

非メタン炭化水素測定器の比較

中野 欣嗣 増田 恵子

1. はじめに

非メタン炭化水素は、光化学オキシダントの生成に直接的に寄与するので、その測定が重要視されている。

米国ではオゾン0.08ppmの1時間平均濃度に対応する炭化水素の環境基準 (air quality standard) として非メタン炭化水素濃度6時から9時の平均値0.24ppmCが定められ、reference methodも提示されている。

わが国においても、米国の場合と同様の観点から環境基準設定の動きにある。

非メタン炭化水素の測定方法は、大気中に存在する各炭化水素を分離定量する方法と、総炭化水素(以下THCと略す)とメタンを測定し、その差を非メタン炭化水素として表す方法とに大別され、連続測定には後者が多く用いられているが、THCを測定する場合、酸素干渉の問題があり、一つの研究課題となっている。特にわが国においては島津製作所によって非メタン直接測定器が開発され、両者が併用される可能性のあるため、測定値の取扱がむずかしくなっている。

われわれは環境庁の依頼研究として、市販測定器のうち入手可能であった5機種について、同時運転を行い、データの相互比較を試みた。

2. 実験方法

(1) 供試測定器

比較測定に用いた測定器は下記の5種である。

- ア A₁ (Beckman model 6800)
- イ B₁ (AG200 柳本製作所)
- ウ C₁ (HCM-3A 島津製作所)
- エ D₁ (Bendix 8201 紀本電子)
- オ E₁ (日電バリアン・電気化学計器)

(2) 運転方法

測定器の運転は取扱説明書および製造各社の指示、調整によった。

使用ガスは各測定器によって特徴があるのでこの点を

明記しておく。

ア 測定器 A₁

キャリア水素および燃料水素は、research grade (高千穂化学製)、キャリア空気および助燃空気は research grade (高千穂化学製) を使用した。

イ 測定器 B₁

キャリアおよび燃料水素、キャリア空気は測定器 A₁ と同様品質のものを用い、助燃空気は室内空気を加圧し、測定器内蔵の精製装置を通して使用した。

ウ 測定器 C₁

キャリア室素は research grade (高千穂化学製) のもの、燃料水素は島津製作所持込みの pure grade のもの、助燃空気は室内空気を加圧し乾燥したのち、内蔵の精製装置を通して使用した。

エ 測定器 D₁

この実験のために2台のものを使用した。初期の測定器では燃料水素は research grade のもの、助燃空気は加圧乾燥した室内空気をを用い、キャリア空気は助燃空気の一部を酸化触媒に通して精製したものをを用いた。後期の主として比較測定に用いた測定器の場合は、キャリア、助燃空気共 research grade (高千穂化学製) のものをそのまま用いた。

オ 測定器 E₁

キャリア、燃料水素とも research grade のものを用い、助燃空気は室内空気を加圧精製したものをを用いた。

(3) 目盛校正

E₁を除く測定器は公衆衛生協会から配布されたメタン濃度7.72ppmおよび7.68ppmの空気バランスの標準ガスを用い、メタンおよび総炭化水素量のスパン校正を行った。

また低濃度用としてメタン1.56ppmの空気バランスのものをときどき注入し目盛チェックを行い、そのほか炭

化水素の応答比のチェック用として2.62 ppm プロパン(空気バランス)を、2.08 ppm、4.50 ppm および 8.93 ppmメタン空気バランスを直線性試験などに用いた(いずれも高千穂化学製)。

測定器 E₁ の場合は7.72ppmメタン標準ガスをメタンのスパン校正に、また2.62ppmプロパン標準ガスを7.86 ppmCとして非メタン炭化水素のスパン校正に用いた。

(4) バッグによるメタン標準ガスの作製

内容量約 250ℓ のテドラバッグを用意し、十分 research grade 空気 で洗浄し清浄とした乾式ガスメータを用い、シリコンゴム注入口を備えたT字管を介して research grade 空気を 5~10ℓ/分 でテドラバッグに注入する。約100ℓ 注入時に research grade メタンの一定量をガスタイトシリンジで注入口より注入し、全量を 200ℓ とする。十分攪拌したのち実験に用いた。

(5) 試料空気の導入方法

東京都公害研究所一階東北隅の建物外に内径 8 mm のテフロン管を長さ約 1 m 出し、外気を室内に導く、急激な濃度変化を緩衝するためにパイレックスガラス製の 3ℓ びんを介して内径 6 mm および 8 mm のテフロン管で各測定器に分配した。

3. 実験結果と考察

(1) スパン変動試験

1日ないし2日に1回スパンガスを流し、約1週間のスパン変動を試験した結果を表1に示す。

測定器 A₁ についてみると、メタンのスパン変動の最大は1.3%/日でありTHCの最大変動も同様1.3%/日であった。

測定器 B₁ の場合、メタンのスパン変動は最大で2.20%/日、THCのスパン変動はメタンの場合より大きく最大で4.58%/日であった。

測定器 C₁ は、メタン、非メタン測定方式であり、メタン濃度のみを校正する仕組みになっている。C₁ のスパン変動は試験した5種の中で最も小さく、1日のスパン変動の最大は0.9%であった。

