

7 自動測定機の正確性、再現性に関する 調査研究について

内 田 利 勝 小 玉 博 英

目 的

本調査研究は環境庁よりの委託によって全国公害研協議会が、現在普遍的に使用されている各種の自動測定機について、その正確性と再現性を検討したものである。福井県はA班（班長、岡山県）に参加し、ザルツマン法による自動測定機の精度に関して検討したので報告する。

供試測定機

この調査研究にあたり、下記の測定機を使用した。

測定機	窒素酸化物測定機
製造会社	電気化学計器
型式名	GP-5B
製造年月	昭和47年2月
使用レンジ	0.5 ppm
標準ガス発生装置	
製造会社	紀本電子
型式名	SSG-1型

(1) NO₂インピンジャーの吸収効率試験

1) 絶対的吸収効率

自動測定機は所定の感度（等価液法），流量，液量に合わせ，NO₂パーミエーションチューブを用いた低濃度ガス発生装置を使用して動的検定を行なった。使用レンジは0.5 ppmに統一し発生ガス濃度はフルスケールの約90%値とした。発生装置からの低濃度NO₂ガスは手分析法にてチェックした（昭和47年7月窒素酸化等にかかる環境基準専門委員会報告）。

表1-1 絶対的吸収効率

No.	標準ガス濃度 CS (ppm)	測定濃度 CA (ppm)	濃度差 (ppm) S = CA - CS	吸収効率 (%) $q = \frac{CA}{CS} \times 100$
1	0.480	0.427	-0.053	89.0
2	0.459	0.423	-0.036	92.2
3	0.486	0.430	-0.056	88.5
4	0.458	0.446	-0.012	97.4
5	0.435	0.442	+0.007	101.6
6	0.455	0.446	-0.009	98.0
平均	0.462	0.436	-0.026	94.4

測定条件

使用レンジ 0.5 ppm 測定流量 300 ml/min

標準ガス発生温度 30℃

測定液量 43.2 ml

室温 12℃

標準ガス濃度 (CS) はザルツマン法 (吸引時間 30 分) でチェックした。

〔考察〕

表 1-1 に絶対的吸収効率の試験結果を示す。吸収効率は 88.5～101.6% で平均値は 94.4% であった。吸収効率の変動がやや大きかった原因として、標準ガス濃度をチェックしたエアープンプの定量性が若干悪かったためかと考えられる。今回、パーミューションチューブ法による測定機の校正を約 0.4～0.5 ppm の濃度範囲で実施した結果、測定機の指示と約 5% の差で一致した。今後測定機の校正には実際の環境濃度に近い範囲で実施することが好ましい。

2) 相対的吸収効率

相対的吸収効率は酸化器を通さず、NO、NO₂ インピンジャーを直結して NO₂ を測定した。

吸収効率の算出は次式による。

$$q = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$$

q: 吸収効率

C₁: 第 1 番目インピンジャーによる濃度

C₂: 第 2 番目インピンジャーによる濃度

表 1-2 相 対 的 吸 收 効 率

No	1 番目 I 濃度 C ₁ (ppm)	2 番目 I 濃度 C ₂ (ppm)	吸収効率 (%) $qc = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \times 100$	備 考
1	0.475	0.015	96.9	
2	0.460	0.015	96.8	
3	0.445	0.015	96.7	
4	0.445	0.015	96.7	
5	0.445	0.015	96.7	
6	0.450	0.015	96.8	
平均	0.453	0.015	96.8	

測定条件

使用レンジ 0.5 ppm

測定流量 300 ml/min

1 連数 2 連

測定液量 43.2 ml

標準ガス発生温度 30℃

室温 12℃

〔考 察〕

表 1 - 2 に相対的吸収効率の試験結果を示す。相対的吸収効率は平均 9 6.8 % で変動も少なかった。今回の予備実験として、第 1 と第 2 のインピンジャーの間に酸化器（通常の測定状態）を置いた時の相対的吸収効率は 7 9.4 % であった。この原因はパーミューションチューブの純度（NO 含有）の不良はよるか今後検討する必要がある。

(2) 流量計の精度試験

1) 測定機の流量の安定性について

指定の標準流量計を測定機に直列に連結し、4 時間毎に時間帯の中央での瞬間流量を比較測定した。ただし、設定流量は標準流量計により測定機の流量とした。

表 2 - 1 測定機の流量の安定性試験

No	測定機流量計読み	標準流量計読み	比 = $\frac{v_m}{v_s}$
	v_m (ℓ/min)	v_s (ℓ/min)	
1	298	304	0.98
2	296	302	0.98
3	301	307	0.98
4	297	303	0.98
5	301	308	0.98
6	300	308	0.97
7	301	308	0.98
8	304	310	0.98
9	307	313	0.98
平均	301	307	0.98

