

7 自動測定機の精度（正確性・再現性）に関する研究について

石田 幸洋 酒井 信行
内田 利勝 安井 新

A オキシダント自動測定機

I 目的

本研究は環境庁よりの委託により全国公害協議会が現在普遍的に使用されている各種の自動測定器について、その正確性と再現性を検討するものである。福井県はB班（班長、静岡県、項目～測定器保守管理試験）に参加し、向流吸気管法によるオキシダント計の精度に関し検討したので報告する。

II 方法

1. 供試測定器

本研究にあたり下記測定器を使用した。

測定器	オキシダント計	オゾン発生器
製造会社	電気化学計器	電気化学計器
型式名	GX-6型	（型式名なし）
製造年月	1974年5月	1975年11月
使用レンジ	0～0.5 ppm	発生能力 流量5 L/minで0～0.5 ppm

注）オゾン発生器は電気化学により借用。各測定器のフローシートは、図1-1～2に示す。

III 結果

1. 長期安定性試験

1) ゼロドリフト試験

ゼロ点をフルスケール上の+5%の位置に設定し、ゼロガスを5日間無調整で連続導入した。

1日毎、24個の1時間平均値のうち、ゼロ点からのプラス側及びマイナス側のドリフトの最大値を測定し、各々フルスケールに対する百分率で表わす。

表-2

経日数	プラスドリフト		マイナスドリフト	
	最大値 (ppm)	フルスケールに 対する百分率 (%)	最大値 (ppm)	フルスケールに 対する百分率 (%)
1日目	0.000	0.0	0.000	0.0
2	0.000	0.0	0.000	0.0
3	0.000	0.0	0.000	0.0
4	0.000	0.0	0.000	0.0
5	0.000	0.0	0.000	0.0
最大値	0.000	0.0	0.000	0.0

$$\text{注) ゼロドリフト率} = \frac{\text{最大 巾}}{\text{フルスケール}} \times 100 (\%)$$

ゼロガスフィルター（ガス経路）は、図2-1～2に示す。

試験実施時の周囲条件

	試験開始時	試験終了時
商用電源	99.2 V	100.3 V
室温	19.1 ℃	18.8 ℃
ガス温	19.0 ℃	18.2 ℃
吸収液流量	44.3 ml/15 min	43.8 ml/15 min
ガス流量	3.0	3.0 L/min

考察、表2にゼロドリフト試験結果を示した。これによるとゼロドリフトは試験期間、5日間を通して、ゼロドリフト率は0.0%と非常に良好な結果が得られた。

2) スパンドリフト試験

オキシダント計にオゾン発生器より0.200ppmのオゾンが発生させ5日間無調整で連続導入し、毎日9～10、13～14、16～17時の1時間平均値と1%KI法による測定値とからスパンドリフト率を求めた。

注) オゾン発生器へのAIRはゼロガスフィルター通過後のものを使用した。

表-3

時 間		指 示 値 (A) (ppm)	K I 法 O ₃ 濃度 (B) (ppm)	スパンドリフト (%)	A / B
1 日 目	9 ～ 10 時	0.2 0 0	0.1 9 0	2.0	1.0 5 3
	13 ～ 14 時	0.1 9 3	0.1 8 1	2.4	1.0 6 6
	16 ～ 17 時	0.1 9 0	0.1 7 5	3.0	1.0 8 6
2	9 ～ 10 時	0.1 9 1	0.1 7 4	3.4	1.0 9 8
	13 ～ 14 時	0.1 9 3	0.1 8 6	1.4	1.0 3 8
	16 ～ 17 時	0.1 9 5	0.1 8 6	1.8	1.0 4 8
3	9 ～ 10 時	0.2 1 5	0.2 0 9	1.2	1.0 2 9
	13 ～ 14 時	0.2 1 6	0.2 1 0	1.2	1.0 2 9
	16 ～ 17 時	0.2 1 4	0.2 0 7	1.8	1.0 3 4
4	9 ～ 10 時	0.2 0 4	0.2 0 0	0.8	1.0 2 0
	13 ～ 14 時	0.2 0 0	0.1 9 0	2.0	1.0 5 3
	16 ～ 17 時	0.2 0 0	0.1 8 7	2.6	1.0 7 0
5	9 ～ 10 時	0.2 0 3	0.1 8 5	3.6	1.0 9 7
	13 ～ 14 時	0.1 9 1	0.1 7 5	3.4	1.0 9 1
	16 ～ 17 時	0.1 9 9	0.1 9 0	1.8	1.0 4 7

(平均1.057)

$$\text{注) ・スパンドリフト率} = \frac{(A) - (B)}{\text{フルスケール (ppm)}} \times 100 (\%)$$

・本試験ではオキシダント計の向流吸収管は毎朝、水洗後使用した。

試験実施時の周囲条件

	試験開始時	試験終了時
商用電源	100.5 V	101.2 V
室温	18.7℃	19.1℃
ガス温 (O ₃)	23.5℃	24.1℃
吸収液量	44.3 $\frac{ml}{15min}$	44.1 $\frac{ml}{15min}$
ガス流量	適時調整	3.0 $\frac{l}{min}$

考察 表-3 にスパンドリフト試験結果を示す。この結果によると、スパンドリフト率は試験期間5日間を通して、プラス側のみで、0.8～3.6%内の変動であった。分析部の温度は16～21℃、ガス温は17～24℃の範囲にあり測定吸収液の反応（発色）には支障がないと思われる。

参考 オキシダント計は試験にあたり、取扱説明書に従って、スパン調整（重量濃度）した。同時に1%KI法のI₂溶液（ファクター既知）でスパン液を作成して両法での指示値の差をみた。

	0.200ppm	0.300ppm	0.400ppm
オキシダント取説法	0.201	0.302	0.400
1%KI法液（f既知）	0.194	0.291	0.387

3) 空気流量安定性

5日間、無調整連続運転で1日毎朝夕2回空気流量を読んで変動をみた。

注) オキシダントは0.4 ppmで、スパン調整で0.2, 0.3 ppmはリニアライザーの正常動作の確認のため

尚、流量は0.05 $\frac{l}{min}$ 読取った。

表-4.

