

KC 型オゾンゾンデの反応電流及び暗電流の温度依存性

岩渕 真海*・金子 祐也**・中野 辰美***・伊藤 智志****

Temperature Dependence of Reaction Current and Dark Current in the KC Ozone Sonde

Masami IWABUCHI, Yuya KANEKO, Tatsumi NAKANO and Satoshi ITO

要旨

気象庁で過去に使用していた KC 型オゾンゾンデは、国際比較観測において対流圏下部でのオゾン過小評価、成層圏のオゾンピークより上方でのオゾン過大評価等の特性が指摘されており、解析アルゴリズムの見直しが課題となっている。本調査では KC 型オゾンセンサについて、①オゾン流入により生じる反応電流の温度依存性、②暗電流の大きさの温度依存性、③オゾン流入により生じる反応電流の時定数の温度依存性、④暗電流の時定数の温度依存性、⑤暗電流のオゾン濃度依存性、の 5 項目を調べた。この結果、KC 型オゾンセンサの反応電流と暗電流の関係は、オゾン流入量・反応液温度・時間の関数で表現できることがわかった。

今後、本調査で得られた反応電流と暗電流の温度依存性を KC 型オゾンセンサの解析アルゴリズムに組み込み、観測データを再解析することで、KC 型オゾンゾンデによる観測データの品質向上が期待される。

1. はじめに

気象庁では、札幌・つくば・那覇・南極昭和基地で実施しているオゾンゾンデ観測に使用するオゾンセンサを、平成 22 年度までに KC 型(気象庁:1997)から ECC 型(気象庁:2010)に移行した。両オゾンセンサのオゾン検出原理は共にヨウ化カリウム(KI)の酸化・還元反応を用いた電気化学式だが、電極・反応液・反応管の構造・ポンプの材質に違いがある。その測定データの特性を把握して長期的にわたる観測値の接続性を確保するためには、それぞれのオゾンセンサの基礎的な環境依存性を明らかにし、解析を行う必要がある。

これまでの国際比較 JOSIE1996, JOSIE2000, BESOS2004 において、KC 型オゾンセンサを使用する KC 型オゾンゾンデでは、対流圏下部でオゾン量が少なめに測定されるオゾン過小評価特性や、成層圏のオゾンピークより上方でオゾン量が過大に測定されるオゾン過大評価特性等があることが指摘されている(中村ほか:2008)。この要因の一つとして、KC 型オゾンセンサの経路内で流入オゾンが

破壊されることが示されている(鎌田ほか:2007)。さらに、KC 型オゾンセンサはオゾン量の計測値である反応電流や暗電流に温度依存性があることが知られており、このことがオゾンの過小評価・過大評価の特性に影響していると考えられる(FUJIMOTO *et al.*:2004)。このため反応電流や暗電流の反応液温度特性を明らかにして KC 型オゾンゾンデの反応電流の補正アルゴリズムを見直すことが課題となっている。

本調査では、KC 型オゾンセンサの反応電流・暗電流について反応液温度依存性を調べ、その関数として表すことを目的とした 5 つの実験を行った。なお、流入オゾン破壊の問題と反応電流・暗電流の反応液温度依存性の問題を区別するために流入オゾン破壊の影響を極力減らす必要があり、実験にはオゾン破壊の少ない ECC 型のポンプを使用した。

2. 原理と手法

オゾンセンサで測定される反応電流 I_m は時間 t (サンプリング間隔 1 秒)によって刻々と変化するもので、その瞬間の流入オゾン量 M (=オゾン分圧×ポンプ流量[mPa・L/s])に反応して生じる反応電流 I_a と暗電流 I_b の和として表される。 I_a と I_b には時定数があり、 I_a の時定数を τ_1 、 I_b の時定数を τ_3 とする。 I_a 、 I_b 、 τ_1 、 τ_3 はそれぞれ反応液の

*高層気象台 観測第二課

**父島気象観測所

***沖縄気象台

****地球環境・海洋部 オゾン層情報センター

温度に依存性があることが経験的に知られている。

さらに、暗電流 I_b はその時までに入液に流入したオゾン量の量にも依存することが、経験的に知られている。このため、ここで以下のように考えて「実質積算オゾン量 S 」を定義する。

暗電流 I_b は、反応液中の暗電流生成物質 X の量に応じて発生し、この X の量は時定数 τ_3 で減少すると仮定する。ある瞬間における X の量は、以前から反応液中に残存する X_{sum} と、その瞬間に流入中のオゾン量 $M(t)$ から生じる X_t の和として表せる。この $(X_{sum} + X_t)$ を生成するのに必要なオゾン量を S とする。流入オゾン量の積算値である積算オゾン量と実質積算オゾン量 S の違いを表す概念図を Fig.1 に示す。

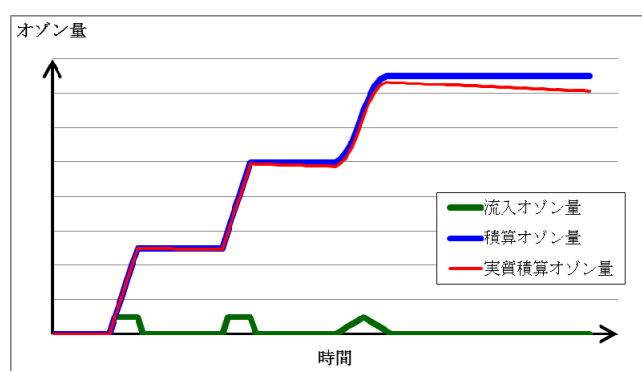


Fig.1 実質積算オゾン量 S の概念図

これにより、 I_m 、 I_a 、 I_b を t と反応液の絶対温度 T の関数として、 S は t の関数として

$$I_m(t, T) = I_a(t, T) + I_b(t, T) \quad \dots (a)$$

$$S(t) = S(t-1) * \exp\{-1/\tau_3(T)\} + M(t) \quad \dots (b)$$

$$I_b(t, T) = f(S, T) \quad \dots (c)$$

のように表すことができる。ここで、 $f(S, T)$ は実質積算オゾン量 S と反応液温度 T を変数とする関数である。

ここから、 I_a 、 I_b 、 I_m を M 、 S および T の関数として、時定数 τ_1 、 τ_3 を T の関数として表す。

3. 実験の概要

本調査は、以下の内容で計5種類の実験を行い、その測定データを解析した。

実験1：流入オゾンと反応電流の温度依存性測定1(温度 35℃～-5℃～35℃)

実験2：流入オゾンと反応電流の温度依存性測定2(温度 25℃～-10℃)

実験3：暗電流の温度依存性測定

実験4：暗電流の時定数測定1(オゾン濃度0.4ppm)

実験5：暗電流の時定数測定2(オゾン濃度0.2ppm)

各実験では、2個のKC型オゾンセンサの反応管を恒温槽の中に入れて温度環境を変化させながら、常温下に置いたオゾン発生器とポンプによって反応液内に低濃度オゾン又は清浄空気を送り込んでデータを取得した。

