

疎水性多孔質膜を用いた小型海洋溶存二酸化炭素分 圧測定装置の開発

片山, 博之

九州大学大学院総合理工学研究科大気海洋環境システム学専攻

烏谷, 隆

九州大学応用力学研究所

<https://doi.org/10.15017/6766123>

出版情報 : 九州大学応用力学研究所所報. 117, pp.53-63, 1999-09. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



疎水性多孔質膜を用いた 小型海洋溶存二酸化炭素分圧測定装置の開発

片山博之^{*1} 烏谷 隆^{*2}

(1999年6月29日受理)

Development of a System for Measuring Partial Pressure of Carbon Dioxide in Seawater

Hiroyuki KATAYAMA and Takashi KARASUDANI

E-mail of corresponding author: katayama@riam.kyushu-u.ac.jp or renault@dl.dion.ne.jp

Abstract

A system for measuring partial pressure of carbon dioxide in seawater ($p\text{CO}_2$) has been developed as a part of missing-sink elucidation study. The present instrument is designed to measure the partial pressure of CO_2 in carrier gas, which passed through a CO_2 equilibrator. Applying a hydrophobic porous film to this equilibrator, we succeeded in simplifying the structure. And, it is also features that it does not require the large water pump for sample-water pumping by the design, which puts only the equilibrator undersea. As a result of various tests, the response time of this system was within 6 minutes and reproducibility was within 1ppm.

Key words : Carbon Dioxide, CO_2 , Gas-Liquid Equilibrator, Membrane Sheet

1. 緒言

昨今、地球規模の環境問題の一つとして、地球温暖化がクローズアップされている。この地球温暖化の防止対策として、二酸化炭素の排出量削減が国際レベルで推進されている。

しかしながら、温暖化の原因である大気中に蓄積する二酸化炭素は、人間の活動などで大気中に排出される二酸化炭素の量の半分程度に過ぎず、残りが地球上の自然、特に森林或いは海洋においてどこにどれだけ

吸収されているのか未だに明らかにされていない^{1,2,3)}。

このいわゆるミッシング・シンクの謎の解明には、刻々変動する海水中の二酸化炭素の分圧を μatm レベルで連続的に把握する事が必要である。

2. 従来の技術

海水中に溶存する二酸化炭素の分圧を連続的に測定する方法としては、従来から気相と液相の間に気液平衡状態を形成し、この気液平衡状態に達した気体の CO_2 分圧を測定することにより、液相である海水中の二酸化炭素の分圧を間接的に測定する方法が用いられている^{4,5,6)}。気液平衡状態とは、気相と液相間で自由液面を通じての物質（この場合は二酸化炭素分子）移動が見かけ上停止したように見える状態をいい、特に

*1 九州大学大学院総合理工学研究科大気海洋環境システム学専攻

*2 九州大学応用力学研究所

無限時間経過後に達成される気液平衡状態を自然気液平衡状態という。

ここに、気相と液相とが接触する面、例えば自由液面、の各相側には濃度勾配が存在し、それぞれ液相境膜、気相境膜と呼ばれる。気液間での物質移動を促進するためには、各境膜、特に拡散速度の遅い液相境膜を更新させることが肝要である。

従来の方法は、気液平衡状態の生成方法の違いにより、バブル式測定方法とシャワー式測定方法とに大別される。Fig.1. 及び Fig.2. はそれぞれ、バブル式及びシャワー式装置の概略を示す。

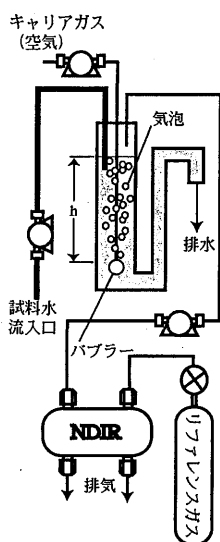


Fig.1 Example of the bubble type equilibrator.

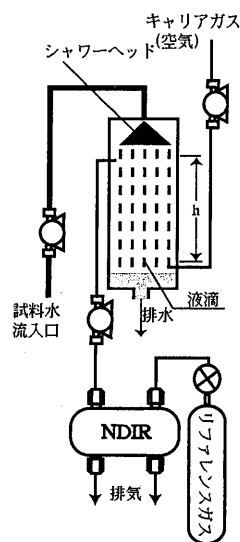


Fig.2. Example of the shower type equilibrator.

いずれの測定装置も、二酸化炭素が溶存する海水とキャリアガス（大気を用いる）との間で二酸化炭素の気液平衡状態を形成するための気液平衡器と、気液平衡状態に達したキャリアガス中の二酸化炭素の分圧を測定するための NDIR (Non Dispersive Infra-Red Gas Analyzer) と、それら機器間にキャリアガスを流通させるための配管とから概略構成されている。

より詳細には、先ず気液平衡器を用いた気液平衡状態形成段階に関し、バブル式測定方法は、Fig.1. に示すように、バブル（気泡）を利用して気液平衡状態を形成するもので、気液平衡器内に液相ポンプを用いてサンプルした海水中にバブラーを通じてキャリアガスを吹き込んで、海水中にキャリアガスの気泡を形成し、この気泡が自由液面に達するまでの間（高さ h を上昇する間）液相側境膜を更新しながら、気泡外の海水と気泡内のキャリアガスとの間で平衡状態を形成する。

一方、シャワー式は、Fig.2 に示すように、シャワー（液滴）を利用して気液平衡状態を形成するもので、

バブル式と逆に、サンプルした海水をシャワー状に落下させ、キャリアガス内に液滴を形成し、この液滴が落下するまでの間（高さ h を下降する間）気相側境膜を更新しながら液滴外のキャリアガスと液滴内の海水との間で平衡状態を形成する。

このようにいずれの方式も、自然気液平衡状態に比べ、気液を強制的に接触させることにより、境膜を更新させて気液平衡状態形成を促進することができる。また、これらの方法により造られたサンプル海水と気液平衡状態にあるキャリアガスの分圧を NDIR により測定することで、海水中の二酸化炭素分圧を間接的に測定することができる。

3. 従来技術の課題

しかしながら、いずれの測定方法も、海水中に溶存する二酸化炭素の時々刻々変動する分圧を連続的に測定するためには、以下に説明するように、気液平衡状態形成段階、分圧測定段階それぞれに関連して問題を生じている。