測定器 D₁ は、メタンのスパン変動の最大は2.44%/日、THCのスパン変動は2.18%/日であった。

測定器 E₁ についても同様試験を行ったが、同一スパンガスをいかなかったので表に記載しなかった。

(2) 直線性試験

7.72ppmメタン/空気標準ガスをスパンガスとして校正した各測定器に3種の標準ガス(ボンベ入り)をスパンガス導入口より流し、指示のバラツキについて実験した結果を表2に示す。

この結果には二つのエラーが含まれている。その一つはボンベガスの濃度に関するものであり、他方は測定器に由来するものである。したがってこの試験は、厳密には直線性の試験とはいえないが、この結果をみると、A₁、C₁ の測定器のデータは表示値との差は0.14ppm以内であり、直線性は良好であるとともに、標準ガス濃度も信頼しうると考えられる。

表1 スパン変動試験結果 数値は、変動/前日調整値×100

測定器	A ₁		B ₁		C ₁	D ₁	
	7.72ppmCH ₄		7.68ppmCH ₄		7.72ppmCH ₄	7.80ppmCH ₄	
項目	CH ₄	THC	CH ₄	THC	CH ₄	CH ₄	THC
1日目			-0.79	-1.44	-0.38	0.78	1.04
2 "	0.91	1.17	-1.29	4.58		-2.06	-2.18
3 "	-1.28	-1.03	-1.03	0.0	0.0	-2.44	-1.56
4 "	1.30	1.30	-2.20	-1.68	-0.90	-1.02	-0.26
5 "	0.0	0.13			0.52		
6 "	0.27	1.21	-0.78	-1.30	0.13	2.56	2.56
7 "	-0.26	0.13			-0.77	0.77	0.77

表 2 直線性試験結果

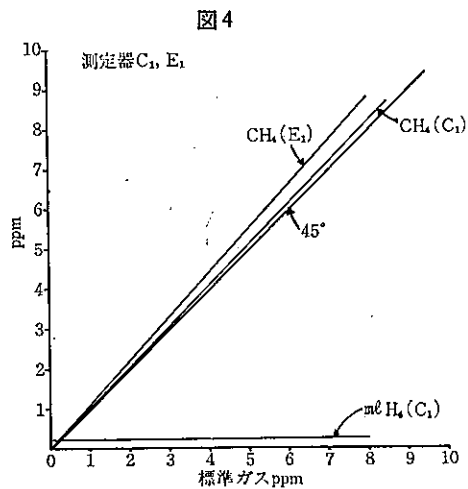
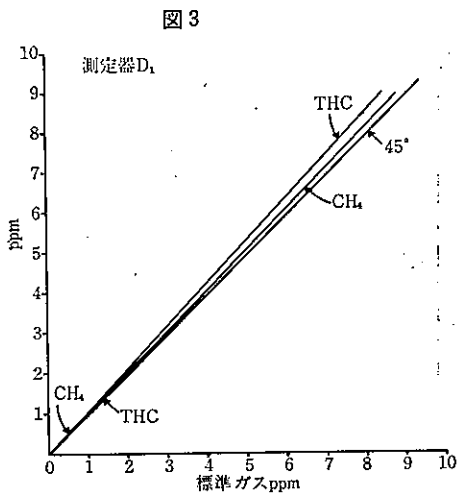
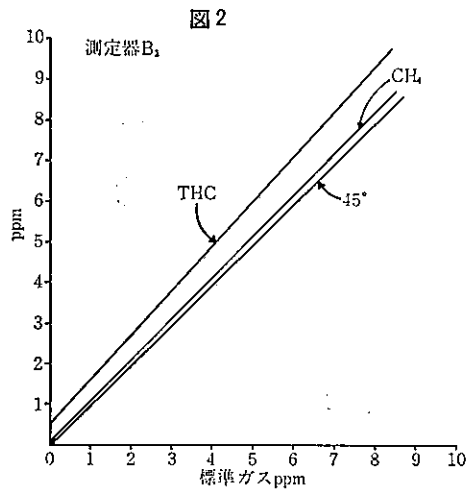
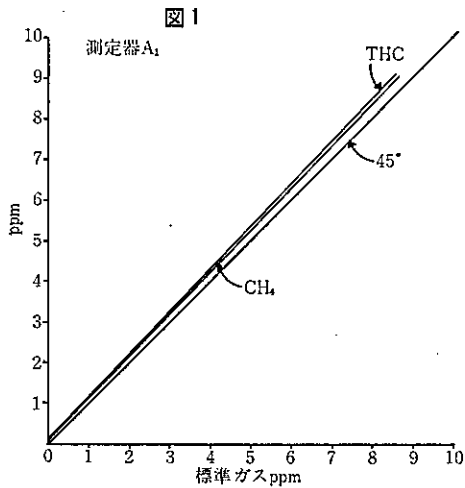
(単位: ppmC)