ポンプはKC型のポンプ(流量約400cm³/min)よりもポンプ流量の少ないECC型のポンプ(流量約200cm³/min)を使用した。また、反応管に組み込まれているサーミスタの測定温度を反応液の温度とした。

実験1～3では気象測器検定試験センターの恒温槽を使用し、実験4と5では高層気象台の簡易小型恒温槽を使用した。

4. 実験の準備

実験に先立ち、以下の準備を行った。

○配管の作成

- ・テフロン製配管(外径6mm×内径4mm)を使用
- ・配管内部を蒸留水で洗浄し乾燥

○オゾン流入経路のオゾン慣らし

- ・配管の作成後、4時間オゾン慣らし
- ・約4時間のオゾン慣らし(試験前日と当日に毎回)

○オゾンセンサの準備

- ・反応管の洗浄(毎回)
- ・反応液の交換と突沸対策のための気泡抜き(毎回)
- ・暗電流測定(毎回)
- ・液面高測定(毎回)

○データロガーの準備

- ・サンプリング間隔等の設定と確認
- ・時計合わせ(毎回)

○ポンプ流量の確認

- ・精密膜流量計を用いたポンプ流量測定(毎回)

○オゾン発生器の準備

- ・空気清浄器部のシリカゲル交換(毎回)

○オゾン濃度計の準備

- ・オゾン濃度計の校正
- ・オゾン濃度表示値と外部出力端子電圧の校正

○接続盤の準備

- ・結露対策でシリカゲルを入れて密封(毎回)

○ノイズ対策

- ・接続盤用電磁波遮断アルミ袋の作成
- ・ノイズフィルター使用
- ・アース接続

実験の様子の写真をPhoto 1～Photo 6に、実験装置と接続の模式図をFig.2に示す。

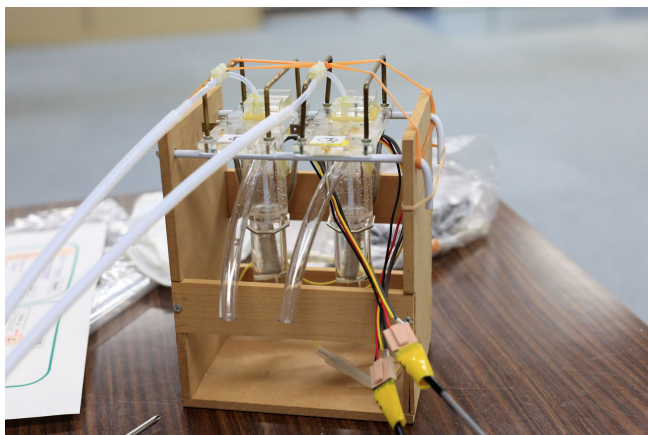


Photo 1 オゾンセンサの反応管

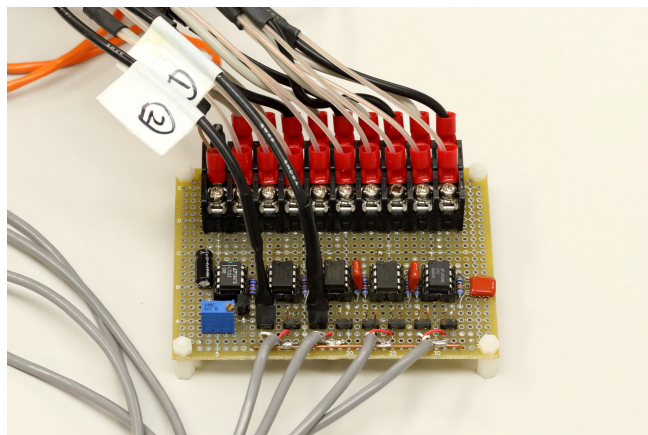


Photo 4 電子基板

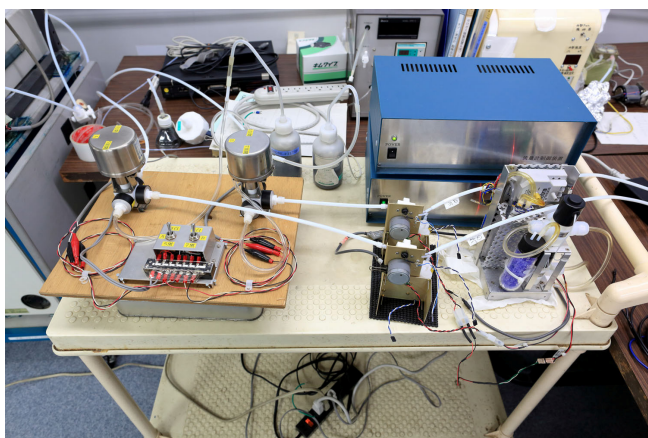


Photo 2 電磁弁, 活性炭, ポンプ, エアバッグ式流量計



Photo 5 実験時の様子

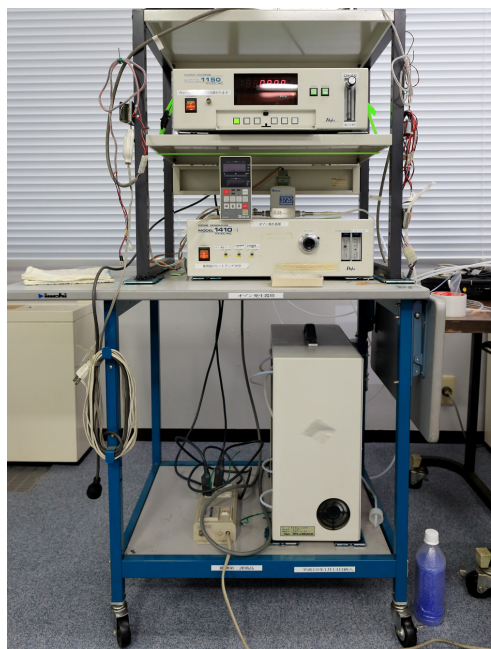


Photo 3 オゾン濃度計, オゾン発生器, 空気清浄器



Photo 6 恒温槽の中の反応管設置状況

5. 実験内容と解析

5.1 流入オゾンと反応電流の温度依存性測定1(温度 35℃～-5℃～35℃) [実験1]