(1) 気液平衡状態形成段階に関連して、第一に、平衡装置自体のコンパクト性に欠けるとともに、測定コストがかかるため実用的でない点である。

より具体的には、いずれの測定方法も気液平衡状態を生じさせるべく、液滴或いは気泡を形成するために一定容積以上の海水を必要とするところ、波等液面変動の激しい海水中に直接配備しての直接的測定は、シャワー式はもとよりバブル式にあっても不可能、或いはすこぶる困難である。

従って、海水中二酸化炭素分圧の時間的な変動に追従するべく、海上で連続測定するとすれば、海水を採取するための一定容積以上の容器と、この容器間と現場（海面）とを連通する引き回し配管と、この引き回し配管を通じて海水を液送する大型揚水ポンプが必要となる。

これにより、測定装置の大型化及び複雑化は避けられず、それに起因して容器水位の調整、流路の閉塞、シャワーヘッドの詰まり等の諸問題を引き起こし、測定の再現性にも影響を与える。

さらに、以下に述べるように、測定結果の信憑性の観点から、測定前後のみならず測定中にも大型揚水ポンプを稼働し続けて、容器内の海水を常時入れ替える必要があるものであり、これにより電力量がかさみ測定コストの増大を招くため、総じて実用性に欠けていた。

ある物質について所定分圧を有する液体と別の所定分圧を有する気体とが平衡セル内に流入する場合、流入前後の物質収支のバランスに着目すれば、一般的に式(1)が成立する。

$$F_g C_g^{in} + F_l C_l^{in} = F_g C_g^{out} + F_l C_l^{out}, \quad (1)$$

F_g 及び F_l : 気体及び液体の流量、

C_g^{in} 及び C_g^{out} : 流入及び流出キャリアガスの濃度、

C_l^{in} 及び C_l^{out} : 流入及び流出液体の濃度、

従って平衡後の物質分圧は、キャリアガス側及び液体側の初期物質分圧とともにキャリアガス側及び海水側の流量によって決定されることが解る。

このとき、有限体積の海水サンプルには有限の二酸化炭素分子が含まれているところ、有限体積のキャリアガスとの間で気液平衡状態を形成する際に、キャリアガス側初期二酸化炭素分圧による影響を回避するためには、海水を流通させるか、或いはキャリアガス体積或いは流量を制限する他ない。しかしながら、後者のキャリアガス体積或いは流量は、そもそも気液平衡状態を形成するのに或いは NDIR で分圧を測定するのに、必要な流量が定まるため、自ずとそれらの制限には限界がある。

(2) 第二に、測定値の信頼性も問題である。より具体的には、平衡達成度が悪い点、及び測定被対象と測定のずれを生じる点にある。

まず平衡達成度について、式(1)において、現実的な値として、 $F_g = 200 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、 $C_g^{in} = 340 \mu\text{atm}$ 、 $C_l^{in} = 600 \mu\text{atm}$ とした場合、 $C_l^{in} - C_l^{out} = 0.001 \mu\text{atm}$ と仮定する。つまり完全気液平衡状態を形成するためには、液体側の流量 F_l は、 $4 \text{ m}^3/\text{min}$ となる。このような容量の大型ポンプは、実際に非現実的であり、一方で既存のポンプを用いれば、 C_g^{out} と C_l^{out} の差は広がり、満足のいく平衡達成度を得ることはすこぶる困難である。

以上のように従来のシャワー式及びバブル式は、平衡達成度自体が悪く、測定値の信憑性に欠ける。

第二の問題に対処すべく、著者は多段バブル式気液平衡装置を考案及び試作した。⁷⁾

Fig.3. は、多段バブル式による二酸化炭素分圧測定装置の概略図である。Fig.1. に示すバブル式との違いは、平衡セルを多段（この場合 4 段）に直列接続している点にあり、各平衡セルには常時海水を流通してある。

この多段バブル式によれば、キャリアガスは、先ず第 1 平衡セルでバブリングし、第 1 平衡セルの自由液面上方に形成したキャリアガススペースを経て、そのまま第 2 平衡セルに至り、そこで再びバブリングし、これを第 4 平衡セルまで繰り返す。これにより、平衡達成度を確保する事が可能である。

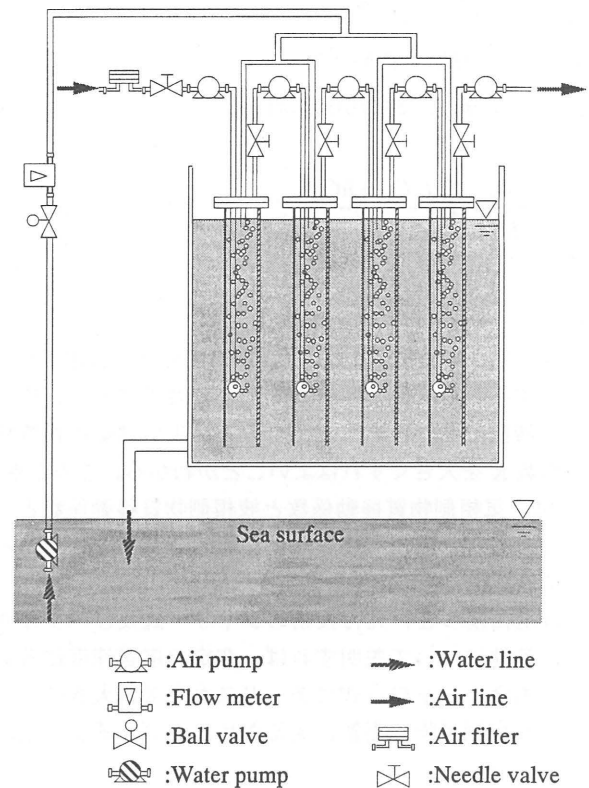


Fig3. The multi stage gas-liquid equilibrator.

