

1 2

助成番号 0012

海水中溶存二酸化炭素濃度センサーの研究開発

助成研究者: 須藤 雅夫 (静岡大工学部)

共同研究者: 鈴木 款 (静岡大学 理学部)

岡島 敬一 (静岡大学 工学部)

1. 緒言

光ファイバーに気体透過膜と蛍光指示薬を組み合わせた水中溶存二酸化炭素計測用センサーを作製した。センサーの応答時間は液境膜、気体透過膜、蛍光指示薬溶液層の流速及び指示薬溶液層内の溶液化学速度に影響される。気体透過膜、蛍光指示薬等のセンサー構成条件についてシミュレーションを行い検討した。

2. センサーの原理

気体透過膜を通じて CO_2 が試料溶液(純水) - 反応ブロープ内の指示薬溶液 (HPTS:1-Hydroxypyrene-3,6,8-Trisulfonic Acid Trisodium Salt) 間を拡散し、両溶液中の CO_2 分圧が等しくなったところで平衡になる。この CO_2 の拡散、溶解による指示薬溶液の pH 変化 ($\text{HPTS}^{3-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PTS}^{4-}$ が成立している) に応じて蛍光強度 (PTS^{4-} イオンが励起し蛍光する) が変化し、この蛍光強度から CO_2 濃度を検出することができる。

3. 応答シミュレーション

ブロープ先端を液境膜、気体透過膜、指示薬溶液層の3層で表したモデル図を Fig.1 に示す。 CO_2 の拡散は液境膜 - ファイバー表面の一次元拡散とした。蛍光指示薬溶液内での CO_2 の物質収支は、 HCO_3^{2-} 、 H^+ の濃度に依存するので CO_2 、 HCO_3^{2-} の物質収支式を考慮する必要がある。

$$\frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial t} = D_{\text{CO}_2 f} \frac{\partial^2 C_{\text{CO}_2}}{\partial x^2} - r_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{\text{HCO}_3^{2-}}}{\partial t} = D_{\text{HCO}_3 f} \frac{\partial^2 C_{\text{HCO}_3^{2-}}}{\partial x^2} + r_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

$$r_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2} - \frac{k_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} C_{\text{H}^+} C_{\text{HCO}_3^{2-}} \quad (3)$$

(C :濃度, D :拡散係数, K :解離定数, t :時間, x :距離
 k_{CO_2} : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ の正方向の反応速度定数
 $k_{\text{H}_2\text{CO}_3}$: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ の逆方向の反応速度定数)
 H^+ は電気的中性の原理より次式から求めた。

$$C_{\text{H}^+}^3 + (K_a + C_{\text{Na}^+}^* - 3C_a^* - C_{\text{HCO}_3^{2-}}) C_{\text{H}^+}^2 + \{K_a(C_{\text{Na}^+}^* - 4C_a^* - C_{\text{HCO}_3^{2-}}) - 2K_{\text{HCO}_3^{2-}} C_{\text{HCO}_3^{2-}} - K_w\} C_{\text{H}^+} - 2K_a K_w C_{\text{HCO}_3^{2-}} - K_a K_w = 0 \quad (4)$$

(a :HPTS, C^* :調整時濃度, w : H_2O)

(1)~(4) 式と液境膜、気体透過膜の CO_2 の流速を基礎とし、指示薬溶液層内の各化学種の濃度変化を求め、蛍光強度を次式から計算し応答時間を求めた。

$$B(\lambda) = A k_\lambda \int_0^{\delta_f} C_{\text{PTS}^{4-}} \exp\{-(k_\lambda + k_{\lambda'}) C_{\text{PTS}^{4-}} x\} dx \quad (5)$$

(B :蛍光強度, λ :励起光波長 (488nm), A :測定機器依存の任意定数, k_λ :励起光波長 λ (488nm) におけるモル吸光係数, $k_{\lambda'}$: 蛍光波長 λ' (516nm) におけるモル吸光係数)