(1) 実験内容

流入オゾンと反応電流 I_m と I_a の大きさの温度依存性を調べることを目的として,

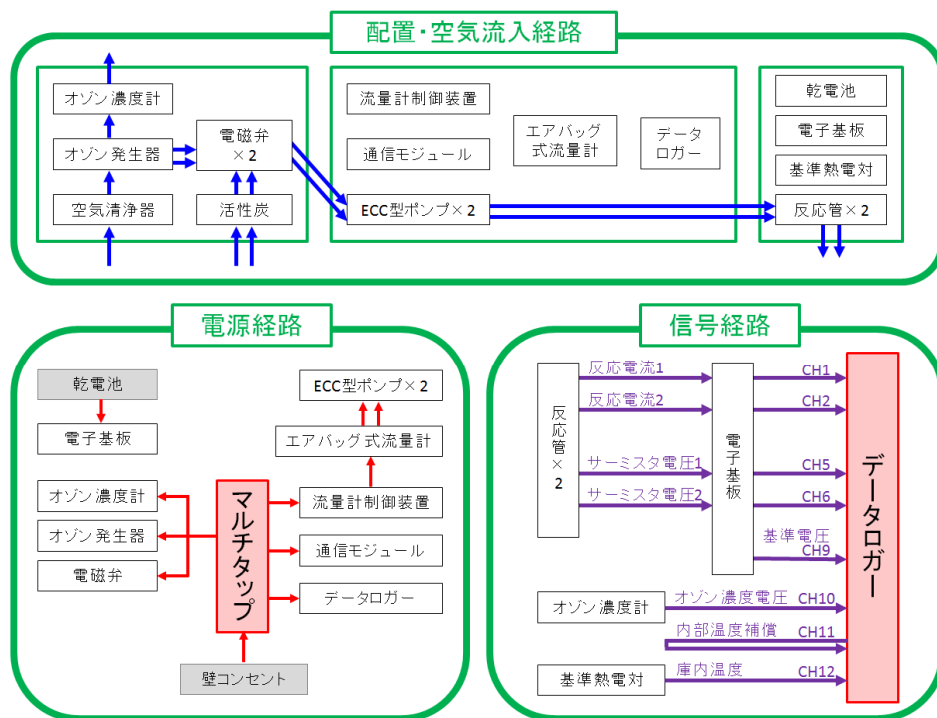
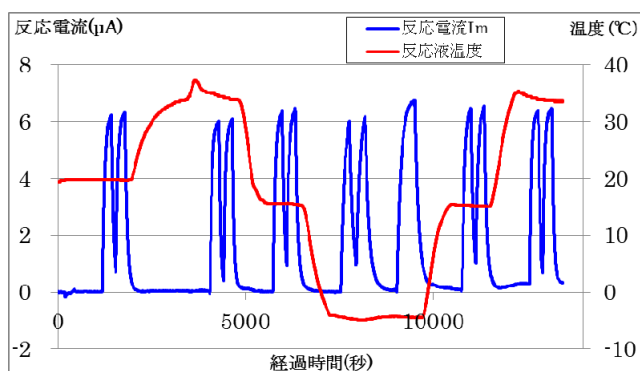


Fig.2 実験装置と接続の模式図

- ・ 恒温槽の温度を設定する
 - ・ 反応液温度が安定したら0.2ppmのオゾンを経過時間を4分間流す
 - ・ その後清浄空気を2分間流す
- という手順を複数の温度環境下で2回ずつ行った. 実質積算オゾン量 S と反応液温度が I_m と I_a に及ぼす影響を分離するため, 設定温度を[35℃(1回目)→15℃(1回目)→-5℃(1回目)→-5℃(2回目)→15℃(2回目)→35℃(2回目)]と時間的に対称となるようにし, 実質積算オゾン量 S が少ない前半(1回目)と多い後半(2回目)で同一の反応液温度における反応電流 I_m と I_a の大きさを比較できるようにした.

(2) 実験結果

この実験によって測定された反応電流と経過時間のグラフをFig.3に示す. 実際にはこの実験は2つのオゾンセンサで行っているが, この図は一方のものである.

Fig.3 反応電流 I_m と反応液温度の時間変化

この実験において, 反応液温度が-5℃の時は4分間のオゾン流入時間では時間不足で反応電流が頭打ちにならなかったため, -5℃の2回目は8分間のオゾン流入1回としている.

(3) 実験結果の解析

Fig.3でオゾンを入れた後に清浄空気を流入させている部分(Fig.4の赤線部分: 以下, 時定数測定区間という)を用いて, 流入オゾン量 M に反応して生じる電流 I_a の時定数 τ_1 を以下の方法で算出する.

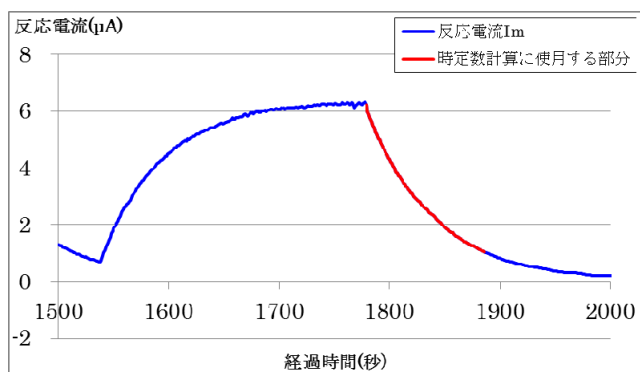
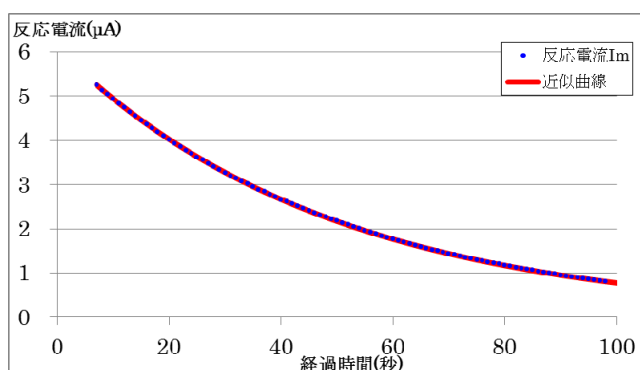
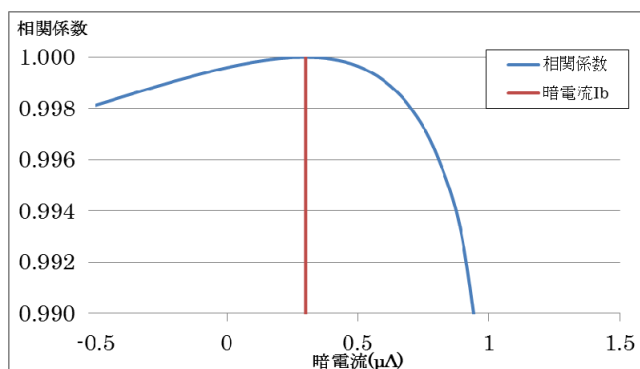
時定数測定区間の反応電流 I_m は以下の式で表すことができる.

$$I_m = A \cdot \exp(-t/\tau_1) + I_b \quad \dots (1-A)$$

ここで, A は定数, I_b は時間に依存する関数であり, 時定数測定区間の最初の時刻を $t=0$ とする. 時定数測定区間での反応液温度は一定である. I_b の時定数は経験的に数10時間程度と長いことが知られているため, この数10秒の区間において I_b を定数と考えてよい.

