

カーボン電極型オゾンゾンデの現業化の ための試作と試験*

(KC 68 Type Ozone Sonde)

鈴木剛彦** 大野勇太***

要旨

化学式（カーボンエレクトロード型）オゾンゾンデは1965年気象研究所において開発され、南極において第7次隊以後 KC 65 型として使用されている。

この KC 65 型を基礎として、ルーチン用に取り扱いの簡単な KC 68 型を作った。この間、高層気象台において、数10回の飛場実験観測を行なった。

その結果や、地上の実験結果について報告する。

1. はしがき

IGY 以来、大気オゾンの観測網は成層圏気象研究の一環として、世界的規模で展開されてきた。IQSY 以前の観測は、主として、ドブソン分光器によるオゾン全量の測定と、反転観測による鉛直分布の測定に限られていたが、これら資料だけでは利用価値が限定されており、IQSY を契機として鉛直分布の直接観測手段の開発がオゾン観測の主要テーマの一つとなった。

日本においては、気象研究所において開発された光学式オゾンゾンデにより、1964年以来、札幌、館野、八丈島、鹿児島において観測が行なわれてきた。光学式は日本の他、西独やフランスにおいても使われているが、散乱光の影響の補正が難しく、下部成層圏や対流圏では測定精度があまりよくない。この方式では散乱光の影響の少ない上部成層圏のオゾン測定以外には今後の発展は期待できない。

一方、化学式オゾンゾンデはアメリカやイギリスにおいて開発され、IQSY 中にも、部分的な観測網によりかなりの観測が行なわれてきた。日本においても、気象研究所で開発された点滴方式は、測定原理としては高精度

が期待されたが滴定器内の気泡の発生の完全除去の方法が見出しえなかったことが原因となり、とくに希薄な成層圏において事故の発生がみられ、南極で少数が使われたのに止まった。しかし、オゾンゾンデによるオゾン鉛直分布の信頼性の高いルーチン観測網を展開することは、世界的観測網の一環としても強く望まれており、成層圏の解析や研究にとっても重要なことである。

幸い、カーボンエレクトロード型オゾンゾンデがアメリカにおいて開発され、その後日本でも気象研究所の小林・外山(1969)によって実用化試作が行なわれ南極において第6次隊以後に KC 65 型として使用されている。

この型は他の化学式ゾンデに比べ、取扱いは比較的簡単に汚染等の影響も少ないが、ルーチンに使用するには繁雑すぎるきらいがあった。オゾン観測は研究者がみずから開発した測器で間歇的に観測してその結果を報告するだけでは意味がなく、観測網を確立してルーチン的に観測しなければならず、これにより信頼度の高い結果を得るためには簡便化を行なう必要がある。そのため、現場の観測者が実際に取扱う上で困難が少ないゾンデの完成が開発研究のゴールであろう。この報告では簡便化に伴う精度の維持に重点を置いて述べ、それ以外の単なる操作上の簡易化を目的とした改良は省略する。

2. 実験の概要

カーボン電極型のオゾンゾンデを採用して、これによりルーチン的にオゾンの鉛直分布を測定するため、研究

* An Experiment on Simplification of Pre-launch Preparations of a Carbon-Electrode Type Chemical Ozone Sonde

** T. Suzuki 気象庁高層課

*** Y. Ōno 高層気象台

—1969年2月13日受理—

—1969年4月21日改稿受理—

観測用に関与された KC 65 型ゾンドを現業用に改良するための基礎資料を得るために地上テストと飛揚テストを行なった。

KC 65 型の取扱い上最も面倒な作業は次節で述べるようにカーボン電極のセットである。粉カーボンのままの電極をセットし、これに反応液を加えるだけでするならば、カーボン電極部分（使用直前にまで密封）をゾンド製作の際に準備し、使用前日にこれを反応管に接続し、カプセル入りの反応液を反応管に注水して使用できるわけで、取扱いは容易になる。

