

大気中の窒素酸化物自動測定機の精度試験

清宮 隆治 泉川 碩雄 吉岡 秀俊

1 調査目的

現在、環境中窒素酸化物の連続測定には、ザルツマン試薬を用いる吸光光度法の測定機が用いられている。この測定方法は、二酸化窒素の環境基準を評価するための方法となっている。ザルツマン自動測定機の性能は、JIS B 7953「大気中の窒素酸化物自動測定機」定められている。また、性能を維持して行くために必要な保守点検要領が大気常時監視マニュアルに示されている。

しかし、JISに示されているように、NO₂測定ではザルツマン係数が機種により0.77~0.91の間にばらつき、またNOの測定では過マンガン酸カリウムによるNOからNO₂への酸化率が60~80%の間にばらつくことから、測定機間の濃度差が問題となる。

また、測定機が設置されている場所の条件、特に温度変動による指示値の影響については、特にJIS等に定められていない。

ここでは、現在使用されている測定機の性能把握と誤差を生む要因を解明するために、ザルツマン窒素酸化物計4機種について比較試験及び検討を行った。

2 調査期間

平成2年10月~12月

3 調査対象機器

今回調査対象機器は表1に示した4機種でGPH-74M, 232はメーカーより借用したものであり、TGAH-203, GPH-74M-1Sは大気汚染監視用として使用されていたものである。試験には、いずれも静的校正を用いて使用した。

4 調査内容

試験は概ね、JIS B 7953にもとづく性能試験項目についてを実施した。ザルツマン窒素酸化物計の性能基準の概要を表2に示す。

5 調査方法

(1) 精度試験用NO₂、NOガスの調整

精度試験に使用するNO₂及びNOガスを紀本製標準ガス発生装置(AFC100)を用いて調整した。図1に装置

表1 調査対象機器

機 種	GPH-74M	232	TGAH-203*	GPH-74M-1S*
測定範囲 (ppm)	NO, NO ₂ 0~0.1 0.2 0.5	NO, NO ₂ 0~0.1 0.2 0.5	NO, NO ₂ 0~0.5 1.0 2.0	NO, (NO) 0~0.2 (0.5) 0.5 (0.1) 1.0 (2.0)
レンジ切り 替え種別	手動及び 自動	手動及び 自動	手動及び 自動	手動及び 自動
流量計	50~600ml	50~600ml	30~300ml	50~600ml
目盛り範囲	面積流量計	面積流量計	面積流量計	面積流量計
種類	流量安定化装置	マスフローコントローラ		流量安定化装置

注：各測定機取扱説明書及び大気常時監視マニュアル（改定版）より作成
*印はセル長を標準品とは変えてあり、東京都仕様となっている機器である

表2 ギルツマン窒素酸化物計の性能基準 (JISより引用)

項目	性能基準
測定範囲	0~0.1, 0~0.2, 0~0.5, 0~1 ppm など2~3レンジをもつこと
繰り返し (再現性)	FSの±2%
ゼロドリフト	FSの±2%
スバンドリフト	FSの±2%
直線性	FSの±4%
試料大気の設定流量	FSの±4%
吸収液採取量の誤差	±4%
二酸化窒素捕集率	97%以上
一酸化窒素酸化率	60%以上
伝送出力	DC 0-1Vまたは1-5V

の概要を示す。発生装置は高濃度NOガスを質量流量比混合法により希釈し、NO標準ガスを得る方式である。また、NO₂はNOガスをO₃ (オゾン) で酸化する気相滴定法により得る方式である。装置は計量法に基づく検定を受け、合格したものである。あわせて、得られた一酸化窒素及び二酸化窒素標準ガスを化学発光法の窒素酸化物計 (CLD) により濃度の確認を行った。

