会で、30年ぶりに海水の状態方程式の改訂が承認された。新しい海水の状態方程式 (TEOS-10) の大きな変更点は、電気伝導比で定義される従来の塩分 (実用塩分: 単位無し) に代わり、国際単位系 (SI) を持ち、海水中の溶存物質の全量として定義される絶対塩分 (単位は g/kg) が導入されたことである。現時点では絶対塩分を精度良く測定するセンサーが存在しないため、実用塩分と気候学的なケイ酸塩分布から絶対塩分を求める推定式が採用された (IOC et al., 2010)。

(2)しかし、推定式の作成に用いた海水密度実測値の誤差に起因する絶対塩分推定式の系統誤差が存在し (Uchida et al., 2011)、河川水の影響で海水組成比が外洋とは大きく異なる北極海で系統誤差が大きく (Uchida et al., 2012)、また、地球温暖化に伴う二酸化炭素の増加や生物活動の変化による海水組成変化に起因した絶対塩分変化は、気候学的データを用いた TEOS-10 の推定式では評価できないなどの問題点が存在する。

(3)絶対塩分の測定には、通常、振動式密度計が用いられているが、振動式密度計は実用塩分計に比べて分解能が1桁低く、また、現場型センサーとして利用できないため、絶対塩分を測定でき現場型センサーとしても利用可能な、高精度屈折率計の開発が急務となっている (IAPWS, 2010)。

(4)近年の技術の進歩に伴い、振動式密度計に匹敵する屈折率計が開発されているが (Menn et al., 2011)、振動式密度計と同様に実用塩分計に比べて分解能が1桁低い。

2. 研究の目的

海水の塩分測定の問題点を克服し、現状の塩分測定より不確かさが小さく、定義に基づく塩分測定を実現することを目的とする。

3. 研究の方法

(1)電気伝導度比測定に基づく実用塩分計に代わる、屈折率測定に基づく絶対塩分計を開発する。現在の海水塩分測定の世界標準である実用塩分計 (AUTOSAL8400B) を上回る、世界最高精度 (0.1mg/kg) の絶対塩分計を目指す。超高精度化のために分光干渉原理を用いた世界初の市販変位計 (分解能 1nm) を利用する。測定セルとして、光学部品で構成されるマッハツェンダ型干渉計を作成する。これにより極めて短期間に、高精度な絶対塩分計を実証する。

(2)作成した絶対塩分計を高精度に校正するために、基準とする純水、および標準海水の密度を、一次標準測定法である液中ひょう量法により評価する。

4. 研究成果

(1)分光干渉原理を用いた世界初の市販のレーザー変位計と測定セルを組み合わせた絶対塩分測定装置を試作した (図1)。セルの一方に純水を、他方に海水を満たすことで、純水と海水の屈折率差を測定する。屈折率差は密度差と相関を持つので、密度が求められている純水を基準にすることで、海水の密度を求めることができる。基準とする純水の密度は、純水の状態方程式から計算で求めた密度を基に、水の安定同位体組成の標準平均海水 (SMOW) からのずれによる影響を補正することで、比較的精度よく求めることができる。そこで、純水との屈折率差 (密度差) を測定することで、海水密度測定の高精度化を実現している。例えば、0.5 の温度変化に対して、海水の密度は約 140g/m^3 変化するが、純水と海水の密度差は約 27g/m^3 しか変化せず、温度変化に起因する誤差を小さくできる。同様に圧力の変化に対しても純水と海水に共通の密度変化は相殺され、高精度な測定を可能にする。

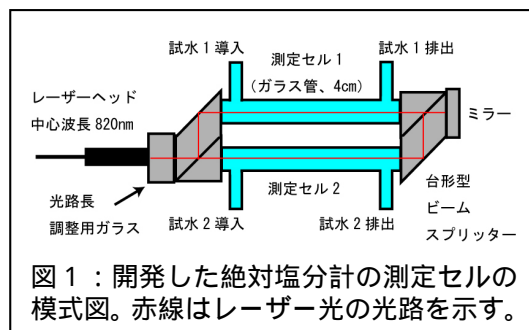


図1: 開発した絶対塩分計の測定セルの模式図。赤線はレーザー光の光路を示す。

(2)試作した装置を用いて、室温下で24時間 (温度変化は $21.3\sim 21.8$) の連続測定を行った。まず、予備的な実験として、二つのセルを純水で満たして測定した。変位計の最小検出変位は $50\mu\text{m}$ であり、二つの光路長がほぼ等しいため、原理通り変位 (屈折率差) を検出することはできない。次に、片方のセルを標準海水に置き換え測定を行った。空調による約20分周期の室温変化 (± 0.1) に追従して測定値が変化した (図2)。ただし、この標準海水と純水の密度差の短期変化を、測定セル近傍の気温測定値と標準海水の塩分から計算で推定すると $\pm 5\text{g/m}^3$ 程度となるが、実際に測定した密度差は $\pm 1.5\text{g/m}^3$ (絶対塩分に換算して $\pm 2\text{mg/kg}$ 程度) と小さい。これは、ガラス製測定セル内部の試料の温度がセル近傍の気温と平衡になる前に気温が短期変動していることによる。

