

令和 4 年 8 月 31 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05554

研究課題名(和文) 大気中二酸化炭素濃度の観測に用いる濃度スケールの再現性についての研究

研究課題名(英文) Study of reproducibility of the scale for atmospheric CO<sub>2</sub> observation

研究代表者

青木 伸行 (Aoki, Nobuyuki)

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・主任研究員

研究者番号：60414356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：大気観測用CO<sub>2</sub>標準ガスを高压容器に調製する際に高压容器内面に吸着するCO<sub>2</sub>量を定量的に見積もった。さらに、CO<sub>2</sub>/Air混合ガスが移充填される際のCO<sub>2</sub>の分別係数を求め、その分別係数から推測されたCO<sub>2</sub>濃度の変化が、実際の大气観測用CO<sub>2</sub>標準ガスの調製で実施される原料ガス(CO<sub>2</sub>/Air混合ガス)の移充填でも起こっていることを確認した。これらの結果から、既存の手法で調製された大気観測用標準ガス中のCO<sub>2</sub>濃度は、充填質量から計算された理論値からずれてしまうことを初めて示した。また、この問題を解決するために、分別効果の影響を無視できる調製手法ない手法(1段希釈法)の確立もおこなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化を正確に予測するためには、その基盤となる温室効果ガスの観測データの同等性が担保されなければならない。しかしながら、これまで観測データの同等性を完全には担保することができず、その原因も不明であった。本研究では、既存の手法で担保されているデータの同等性の問題点が初めて定量的に明らかにし、その問題の解決手法も提示したことに学術的な意義がある。

研究成果の概要(英文)： We conducted a study to fully understand the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) adsorption and the fractionation of CO<sub>2</sub> and air during the preparation. The amount of CO<sub>2</sub> adsorbed on the internal surfaces of a 10 L aluminum cylinder when preparing a standard mixture with atmospheric CO<sub>2</sub> level was estimated. It showed that the deviation of CO<sub>2</sub> mole fraction was caused by the fractionation of CO<sub>2</sub> and air in the transfer a source gas (a CO<sub>2</sub>/Air mixture with a higher CO<sub>2</sub> molar fraction than that in the prepared gas mixture) during preparation process of standard gas mixtures. Additionally, we established a method to prepare standard mixtures by diluting the pure CO<sub>2</sub> with the air only once, to avoid fractionation during the preparation. The evaluation of standard mixtures prepared by multistep dilution based on the standard mixtures prepared using the established method indicates that the deviation is larger than a compatibility goal of WMO.

研究分野：分析化学

キーワード：二酸化炭素 標準ガス 分別効果 二酸化炭素スケール

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化を正確に予測するには、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、メタン (CH<sub>4</sub>)、亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O) に代表される温室効果ガスの大気中濃度を世界各地で長期にわたり観測したデータが不可欠である。温室効果ガス濃度の観測値は、濃度既知の標準ガスで校正した計測器で測定することにより得られるので、各機関が校正に使用する標準ガスの濃度スケールの差が直接観測値に反映される。したがって、すべての観測データを同等に扱うには、観測に用いられる標準ガス中の温室効果ガス濃度の同等性が常に維持されていなければならない。このような標準ガススケールの同等性については、温室効果ガスの系統的な観測を主導している世界気象機関 (WMO) によって、目標値が定められており、例えば、CO<sub>2</sub> の目標値は 0.1 μmol/mol 以下である。これらの目標値を達成するために、WMO は各機関が同一の試料を測定した結果を比較する実験 (巡回比較実験) を定期的実施しているが、いずれの温室効果ガスでもその比較結果が目標値以上にばらつきがあり、しかもその原因は解明されていない。一方、国内では 5 年前から観測機関と計量標準機関が協力して巡回比較実験が行われ、WMO 主催の巡回比較実験の結果と同様の傾向が確認されている。各機関のスケールのばらつき以上に深刻な問題は、いずれの観測機関も所有している標準ガススケールと同等の標準ガスを目標値以下の不確かさで調製する技術を確立していないため、スケールを再構築できないことである。つまり、観測機関は、維持している標準ガススケールを何らかの原因で失ってしまった場合には、過去の観測データと比較できなくなるというリスクを抱えている。