		指示流量 ($\frac{l}{min}$)	設定流量よりのズレ	変動率 (%)
1日目	午前9時	3.00	±0.00	±0.0
	午後5時	3.00	±0.00	±0.0
2日目	午前9時	3.05	±0.05	+1.7
	午後5時	3.00	±0.00	±0.0
3日目	午前9時	3.00	±0.00	±0.0
	午後5時	2.95	-0.05	-1.7
4日目	午前9時	2.95	-0.05	-1.7
	午後5時	2.95	-0.05	-1.7
5日目	午前9時	3.00	±0.00	±0.0
	午後5時	3.00	±0.00	±0.0

考察 流量安定性試験結果は表-4に示した。この結果よりオキシダント計の流量安定性は-1.7～+1.7%の範囲内であり非常に安定していた。

参考 本測定器の流量計の精度は湿式ガスメーターで試験すると、3.0 $\frac{l}{min}$ のところで+1.2%の誤差であった。

4) 吸収液流安定性

5日間、無調整連続運転で1日毎、15分間の積算量を連続して3回測定し変動をみた。但し、測定毎、空気流量を一時止めて計量した。

表-5.

		指 示 流 量 (ml/15min)	平均値からのズ レ (ml/15min)	変 動 率 (%)
1 日 目	第1回目	4 4.3	+ 0.1	+ 0.2
	2	4 4.1	- 0.1	- 0.2
	3	4 4.2	± 0.0	± 0.0
	平 均 値	4 4.2		
2 日 目	第1回目	4 4.0	- 0.2	- 0.5
	2	4 4.3	+ 0.1	+ 0.2
	3	4 4.2	± 0.0	± 0.0
	平 均 値	4 4.2		
3 日 目	第1回目	4 4.0	- 0.1	- 0.2
	2	4 4.1	± 0.0	± 0.0
	3	4 4.1	± 0.0	± 0.0
	平 均 値	4 4.1		
4 日 目	第1回目	4 3.5	+ 0.1	+ 0.2
	2	4 3.5	+ 0.1	+ 0.2
	3	4 3.3	- 0.1	- 0.2
	平 均 値	4 3.4		
5 日 目	第1回目	4 3.8	- 0.1	- 0.2
	2	4 4.0	+ 0.1	+ 0.2
	3	4 4.8	- 0.1	- 0.2
	平 均 値	4 4.9		

考察 吸収液流量安定

性試験結果は表-5に示した。この結果より吸収液流量安定性は試験期間5日間では-0.5~+0.2%範囲内にあった。この変動は測定器の電源として商用電源を使用しているための電源の変動及び送液用隔膜の劣化等が考えられる。

2. 電圧変動による吸収液量の変動試験
スライダックを使用し、電源電圧を90~110Vまで5V

間隔で昇圧させて10分以上安定させた後、15分間の積算流量を記録した。

表-6.

回 数	電 圧				
	90V	95V	100V	105V	110V
第1回	4 5.5	4 5.3	4 5.7	4 5.5	4 6.2
2	4 5.0	4 5.4	4 5.5	4 5.8	4 6.3
3	4 5.3	4 5.4	4 5.8	4 6.0	4 6.4
4	4 5.3	4 5.5	4 5.8	4 6.0	4 6.2
5	4 5.2	4 5.5	4 5.8	4 5.8	4 6.2
6	4 5.4	4 5.4	4 5.8	4 6.2	4 6.1
平 均	4 5.3	4 5.4	4 5.7	4 5.9	4 6.2

100V時との誤差(%) -0.9 -0.7 ±0.0 +0.4 +1.1(%)

考察 電圧変動による吸収液量の変動試験

試験結果は表-6に示した。この結果より、電圧90~110Vの範囲内では、昇圧と共に吸収液量は多くなる傾向がみられるが、その範囲は-0.9~+1.1%であった。

3. 吸収液量変動による測定値の変動試験

オゾン発生器から約0.250ppm濃度のオゾンガスを発生させ、オキシ

ダント計に吸引させ、吸収液流量を変動(±20%付近)させた時の測定値の変動をみた。(くり返し3回実施)

表-7

回数	- 20 %				0 %				+ 20 %			
	流量 ml/15 min	Ox計機度 (A) ppm	K I 法 (B) ppm	(A)/(B)	流量 ml/15 min	Ox計機度 (A) ppm	K I 法 (B) ppm	(A)/(B)	流量 ml/15 min	Ox計機度 (A) ppm	K I 法 (B) ppm	(A)/(B)
1	35.0	0.348		1.381	46.0	0.257		1.020	55.8	0.223		0.885
2	34.8	0.351	0.252	1.393	45.9	0.258	0.252	1.024	56.0	0.224	0.252	0.889
3	35.2	0.347		1.378	46.3	0.255		1.012	55.7	0.221		0.877