第 2 の問題は反応液の気泡抜ききの必要性の検討である。気泡抜ききとは反応液やカーボン電極に溶けている空気を除去し、上空での気泡の発生を減少させ、また暗電流（第 4 節参照）を減少させるために行なうが、10mb 程度に減圧させるため 1 時間以上の時間を要する。この作業の省略が可能かどうかを検討する。

このような見地から、粉カーボン電極型とペースト電極型のゾンドの比較観測、気泡抜ききを省略しての試験観測を行なった。その結果、粉カーボン電極は実用になること、しかし気泡抜ききは必要であり、とくに粉カーボン電極では電極内の空気を強制的に除去させるためにも気泡抜ききが有効なことが判明した。

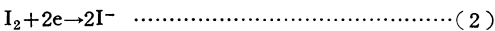
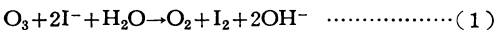
さらに観測資料を検討した結果から、暗電流が上空では減少しているらしいことが認められたので、低圧槽による地上実験を行ない、暗電流と外気圧の関係を求めることができた。その結果、暗電流の補正に一応の根拠を与えられた。

ポンプの低圧における能率は測定精度に直接影響する問題なので、現用のポンプの低圧テストを行ない、実験式の常数を求めた。

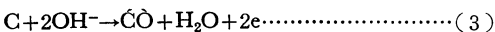
3. カーボン電極型オゾンゾンド KC 65 型の概要

化学式オゾンゾンドの原理は、KI 溶液中の遊離ヨウ素イオンとオゾンとが反応することにある。KI 溶液中に白金電極とカーボン電極を設けると、次のような化学反応式が成立する。

白金電極側

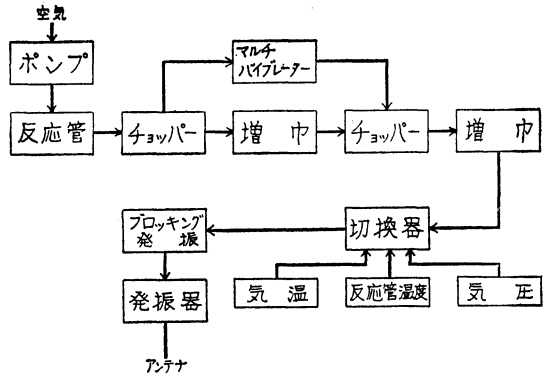


カーボン電極側

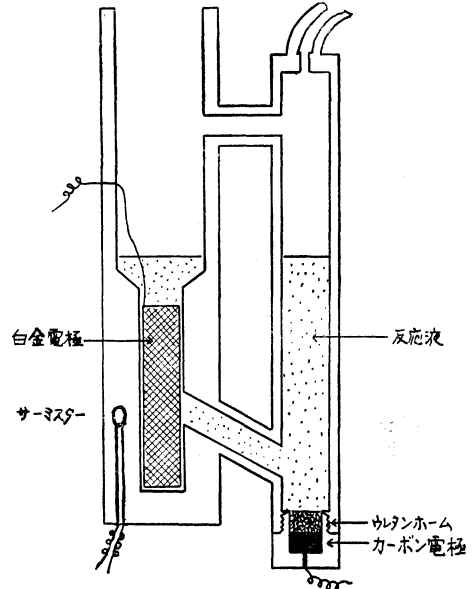


この反応によって得られる電流からオゾンを選定することができる。

第 1 図は、KC 65 型のブロックダイヤグラムである。



第 1 図 KC 型オゾンゾンドブロックダイヤグラム (KC 68 型も同じ)



第 2 図 反応管、左が主反応管、右が副反応管

KC65 型の飛揚手順は次の順序で行なう。

(イ) カーボンペーストを反応管にセット

第 2 図は反応管を示したものである。活性炭素約 2 g を反応液 4 ~ 6 cc でよく練り（固さは靴クリームより柔らかい程度）、これをガラス棒の先につけて副反応管の底につめウレタンホーム（蒸留水で洗ってしぼったもの）で押える。

