

標準ガス体系に関する歴史的経緯

温室効果ガスの標準ガス体系に関する専門家会合

平成22年2月23日

国立環境研究所

主催 地球温暖化観測推進事務局

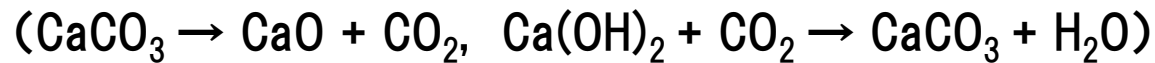
中澤高清

(東北大学大学院理学研究科)

CO₂の発見と初期観測

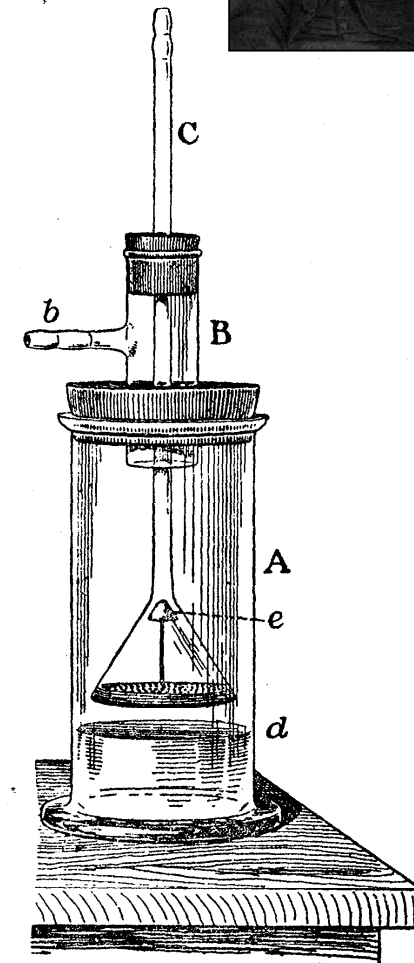
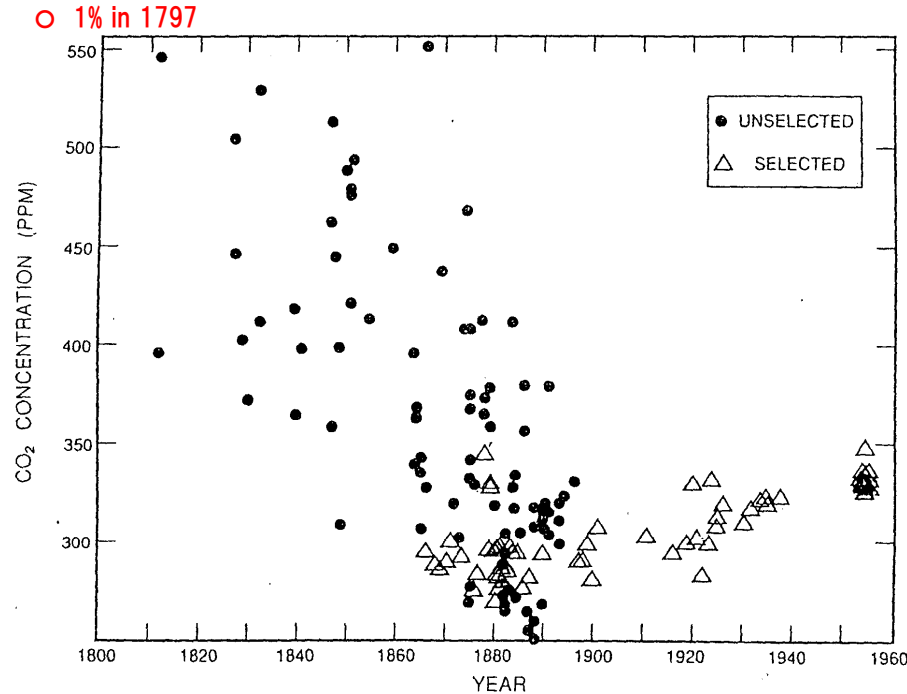
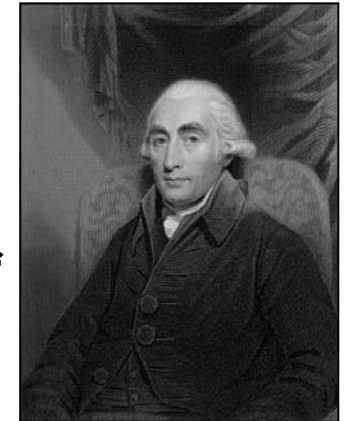
Joseph Black (1754) :

