

# 大気中の酸素濃度およびアルゴン濃度の 観測とその標準ガス開発における課題

産業技術総合研究所 環境管理研究部門

石戸谷重之、村山昌平、近藤裕昭

産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門

青木伸行、下坂琢哉

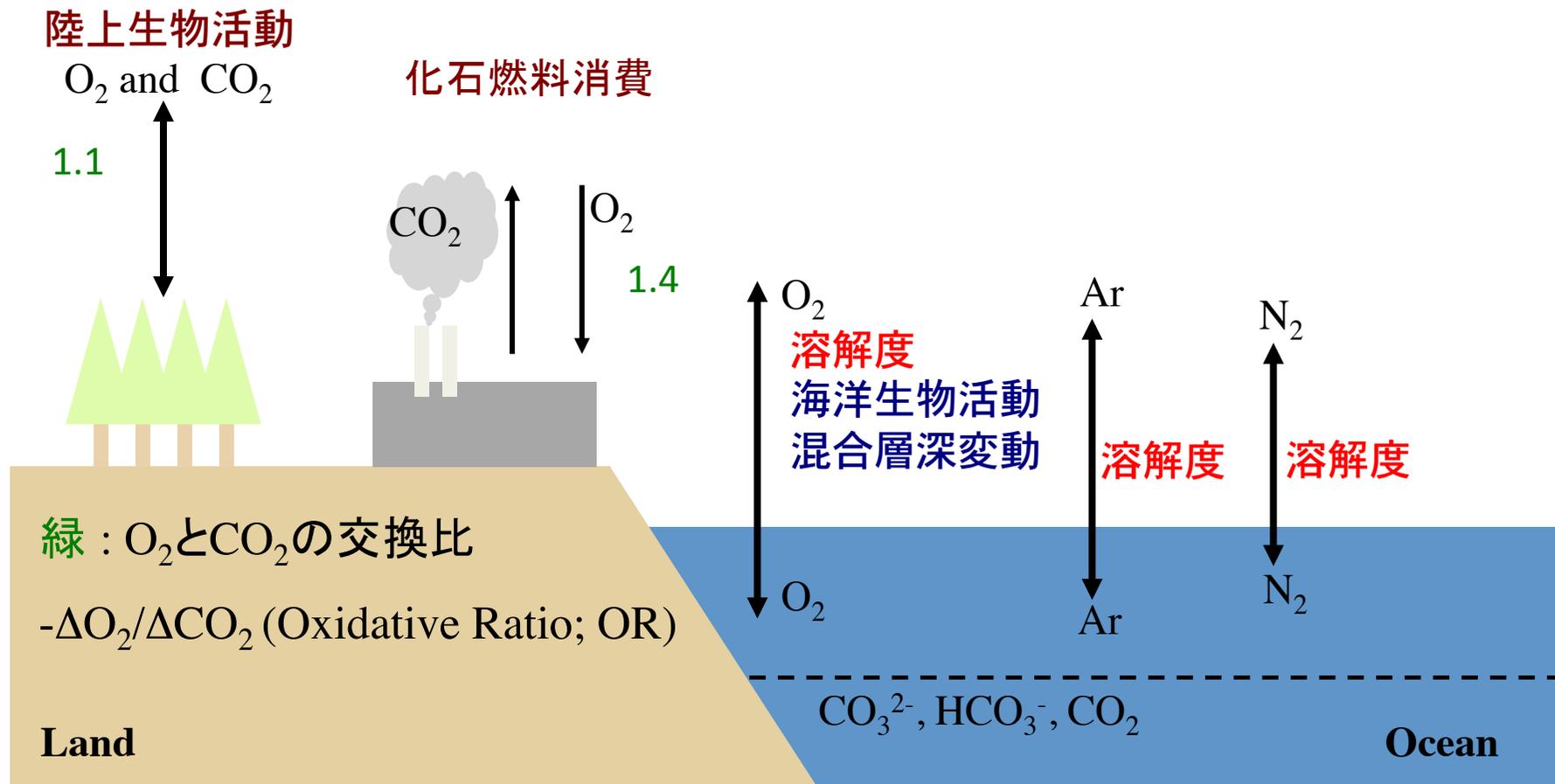
平成28年度標準ガスクラブ・温室効果ガス観測データ標準化ワーキンググループ

合同講演会

# 窒素、酸素、アルゴン、CO<sub>2</sub>の主な変動要因

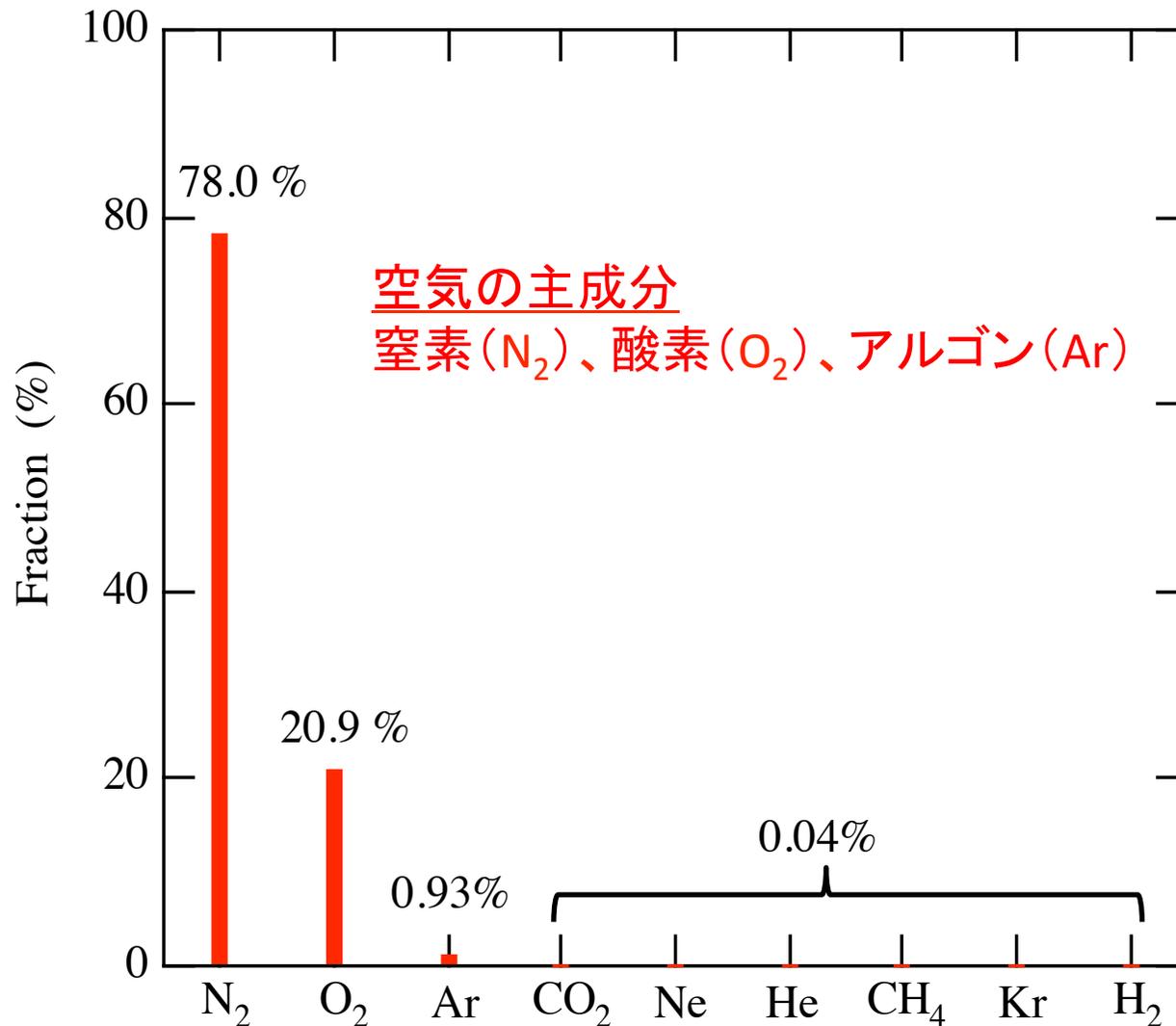
大気の主成分である窒素(N<sub>2</sub>)、酸素(O<sub>2</sub>)およびアルゴン(Ar)と、主要な温室効果気体の一つである二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の、地球表層における主な放出・吸収源を下図に示す。