所定の設定流量 $v_s = 300 \text{ ml/min}$

測定機流量計読み $v_m = 301 \text{ ml/min}$

標準流量計読み $v_s = 307 \text{ ml/min}$

〔考 察〕

表 2 - 1 に測定機の流量の安定性試験結果を示す。

表 2 - 2 はリセット動作後の流量の経時変化を示す。この結果、リセット動作後流量は約 30 分後に設定流量に近づくため、流量の読みは 30 分後に読むことにした。

表 2 - 2 リセット動作後の流量の変化

	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	平均
1	292	295	297	287	298	298	297	297	298	300	301	297
2	294	294	296	287	297	296	298	298	298	298	300	296
3	290	295	298	287	308	307	308	310	308	309	310	304
4	293	294	294	287	299	300	302	301	301	302	303	299
5	290	294	295	285	298	301	300	303	304	303	304	299
6	292	297	298	302	302	304	302	304	304	307	307	302
平均	292	295	296	298	300	301	301	302	302	303	304	

測定機の流量変動は設定流量に対して5%以下であった。しかし、現地の観測局の測定機においては設定流量に対し±10%以上の変動がある。この原因として、ポンプの安定性の欠如、酸化器のノズルのツマリ、インピンジャーからの吸収液の飛沫による細管のツマリ等によると思われる。

2) 流量計の絶対的変動

1)と同様に通常測定状態にして流量を所定流量に設定後、標準流量計で5分間隔にそれぞれの流量を読み取り、測定機の流量計の精度を比較した。

表 2-3 流量計の絶対的変動

No.	測定機流量計読み $v_m (ml/min)$	標準流量計読み $v_s (一定 ml/min)$	比 $= \frac{v_m}{v_s}$
1	290	298	0.97
2	292	299	0.98
3	291	299	0.97
4	291	299	0.97
5	291	298	0.98
6	292	298	0.98
7	292	299	0.98
8	291	299	0.97
9	290	298	0.97
10	290	298	0.97
11	291	299	0.97
12	291	299	0.97
平均	291	299	0.97

表2-3に流量計の絶対的変動試験の結果を示す。測定機と標準流量計との読みはそれぞれ平均291 ml/min, 299 ml/minでありその比は0.97%であった。この結果、測定機の流量計の精度は±3%以内であった。

(3) 通気流量の変動試験

1) 電圧による変動

スライダックを使用して、使用電源電圧を90Vから110Vまで5V間隔で昇圧させ、各電圧で5分以上の安定時間後それぞれの流量をチェックした。

表3-1

電圧による変動

No.	90V	95V	100V	105V	110V	d (%)	U (%)
1	290	296	298	300	304	3	2
2	284	295	297	300	305	4	3
3	290	302	300	305	305	3	2
4	295	298	303	310	310	3	2
5	302	308	306	310	310	1	1
6	292	298	303	308	308	4	2
7	300	302	308	308	310	3	1
8	300	302	305	308	308	2	1
平均	294	300	303	306	308	3	2

$$\text{降 圧 変 動 率} \quad d = \left| \frac{V_{90} - V_{100}}{V_{100}} \right| \times 100$$

$$\text{昇 圧 変 動 率} \quad U = \left| \frac{V_{110} - V_{100}}{V_{100}} \right| \times 100$$

〔考 察〕

表 3-1 に電圧変動による流量変動の試験結果を示す。電圧の変動 $100 \pm 10 \text{ V}$ に対して流量の昇圧，降圧変動率はそれぞれ 3%，2%であった。

2) 機械的変動

機械的変動としてリセット時の流量変動をチェックした。リセット動作は強制的に行ない，計量はリセット動作後 5 分間とした。

表 3-2 機 械 的 変 動

項目 \ 回	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均 V_a	v_a (%)
測定機流量 v_x	296	301	304	303	300	307	302	305	303	305	301	302	1
差 $\Delta v = v_x - V_a$	6	1	2	1	2	5	0	3	1	3	1	Δv_a 2	$v_{\max}$ (%) 2

$$\text{平均変動率} \quad v_a(\%) = \frac{\Delta v_a}{V_a} \times 100$$

$$\text{最大変動率} \quad v_{a \max}(\%) = \frac{\text{Max } \Delta v_a}{V_a} \times 100$$

〔考 察〕

表 3-2 に機械的変動による流量変動の試験結果を示す。機械的変動による測定機の流量は平均，最大変動率それぞれ 1%，2%であった。この結果からリセット動作（機械的変動）による流量変動はほとんどないが，表 2-2 に示したようにリセット動作により設定流量に対して平均 $\pm 10 \text{ ml/min}$ の流量の増減がみられた。