温室効果ガスの標準ガスは、質量比混合法により、アルミニウム製高圧容器に調製されることが多い。2000 年以降、特に高圧容器に充填された標準ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度変化に関する研究がされるようになり、2015 年には、標準ガス中の CO<sub>2</sub> が高圧容器内面へ吸着することが報告された。この研究で見積もられた容器内面への CO<sub>2</sub> 吸着量は、CO<sub>2</sub> 濃度が約 400 μmol/mol の場合に濃度換算で 0.028 μmol/mol であった。これは、WMO の目標値である 0.1 μmol/mol より小さいが、大気濃度レベル (CO<sub>2</sub> 濃度: 約 400 μmol/mol) の標準ガスを調製する際に、無視できる量ではない。また、大気濃度レベルの空気希釈の CO<sub>2</sub> 混合ガス (以下 CO<sub>2</sub>/Air 混合ガス) を空の容器に移充填すると、移充填前の CO<sub>2</sub> 濃度に比べ、移充填元の容器中の CO<sub>2</sub> 濃度が上昇、移充填先の CO<sub>2</sub> 濃度が減少するという現象 (分別効果) が報告された。通常、大気濃度レベルの CO<sub>2</sub> 標準ガスを調製する場合、高純度 CO<sub>2</sub> を精製空気で 3 回希釈する必要があるが、この 2 回目と 3 回目の希釈過程では、高濃度の CO<sub>2</sub>/Air 混合ガスを空の容器に移充填した後に精製空気 10MPa 以上に加圧される。移充填にともなう分別効果は、この高濃度 CO<sub>2</sub>/Air の移充填時にも起こる可能性を示唆している。

### 2. 研究の目的

CO<sub>2</sub> の吸着効果および CO<sub>2</sub> と Air の分別効果が、既存の手法で調製された大気観測用標準ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度へ与える影響について定量的に明らかにする。また、得られた結果から、既存の方法で調製された CO<sub>2</sub> 標準ガスから決定されるスケールのばらつきについて議論する。さらに、いつでも濃度スケールを再現できる技術の確立、つまり、再現性のある大気観測用標準ガスの調製技術を確立することにより、すべての観測データを補正せずに扱えること、過去データ消失リスクの解消することを目指す。

### 3. 研究の方法

(1) 高圧容器に吸着する CO<sub>2</sub> 量を評価するために、10L アルミニウム製高圧容器に充填された大気濃度レベルの CO<sub>2</sub>/Air 混合ガスを、11 MPa から 0.1 MPa の圧力になるまで、一定流量で排出し、排出ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度をキャピティリングダウン式 CO<sub>2</sub> 計 (以下 CRDS) で連続的に測定した。測定により得られた排出ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度と容器圧力の関係を Langmuir model から導出された (1) 式を用いて回帰分析することにより、CO<sub>2</sub> の吸着量を算出した。

$$X_{\text{CO}_2, \text{meas}} = X_{\text{CO}_2, \text{ad}} \cdot \left( \frac{K \cdot (P - P_0)}{1 + K \cdot P} + (1 + K \cdot P_0) \cdot \ln \left( \frac{P_0 \cdot (1 + K \cdot P)}{P \cdot (1 + K \cdot P_0)} \right) \right) + X_{\text{CO}_2, \text{initial}} \quad (1)$$