石灰岩を焼いた際に発生する気体を石灰水に通すと沈殿物を生ずる。大気を通して同様な沈殿物を生ずる。



「固まる空気」と命名

(1777年にAntoine LavoisierがCO₂であることを確認)



Brown & Escombe (1905)

CH₄とN₂Oの発見と初期観測

➤ N₂O

Arthur Adel (1938, 1939) が太陽スペクトルから同定

Goody & Walshaw (1953) がカラム濃度を350ppbと定量

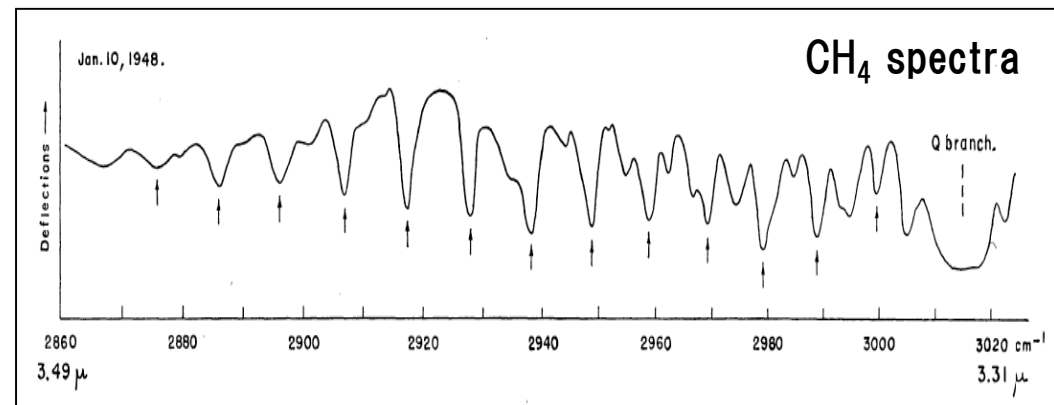
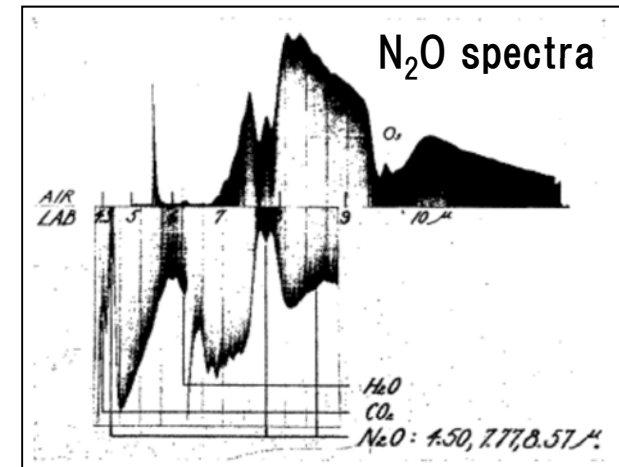
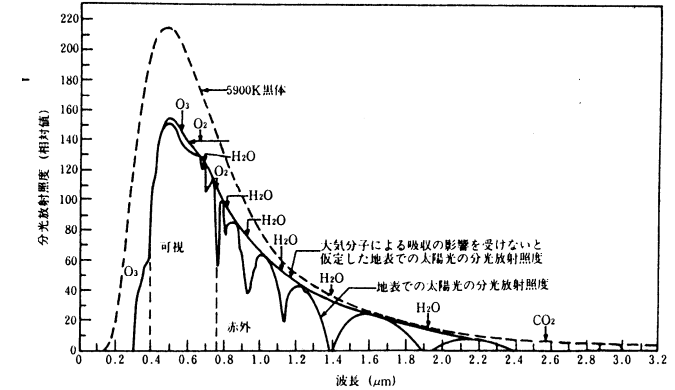
➤ CH₄

Jean-Baptiste Boussingault (1862) が存在を示唆

Marcel V. Migeotte (1948) が太陽スペクトルから同定(3.3μmと7.7μm)