4. 結果及び考察

Fig.2 に気体透過膜多孔質 PTFE 膜 (孔径 $1.0 \mu\text{m}$ 、空隙率 0.80) を取り付け、光路長を 1mm に調整したブロープを用い、水中に溶存する CO_2 の濃度を 0 から 598ppmv まで階段状に変化させた時の蛍光強度変化を測定した結果を示す。測定した蛍光波長は 516nm である。応答時間は蛍光強度変化の初期値と一定になった時の終端値の 95 % となるまでの時間 t_{95} とした。

Fig.2 にシミュレーション結果を示す。ここで液境膜の長さが必要となるため、センサーを用いた実験と同じ攪拌速度での酸素の電解還元における限界電流値を測定し液境膜の長さを推算した。 $\delta_l = 60 \mu\text{m}$ 。HPTS の解離定数は文献値 $pK_a = 7.2 \sim 7.8$ でシミュレーションを行い、 $pK_a = 7.8$ の時 $100 \sim 598 \text{ppmv}$ の範囲で良く一致した。また応答時間は PTFE 膜の CO_2 透過係数 $P_{\text{CO}_2} = 5.7 \times 10^{-12} \text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 以上ではほとんど変化せず、蛍光指示薬溶液層の長さ及び反応、特に CO_2 の HCO_3^{2-} への変化量に大きく依存することが分かった。

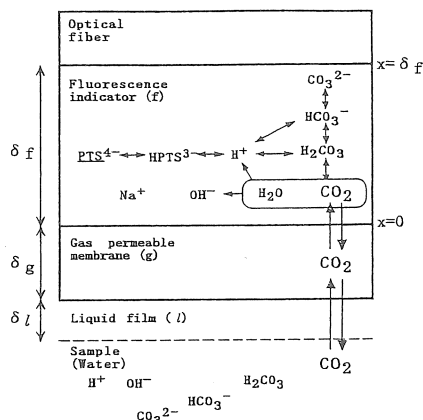


Fig.1 Schematic diagram of carbon dioxide permeation through membrane to fluorescence indicator solution

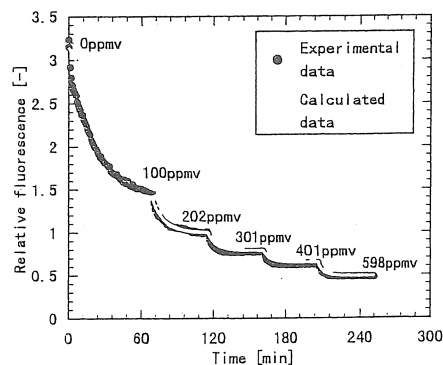


Fig.2 Comparison between measured response and calculated response for CO_2 sensor ($pK_a = 7.8$) (Membrane: PTFE, pore diameter $1.0 \mu\text{m}$)

1 2

助成番号 0012

海水中溶存二酸化炭素濃度センサーの研究開発

助成研究者：須藤 雅夫（静岡大工学部）

共同研究者：鈴木 欸（静岡大学 理学部）

岡島 敬一（静岡大学 工学部）

1. 研究目的

地球温暖化やそれに伴う気象変動の将来予測をより正確なものにするためには、地球規模の炭素循環過程を十分に理解する必要がある。

現在、大気中の二酸化炭素（ CO_2 ）濃度の上昇は各地の測定により正確に見積もられるようになってきている。しかし、 CO_2 の最大の吸収源である海洋が吸収する量、速度の見積もりには不正確さが大きく、これが将来予測を困難にしている一因となっている。従って、この CO_2 の吸収源としての海洋の存在を明らかにするためには吸収の駆動力となる海洋の CO_2 分圧（ pCO_2 ）を時空間的に高密度に観測できる技術の確立が求められてくる。しかし、従来の pCO_2 測定法は海水中の pCO_2 と平衡状態にある空気を気液平衡器と呼ばれる装置で作り、その空気をNDIR（非分散型赤外線式分析計）を用いて分析する方法であり、操作が複雑、装置が大型になるなどの問題を持つ。そこで本研究では、光ファイバーを伝送系に用いたセンサーの研究に注目し、気体透過膜と蛍光指示薬を光ファイバーに組合わせた環境水中 pCO_2 計測センサーの開発に取り組んできた。このセンサーは気体透過膜を介して CO_2 を抽出し、膜で封入した指示薬溶液に溶解、その pCO_2 変化による pH 変化を光で測定する方法である。操作が簡便で、小型、そして採水を必要としないため、外部環境を変えることなく連続的な測定が可能であるといった長所を持つ。