ここで、 $X_{\text{CO}_2, \text{meas}}$  は CRDS で測定された CO<sub>2</sub> 濃度、 $X_{\text{CO}_2, \text{ad}}$  は高圧容器内の全ガス量に対する容器内面に吸着した CO<sub>2</sub> のモル分率、 $X_{\text{CO}_2, \text{initial}}$  は初期圧  $P_0$  での CO<sub>2</sub> 濃度、 $K$  は平衡吸着定数、 $P$  は高圧容器内の圧力、 $P_0$  は実験開始時における高圧容器内の圧力を表す。回帰分析は、非線形の最小二乗法 (Levenberg-Marquardt アルゴリズム) を用いて実施された。

(2) 移充填による分別効果を評価するために、10L または 48L のアルミニウム製高圧容器 (親容器) から空の 10L アルミニウム製高圧容器 (娘容器) に大気濃度レベルの CO<sub>2</sub>/Air 混合ガスを移充填し、移充填前の親容器中の CO<sub>2</sub> 濃度と移充填後の親容器および娘容器の CO<sub>2</sub> 濃度を比較した。この実験は、実際に原料ガスを移充填する時の移充填量、移充填速度、親容器の圧力の範囲でおこなわれた。移充填前の CO<sub>2</sub> 濃度  $X_{\text{before}}$  および移充填後の娘容器の CO<sub>2</sub> 濃度  $X_{\text{out}}$  から、下記の (2) 式を用いて分別係数  $\alpha$  を算出した。

$$X_{\text{before}} = \alpha \cdot X_{\text{out}} \quad (2)$$

さらに、算出された分別係数を用いて、高压容器に残存する原料ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度 (X) の変化を式 (3) で表されるレイリーモデルの式を使って推測した。

$$\frac{X}{X_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\alpha-1} \quad (3)$$

ここで、P<sub>0</sub> および P は原料ガスの初期圧力および圧力、X<sub>0</sub> は P<sub>0</sub> の時の原料ガス中 CO<sub>2</sub> 濃度を表す。

(3) 原料ガスの移充填過程で生じる CO<sub>2</sub> と Air の分別は、原料ガスが CO<sub>2</sub>/Air 混合ガスであるために起こる。したがって、高純度 CO<sub>2</sub> と Air を直接混合 (1 段希釈) して、大気濃度レベルの CO<sub>2</sub> 標準ガスを調製できれば、分別効果を避けることができることから、1 段希釈法により CO<sub>2</sub> 標準ガスを調製した。ただし、この手法を用いる場合、少量 (約 700 mg) の高純度 CO<sub>2</sub> を 0.16 mg 以下の不確かさで秤量しなければならない。そのため、新たに高純度 CO<sub>2</sub> の充填量を測定するための小型容器とそれを秤量するシステムを開発し、開発した秤量システムの妥当性を標準分銅で評価した。開発した手法で調製された標準ガスと既存の方法で調製された標準ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度を比較して、既存の方法で調製した際の CO<sub>2</sub> 濃度の原料ガスの充填質量から見積もられる理論値からのずれについて評価した。

#### 4. 研究成果

(1) 高压容器から一定流量で排出した標準ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度の測定は、異なる 7 個の容器について実施された。いずれの測定でも、容器圧力が 11 MPa から 2 MPa へ減少する間に、約 0.05 μmol/mol の CO<sub>2</sub> 濃度の上昇がみられた (図 1)。この濃度増加は、容器圧力の減少とともにない、容器内面と CO<sub>2</sub> との間における衝突頻度が減少したことにより、容器内面に吸着していた CO<sub>2</sub> が脱着したために起きたと考えられる。また、この容器圧力と CO<sub>2</sub> 濃度の関係に (1) 式をフィッティングした (図 1) 7 個の容器における同様の実験から算出された吸着 CO<sub>2</sub> 量は、平均で 0.027 μmol/mol であった。この結果から、大気濃度レベルの CO<sub>2</sub> 標準ガスを 10L アルミニウム製高压容器に圧力 11MPa で充填した時に吸着する CO<sub>2</sub> 量とその標準不確かさは、濃度換算で 0.027 ± 0.005 μmol/mol であると見積もられた。

