

大気中の一酸化炭素自動測定機の精度試験

清 宮 隆 治 泉 川 碩 雄 吉 岡 秀 俊

1 目 的

現在東京都では、一酸化炭素(CO)濃度の測定を自動車排出ガス測定局を中心に、都内で65ヶ所で自動連続測定を行っている。

近年は、一酸化炭素濃度は常時監視を始めた昭和40年代当初に比べ大幅に低下し、全測定局で環境基準を達成している。

大気中の一酸化炭素濃度測定方法としては、環境庁告示に非分散型赤外分析計による測定方法が定められ、JIS B 7951「大気中の一酸化炭素自動計測器」で性能基準が示されている。これらの基準を満足することが、最低限の機器管理として要求されている。

現在東京都で使用されている機器のこれらの条件を確認するために、現在市販されている代表的な一酸化炭素自動測定器の精度試験を実施した。

2 調査内容

東京都にも導入されている非分散型赤外分析計を用い

た代表的な市販の4機種について精度試験を実施した。

試験は概ね、JIS B 7951にもとづく性能試験項目について実施した。一酸化炭素濃度計の性能基準の概要を表1に示す。

表1 一酸化炭素自動計測器の性能基準
(JISより抜粋引用)

項 目	性 能 基 準
繰返し性	最大目盛値の±2%以内
ゼロドリフト	最大目盛値の±2%以内
スバンドリフト	最大目盛値の±2%以内
指示誤差	最大目盛値の±5%以内
応答時間	2分30秒以内
干渉成分の影響	1ppm以下、ただし0~10ppmレンジの場合は0.5ppm以下
試料ガスの流量の変化に対する安定性	最大目盛値の±2%以内

表2 調査対象機器

機 種	APMA-3500	540	AIR-122	GIA-72M
測定範囲 (ppm)	0~5 10 20 50	0~10 20 50	0~10 20 50	0~10 20 50
レンジ切替種別 瞬時値 平均値	手動 手動・自動	自動・手動 自動・手動	手動 自動・手動	手動 自動・手動
流量計(ℓ/MIN)	1~3	0.2~2.0	0.3~3.0	0.2~2.0
校正機構 ゼロ スパン	必要なし 自動校正	ゼロガス装置 自動校正	必要なし 自動校正	ゼロガス装置 自動校正
検出器構造	クロスモデュレーション 方式	スイッチング 方式	フローチョッパー 方式	スイッチング 方式

(取扱説明書及び環境大気常時監視マニュアル(改定版)より作成)

3 調査期間

平成3年10月～12月

4 調査対象機種

調査に供した、一酸化炭素非分散型赤外線自動測定記録計の機種概要を表2に示す。

赤外線吸収方式の一酸化炭素の測定は、一酸化炭素の4.7μm付近における赤外線の吸収量を非分散型赤外線分析計を用いて行うものである。測定には試料大気中の粉じんの除去、必要に応じて水分の除去等を行った後に、試料大気を導入するものである。

測定機は図1に示すように、試料採取部、分析部、指示記録計等で構成される(図1参照)。

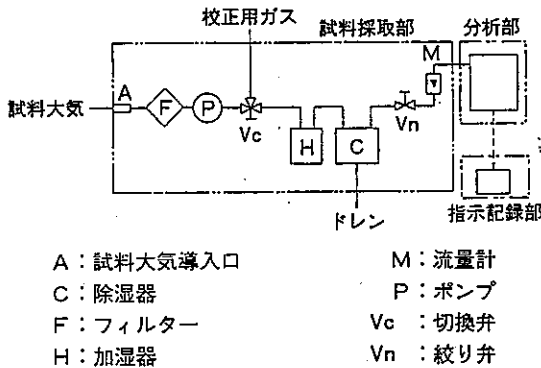


図-1 構成図例

試験に用いた機器に使用されている検出器は、比較セルと測定セルの光路の光量のバランスが変化しても原理的にはゼロドリフトが起きず、低濃度でも従前のものに比較して安定性が著しく向上しているとされている。