式(1-A)による近似曲線と実験での測定データの相関係数が最も大きい τ_1 と I_b を求め, これをその区間での時定数 τ_1 と暗電流 I_b とした. 時定数測定区間の測定値と近似曲線のフィッティングの例をfig.5に, この時の暗電流 I_b と近似曲線の相関係数の関係をFig.6に示す.

ここで, 個々の温度環境において算出した時定数 τ_1 と暗電流 I_b を用いて, I_m , I_a , τ_1 の温度依存性を調べた.

Fig.4 時定数算出に使用する反応電流 I_m のデータ範囲Fig.5 反応電流 I_m の測定値と近似曲線との比較相関係数 $R^2 = 0.999993$ Fig.6 暗電流 I_b と近似曲線の相関係数

時定数 τ_1 によって相関係数のグラフが変化するため、時定数 τ_1 と暗電流 I_b を共に変化させ、相関係数が最大となる τ_1 、 I_b の組み合わせを求める。

まず、各温度で頭打ちとなった反応電流 I_m と反応液温度の関係(Fig.7)を見ると、 I_m は温度に依存性があるとともに、実質積算オゾン量 S の異なる前半と後半で同一の反応液温度における I_m の値が異なっていることから、 I_m は実質積算オゾン量 S にも依存していることがわかる。

・・・(1-B)

反応電流 I_m から暗電流 I_b を引いた反応電流 I_a と反応液温度の関係を表した場合(Fig.8)、 I_a は反応液温度には依存

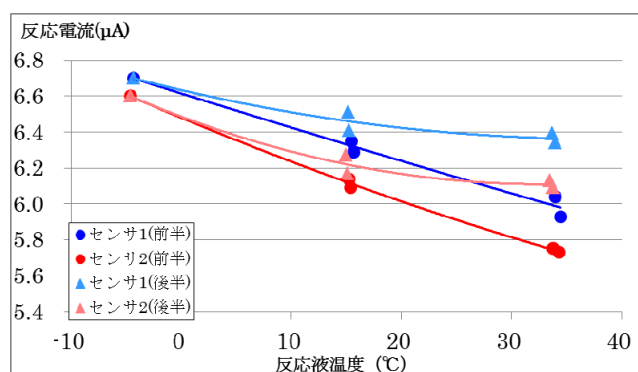
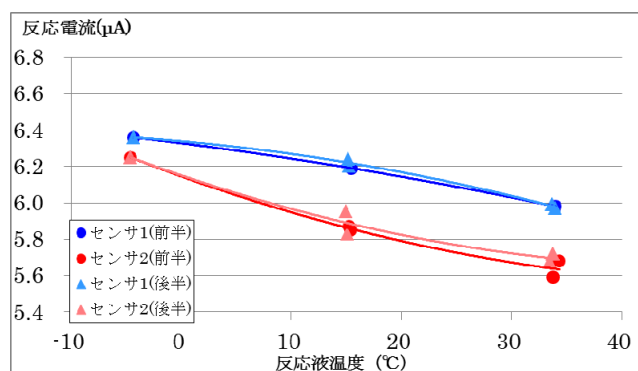
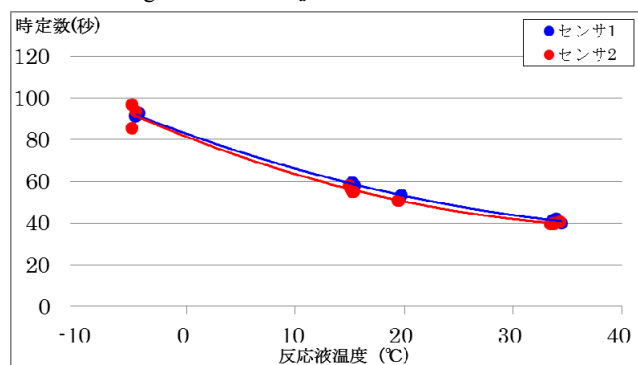
するが S には依存しないことがわかる。・・・(1-C)

時定数 τ_1 と反応液温度の関係(Fig.9)から、 τ_1 は反応液温度に依存し実質積算オゾン量 S には依存しないこと、 $-5^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ の範囲での時定数は40秒～90秒程度であることがわかる。・・・(1-D)

(1-B)と(1-C)から、暗電流 I_b は実質積算オゾン量 S に依存性があることがわかる。・・・(1-E)

また、Fig.3より、低温下ではオゾン流入4分間では反応電流が頭打ちにならないことがわかる。・・・(1-F)

さらに、この方法で算出する反応電流 I_m 、反応電流 I_a 、暗電流 I_b 、時定数 τ_1 の算出精度について考える。Fig.6において相関係数が最大となる部分はゆるやかなカーブ状となっているため、ノイズの影響等による僅かな測定誤差

Fig.7 反応電流 I_m の反応液温度依存性Fig.8 反応電流 I_a の反応液温度依存性Fig.9 時定数 τ_1 の反応液温度依存性

によって算出される暗電流 I_b の値は容易に変動し、誤差が大きい。暗電流 I_b の値が変わるとそれに応じて相関係数が最大となる時定数 τ_1 も変化し、式(a)で示した $I_m = I_a + I_b$ を考えると、 I_m も変化する。例えばFig.6で相関係数が0.9996以上の I_b の範囲は $0.00 \sim 0.51 \mu A$ であり、この時の τ_1 の範囲は $50.0 \sim 42.8$ 秒となり、 I_m の変化範囲は I_b と同じ $0.00 \sim 0.51 \mu A$ である。つまり、この方法で求めた反応電流 I_m 、反応電流 I_a 、暗電流 I_b 、時定数 τ_1 は誤差が大きいことがわかる。・・・(1-G)

5.2 流入オゾンと反応電流の温度依存性測定2(温度25℃～-10℃) [実験2]

(1) 実験内容

実験1の結果を踏まえて、より多くの温度でのデータを取得すると同時に、流入オゾンと反応電流 I_a の温度依存性に再現性があるかを調べるため、実験1と同様に

- ・ 恒温槽の温度を設定する
- ・ 反応液温度が安定したら0.2ppmのオゾンを4～9分間流す
- ・ その後清浄空気を8～25分間流す

という手順を複数の温度環境下で2回ずつ行った。(1-C)と(1-D)により、反応電流 I_a と時定数 τ_1 の測定では実質積算オゾン量 S を考慮しなくて良いため、設定温度は[室温→25℃→15℃→5℃→-10℃]と時間的に非対称とした。また、(1-F)で示したように低温下ではオゾン流入時間が4分では足りないため、温度によってオゾンを流入させる時間を変更している。

(2) 実験結果

この実験によって測定された反応電流 I_m と経過時間 t のグラフをFig.10に示す。実際にはこの実験は2つのオゾンセンサで行っているが、この図は一方のものである。

(3) 実験結果の解析

実験1と同様に反応電流 I_a 、暗電流 I_b 、時定数 τ_1 を算出した。また、実験1と実験2で測定された I_a と反応液温度のグラフをFig.11に、時定数 τ_1 と反応液温度のグラフを