この作業は測定セットの最も重要なエレメントの一つである電極の準備であり、ゾンドの製作時にセットしておくことができず、観測前日に、ルーチンの観測者がセ

ットするには繁雑すぎる。

(ロ) ソンの受信記録をとる

切換プログラムは正常か、記録乱れはないかをチェックする。正常なプログラムは下記の繰返しで、それぞれの記録時間は約10秒である。

- CTT' C : 反応電流
- CTT' T : 気温
- CTT' T' : 反応管温度
- CTT' 0 : 反応電流 0 μ A レハレンス
- COR R : 反応電流 10 μ A レハレンス

反応管温度は吸引気体量の計算に重要な因子である。KC 65 型ではサーミスター温度計が反応管内部に取り付けられたが、管内温度の変化率は比較的小さく、しかも単調に減少するので、測定頻度はもっとも少なくてもよく KC 68 型では改良された。気温はオゾン変動と密接な関係があって、同時測定の必要があり、またオゾン量の計算にも必要である。

(ハ) 気圧計高断回路のチェック

高断回路をショートした時の同波数は約 190 Hz (95 目盛) で、時限回路があって約10秒接続した後プログラ

ムにもどる。

(ニ) 気泡抜き

反応管の両極間に負荷抵抗 (1 k Ω) をつなぎ反応液を入れる。気圧検定槽に入れ減圧することにより、反応液中、カーボンペースト中とウレタンホーム中に含まれる空気を除去する。10mb 程度まで引き、約1時間放置する。

この作業は、安定な観測記録を得るために必要であり、後で述べるように暗電流を小さくすることと、上空でカーボン電極からの気泡の発生を防ぎ、ノイズを減少させる効果がある。

(ホ) 銀電池用意

気泡抜きしている間に、アンプ用銀電池 10 ケ (各 1.5 V) を銀電池容器に入れ 15V をテスターでチェックしておく。

以上が飛揚前日の準備である。

飛揚当日の飛揚前準備は、ソンのポンプにある吸入ノズルをオゾン発生器に接続し、ポンプを作動し、オゾンが発生させてポンプやノズルをオゾンで洗っておく。15分程したらオゾン発生を止め、ポンプとノズル中のオ

第 1 表 高層気象台における観測結果

オゾン全量とドブソン比が空白となつているのは、オゾン分布のピーク部分を越えていないので、計算されていない。

月 日	時	最終気圧 (mb)	最終高度 (gpm)	オゾン全量 (matm-cm)	ドブソン比	記 事	
3	6	11	10.9	31010	404.3	1.056	
	7	12	22.2	25970	298.6	1.199	
	7	16	5.9	35470	354.7	1.037	気泡抜きせず
	8	12	14.1	29420	378.1	0.939	
	8	16	5.9	35330	320.1	1.109	気泡抜きせず
	13	15	121.6	14810			レハレンスオーバースケール
	20	15	8.9	32590	309.9	1.162	
	28	15	8.2	32980	308.2	1.291	(暗電流無視)
4	2	12	7.9	33150	379.1	0.926	
	2	15	8.3	32940	343.1	1.040	Powder (暗電流無視)
	4	12	55.2	20090			Powder
	4	15	13.1	30080	349.2	1.120	
	10	15	7.9	33200	297.4	1.130	
	17	15	5.4	35790	324.5	1.063	
	24	15					データ取れず
5	2	15	4.1	37740	314.0	1.048	Powder (暗電流無視)
	10	12	11.2	30810	320.4	1.186	Powder (暗電流無視)
	10	15	7.3	33840	319.8	1.182	
6	12	15	41.2	22340			Powder
	13	15	53.5	20570			