(4) 測定値の誤差要因試験

1) 電圧変動による誤差試験

前記試験(3)の 1)電圧による変動に準じてインピンジャー部にフルスケール 50%値の等価液を入れて測定値のチェックを行なった。

表 4-1 電圧変動による誤差試験

No	C 90 (ppb)	C 95 (ppb)	C 100 (ppb)	C 105 (ppb)	C 110 (ppb)	D (%)	U (%)
1	248	246	245	245	245	1.2	0.0
2	250	251	252	252	252	0.8	0.0
3	250	250	250	250	250	0.0	0.0
4	250	250	250	250	250	0.0	0.0
5	250	250	250	250	250	0.0	0.0
6	250	250	250	250	250	0.0	0.0
平均	250	250	250	250	250	0.0	0.0

$$\text{降圧変動率} \quad D = \frac{C_{90} - C_{100}}{C_{100}} \times 100$$

$$\text{昇圧変動率} \quad U = \frac{C_{110} - C_{100}}{C_{100}} \times 100$$

〔考 察〕

表 4-1 に電圧による誤差試験結果を示す。この結果、電圧による検出部の誤差は電圧変動 100 ± 10 V に対してほとんどないと思われる。

2) 流量変動による誤差試験

流量を規定流量の 80%, 100%, 120% と変化させ、各設定流量について約 0.40 ppm の発生ガス (NO₂ ガス) を通気しながら指示値をチェックした。

表 4-2 流量変動による誤差試験

規定流量 300 ml

No	80%流量 C 0.8	100%流量 C 1.0	120%流量 C 1.2	d (%)	i (%)	備 考
1	0.308	0.380	0.455	1.3	0.2	
2	0.315	0.370	0.448	6.4	0.9	
3	0.309	0.376	0.451	2.7	0.0	
平均	0.311	0.375	0.451	3.7	0.2	

$$\text{減量変化率} \quad d = \left(\frac{C_{0.8}}{C_{1.0}} \times \frac{100}{0.8} - 100 \right) \%$$

$$\text{増量変化率} \quad i = \left(\frac{C_{1.2}}{C_{1.0}} \times \frac{100}{1.2} - 100 \right) \%$$

〔考 察〕

表 4-2 に流量変動による誤差試験結果を示す。流量による測定値の増量、減量変化率はそれぞれ 0.2%, 3.7% であった。

二酸化窒素の流量変動による測定値の補正には，設定流量の120%まで流量の増分のみ考慮すればよいが，減量の場合流量の他，減量変化率d（平均3.7%）も加えて補正する必要があると考えられる。

(5) ドリフト試験

1) ゼロドリフト試験

吸引ポンプのみをストップさせ，自動記録状態によりゼロ点変動巾を4時間毎に読み取った。

表 5-1 ゼロドリフト試験

№	ゼロドリフト Z, D (ppb)	ドリフト率 Z d (%)
1	2	1%以下
2	2	"
3	2	"
4	3	"
5	2	"
6	2	"
平均	2	"
24時間中 最大		Z d max "

$$\text{ゼロドリフト率 } Z d = \frac{Z d}{F, S} \times 100$$

〔考 察〕

表5-1にゼロドリフト試験の結果を示す。ゼロドリフトは2～3 ppbでゼロドリフト率は1%以下であった。

2) スパンドリフト試験

フルスケール90%値の等価液を使用し1時間毎のドリフト値を読み取った。なお1時間毎に等価液を調製したうえ液交換を行ない，指示値を所定濃度に設定後吸引を停止して1時間（所定通気時間）放置した。

表 5-2 スパンドリフト試験

No.	ゼロドリフト	スパンドリフト S D (ppb)	ドリフト率 S d (%)	分析部 温度(℃)
1	0	4 5 2	9 0. 4	1 8. 0
2	2	4 4 5	8 9. 0	1 8. 0
3	3	4 4 7	8 9. 4	1 8. 5
4	2	4 4 7	8 9. 4	1 8. 0
5	1	4 4 4	8 8. 4	1 8. 5
6	1	4 4 8	8 9. 6	1 8. 8
7	3	4 4 7	8 9. 4	1 9. 2
8	2	4 4 7	8 9. 4	1 9. 2
平均	2	4 4 7	8 9. 3	1 8. 5
最大	3			

$$\text{スパンドリフト率 } S d = \frac{S D}{F, S} \times 100$$

〔考 察〕

表 5-2 にスパンドリフト試験の結果を示す。スパンドリフトの平均は 4 4 7 ppb, ドリフト率は 8 9. 4 % で約 1 % の変動内に入ると推定される。分析部の温度はほぼ 1 8 ~ 1 9 °C の範囲にあり、測定吸収液の発色に支障がないものと思われる。