いずれの機種とも、メーカー又は代理店より借り上げた製作後時間経過の少ない機器である。

5 調査方法及び考察

濃度計の精度試験方法は、概ね JIS B 7951「大気中の一酸化炭素自動計測器」に準拠した。

スパン調整等に用いた標準ガスは、化学品検査協会検査済の1級品(±1.5%)を用いた。

試験条件の主要なものを以下に示す。

- ①周囲温度 温度変化試験時を除いては、20℃を標

準として設定した。

- ②相対湿度 65±20%

- ③ガス流量 計測器に定められた基準流量。

試験レンジは、0～10ppmを基準に試験を行った。ただし、APMA-3500は0～5ppmレンジを有しているため、一部の項目については、同レンジでの試験を併せておこなった。

(1) 測定範囲

測定器の測定範囲は、表2測定概要に示したとおり、3ないし4段階の濃度レンジをもっていた。

(2) 繰り返し試験

ゼロ、スパン調整後、標準ガス導入口から設定流量でスパンガスを導入し最終値を確認する。この操作を3回繰り返し、平均値を算出し、各測定値と平均値との差の最大目盛り値に対する百分率で評価を行った。

表3 繰り返し試験結果

単位: ppm

機種	1	2	3	平均	最大偏差
APMA-3500	9.96	9.97	9.97	9.96	+0.01
*APMA-3500	4.78	4.77	4.77	4.77	+0.01
540	9.67	9.69	9.66	9.68	-0.02
AIR-122	9.94	9.94	9.95	9.94	+0.01
GIA-72M	9.74	9.73	9.74	9.73	+0.01

注 * 印は5ppmレンジ調査結果

調査結果は表3に示したとおりで最大偏差は0.02ppmであるが、最大目盛り値は、いずれ機種も50ppmであり、その2%は1ppmでJISの許容限度値を満足していた。また、本試験時には10ppmレンジを使用しており、10ppmの2%は0.05ppmでこれと比べても良好な値をしめしている。

(3) 安定性試験(ゼロ、スパン試験)

①ゼロ調整用ガスを設定流量で導入し、24時間以上測定しこの間のゼロ指示値の初期値からの最大変動幅の最大目盛り値に対する百分率をゼロドリフトとした。

②ゼロドリフト試験において、試験開始時にスパン調整を行い、24時間以上及び中間に2回ゼロに替えてスパン調整用ガスを流し、指示記録させた。この間のスパン指示値の初めからの最大変動幅の最大目盛り値に対する百分率をスパンドリフトとした。

表4 安定性試験結果 単位：ppm

機種	APMA-3500	540	AIR-122	GIA-72M
開始時	9.96,*4.77	9.68	9.94	9.73
1	10.00,*4.83	9.73	9.84	10.20
2	10.00,*4.84	9.96	9.81	10.10
終了時	10.00,*4.83	9.88	9.76	10.15
最大偏差	0.04,*0.07	0.28	-0.18	0.47
フルスケール割合(%)	0.04,*0.14	0.28	0.18	0.47

注 *印は5 ppm レンジ調査結果

スパンドリフト結果を表4に示す。調査結果によれば全ての機種でJISの基準±2%以内であった。

ゼロドリフト試験では、変動幅はいずれも1目盛り(0.1 ppm)以下であり支障は認められなかった。

(4) 指示誤差試験

ゼロ及びスパン校正を行って後、中間点ガスを導入し指示記録させた。この指示値と標準ガス濃度表示値との百分率をもとめた。中間点ガスは、スパンガスと同様に化学品検査協会検査済の1級品を用いた。これの表示濃度は4.77 ppmであった。

表5 指示誤差試験結果 単位：ppm

機種	APMA-3500	540	AIR-122	GIA-72M
中間点	4.60	4.84	4.74	4.98
偏差	-0.17	0.07	0.03	0.21
フルスケール割合(%)	0.17	0.07	0.03	0.21

指示誤差試験結果を表5に示す。調査結果によれば最大目盛りに対する割合は0.03~0.21%の範囲であり、JISの基準±5%と比べて、すべての機種において基準を満足していた。