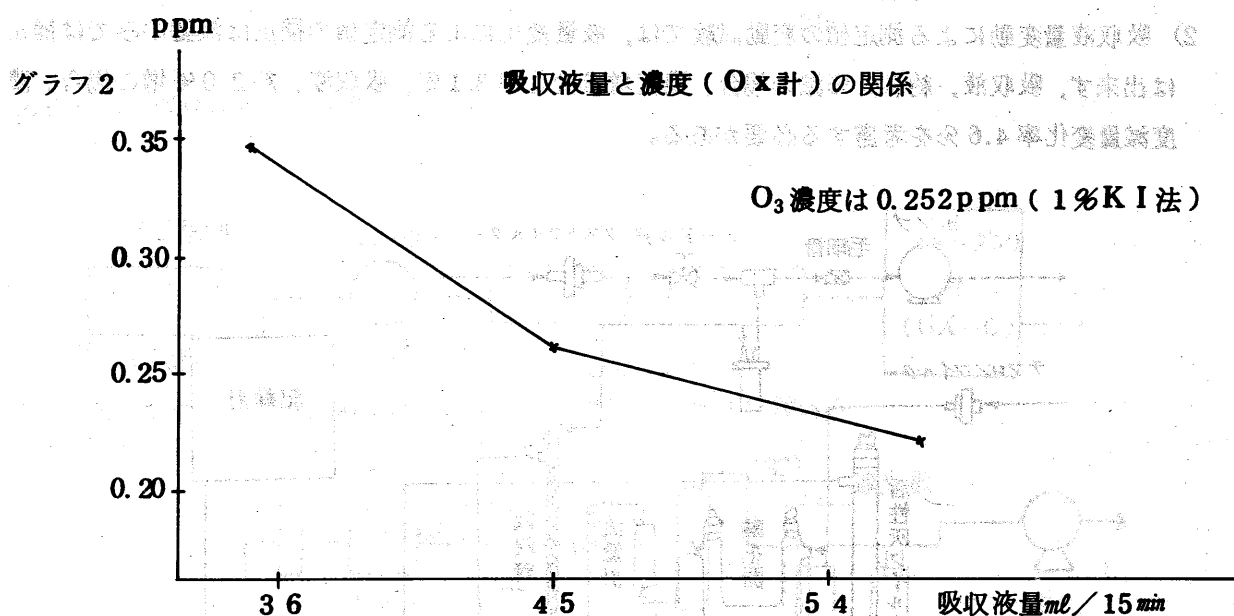
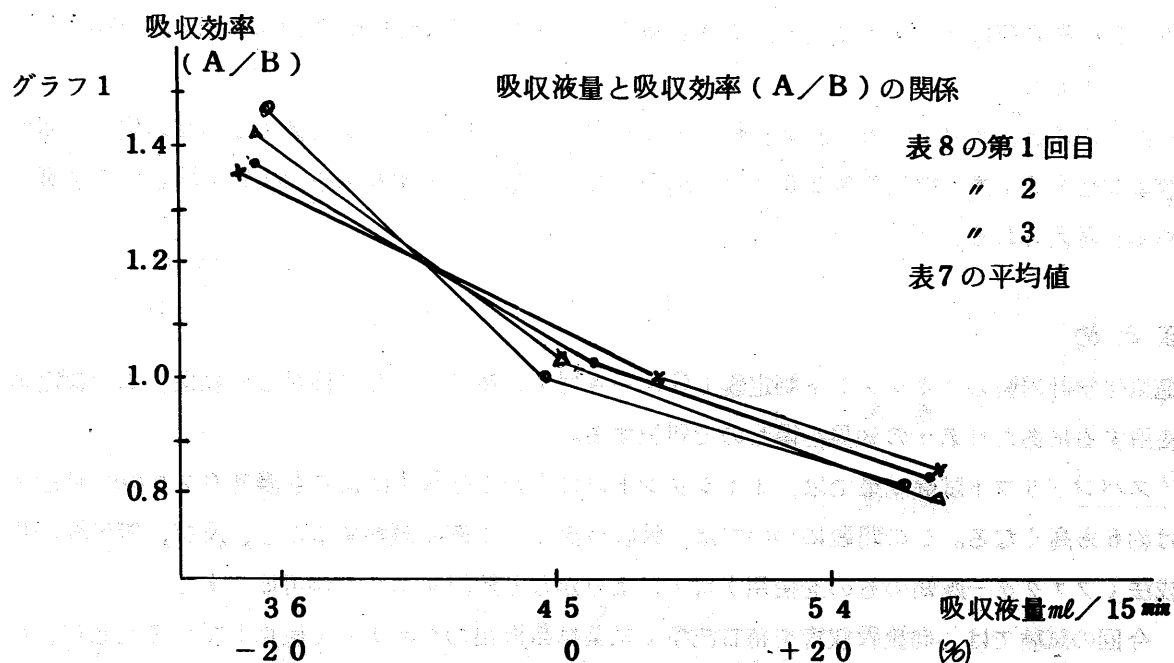
(平均 35.0 0.349 0.252 1.384 46.1 0.257 0.252 1.018 55.8 0.222 0.252 0.884)

注) 表-7の結果は吸収液-20%で3回, ±0%で3回, +20%で3回と云う方法で実施
K I法とは1%K I法で, 2回目の時点で3回(3 SAMPLE)実施した時の平均値である。

表-8

回数	- 20 %				± 0 %				+ 20 %			
	流量 ml/15 min	Ox計機度 (A) ppm	1%K I法 (B) ppm	(A)/(B)	流量 ml/15 min	Ox計機度 (A) ppm	1%K I法 (B) ppm	(A)/(B)	流量 ml/15 min	Ox計機度 (A) ppm	1%K I法 (B) ppm	(A)/(B)
1	35.8	0.342	0.233	1.468	44.0	0.269	0.267	1.007	54.5	0.218	0.249	0.876
2	35.4	0.344	0.249	1.382	45.5	0.253	0.249	1.016	55.3	0.221	0.250	0.884
3	35.5	0.335	0.234	1.431	44.6	0.261	0.253	1.031	55.6	0.213	0.245	0.870

注) 表-8の結果は第1回目に-20%, 0%, +20%の各点を実施後, 第2回目, 第3回目と実施した。
及び流量, 1%K I法濃度は毎回(3 SAMPLE)実施した時の平均値である。



考察 吸収液変動による測定値の変動試験結果は表-7、表-8、グラフ1、グラフ2に示す。

表-9. 表7の平均値より吸収液変動による測定値の増減量変化率

表-7 の平均 値より	-20%流量			±0%		+20%		
	流 量 (ml/15min) SD	Ox計濃度 (ppm) CD	増量変化率 D (%)	流 量 (ml/15min) S	Ox計濃度 (ppm) C	流 量 (ml/15min) SI	Ox計濃度 (ppm) CI	減量変化率 I (%)
	3.5.0	0.349	3.1	4.6.1	0.257	5.5.8	0.222	4.6

注) 増量変化率D) = $\left(\frac{CD}{C} \times \frac{SD}{S} \times 100 - 100 \right) \%$

減量変化率I) = $\left(\frac{CI}{C} \times \frac{SI}{S} \times 100 - 100 \right) \%$

表-9に吸収液量変化による測定値の増量減少変化率（流量 $46.1\text{ ml}/15\text{ min}$ の場合を100%として）を示した。

これによると、オゾンの吸収液量変動による測定値の補正には、吸収液量20%減の場合、濃度増量変化率3.1%、吸収液量20%増の場合、濃度減量変化率4.6%を加味して補正する必要があると考えられる。

Ⅳ ま と め

電気化学計器製のオキシダント測定器（GX-6型）の精度に関して検討した結果、この測定器を使用するにあたり若干の知見を得たので列記する。

- 1) スパンドリフト試験結果では、オキシダント計の方が1%KI法よりも濃度0.2 ppm 付近では約6%高くなる。この問題については、吸収液流量を正確に調整すること、及び、等価液の作成法（ファクター既知のものを使用）などによりかなり解消することが可能である。

今回の試験では、向流吸収管を毎日洗浄（試薬結晶析出のため）して使用しているために、現在の保守管理に適していない。そこで、今後は向流吸収管を洗浄せずに長期間使用した場合について検討したい。

- 2) 吸収液量変動による測定値の変動試験では、液量変化による測定値の補正は液量のみでは補正は出来ず、吸収液、約20%減の場合、濃度増量変化率3.1%、吸収液、約20%増の場合、濃度減量変化率4.6%を考慮する必要がある。