ゾンを出してしまう。その後、反応管をゾンデにセットし、オゾン少量発生させてオゾン反応をチェックする。これで準備を終え、飛揚する。

4. 高層気象台における飛揚実験線果

第1表は高層気象台において、43年3月6日以後飛揚したものについての結果である。

5. 泡抜きに関する実験

3月6日～8日における実験の目的は気泡抜き操作なしで使用できないかどうかということの検討であった。表からもわかるように結果はよかったが、気泡の影響と思われる記録乱れが現われ、反応電流の読み取り値に影響があった。

カーボンを paste にせず powder のままでセットし、反応液を注入した時に、これが電極として正常に動作すれば、取扱いは非常に簡単となる。その可能性をテストするために、3月13日以後は週一回の割で飛揚し、カーボンを paste でセットしたものと、powder でセットしたものを比較した。その結果暗電流（暗電流については6. で記す）を無視すればかなり良い結果が得られた注）。また、paste と powder 共に飛揚前日に反応管にセットし、気泡抜きをし、飛揚時までの暗電流の時間的変化をも記録した。

6. 暗電流に関する実験

反応管内にオゾンが入っていないのに、ある程度の電流が流れることがある。この電流値を暗電流 (background current) という。暗電流の値は、反応管、カーボン、カーボンのセット方法等によって多少差はあるが、普通 $1\mu\text{A}$ 以下である。

暗電流が何によって現われるかは、はっきりわかっていないが、その原因として次のようなことが考えられる。

- (イ) 反応液は普通 KI が遊離してヨウ素イオンになっているが、ヨウ素分子として溶けている場合、(2)、(3)、式によって、当然電流が流れる。
- (ロ) 反応液とカーボン中に含まれる酸素が何らかの過程で反応にたずさわって電流を得る。
- (ハ) 反応液とカーボン中にオゾン以外の KI に反応する物質が入っている。

暗電流は高層気象台における実験では気泡抜きした後1日放置すればかなり小さくなることがわかっている。また、小林・外山(1966)によれば、約30時間後には暗電流

はほぼ一定値 ($0.1\mu\text{A}$ 以下) に落ち着くこと、暗電流が精度に及ぼす影響はオゾン全量にして2%程度である。

一方、清水の報告によれば南極における観測結果では暗電流（飛揚直前） $0.6\pm 0.4\mu\text{A}$ であり、必ずしも小林らの実験結果とは一致しない。この程度の暗電流はオゾン量に換算して約 $12\mu\text{mb}$ 、全量にして 80m atm-cm で20%以上の誤差に相当する。南極観測の計算に当っては暗電流の1/3を補正したと報告されている。我々が試験飛揚を行なったときには、暗電流は比較的少なく $0.1\sim 0.4\mu\text{A}$ 程度のものが多かった。このぐらゐの暗電流ならばこれに対する補正の有無にかゝらずドブソン比は1に近い。しかしながら、なかには暗電流がかなり大きいもの ($0.4\sim 1.0\mu\text{A}$) があり、これをそのまま補正するとドブソン比は1よりかなり大きくなる。

たとえば5月2日(第4図)の観測ではドブソン比1.714(暗電流 $1.0\mu\text{A}$) となる。ドブソン比が1より大きいことはドブソン分光計を準器としてみると、ゾンデの測定値が小さいことを意味するが、これまでの観測結果では暗電流が大きいときにはドブソン比が大きい傾向がみられ、暗電流を無視するとドブソン比は1に近づく。