表示濃度	項目	A ₁	B ₁	C ₁ *	D ₁ **
CH ₄ /air (2.08ppm)	THC	2.15(+0.07)	2.40(+0.32)	2.12(+0.04)	2.09(+0.01)
	CH ₄	2.10(+0.02)	1.92(-0.04)	2.05(-0.03)	2.03(-0.05)
CH ₄ /air (4.50ppm)	THC	4.42(-0.08)	4.20(-0.30)	4.41(-0.09)	4.29(-0.21)
	CH ₄	4.43(-0.07)	4.20(-0.30)	4.36(-0.14)	4.29(-0.21)
CH ₄ /air (8.93ppm)	THC	8.95(+0.02)	8.80(-0.13)	9.02(+0.09)	9.04(+0.11)
	CH ₄	8.80(-0.13)	8.80(-0.13)	8.87(-0.06)	8.87(-0.06)

() 内は指示値と表示濃度の差。

* C₁の THC は CH₄ と非メタンの含量。

** D₁の測定器はこのデータのみ初期の測定器である。



バッグに調整したメタン標準ガス 0 ppm, 1.6 ppm, 3.2 ppm, 6.4 ppm および 8.0 ppm を前と同様 7.72 ppm CH₄/空気標準ガスで校正した各測定器に同時に流した結果を図 1~4 に示す。

メタンについてみると、各測定器で得られた 5 点は一直線上に並ぶことが確認され、直線性は良好である。標準ガス濃度と測定器指示との差は 8 ppm の点で A₁ 0.4 ppm, B₁ 0.3 ppm, C₁ 0.2 ppm, D₁ 0.18 ppm, E₁ 0.8 ppm であり、E₁ が差が大きいが、これは E₁ 測定器が加圧状態でサンプリングする方式であり、校正ガス導入時と同じ圧力が得にくいことに原因すると思われる。

THC の場合はメタンの場合と同様直線性は良好であるが、測定器 D₁ が原点を通らないこと、および B₁ が

同様原点を通らずメタンよりかなり高い値を示すことが注目される。しかし、これらの原因についてはつきとめられていないが、試料の導入方法、導入径路の汚れなどが影響するものと考えられる。

(3) プロパン応答試験

7.72 ppm メタン/空気を標準ガスとして校正した測定器にプロパン/空気標準ガス (ボンベ入り) を流し、プロパン応答試験を行った結果を表 3 に示す。なお E₁ 測定器は非メタンのスパン校正にプロパン標準ガスを使用するため除外した。

試験結果では測定器 C₁ の応答比が最も高く、プロパン 1 ppm が 3 ppm C であると仮定した場合、平均 105% であり、ついで B₁ の 85.6%, A₁ の 75.6% の順で D₁ が

表 3 プロパン応答試験結果

(単位: ppm C)

標準ガス濃度 (C ₃ H ₈)	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
2.88 ppm	6.60 (76.3)	7.30 (84.5)	9.09 (105)	5.65 (65.3)
2.62 ppm	5.82 (74.0)	6.50 (82.7)	8.19 (104)	4.98 (63.3)
2.66 ppm	6.10 (76.4)	7.15 (89.6)	8.43 (106)	5.40 (67.7)
平均	(75.6)	(85.6)	(105)	(65.4)

() 内は 1 ppm プロパンを 3 ppm C とした場合の応答比。

図 5 メタン測定値の関係

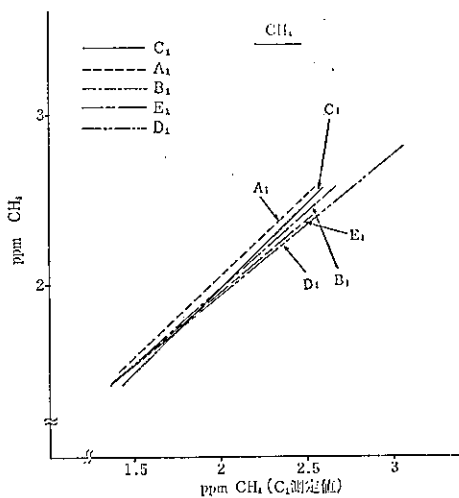


図 6 非メタン測定値の関係

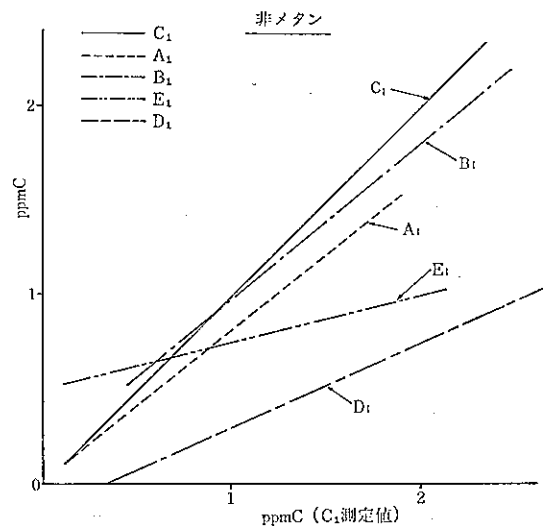


表 4 A₁ 子一タ (49.4~5) X : THC Y : CH₄ Z : non CH₄ 単位 : ppbm(CH₄), ppbm C(THC, non CH₄)

