

生態環境計測学 2017.10.18 の質問・補足

回答者 : 植山

1. 赤外線ガス分析計の原理について：1) 資料セルと比較セルの役割、2) 光線スプリッター、3) 光源の色温度が 1250 K に維持されている理由、4) CO₂/H₂O 検出器の役割

[Answer]

赤外線ガス分析計は、ランベルト・ベールの法則（1式）に基づき、赤外線の吸光度から対象空気の状態を計測する機器である。

$$\log(I_1/I_0) = \epsilon c l \quad (1)$$

ここで、媒質に入射する前の光の放射照度 (I_0)、媒質中の距離 l を移動した後の光の強度 (I_1)、 ϵ : モル吸光係数 (ϵ)、媒質のモル濃度 (c)、セル長 (l) である。分析計は、光源から赤外線を出し、セル通過後の赤外線の量を検出器(lead selenide solid state device)で計測することで、赤外線の減衰率を測定している。即ち、赤外線ガス分析計では、 I_0 、 ϵ 、 l が既知であるため、 I_1 を計測することで、 c を算出する。ここで、セルとはガス分析のために赤外線が通過する部分をあらわす。

Li-Cor 社の Li-6262 では CO₂ と水蒸気を同時に計測するために、光源から照射されセルを通過した赤外線は、光線スプリッターによって二方向に分けられる(図1)。分けられた赤外線の一つは、CO₂ 計測のための 4.26 μm のフィルタを通過して CO₂ 検出器に送られ、もう一方は、2.59 μm のフィルタを通過して H₂O 検出器に送られる。LI-6262 では、赤外線のセル中での反射率を高め、曇りを防ぐためにセルが金でコーティングされている。

光源のフォトダイオードの色温度は、1250 K に維持されている。物体から射出される赤外線のピーク波長(赤外線強度が最大となる波長)は、物体の温度により変化する。ここで、ウィーンの変異則を用いて 1250 K の表面温度において赤外線射出量が最大となる波長を計算すると 2.94 μm となり、CO₂ の吸収帯である 4.26 μm 付近の波長となっていることがわかる(図2)。

光源からの赤外線の射出量を厳密に調整することは難しいため、検出器で正しく赤外線を計測したとしても光源からの赤外線量のふらつきが計測誤差になりうる。この問題を解決するために、Li-6262 では、資料セルと比較セルの2つのセルを持つ。資料セルには分析対象とする空気が流され、比較セルには赤外線吸光が生じない CO₂ と H₂O が含まれない空気が流される。実際の CO₂ と H₂O 濃度は、資料セルと比較セルの分析結果の差から算出される。

比較セルには CO₂/H₂O 濃度が 0 ppm のガス (N₂ ガスなどがよく用いられる) が流されることが多いが、

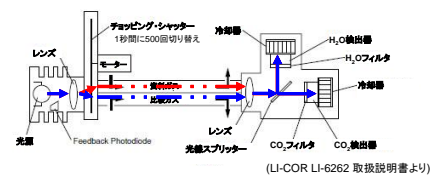


図1. LI-6262 赤外線 CO₂/H₂O 分析計 (LI-6262 マニュアルより)

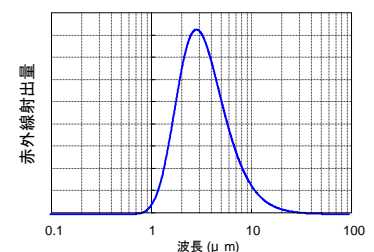


図2. 表面温度 1250 K の物体から射出される赤外線放出スペクトル

資料セルへの配管内に過マンガン酸カリウムとソーダライムを取り付けることで CO₂/H₂O を除去して比較セル中の CO₂/H₂O 濃度を 0 ppm にする場合もある。比較セル中のガスの CO₂/H₂O 濃度は任意の濃度でよいと思われるが、特別な理由がない場合は 0 ppm 以外の濃度のガスが流されることはない。

赤外線ガス分析計で計測される濃度は、セル体積中に占める CO₂/H₂O のモル数である。

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ n/V &= P/RT \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 P 、 V 、 n 、 R 、 T はそれぞれ、セル内気圧、セル体積、CO₂（あるいは H₂O）のモル数、セル内温度を表す。2 式から、計測される n/V は n が一定であってもセル内気圧やセル内温度により変化することがわかる。分析計では、 T を一定とするような工夫がなされているが、 T や P が変動すると誤差要因となりえることに注意が必要である。ただし、 T や P を正確に評価することができれば 2 式により後で計測値を補正することもできる。