しかしながら、この多段バブル式によれば、単段バブル式に較べ平衡達成度を向上させることができるものの、以下に述べるように、今度は測定の応答速度に劣り、特に海水中で刻々変化する二酸化炭素の分圧を連続的に測定するには、実用的ではないのである。

測定の応答性は、気液平衡達成時間がクリティカルであり、この点で測定の応答速度は、第一に測定装置回りのキャリアガス側のデッドスペース、第二に単位面積当たりの物質の交換速度、第三に気液平衡接触面積が支配的である。

この点について、気液平衡理論に基づき、気泡内の物質収支を式(2)に表現する。

$$V_g \frac{dC_g}{dt} = K \cdot a \cdot (hC_l - C_g), \quad (2)$$

V_g : 気相体積 (気泡の体積)

C_g : 気相濃度 (気泡内物質濃度)

t : 気液接触時間

a : 気液接触面積

C_l : 液相内物質濃度

h : ヘンリー定数

K : 総括物質移動係数

式(2)を積分し、式(3)が得られる。

$$t = -\frac{V_g}{K \cdot a} \cdot \ln \left(\frac{C_g - hC_l}{C_{cal} - hC_l} \right), \quad (3)$$

C_{cal} : キャリアガス初期濃度

従って、気液平衡接触時間 t を小さく（応答速度を速く）するためには、気相体積 V_g を小さくするか、或いは気液接触面積 a を大きくするか、或いは総括物質移動係数 K を大きくすればよいことがわかる。このとき、 K は、気相側物質移動係数と液相側物質移動係数との和であるが、液相側物質移動係数の方が支配的であるため気相側物質移動係数は無視しうる。

以上にに基づき、先行技術のシャワー式及びバブル式の応答性について説明すれば、測定の応答速度に着目した場合、シャワー式はデッドスペースが大きく、さらに液相側境界膜の更新に劣るため、バブル式より数段階遅い。

しかしながら、バブル式の場合にあっても、以下に説明するように、測定応答速度の向上にはその測定原理に起因して自ずと限界がある。つまり、バブル式により測定する際、気液平衡状態形成に必要な多数の気泡の形成及び気液接触時間の確保の観点から最低容器高さが決定されることに鑑みれば、そもそもある程度の容器容積を必要とするところ、応答速度を増大させることを目的として、応答速度の支配因子の一つである総括物質移動係数を見かけ上促進するための気泡表面の更新を促進するには、気泡と海水との相対速度を上げる他ない。相対速度と更新速度の関係は近似的に式(4)で表現される。

$$\theta = \frac{d}{v}, \quad (4)$$

θ : 気泡表面を液が一回更新する時間

d : 気泡の直径

v : 相対速度

このような相対速度の上昇には、気泡の上昇速度を上げるか、或いは海水中に水流を発生させるかいずれかが考えられる。しかしながら、後者の場合、気泡自体が軽いので、発生させた水流に完全に乗ってしまい、相対速度を実質的に向上させることは非常に困難であ

る。従って、気泡側の上昇速度を上げる他なく、そのためには気泡が海水中に浮遊しない程度の大きさとして、直径数百 μm 以上を確保しなければならない。

ところが一方、気泡体積を増大させると、 d 或いは応答速度の他の因子である V_g/a が大きくなり、結果として応答速度の向上には限界が存在するのである。

換言すれば、バブル式の場合、その測定原理に起因して、応答速度の支配因子が互いに独立ではないため、応答速度の向上に限界が生じるのである。

次に、測定被対象と測定値とのずれについて、この問題は、特に大型揚水ポンプ及び配管の布設と密接に関連する。すなわち、気液平衡状態は、サンプル海水の水温にも依存しており、1℃の水温変動によって10 μatm 程度の二酸化炭素分圧の変動が生じ得る。(10.6 $\mu\text{atm}/^\circ\text{C}$, Weiss, 1982.) このような状況のもとに、大型揚水ポンプを用いてサンプル海水を液送すれば、サンプル海水はかかる大型揚水ポンプによって加熱され、或いは布設配管の長さに応じて冷却加熱の影響を受け、容器内の海水の水温と採水地点の水温とのずれは避けられない。

この水温の差を補償するためには、気液平衡状態に達した水温及び採水地点の水温を高精度に計測して補償する補償装置及び作業が必要となり、前述の装置の大型化或いは複雑化をさらに悪化させる原因となる。

このように、従来の測定方法及び測定装置では、装置の大型化、複雑化に伴う実用性の欠如と、測定結果の信憑性が課題であり、この二つの課題は互いに影響を及ぼしあう相容れない課題として認識されていた。

4. 疎水性多孔質膜を用いた分圧測定装置

上記課題を解決するために、新たな測定装置を開発した⁸⁾。Fig.4. に本測定装置全体の概略を、Fig.5. に気液平衡器の概略断面図を示す。

本気液平衡器によるキャリアガスと測定被対象間での気液平衡状態の形成は、測定被対象である液体はその表面張力により透過しないが、物質（ここでは二酸化炭素分子）は透過する疎水性多孔質膜を通して行われる。

Fig.5. に示すように、本平衡器の外観は、略円筒形状であり、後に説明する疎水性多孔質膜を基部と押さえリングとの間に挟み込み、締結手段によって固定してある。基部は、その下面に円形の凹部が設けられ、この凹部は疎水性多孔質膜の膜内面に臨むキャリアガスチャンバーを形成する。この凹部は、平らな底面を

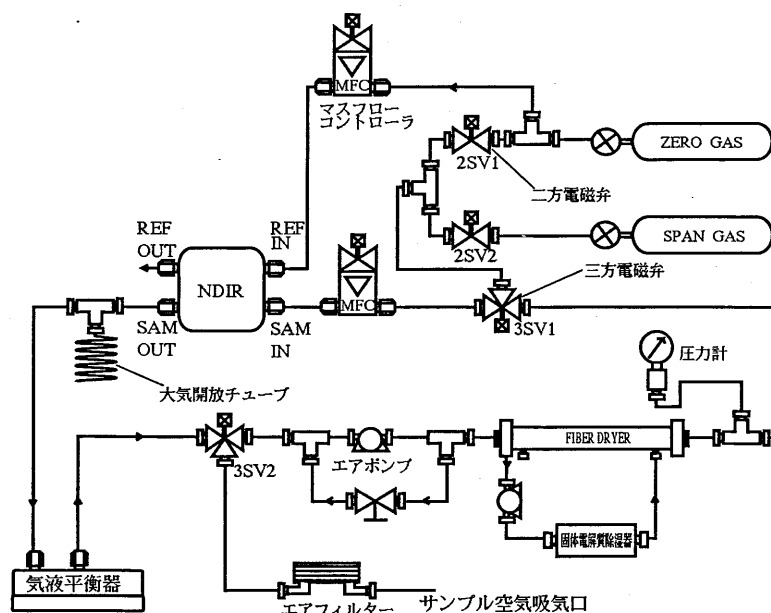


Fig. 4. Pipe connection of the CO₂ measuring system.