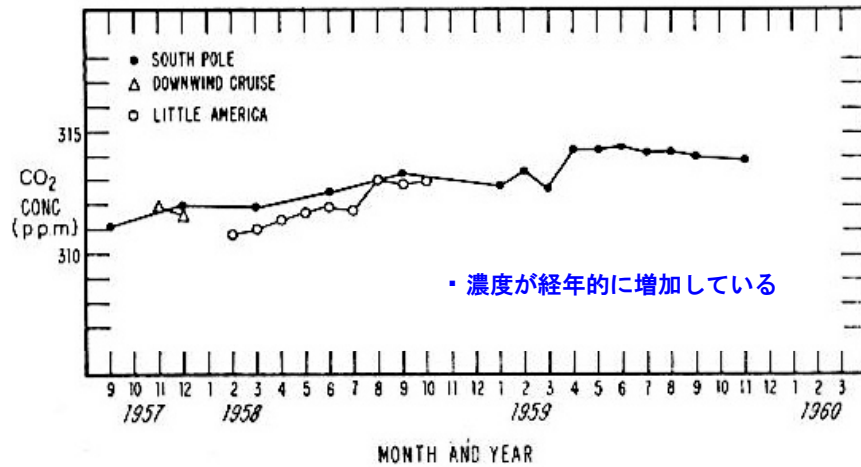
McMath et al. (1949) がカラム濃度を2.30ppmと定量

太陽スペクトル

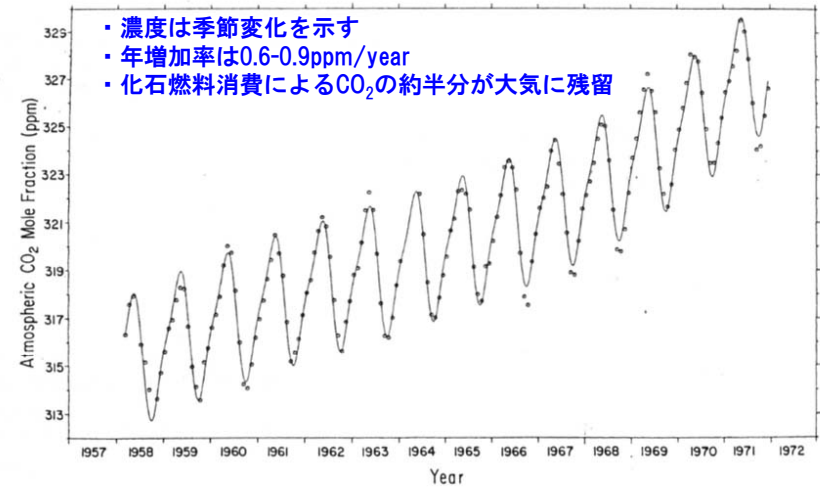


温室効果気体の系統的観測の始まり

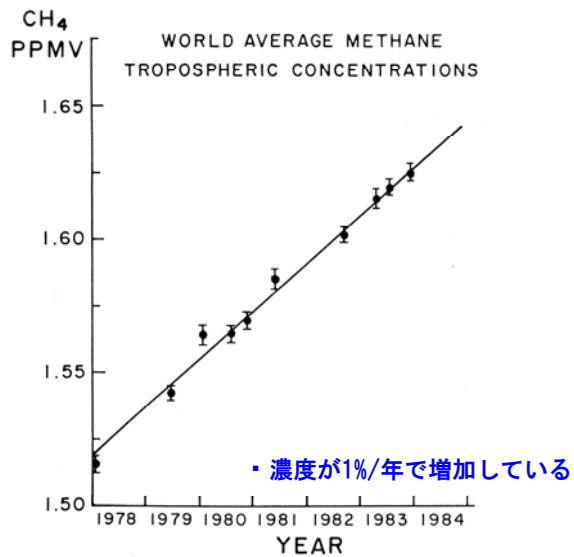
NDIRによるCO₂観測 (Keeling, 1960)