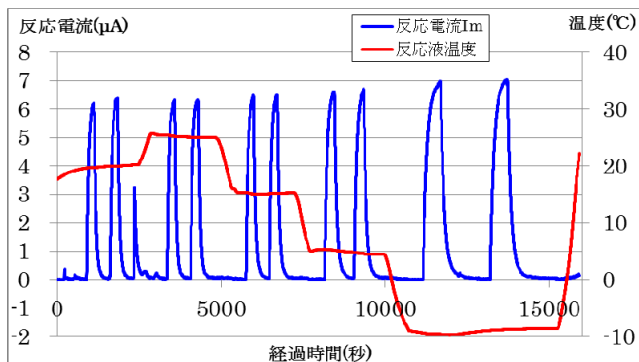


Fig.10 反応電流 I_m と反応液温度の時間変化

Fig.12に示す。

Fig.11より、反応電流 I_a の大きさにはオゾンセンサの個体差があることがわかる。・・・(2-A)

Fig.11より、反応電流 I_a の温度依存性には再現性があることがわかる。・・・(2-B)

Fig.12より、時定数 τ_1 はオゾンセンサの個体差がなく、再現性があることがわかる。・・・(2-C)

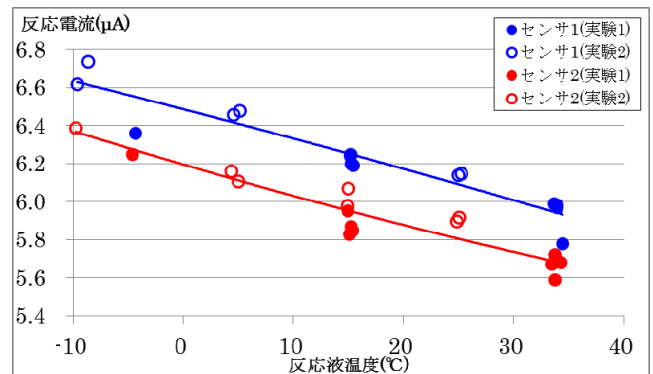


Fig.11 反応電流 I_a の温度依存性

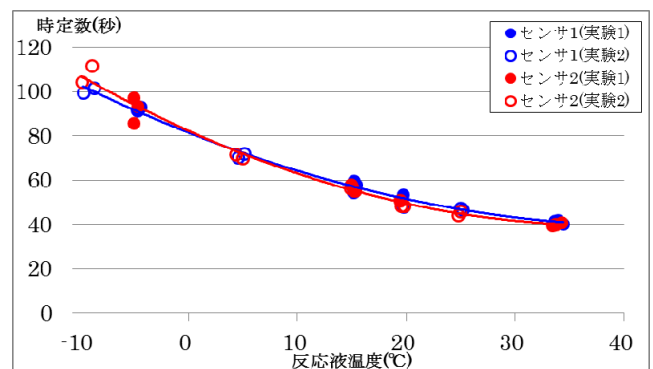


Fig.12 時定数 τ_1 の温度依存性

5.3 暗電流の温度依存性測定 [実験3]

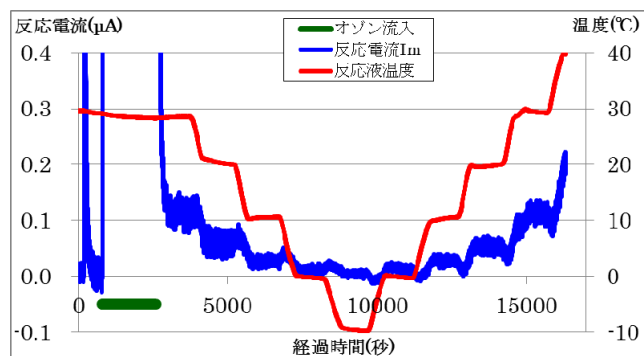
(1) 実験内容

暗電流の時定数 τ_3 の温度依存性を調べることを目的として、恒温槽を30℃にして0.2ppmのオゾンを30分間流した後、清浄空気を流しながら

- ・ 恒温槽の温度を設定する
- ・ 反応液温度が安定したら、暗電流を10分間測定するという実験を、複数の温度環境下で行った。設定温度は、[30℃→20℃→10℃→0℃→-10℃→0℃→10℃→20℃→30℃]と時間的に対称とした。各温度の1回目と2回目の平均値を用いることで実質積算オゾン量 S の違いを打ち消し、 S が暗電流 I_b に及ぼす影響を軽減できるようにした。

(2) 実験結果

この実験によって測定された反応電流 I_m と経過時間のグラフをFig.13に示す。実際にはこの実験は2つのオゾン

Fig.13 反応電流 I_m と反応液温度の時間変化

センサで行っているが、この図は一方のものである。

(3) 実験結果の解析

Fig.12から30 $^{\circ}C$ での反応電流 I_a の時定数 τ_1 は40秒程度であるから、Fig.13においてオゾン流入停止から数100秒後には I_a は十分に小さくなり、 $I_b = I_m$ となる。この実験の各反応液温度における暗電流 I_b をFig.14に示す。

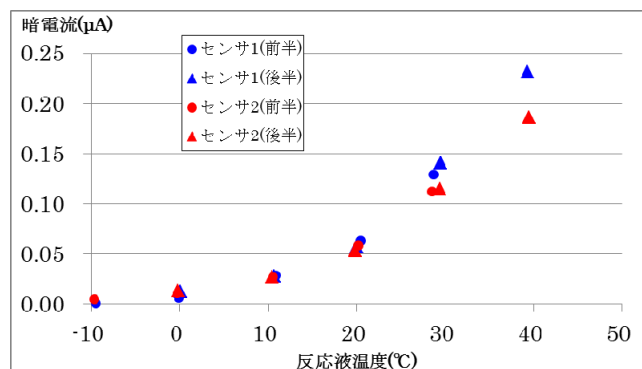
Fig.14 暗電流 I_b と温度

Fig.14で各温度での暗電流 I_b は前半と後半の計2回測定しているが、同一温度であれば時間が経過しても暗電流 I_b の値はほぼ同じである。これは、この実験の温度環境においては、暗電流 I_b の時定数 τ_3 に対して実験の暗電流算出範囲の時間(約3.5時間)が十分に短いためと考えられ、この間の実質積算オゾン量 S はほぼ一定であると考えてよいことを意味する。・・・(3-A)

また、Fig.14より、 I_b にはオゾンセンサの個体差があることがわかる。・・・(3-B)

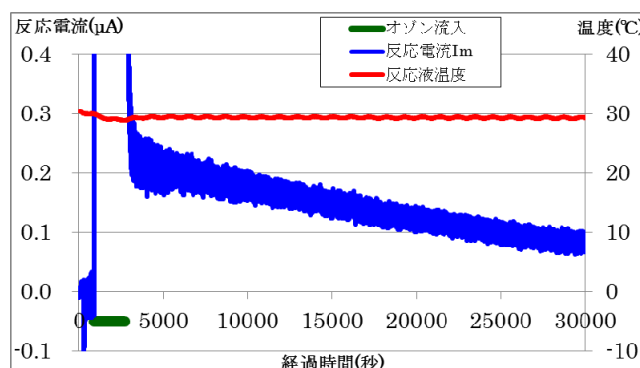
5.4 暗電流の時定数測定1(オゾン濃度0.4ppm) [実験4]