有し、この底面までの深さは、後に説明するこの凹部に配置されるビーズの直径より若干深いものである。凹部にはキャリアガスが流入するためのガス流入口と、凹部の中央部に設けられた、キャリアガスが流出するための流出口とが設けられ、この流入口からキャリアガスチャンバー内に流入したキャリアガスが、疎水性多孔質膜の各孔内において液体の表面張力によって存在する液体の自由液面を介して気液平衡状態を形成した後、流出口から流出し、除湿後に NDIR に至るようにしている。この円形凹部の周りには O リングが設置され、疎水性多孔質膜と基部との境界からキャリアガスチャンバー内部に液体が進入しないようにシールされている。なお、押さえリングは、疎水性多孔質膜の孔を塞ぐことがないように周縁部を押さえて固定してある。

さらに本気液平衡器はキャリアガスチャンバー内で膜内面上に配置された所定径の多数のビーズを有し、これらのビーズは、膜内面全体に亘って互いに接触するように固定配置され、液体投入時に圧圧に抗して膜を膜外面に向かって支持する一方で、膜の有効面積及びキャリアガス流路を確保するために、球形状としてある。即ち、膜内面とは点接触することにより、極力疎水性多孔質膜の孔の閉鎖を防止し、しかも隣り合うビーズ同士の点接触により形成される間隙を通じてキャリアガス流路を形成するものである。また、このビーズは、キャリアガスチャンバーの内容積を削減し、以て計器の応答速度を上げる機能をも有する。

さらに、Fig. 5. に示すように、キャリアガスを流入口から流出口に導くために、流出口の周りには環状の

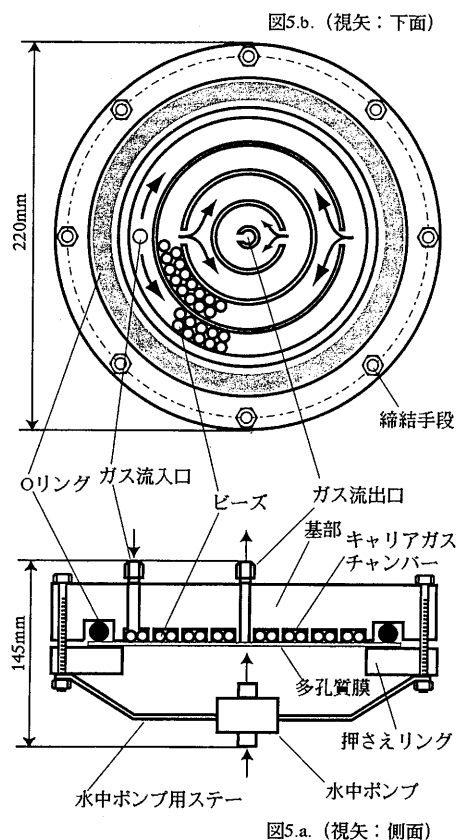


Fig. 5. Structure of the porous film equilibrator.

仕切りが、基部下面の円形の凹部に形成されている。それぞれの仕切りは、開口を有し、隣り合う仕切りは、互いに反対側に開口を有することにより、隣り合う仕切りの間に形成されるキャリアガス環状流路迷路を形成する。この迷路により、流入口からキャリアガスチャンバー内に流入するキャリアガスは、図中矢印で示すように、キャリアガス環状流路に沿って隣り合うビーズ間の間隙を通りながら流出口に向かって流れ、流入口から流出口への短絡を防止することにより、この間に多孔質膜の各孔に存在する自由液面との接触時間を確保して、効率的に気液平衡状態を形成するようにしてある。

使用する疎水性多孔質膜は、一般に入手可能な円形の薄膜であり、キャリアガスに接する膜内面と液体に接する膜外面を備え、膜外面から膜内面まで貫通する孔を多数有するものである。膜の材質は、孔を通じて液体の表面張力により液体は透過させないが、物質分子（ここでは二酸化炭素分子）を透過させるために、耐浸食性及び疎水性を具備するものである。また孔の長さは孔内に存在する液体の更新速度ひいては応答速度の向上の観点から短いほど好ましく、その点から 100 μm オーダーの薄膜としてある。

分圧の測定の際、気液平衡器は水中に投入されるが、液体に全く流れがない場合には、多孔質膜外面近傍に濃度勾配を持つ液側境膜が生成される。この液側境膜の存在により、多孔質膜を挟み多孔質膜内面のキャリアガスと液体間の気液平衡形成を著しく阻害され、応答速度が極端に遅くなる現象が確認された。そこで、多孔質膜外面に小型水中ポンプを設置し、これにより液体を膜外面に向かって送り込み、消費電力の増加を極力抑えつつ、境膜あるいは境膜近傍に存在する液体を連続的に更新することを図り、応答速度の向上を図ったものである。この場合、バブル式或いはシャワー式の揚水ポンプと異なり、液側境膜を更新するのに十分な水流を多孔質膜の近傍に発生させればよいので、必要な電力も当然小さい。

測定装置全体に関して、Fig.4. に示すように、NDIR セル及びキャリアガスチャンバーがキャリアガス循環ポンプにより、加圧あるいは減圧されることによって、測定に影響を与えるのを防ぐために、キャリアガスを大気圧と等しくさせるべく、NDIR 排気側に近い位置に大気開放用三方チューブを設置してある。NDIR の校正は Fig.4. に示すように、電磁バルブ 2sv1, 2sv2, 3sv1 の切り替えを通じて、後に示す Table1 にあるようなゼロガス及びスパンガスによって行う。なお、大気中に大気圧変動が生じた場合の対策として、NDIR のリファレンスセルには常時ゼロガスを流入させてある。

ファイバードライヤーは、キャリアガス中の水蒸気が二酸化炭素と同じ波長 ($4.26\mu\text{m}$) の赤外線を吸収する性質を有することから、キャリアガスが NDIR に流入する前に除湿するために、NDIR の上流側に設置する。

配管は、NDIR と気液平衡器との間でキャリアガスを循環させるための循環路を形成し、エアポンプによってこの循環路を通じて循環するように構成してある。デッドスペースを最小にすべく、配管の口径は小さいほど好ましい。

以上のように、本測定装置は、測定対象である液体に気液平衡器を直接投入して測定することが可能であるので、従来のバブル式或いはシャワー式に比べ、装置の簡略化及びコンパクト化を達成することができる。

5. 気液平衡器の最適構造及び最適多孔質膜種

孔質膜種

以上の構成を有する本測定装置を用いた実験により、最適な気液平衡器の構造の決定及び最適な多孔質膜種の決定を行った。Table1 に実験に用いた測定装置の仕

様を、Table2 に実験に用いた三機種の気液平衡器の緒言を、Table3 に実験に用いた多孔質膜の緒言を示す。

Table1 The specification for the measuring device for the experiment.