本研究の目的は、この pCO_2 センサーを作製し、気体透過膜、蛍光指示薬等の構成条件について詳細に検討し、応答時間の短縮、感度の向上を行うことである。

1.2 海水中の pCO_2 とは

海水中の二酸化炭素は解離していない状態の CO_2 の他、水和した炭酸 H_2CO_3 、重炭酸イオン HCO_3^- 、炭酸イオン CO_3^{2-} の形で存在しています。通常、 H_2CO_3 の量は大変少なく CO_2 と区別がつかないため次のように表される。

$$[\text{CO}_2]^* = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (1)$$

そして、我々のセンサーが捉えようとしている海水中の二酸化炭素分圧 pCO_2 はこの $[\text{CO}_2]^*$ をへ

ンリー定数 H で割ったもので、海水と平衡にある気相の $p\text{CO}_2$ に等しくなる。

$$p\text{CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2]^*}{H} \quad (2)$$

海洋でのこの $p\text{CO}_2$ の変化は 200~600ppmv (ppmv: 体積百万分率、250ppmv=0.025%、大気中の $p\text{CO}_2$ は 350~400 ppmv 程度です) 程度である。

2. 研究方法

2.1 センサーの原理

このセンサーの原理を簡単に述べると次のようになる。(Fig. 1 にセンサーのプロープ部を測定試料溶液、気体透過膜、蛍光指示薬溶液の3層から成るモデルで示した。) 気体透過膜(疎水性膜)を介し CO_2 のみが蛍光指示薬溶液と試料溶液間を拡散、両溶液の $p\text{CO}_2$ が等しくなったところで平衡に達する。この CO_2 の移動による指示薬溶液の pH 変化に対して発する蛍光の強度が変化するため、蛍光強度を測定することで試料溶液の $p\text{CO}_2$ を測定することができる。

本研究では、蛍光指示溶液に 1-Hydroxypyrene-3,6,8-Trisulfonic Acid Trisodium salt(HPTS: 分子量 524.43)を水溶液として用いた。HPTS は溶液中で Fig. 1 に示す 2 つのイオンをとる。PTS⁴⁻は波長 450nm 付近の光により、510nm を中心とした蛍光を発する。そのため蛍光強度は PTS⁴⁻の量を変化させる水素イオン (H^+) 濃度、そして H^+ 濃度を変化させる $p\text{CO}_2$ に依存する。

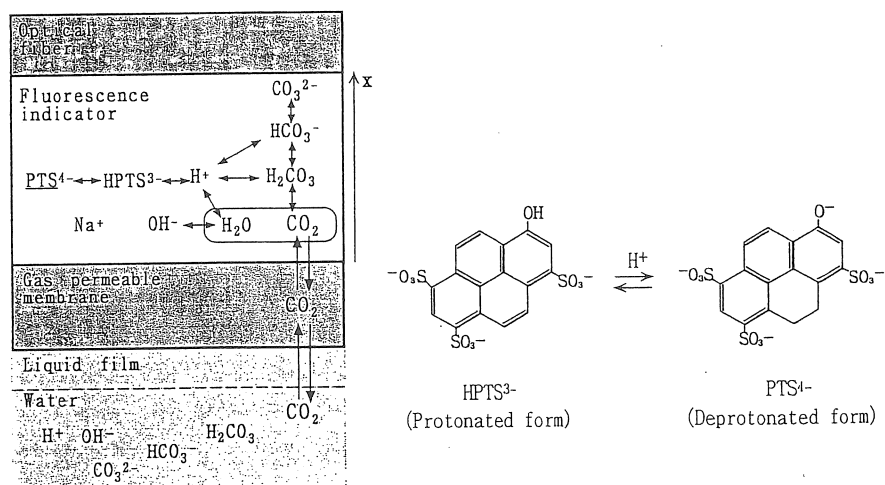


Fig. 1 Schematic diagram of the chemical reaction in the probe of the optical fiber $p\text{CO}_2$ sensor