CO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>は生物化学過程(生物活動および化石燃料消費)を介して密接に結びついており、ArとN<sub>2</sub>は物理過程(海水温変動)のみによって変動する。従って、大気中の変動を測定することでそれらの各過程に関連した情報が得られることが期待されるが、、、



# 大気主成分濃度（酸素濃度とアルゴン濃度）の高精度観測

$N_2$ 、 $O_2$ 、Arは、 $CO_2$ 等の微量成分と異なり大気中に大量に存在する。  
そのため大気中の濃度変動を観測するために要求される精度は、



$O_2$ 濃度 ( $O_2/N_2$ 比)  
 $20.9 \pm 0.0001$  %  
( $\sim \pm 1$  ppm)

Ar濃度 (Ar/ $N_2$ 比)  
 $0.93 \pm 0.000005$  %  
( $\sim \pm 0.05$  ppm)

いずれも存在量の6桁目  
の変動を検出できる高精度  
測定が要求される。

## 大気主成分濃度(酸素濃度とアルゴン濃度)の高精度観測

O<sub>2</sub>濃度およびAr濃度の表記

いずれも100万分率(per meg)として、  
標準試料(ST)の値からの偏差として表す。

$$\delta(O_2/N_2) = \left( \frac{(O_2/N_2)_{SA}}{(O_2/N_2)_{ST}} - 1 \right) \times 10^6$$

$$\delta(Ar/N_2) = \left( \frac{(Ar/N_2)_{SA}}{(Ar/N_2)_{ST}} - 1 \right) \times 10^6$$

1 molの空気分子に、

1 μmolのO<sub>2</sub>分子が添加された場合: δ(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)が4.8 per meg増加

1 μmolのAr分子が添加された場合: δ(Ar/N<sub>2</sub>)が107 per meg増加

---

何故、CO<sub>2</sub>濃度のようにμmol/mol (ppm)による表記ではなく、分かりにくいper megを用いて表記するのか？

<理由1> 値の基準となる標準ガスのO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>およびAr/N<sub>2</sub>について、その絶対値が十分な精度で決定されていないため =>後述

<理由2> μmol/mol (ppm)表記の場合、以下のような希釈効果と呼ばれる問題が生じるため

400 μmol/mol Air-CO<sub>2</sub>に、1 μmolのCO<sub>2</sub>分子を添加した場合:

CO<sub>2</sub>濃度は0.9996 μmol/mol増加。近似的に1 μmol/mol (1 ppm)の増加と言ってよい。

209,460 μmol/mol Airに、1 μmolのO<sub>2</sub>分子を添加した場合:

O<sub>2</sub>濃度は0.8 μmol/molしか増加しない。この時、同時にCO<sub>2</sub>が1 μmol取り除かれれば、O<sub>2</sub>濃度増加は1 μmol/molになる。このようなO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>以外の分子による影響は、per meg表記を用いた場合には考えなくてよい。

# 酸素濃度とアルゴン濃度、および主成分同位体比の高精度測定手法

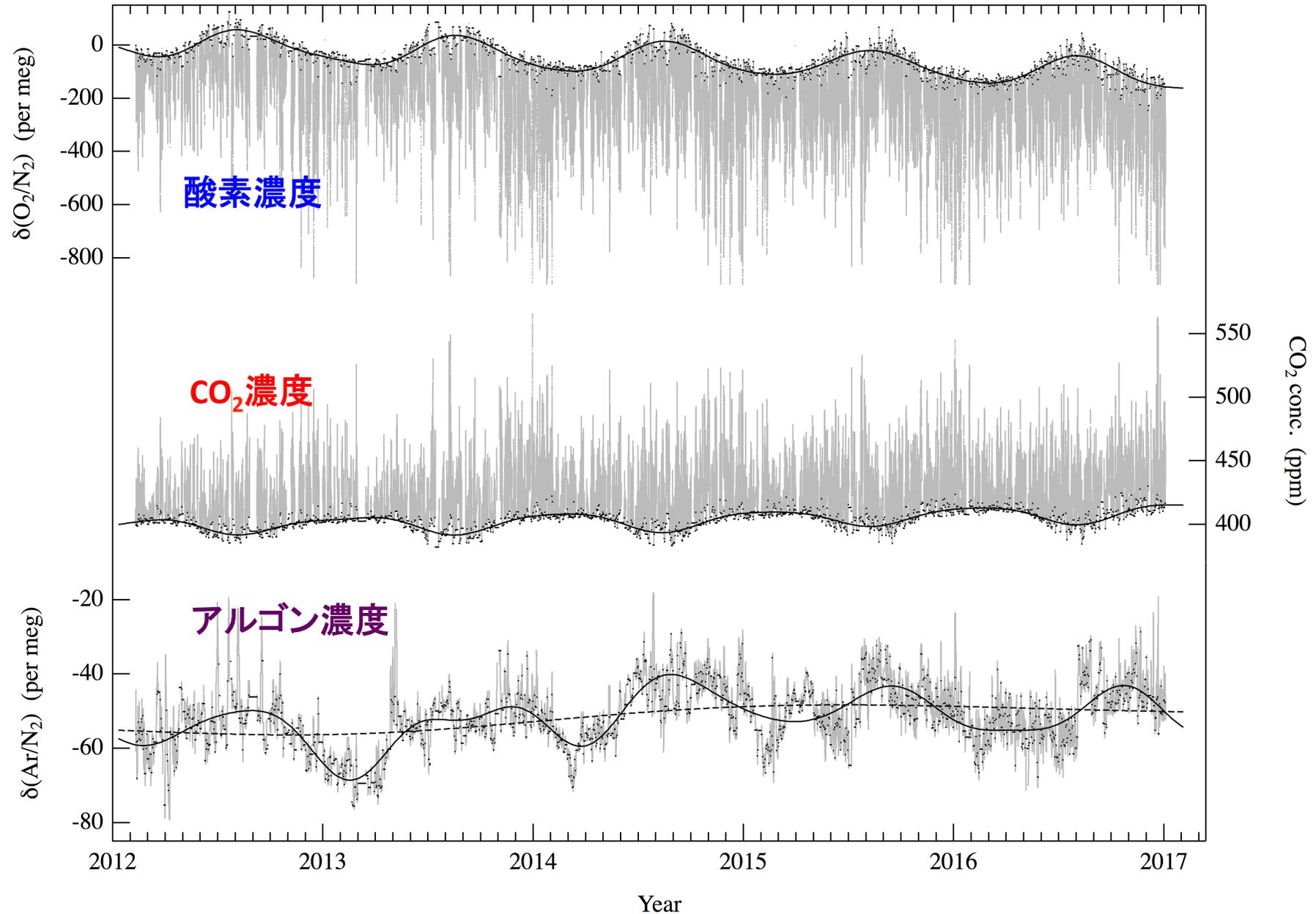
機器名	参考文献	$\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$	$\text{N}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Ar}$ 同位体比
Interferometer	Keeling (1988)	○	×	×
Paramagnetic analyzer	Manning et al. (1999)	○	×	×
TCD-GC	Tohjima (2000)	○	△	×
VUV absorption	Stephens et al. (2003)	○	×	×
Fuel cell analyzer	Stephens et al. (2007)	○	×	×
	Goto et al. (2013)	○	×	×
Mass spectrometer	Bender et al. (1994, 2005)	○	△→○	△
	Keeling et al. (2004)	○	○	△
	Ishidoya et al. (2003)	○	×	△
	Ishidoya & Murayama (2014)	○	○	△

青字は日本の研究機関によるもの

Tohjima (2000) : 国環研  
 Ishidoya et al. (2003) : 東北大  
 Goto et al. (2013) : 極地研 + 東北大  
 Ishidoya & Murayama (2014) : 産総研

