

# 浮遊粒子状物質自動測定機の評価

## - β線吸収型自動測定機について -

朝来野国彦 石黒辰吉

### 1 はじめに

浮遊粒子状物質（以下SPMと言う）は、それ自体の持つ毒性のほか、ガス状汚染物質による人体影響を増大させることが知られている。1972年に設定された環境基準は、呼吸器を通して体内に取りこまれる直径10ミクロン以下の成分（Respirable Dust）の1時間値と24時間値について、各々0.20mg/m<sup>3</sup>、0.10mg/m<sup>3</sup>と定められている。また、測定法については、沝過捕集法を基準測定法とし、感度の点で基準法では測定できない1時間値測定の補助的手段として相対濃度測定法を定め、条件として、基準測定法によって測定した重量濃度と一定の関係を持つことが指定されている<sup>1)</sup>。その条件に合致した測定機として、光散乱式（デジタル粉塵計と呼ばれている）が示され1978年度末で約1,000台が全国の基準監視所に設置されている。この相対濃度測定機は、原理的にSPMの物理的性状（粒径分布、屈折率）や化学的組成によって重量濃度との換算値（F値とよんでいる）が異なることから、年20回以上基準測定法との比較測定によってF値を求めその移動幾何平均で指示値を補正して用いることになっている。

しかし、1972年に環境基準が設定されて以来、国の指定した方法に完全に準拠したSPMの常時監視をおこなっている自治体は極めて少ない。基準設定時に資料として示された<sup>2)</sup>結果と異なり、基準測定法と相対濃度測定法の関係が常に変動し、信頼できる測定が保証できないことが、<sup>3)4)5)</sup>F値測定の意欲を、自治体に失なわせる要因となっている。

われわれは、SPMの重量濃度を、原理的に組成に関係なく測定可能な方法として、β線吸収型を提唱し、いくつか試験測定を実施してきた。<sup>6)</sup>

環境庁も、新しいSPM相対濃度測定法として、SP

Mの付着によって起こる水晶振動子の振動周波数の変位現象を利用したピエゾバランス型とβ線吸収型について1977年から検討を始めた。

本報は、環境庁の委託により、国内で製品化されているβ線吸収型自動測定機について精度、信頼度を基準測定法との同時測定等から比較検討したものである。

### 2 測定原理

β線は、物質に吸収される性質を持っている。その吸収率は、物質の性状に関係なく、β線のエネルギーによって決まることが知られている。物質を透過する際のβ線の吸収と物質の厚さは以下のような関係にある。

沝紙上に捕集されたSPMの厚さは(1)式で示される。

$$D = \frac{X \cdot Q}{A} \dots (1)$$

D: SPMの沝紙上の厚さ(μg/cm<sup>2</sup>)  
 X: SPMの大気中濃度(μg/m<sup>3</sup>)  
 Q: 吸引空気量(m<sup>3</sup>)  
 A: 集塵面積(cm<sup>2</sup>)

また、沝紙上に捕集されたSPMによるβ線の吸収は(2)式で示される。

$$N_M = N_B e^{-\mu \cdot D} \dots (2)$$

N<sub>M</sub>: 集塵後の計数値(count)  
 N<sub>B</sub>: 集塵前の計数値(count)  
 μ: 質量吸収係数(cm<sup>2</sup>/μg)

したがって、(1)、(2)式からSPMは(3)式で求められる。

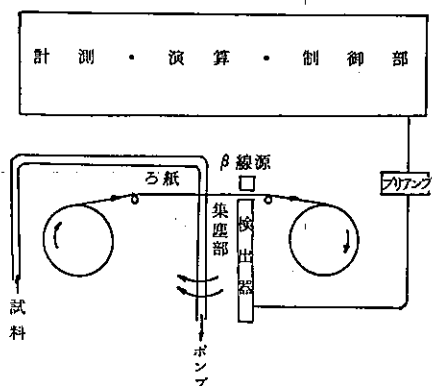
$$X = \frac{K}{q \cdot t} \cdot \ln \frac{N_B}{N_M} \dots (3)$$