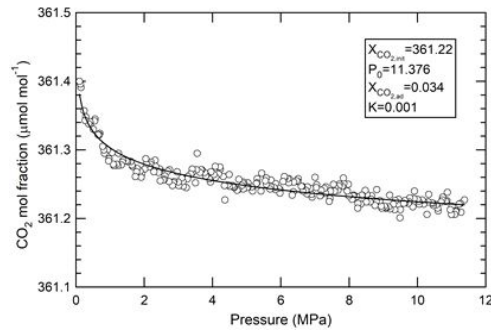


図 1 高压容器から排出された標準ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度の変化と容器圧力の関係

(2) 大気濃度レベルの CO<sub>2</sub> 標準ガスの調製過程における原料ガスの移充填では、原料ガスの圧力、移充填量、移充填速度が、調製のたびに異なる。この圧力、移充填量、移充填速度の範囲は、それぞれ 10 MPa から 1 MPa、100 L 以下、数 10 L/min 以上である。図 2 に移充填後の娘容器で検出された CO<sub>2</sub> の分別濃度 (移充填前の CO<sub>2</sub> 濃度から移充填後の娘容器中の CO<sub>2</sub> 濃度を差し引いた値) と原料ガスの圧力、移充填量、移充填速度の関係を示す。娘容器中の CO<sub>2</sub> 濃度は、原料ガスの圧力、移充填量、移充填速度に依存せず一定量低下した。これは、3 段希釈で大気観測用標準ガスを調製した場合に、2 段目および 3 段目の原料ガス (CO<sub>2</sub>/Air 標準ガス) の移充填により、移充填された原料ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度が一定の割合で減少することを示している。つまり、調製された大気観測用標準ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度は、原料ガスの移充填過程で一定の分別効果を受ける、充填質量から算出される理論値よりも小さくなることを示している。次に、移充填実験の結果を (2) 式に代入して分別係数を計算したところ、0.99968 となった。これは、CO<sub>2</sub> 濃度 400 μmol/mol の標準ガスを移充填

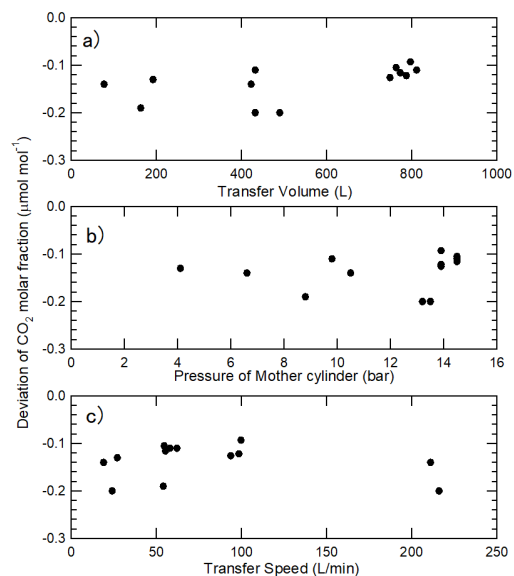


図 2 CO<sub>2</sub>/Air 混合ガスを移充填した際の、移充填前の CO<sub>2</sub> 濃度からの移充填後の娘容器の偏差と a) 移充填量、b) 親容器の圧力、c) 移充填速度との関係

した場合、移充填先の標準ガス中の  $\text{CO}_2$  濃度が  $0.23 \mu\text{mol}/\text{mol}$  減少することを示している。