2.2 実験

2.2.1 蛍光指示薬溶液の検討

センサーに用いる蛍光指示薬（HPTS）の濃度を決定するため、HPTS の濃度を変えた溶液を作製し、pH を変化させながら、分光光度計（Shimadzu Corp., RF-5300）を用いて 488 nm の励起光を照射し、516 nm（最大蛍光波長）の蛍光強度を測定した。

2.2.2 pCO₂ の測定

Fig. 2 に実験装置図及びセンサーのプロープを示す。励起用光源のアルゴンレーザー（IL5000, Ion Laser Technology Corp.）からの光は、励起光照射用光ファイバー（NIPO1-085, Meteor optics, inc.）を通りプロープ内の蛍光指示薬溶液に照射され、発した蛍光は検出用光ファイバーを通り、分光器（Spectra Pro-300I, Acton Research Corp.）、CCD 検出器（NTE/CCD-1340/100-EMB, Princeton Instruments, inc.）によって検出されコンピューター処理後に蛍光スペクトルを得る。蛍光スペクトルは 510 nm 付近にブロードなピークとして現れるが、516 nm の蛍光強度が最大であるため、516 nm の蛍光強度を蛍光指示薬溶液の蛍光強度とした。

プロープは 2 種類の形状を作製した（Fig. 2）。ファイバーの先端にチューブ型のシリコン製均質膜を取り付け、蛍光指示薬溶液を封入し、光路長を 10 mm としたもの。平膜を気体透過膜として取り付け、蛍光指示薬溶液を封入し、光路長を 1 mm としたプロープの 2 種類である。測定試料溶液は純水中に規定 pCO₂ の気体（窒素ベース）をバブリングして調整した。そしてプロープを試料溶液中にいれ、蛍光強度が一定になったら、pCO₂ の異なる別の試料溶液に入れ替え、蛍光強度が一定になるまでの蛍光強度変化及び応答時間を測定した。測定は温度 298 ± 1K で行った。

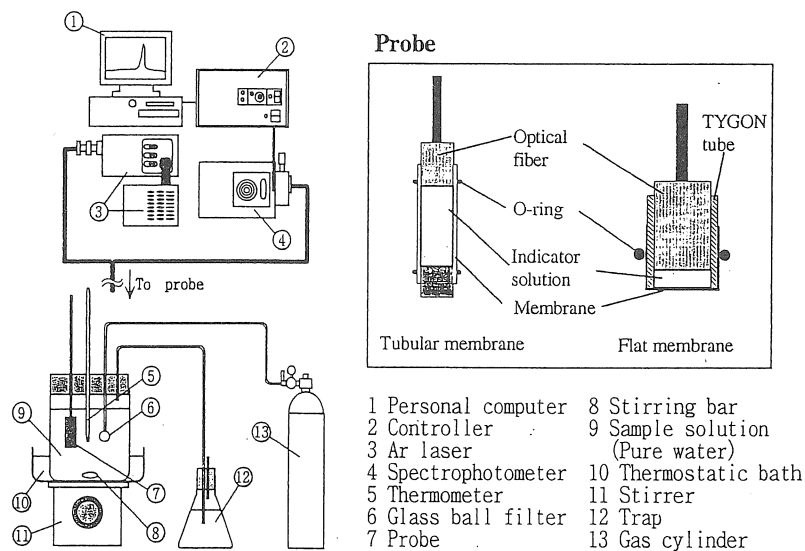


Fig. 2 Schematic diagram of CO₂ measurements with sensor based on fluorescence

2.3 シミュレーション

センサーの応答をシミュレーションにより検討をした。モデル図を Fig. 1 に示す。CO₂の拡散は液境膜-ファイバー表面の一次元拡散とした。

蛍光強度は PTS⁴⁻の濃度に依存する。PTS⁴⁻濃度は(3)式のように H⁺濃度の関数で表すことができる。

$$C_{PTS^{4-}} = \frac{K_a C_a^*}{C_H + K_a} \quad (3)$$

そして指示薬溶液内での pCO₂ 変化に対する H⁺濃度変化を考えるには CO₂, HCO₃⁻の物質収支式を考慮する必要がある ((4), (5)式)。

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} - k_C C_C + \frac{k_B}{K_B} C_H C_B \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} + k_C C_C - \frac{k_B}{K_B} C_H C_B \quad (5)$$