この試験で使用したNO標準ガスは、JIS K 001に定

められた93.4ppmの検定済み高精度標準ガス、CLDの校正に用いたNO標準ガスは同じく1.82ppmの高精度標準を用いた。

標準ガス発生装置で得られる濃度と化学発光法濃度との関係を表3、図2に示す。偏差は、0~2.9と良好な関係を示している。

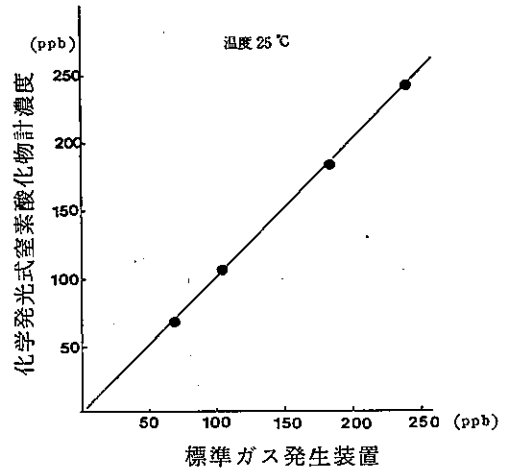


図2 標準ガス発生装置と化学発光式窒素酸化物計指示濃度 NO (一酸化窒素)

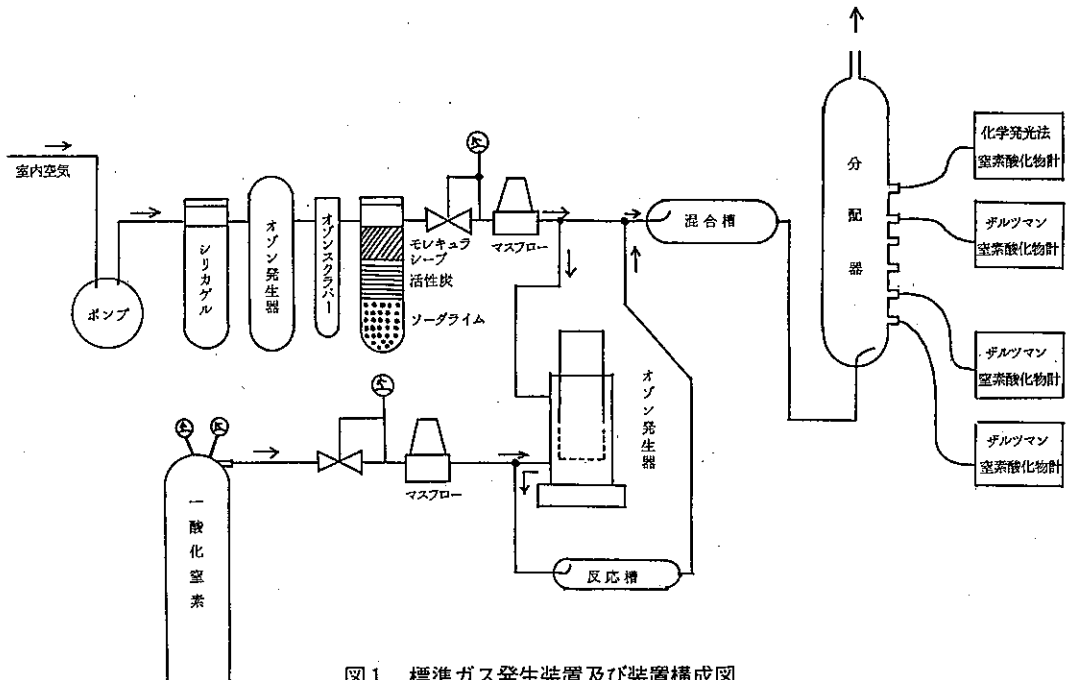


図1 標準ガス発生装置及び装置構成図

表3 標準ガス発生濃度と化学発光法指示濃度

標準ガス発生機濃度 (ppb)	化学発光法指示濃度 (ppb)	偏差 (%)
69	67	-2.9
102	105	2.9
184	184	0
239	241	0.9

(2) 標準ガスの導入方法

標準ガス発生装置から発生させた標準ガスを約3ℓのガラス製マニフォルドに導き分岐し、内径6mm、長さ約2.6mのテフロン管を使用して各測定機に導入した。

(3) 測定機の調整

試験用測定機の調整は、各測定機の取扱説明書に記載された方法により実施した。目盛校正は標準溶液による静的校正により行った。また、吸収液の交換は概ね2週間に1回、酸化液の交換は3週間に1回交換した。