H 時	29		30		1		2		3		4		5		6		7		8		9												
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z									
1	218	171	47	240	171	69	254	177	77	182	161	21	260	179	81	203	165	38	220	188	52	188	167	21	214	188	26	210	174	36	284	209	75
2	204	169	35	248	178	69	246	179	67	181	161	20	243	180	64	197	164	33	218	171	47	180	163	17	210	182	28	244	179	65	256	208	48
3	233	171	62	246	183	63	247	174	73	178	162	17	242	178	64	204	172	31	223	169	54	178	163	15	268	199	69	278	195	83	245	192	53
4	234	205	29	233	184	49	249	176	73	177	161	16	260	179	81	223	185	38	216	169	47	180	163	17	305	207	98	263	190	73	220	172	48
5	266	208	37	263	195	67	252	176	76	179	165	14	292	184	107	196	165	31	233	179	54	180	165	15	275	196	79	241	174	67	214	178	36
6	267	210	57	287	210	76	285	192	93	183	169	14	284	188	96	207	172	35	284	188	96	179	166	13	280	197	83	272	177	95	215	176	39
7	230	181	48	301	222	80	280	194	86	187	169	18	287	189	98	207	167	41	329	208	121	183	170	13	236	184	52	266	179	87	220	177	43
8	210	169	40	262	196	66	246	179	67	196	167	30	279	191	87	205	165	40	294	200	94	184	169	15	245	186	59	263	182	81	235	182	53
9	211	169	42	277	197	80	261	182	79	213	174	39	247	183	64	227	180	47	288	204	84	202	179	23	250	190	60	253	179	74	278	189	89
10	240	179	61	286	195	91	268	185	82	227	175	52	269	201	69	236	180	56	296	209	87	212	179	33	332	203	129	248	174	74	352	219	133
11	240	180	60	343	228	115	296	186	110	232	172	59	282	200	83	253	183	70	278	195	83	220	183	37	268	185	83	271	180	91	355	205	150
12	228	170	57	322	203	119	293	189	104	267	201	66	251	185	66	247	175	72		265	227	38	235	175	60	245	172	73					
13	206	170	36				283	192	91	279	213	66				255	179	76	240	182	58	214	186	28	249	182	67						
14	214	172	42	260	180	80	308	189	119	301	218	83				250	179	71	231	178	53	221	181	40	252	174	78	226	163	63	334	192	42
15	221	176	45	292	176	116	331	186	145	276	190	86	219	166	53	275	181	94	243	179	64	246	190	56	244	171	73	265	173	92	336	189	47
16	233	185	48	290	185	105	367	186	180	254	181	73	239	174	65	256	180	77	213	166	47	257	206	51	268	171	97	272	174	98	346	195	51
17	232	184	49	305	190	115	361	194	167	316	234	82	241	176	64	244	173	70	206	164	42	278	220	58	282	174	108	288	179	109	334	187	47
18	227	178	50	338	201	137				332	248	84	245	177	68	254	178	77	220	170	50	282	233	49	261	173	88	270	179	91	339	196	43
19	238	180	58	323	197	126	299	183	116	341	256	85	244	175	69	264	178	87	237	177	60	255	199	56	263	176	87	274	179	95	331	197	34
20	234	176	58	297	186	111	259	184	75	267	188	79	259	190	69	239	172	67	227	176	51	244	184	60	227	177	50	254	176	78			
21	249	173	76	276	182	93	247	185	62	266	194	72	244	180	64	230	169	61	219	172	47	207	175	32	231	184	47	268	182	86			
22	221	168	54	247	179	68	210	166	44	255	182	72	238	179	58	222	167	56	219	174	45	199	169	30	225	187	38	260	181	79			
23	240	170	70	271	181	90	200	164	36	296	188	108	218	172	46	220	165	55	214	174	40	206	174	32	229	187	42	246	170	76			
24	264	174	90	283	188	95	188	162	26	282	183	99	222	177	45	221	167	54	200	172	28	210	178	32	209	170	39	254	180	74			

表 5 B₁ データ (49.5~6) X : THC Y : CH₄ Z : non CH₄ 単位 : pphm (CH₄) pphmC (THC, nonCH₄)