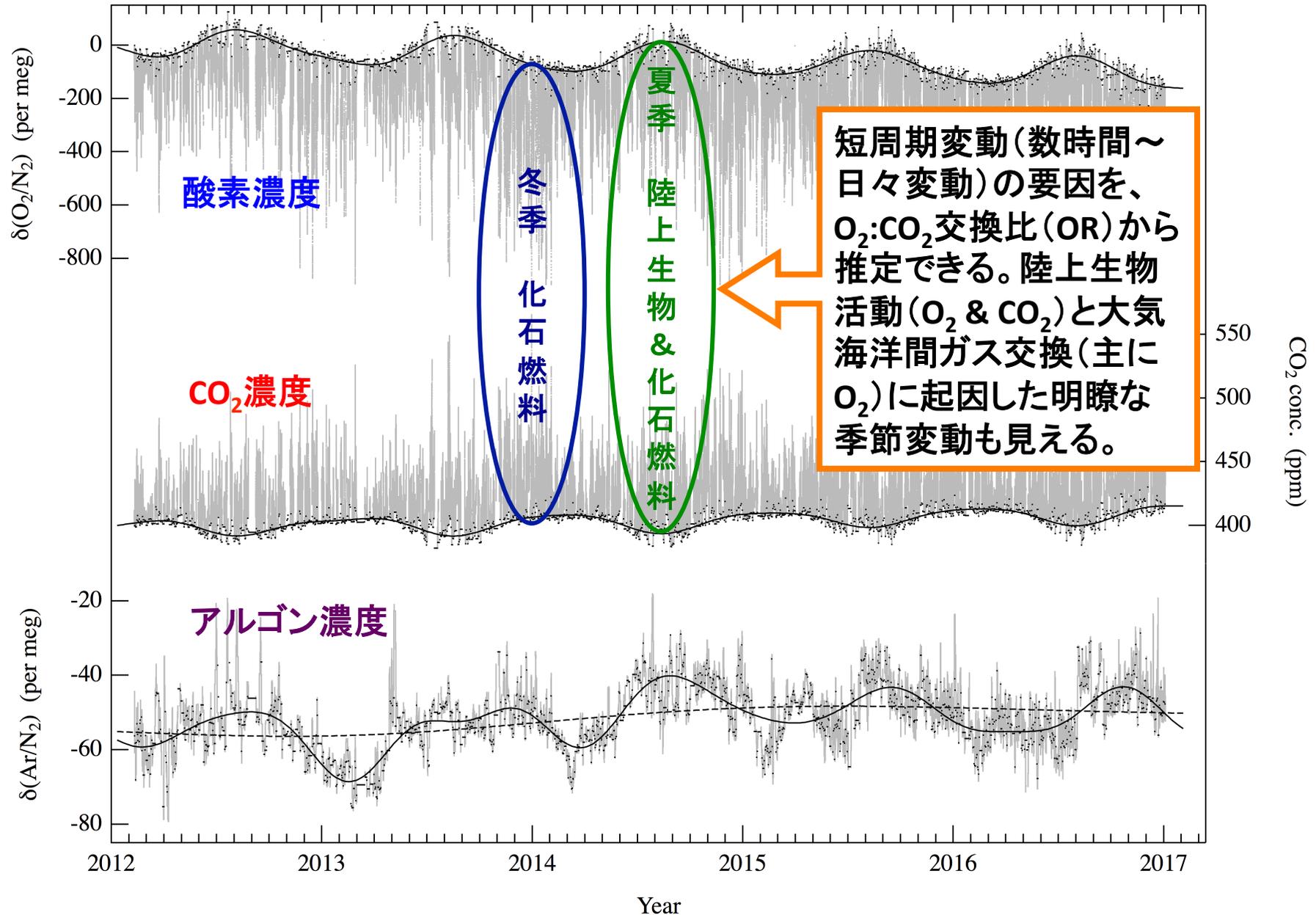
○: 対流圏大気中の変動を観測できる  
 精度を有するもの  
 △: 対流圏大気中の変動を観測するには今のところ精度が不十分なもの  
 ×: 原理的にor現段階では測定ができないもの

# 酸素濃度、CO<sub>2</sub>濃度、アルゴン濃度の観測例(つくば市)



Updated from Ishidoya & Murayama (2014 Tellus B)

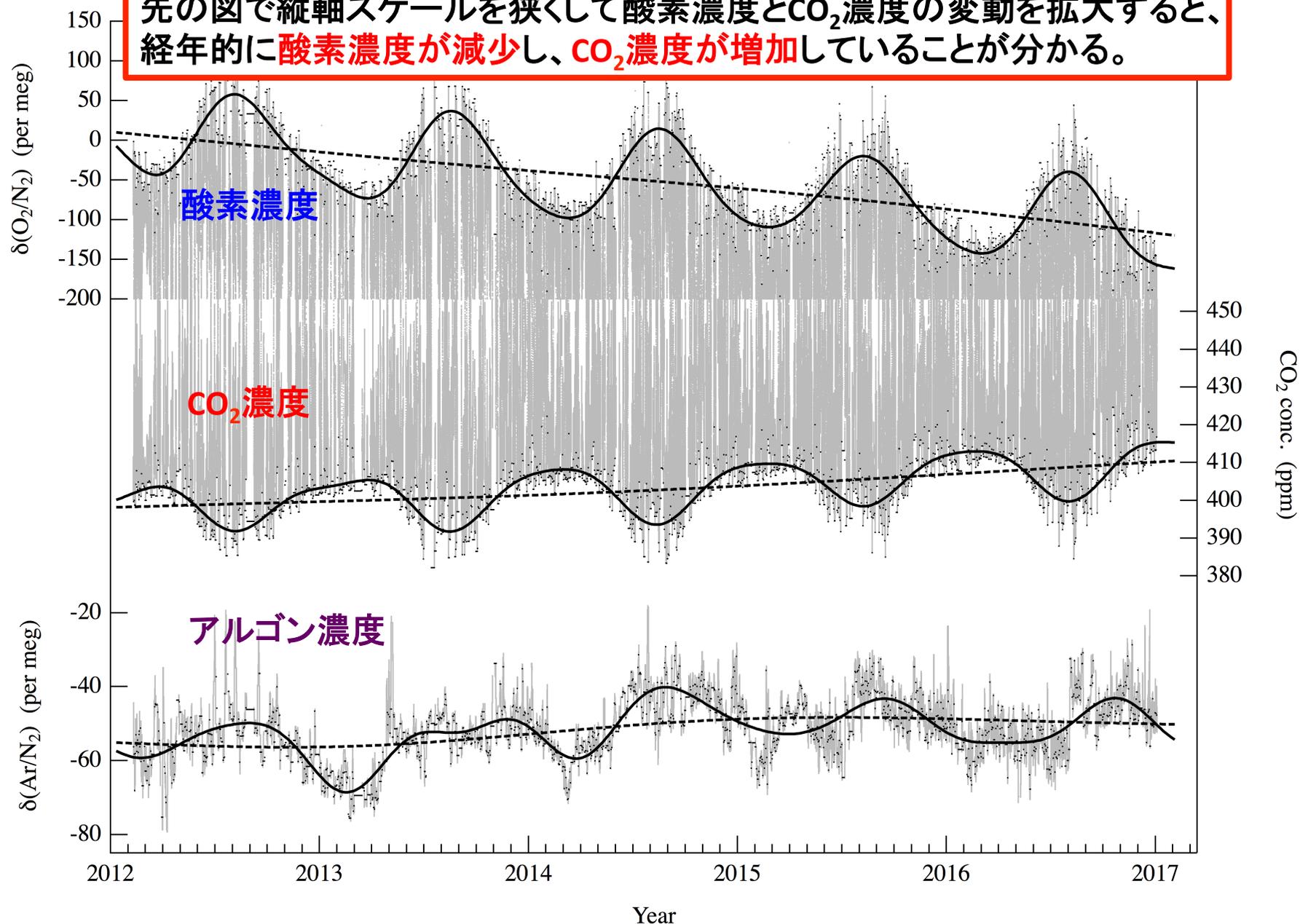
# 酸素濃度、CO<sub>2</sub>濃度、アルゴン濃度の観測例(つくば市)



Updated from Ishidoya & Murayama (2014 Tellus B)

# 酸素濃度、CO<sub>2</sub>濃度、アルゴン濃度の観測例(つくば市)

先の図で縦軸スケールを狭くして酸素濃度とCO<sub>2</sub>濃度の変動を拡大すると、経年的に**酸素濃度が減少し、CO<sub>2</sub>濃度が増加**していることが分かる。



Updated from Ishidoya & Murayama (2014 Tellus B)