(5) 応答試験

試料大気導入口からスパンガスを導入し、スパンガス濃度の90%値に達するまで時間を測定し応答時間とした。

表5 応答試験結果 単位：秒

機種	APMA-3500	540	AIR-122	GIA-72M
応答時間	84	120	85	90

応答試験結果を表5に示す。調査結果によれば最大のMODEL 540でも120秒であり、JISの基準2分30秒(150秒)を満足していた。切替えタイミングによっては、試料ガスと比較ガスを交互に切り換える方式ではわずかのズレが考えられる。

(6) 流量変動試験

検出器の構造は、試料ガス中の一酸化炭素を触媒で除去し、試料ガスと比較する方法の機種もある。比較部の方式としては、①交互に異なるセルへ流れを切替える複光源方式 ②一定の周期で流れを切替える単光源単一セル方式 ③回転セクタを用いた単光源方式などがある。このため機構上、切替え方式を用いているものは、流量が変動すると、感度が変動することがあるのでこれを確認する必要がある。

各測定器の基準流量に対して、概ね5ないし10%の流量を変化させたときの濃度を記録した。

表6 流量変動試験結果 単位：ppm

機種	540	AIR-122	GIA-72M
+10%	0.00	0.01	0.05
+5%	0.00	0.01	0.05
-5%	0.01	0.00	-0.01
+10%	0.01	-0.01	-0.02

調査結果を表6に示す。基準濃度からの差を示す。本調査は10 ppm レンジを用いて調査を行ったのでJISによる許容限度2% (0.2 ppm) と比べていずれの機種も満足していた。

なお、APMA-3500は定圧定流量方式のため試験が実施できなかった。

(7) 干渉成分の影響試験

赤外線吸収方式では、二酸化炭素や水の赤外線吸収帯が一酸化炭素と近いために、これらの影響が懸念される。このために、干渉影響試験を実施した。

水分の影響は、相対湿度85%程度の一酸化炭素を含まない、窒素ガスを試料導入口から導入しそのときの指示値を記録した。

二酸化炭素の影響は、998 ppmの窒素バランスの標準ガス(2級品)を同じく試料導入口から導入しそのときの指示値を記録した。

いずれもゼロ点からの補正を行った。

表7 干渉成分試験結果 単位：ppm

機 種	APMA-3500	540	AIR-122	GIA-72M
水 分	0.27	0.00	0.00	0.00
二酸化炭素	0.00	0.01	0.13	0.00

JISの基準では、10 ppm以下のレンジでは0.5 ppm以下となっており、いずれもその範囲内であった。

(8) 温度特性

周囲温度の変化が分析計のセルの体積を変化させ濃度変動に寄与するかどうかを検討するために、周囲温度を変化させた。調査結果を図2に示す。これによれば最大でも0.05 ppmの変動であり10 ppmレンジの0.02%であった。

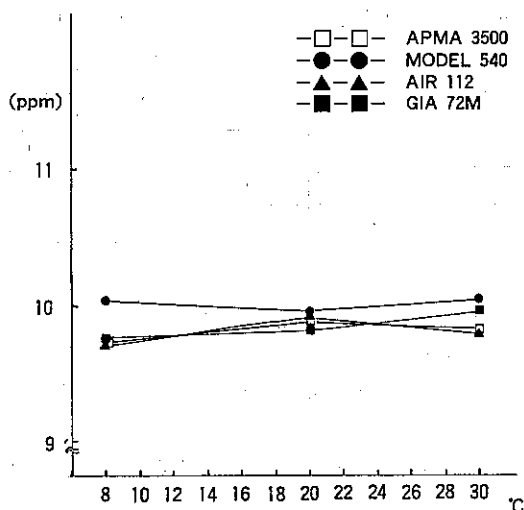


図-2 温度変化

(9) 変動応答性試験

道路沿道で環境測定を実施している自動車排出ガス測定局などでは、急激な濃度変動考えられるため、濃度変動に対する追従性を検討した。調査方法としては、大気試料導入口からスパンガスとゼロガス(窒素ガス)を1分ごとに切替え導入し1時間値で評価を行った。