6 調査結果及び考察

(1) 測定範囲

測定機の測定範囲はいずれも表1に示した、3段階の濃度レンジを持っていた。

(2) 再現性試験

NO₂及びNOの各吸収器に液をゼロ調整用等価液を共洗いしながら注入し、ゼロ点を記録紙上で確認する。次に、スパン調整用等価液を共洗いしながら注入し、スパン値を確認する。この操作を交互に3回実施し得られた3回のゼロ値、スパン値の各々の平均値を算出し、各測定値との偏差を求める。平均値からの偏差及び使用レンジの最大目盛り値の2%を許容偏差とする調査結果を表4に示す。調査結果からは、いずれもJISの基準の範囲内であった。

表4 再現性試験結果

測定機名	単位: ppb					
	ゼロ値		スパン値		JISの許容偏差	
	NO ₂ 偏差	NO偏差	NO ₂ 偏差	NO偏差	NO ₂	NO
GPH-74M	0	0	0	1	4	10
232	0	0	0	1	4	10
TGAH-203	0	0	1	4	10	10
GPH-74-1S	0.7	0	2	3	4	10

(3) 直線性 (指示誤差) 試験

目盛校正用等価液を各測定機のマニュアルに従い3~4種類の濃度を調整し、それぞれの等価液をNO₂、NO吸収器に共洗いしながら注入し、校正曲線を作成する。なお、測定レンジは自動レンジ機構を解除し、等価液濃度に対応する最高レンジに固定して実施した。

直線性は、得られた校正曲線をもとにずれを求めこの検量線作成時の各測定レンジでの中間目盛り付近の指示値と目盛校正用等価液の濃度との差を求め、そのレンジの最大目盛り値に対する百分率を求めた。

調査結果を表5に示し、全データから求めた直線性については図3に示す。

この調査結果からは0から2.5%の範囲内にあり、JISの基準である±4%の範囲を満足していた。

表5 直線性 (指示誤差) 試験結果

項目	レンジ	目盛	指示値	差	単位: ppb		
					最大目盛割合 (%)		
GPH-74M	NO ₂	0~100	52	54	2	2.0	
		0~200	93	93	0	0.0	
		0~500	265	260	5	1.0	
	NO	0~100	60	64	4	2.5	
		0~200	73	72	1	0.5	
		0~500	186	185	1	0.2	
232	NO ₂	0~100	55	55	0	0.0	
		0~200	88	89	1	0.5	
		0~500	188	188	0	0.0	
	NO	0~100	47	49	2	2.0	
		0~200	126	129	3	1.5	
		0~500	268	270	2	0.4	
TGAH-203	NO ₂	0~500	295	295	0	0.0	
		0~1000	442	445	3	0.3	
	NO	0~500	253	270	17	3.4	
		0~1000	631	650	19	1.9	
	GPH-74M-1S	NO ₂	0~200	93	94	1	0.5
			0~500	186	187	1	0.2
0~1000			464	464	0	0.0	
NO		0~500	265	268	3	0.6	
		0~1000	464	464	0	0.0	