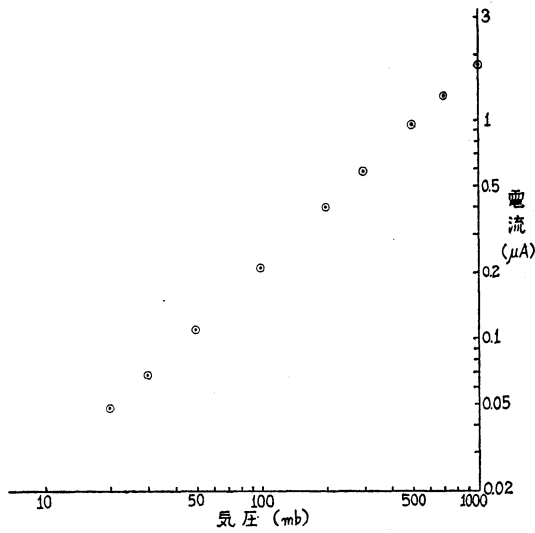
第1表の記事欄に、暗電流無視(暗電流はオゾンによる以外の反応電流であるが、これを合せて計算した場合)とある以外は、暗電流を考慮(観測された反応電流から暗電流を引いて計算した場合)してある。

オゾンゾンドの観測精度を直接チェックする手段は確立されておらず、将来もきわめて困難と思われる。現在、ドブソン分光器によるオゾン全量と、ゾンデによるオゾン分布を積分して求めたオゾン量(ゾンデの最終高度以上のオゾン量は等混合比線に沿って延長)の比を目安として精度をチェックしている。これが表の“ドブソン比”で、ドブソンの全量をゾンデの全量で割ったものである。

暗電流を無視するとドブソン比が良いからと言って、ただちに暗電流を考慮することの是非を結論することは妥当でない。そこで、暗電流が気圧とどんな関係にあるかを実験した。

カーボンは powder を使用し、反応管をセット。約30分間で気泡抜きを終え、常圧まで昇圧して、バブリング(主反応管の白金電極網の中に、ポンプからの排出ノズルを入れてポンプを作動し、反応液中にオゾンを除去した空気を送り込む)を開始して暗電流が落ち着くのを待つ。(暗電流 $1.8\mu\text{A}$) バブリングしながら減圧し、気

注) powder と paste の暗電流の差について有為な結果は得られなかった。



第3図 暗電流と気圧の関係

圧と暗電流の記録をとる。

第3図が気圧対暗電流の関係である。この図からわかるように、気圧と暗電流の関係はほとんど直線と見てさしつかえない。

今、常圧における暗電流を I_0 、ある気圧を P 、この時の暗電流を I_p とすれば、これらの関係は直線とみて、次の一次式が考えられる。

$$I_p = K \cdot I \cdot P_0 + A \quad \dots\dots\dots(4)$$

測定値からみると、(4)式の常数項を無視した方がよく、常圧を P_0 とすれば次式が得られる。

$$I_p = \frac{P}{P_0} I_0 \quad \dots\dots\dots(5)$$

このような実験結果から、暗電流の原因は単純ではないが、反応管をセットした後時間を充分置いても消えない部分は、反応液に溶けている空気量(外気圧に比例すると仮定)に比例する。暗電流に対する補正は(5)式によって行なうと、第4図のようになり、当然暗電流無視と不変として補正したときの分布の中間となり、ドブソン比は暗電流を無視した時より悪くなる。

他の不確定要素(ポンプの能率、反応空気の温度等に含まれる仮定)を考えると、この程度の不一致は止むを得ないものと考えられる。

7. ポンプの吸引能率の実験

ポンプの吸引速度の気圧に対する特性は、小林・外山(1966)によれば

1969年12月

$$\frac{V_P}{V_{1000}} = 1 - K \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{1000} \right) \quad \dots\dots\dots(6)$$