(3)試作した測定セルを用いた場合、変位計の仕様から見積もった絶対塩分の検出可能範囲は $6\sim 120\text{g/kg}$ 、分解能は 0.13mg/kg となった。純水や 6g/kg 以下の極低塩分の試料を測定する場合には、純水を基準にする代わりに、密度測定済みの標準海水を基準にすれば

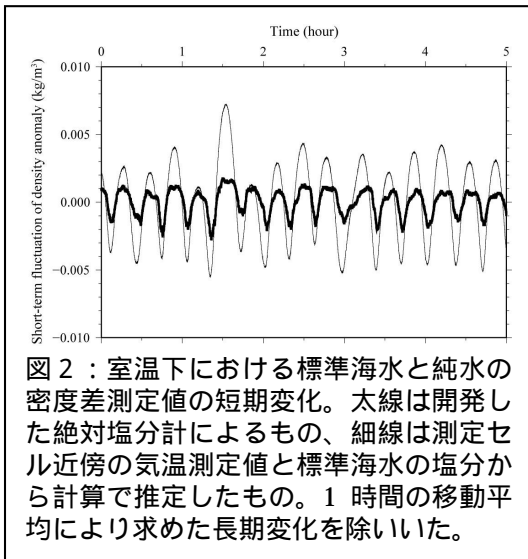


図2：室温下における標準海水と純水の密度差測定値の短期変化。太線は開発した絶対塩分計によるもの、細線は測定セル近傍の気温測定値と標準海水の塩分から計算で推定したもの。1時間の移動平均により求めた長期変化を除いた。

良い。測定セル内試料の温度変化を 1mK 以内に抑えることができれば、温度変化に起因する絶対塩分の変化は測定の分解能 (0.13mg/kg) 以下となる。

(4)そこで、測定セルに防水加工を施し、恒温水槽内で測定を行った。温度計校正用の恒温水槽 (安定性 $\pm 0.8\text{mK}$) を使用し、セル近傍の温度は高精度基準温度計 (不確かさ 0.6mK、分解能 0.03mK) で測定した。しかし、光路の一部をガラスにしたことにより変位計の受光量が検出限界近くにまで減少し、室温下の測定に比べて安定した測定値を得ることができなかった。

(5)恒温水槽内での測定において、比較的測定値が安定していた5分間のデータを図3に示す。恒温水槽内の測定セル近傍の水温および標準海水の塩分を基に計算で推定した標準海水と純水の密度差の標準偏差は 0.01g/m^3 (絶対塩分に換算して 0.013mg/kg) であり、測定セル近傍の水温は極めて安定していた。一方、開発した絶対塩分計による実測の密度差の標準偏差は 0.5g/m^3 (絶対塩分に換算して 0.65mg/kg) であり、推定値に比

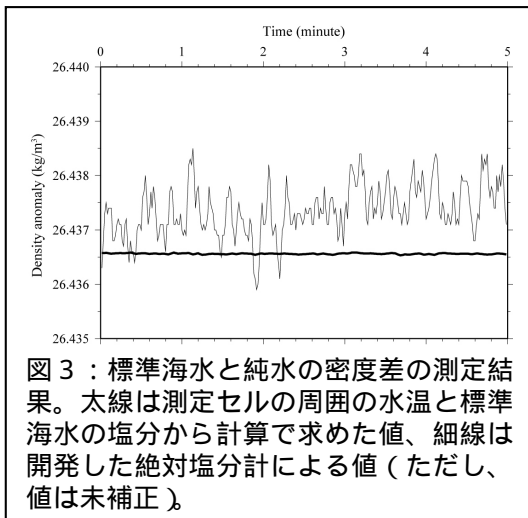


図3：標準海水と純水の密度差の測定結果。太線は測定セルの周囲の水温と標準海水の塩分から計算で求めた値、細線は開発した絶対塩分計による値 (ただし、値は未補正)。

べて大きい。1分間の移動平均を用いて平滑化すれば、ばらつきの標準偏差は絶対塩分に換算して 0.26mg/kg と実用塩分計の分解能 0.2mg/kg に匹敵し、振動式密度計の測定の分解能 (絶対塩分に換算して 1.3mg/kg) よりはるかに小さい。

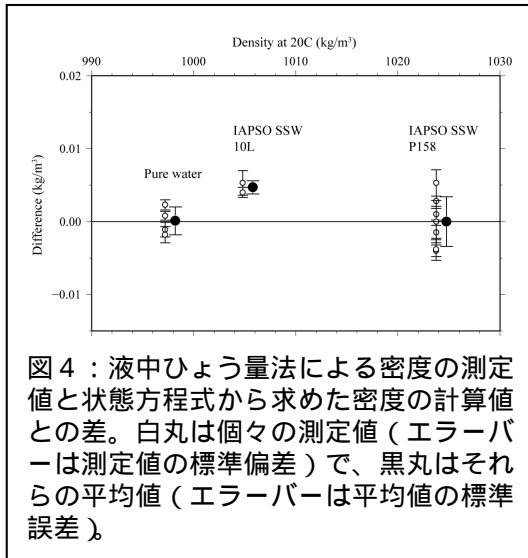
(6)図1に示した測定セルのガラス管部分を長くする (6cm程度)、あるいは、光路の一部を空気として防水対策を施すことで、できるだけ受光量を落とさずに、安定して密度差を測定することが期待できる。そのような対策を施した後、測定の繰返し性、再現性、線形性、時間安定性を評価する必要がある。