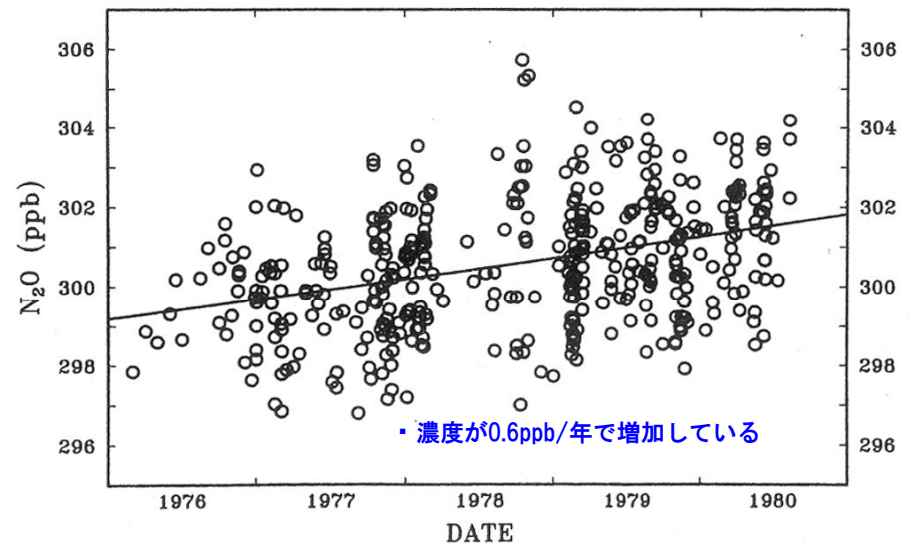
マウナロアで観測されたCO₂濃度 (Keeling et al., 1976)



GCによるCH₄濃度の観測 (Blake & Rowland, 1986)



GCによるN₂O濃度の観測 (Weiss, 1981)



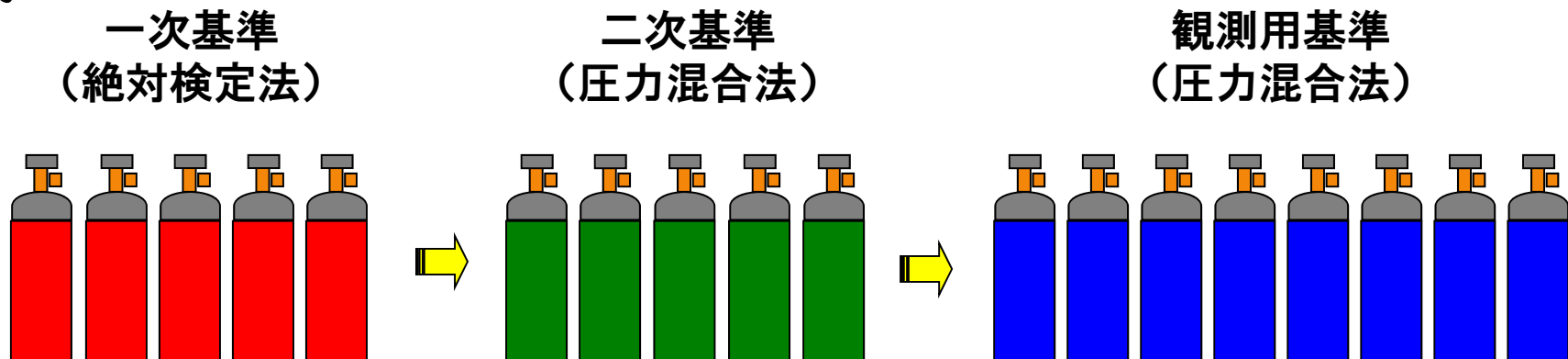
NDIRやGCを用いた系統的観測には標準ガスが不可欠

標準ガスの要件と構成

要件:

- ① 濃度が厳密に分かっていること ← 絶対検定
- ② 濃度が長期的に安定していること ← 保存容器の材質・容積/内面積比、内面処理、均一混合処理
- ③ NDIR分析計には空気ベースを使うこと(キャリアーガス効果)
- ④ 濃度の統一性が取れていること ← カテゴリーに分け、上位に対して検定

構成:



C. D. KeelingによるCO₂標準ガスの製造

1. I = Scripps 1956 Index Scale

2. J = Scripps 1959 Adjusted Index Scale
 $= 1.2186 (I - 311.51) + 311.51$

3. X = 1974 Scripps Manometric Mole Fraction Scale
 $= A + BJ + CJ^2 + DJ^3$

$$A = 76.582$$

$$B = 0.584910$$

$$C = 0.000311505$$

$$D = 0.000000732254$$

4. $X80$ = 1980 Scripps Manometric Mole Fraction Scale

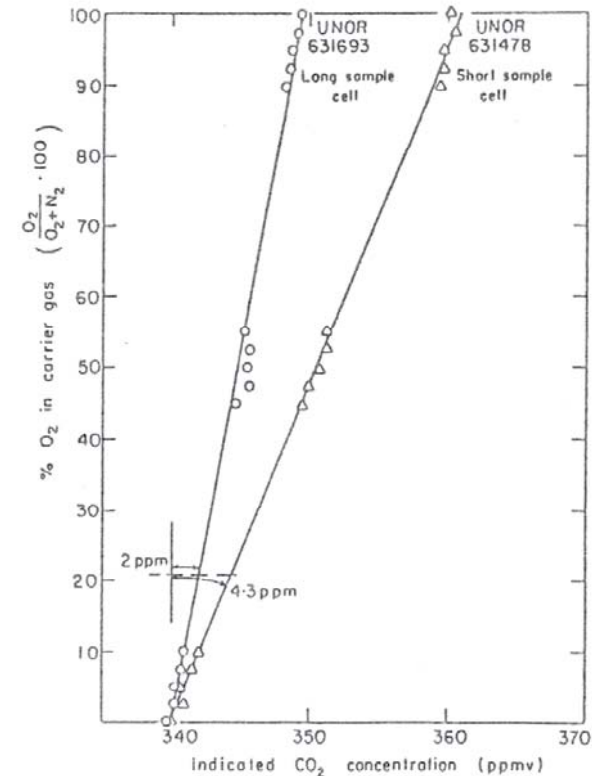
5. $X83$ = 1983 Scripps Manometric Mole Fraction Scale

6. $X85$ = 1985 Scripps Manometric Mole Fraction Scale

✓ 1980年からAir-CO₂標準ガスが製造

✓ $X80$, $X83$, $X85$ はWMO Scaleとして採用

Carrier Gas Effect

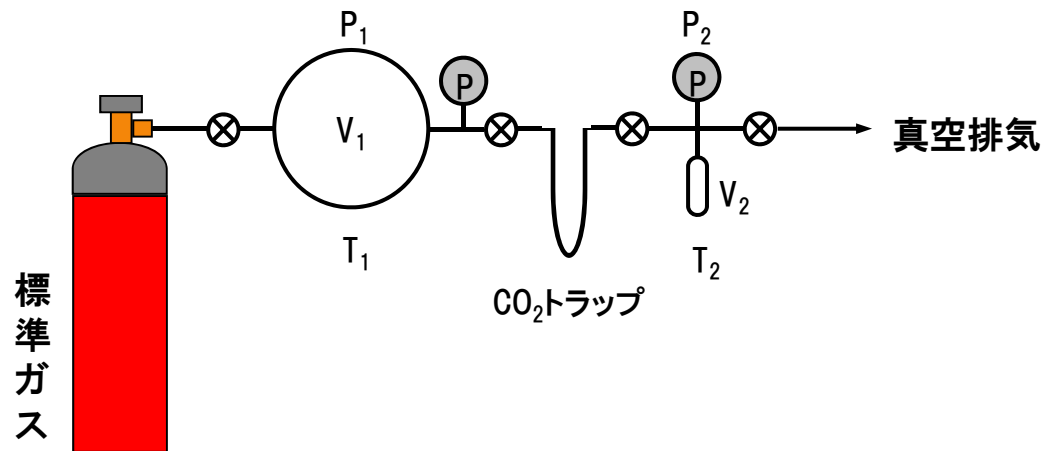


✓ 同じCO₂濃度でもベースガスが異なると指示値が異なる

✓ 指示値の違いは分析計の構造による

マノメトリック法

- ・ C. D. Keelingが1959年に実用化(1980年にWMOスケール)