(6) 吸収液量変化試験

測定前 Q_s は自動計量させた後メスシリンダーで計量し、増減量分を補正し、1 時間測定後 Q_e を計量し測定前後の液量を試験した。

表 6-1 吸収液量の変化試験

No.	測定前 Q_s (ml)	測定後 Q_e (ml)	減少率 qd (%)	外気温度 (℃)	外気湿度 (%)
1	4 4. 0	4 2. 2	9 8	1 5. 8	5 3
2	4 3. 5	4 2. 5	9 8	1 5. 5	5 2
3	4 3. 7	4 2. 5	9 8	1 5. 2	5 2
4	4 3. 9	4 2. 5	9 8	1 4. 8	5 1
5	4 3. 5	4 3. 0	1 0 0	1 2. 0	5 2
6	4 4. 0	4 2. 5	9 8	1 2. 2	5 2
7	4 3. 5	4 3. 5	1 0 1	1 2. 2	5 2
8	4 4. 1	4 2. 5	9 8	1 3. 0	5 2
9	4 3. 5	4 2. 5	9 8	1 3. 0	5 2
平均	4 3. 7	4 2. 6	9 9	1 3. 7	5 2

設 定 液 量 4 3. 2 ml

$$\text{減 少 率} = \frac{\text{測定後の流量}}{\text{設定流量}}$$

〔考 察〕

表 6 - 1 に吸収液量変化の試験結果を示す。吸収液の採取量の変動は設定液量の 2 % 以下であった。また、測定後の吸収液の減少率は 9 8 % 以上であり通気による液量の損失はほとんどなかった。液量損失におよぼす温度と湿度の影響は温湿度がほぼ一定な条件下（室内空気）で実施したためこれらの影響は確認できなかった。表 6 - 2 に手動、自動による計量の繰返し試験結果を示す。

表 6 - 2 手動、自動による計量の繰返し試験

No	手動による計量 (ml)		自動による計量 (ml)	
	NO	NO ₂	NO	NO ₂
1	4 3. 0	4 4. 2	4 2. 0	4 0. 5
2	4 2. 5	4 4. 0	4 2. 4	4 0. 8
3	4 2. 0	4 3. 8	4 2. 8	4 0. 5
4	4 2. 1	4 3. 7	4 1. 6	4 0. 4
5	4 2. 5	4 4. 4	4 2. 5	4 0. 7
6	4 3. 0	4 4. 0	4 2. 4	4 0. 8
7	4 1. 8	4 4. 0	4 3. 0	4 0. 5
8	4 3. 8	4 4. 0	4 2. 4	4 0. 5
9	4 2. 8	4 4. 0	4 2. 5	4 0. 5
10	4 2. 4	4 4. 0	4 2. 5	4 1. 0
平均	4 2. 5	4 4. 0	4 2. 4	4 0. 6

NO においては手動、自動による吸収液の採取量はそれぞれ 4 2. 5 ml, 4 2. 4 ml であったが、NO₂ においては 4 4. 0 ml, 4 0. 6 ml で約 1 0 % 近い差がみられた。今後吸収液量の設定には自動測定の状態にて計量棒を調節することが好ましい。

ま と め

電気化学計器製の窒素酸化物測定機（GP - 5 B）の正確性と再現性に関して検討した結果、この測定機を使用するにあたり若干の知見を得たので列記する。

1) 酸化器を取付た時の吸収効率の低下

相対的吸収率は 9 7 % 以上であったが、第 1 と第 2 インピンジャーの間に酸化器（通常の測定状態）を置いた時相対的吸収率が約 8 0 % に低下した。この吸収率が NO₂ パーミューションチューブに不純物（NO）を含有していたためによるか今後検討したい。

2) 流量の精度試験

流量の変動, および流量計の精度はそれぞれ5%, 3%以下であったが, リセット動作後の流量は設定流量に対して±3%の変動があった。

3) 流量変動による誤差試験

流量による測定値の増量, 減量変化率はそれぞれ0.2%, 3.7%であった。

流量変動による測定値の補正には, 設定流量の120%まで流量の増分のみ考慮すればよいが, 減量の場合流量の他, 減量変化率も加えて補正する必要がある。

4) 吸収液量変化試験

通気による液量の損失はほとんどなかった。しかし吸収液の採取量が手動と自動では10%近い誤差が生じるため, 今後吸収液量の設定には自動測定の状態にて計量棒を調節することが望ましい。