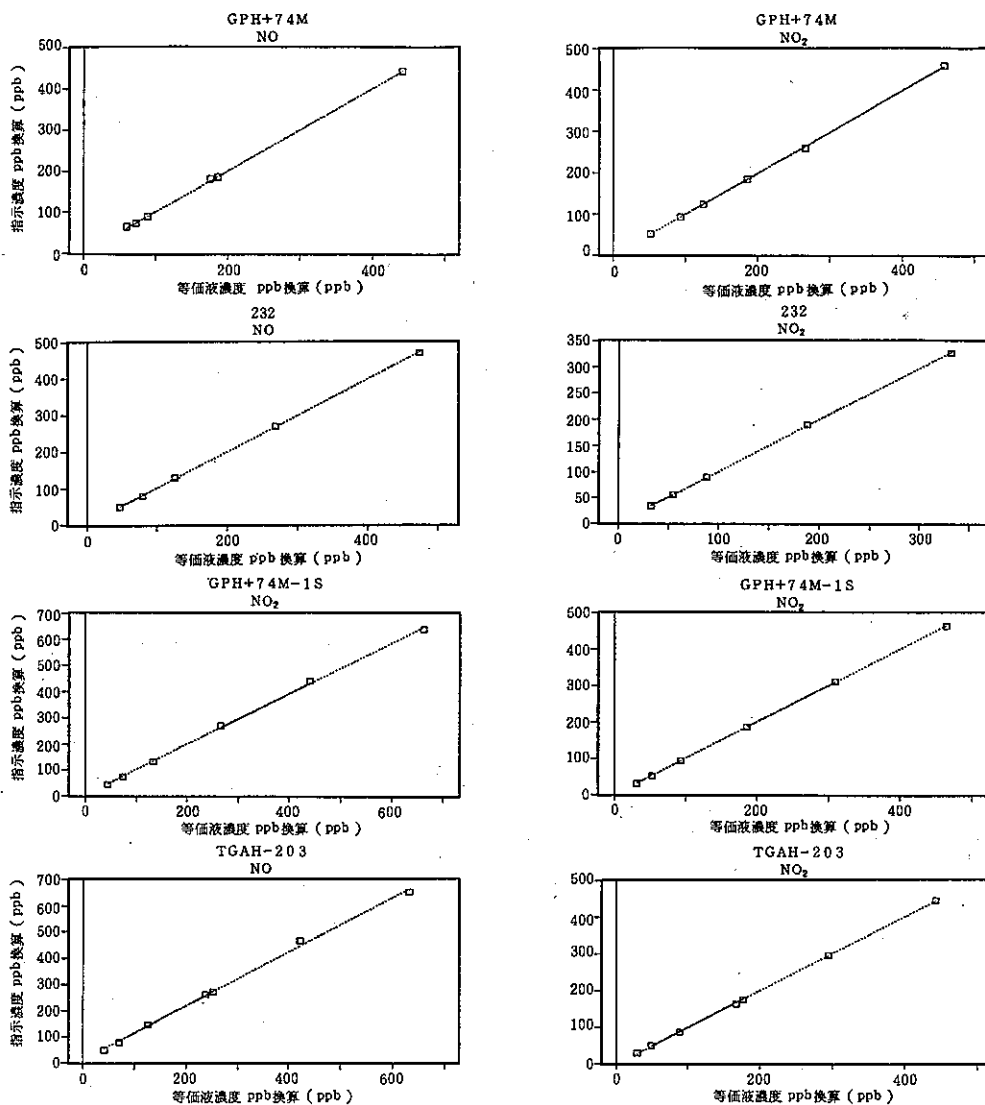


図3 直線性試験

(4) ゼロドリフト試験

試料大気の吸引を停止した状態でシーケンスプログラムを動作させ、吸収液の採取及び排出、吸光度の測定を開始及び停止に伴う24時間測定を行う。この間におけるゼロ指示の設定値からの最大偏差を求める。なお、この試験は測定レンジを測定機の最高感度に固定して実施した。

調査結果を、表6に示す。この調査結果によればJISの性能基準である±2%にはいずれの機種も満足してい

た。

(5) スバンドリフト試験

スバンドリフト試験はゼロドリフト試験と平行して行った。試験開始時にスパン値の確認を行い、24時間後及び中間にNO₂及びNO吸収器にスパン調整用等価液を共洗いしながら注入し、最終値を記録する方法によって行った。最初のスパン値と他のスパン値を比較し、差の最も大きいものをスバンドリフトとした。なお、各スパンの測定間隔は4時間以上離して設定した。