循環体積合計	80cm ³
NDIR 機種	LI-COR LI-6251
キャリアガス循環流量	200ml/min
NDIR 校正用ゼロガス濃度	Air+CO ₂ 328.88 μatm
NDIR 校正用スパンガス濃度	Air+CO ₂ 498.25 μatm
計測周期	1 秒
データサンプリング周期	5 秒 (5 秒間データの平均値)

Table 2 The specification for the equilibrator.

	平衡器 1	平衡器 2	平衡器 3
ビーズ直径	2mm	3mm	3mm
溝深さ	2.5mm	3.5mm	3.5mm
膜面積	226cm ²	226cm ²	226cm ²
デッドスペース	28cm ³	40cm ³	40cm ³
迷路	なし	なし	あり

Table 3 The specification for the porous film.

	PALL 1.2 μ	PALL 0.2 μ	MILLIPORE 1.0 μ
品番	Hydrolon P/N HNNH8115, Lot. 094641	Hydrolon P/N HNRHH-SS, Lot. 244540	デュラベルメン ブレン 超疎水性 PVDF SF1J003E4
孔径	1.2 μ	0.2 μ	1.0 μ
空隙率	データなし	データなし	70%
厚さ	130 μ	130 μ	125 μ
材質	ナイロン 66	ナイロン 66	疎水性ポリビ ニリデンフロ ライド

5.1 ビーズ直径の選定実験

先ず、気液平衡器基部に固定配置される、ビーズ直径の選定を実験的に行った。ビーズが大きすぎる場合、キャリアガスチャンバー体積の増大によるデッドスペースの増大から、応答速度が落ちる現象が確認されている。そこで、キャリアガス流路を最低限確保できる範囲でビーズ直径の範囲を定めた。そこで、Table2 に平衡器 1 及び平衡器 2 で示した、各直径 2mm と直径 3mm のビーズを持ち、かつ迷路形成用の環状の仕切りを持たない気液平衡器をそれぞれ製作した。また、ここで用いる多孔質膜は Table3 に示す MILLIPORE 社 1.0 ミクロンを使用した。

実験手順は、精製水を満たした恒温槽に、高分圧の二酸化炭素を持つボンベガスをバブリングし、室内空気よりも高い二酸化炭素分圧の精製水を準備した。そ

の精製水に気液平衡器を10分間投入したあと、室内空气中に1分間放置する行程を各平衡器を用いた実験において9回繰り返した。なお、ここで扱う応答速度は、キャリアガス分圧を示すNDIRの指示が、1分間あたり $0.5\mu\text{atm}$ 未満の変動値になったとき、いわゆる100%応答速度と定義する。

5.2 ビーズ直径の選定実験結果

この実験の結果を、Fig.6. 及び Fig.7. に示す。また具体的な数値をTable4. 及びTable5. に示す。

Fig.6. とTable4. は、Table2. に示す平衡器1と、Table3. に示すMILLIPORE社1.0ミクロン膜の組み合わせにおける結果を示し、表中及び図中の番号1~9はそれぞれ対応している。Fig.7. とTable5. は、Table2. に示す平衡器2と、Table3. に示すMILLIPORE社1.0ミクロン膜の組み合わせにおける結果を示し、表中及び図中の番号1~9はそれぞれ対応している。

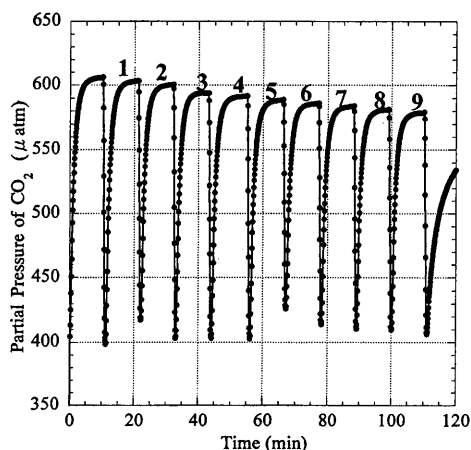


Fig6. Equilibrator1 + MILLIPORE 1.0 μm .

Table4 Equilibrator1+Millipore1.0 μ result.

No.	変動幅 (μatm)	変動値 (μatm)	時刻 (min)	応答速度 (min)
1	398.5~602.0	203.5	11.1~18.1	7.0
2	417.4~599.5	182.1	22.1~29.6	7.5
3	403.1~593.0	189.9	33.1~39.1	6.0
4	403.4~591.1	187.7	44.1~52.4	8.3
5	402.8~588.1	185.3	56.1~64.1	8.0
6	425.9~585.0	159.1	67.1~74.4	7.3
7	413.9~583.2	169.3	78.1~85.6	7.5
8	410.6~580.1	169.5	89.1~95.9	6.8
9	409.7~578.1	168.4	100.0~107.1	7.1
				平均 7.3

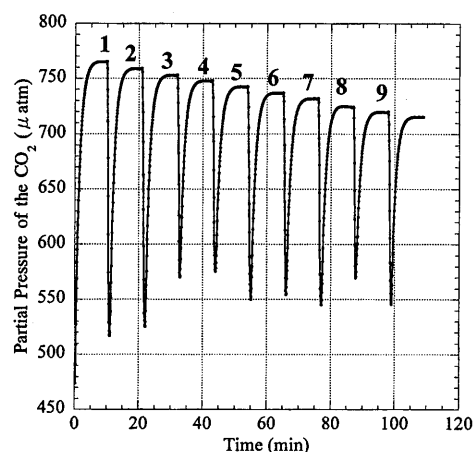


Fig7. Equilibrator2 + MILLIPORE 1.0 μm .

Table5 Equilibrator2+Millipore1.0 μ result.