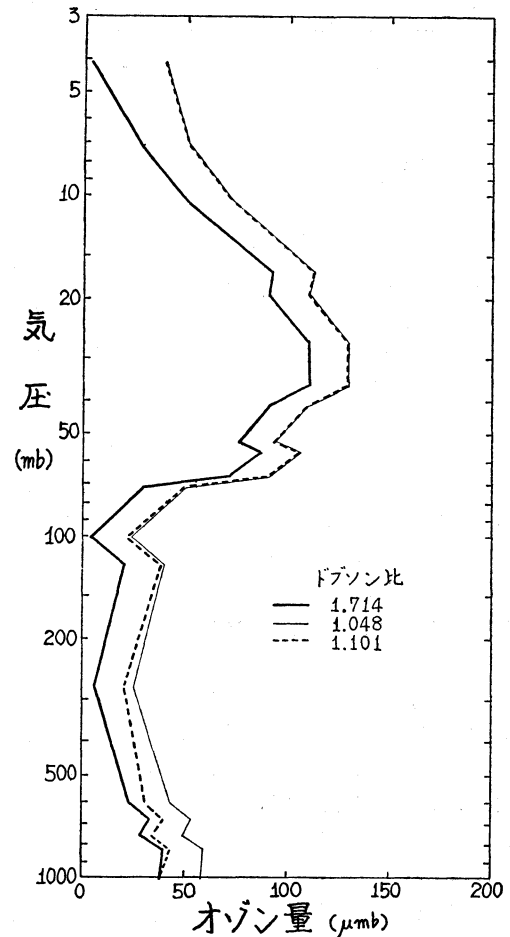
ここに、 V_P 、 V_{1000} は気圧 P (mb) および 1000mb におけるポンプ吸引速度で、 K は定数である。

$V_P = 0$ となる気圧 P_s は、

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{P_s} - \frac{1}{1000} \quad \dots\dots\dots(7)$$

よって $P_s = K$ となる。故に、ポンプのバブリングが止まる気圧 P_s により、 K を実験的に定める事ができる。

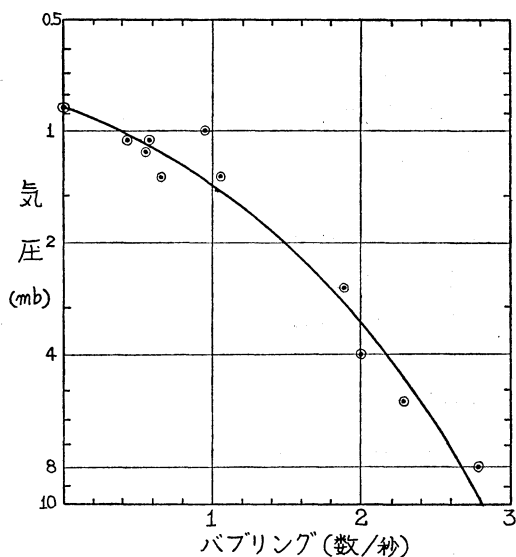
実験は、真空槽内にて、ポンプおよび反応液の代りに蒸気圧の小さい apison oil を入れた反応管を使用しておこなった。



第4図 1968年5月2日15時のオゾン鉛直分布

太実線：暗電流考慮、細実線：暗電流無視

破線：暗電流が気圧に比例するとして考慮



第5図 バブリング数と気圧の関係

第5図が結果である。これより $P_s = 0.87 \text{ mb}$ となったが、これに apison oil の比重 (約0.86) と、反応液の比重 (約1.9) との差、ノズル先端から液面までの高さ (39mm) を考慮すると0.3mbの補正量を得る。 $P_s = 0.87 \text{ mb}$ に補正量0.9mbを加えて、 $K = 1.77 \approx 2 \text{ mb}$ を得た。