表6 ゼロドリフト試験結果

機種	項目	レンジ	最大偏差	最大目盛に対する割合 (%)
GPH-74M	NO ₂	0~100	0	0
	NO	0~100	1	1
232	NO ₂	0~100	0	0
	NO	0~100	0	0
TGAH-203	NO ₂	0~500	5	1
	NO	0~500	7	1.4
GPH-74-1S	NO ₂	0~200	0	0
	NO	0~500	0	0

表7 スバンドリフト試験

機種	項目	レンジ	最大偏差	最大目盛に対する割合 (%)
GPH-74M	NO ₂	0~200	1	0.5
	NO	0~200	1	0.5
232	NO ₂	0~200	1	0.5
	NO	0~500	8	1.6
TGAH-203	NO ₂	0~500	2	0.4
	NO	0~500	8	1.6
GPH-74-1S	NO ₂	0~200	4	2.0
	NO	0~500	4	0.8

この調査結果によれば、表7に示すようにJISの性能基準である±2%を超える機種はなかった。

(6) 流量計試験

ア 自動測定機に取り付けられている流量計はJIS Z 8761に定めるように、設計温度20℃、設計圧力760mmHgで目盛付けがしてあり、設定大気吸引流量の1.2~2倍の最大目盛りを持つこととなっている。いずれも範囲内にあった。

イ 計量誤差の確認は、最初に湿式ガスメーターを用いて基準フローメーターの校正を行う。次に自動測定機の大気採取流量を既定値に設定した後、校正した基準フローメーターを測定機の大気採取口に垂直に取り付け指示値を読み取る。この調査結果によれば表8に示すように、TGAH-203を除く他の機種は設定流量の偏差1%以下であり、JIS性能基準を満足している。

(7) 吸収液採取量の誤差試験

採取量の誤差試験は、NO₂、NOの各々の吸収器について、吸収液の計量と排液操作を原則として各々5回行い、排出された吸収液の合計量を読み取り、設定流量の

5倍量からの偏差を求める方法によった。

この調査結果によれば表9に示すようにGPH-74M-1SのNOを除いてJISの性能基準の±4%の範囲内にあった。

表8 流量計調査結果

機種	設定流量	最大目盛り (目盛比)	基準フローメーターの計測流量	偏差 (%)
GPH-74M	300	600 (2.0)	302	0.6
232	200	300 (1.5)	200	0.0
TGAH-203	150	500 (2.6)	142	-5.3
GPH-74-1S	300	600 (2.0)	294	-0.2

表9 吸収液採取量の誤差

機種	項目	設定量 (ml) (既定量×採取回数)	計測量 (ml)	偏差 (%)
GPH-74M	NO ₂	210 (42×5)	215	2.3
	NO	210 (42×5)	214	1.9
232	NO ₂	150 (30×5)	152	1.3
	NO	150 (30×5)	151	0.6
TGAH-203	NO ₂	160 (20×8)	154	-3.7
	NO	160 (20×8)	160	0.0
GPH-74-1S	NO ₂	210 (42×5)	215	2.3
	NO	210 (42×5)	222	5.7

(8) 二酸化窒素捕集率試験

ア 自動測定機の測定系による方法

二酸化窒素の捕集率の試験は計測器の試料大気流路から酸化びんを取り除き、配管を短絡した後、二酸化窒素標準ガスを試料ガス導入口から導入し、指示記録させる方法によった。約100ppbのNO₂標準ガスを導入しその時の指示濃度から捕集率を求める方法によった。

この調査結果によれば表10に示すように、捕集効率はTGAH203を除いてJISの性能基準97%以上を満足していた。

表10 二酸化窒素捕集率

機種	捕集率 (%)
GPH-74M	100.0
232	99.1
TGAH-203	94.1
GPH-74-1S	98.2

注：捕集率

$$\text{捕集率} = \frac{\text{NO}_2\text{濃度}}{\text{NO}_2\text{濃度} + \text{NO濃度} \times 0.7} \times 100$$

イ 他の比色計を用いる方法

配管から酸化びんを取り除き、NO₂ 吸収器と一酸化吸収器とを短絡する。二酸化窒素標準ガスを試料ガス導入口から30分間吸収器に導入する。その後、30分間放置後に二酸化窒素及び一酸化窒素の吸収器から発色液を分光光度計のセルに取り、吸光度を測定する。吸光度より求めた捕集率を表11に示す、90~100%の間にあった。