K: 校正定数( $\frac{\Delta}{\mu}$ )  
 q: 吸引空気量(cm<sup>3</sup>/min)  
 t: 集塵時間(min)  
 (Q = q · t)

μは前述のようにβ線のエネルギーによって決まり、エネルギーが小さいほど大きくなる。

### 3 構造

現在、わが国では4社が製品化しているが、図1にその一例を示した。ろ紙は、巾30~40mmのテープ状のガラス繊維に機械的強度の強化とガス吸着を防ぐために有機物を添加したものが使用されている。ろ紙送りは、20~25mmのステップ式で、集塵部と同一場所のバンク値(NB)をあらかじめ測定し、メモリー回路に記憶する。一定時間集塵した後(通常は1時間)β線源とβ線検出器が移動し、(ろ紙だけが移動するタイプもある)NMを計数し、演算回路で(3)式によりSPM濃度(X)を算出表示する。校正定数Kは、理論的にも求めることができるが構造上固有の要因もあるので、既知厚のマイラーやアルミの薄膜を用いて決定する。従来の相対濃度測定法が、基準測定法との比較によってのみ校正されるのに対してもっとも大きな相異点といえる。表1に比較試験を行った機種種の規格を示した。



第1図 系統図

表1 各機種種の規格

機種	線源	ろ紙	流量 (l/m)	捕集径 (mm)	ろ紙送り 長さ(mm)
B	147pm	ガラス繊維	45.5	22.6	20
A	14C	ガラス繊維	40	16.5	118
C	14C	ガラス繊維	8	7.0	35.6

### 4 比較試験

#### (1) 試験方法

β線吸収型は、原理的には、組成に関係なくSPMを測定できるが、実際の製品については、いくつかの誤差要因が考えられるので、精度や信頼性について比較試験によって検討する必要がある。SPMについては、他のガス状汚染物質とは異なり標準物質がない。したがって、

大気中のSPMを用いて試験をせざるを得ない。この際、基準となる濃度は、Low-Volを用いたろ過捕集法による測定法を用いる。試験は精度と信頼性、安全性について実施した。

試験は1978年10月~1979年3月に公研屋上でA・B・C3社の同一機種各々2台、基準測定法であるサイクロン型Low-Vol、現行の相対濃度測定機(光散乱式)各1台の計8台を同時測定する方法で実施した。

#### (2) 精度

精度は同一機種間の機差の大きさで判断した。データの解析は、1時間値については約20日間(各週2~3日をランダムにえらんだ)、24時間値については全データについておこなった。

n: データ数

$$\text{平均} \bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{ij} \dots (4) \quad \begin{matrix} i: \text{測定機番号}(1,2) \\ j: \text{測定時間} \end{matrix}$$

$$\text{標準偏差} \sigma_i = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2} \dots (5)$$

$$\text{相対偏差} \eta_i = \sigma_i / \mu_i \quad \mu_i = (x_{1j} + x_{2j}) / 2 \dots (6)$$

$$\text{絶対偏差} \sigma_j = |x_{1j} - x_{2j}| \dots (7)$$

以下  $\sigma_j$  と  $\eta_j$  について解析

$$\text{平均相対偏差} \bar{\eta} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \eta_j \dots (8)$$

$$\eta_j \text{ の標準偏差} \sigma_{\eta} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (\eta_j - \bar{\eta})^2} \dots (9)$$

#### (3) 信頼性

信頼性については、Low-Vol(48時間平均)との比を中心に次の項目について解析した。

$$\text{Fi 値} \quad Fi = yi / zi \dots (10) \quad \begin{matrix} yi: \text{Low-Vol の } i \text{ 番} \\ \text{目の測定値} \\ zi: \text{比較機種 2 台の } i \\ \text{番目の平均値} \end{matrix}$$

$$\text{F 値} \quad F = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Fi \dots (11)$$

$$Fi \text{ の標準偏差} \quad \sigma_F = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Fi - F)^2} \dots (12)$$