日 時	27			28			29			30			31			1			2		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	207	161	46	235	160	75	287	172	115	308	183	125	323	175	148	271	168	103	261	161	100
2	225	167	58	220	155	65	280	182	98	282	178	104	285	181	104	237	162	75	232	160	72
3	199	157	42	209	160	49	262	166	96	230	162	68	253	187	66	243	163	80	234	160	74
4	203	159	44	206	161	46	229	160	69	216	153	63	225	175	50	256	183	73	268	175	93
5	206	168	38	216	169	47	260	162	98	216	163	53	211	170	41	223	164	59	327	205	122
6	213	171	42	214	167	47	280	167	113	231	166	65	222	178	44	206	156	50	337	218	119
7	206	165	41	221	168	53	266	175	91	220	165	55	231	188	43	203	155	48	288	193	95
8	213	169	44	213	160	53	294	192	102	234	167	67	231	182	49	217	155	62	231	189	42
9	222	159	63	231	161	70	312	203	109	260	166	94	261	203	58	270	169	101	252	187	65
10	308	178	130	240	163	77	353	220	133				322	193	129	300	187	113	281	225	56
11	341	212	129				322	185	137				310	178	132	365	201	164	290	219	71
12	363	220	143	311	184	127	339	186	153				354	173	181	352	174	178	234	179	55
13	285	173	112	259	164	95							352	195	157	290	162	128	252	177	75
14	273	165	108	274	169	105							365	234	131	299	160	139	233	188	45
15	298	175	123	292	175	117				340	176	164				325	162	163	234	172	62
16	289	172	117	295	172	123				339	174	165							264	195	69
17	321	177	144	276	167	109				311	182	129	449	174	275	312	164	148	286	231	55
18	304	183	121	283	171	112				325	194	131	375	183	192	319	190	129	363	275	88
19	331	183	148	289	174	115				314	205	109	355	188	167	303	229	74	301	227	74
20	266	175	91	274	170	104	297	169	128	317	193	124	323	185	138	252	185	67	249	179	70
21	245	169	76	231	162	69	295	181	114	263	180	83	335	199	136	221	166	55	222	169	53
22	236	162	74	229	167	62	285	175	110	234	168	66	331	208	123	230	163	67	212	165	47
23	224	155	69	233	163	70	277	170	107	258	176	82	320	259	61	222	161	61	212	161	51
24	227	154	73	274	167	107	305	169	136	284	174	110	283	193	90	231	164	67	200	158	42

表 6-3 C₁ データ その 1 (49.4~5) X : THC Y : CH₄ Z : non-CH₄ 単位 : pphm (CH₄), pphm C (THC, non-CH₄)

日 時	29		30		1		2		3		4		5		6		7		8		9													
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z										
1	214	164	50	253	165	88	267	169	98	181	155	26	270	170	100	205	162	43	221	161	60	181	159	22	206	176	30	210	166	44	305	210	95	
2	200	161	39	257	171	86	246	168	78	176	154	22	248	170	78	202	162	40	218	163	55	174	157	17	197	170	27	243	168	75	278	209	69	
3	241	166	75	238	175	63	244	165	79	169	153	16	247	169	78	208	169	39	225	162	63	167	155	12	232	180	52	276	182	94	247	187	60	
4	221	189	32	235	177	58	252	167	85	172	154	18	264	169	95	225	181	44	211	161	50	174	157	17	327	204	123	277	186	91	221	172	49	
5	263	226	37	252	184	68	252	168	84	171	156	15	302	175	127	194	161	33	225	171	54	172	158	14	274	186	88	236	164	72	214	172	42	
6	271	207	64	299	204	95	284	181	103	177	160	17	290	177	113	213	170	43	279	180	99	174	159	15	279	185	94	277	167	110	208	167	41	
7	235	178	57	298	208	90	285	186	99	180	161	19	295	179	116	213	164	49	336	199	137	178	163	15	248	178	70	271	170	101	219	170	49	
8	210	165	45	287	196	91	260	173	87	190	160	30	287	181	106	215	163	52	300	193	107	180	160	20	243	177	66	263	172	91	240	175	65	
9	207	162	45				252	167	85	212	166	46	252	172	80	246	179	67	316	206	110	186	164	22	239	178	61	264	170	94	282	181	101	
10	245	176	69				277	176	101	223	167	56	290	191	99	249	181	68	288	198	90	218	179	39				245	166	79	263	202	163	
11	252	178	74	363	215	148	302	175	127	233	166	67	291	192	99	270	176	94	275	186	89	203	166	37	315	190	125	287	174	113				
12	230	168	62				322	181	141				265	170	95	323	181	142	290	193	97	260	215	45	248	171	77	230	144	86				
13	211	165	46				295	185	108	284	211	73	237	166	71							220	182	38	249	175	74							
14	219	168	51	263	170	93	320	185	135	312	210	102				273	174	99				223	177	46	264	169	95	238	162	76				
15	229	174	55	289	167	122	384	179	205	376	168	108	248	171	77	275	173	102	245	175	68	237	171	66	269	167	102	273	165	108	335	176	159	
16	251	184	67	303	174	129	408	184	224	277	169	98	258	173	85	266	173	93	213	162	51	264	200	64	289	166	123	294	167	127	367	191	176	
17	242	180	62	307	178	129	386	181	205	224	227	97	263	174	89	253	170	83	198	158	40	264	205	59	296	169	127	288	170	118	344	178	166	
18	249	175	74	369	194	175				343	237	106	253	170	83	256	170	86	224	164	60	292	227	65	271	166	105	283	174	109	345	185	160	
19	247	176	71	346	192	154	291	176	115	369	262	107	261	174	87	265	171	94	235	168	67	259	201	58	281	169	112	285	175	110	395	218	177	
20	248	168	80	307	176	131	260	177	83	275	179	96	277	186	91	238	166	72	228	170	58	246	174	72	241	170	71	262	168	94	372	195	177	
21	254	167	87	281	164	117	255	176	79	267	185	82	259	177	82	236	163	73	214	164	50	215	170	45	237	176	61	276	176	100	309	185	124	
22	233	163	70	257	172	85	213	159	54	254	171	83	248	176	72	223	160	63	222	169	53	194	161	33	229	179	50	275	175	100	251	164	87	
23	242	162	80	271	169	102	202	158	44	308	178	130	231	169	62	226	159	67	204	164	40	202	166	36	231	179	52	256	164	92	260	161	99	
24	277	168	109	293	177	116	186	155	31	298	171	127	229	175	54	225	161	64	197	163	34	201	166	35	217	164	53	256	172	84	275	169	106	