H⁺は電気的中性の原理より(6)式で表せる。

$$C_H^3 + (K_a + C_{Na^+}^* - 3C_a^* - C_B) C_H^2 + \{K_a (C_{Na^+}^* - 4C_a^* - C_B) - 2K_B C_B - K_W\} C_H - 2K_a K_W C_B - K_a K_W = 0 \quad (6)$$

(3)~(6)式と液境膜,気体透過膜の CO₂の流束を基礎式とし、pCO₂変化に対する各化学種の濃度変化を求め、(7)式を用いて蛍光強度を計算した。

$$I(\lambda') = A \int_0^{d_f} C_{PTS^{4-}} \exp\{-(k_\lambda + k_{\lambda'}) C_{PTS^{4-}} x\} dx \quad (7)$$

このシミュレーションを用いて気体透過膜の CO₂ 透過能、指示薬溶液層厚み（指示薬溶液中の CO₂の拡散距離）の応答時間に対する影響について検討を行った。

3. 研究結果と考察

3.1 蛍光指示薬溶液の検討

結果を Fig. 3 に示す。蛍光強度が pH 依存性を示し、かつ pH の変化に対する蛍光強度の変化が最も大きい $1 \times 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ を HPTS 濃度とした。

また、Fig. 3 からわかるように蛍光強度変化は溶液の pH が 6.5～8.5 の間で最大となる。従って $p\text{CO}_2$ の測定範囲である 200～600 ppmv（海洋の $p\text{CO}_2$ ）に対して、蛍光指示薬溶液の pH が 6.5～8.0 の範囲で変化するようにすれば最も感度良く $p\text{CO}_2$ を測定することが可能になる。本研究では蛍光指示薬溶液に炭酸水素ナトリウム ($1 \times 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) を加えることにより pH の調整を行い、0 ppmv のとき pH 8.0 とした。

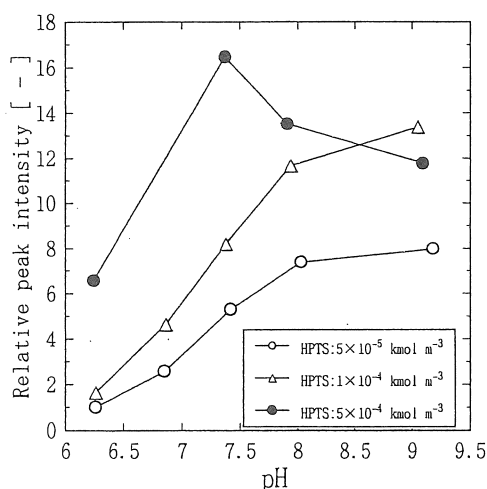


Fig. 3 Relation between relative fluorescence intensity and pH in fluorescence indicator Solution

3.2 $p\text{CO}_2$ の測定

3.2.1 応答時間

Fig. 4 に試料溶液の $p\text{CO}_2$ 変化に対する蛍光強度変化を示す。プローブは平膜のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製多孔質膜 (Thickness: $85 \mu\text{m}$, Pore diameter: $1.0 \mu\text{m}$, Porosity: 0.80, NTF-1124, Nitto Denko Corp.) を取り付けたものである。Relative fluorescence $I/I_{598\text{ppmv}}$ は $p\text{CO}_2=598 \text{ ppmv}$ の蛍光強度を 1 とした時の相対値である。応答時間は蛍光強度変化の初期値と一定になったときの終端値の 90 % となるまでの時間 t_{90} とした。

応答時間は気体透過膜の性能とプローブの形状に影響される。そこでプローブの構成条件を Table 1 のように変えて $p\text{CO}_2$ の測定を行った。そのときの応答時間を同時に Table 1 に示す。チューブ型の膜を用いたプローブの場合、膜の内径が CO_2 の拡散距離となるため、応答時間の短縮には内径の縮小が必要である。しかし、膜の強度等の問題により改善は難しい。平膜を用いたプローブの場合、シリコーン製均質膜 (40wt% Silicone¹⁾) に対して、気体透過性の高い PTFE 製多孔質膜 (NTF-1124) を用いた時の方が応答時間を短縮することができた。400ppmv 付近で応答時間は最も短く 10 min であった。