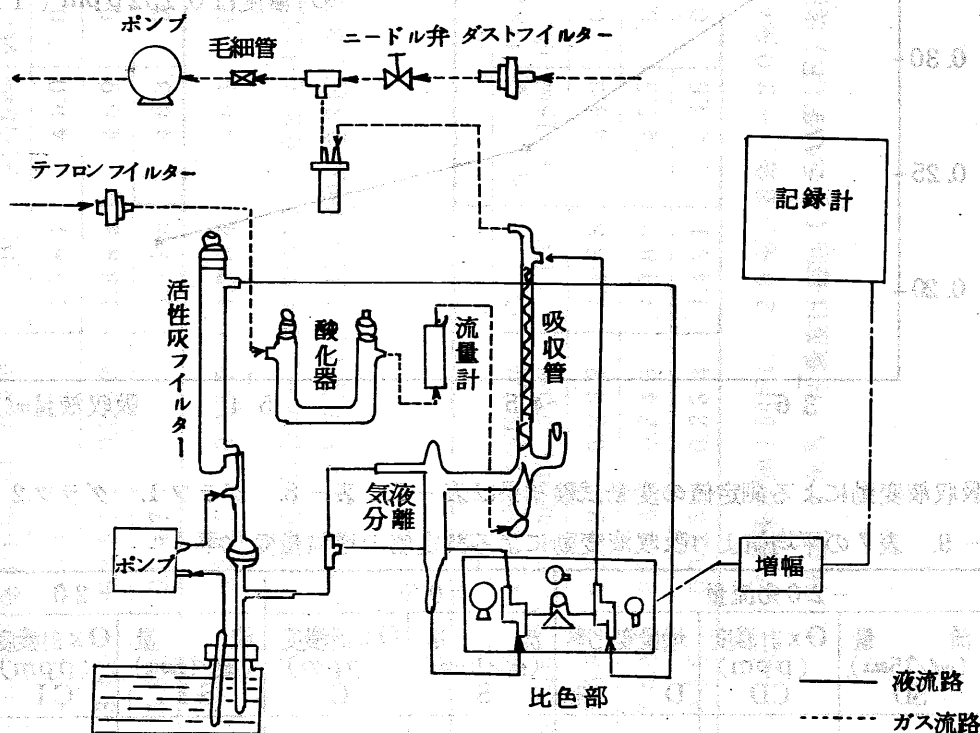


図1-1 オキシダント計（GX-6）フローシート

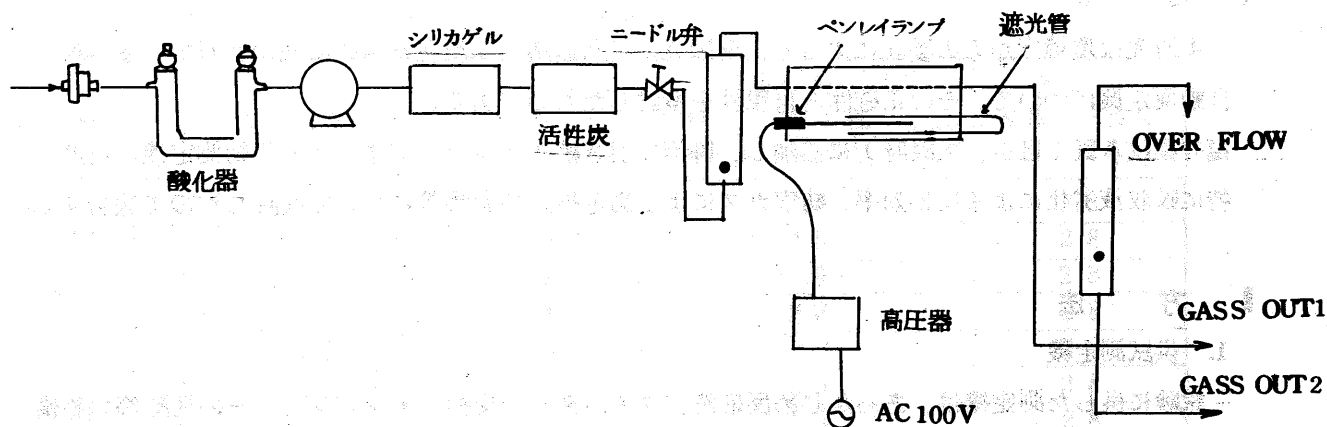


図1-2. オゾン発生器フローシート

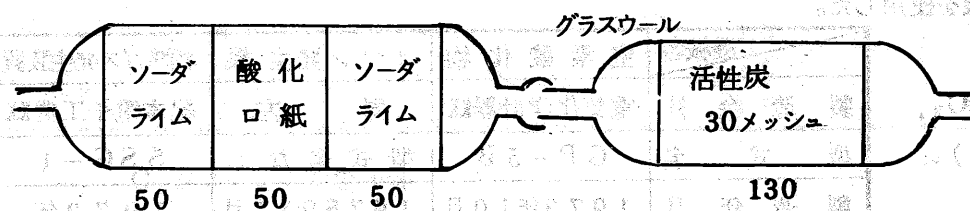


図2-1. ゼロガスフィルター

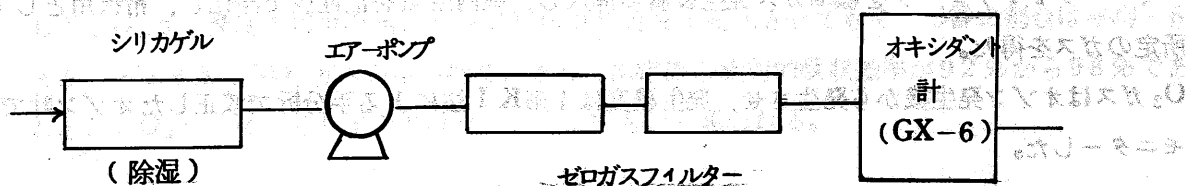


図2-2. ゼロドリフト試験時は、エアポンプにて、ガスは押込み

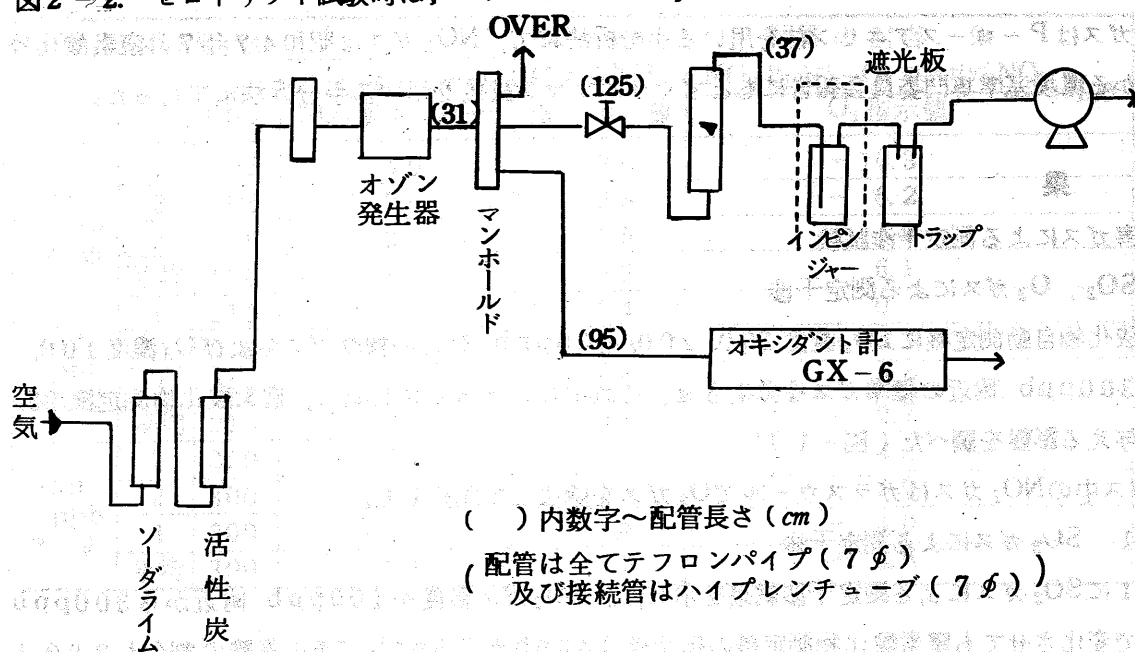


図) 試料ガス採取装置

B 窒素酸化物自動測定機

I 目 的

本研究は環境庁からの委託によって、全国公害研究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、大阪府）に参加し、昨年に引き続きザルツマン法による自動測定機の精度、特に吸収液劣化による反応効率、妨害ガスによる測定指示の影響等について検討したので報告する。

II 方 法

1. 供試測定機

試験に供した測定機は、あらかじめ反応液、フィルターの交換、インピンジャーの洗滌等の整備を行って、測定機の指定する方法により正常運転の条件下で実験を行った。また、この実験にあたり、下記の測定機を使用した。

2. 標準ガス（SO₂、

NO₂、O₃ガス）の

発生

SO₂、NO₂ガスの発

生はガステック社製のパ

ーメーションチューブを標準ガス発生装置に挿入し、室内空気を活性炭で浄化し、希釈用として所定のガスを得た。

O₃ガスはオゾン発生機から発生させ、発生濃度は1%KI法による手分析で校正したオゾン計でモニターした。

3. 標準ガスの定量分析法

SO₂ガスはP-ローズアニリン法を用いる手分析法にて、NO₂ガスは昭和47年7月窒素酸化物等にかかる環境基準専門委員会報告にもとづくザルツマン試薬を用いる手分析法にて行った。

III 結 果

1. 妨害ガスによる測定干渉試験

(1) SO₂、O₃ガスによる測定干渉

窒素酸化物自動測定機にSO₂濃度100、200、300ppb 附近の標準ガスおよびO₃濃度100、200、300ppb 附近の標準ガスを発生させ、それぞれの単体ガスを流し、窒素酸化物測定機の測定値に与える影響を調べた（図-1）

O₃ガス中のNO₂ガスはガラスウールでO₃ガスを除去して測定した。

(1)-1 SO₂ガスによる測定干渉

表-1にSO₂ガスによる測定干渉結果を示した。SO₂ガス濃度を100ppb 附近から300ppb 附近まで変化させても窒素酸化物測定機の指示値は4ppb から5ppb でその影響の割合も3.8%か

ら 1.6 % で SO₂ ガスによる測定干渉はなかった。

表 - 1. SO₂ ガスによる測定干渉試験結果