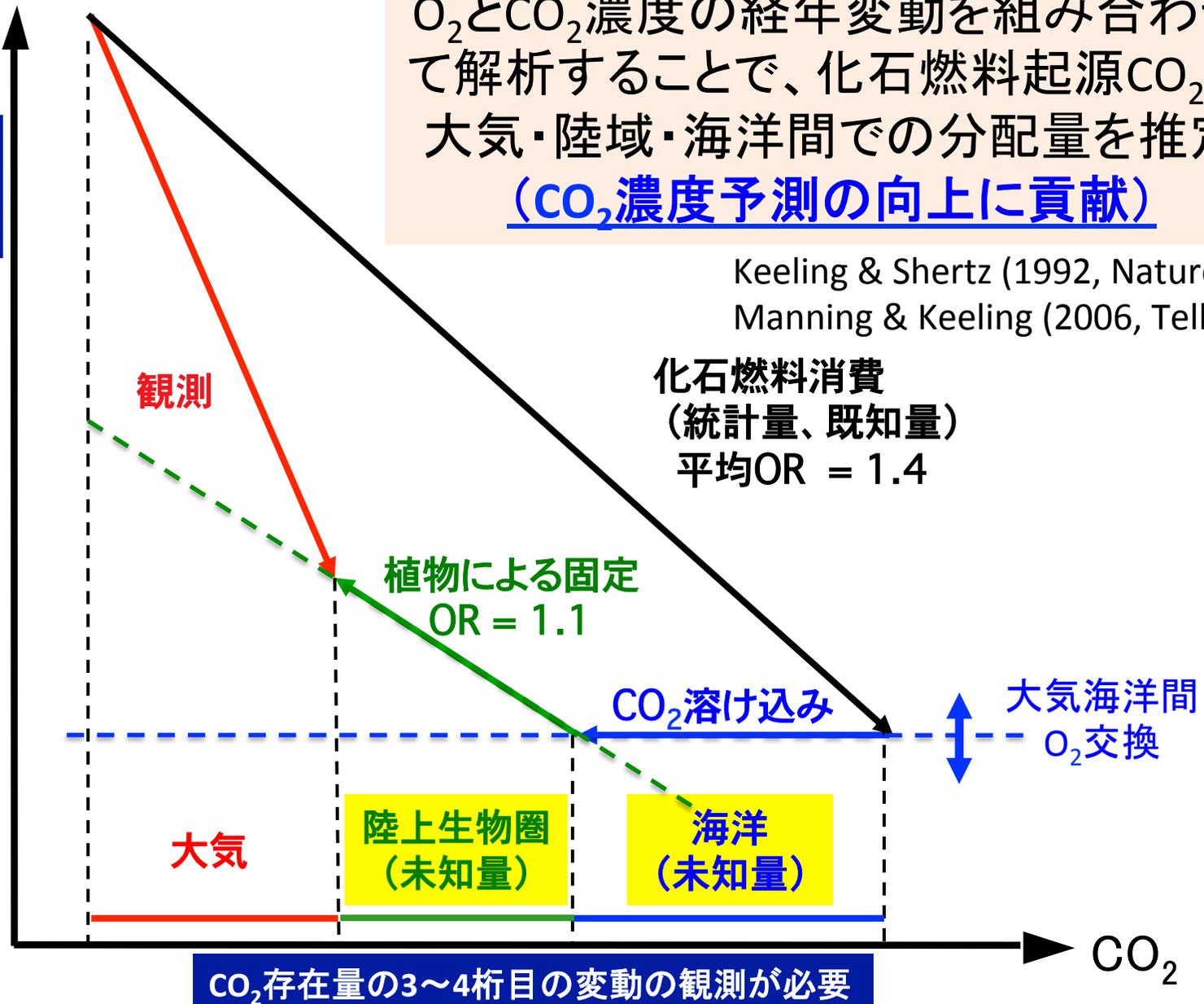
# 酸素濃度とCO<sub>2</sub>濃度の経年変動に基づく全球CO<sub>2</sub>収支解析

O<sub>2</sub>存在量の5~6桁目の変動の観測が必要

O<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>濃度の経年変動を組み合わせ  
て解析することで、化石燃料起源CO<sub>2</sub>の  
大気・陸域・海洋間での分配量を推定  
(CO<sub>2</sub>濃度予測の向上に貢献)

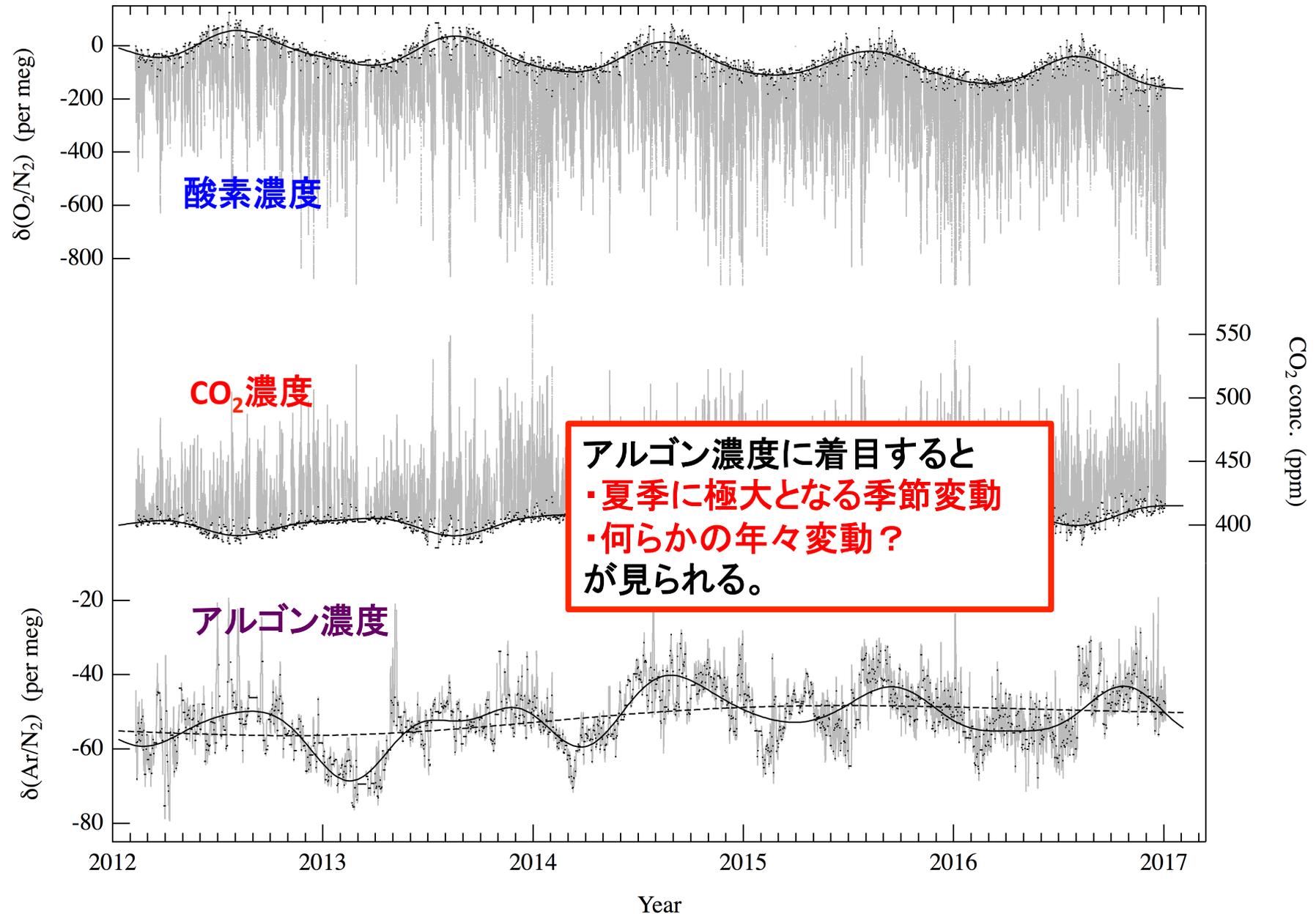
Keeling & Shertz (1992, Nature)  
Manning & Keeling (2006, Tellus B)