計算は、当所のコンピューターを用いておこなった。

### 5 試験結果

表2は、1時間値、24時間平均値について上記の項

表2 機 差

時間 機種	1 時間 値						24 時間 値					
	$\bar{\eta}$	$\sigma_{\eta}$	n	$\bar{\eta}$	$\sigma_{\eta}$	n	$\bar{\eta}$	$\sigma_{\eta}$	n	$\bar{\eta}$	$\sigma_{\eta}$	n
A	447	50.7	452	24.7	24.1	276	17.8	17.9	125	12.7	9.5	79
B	65.4	64.7	448	32.9	28.4	219	21.9	15.2	167	17.9	12.0	80
C	47.2	46.6	479	34.7	30.1	378	12.6	11.3	84	10.7	9.1	74
	全濃度域			50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上			全濃度域			50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上		

表3 F値の比較

測定器名	F	$\sigma F$	max F	min F	回帰式	相関係数
A	0.988	0.165	1.34	0.57	$Z=0.87y+7.9$	0.931 (n=51)
B	1.224	0.242	1.63	0.50	$Z=0.59y+15.5$	0.909 (n=72)
C	1.069 (全データ)	1.546 ( " )	1.74 ( " )	0.23 ( " )	$Z=0.52y+45.7$ ( " )	0.722 (n=45)
	0.570 (改造後)	0.140 ( " )	0.82 ( " )	0.23 ( " )	$Z=0.77y+46.4$ ( " )	0.898 (n=25)

表4  $\beta$ 線全計数値と標準偏差の関係

全カウント	$\sigma$	2 $\sigma$
10,000	0.0100	0.0200
100,000	0.0032	0.0064
500,000	0.0014	0.0028
1,000,000	0.0010	0.0020
1,500,000	0.0008	0.0016

目の主なものをまとめたものである。

また、図2には濃度階級別に  $i = 1, 2$  が共に  $0 \sim 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $21 \sim 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $51 \sim 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $101 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以上の4段階にわたって  $\bar{\eta} \cdot \sigma_{\eta}$  について示した。(全データについて)この結果から、1時間値についても  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を超える濃度域では比較的小さな機差を示している。

信頼性を示すF値、 $\sigma_F$  については表3に示すとおりである。この関係をグラフで示したのが図3であるが、Low-Volの濃度が  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以下で、低いFi値を示す傾向が各機種とも認められるが、原因は不明である。

### 6 考 察

$\beta$ 線吸収型SPM測定機の誤差要因は次のことが考えられる。

- ①  $\beta$ 線源の持つ統計的な $\beta$ 線濃度のバラツキ
- ② 吸収定数Kの決定の際に生じる機械的誤差
- ③ 濾紙送り誤差によるblank値補正項の誤差
- ④  $\beta$ 線検出部の電気的雑音

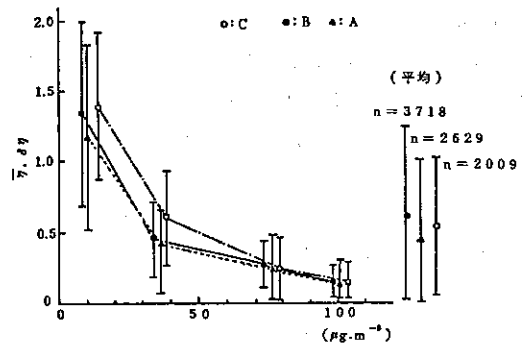


図2 濃度階級別機差

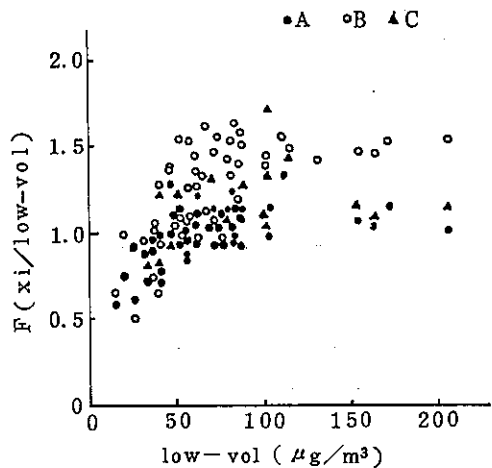


図3 F値と濃度の関係

この中で濃度によって変動するのは①である。 $\beta$ 線には表4に示すような、全カウント数とバラツキの巾の関係がある。通常のSPM濃度域では  $N_B/N_M \approx 0.002 \sim 0.050$  程度なので、全カウントが50万以下では、低濃度域で大きな誤差を生じることになる。