表7 C₁ データ その2 (49.5~6) X : THC Y : CH₄ Z : non CH₄ 単位 : pphm (CH₄), ppmC (THC, non CH₄)

日 時	27			28			29			30			31			1			2			3			4			5			6			
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1	200	195	41	229	161	68	300	175	125	316	184	132	354	179	175	312	181	131	248	162	86	187	159	28	186	160	26	191	160	31	302	177	125	
2	219	170	49	214	159	55	304	191	113	279	178	101	301	186	115	263	168	95	219	161	58	184	158	26	179	159	20	200	159	41	305	177	128	
3	191	158	33	198	164	34	270	172	98	227	163	64	268	190	78	261	166	95	230	162	68	191	160	31	179	159	20	193	156	37	301	177	124	
4	197	160	37	194	166	28	218	153	65	212	161	51	223	178	45	259	186	73	275	175	100	201	163	38	169	157	12	190	155	35	276	173	103	
5	210	181	29	202	173	29	262	166	96	208	163	45	222	188	34	234	169	65	321	210	111	209	167	42	171	159	12	183	158	25	302	179	123	
6	208	174	34	202	173	29	287	173	114	224	170	54	220	180	40	201	158	43	317	207	110	220	176	44	171	159	12	186	159	27	323	189	134	
7	206	171	35	218	174	44	278	182	96	218	168	50	231	191	41	213	161	52	183	188	95	239	188	51	173	160	13	200	165	35	276	185	91	
8	207	172	35	206	166	42	288	198	90	252	167	85	230	185	45	227	160	67	163	193	70	229	183	46	193	163	30	231	178	53	297	189	108	
9	213	164	49	225	166	59	322	210	112	250	165	85	267	196	71	298	170	128	242	187	55	256	189	67	237	174	63	254	172	82	323	194	129	
10	323	180	143	234	167	67	363	233	130	323	167	156	327	186	141	354	196	158	280	216	64	264	176	88	310	205	105	317	192	125				
11	357	220	137				363	197	166	285	162	123	336	182	154	362	197	165	289	228	61	286	189	97				308	186	122				
12	381	230	151	296	183	113	378	200	178	285	167	118	373	183	190	376	179	197	222	179	43	262	180	82	334	175	159	293	196	97				
13	283	177	106	251	167	84	336	189	147	287	178	109	373	199	174	285	163	122	243	188	55	222	162	60	321	169	152	243	172	71				
14	276	169	107	278	175	103										320	166	154	236	191	45	224	163	61	295	167	128	216	148	68				
15	302	180	122				306	168	138							335	168	167	226	172	54	234	160	74	341	174	167	261	169	92				
16	301	174	127										369	169	200				239	186	53	246	162	84	302	167	135	252	158	94				
17	335	180	155	269	168	101							422	177	245				282	227	55				296	162	134	245	164	81				
18	314	175	139	293	179	114							411	187	224	328	195	133	357	275	82	292	168	124	287	167	120	240	166	74				
19	341	189	152	304	182	122							376	189	187	310	238	72	302	238	64				278	166	112	236	170	66				
20	271	181	90	298	182	116	302	173	129	324	201	123	332	190	142	251	183	68	246	183	63				245	154	91	252	179	73				
21	254	167	87	246	167	79	308	184	124	284	185	99	347	197	150	226	171	55	230	171	59	219	164	55	216	166	50	282	191	91				
22	231	164	67	234	173	61	290	175	115	244	170	74	348	206	142	227	163	64	220	172	48	206	162	44	202	160	42	316	207	109				
23	219	159	60	2	6	170	66	290	172	118	281	179	102	394	281	103	221	161	60	206	164	42	191	162	29	201	160	41	307	180	127			
24	222	158	64	283	173	110	312	173	139	306	174	132	292	201	91	208	160	48	204	165	39	192	161	31	191	162	29	313	176	137				