SO ₂ ガスの手分析濃度			AP メーターによる NO ₂ の 指 示 値 (ppb)	影響の割合 (%) NO ₂ の 指 示 値 SO ₂ 手分析濃度 × 100	SO ₂ 標準ガス温度 (℃)
100 ppb 附 近	1	1 0 4	4	3.8	2 8
	2	1 0 4	4	3.8	2 8
	3	1 0 3	4	3.9	2 8
	平均	1 0 4	4	3.8	2 8
200 ppb 附 近	1	2 1 5	5	2.3	2 8
	2	2 1 2	5	2.3	2 8
	3	2 1 0	5	2.3	2 8
	平均	2 1 2	5	2.3	2 8
300 ppb 附 近	1	3 1 2	5	1.6	2 8
	2	3 0 7	5	1.6	2 8
	3	3 1 0	5	1.6	2 8
	平均	3 1 0	5	1.6	2 8

(1) - 2. O₃ ガスによる測定干渉

表 - 2 に O₃ ガスによる測定干渉試験結果を示した。O₃ 標準ガス中の NO₂ 濃度はオゾンガス濃度 100ppb 附近で 39ppb で、300ppb 附近では 18ppb でこの影響が窒素酸化物測定機の指示値として平均 33ppb から 7ppb であった。

しかし O₃ ガス濃度 100ppb 附近から 300ppb 附近まで変化させてもその影響の割合は平均 -6.1 % から -3.8 % で NO₂ ガスの手分析法に対して測定機の絶対的吸収効率が 92 % から 98 % であることから O₃ ガスによる測定干渉はほとんどないものと思われる。

表 - 2. O₃ ガスによる測定干渉試験結果

O ₃ ガスの指示値 (ppb)			O ₃ 標準ガス中の NO ₂ 濃度(手分析)	APメーター によるNO ₂ 指 示 値	影響の割合 % NO ₂ 指示値-O ₃ ガス中のNO ₂ O ₃ 指示値×100	O ₃ 標準ガス 温度℃
100 ppb 附 近	1	97	40	30	-10.3	21
	2	96	39	33	-6.2	22
	3	106	37	35	-1.9	20
	平均	100	39	33	-6.1	21
200 ppb 附 近	1	210	34	34	0	18
	2	218	29	20	-4.1	18
	3	217	18	10	-3.9	20
	平均	215	27	21	-2.7	19
300 ppb 附 近	1	300	24	11	-4.3	22
	2	300	14	5	-3.0	22
	3	300	17	5	-4.0	22
	平均	300	18	7	-3.8	22

(2) NO₂ - SO₂ 混合ガス, NO₂ - O₃ 混合ガスによる測定干渉

窒素酸化物測定機に上記 1 の SO₂ 標準ガス, O₃ 標準ガスに NO₂ 濃度 100ppb 附近の標準ガスを同等量 (1.0 ~ 1.5 l/min), 混合させたガスを流し, 窒素酸化物測定機による測定値の影響を調べた。