状態方程式:

$$PV=nRT(1+nB(t)/V\dots)$$

P: 気圧

V: 体積

n: モル数

R: 気体定数

T: 温度

B(T): 第二ビリアル係数

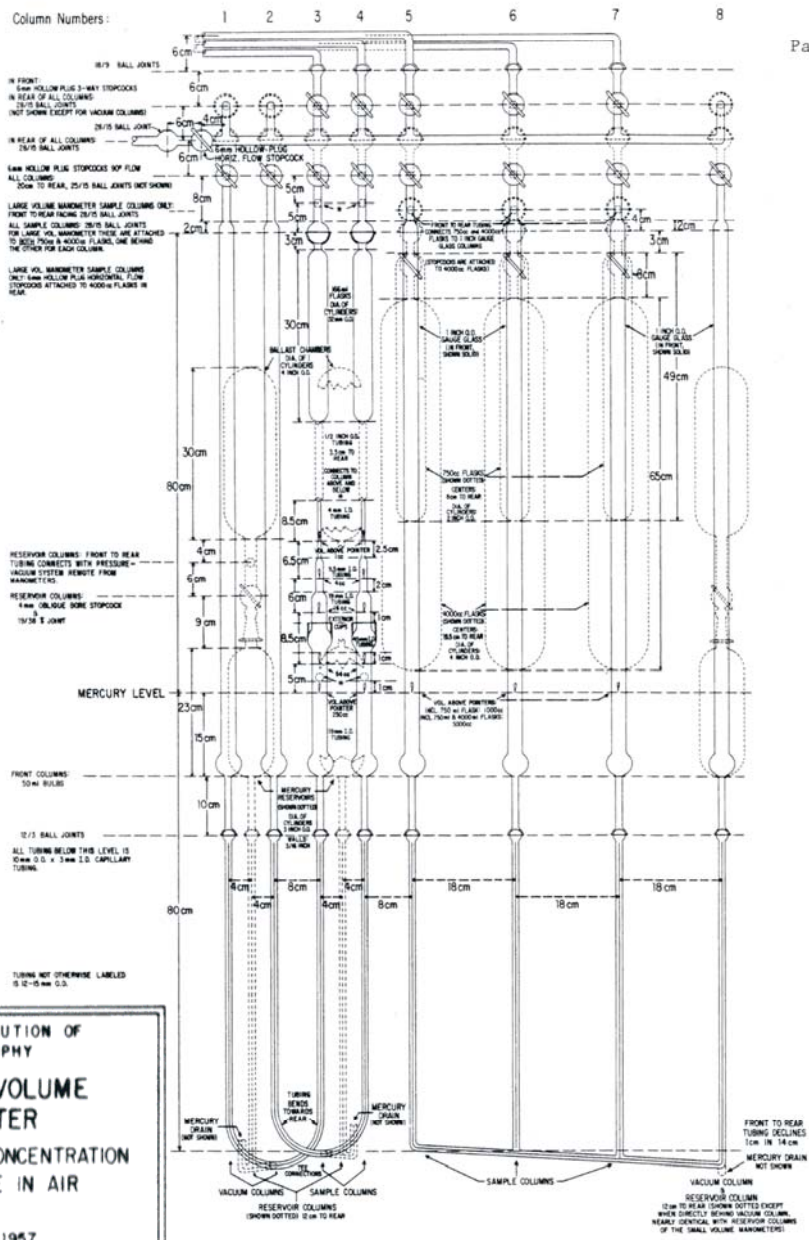
モル比(高次のビリアル項を無視):

$$n_2/n_1=[V_2B_1(T_1)/V_1B_2(T_2)]\{1-[4P_2B_2(T_2)/RT_2]^{1/2}\}/\{1-[1+4P_1B_1(T_1)/RT_1]^{1/2}\}$$

原理は簡単だが、 T_1 , T_2 , V_1 , V_2 , P_1 , P_2 を5桁の有効数字で測定する必要がある
 N_2O 補正が必要になることが有る