表 8 D₁ データ ('49.5~6) X : THC Y : CH₄ Z : non CH₄ 単位 : pphm (CH₄), pphm C (THC, non CH₄)

日 時	28		29		30		31		1		2		3		4		5		6								
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z						
1				227	186	31	230	182	48	255	181	74	200	174	26	182	163	19	153	160	160	160	221	177	44		
2				232	191	41	214	179	35	238	181	57	189	167	22	177	171	6	149	158	159	160	217	179	38		
3				201	171	30	179	164	15	204	186	18	188	166	22	178	163	15	146	158	154	158	218	174	44		
4				173	162	11	167	161	6	178	178	0	207	185	22	203	175	28	148	159	154	158	198	170	28		
5				189	164	25	167	164	3	166	168		166	169		250	216	34	146	159	153	160	228	182	46		
6				197	171	26	175	168	7	178	178	0	152	160		260	227	33	147	159	163	163	0	204	182	22	
7				197	180	17	172	167	5	189	186	3	162	159	3	225	192	33	150	160	180	175	5				
8				222	199	23	180	168	12	187	187	0	176	160	16	217	198	19	166	164	2	182	175	7			
9				247	207	40	189	168	21	211	192	19	204	173	31	201	198	3	200	182	18	199	173	26			
10				282	235	47	223	164	59	234	184	50	239	198	41	243	214	29	228	198	30	229	187	42	234	193	41
11				240	196	44	213	164	49	224	177	47	276	200	76	249	233	16	206	184	22	229	179	50	221	191	30
12				260	194	66	216	171	45	253	174	79	269	182	87	192	186	6	191	180	11	207	172	35	209	184	25
13							201	167	34	255	196	51	218	167	51	198	188	10	182	171	11	187	167	20	183	171	12
14	202	174	28							227	169	58	209	201	8				189	169	20	229	172	57	186	166	20
15	212	179	33							242	169	73							189	167	22	225	176	49	184	161	23
16	219	175	44				243	179	64	264	173	91							167	160	7	213	167	46	177	159	18
17	202	170	32				225	176	49	281	176	105	237	164	73				182	165	17	200	164	36	185	168	17
18	212	175	37				240	188	52	272	187	85	245	190	55				185	164	21	201	167	34	179	165	14
19	213	177	36				246	207	39	264	193	71	240	239	1				177	163	13	207	173	34	178	173	5
20	204	179	25				221	176	45	250	201	49	255	188	67	197	183	14	171	163	8	183	171	12	210	181	29
21	182	171	11				227	180	47	210	180	30	258	201	57	176	170	6	170	166	4	164	162	2	238	201	37
22	180	171	9				217	177	40	186	172	14	257	214	43	178	168	10	161	160	1	161	160	1	233	200	33
23	183	200					207	170	37	201	173	28	256	226	30	168	162	6	160	165		166	163	3	224	177	47
24	211	171	40				228	171	57	220	178	42	228	202	26	170	162	8	157	162		162	163		223	173	50

表9 E₁ データ (49.5~6) X : THC Y : CH₄ Z : non CH₄ 単位 : pphm (CH₄) pphm C (THC, non CH₄)

時	28			29			30			31			1			2			3				
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z		
1				264	179	85	268	184	84				249	170	79	234	167	67	218	160	58		
2				266	190	76	255	180	75	272	181	91	240	167	73	230	164	66	215	159	56		
3				238	172	66	223	163	60	259	190	69	237	163	74	232	165	67	217	161	56		
4				217	164	53	205	151	54	236	177	59	256	187	69	256	181	75	221	165	56		
5				222	168	54	214	162	52	225	170	55	232	169	63	240	166	74	225	170	55		
6				236	172	64	223	169	54	235	180	55	221	160	61	253	182	71	238	180	58		
7				236	181	55	209	155	54	263	187	56	224	160	64	278	194	84	251	192	59		
8				260	200	60	220	162	58	238	181	57	231	161	70	269	200	69	243	183	60		
9				282	210	72	232	166	66	257	190	67	255	172	83	271	200	71	261	191	70		
10				321	237	84	243	162	81	264	180	84	299	199	100	251	166	85	269	192	77		
11				278	198	80	242	160	82				301	200	101	259	185	74	266	190	76		
12				276	192	84				257	170	87	289	180	109	248	178	70	252	181	71		
13	237	176	61							285	194	91	257	165	92	265	192	73	241	170	71		
14	242	179	63										265	166	99	265	198	67	243	171	72		
15										291	197	94	289	186	103	262	184	78	252	180	70		
16																		272	201	71	204	142	62
17	241	176	65															313	238	75			
18	246	180	66							280	182	98	293	195	98	365	283	82	240	164	76		
19	255	182	73							279	180	99	319	240	79	308	232	76					
20	256	181	75							291	197	94	289	186	103	262	184	78	262	186	76		
21	219	158	61	268	180	88	260	180	80	296	195	101	244	170	74	242	172	70	227	157	70		
22	230	172	58	262	175	87	245	170	75	307	215	92	239	166	73	234	170	64	225	164	61		
23	230	172	58	253	172	81	250	173	77	310	235	75	229	163	66	230	166	64	217	162	55		
24	250	174	76	271	181	90	267	174	93	283	203	80	230	165	65	224	164	60					