一方、原料ガスの移充填過程で生じる分別効果は、高压容器に残存する原料ガスの  $\text{CO}_2$  濃度の上昇も引き起こす。この原料ガス中の  $\text{CO}_2$  濃度の上昇も、調製される標準ガスの  $\text{CO}_2$  濃度に寄与する。そのため、(3) 式を用いて、原料ガスの圧力減少にともなう  $\text{CO}_2$  濃度の増加量を計算した。その結果、 $\text{CO}_2$  濃度  $400 \mu\text{mol}/\text{mol}$  の標準ガスが、11 MPa から 1 MPa まで減少した時の  $\text{CO}_2$  濃度の増加量は、 $0.30 \pm 0.09 \mu\text{mol}/\text{mol}$  であると算出された。ここで、 $\pm$ 以下は標準不確かさを示す(以下同様)。さらに、この(3)式から算出された  $\text{CO}_2$  濃度の増加量の妥当性を検証するために、 $\text{CO}_2$  濃度が  $5022.46 \mu\text{mol mol}^{-1}$  の原料ガス( $\text{CO}_2/\text{Air}$ )から大気濃度レベル(約  $400 \mu\text{mol}/\text{mol}$ )の標準ガスを調製して、原料ガス中の  $\text{CO}_2$  濃度の変化を測定した。原料ガスの圧力の減少(11 MPa から 1 MPa)にともなう  $\text{CO}_2$  濃度の増加が(3)式から推測された  $\text{CO}_2$  濃度の増加量と不確かさの範囲内で一致していた。この結果は、原料ガス中の  $\text{CO}_2$  濃度はレイリーモデルにより推測することが可能であることを示している。

(3) 高純度  $\text{CO}_2$  の充填質量を測定するために新たに開発した秤量システムで、JCSS 校正された標準分銅(協定質量:  $1.999999 \pm 0.000007 \text{ g}$ ,  $5.000022 \pm 0.000009 \text{ g}$ ,  $10.000015 \pm 0.000013 \text{ g}$ ,  $20.000038 \pm 0.000018 \text{ g}$ )を測定した。それぞれの秤量値と協定質量が、不確かさの範囲内で一致していたことから、開発した秤量システムの秤量値が妥当であることを確認できた。さらに、小型容器を繰り返し秤量して得られた秤量値の標準偏差から、秤量の不確かさを  $0.04 \text{ mg}$  と見積もった。実際に、開発した秤量システムを用いて調製された標準ガスの  $\text{CO}_2$  濃度の不確かさは、目標値である  $0.1 \mu\text{mol}/\text{mol}$  以下であった。次に、1 段希釈法と既存の手法(3 段希釈)で調製した標準ガス中の  $\text{CO}_2$  濃度を比較した。その結果を図 3 に示す。3 段希釈で調製された大気観測用  $\text{CO}_2$  標準ガスの  $\text{CO}_2$  濃度は、理論的に計算される  $\text{CO}_2$  濃度から  $0.207 \pm 0.060 \mu\text{mol mol}^{-1}$  低くなっていた。また、この  $\text{CO}_2$  濃度の減少は、移充填実験により決定された分別係数から推測される  $\text{CO}_2$  濃度の減少量 ( $0.200 \pm 0.032 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ) と不確かさの範囲内で一致していた。以上の結果は、多段希釈で大気観測用  $\text{CO}_2$  標準ガスを調製した場合に、移充填実験で見積もられた分別係数から推測される分別効果が生じることを示している。

本研究では、既存の手法である多段希釈で調製された大気観測用標準ガス中の  $\text{CO}_2$  濃度は、充填質量から計算された理論値からずれてしまうことを初めて示した。また、この問題を解決するために、 $\text{CO}_2$  濃度のずれが生じない手法(1 段希釈法)を確立した。今後、確立した手法で調製した標準ガスと国内の観測機関が所有する  $\text{CO}_2$  濃度スケールの比較等を実施していくことで、 $\text{CO}_2$  濃度スケールの同等性を確保していく予定である。