ガス分析計は、外気温の変化や分析計内部の除湿薬品の劣化等により、時間に伴って感度が増減するため頻繁に校正する必要がある。オープンパス型分析計であれば、降雨や粉塵などがミラーに付着することで赤外線が余分に吸収され、汚れの程度に伴って感度が増減する。

参考文献：

LI-COR, 1996: LI-6262 CO₂/H₂O Analyzer instruction manual.

アイ・アール・システム HP：<http://www.irsystem.com/application/sensor/ndir.html>

2. ランベルト・ベールの法則の導出方法

[Answer]

以下の Web site に記載がありますので、参考にしてください。

参考ホームページ：

茶山健二, 2013: 環境計測のための機器分析法.

http://kccn.konan-u.ac.jp/chemistry/ia/contents_02/06.html

3. 地球のエネルギー収支について大気の放射収支が釣りあっていないように思えたので補足が欲しい。

[Answer]

長波放射、乱流フラックス、短波放射の入力出力を考えると大気のエネルギーの収支は概ね閉じている。図3を参照すると、大気に入力されるエネルギーの総量は以下のように計算できる。

入力エネルギー

(太陽放射量を 100 とした時の相対値)

短波入力：19 + 4

長波入力：104

乱流フラックス入力：5 + 24

合計：156

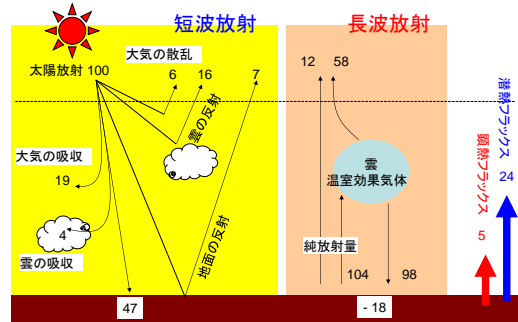


図3. 地球のエネルギー収支 (Chapin et al., 2012)

長波により大気から射出されるエネルギー

58 + 98 = 156

ただし、実際は温室効果気体の濃度上昇によって大気や地表面のエネルギー収支に変化が生じているため、年々、海水温や気温の上昇、氷河や氷床の融解が観測されている。このエネルギーインバランスに起因するエネルギーの増分の殆どは海水を暖めるのに利用されている(図4)。

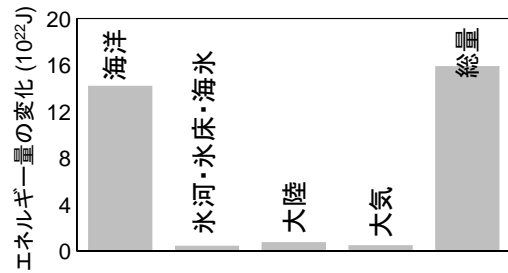


図4. 1961-2003 年間の各要素のエネルギー変化量 (IPCC AR4, Fig. 5.4 を改変)

参考文献：

Chapin III, F. S., P. A. Matson, and P. M. Vitousek. 2012. *Principles of terrestrial ecosystem ecology 2nd Edition*. Springer-Verlag Press, New York, 529 pp.

IPCC AR4: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/ch5s5-2-2-3.html

4. CO₂ の増加分に比べて、O₂ の減少分が多い理由

[Answer]

化石燃料を使用すると CO₂ を放出すると同時に O₂ を消費する。植物は CO₂ を取り込むときに O₂ を放出するが、海は放出しない。従って、海洋によって吸収された大気 CO₂ の減少に対応する O₂ 濃度の増加はない。その為、大気 CO₂ 濃度の増加率に対して、大気 O₂ 濃度の減少率の方が大きくなる。

表 1. CO₂ と O₂ 収支の概念

| | CO ₂ | O ₂ |
|--------|-----------------|----------------|
| 人為起源放出 | +8 | -8 |
| 陸域吸収 | -3 | +3 |
| 海洋吸収 | -1 | 0 |
| 全球収支 | +4 | -5 |