表11 二酸化窒素捕集率 (比色計)

機 種	捕 集 率 (%)		
	1 回目	2 回目	平 均
GPH-74M	100	100	100
232	91	93	92
TGAH-203	96	90	93
GPH-74-1S	94	85	90

(9) 一酸化窒素酸化率試験

NOの酸化率の試験は、一酸化窒素ガスを試料導入口に導入し指示記録させる方法によった。調査結果によれば表12に示すように、JISの性能基準60%以上をすべての機種で満足していた。

表12 一酸化窒素酸化率調査結果

機 種	酸 化 率 (%)
GPH-74M	90
232	83
TGAH-203	82
GPH-74-1S	67

注：酸化率 = (NO指示濃度/NO濃度) × 70%

(10) 還元率試験

ザルツマン式測定機では、NOを含まないNO₂ガスを導入した時にNO指示が現れる場合がある。これは、ザルツマン式測定機がNOとNO₂の吸気管を直列に接続して測定を行っており吸収液中でNO₂の一部が還元されNOになることからNOの測定時にNO₂の影響がでてくる。このため還元率の検討を試みた。

二酸化窒素標準ガスを試料導入口から機器に導入し、指示記録させる。この時の指示記録より還元率を求める。調査結果を表13に示す。調査結果によれば、4~19%の還元率であった。この方法では、吸収効率等の影響を受けているので参考として示す。液量、流量、酸化率、吸収効率の影響を受けない方法での確認が必要である。

表13 還元率調査結果

機 種	還 元 率 (%)
GPH-74M	4.4
232	6.8
TGAH-203	19.1
GPH-74-1S	7.3

注：還元率 (%) = (NO指示濃度 × 0.7 / (NO₂指示濃度 + NO指示濃度 × 0.7)) × 100 (%)

(11) 湿度の影響試験

湿度を変化させた標準ガスを測定した場合の指示値から湿度の影響を確認した。相対湿度42%及び76%で確認した。化学発光法との比と各湿度との比を求める。

加湿方法は、加湿器のチューブの長さを変更することにより条件を変えた。調査結果を表14に示す。傾向としては、湿度が高くなると濃度が低下する傾向が認められた。原因としては、吸着及びバブラーの構造が考えられる。昭和52年度の環境庁委託報告書によれば、テフロン管に対するNO₂吸着試験では機差は認められていないので、原因としてテフロン管以外の影響を考える必要がある。

表14 湿度影響試験

機 種	NO	NO ₂
GPH-74M	0.99	0.98
232	0.87	0.90
TGAH-203	0.97	0.94
GPH-74-1S	0.97	0.94

また、本試験では、化学発光法窒素酸化物の水分影響については、検討していないが、水分の影響が無視出来ないとのレポートもある。他の測定機と傾向が異なることから232型は湿度の影響を受けていると考えられる。

(12) 温度影響試験

温度影響試験は、室温を変化させて標準ガスに対するNO、NO₂濃度指示値の比と機器周囲温度との関係求めた。調査結果によれば温度が上昇すると濃度の低下が見られた。温度(X)と指示濃度/標準ガス濃度の比(Y)との回帰式は、表15のとおりである。

このことから、NO₂は周囲温度1℃上昇すると0.4から1.5%の割合で減少することが確認出来た。この方法では、JISの基準「5℃変化して、スバンドリフト±2の範囲内」と比べてGPH74Mのみが基準を満足している。NOについてみるとGPH74M-1Sを除いて基準

表15 温度影響試験結果

機 種	NO ₂		NO	
	傾き	切片	傾き	切片
GPH-74M	0.4×10^{-2}	1.176	1.08×10^{-2}	1.348
232	0.84×10^{-2}	1.208	1.18×10^{-2}	1.302
GPH-74-1S	0.70×10^{-2}	1.164	0.02×10^{-2}	0.961
TGAH-203	1.5×10^{-2}	0.936	—	—