(2)-1. NO₂ - SO₂ 混合ガスによる測定干渉

表-3 に NO₂ - SO₂ 混合ガスによる測定干渉の試験結果を示した。

NO₂ 標準ガスの発生濃度は平均 224ppb から 201ppb で SO₂ ガス 100ppb 附近から 300ppb 附近の濃度変化に対して, 窒素酸化物測定機の指示値は 106ppb から 98ppb でその影響の割合は -5.3% から -2.3% で, NO₂ - SO₂ 混合ガスによる測定干渉は認められなかった。

表-3. NO₂ - SO₂ 混合ガスによる測定干渉試験結果

NO ₂ ガス手分析濃度 (ppb)			SO ₂ ガス手分析濃度 (ppb)			APメーター NO ₂ 指示値	影響の割合 (%) $\text{NO}_2\text{指示値} - \left(\frac{\text{NO}_2\text{手分析濃度}}{2} \right) \times 100$	混合ガス 温度 (℃)
200 ppb 附近	1	225	100 ppb 附近 15 l/min	1	115	108	-4.0	24
	2	222		2	105	107	-3.6	24
	3	225		3	110	103	-8.4	22
	平均	224		平均	110	106	-5.3	23
	1	235	200 ppb 附近 15 l/min	1	230	118	0.4	20
	2	215		2	215	106	-1.4	22
	3	214		3	212	102	-4.8	22
	平均	221		平均	219	109	-1.9	21
	1	203	300 ppb 附近 15 l/min	1	308	99	-2.5	24
	2	202		2	307	99	-2.0	24
	3	199		3	307	97	-2.5	22
	平均	201		平均	307	98	-2.3	23

(2)-2. NO₂ - O₃ 混合ガスによる測定干渉

表-4 に NO₂ - O₃ 混合ガスによる測定干渉の試験結果を示した。

NO₂ 標準ガスの発生濃度は平均 221ppb から 119ppb で O₃ ガス 100ppb 附近から 300ppb 附近の濃度変化に対して窒素酸化物測定機の指示値は 106ppb から 94ppb で, その影響の割合は -6.5% から -9.4% であり, NO₂ - O₃ 混合ガスによる測定干渉は認められなかった。

(3) ま と め

窒素酸化物測定機に SO₂ 濃度 100ppb, 200ppb, 300ppb 附近の標準ガスおよび O₃ 濃度 100ppb, 200ppb, 300ppb 附近の標準ガスを発生させ, それぞれの単体ガスを流し, 窒素酸化物測定機の測定値に与える影響を調べた。

その結果, SO₂ ガス, O₃ ガスをそれぞれ 100ppb 附近から, 300ppb 附近の濃度まで変化させ

たとき、その影響の割合は、SO₂ガスでは3.8%から1.6%で、O₃ガスでは-6.1%から-3.8%であった。

上記の単体ガスとNO₂ガスの等量混合によるNO₂-SO₂混合ガス、NO₂-O₃混合ガスにおいてはそれぞれ100ppb から300ppb 附近の変化に対してその影響の割合は-5.3%から-2.3%、-6.5%から-9.4%でNO₂ガスの手分析に対して測定機の絶対的吸収率が92%から98%であることから、100ppb から300ppb 附近のSO₂ガス、O₃ガスによる窒素酸化物測定機の影響はほとんどないものと思われる。

また、上記の測定機の試験液および、発色させた等価液に、SO₂ガス、O₃ガスを通気させ、その可視部の吸収スペクトル(400~600mμ)は何ら変化が認められなかった。

表-4. NO₂-O₃混合ガスによる測定干渉試験結果

NO ₂ ガス手分析 濃度 (ppb)			O ₃ ガス指示値 (ppb)			O ₃ 標準ガ ス中の NO ₂ 濃度 (手分析)	APメーター のNO ₂ 指 示値 (ppb)	影響の割合(%) $\text{NO}_2 - \frac{(\text{NO}_2\text{手分析} + \text{O}_3\text{ガス中のNO}_2\text{手分析})}{2}$ $\frac{\text{NO}_2\text{手分析濃度} + \text{O}_3\text{ガス中NO}_2\text{手分析}}{2} \times 100$	混温 合度 ガ ス(℃)
200 ppb 附近	1	220	100 ppb 附近 1.0% /min	1	94	4	106	- 5.3	20
	2	222		2	95	5	104	- 8.4	22
	3	220		3	96	7	107	- 5.7	22
	平均	221		平均	95	5	106	- 6.5	21
	1	208	200 ppb 附近 1.0% /min	1	197	4	100	- 5.7	24
	2	199		2	195	3	94	- 6.9	24
	3	212		3	193	4	102	- 5.6	24
	平均	206		平均	195	4	99	- 6.1	24
	1	203	300 ppb 附近 1.0% /min	1	307	11	96	- 10.2	23
	2	189		2	310	17	93	- 9.7	24
	3	194		3	312	5	92	- 8.2	24
	平均	195		平均	310	11	94	- 9.4	24

2. 長期的変動誤差試験

(1) 長期的流量変動試験

供試用自動測定機の流量を機種 of 所定の流量に設定し、連続する24時間中における任意時間帯3回の流量変動を14日間実施し、流量の変動試験を行った。試験に先立って、測定機の流量、流量計及び吸引ポンプの清掃を行い、試験期間中は、ニードルバルブの調整及びフィルター of 交換は行わなかった。

結 果

大気中の窒素酸化物自動計測器 of J I S では試料大気流量 of 安定性を、設定流量に対し、流量 of 経時変化は10日間を通して変動率を±10%以内と規定している。

今回の試験結果では10日間で+1.3%から-12.7%であり、14日間では+1.3%から-15.7%であった(表-5)。変動率が1日目を除く、13日間では負の方向に傾いたことから流量調節機構等の不備によるものと思われ、今後これらの改良でより安定な流量が得られるものと思われる。

表-5. 長期的流量変動試験結果

(ml/min)

日	測定機流量計の読み				変動率 E (%)
	1	2	3	平均	
1日目	300	302	310	304	1.3
2	277	292	293	287	-4.3
3	292	285	292	290	-3.3
4	293	282	280	285	-5.0
5	275	278	280	278	-7.3
6	262	262	265	263	-12.3
7	270	268	263	267	-11.0
8	255	268	268	262	-12.7
9	264	264	268	265	-11.7
10	267	272	275	271	-9.7
11	272	272	270	271	-9.7
12	263	265	265	264	-12.0
13	265	266	261	264	-12.0
14	250	255	255	253	-15.7

$$\text{変動率 (E \%)} = \frac{M - S}{S} \times 100$$

S : 規定流量 (ml/min)