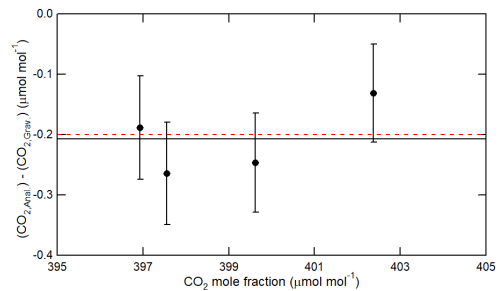


図 3 3 段希釈で調製された標準ガス中の  $\text{CO}_2$  濃度(黒丸は測定値、黒の実線は平均値を表す)と原料ガスの充填質量から算出された理論値の差と分別係数から推測された理論値と  $\text{CO}_2$  濃度の差(赤の破線)。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nobuyuki Aoki, Shigeyuki Ishidoya, Yasunori Tohjima, Shinji Morimoto, Ralph F. Keeling, Adam Cox, Shuichiro Takebayashi, and Shohei Murayama	4. 巻 14
2. 論文標題 Intercomparison of O2/N2 ratio scales among AIST, NIES, TU, and SIO based on a round-robin exercise using gravimetric standard mixtures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Atmospheric Measurement Techniques	6. 最初と最後の頁 6181-6193
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5194/amt-14-6181-2021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Nobuyuki Aoki, Shigeyuki Ishidoya, Shohei Murayama, and Nobuhiro Matsumoto	4. 巻 -
2. 論文標題 Influence of adsorption of CO2 on cylinder and fractionation of CO2 and air during preparation of a standard mixture	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Atmospheric Measurement Techniques Discussion	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5194/amt-2022-41	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Teruo Kawasaki, Atsuya Kinoshita, Yousuke Sawa, Akihiko Murata, Shinji Morimoto, Shohei Murayama, Toshinobu Machida, Motoki Sasakawa, Kazuhiro Tsuboi	4. 巻 -
2. 論文標題 Report of the Fifth Methane Reference Gas Inter-comparison experiment for Japan, from 2018 to 2019	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 GAW Report No.263	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 青木 伸行、村山 昌平、石戸谷 重之
2. 発表標題 分別効果に起因する大気観測用CO2標準ガスの再現性評価
3. 学会等名 日本分析化学会第69 年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Nobuyuki Aoki, Shigeyuki Ishidoya, and Shohei Murayama
2. 発表標題 Influences of thermal fractionation and adsorption on CO2 standard mixture gravimetrically prepared using multiple steps
3. 学会等名 The 20th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木伸行, 石戸谷重之, 村山昌平, 松本信洋
2. 発表標題 質量比混合法で調製された標準ガスはどこまで信頼できるのか?
3. 学会等名 第26回大気化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nobuyuki Aoki, Shigeyuki Ishidoya, Yasunori Tohjima, Shinji Morimoto, Ralph F. Keeling, Adam Cox, Shuichiro Takebayashi and Shohei Murayama
2. 発表標題 Inter-comparison of O2/N2 scales among AIST, NIES, TU, and SIO using primary standard mixtures with less than 5 per meg uncertainty for d(O2/N2)
3. 学会等名 The 20th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 質量比混合法により調製された高精度酸素標準ガスを用いた巡回比較実験
2. 発表標題 青木伸行, 石戸谷重之, 遠嶋康徳, 森本真司, Ralph F. Keeling, Adam Cox, 武林 秀一郎, 村山昌平
3. 学会等名 第24回大気化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shigeyuki Ishidoya, Shinji Morimoto, Kazuhiro Tsuboi, Satoshi Sugawara, Daisuke Goto, Nobuyuki Aoki, Shohei Murayama, Yosuke Niwa, Shuji Aoki, Hidekazu Matsueda, Kentaro Ishijima
2. 発表標題 Preparation of O2/N2 dataset from the surface to the middle stratosphere around Japan traceable to NMIJ gravimetric scale
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	石戸谷 重之  (Ishidoya Shigeyuki)  (70374907)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究グループ長   (82626)	
研究分担者	村山 昌平  (Murayama Shohei)  (30222433)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・総括研究主幹   (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------