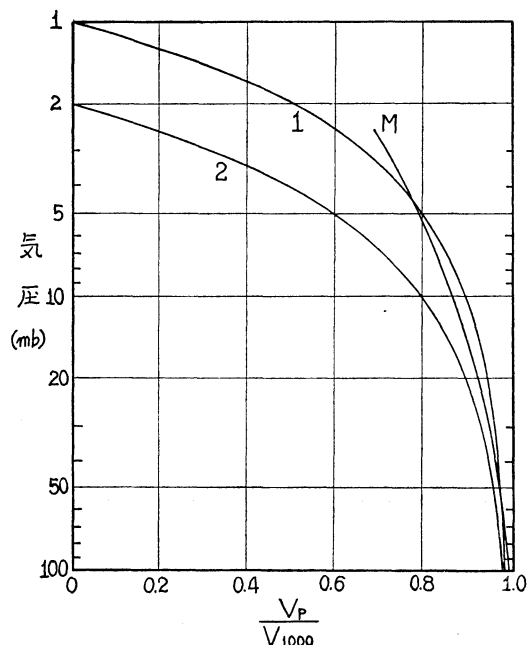
第6図に、このゾンデのポンプ能率を(6)式で $K = 1 \text{ mb}$ とした場合1、 $K = 2 \text{ mb}$ とした場合2を示す。また、図中Mとあるのは、Mast Ozone Sonde ポンプの低圧における能率で、Komhyr and Harris (1965) より得たものである。

Kの値は個々のゾンデでバラツキがあると考えられるが、実験から $K = 1$ と $K = 2$ の差が精度に及ぼす影響が10mbで10%、20mbで5%程度と推定されるのですべてのゾンデについて $K = 2$ を採用した。 $K = 2$ の場合、その能率は10mbで80%、5mbで60%に低下し、これより低圧では急速に劣化する。