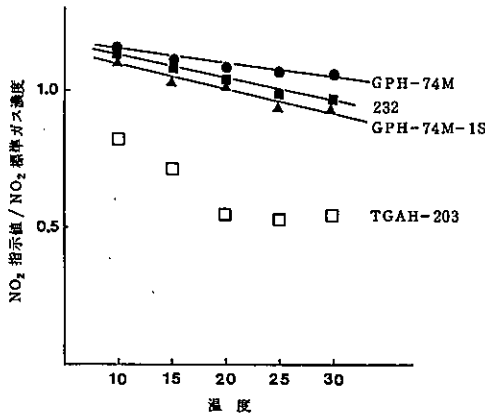


図4 温度影響変化 (NO₂)

を満足していない。TGAH-203は変化が激しく評価対象から除いた。

7 大気並行試験

実大気における機差等を確認するために並行試験を行った。調査期間は、10月から11月にかけて約2カ月間、等価液試験や標準ガス試験のあい間に行った。

今回並行試験を行ったGPH74MをX、232をYとして回帰等を求めた。相関係数ではNO₂で0.99、NOで0.98であった。またNO₂の散布図を図5に示す。化学発光法を基準として回帰式等を求めると表16のとおりである。

NO₂の傾きをみるとTGAH-203を除いて0.96~1.03であり、NOではGPH74M-1Sを除いて0.76~1.16の範囲であった。

最新の機器であるGPH74Mと232はほぼ同様な傾向にあったが、旧型機であるGPH74M-1SとTGAH203は異なった傾向を示した。

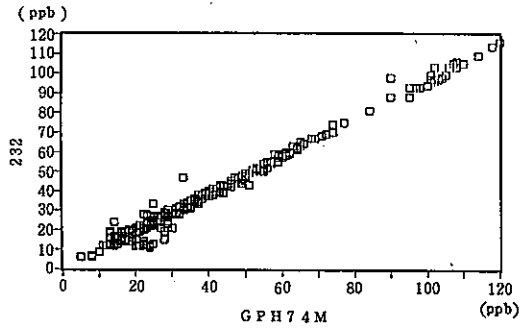


図5 NO₂の散布図

表16 化学発光法とザルツマン法との回帰等

機 種	NO ₂		NO	
	傾き	切片	傾き	切片
GPH-74M	1.03	6.79	1.16	1.93
232	0.99	6.38	1.09	1.51
TGAH-203	0.96	7.96	0.76	8.89
GPH-74-1S	0.62	2.62	1.03	11.18

8 まとめ

以上の最新の機種2種類と従前の機種2種類を用いての調査結果をまとめると以下のとおりである。①再現性、直線性、スパン及びゼロドリフト試験では、±2%以内でJISの基準は満足していた。②流量計及び吸収液量は概ねJISの基準は満足していた。③二酸化窒素捕集率は最新の機種では99%以上であり、JISの基準97%は満足していた。④湿度の影響は232型で認められた。温度影響は全ての機種において認められた。⑤実大気並行試験では、最新の機種の二酸化窒素では相関係数R=0.99と良好な関係にあった。

⑥常時測定局においては、標準ガスを用いた動的校正を実態にあった温度で行うことが必要と考えられる。⑦GPH74Mと232の間で相関が高かったこと及び酸化率はほぼ同様な値をしめている。旧型機とは異なっていた。⑧質量流量比希釈法では発生標準ガスの偏差が3%以下と良好であった。

参 考 文 献

- 1) 日本規格協会：JIS B 7953大気中の窒素酸化物自動計測器。
- 2) (財)日本環境衛生センター：窒素酸化物自動測定

器の性能試験結果報告書（環境庁大気保全局委託調査）
昭和53年3月。

3) 環境庁大気保全局：環境大気常時監視マニュアル

（改訂版）平成2年12月。

4) 平野耕一郎：窒素酸化物自動計測器の測定精度の研究
横浜市公害研究所報，7，（1982）。