M : 測定平均流量 (ml/min)

日間を通じて92%から98%の範囲にあり反応液劣化による絶対的吸収効率の変化は認められなかった。

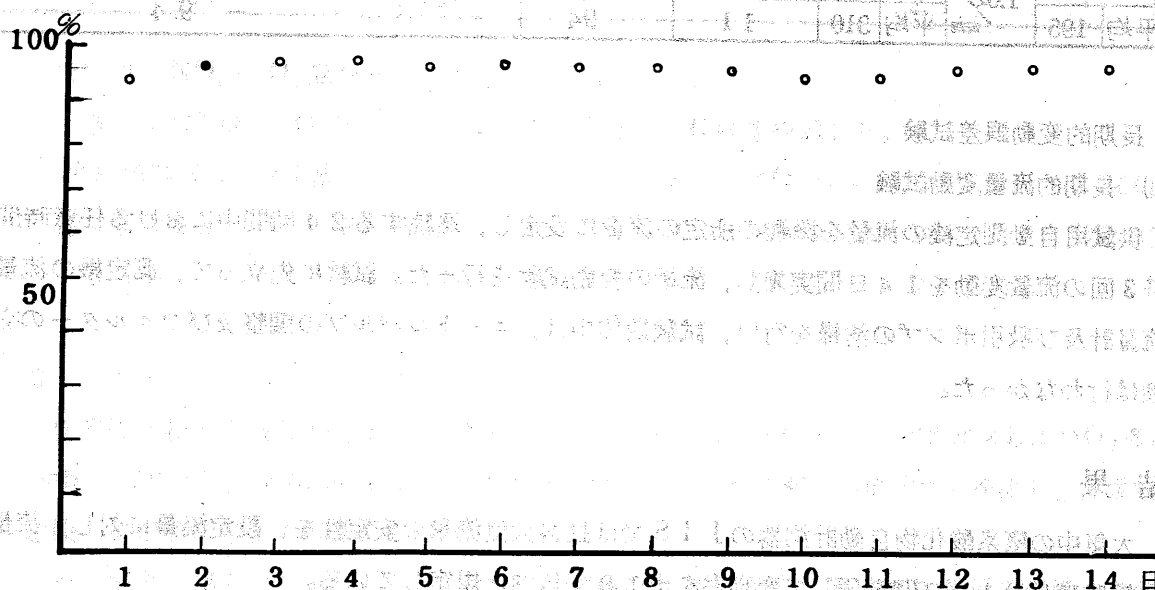


図-2. 反応効率とその経時変化

(2) 反応液劣化による反応効率試験

新しい反応液を調製後、供試用自動測定機に設定し、測定機の酸化液を取り外し、NO₂インピンジャー(1番目)とNOインピンジャー(2番目)の大気流量を直結し、標準ガス発生装置よりフルスケールの60%から80%の低濃度ガスを連続する24時間中における任意時間帯の3回(1回→1時間)通気し14日間の反応液劣化による反応率試験を行った。NO₂標準ガスを通気している時間以外は大気を通気した。

1番目インピンジャー濃度、2番目インピンジャー濃度は自動測定機の指示値とした。

結果

表-6. 図-2に反応液劣化による反応効率試験結果を示した。

反応効率は1日目の93.8%を除いて95.0%から97.8%ではほとんど変動はみられなかった。

また、毎回手分析によるNO₂ガス濃度と測定機の指示値との比、すなわち絶対的吸収効率は14

表-6. 反応液劣化による反応効率試験結果

	1 番 目 インピン ジャー C ₁ (ppb)		2 番 目 インピン ジャー C ₂ (ppb)		反応効率 $q=(1-\frac{C_2}{C_1})$ ×100	2 4 時間 NO ₂ ドース 量 ppm. h r		1 番 目 インピン ジャー C ₁ (ppb)		2 番 目 インピン ジャー C ₂ (ppb)		反応効率 $q=(1-\frac{C_2}{C_1})$ ×100	2 4 時間 NO ₂ ドース 量 ppm. h r
1 日 目	1	363		23	93.7	1.518	8	1	375		11	97.1	1.398
	2	363		22	93.9			2	370		10	97.3	
	3	364		23	93.7			3	370		12	96.8	
	平均	363		23	93.8			平均	372		11	97.1	
2	1	313		20	95.2	1.485	9	1	330		12	96.4	1.271
	2	376		13	96.5			2	320		11	96.6	
	3	365		14	96.2			3	343		11	96.8	
	平均	385		16	96.0			平均	331		11	96.6	
3	1	339		8	97.6	1.299	10	1	304		17	95.8	1.773
	2	343		9	97.4			2	377		20	94.8	
	3	322		11	96.6			3	370		21	94.3	
	平均	335		9	97.2			平均	384		19	95.0	
4	1	331		9	97.3	1.350	11	1	395		17	95.7	1.461
	2	326		7	97.9			2	394		20	94.9	
	3	325		9	97.2			3	388		22	94.3	
	平均	327		8	97.5			平均	392		20	95.0	
5	1	310		12	97.1	1.661	12	1	332		13	96.1	1.195
	2	302		11	97.3			2	305		12	96.1	
	3	398		11	97.2			3	307		14	95.4	
	平均	303		11	97.2			平均	315		13	95.9	
6	1	316		6	98.1	1.318	13	1	345		13	96.2	1.577
	2	322		8	97.5			2	316		11	96.5	
	3	329		7	97.9			3	368		15	95.9	
	平均	322		7	97.8			平均	343		13	96.2	
7	1	343		9	97.4	1.238	14	1	372		13	96.5	1.498
	2	354		8	97.7			2	378		16	95.8	
	3	337		10	97.0			3	380		17	95.5	
	平均	345		9	97.4			平均	377		15	95.9	

(3) 反応液発色の変化試験

反応液による反応効率試験と並行して、24時間に反応液タンクより反応液を同時に3検体採取し比色計により、吸光度を測定し14日間の反応液発色変化を調べた。

試験に先立って前試験2での新しい反応液により測定機の等価液調製方法で、0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50ppmの等価液を調製し、各々の吸光度を測定し、検量線を作成し、これから反応液のNO₂濃度を求めた。