化石燃料消費  
(統計量、既知量)  
平均OR = 1.4



CO<sub>2</sub>存在量の3~4桁目の変動の観測が必要

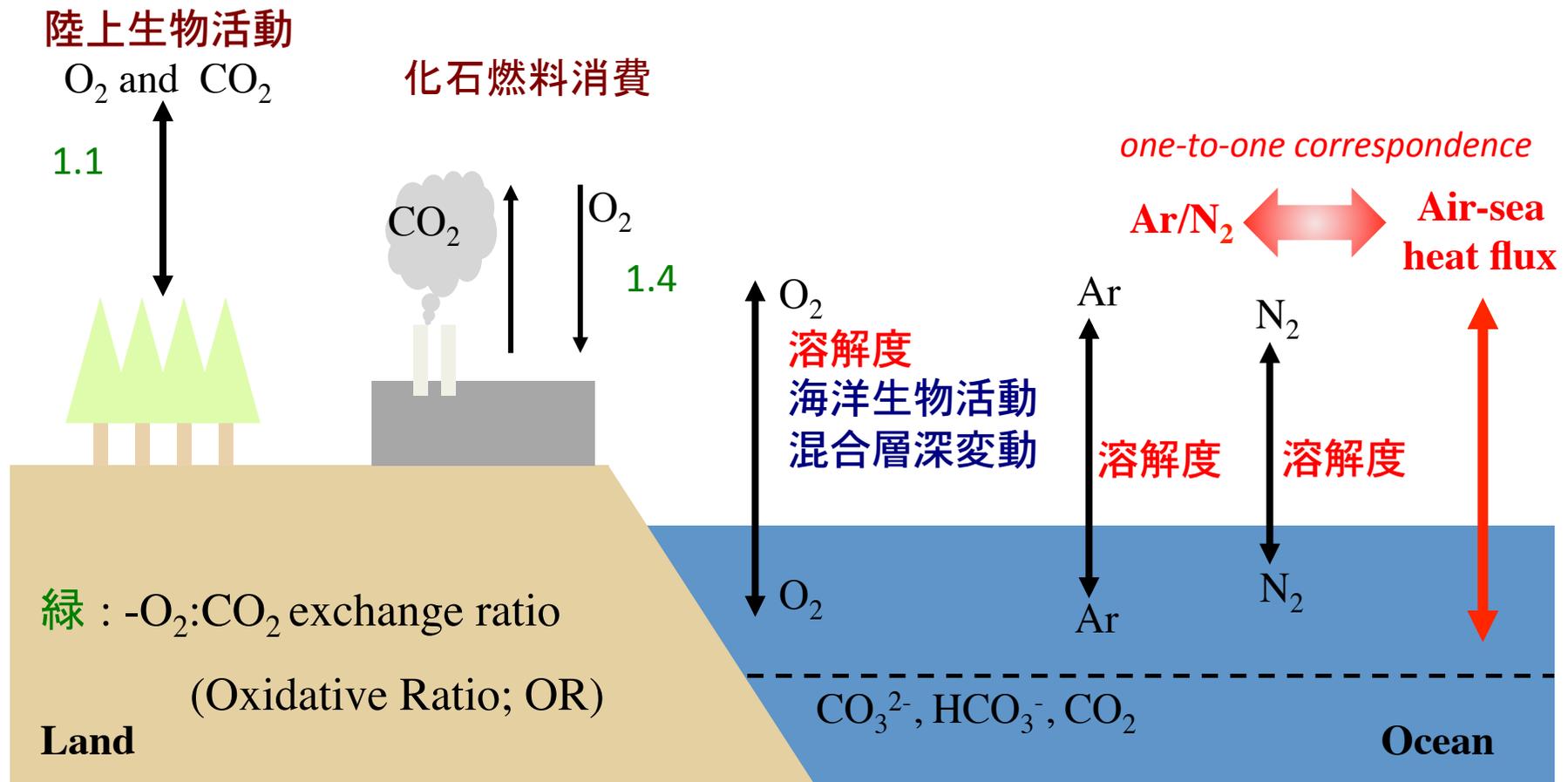
# 酸素濃度、CO<sub>2</sub>濃度、アルゴン濃度の観測例(つくば市)



# 窒素、酸素、アルゴン、CO<sub>2</sub>の主な変動要因

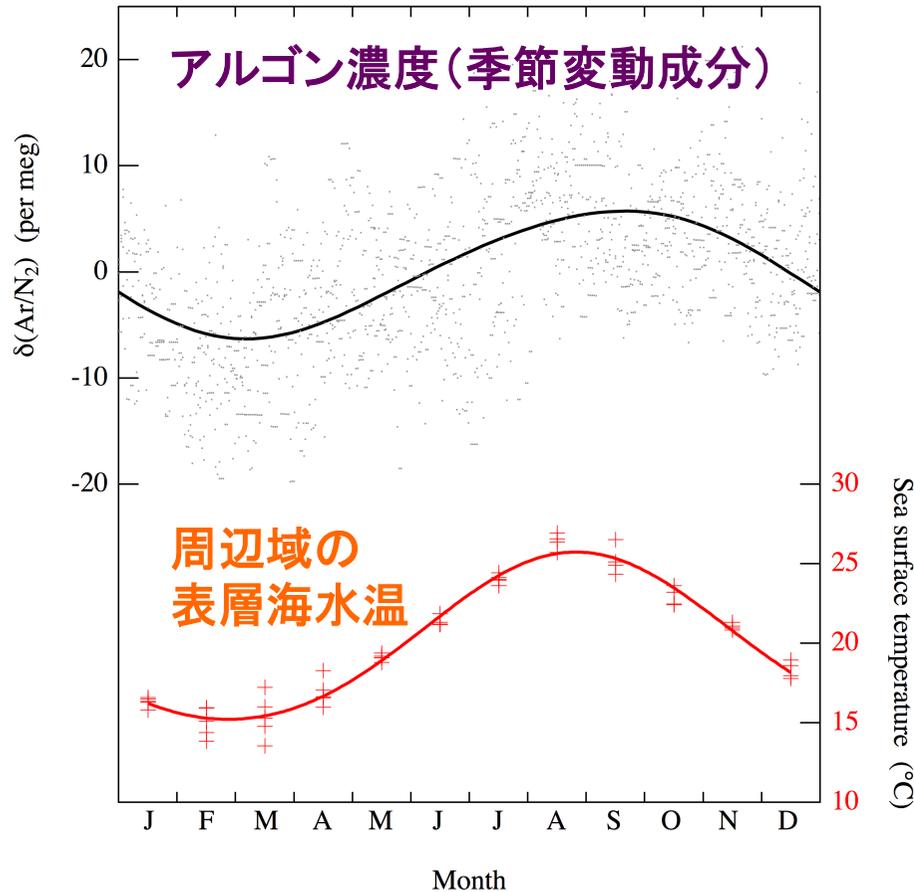
ArとN<sub>2</sub>は、海水温の変動に伴う海水への溶解度の変化に起因して変動する。ArとN<sub>2</sub>それぞれの溶解度の温度依存性が異なることから、海水温が上昇した場合にAr/N<sub>2</sub>が増加する。従って、大気中Ar/N<sub>2</sub>(アルゴン濃度)の変動は、広域平均の海水温(海洋貯熱量)変動の指標になると期待される。

\*ただし、成層圏や地表付近の強い気温逆転層内では、分子拡散分離によるAr/N<sub>2</sub>の変動も生じる(Ishidoya et al., 2006, 2008a, b, 2013; Adachi et al., 2006)



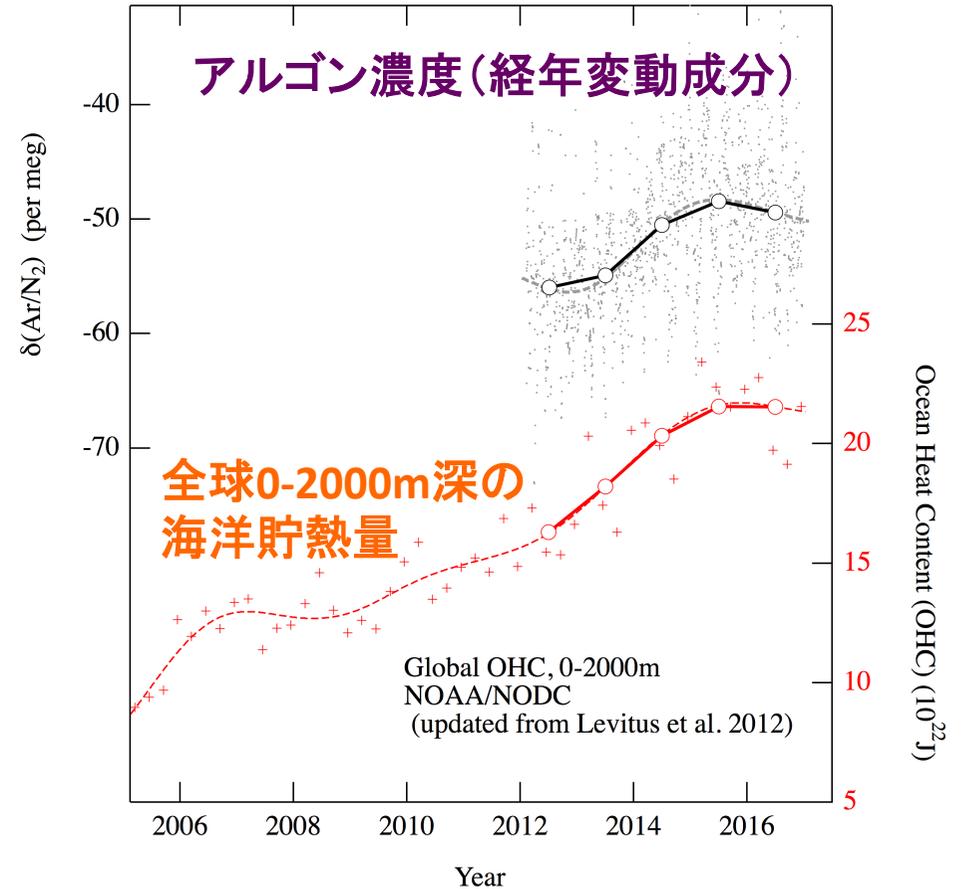
# 酸素濃度、CO<sub>2</sub>濃度、アルゴン濃度の観測例(つくば市)