表8 変動応答性試験結果 単位：ppm

機 種	APMA-3500	540	AIR-122	GIA-72M
濃 度	2.45	2.38	2.25	2.20

試験結果を表8、チャート例を図3に示す。スパンガス濃度が4.77 ppmのため、これの1/2として2.38 ppmを基準に評価を行うと、最も変動の大きかったGIA-72Mでも0.18 ppmで最大目盛りの2%以下の違いであり、変動の激しい場所でも誤差は少ないと考えられる。

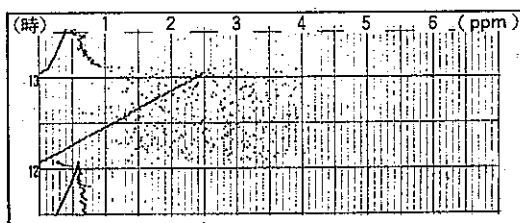


図3 変動応答性試験チャート

(10) 平行試験結果

実大気における器差等を確認するために、平行試験を実施した。調査期間中は他の調査もあわせて実施した。

平行試験期間は、11月から12月初めの、晩秋から初冬で大気も安定し年間でも高濃度の出現しやすい時期であった。

調査方法としては、集合採気管より環境大気を導入し各測定気に分岐し、それぞれの仕様にもとづき採気分析をした。

調査期間中のデータの概要を表9に示す。

表9 平行試験結果概要 単位：ppm

機 種	APMA-3500	MODEL 540	AIR-112	GIA-72M
平均	1.029	0.988	1.030	1.022
最大	4.30	3.91	4.22	4.22
最小	0.19	0.19	0.02	0.02
データ数	691	703	716	697

各1時間値より求めた、回帰式等を表10、散布図の一例を図4に示す。

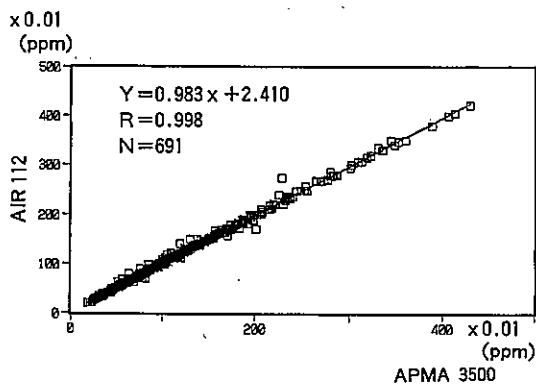


図4 散布図例

これによれば、傾きは0.929から1.066、切片は+3.225から-2.590、相関係数は0.98以上であった。

6 まとめ

以上の4種の測定器の調査結果についてまとめると以下のとおりである。

- ① 今回実施したすべての試験項目の結果は JIS の性能基準を満足していた。
- ② 変動応答性についても、機種間差が最大目盛りの2%以下と良好な結果であった。
- ③ 平行試験でも各機種間の相関係数R=0.98以上あり、

表10 1時間値による各測定機の回帰式等

	APMA-3500	MODEL 540	AIR-112	GIA-72M
APMA-3500		R=0.929X + 3.225 R=0.995 N=690	Y=0.983X + 2.410 R=0.998 N=691	Y=0.982X + 1.092 R=0.988 N=681
MODEL 540	Y=1.066X - 2.590 R=0.995 N=690		Y=1.050X - 0.235 R=0.995 N=702	Y=1.048X - 1.575 R=0.994 N=693
AIR-112	Y=1.013X - 2.153 R=0.998 N=691	Y=0.942X + 1.178 R=0.995 N=702		Y=0.996X - 1.090 R=0.997 N=695
GIA-72M	Y=1.015X - 0.825 R=0.998 N=681	Y=0.943X + 2.512 R=0.994 N=693	Y=0.998X + 1.616 R=0.997 N=695	

器差は小さかった。

④使い勝手は、各機種とも似た傾向にあり、特に不都合なところはなかった。時間値等をデジタルで印字する機器は現地でのデータの確認には有効であろう。

参考文献

- 1) 日本規格協会：JIS B 7951 大気中の一酸化炭素自動計測器。
- 2) 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。
- 3) (社)日本分析機器工業会：公害計測機器検査基準等作成についての調査報告書（一酸化炭素測定用計測器）平成元年3月