No.	変動幅 (μatm)	変動値 (μatm)	時刻 (min)	応答速度 (min)
1	443.6~765.0	321.4	0.0~7.5	7.5
2	516.7~758.5	241.8	11.0~17.6	6.6
3	525.0~753.0	228.0	22.1~30.0	7.9
4	570.2~747.3	177.1	32.9~39.0	6.1
5	575.4~742.5	167.1	44.1~50.9	6.8
6	549.8~736.5	186.7	55.1~61.3	6.2
7	554.4~731.5	177.1	66.0~72.5	6.5
8	545.1~724.4	179.3	77.1~82.6	5.5
9	569.6~719.5	149.9	87.8~94.2	6.4
				平均 6.6

5.3 ビーズ直径の選定実験考察

ビーズ直径 2mm の平衡器を用いた結果の Table4 と、ビーズ直径 3mm の平衡器を用いた結果の Table5 との比較において、応答速度の平均値は約 10%、ビーズ直径が大きい方が応答速度が速い結果となった。これは、ビーズ直径を小さくなるほど隣り合うビーズ同士の間隙によって形成されるデッドスペースは減少するが、その一方で、一定膜面積に配置されるビーズの総数が増え、その分膜に接触する総面積が大きくなり、気液平衡に寄与する孔の総面積が減少するためである。この点で、総面積とデッドスペースの比が、ビーズの直径を決定する場合に重要な指標となることが解った。

Fig.6. 乃至 Fig.7. を参照すれば、精製水の二酸化炭素分圧はいずれも測定サイクルの繰り返しとともに、次第に減少する傾向を示す。しかしながら、この傾向は、以下の理由から生じるものであり、平衡到達点の計測に問題があることを示すものではない。 μatm レベルでの測定においては、観測者の呼気或いは室内空气中の二酸化炭素分圧の変動でさえ、精製水の分圧自体に影響を及ぼすのである。つまり精製水容器は、上部が大気開放されているので、精製水が大気中の二酸化炭素を吸収放出し、その結果測定対象である精製水の分圧自体が時間経過とともに変動しているのである。このような室内空气中の二酸化炭素分圧について、

Fig.6. 乃至 Fig.7. の実験では $400 \sim 500 \mu\text{atm}$ であったことから、各精製水内の二酸化炭素分圧は、それに漸近し、その結果このような傾向が引き起こされたのである。

Table4 乃至 Table5 を参照すれば、変動値幅と応答速度の間には相関が見られなかった。このことは、気液平衡平衡を表現する式(3)により明らかであり、気液平衡の時間変動は対数で表現され、それゆえに変動値幅のオーダーが極端に違うことがない限り、応答速度はさほど変わらない。膜種、平衡器種、実験条件を様々に変え、得られた結果を全てプロットしたものを Fig.8. に示す。Fig.8. から解るように、変動値幅が数百～数十 μatm の範囲においては、変動値幅と応答速度の間に関連はない。

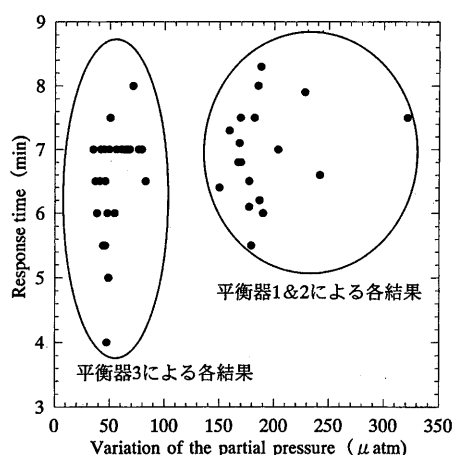


Fig8. Variation of the partial pressure V.S. Response time.

5.4 基部に設置する環状仕切りに関する実験

迷路形成用の環状の仕切りの有効性を、以下に示す実験により確認した。実験には、環状仕切りを有し、ビーズ径その他の条件は平衡器 2 と共通である Table2 に示す平衡器 3 を用いた。実験手順は、セクション 5.1 と基本的に同様であるが、高分圧方向に気液平衡する速度と、低分圧方向に気液平衡する速度の違いを確認するために、精製水を満たした恒温槽を 2 つ準備し、一方の恒温槽は、高い二酸化炭素分圧を持つ精製水を準備し、他方は低い二酸化炭素分圧を持つ精製水を準備した。また気液平衡器は、各恒温槽に、1 回あたり 15 分間、各 4 回ずつ投入した。

5.5 基部に設置する環状仕切りに関する実験結果

この実験結果を、Fig.9. に示す。また具体的数値を Table6. に示す。Fig.9. と、Table6. は、Table2.

に示す平衡器 3 と、Table3. に示す MILLIPORE 社 1.0 ミクロン膜の組み合わせにおける結果を示し、表中及び図中の番号 1～7 は、それぞれ対応している。

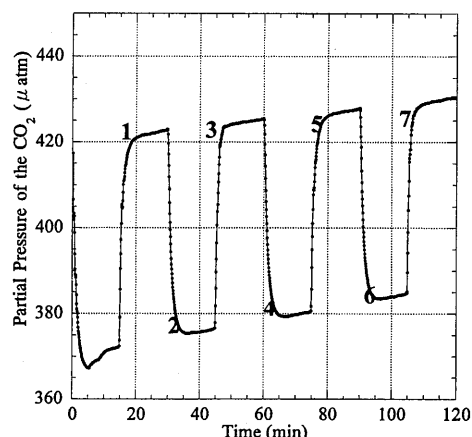


Fig9. Equilibrator3 + MILLIPORE 1.0 μm .

Table6 Equilibrator3+Millipore1.0 μm result.

No.	変動幅 (μatm)	変動値 (μatm)	時刻 (min)	応答速度 (min)
1	372.0~421.0	49.0	15.0~20.0	5.0
2	423.0~375.0	48.0	29.5~35.5	6.0
3	376.5~424.0	47.5	44.5~48.5	4.0
4	425.5~379.5	46.0	59.5~65.0	5.5
5	380.5~426.0	45.5	74.5~80.0	5.5
6	428.0~383.5	44.5	89.5~95.0	5.5
7	385.0~429.0	44.0	104.5~109.0	5.5
				平均 5.3

5.6 基部に設置する環状仕切りに関する実験考察

- 1) Table5 と Table6 の応答速度の比較において、迷路が応答速度に与える効果は約 30% の応答速度の向上となった。従って、環状仕切りを有効とみなした。
- 2) 高分圧方向に気液平衡する速度と、低分圧方向に気液平衡する速度の違いには、明確な違いが見られなかった。

5.7 応答速度に対する多孔質膜の影響

セクション 5.1 及びセクション 5.4 において、最も応答速度が速い気液平衡器は、ビーズ直径が 3mm で、かつ環状仕切りを有する、Table2 に示す平衡器 3 と判明した。そこで、Table3 に示す 3 種の多孔質膜を組み合わせ、応答速度試験を各 10 回実施し、それぞれの平均応答速度を比較すると、

- A) PALL 社 0.2 ミクロン膜の応答速度は 6.8 分、
- B) PALL 社 1.2 ミクロン膜の応答速度は 7.0 分、
- C) MILLIPORE 社 1.0 ミクロン膜の応答速度は 5.3 分となった。