## アルゴン濃度の季節変動



アルゴン濃度の季節変動成分は、日本周辺の海水温の変動と同様に夏季に極大値、冬季に極小値を示す。  
 溶解度の季節的な変動から予測されるアルゴン濃度の変動と整合的

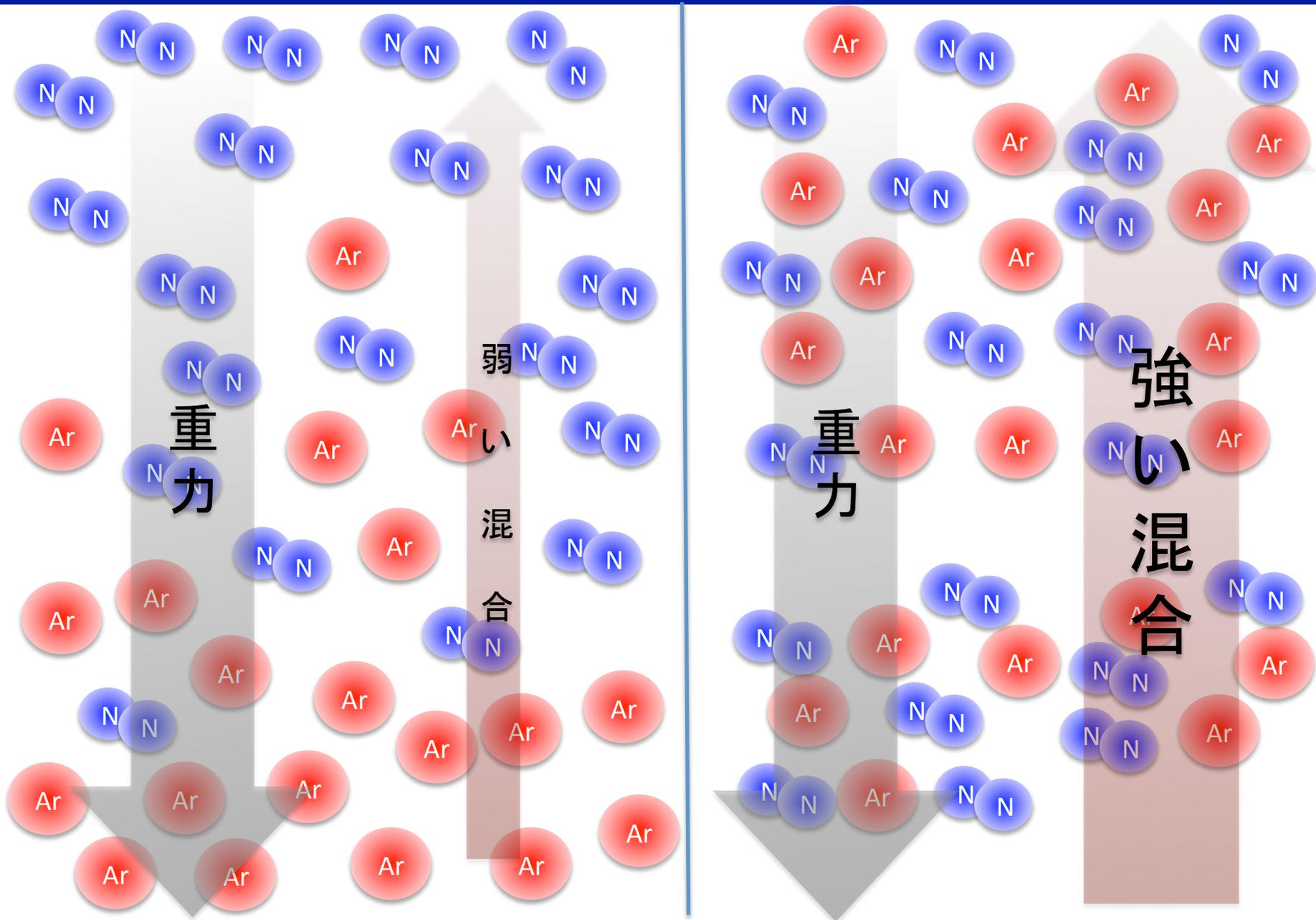
## アルゴン濃度の年々変動



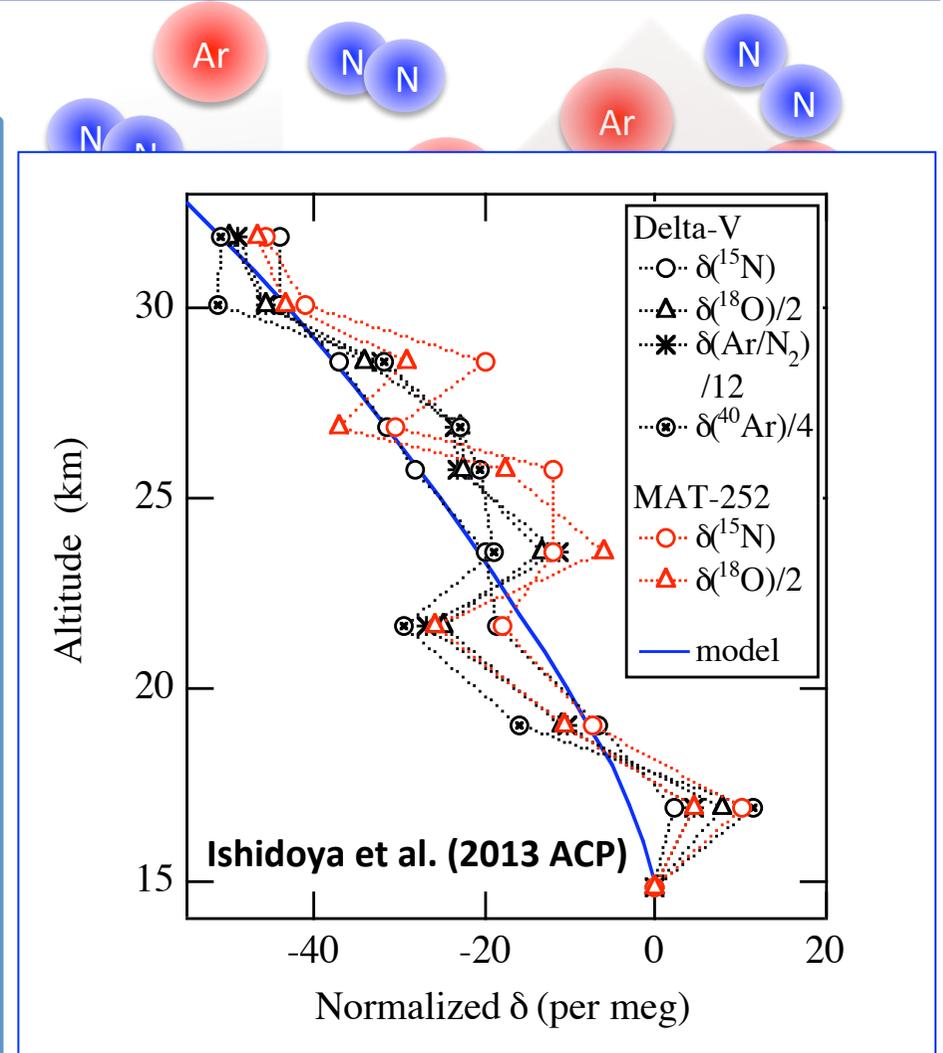
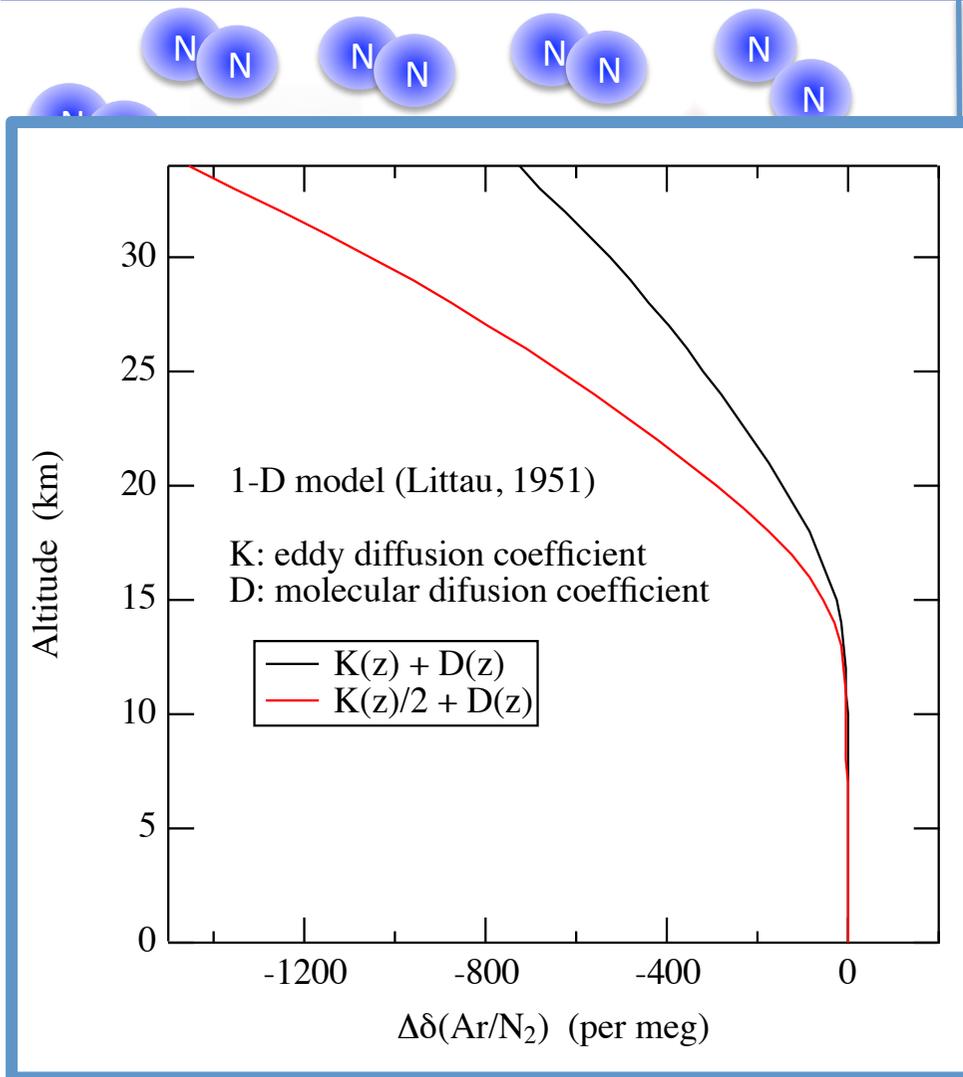
アルゴン濃度の経年変動成分は、米国NOAA/NODCにより報告されている全球海洋貯熱量の経年変動と良く似た変動パターンを示している。  
 アルゴン濃度の長期観測から全海洋平均水温(地球温暖化の指標)の情報が得られる可能性?

$\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$  data are updated from Ishidoya & Murayama (2014 Tellus B)

# 成層圏のアルゴン濃度：気候変動に伴う大気循環の長期変動の指標になり得る



# 成層圏のアルゴン濃度：気候変動に伴う大気循環の長期変動の指標になり得る



温暖化に伴って生じると予測されている成層圏大気循環の強化に対応して、 $\text{Ar}/\text{N}_2$ の重力分離が弱まると予測される

**酸素濃度およびアルゴン濃度観測における大きな課題の一つ：  
絶対濃度を十分な精度で決定できる標準ガス調製法が確立されていない**

先のスライドで述べたように、酸素濃度とアルゴン濃度の6桁目の微小変動を長期的に追跡することにより、CO<sub>2</sub>循環および気候変動そのものに関する重要な知見が得られるが、

絶対濃度を十分な精度で決定できる標準ガス調製法が  
確立されていないため、

- 1、分析計出力と濃度との間の厳密なスパンが決められない