(7)絶対塩分計は、純水と標準海水により校正する。産業技術研究所と海洋研究開発機構との間の共同研究により、国家標準にトレーサブルな単結晶シリコンをシンカーとする液中ひょう量装置を開発した (粥川ほか、2013)。液中ひょう量法は一次標準測定法であるため、密度の絶対測定が可能である。本研究で開発した絶対塩分計は、振動式密度計などと同様に、装置の校正に標準物質 (純水や標準海水) が不可欠であるが、それらの密度を液中ひょう量装置で評価し、それを基に絶対塩分計を校正すれば、国家標準にトレーサブルな絶対塩分の測定が実現する。

(8)しかし、開発した液中ひょう量装置による海水の密度測定値は、時間とともに増加し (粥川ほか、2013) また、測定前後でシリコン・シンカーの質量が変化するという問題があった。そこで、シリコン・シンカーの表面を熱酸化膜で覆うことでこれらの問題を解決した。

(9)改良した液中ひょう量装置を用いて、純水と標準海水の密度を繰り返し測定した。ただし、現時点ではシンカーの体積が未校正 (圧力浮遊法により校正予定) なため、純水の測定値 (平均値) が状態方程式による計算値と一致するようにシンカーの体積を求め、標準海水の密度を評価した (図4)。測定のばらつき (標準偏差) は、純水 (1.9g/m^3) に比べ海水 (3.1g/m^3) で大きい。純水に比べて海水の測定では、装置を純水で洗浄した後の乾燥が不十分であったり、装置への海水の充填中に海水中の水分が蒸発したりすることの影響を受けるためである。低濃度 (バッチ 10L: 塩分 10g/kg) は測定回数 (2回) が少ないため信頼性が低い、標準濃度 (バッチ P158: 塩分 35g/kg) については7回の測定の平均値と状態方程式から計算で求めた密度は標準誤差の範囲内で一致した。

(10)シンカーの体積校正結果を用いて再計算が必要であるが、絶対塩分計の校正に純水と標準海水が有効に利用できることを確かめた。



< 引用文献 >

- (1) IAPWS (2010): IAPWS Certified Research Need - ICRN (<http://www.iapws.org>).
- (2) IOC, SCOR, IAPSO (2010): The international thermodynamic equation of seawater - 2010: Calculation and use of thermodynamic properties. IOC, Manuals and Guides No. 56, UNESCO (English), 196 pp.
- (3) 粥川洋平、内田裕、藤田佳孝 (2013): 地球環境モニタリングのための海水密度精密計測 第2報 液中秤量装置による絶対測定、第34回日本熱物性シンポジウム論文集。
- (4) Menn, M. Le, J. L. de Bougrenet de la Tocnaye, P. Grosso, L. Delauney, C. Podeur, P. Brault, O. Guillaume (2011): Advances in measuring ocean salinity with an optical sensor, Meas. Sci. Technol., 22, 1-8, doi:10.1088/0957-0233/22/11/115202.
- (5) Uchida, H., T. Kawano, M. Aoyama, A. Murata (2011): Absolute salinity measurements of standard seawaters for conductivity and nutrients, La mer, 49, 119-126.
- (6) Uchida, H., T. Kawano, M. Aoyama, M. Wakita, S. Nishino, S. Ozawa (2012): A modified algorithm for estimating Absolute Salinity in the global ocean, Geophysical Research Abstracts, Vol. 14, EGU2012-109, EGU General Assembly 2012.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 2 件)

Hiroshi Uchida, Nonlinearities in seawater density measurements, The International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS) 2015 Annual Meeting, 29 June 2015, Scandic Ariadne Conference Hotel, Stockholm, Sweden.

粥川洋平, 藤田佳孝, 内田裕, 海洋モニタリングのための海水密度・屈折率計測技術. 化学工学会第47回秋季大会(招待講演)2015年9月10日, 北海道大学札幌キャンパス, 札幌市, 北海道.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.jamstec.go.jp/seika/pub-j/res/ress/huchida/data/fds/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 裕 (UCHIDA, Hiroshi)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球環境観測研究開発センター・主任技術研究員
研究者番号：00359150

(2) 連携研究者

粥川 洋平 (KAYUKAWA, Yohei)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究グループ付
研究者番号：50371034

(3) 研究協力者

田中 辰弥 (TANAKA, Tatsuya)

株式会社マリン・ワーク・ジャパン