SIOとNOAA/ESRLの推定精度は± 0.1ppm

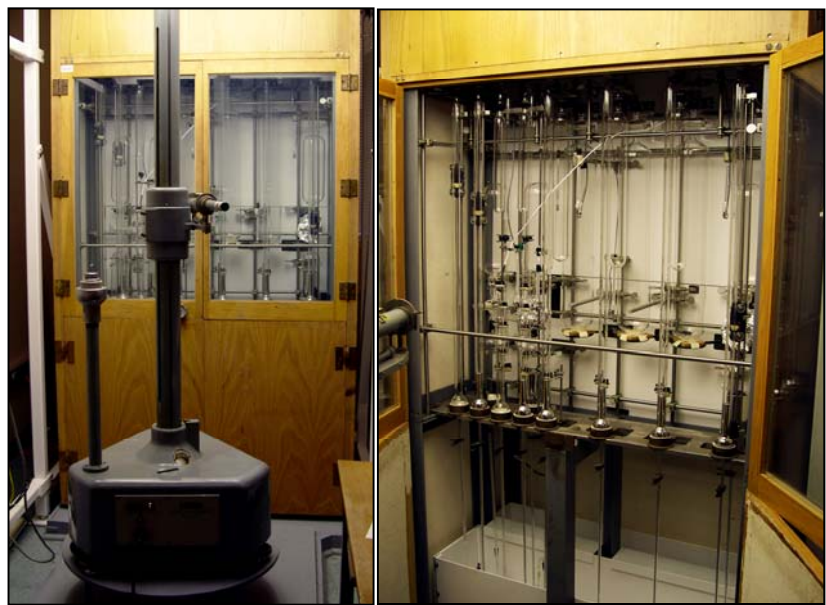
ScrippsのマンOMETリックシステム



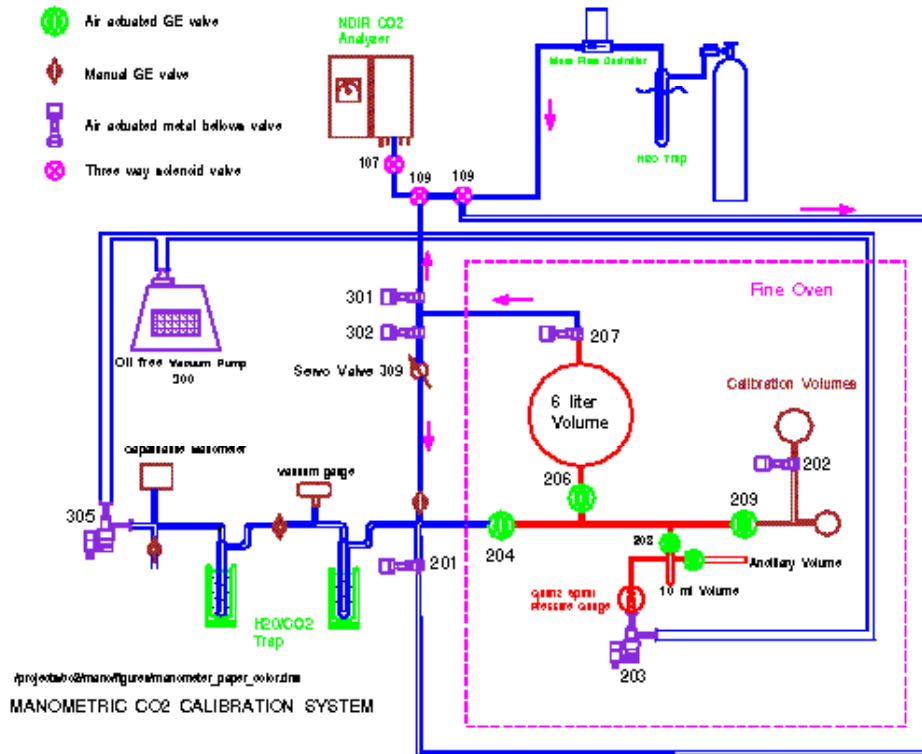
SCRIPPS INSTITUTION OF OCEANOGRAPHY
CONSTANT VOLUME MANOMETER
 TO DETERMINE THE CONCENTRATION OF CARBON DIOXIDE IN AIR
 SCALE: 1/2
 DATE: JULY 2, 1957