- 2、各機関が任意に決めた標準スケールが維持できなくなった場合に過去のデータとの連続性が担保できなくなる

といった深刻な課題が残されている。

## 大気主成分濃度(酸素濃度とアルゴン濃度)の高精度観測

O<sub>2</sub>濃度およびAr濃度の表記

いずれも100万分率(per meg)として、  
標準試料(ST)の値からの偏差として表す。

$$\delta(O_2/N_2) = \left( \frac{(O_2/N_2)_{SA} - 1}{(O_2/N_2)_{ST}} \right) \times 10^6$$

$$\delta(Ar/N_2) = \left( \frac{(Ar/N_2)_{SA} - 1}{(Ar/N_2)_{ST}} \right) \times 10^6$$

1 molの空気分子に、

1 μmolのO<sub>2</sub>分子が添加された場合: δ(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)が4.8 per meg増加

1 μmolのAr分子が添加された場合: δ(Ar/N<sub>2</sub>)が107 per meg増加

何故、CO<sub>2</sub>濃度のようにμmol/mol (ppm)による表記ではなく、分かりにくいper megを用いて表記するのか？

<理由1> 値の基準となる標準ガスのO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>およびAr/N<sub>2</sub>について、その絶対値が十分な精度で決定されていないため =>後述

<理由2> ppm表記にすると、以下のような希釈効果の問題が生じるため。

400 μmol/mol Air-CO<sub>2</sub>に、1 μmolのCO<sub>2</sub>分子を添加した場合:

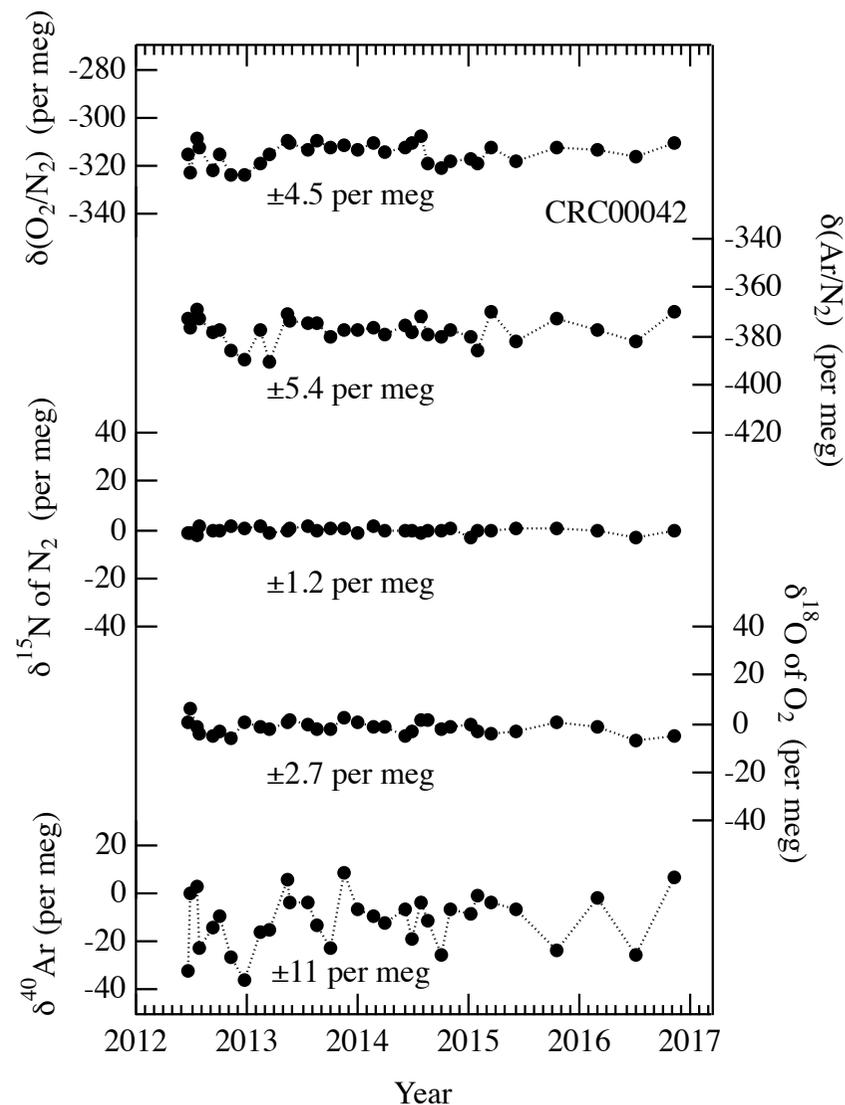
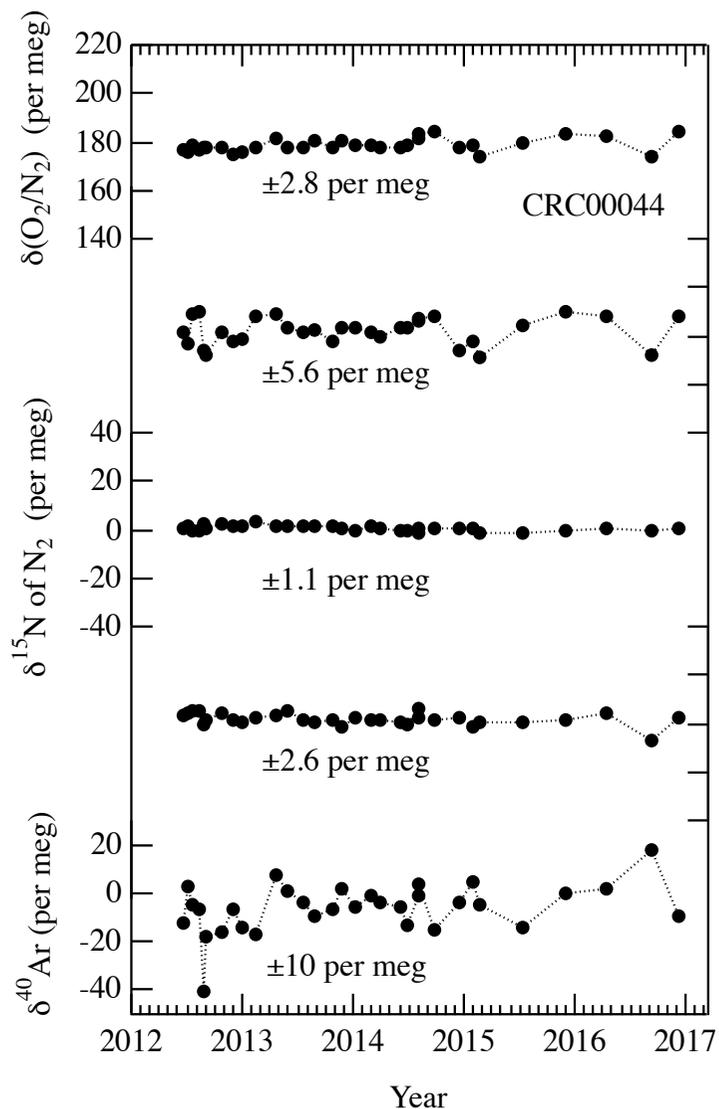
CO<sub>2</sub>濃度は0.9996 μmol/mol増加。近似的に1 μmol/mol (1 ppm)の増加と言ってよい。

209,460 μmol/mol Airに、1 μmolのO<sub>2</sub>分子を添加した場合:

O<sub>2</sub>濃度は0.8 μmol/molしか増加しない。この時、同時にCO<sub>2</sub>が1 μmol取り除かれれば、O<sub>2</sub>濃度増加は1 μmol/molになる。このようなO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>以外の分子による希釈効果は、per meg表記を用いた場合には考えなくてよい。

# 酸素濃度、アルゴン濃度、窒素・酸素・アルゴン安定同位体比の 標準ガスの長期安定性 (updated from Ishidoya & Murayama, 2014)

高圧シリンダーに充填した任意の除湿外気をprimary standardとして、数本のsecondary standardを当該primaryに対する $\delta$ 値として値付けし、その経時変化を定期的に確認することで基準スケールを維持している(従って、各研究機関で基準スケールが異なる)。



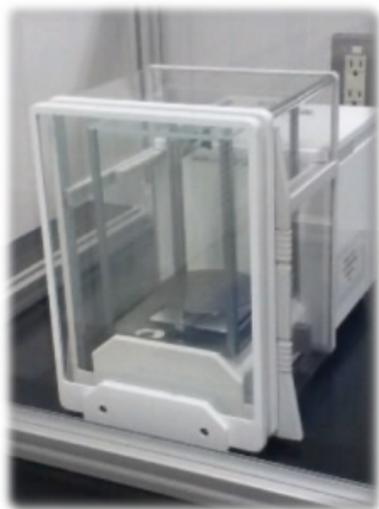
# 酸素濃度標準ガス調製法の確立に向けた先行研究

Tohjima et al. (2005 JGR)

Tohjima et al. (2005 JGR): Preparation of gravimetric standards for measurements of atmospheric oxygen and reevaluation of atmospheric oxygen concentration

- ・国環研とJapan Fine Products (JFP)による共同開発
- ・JFP大質量精密天秤(秤量精度:  $\pm 2.5$  mg)を使用し、10 Lシリンダーに $N_2$ 、 $O_2$ 、Ar、および $CO_2$ を秤量充填(質量比混合法)
- ・製造した標準ガスの $CO_2$ 濃度をNDIRにより、酸素濃度およびアルゴン濃度をTCD-GC(Tohjima, 2000)により分析。
- ・最終的に、 $O_2$ 絶対濃度 $\pm 2.9$  ppmでの調整を実現

## 産総研高精度小型天秤による高精度O<sub>2</sub>絶対濃度標準ガス製造計画



メトラー社マスコンパレーター AX2005

Tohjima et al. (2005)および産総研大質量精密天秤

→秤量可能最大重量 15kg、秤量精度±2.5 mg

産総研高精度小型天秤

→秤量可能最大重量 2.1 kg、秤量精度±0.04 mg

小型天秤の「秤量精度／秤量可能最大重量」値

→大質量精密天秤の約10分の1。

例として、内容積550 mL以上、耐圧12 MPa、質量1,500 g以内のチタン製小型耐圧容器(製作済)を用いて小型天秤による調製を行った場合

- ・条件: 550 mL x 12 MPa = 66 L 充填、秤量誤差±0.05 mg
- ・N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、ArおよびCO<sub>2</sub>秤量誤差によるAir全質量の秤量誤差: 85,433 ± 0.1 mg
- ・理論調製精度

O<sub>2</sub>濃度: ±0.8 ppm、Ar濃度: ±0.6 ppm、CO<sub>2</sub>濃度: ±0.6 ppm

理論上は、

O<sub>2</sub>濃度: 大気観測に必要な±1 ppmの精度を実現可能

Ar濃度: 大気観測に必要な±0.05 ppmの精度を実現するには一桁不足

## まとめと今後の課題

- ☑大気中の酸素濃度は、全球CO<sub>2</sub>収支等のCO<sub>2</sub>循環定量化のための有力なツールとしてIPCC報告書中でも採用されている。一方で大気中アルゴン濃度は、海洋貯熱量や成層圏重力分離の指標として、気候変動の実態解明に有用なツールになり得ると期待される。
- ☑しかしながら酸素濃度およびアルゴン濃度について、それらの絶対値を大気観測に要求される精度(±1 ppmおよび±0.05 ppm)で決定できる標準ガスの調製法は確立されておらず、大きな課題となっている。
- ☑酸素濃度については先駆的研究としてTohjima et al. (2005)により±2.9 ppmの精度による調製法が報告されている。産総研ではTohjima et al. (2005)の手法を踏襲・改良し、酸素濃度のさらなる高精度調製の実現に取り組んでいる(NMIJ 青木氏講演「質量比混合法による超高精度酸素標準ガスの調製」参照)。
- アルゴン濃度の標準ガス調製のためには、現状で入手できる最高水準の高精度小型天秤でも秤量精度が1桁不足であり、秤量機器自体の高精度化に関するブレークスルーが望まれる。