この結果より多孔質膜の孔径が応答速度に与える影

響は認められず、膜の種類については、材質や空隙率が応答速度に大きい影響を与えるものと推測される。しかしながら、一般的に多くの多孔質膜の場合、空隙率の表示はなされておらず、選択指標とするには難しい。

5.8 再現性実験

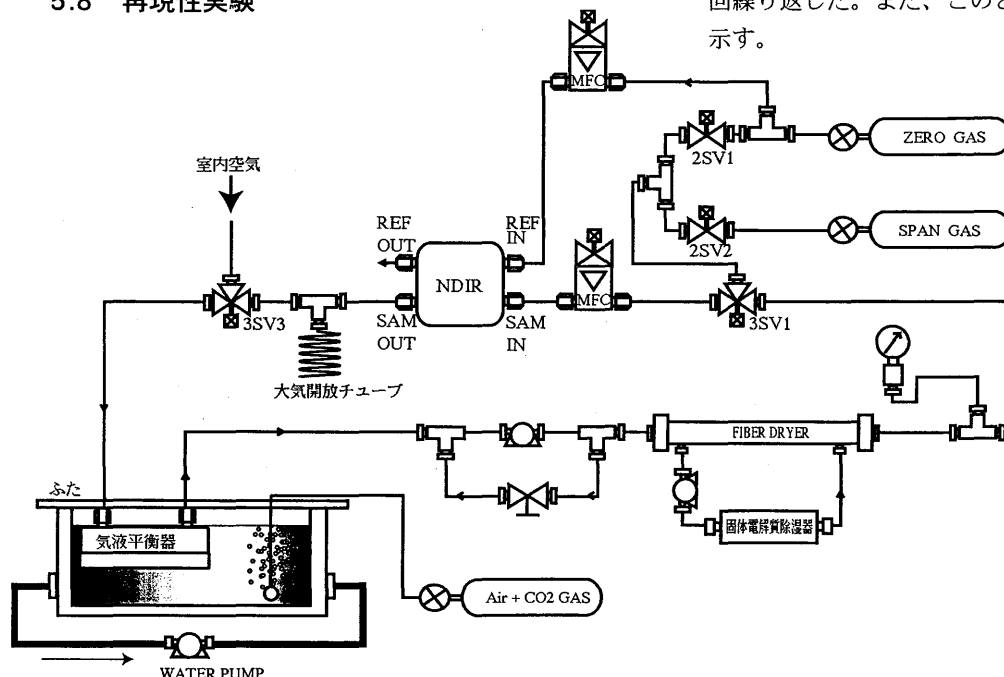


Fig10. Pipe connection of the reproducibility test.

上記応答速度実験では、精製水そのものが大気中の CO_2 を吸収、放散する現象によって平衡時の値が安定せず、再現性の言及にはいたらなかった。ここでは、再現性の確定のため、以下に示す実験を行った。本実験では、応答速度を求める際に用いた実験装置に若干改造を施したものを使用した。再現性実験の配管をFig.10.に示す。基本的には応答速度実験に用いた配管と同一であるが、本実験では恒温槽の上部に蓋を設置し、外気と精製水との間の CO_2 交換を遮るようにしている。恒温槽内部にはバブラーを設置し、常時1Litter/minの流量にて、341 μatm の二酸化炭素分圧を持つボンベガスをバブリングしている。また恒温槽内での CO_2 分圧の分布を一定するために精製水をポンプによって循環した。気液平衡器は、常時、精製水中に配置し、再現性をチェックするために、キャリアガス配管内のキャリアガスを室内空気と入れ替えるために室内空気導入管及び電磁弁3SV3を増設した。

以上の改造で、外気とほぼ遮断した状態を確保することができる。ただし、恒温槽の水温維持能力は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ なので、この範囲での水温変動による CO_2 分圧の変動はさけられない。この変動は先に示したWeissの値により、 $\pm 1\text{ppm}$ 程度と予想される。

実験手順は、NDIRの校正が終わった後、3SV3を開き室内空気をガス循環配管内に導入する。導入時間は1分間とした。次に3SV3を閉じ、配管内に循環するキャリアガスは、精製水が持つ二酸化炭素分圧に気液平衡する。循環時間は9分間とした。この手順を8回繰り返した。また、このときの実験条件をTable7に示す。

Table7 The condition of the reproducibility experiment.

水槽容積	42.5 Litter
気液平衡部の膜種類	MILLIPORE1.0 μ
精製水循環流量	15 Litter/min
キャリアガス循環流量	200 ml/min
バブリングガス流量	1 Litter/min
精製水温度	16 $^\circ\text{C} \pm 0.1$

5.9 再現性実験の結果

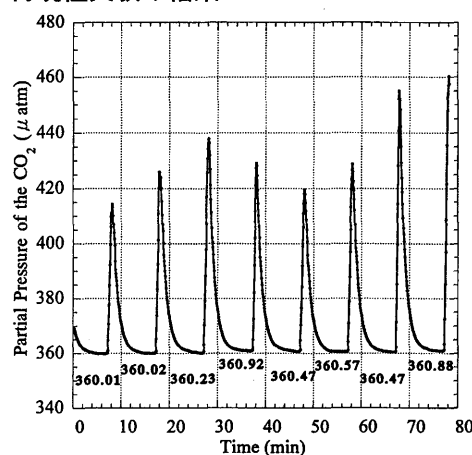


Fig11. Reproducibility of the CO_2 measuring system.

再現性実験の結果をFig.11.に示す。図中の数字は

それぞれの各平衡値を示している。

5.10 再現性実験の考察

- ① 計 8 回行った実験において最小値 $360.01 \mu\text{atm}$ 、最大値 $360.92 \mu\text{atm}$ が得られた。この結果から、再現性は $1 \mu\text{atm}$ 以下となる。
- ① 1 分間の大気導入時に、循環ガス配管内の気体が外気に置き換えられるため $410 \sim 460 \mu\text{atm}$ の値を指し示していた。
- ② 平衡時の指示値は約 $360 \mu\text{atm}$ であるが、この分圧はバブリングガス分圧である $341 \mu\text{atm}$ とは異なっている。この現象はこの実験以外にも数多く確認されている。また実験前後でこの現象を記録していくと不規則な分圧変動であることがわかった。実験時の約 80 分間においてもこの精製水分圧自体の変動が含まれていると考えられる。

6. 実験のまとめ

5.1 ビーズ直径の選定実験、5.4 基部に設置する環状仕切りに関する実験、5.7 応答速度に対する多孔質膜の影響、5.9 再現性の実験を実施した結果、本気液平衡器の仕様が決定的された。仕様決定後の緒言を Table 8 に示す。

各実験の結果から明らかなように、本実施の形態の二酸化炭素分圧測定装置の応答性は、膜の種類に依存するもののすべて 10 分以下であり、しかも再現性に支障がないので、十分実用的であることを実証することができた。

Table 8 The specification for the CO_2 system, which include porous film equilibrator.