SMALL VOLUME MANOMETERS LARGE VOLUME MANOMETER

Page



NOAA/ESRLのマノメトリックシステム

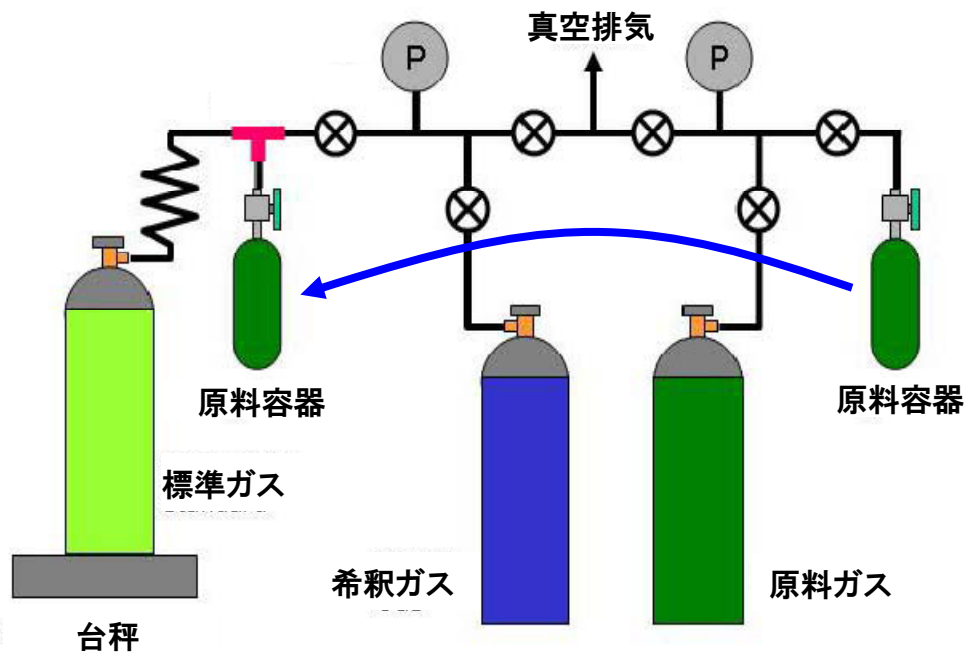


NOAA/CMDL(現ESRL)が1995年に実
用化(現WMOスケール)

重量法

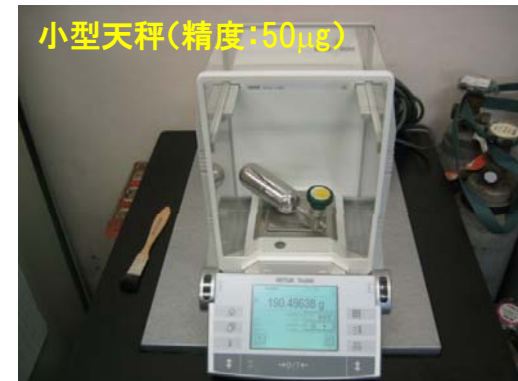
東北大学が1983年にCO₂標準ガス製造法として実用化。
その後、CH₄, N₂O, SF₆・・・に拡大。

(精度: ±0.1 ppm for CO₂, ±3-4 ppb for CH₄, ±0.4-0.7 ppb for N₂O)



低濃度の標準ガスを製造する際には、希釈を重ねる

- ・ NOAA/CMDL(ESRL)がCH₄とN₂Oの標準ガスの製造に利用
- ・ NISTがCH₄とN₂Oの標準ガス、Air LiquideがCO₂標準ガスの製造を試みた



小型天秤(精度:50μg)



大型天秤(精度:2.5mg)

CH₄とN₂Oの標準ガス

➤ CH₄

- Blake & Rowland (1986): NBS gravimetric standard
- NOAA/GMCC (ESRL)(Steele et al., 1987) & GAGE: Rasmussen希釈法スケール (OGIST)
- AGAGE: 東北大学重量法スケール
- GAW: NOAA/CMDL(ESRL) 重量法スケール(Dlugokencky et al., 2005; 精度±1.5 ppb)
(2003年にWMOスケールとして採用)

➤ N₂O

- ALE: Rasmussen希釈法スケール
- GAGE/AGAGE: 容積混合法によるスクリップスケール
- GAW: NOAA/CMDL(ESRL) 重量法スケール(Hall et al., 2007; 精度±0.3 ppb)
(2006年にWMOスケールとして採用)

OGIST : Oregon Graduate Institute of Science and Technology

ALE : Atmospheric Lifetime Experiment

GAGE : Global Atmospheric Gases Experiment

AGAGE : Advanced Global Atmospheric Gases Experiment

GAW : Global Atmospheric Watch program