測定にあたり、対照には蒸留水を使用した。

結 果

表-7.に14日間の反応液中のNO₂濃度の試験結果を示した。

24時間のNO₂ドース量が1.3 ppm. hr から 1.8 ppm. hr で14日目の反応液のタンクには、

NO₂濃度として約50ppb 存在する。

表－7. 反応液発色の変化試験結果表

		吸光度	検量線からの濃度表示 (ppb)	NO ₂ 積算ドーズ量 (ppm.hr)			吸光度	検量線からの濃度表示 (ppb)	NO ₂ 積算ドーズ量 (ppm.hr)
1 日 目	1	0.007	7	1.518	8	1	0.026	42	1.398
	2	0.007	7			2	0.025	40	
	3	0.007	7			3	0.024	38	
	平均	0.007	7			平均	0.025	40	
2	1	0.012	16	1.485	9	1	0.024	38	1.271
	2	0.013	18			2	0.024	38	
	3	0.012	16			3	0.024	38	
	平均	0.012	17			平均	0.024	38	
3	1	0.013	18	1.299	10	1	0.026	42	1.773
	2	0.013	18			2	0.025	40	
	3	0.013	18			3	0.027	43	
	平均	0.013	18			平均	0.026	42	
4	1	0.013	18	1.350	11	1	0.027	43	1.461
	2	0.014	20			2	0.027	43	
	3	0.013	18			3	0.027	43	
	平均	0.013	19			平均	0.027	43	
5	1	0.016	24	1.661	12	1	0.028	45	1.195
	2	0.015	22			2	0.025	40	
	3	0.015	22			3	0.028	45	
	平均	0.015	23			平均	0.027	43	
6	1	0.019	29	1.318	13	1	0.028	45	1.577
	2	0.022	34			2	0.027	43	
	3	0.020	31			3	0.029	47	
	平均	0.020	31			平均	0.028	45	
7	1	0.019	29	1.238 (9時間欠測)	14	1	0.028	45	1.498
	2	0.020	31			2	0.028	45	
	3	0.020	31			3	0.027	43	
	平均	0.020	30			平均	0.028	44	

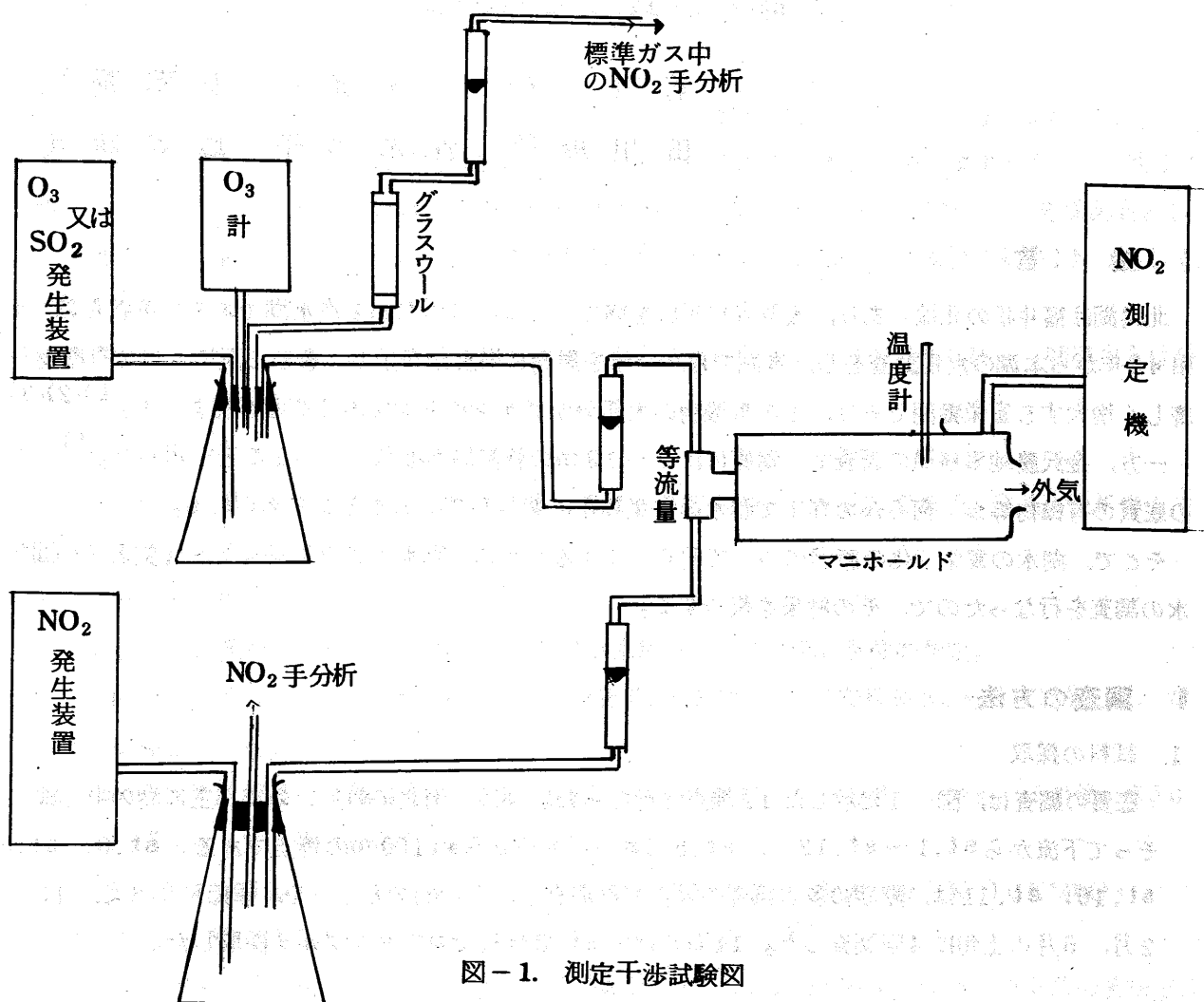


図-1. 測定干渉試験図

(4) ま と め

長期的変動誤差要因試験として、(1)長期的流量変動試験、(2)反応液劣化による反応効率試験、(3)反応液発色の変化試験を14日間連続して行った。

長期的流量変動試験では14日間の流量変動率が+1.3%から-15.7%で変動率が負に大きく傾いた。この原因として流量調節機構の不備によるものと思われる。

反応液劣化による反応効率試験では24時間のNO₂ドーズ量が1.3 ppm・hr から 1.8 ppm・hr で14日間連続通気したが1日目を除いてほとんど一定な反応効率(95.0%から97.8%)が得られた。

このときの反応液タンク内のNO₂濃度は約50ppbであった。このことから上記の条件下では反応液劣化による反応効率の低下は認められなかった。