表10 メタン測定結果のまとめ

(単位: ppm)

測定器	C ₁ の平均	平均値	C ₁ の標準 偏差	標準偏差	C ₁ との偏差 係数	C ₁ との回帰係数と定数項		試料数
						a	b	
A ₁	1.75	1.83	0.156	0.153	0.956	0.936	0.18	240
B ₁	1.81	1.77	0.207	0.202	0.968	0.944	0.067	143
D ₁	1.77	1.77	0.178	0.163	0.912	0.836	0.295	166
E ₁	1.81	1.80	0.212	0.202	0.868	0.826	0.30	125

表11 非メタン測定結果のまとめ

(単位: ppm C)

測定器	C ₁ の平均	平均値	C ₁ の標準 偏差	標準偏差	C ₁ との相関 係数	C ₁ との回帰係数と定数項		試料数
						a	b	
A ₁	0.79	0.67	0.38	0.30	0.980	0.794	0.035	240
B ₁	0.92	0.90	0.21	0.39	0.963	0.835	0.136	143
D ₁	0.94	0.26	0.46	0.23	0.934	0.473	-0.186	166
E ₁	0.89	0.72	0.41	0.13	0.787	0.252	0.50	125

最も低く65.4%であった。

(4) 環境大気と比較測定

複数の測定器を同時に運転したデータを表4～9に示す。また上記の基礎的実験結果から最も安定していると考えられる測定器 C₁ の測定値を対照として、データを処理した結果を表10, 11および図5, 6に示す。

メタン測定値の比較結果は、平均値、標準偏差とも対照として選んだ測定器 C₁ の値と類似し、また測定値の範囲も1.4～2.7ppmと比較的狭いにもかかわらずかなり高い相関を示す点からみて、メタンの測定値はどの測定器においても信頼しうると考えられる。

非メタン炭化水素の測定結果では、平均値および標準偏差について対照測定器とかなりの差がみられる。A₁ 測定器の場合は、相関係数も0.980とかなり良く、また回帰係数が0.794でありプロパン応答性などからみてカーボンレスポンスの補正によって解決できそうに思われる。

B₁ 測定器の場合も A₁ とほぼ同様であり、さらに検量線の特徴で補正すれば解決できそうである。しかし測定器 D₁ では、カーボンレスポンスなどでは補正できない大差が生じており、これは測定器の機構上になんらかの欠点があることを示唆している。なお、この点につい

ては目下検討中である。

E₁ 測定器については非メタン直接測定方式であること、プロパンで非メタンを校正するなどから、このような差の出現は意外であった。しかし、若干の検討を試みると、理由として①非メタン炭化水素を測定する場合、逆洗によって得られるピークを高さとしてとらえているので、濃度との関係に不安があること、②フルスケールの5%以下を自動的にカットする仕組みになっているので、10ppmフルスケールで使用した場合、0.5ppm以下のデータがなくなり、異常な回帰係数を与える可能性があること、などが考えられる。

4. まとめ

入手可能であった非メタン炭化水素測定器5種について、スパン変動試験、直線性試験、プロパン応答試験などの基礎的な試験および比較測定を実施した結果では、

ア メタンの測定に関しては5機種ともほぼ良好であった。

イ 総炭化水素の測定では検量線が原点を通らぬものがある点が注目され、差量方式の場合は補正が複雑となるので改善が望まれる。

ウ プロパン応答結果では65.4%から105%とかなり

の差のあることが確認されたが、これは非メタン測定値に直接大きく影響するので差を少なくするよう改善が望まれる。

エ 環境大気と比較測定では、非メタン測定値にかなりの開きが認められ、カーボンレスポンスだけでは

説明ができないものもあった。]

以上のような所見が得られた。非メタン炭化水素測定は歴史も浅く、かなり困難な問題を含むようであるので今後とも検討を進めていく必要がある。