②はF値に対する誤差の要因となる。Aについてはほとんど問題はないと言えるが、B、Cについては平均値が低く問題がある。③④は異常値の原因となるもので濃度に関係しない。高濃度域での分散が大きい機種は、この点に欠点を持っていることが指摘される。

### 7 まとめ

$\text{NO}_2$ の環境基準24時間平均  $0.04 \text{ ppm}$ ,  $\text{SO}_2$   $0.04 \text{ ppm}$  に対する各々の測定機の信頼度は、 $0.010 \text{ ppm}$ 前後と言われている。(変動係数50%)この値は、上述の  $0.04 \text{ ppm}$ の25%となる。SPMの24時

間環境基準値  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  の場合の  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と対応する。試験の結果から、変動係数 50% は  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  前後となり、 $\text{NO}_2$  の場合に比べるとやゝ大きくなってゐる。

精度の向上には、検出器の計数能力を増加させ、全カウント数を少なくとも NB, NM ともに 100 万カウント以上にすることが表 4 からも必要である。また、沓紙の位置が検出器と線源に対して、常に平行でない、散乱による影響が現われる。試験に供した製品は、製造上の加工技術上のミスによると思われる沓紙送り機構の欠陥がみられた。

$\beta$ 線吸収型の特長は、標準エアロゾルがなくても、等価薄膜による校正によって、SPM の組成と関係なく、重量濃度と一定の関係が得られることが、原理的にも明らかである。換算計数 (F 値) の誤差や変動の大きい機種は、主として製造上の欠陥によるもので解決できる性質のものである。

SPM のモニターは、異常現象出現時等には、組成の把握の必要性が提言されている。ピエゾバランス法や光散乱法は、試料が保存されたいが、 $\beta$ 線吸収法は沓紙捕集法なので分析用検体を得ることが可能である。この点からも、精度と信頼性の高い  $\beta$ 線吸収型測定機の完成が望まれる。

ヨーロッパやアメリカでは、すでに実用化されており<sup>7)8)9)</sup>基準測定法に規定されている例もある。

#### 参 考 文 献

1) 環境庁大気保全局局長通達 浮遊粒子状物質に係る

測定方法について (昭和 47 年 6 月)

- 2) 環境庁浮遊じん環境基準専門委員会報告 (昭和 45 年 12 月)
- 3) 野上祐作: 水島地域におけるデジタル粉じん計の値に関する検討, 第 18 回大気汚染全国協議会要旨集 (1977)
- 4) 佐藤民雄ほか: 長野県におけるデジタル粉じん計の F 値について, 全国公害研究誌 vol. 4, No. 2, pp. 42~46 (1979)
- 5) 日本環境衛生センター: 浮遊粒子状物質の測定法に関する調査報告書 (昭和 52 年 3 月)
- 6) 朝来野国彦: 低レベル  $\text{C}-14$  吸収による SPM の連続測定, 第 17 回大気汚染全国協議会要旨集 (昭和 51 年 11 月)
- 7) Rudolf B. Husar: "Atmospheric Particulate mass monitoring with a  $\beta$  Radiation Detector." Atmospheric Environment vol. 8, pp. 183-188 (1978)
- 8) Macias, E. S., Rudolf B. Husar: "Atmospheric Particulate mass measurement with beta attenuation mass monitor." Environ. Sci. Technol. vol. 10, No. 9, pp. 904-907 (1976)
- 9) Heinrich Dresia, Essen und Franz spohr, Mülheim "Anwendungs- und Fehlermöglichkeiten der radiometrischen Staubbemessung zur Überwachung der Emission, Immission und von Arbeitsplätzen." Staub-Reinhalte, Luft vol. 38, Nr. 11, pp. 431-435 (1978)