項目	仕様
応答速度	2 分以下 (90% 応答時間)
再現性	$1 \mu\text{atm}$ 以下
ガスチャンバー容積	40cm^3
ビーズ直径	3mm
多孔質膜種	MILLIPORE 社 デュラベルメンブレン 超疎水性 PVDF
有効膜面積	226cm^2
境膜更新用水中ポンプ	8Litter/min (A.C.5W)

7. フィールドにおける多段バブル式との比較

今回の実験に用いた平衡器 1~3 を製作する以前に、多孔質膜を用いた気液平衡器のテスト機を試作した⁹⁾。テスト機は平衡器基部に小型低精度の汎用型 NDIR を内蔵する形態を持ち、定性的試験を目的として製作された。

このテスト機を、1998 年 7 月 17 日から 20 日にかけて、長崎県佐世保市ハウステンボス町にある木製桟橋を利用した海上での炭酸ガスフラックスの測定の際に実際に使用し、多段バブル式気液平衡器との比較観測を行った。

多段バブル式は、1998 年 1 月、茨城県鹿島郡において実施された、国立環境研究所開催の二酸化炭素分圧測定器の比較実験に参加し、その測定精度は補償されているものである。⁷⁾

比較観測の結果を Fig.12. に示す。Fig.12. から明らかなように、テスト機の指 pppp 示値と、多段バブル式の指示値との間には差異が生じており、かつ測定対象の二酸化炭素分圧の短い周期の変動には追従していない。しかしながら、両機の指示値の変動の傾向は非常に似通っており、多孔質膜式気液平衡器の可能性を示したものである。

差異が生じた原因は、

- ① 使用した NDIR の性能の違い、
 - ② 前記したサンプル海水採取のための水中ポンプと吸水配管の使用の有無、
 - ③ 使用した多孔質膜の空隙率が低く、かつ厚みがある、
 - ④ 使用したビーズの配置密度が圧倒的に低い、
 - ⑤ 環状仕切りがない、
 - ⑥ 境膜更新用の水中ポンプがない、
- 等が挙げられる。

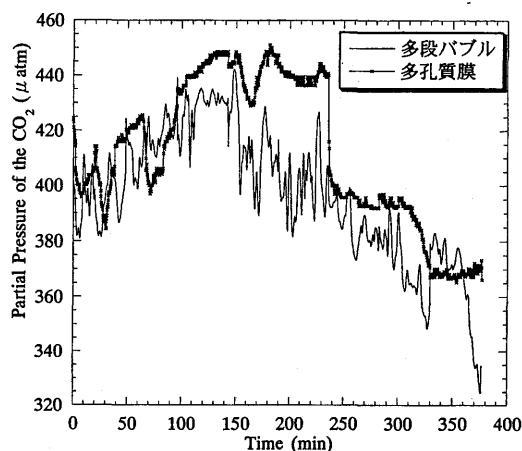


Fig12. Example of the observation result.

8. 小型海洋溶存二酸化炭素分圧測定装置の海洋観測に対する効果

本研究において開発された、小型海洋溶存二酸化炭素分圧測定装置によれば、液体中の溶存物質の分圧の測定の際、実用性を向上させつつ、測定の信頼性を確保することができる。

さらに、海水中の溶存二酸化炭素の分圧を μatm レ

ベルで連続的に測定する際し、従来のバブル式或いはシャワー式とは異なり、直接海中での測定を可能にすることにより、応答性を確保しつつ実用性を向上することができる。

一般的に NDIR 方式のガス分析計によれば、二酸化炭素以外に一酸化炭素、一酸化窒素、二硫化硫黄、メタン、酸素等の計測が可能である。従って、このうち特に水への溶解度が大きい二酸化炭素、二硫化硫黄、酸素等の計測に適用の可能性が高い。

9. 謝辞

本研究を実施するにあたり、(株)ハウステンボス技術センターハウステンボス環境研究会、ならびに福岡県商工部新産業技術振興課の多大なご協力に感謝いたします。

参考文献

- 1) Keeling C. D., R. B. Bacastow, A. F. Carter, S. C. Piper, T. P. Whorf, M. Heimann, W. G. Mook, and H. Roeloffzen, 1989 : A Three Dimensional Model of Atmospheric CO₂ Transport Based on Observed Winds: 1. Analysis of Observational Data, in Aspects of Climate Variability in the Pacific and the Western Americas, edited by D. H. Peterson, American Geophysical Union, Washington, D.C., pp 165-236 .
- 2) Keeling C. D., T. P. Whorf, M. Wahlen and J. van der Plicht, 1995 : International extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. Nature, 375, 666-670.
- 3) Tans, P.P., I.Y. Fung, and T. Takahashi, 1990: Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget, Science, 247, pp 1431-1438.
- 4) Dickson, A. G., and C. Goyet, 1994 : Handbook of Methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in seawater; version2, ORNL/CDIAC-74.
- 5) Cortisone A., Thomas, H., Schneider B., Gronau, N., Mintrop, L., and Duinker J. C., 1996 : At-sea intercomparison of two newly designed underway pCO₂ system -encouraging results, Mar. Chem., 52, 133-145.
- 6) Ohtaki, E., F. Fujiwara, E. Yamashita., H. Ito and X. Liu., 1994 : Development of measuring instrument of pCO₂ in seawater. Umi no Kenkyu, 3, 416-418.(in Japanese).
- 7) Hiroyuki Katayama, Takashi Karasudani, Koji Ishii, Kenji Marubayashi, and Hiromasa Ueda, 1999 : Development of a gas-liquid equilibrator for estimating CO₂ flux at a ocean surface, Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, Ref No. JTECH 868. (Now printing)
- 8) 片山博之 : 出願審査請求 Y1F0626-59900320034 特許庁
- 9) 片山博之、濱田義勝、鳥谷隆、楠本 茂人、家入啓輔、武政剛弘、:ハウステンボス近隣海洋における二酸化炭素フラックスの観測、知新 vol5.1999.5. ハウステンボス環境研究会出版