(1) 実験内容

単一温度での暗電流 I_b の時定数を測定するため、恒温槽の温度を30 $^{\circ}C$ に設定して反応液温度が安定したら0.4ppmのオゾンを経過時間を測定する実験を行った。

(2) 実験結果

この実験によって測定された反応電流 I_m と経過時間のグラフをFig.15に示す。実際にはこの実験は2つのオゾンセンサで行っているが、この図は一方のものである。

Fig.15 30 $^{\circ}C$ 環境下での反応電流 I_m の減少傾向
流入させたオゾンは濃度0.4ppmで30分間

(3) 実験結果の解析

Fig.12から30 $^{\circ}C$ での反応電流 I_a の時定数 τ_1 は40秒程度であり、Fig.15においてオゾン流入停止の数100秒後には I_a が十分に小さく無視できるようになり、 $I_m = I_b$ となる。長時間経過後には反応液が蒸発して量が減り、暗電流の特性が変化してしまうことが懸念されるため、測定データのうちオゾン流入後清浄空気を流し始めてから500秒後を起点として20500秒まで5000秒毎の60秒平均データを用いて時定数 τ_3 を算出した。その結果、29.50 $^{\circ}C$ での暗電流 I_b の時定数 τ_3 は7.82時間となった。・・・(4-A)

5.5 暗電流の時定数測定2(オゾン濃度0.2ppm) [実験5]

(1) 実験内容

実験1の(1-E)で暗電流 I_b は実質積算オゾン量 S に依存性があることが示されたことから、オゾン流入量と I_b の関係を明らかにする必要がある。また、暗電流 I_b の時定数 τ_3 が実質積算オゾン量 S に依存するのかを明らかにする必要がある。このため実験4と同様の手順で、流入させるオゾン濃度を半分(0.2ppm)にした実験を行った。

(2) 実験結果

この実験によって測定された反応電流 I_m と経過時間のグラフをFig.16に示す。実際にはこの実験は2つのオゾンセンサで行っているが、この図は一方のものである。

(3) 実験結果の解析

実験4と実験5で、オゾン流入後清浄空気に切り替えた時間を0として、実験4での暗電流 I_b を基準とした実験5の暗電流 I_b の比を算出した。このグラフをFig.17に示す。

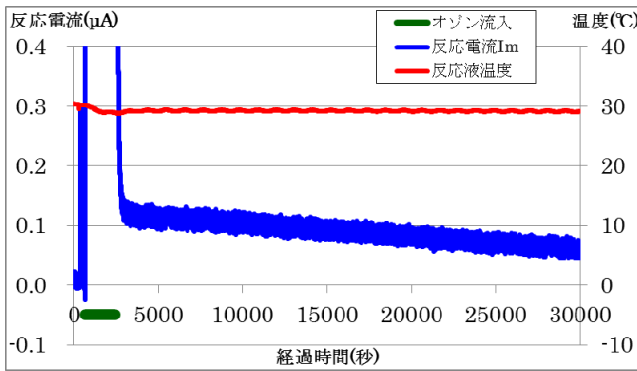


Fig.16 30℃環境下での反応電流 I_m の減少傾向
流入させたオゾンは濃度0.2ppmで30分間

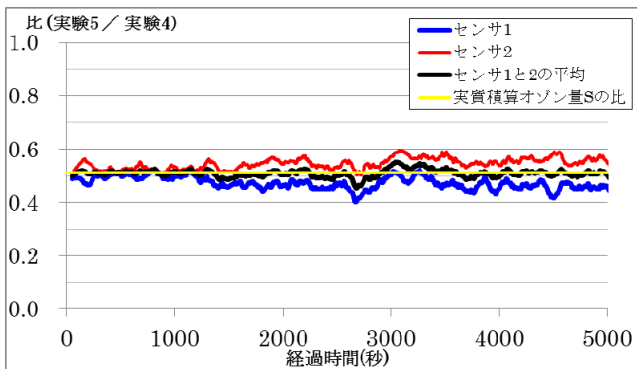


Fig.17 実験4と実験5の暗電流 I_b の比

Fig.17から、実験4を基準とした実験5の暗電流 I_b の比が時間に関わらず0.5と一定であることがわかる。また、Fig.17はどの時間でも実質積算オゾン量 S の比が0.5である。ここから、同一温度環境下では I_b の大きさは実質積算オゾン量 S に比例することがわかった。・・・(5-A)

これは、同一温度環境下では I_b の時定数 τ_3 は実質積算オゾン量 S に依存せず一定であることを意味する。・・・(5-B)

実験4と同様に時定数 τ_3 を算出したところ、29.42℃での暗電流 I_b の時定数 τ_3 は8.28時間となった。・・・(5-C)

また、(5-B)で示したように同一温度環境下では τ_3 は実質積算オゾン量 S に依存しないことを用いて、ほぼ同じ温度での測定結果である(4-A)と(5-C)の反応液温度と時定数のそれぞれの平均を取り、29.46℃での時定数 τ_3 を8.05時間(28982秒)とした。・・・(5-D)

なお、Fig.17においてセンサ1とセンサ2の個々の測定値では比が完全には0.5に収束していないが、これは実験4と実験5でセンサ1とセンサ2のポンプを入れ替えたことにより、ポンプの回転数の違いに起因して流入するオゾン量が僅かに異なるためである。センサ1とセンサ2の暗電流 I_b の平均は、このポンプの流量の違いの影響が打ち

消されている。

6. 実験結果の数式化と再計算

(5-A)から、式(c)は

$$I_b(t, T) = k * S(t) * g(T) \quad \dots (6-A)$$

と書き直すことができる。ここで、 $g(T)$ は反応液温度 T の関数である。実験3では、(3-A)のように実質積算オゾン量 S はほぼ定数であると考えてよいが、厳密には実験の後半ほど $S(t)$ は僅かに減少している。しかし、実験3では温度環境を-10℃を中心として時間的に対称となるようにしているため、各温度の1回目と2回目の実質積算オゾン量 S の平均値は、時間的対称の中心時刻における実質積算オゾン量 S と考えて良い。つまり、各温度の1回目と2回目の暗電流 I_b の平均値は、一定の実質積算オゾン量 S の下での測定値と考えて良い。実験3の暗電流 I_b を実質積算オゾン量 S で割った値と反応液温度 T の逆数のグラフをFig.18に示す。