また、これらの結果から応答時間は $p\text{CO}_2$ によって変化する事がわかった。特に 100→200

ppmv のように低分圧側での変化には応答に長時間を必要とした。これは $p\text{CO}_2$ がこの範囲で変化するとき、指示薬溶液内の重炭酸イオン (HCO_3^-) の増加が、200 ppmv 以上の時に比べて非常に大きいためであると考えられる。つまり気体透過膜を透過してきた CO_2 の多くが指示薬溶液内で HCO_3^- へ変化してしまうため、平衡に達するにはさらに多くの CO_2 を透過させる必要があり、応答に時間を要したと考えられる。これは指示薬溶液内の化学種の濃度を計算した結果、明らかとなった。

Table 1 Conditions and results of response time measurements

Membrane	$p\text{CO}_2$ [ppmv]	Response time t_{90} [min]
Tube type Silicone (Dense) ¹⁾ (i.d.×o.d.: 4.5×5.2 mm)	0→100	80
	100→202	45
	202→407	35
Flat type 40wt% Silicone (Dense) ¹⁾ Thickness: 80 μm	0→100	55
	100→202	40
	202→407	30
Flat type PTFE (Porous) ¹⁾ Thickness: 85 μm Pore diameter: 1.0 μm Porosity: 0.80	0→100	40
	100→202	25
	202→407	12
	201→301	11
	301→401	10
	401→598	12

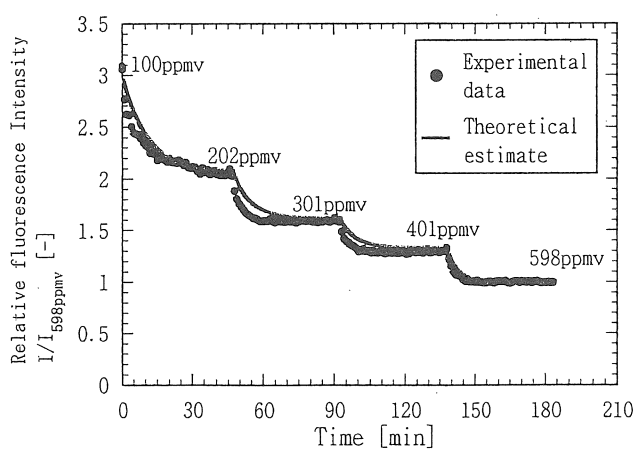


Fig. 4 Comparison between measured response and calculated response for the optical fiber $p\text{CO}_2$ sensor (Membrane: Porous PTFE (NTF-1124))

3.2.2 センサーの再現性

Fig. 5 は Fig. 4 の測定と同条件の測定を3度行った時の $p\text{CO}_2$ に対する蛍光強度を測定した結果であり、CV%が3%の応答の再現性が確認された。また実線は $p\text{CO}_2$ に対する指示薬溶液内の化学種の濃度変化から蛍光強度を計算した理論曲線である。理論曲線は実験結果と良く一致した。

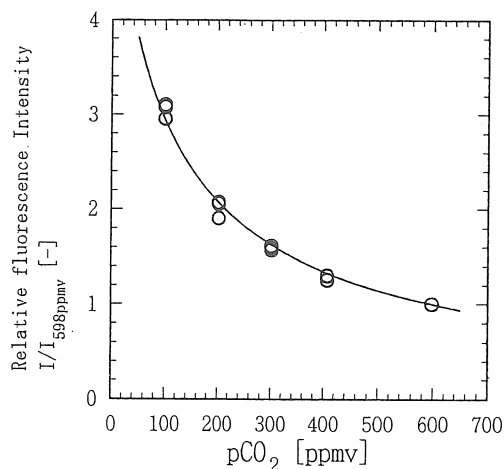


Fig. 5 Relationship between relative fluorescence $I/I_{598\text{ppmv}}$ and $p\text{CO}_2$ for the probe type sensor. (Membrane: Porous PTFE (NTF-1124)) Solid line is the theoretical estimate.