8. 改良されたカーボン電極型オゾンゾンデー KC68型

改良された KC68型と KC65型との相違点は次の通りである。

(イ) KC68型では、反応管のカーボン電極が、カーボンを powder のままセットして納入されるので、観測者は反応液を注入するだけとなった。



第6図 低圧におけるポンプの効率

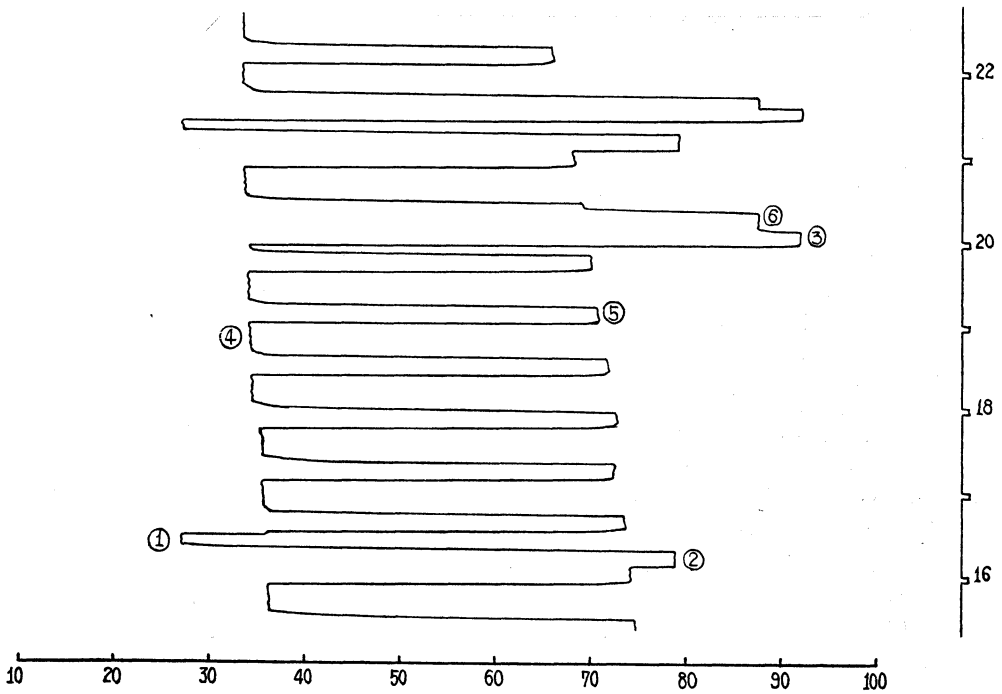
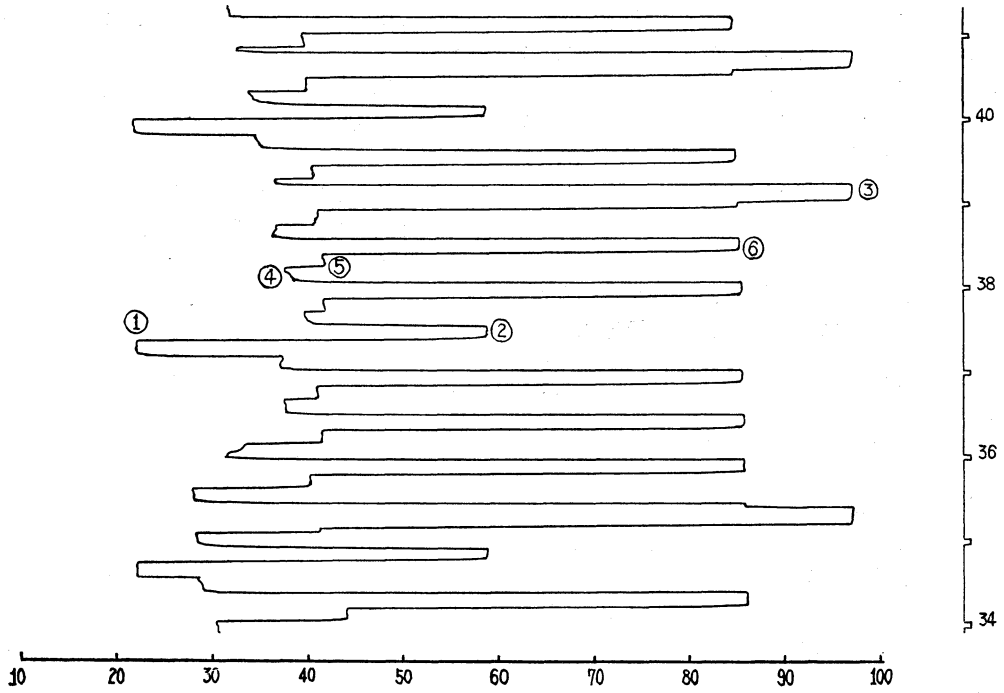
(ロ) KC68型では切換器は機械的切換をトランジスタによるマルチ方式切換とし、反応電流約20秒、気温約10秒の繰返して、約5分に1回 $10 \mu\text{A}$ レハレンス約10秒、 $0 \mu\text{A}$ レハレンス約10秒が持続する。また、気圧計高断がショートすると、約10秒 Low レハレンスが持続し、この後約10秒反応管温度が持続する。

第7図(a)が KC65型、(b)が KC68型の記録であるが、これによってかなり見易くなった。

(ハ) KC65型では、アンプ部とポンプ部とが同一パネルに組まれていたが、KC68型においては、これらを分離したため、ポンプ部への反応管セットが手軽に行なえる。

(ニ) KC65型ではアンプ用電源として、銀電池を使用していたが、KC68型では電源は全て注水電池として、しかも、6.3V、アンプ用12V、ポンプモーター用12V、B電源11.0V、を一個にまとめ、B68 KC型注水電池とした。これによりコネクタも一個になったため、誤接続の心配はなくなった。

(ホ) 反応液は、KC65型においてはカーボンを得るため、100cc入りビンに入っていたが、KC68型においては10cc入りポリエチレンビンを用い、ゾンデにこれを一個付けることとした。



第 7 図 (a) (上図) KC 65 型の記録 (b) (下図) KC 68 型の記録
 横に記録目盛 縦に時間 (分) ① $0\mu A$ レハレンス ② $10\mu A$ レハレンス ③ Low レハレンス
 (気圧符号) ④ 反応電流 ⑤ 気温 ⑥ 反応管温度