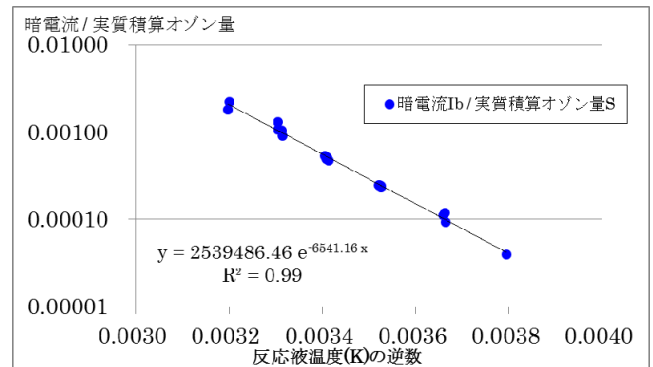


Fig.18 暗電流 I_b ・実質積算オゾン量 S と反応液温度の関係

最小二乗法による近似曲線を求めると、(6-A)は

$$I_b(t, T) = 2539486.46 * S(t) * \exp(-6541.16/T) \quad \dots (6-B)$$

として表すことができる。ここで実験3では $S(t)$ を定数として良いため、暗電流 I_b は T のみの関数として表せる。

実験3の結果に式(6-B)で算出される暗電流 I_b を重ねてFig.19に示す。

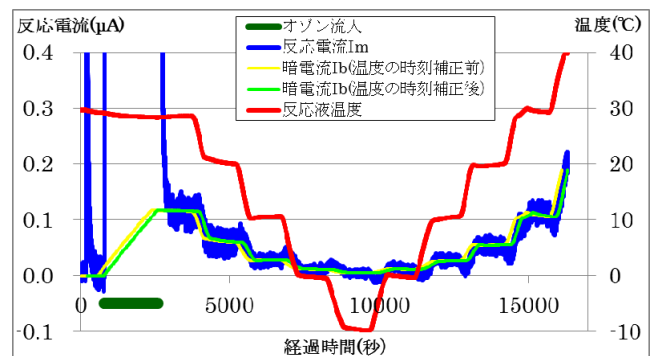


Fig.19 測定された反応電流 I_m と暗電流 I_b の計算値の比較

Fig.19の反応電流 I_m の大きさは、式(6-B)での計算値と概ね良く一致しているが、時間軸方向にずれが見られる。これは、3. で示したように反応管の温度を反応液温度としているが、反応管の温度に反応液温度が追従するのに時間差があることが原因と考えられる。

実験結果と計算結果の差が最小となるように、最小二乗法を用いてこの時間差を求めたところ、反応液の温度は210秒前の反応管の温度に近似できることがわかった。このため以後の計算では、反応電流測定時刻の210秒前の反応管の温度を反応液温度とする。

(6-B)から、Sが同じ場合には2つの反応液温度 T_1 と T_2 について

$I_b(T_2) = I_b(T_1) * \exp(-6541.16/T_2 - 6541.16/T_1) \dots (6-C)$
の関係が成り立つ。(5-D)から $T = 302.61(29.5^\circ\text{C})$ での暗電流の時定数が28982秒であり、時定数と暗電流の大きさには反比例の関係があることを用いると、式(6-C)から 25°C での時定数が40045秒となり、 τ_3 は 25°C での時定数を基準として

$\tau_3(T) = 40045 * \exp(6541.16/T - 21.9392) \dots (6-D)$
と表すことができる。

さて、(1-G)で示したように、これまで実験1、実験2で算出した I_b は精度が不十分であり、それに起因して I_a と τ_1 との精度も不十分であった。この I_b を式(6-B)により算出した I_b に置き換えて I_a と τ_1 を再計算した、再計算後の τ_1 と反応液温度の関係をFig.20に示す。

(2-C)で示したように τ_1 にはオゾンセンサの個体差がなく反応液温度による再現性があるため、最小二乗法で近似曲線を求めることで

$\tau_1(T) = 0.1175 * \exp(1804.2/T) \dots (6-E)$
として一意に表すことができる。

さらに、式(6-B)で算出した I_b を用いて、実験1と実験2の各温度での頭打ちとなる時の電流 I_a を再計算した。

(2-B)により I_a は温度によって決まり再現性があるの、実験1と実験2の両方のデータを用いて、流入オゾン

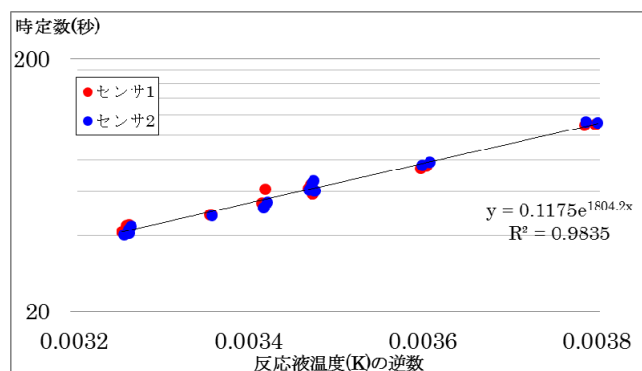


Fig.20 反応電流 I_a の時定数 τ_1 の温度依存性

の分子数に応じた理論上の電流 I （気象庁：1997）に対する I_a の割合を計算した。これをFig.21に示す。

Fig.21で最小二乗法により近似直線を求めると、 I_a は I を用いて

$$I_a = I * \exp\{-0.0039 * (T - 273.15 - 47)\} \dots (6-F)$$

として表すことができる。つまり I_a は反応液温度が 47°C 以下では温度が低いほど電流が過大となることが示された。

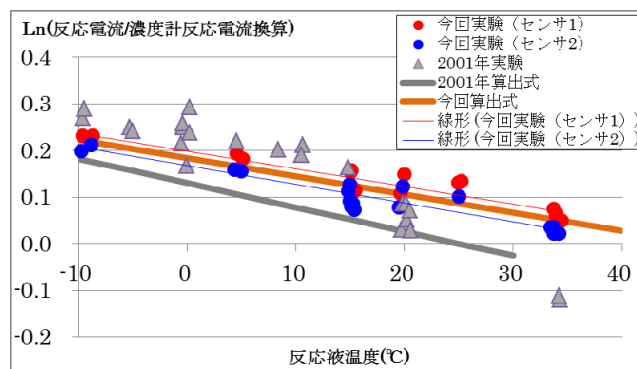


Fig.21 暗電流 I_b を除いた反応電流 I_a の温度依存性

7. 妥当性の確認

反応電流の温度依存性の実験については2001年にも行われている(FUJIMOTO *et al.*:2004)。Fig.21において、2001年の実験では反応液温度が 20°C 以上の部分と 15°C 以下の部分で傾向が異なる。これは、2001年の実験時にはKC型のポンプを使用しているため、高温時に流入オゾンが破壊されやすくなり、反応電流が少なめに測定されたことが原因と推定される。一方で、本実験では全ての温度域においてデータが直線的に並んでいる。これは、ECC型のポンプを使用したことで流入オゾンの破壊が少なくなったためと考えられ、反応電流の生じる原理を考えるとこの実験結果は妥当であると考えられる。また、Fig.20での時定数 τ_1 もデータが直線的に並んでおり、これも原理を考えると妥当であると考えられる。