3.3 シミュレーション結果

PTFE 製多孔質膜 (NTF-1124) を用いたプローブの $p\text{CO}_2$ の変化に対する蛍光強度の変化 (Fig. 4) をシミュレーションした結果、実験結果とよく一致した (Fig. 4)。

3.3.1 気体透過膜の検討

Fig. 6 に気体透過膜の CO_2 透過速度と応答時間の関係を示す。この結果から気体透過膜の CO_2 透過速度 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 以上では応答時間はほとんど減少しないことがわかった。現在、使用している PTFE 製多孔質膜 (NTF-1124) の CO_2 透過速度が $3.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ あるから、これ以上の気体透過膜の CO_2 透過速度の改善による応答時間短縮は困難であることが示唆された。

3.3.2 指示薬溶液層厚みの検討

Fig. 7 に指示薬溶液層の厚み (CO_2 の拡散距離) と応答時間の関係を示す。この結果から気体透過膜の CO_2 透過速度が $3.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 以上では、応答時間は CO_2 , HCO_3^- の指示薬溶液中の反応を伴う移動速度によって決まるといえる。

また、応答時間を 10min 以内に短縮するには、指示薬溶液層の厚さを現在の $1/2(0.5\text{mm})$ 、

5min では 1/5(0.2mm)程度にする必要があることが示唆された。

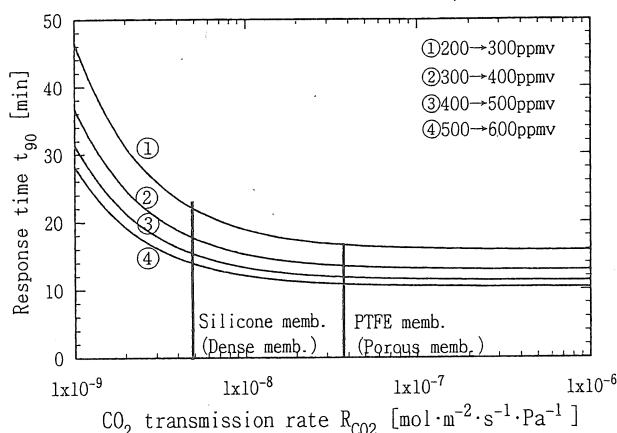


Fig. 6 Effect of CO_2 transmission rate R_{CO_2} of gas permeable membrane on response time.
(Indicator solution layer: 1mm, liquid film: $60\mu\text{m}$)

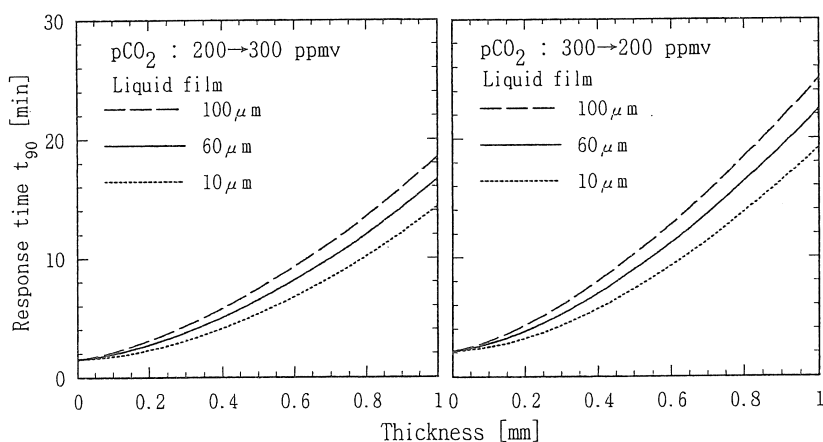


Fig. 7 Effect of thickness of indicator layer on response time.