さらに、(6-B)の式により算出した暗電流 I_b を用いて再計算した実験1、実験3の反応電流 I_a のグラフをFig.22、Fig.23に示す。(3-B)で示したように、暗電流 I_b にはオゾンセンサの個体差があるが、Fig.22、Fig.23ではオゾン流入後の清浄空気流入時にどの温度でも反応電流 I_a が $0\mu\text{A}$ 付近に収束しており、暗電流 I_b は算出式によって十分に表現できていると言える。

一方で(2-A)で示したように、反応電流 I_a にもオゾンセンサの個体差があり、これはFig.21でのセンサ1とセンサ2の差として表現されている。このオゾンセンサの個体差はそのまま測定されるオゾン分圧に影響するため、観測

データから今回算出した反応液温度依存性の影響を取り除いたとしても、従来同様にドブソン比を用いた補正は必要である。

また、ここまで全てECC型ポンプを使用しているが、反応液温度が同じであればポンプ流量が約2倍のKC型ポンプを用いても時定数は変わらない。Fig.24に、同一気温の室内で①オゾン流入後にKC型ポンプで清浄空気を流入させたもの、②再度オゾン流入後にECC型ポンプで清浄空気を流入させたもの、③再びオゾン流入後にKC型ポンプで清浄空気を流入させたものの時定数測定区間の反応電流 I_m を示す。ここで用いたKC型ポンプの流量は $396 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、ECC型ポンプの流量は $206 \text{ cm}^3/\text{min}$ であるが、時定数は測定誤差程度の違いであることがわかる。

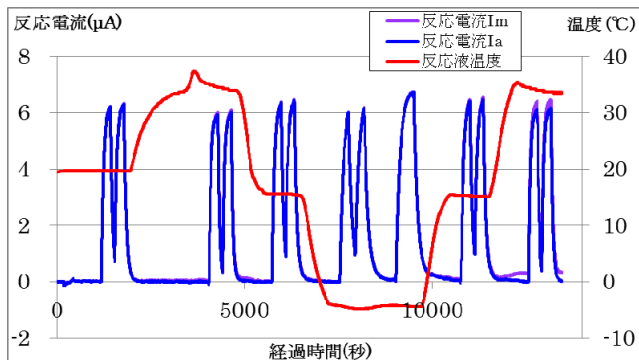


Fig.22 実験1の再計算後の反応電流 I_m と I_a

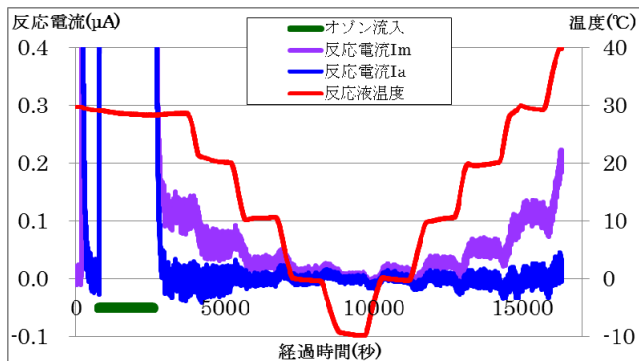


Fig.23 実験3の再計算後の反応電流 I_m と I_a

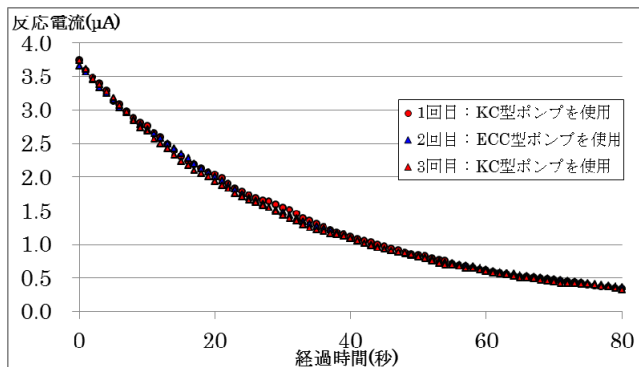


Fig.24 KC型ポンプとECC型ポンプの時定数測定区間における反応電流 I_m

8. まとめ

本調査では、KC型オゾンセンサの反応電流の温度依存性を調査した。その結果、反応電流 I_m 、暗電流 I_b 、反応電流の時定数 τ_1 、暗電流の時定数 τ_3 の反応液温度依存性が明らかになり、以下の式によって表現できることがわかった。

$$I_m = I_a + I_b \quad \dots (a)$$

$$I_a = I \cdot \exp\{-0.0039 \cdot (T - 273.15 - 47)\} \quad \dots (6-F)$$

$$I_b = 2539486.46 \cdot S(t) \cdot \exp(-6541.16/T) \quad \dots (6-B)$$

$$S(t) = S(t-1) \cdot \exp(-1/\tau_3) + M(t) \quad \dots (b)$$

$$\tau_1 = 0.1175 \cdot \exp(1804.2/T) \quad \dots (6-E)$$

$$\tau_3 = 40045 \cdot \exp(6541.16/T - 21.9392) \quad \dots (6-D)$$

これらの反応液温度依存性はKC型オゾンセンサ反応管単体の特性であり、KC型オゾンゾンデの観測データの解析には、KC型ポンプのオゾン破壊しやすい特性なども組み合わせて取り扱う必要がある。

本調査で得られた反応液温度依存性は、現在気象庁本庁で行われている過去のKC型オゾンゾンデ観測データの反応電流補正アルゴリズム改善に利用される予定である。

謝 辞

本調査を行うにあたって、気象庁観測部気象測器検定試験センターの恒温槽を使用させて頂きました。ここにお礼申し上げます。

引用文献

- 鎌田浩嗣・茂林良道・岩野園城・佐々木利・伊藤智志・岩渕真海・野村幸弘・岩坪昇平(2007): RS2-KC96 型オゾンゾンデの対流圏下部におけるオゾン測定の改善. 高層気象台彙報, **67**, 75 - 84.
- 気象庁(1997): オゾン観測指針[オゾンゾンデ観測編].
- 気象庁(2010): オゾンゾンデ観測指針[ECC 型編].
- Toshifumi FUJIMOTO, Takahiro SATO, Katsue NAGAI, Tatsumi NAKANO, Masanori SHITAMICHI, Yoshihiro KAMATA, Seiji MIYAUCHI, Kazuaki AKAGI, and Toru SASAKI(2004): Further evaluation and improvements of Japanese KC-Ozonesonde through JOSIE-2000 (国際オゾンシンポジウム 2004 発表資料).
- 中村雅道・岩野園城・松元誠・辰己弘・伊藤智志(2008): KC 型オゾンゾンデと ECC 型オゾンゾンデの相互比較観測について. 高層気象台彙報, **68**, 7 - 14.