(Membrane: Porous PTFE (NTF-1124): $R_{\text{CO}_2}=3.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)

4. 今後の課題

本研究の pCO_2 センサーは従来の pCO_2 測定法に比べ小型で、操作が簡便であるため、海上のブイへの設置による自動連続測定などが可能になると期待される。現在、再現性、安定性を有し、応答時間は 400ppmv 付近で 10min であるため、 pCO_2 の変化の遅い外洋域での測定が可能であると考えられる。今後、実験、シミュレーションから得られた指針をもとに更にセンサーの応答速度を速めることで、連続測定における精度の向上を考えて行く。

使用記号

C: 濃度	a: HPTS
C*: 初期濃度	B: HCO_3^-
D: 拡散係数	C: CO_2
I: 蛍光強度	H: H^+
K: 平衡定数	w: H_2O
k_c : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ の反応速度定数	
k_b : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ の反応速度定数	
λ : 励起光波長 488 nm	
λ' : 測定蛍光波長 516 nm	
x: 拡散距離	

引用文献

- 1) 須藤雅夫, 市川祥久, 居波永治, Irvan, 岡島敬一, 鈴木款, 皆川昌幸, 金森敏幸, “海水溶存二酸化炭素の連続計測のための光ファイバーセンサーの開発”, 日本海水学会誌, 54, 21-29 (2000)

謝 辞

本研究にご援助頂きましたソルト・サイエンス研究財団に深く感謝申し上げます。

研究発表

- 1) 須藤雅夫, 居波永治, 市川祥久, 皆川昌幸, 鈴木款, “環境水中の二酸化炭素の光ファイバーセンシング”, 化学工学会第 64 年会
- 2) 須藤雅夫, 市川祥久, 居波永治, Irvan, 岡島敬一, 鈴木款, 皆川昌幸, 金森敏幸, “海水溶存二酸化炭素の連続計測のための光ファイバーセンサーの開発”, 日本海水学会第 50 年会
- 3) 市川祥久, 鍋倉健二, 須藤雅夫, 岡島敬一, 鈴木款, “環境水中二酸化炭素計測用光ファイバーセンサーの応答シミュレーション”, 化学工学会第65年会
- 4) 須藤雅夫, 市川祥久, 鍋倉健二, 岡島敬一, 鈴木 款, 金森敏幸, “溶存二酸化炭素計測のための光ファイバーセンサー感応膜の設計”, 日本海水学会第 51 年会

発表論文

- 1) 須藤雅夫, 市川祥久, 居波永治, Irvan, 岡島敬一, 鈴木款, 皆川昌幸, 金森敏幸, “海水溶存二酸化炭素の連続計測のための光ファイバーセンサーの開発”, 日本海水学会誌, 54, 21-29 (2000)

Development of concentration sensor of carbon dioxide dissolved in sea water

Masao Sudoh, Yoshimi Suzuki* and Keiichi Okajima

Department of Materials Science and chemical Engineering,
Shizuoka University, Hamamatsu 432-8561

*Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka 422-8529

Summary

Recently, the global warming with the increase in the artificial CO_2 emission becomes serious problem. Ocean is a largest storage of carbon, however there are many unclear points on carbon cycle in the ocean. One of the causes is the difficulty of CO_2 measurement in ocean. Since the conventional method for measurement of CO_2 in seawater required considerable time and high skill, therefore knowledge of the distribution of CO_2 is limited. To clarify the carbon circulation in the ocean, the development of the method for measuring of the CO_2 is required, which can be measured conveniently and continuously. An optical fiber sensor for pCO_2 in sea water was developed and the behavior of the sensor was studied experimentally and theoretically. The sensor consists of optical fibers, a gas permeable membrane and a fluorescence indicator solution. Since CO_2 molecular moves between seawater and fluorescence indicator through a gas permeation membrane, and pCO_2 in the fluorescence indicator becomes equilibrium to that of sea water. A fluorescence indicator is HPTS (1-Hydroxypyrene-3, 6, 8-Trisulfonic Acid Trisodium Salt) having a pH dependency. When the CO_2 dissolves to HPTS solution, pH changes. Therefore, it is possible to detect of pCO_2 in sea water as a change of the fluorescence.

A theoretical model for the pCO_2 optical sensor was considering CO_2 transmission rate of gas permeable membrane, diffusion of CO_2 and HCO_3^- , reaction rate of CO_2 hydration and the electroneutrality in the indicator solution. The model accurately reproduced the behavior of the sensor required experimentally. As a result of the model, it was clarified that the transmission rate of a gas permeation membrane and the diffusion of CO_2 in the indicator solution limited the response time of the CO_2 sensor. Therefore, the response time within 5 minutes was achieved when the diffusion length of the indicator solution was less than 0.2.