

8. オキシダント計の精度について(第1報)

加藤賢二, 宮永信幸

I 緒 言

オキシダント計の精度問題については、近年特にクローズアップされ、学会などで多く発表されている^{1)~4)} 温度による影響、向流吸収管のよごれによる影響等、これらの問題はさまざまであるが、いずれの報告も短期間のラボラストであり、長期間のモニタリング用としての報告はあまりない。そこで、昭和60年5月よりモニタリング用としてのオキシダント計の精度について検討し、若干の知見を得たので報告する。

II 実験方法

1. 調査期間

昭和60年5月~昭和60年12月

2. 調査地点

調査地点は、大気汚染常時監視局であるセンター局で行った。福井市原目町39の5(図-1参照)

3. 装置および方法

試験に供する測定機は、同一条件下にするため、センター局舎内に設置されている被験空気採取装置より採取された大気は一度マニーホールドを経由して、各測定機に導入されるようセットした。なお、マニーホールドには、動的校正のためのオゾン発生機、オーバーフロー用の流量計もセットし、適時校正がおこなえるようになっている。各測定機については、次のとおりである。(図-2参照)

〔オキシダント計〕

電気化学計器(株) GXH-71M型

モニタリング用: 通常の校正, 点検, 整備を行う。

テスト用: 適時, 校正, 点検, 整備, 向流吸収管の洗浄をおこなない, 測定機を最良の状態にして測定する。なお, 向流吸収管の自動洗浄器は, 昭和60年7月18日よりセットしたが, 9月17日までは条件検索のため洗浄経路, 洗浄方法が通常(測定機メーカーの条件)の方法と異なる。9月17日以降については(通常の洗浄方法を用い)毎日洗浄を行った。

〔オゾン計〕

柳本製作所(株) ACL-811S型(化学発光法)

オキシダント計のチェック用として使用し, 常時測定する。

ダッシー社 1003AH型(紫外線吸収法)

ACL-811S型の点検, スパン用として使用する。

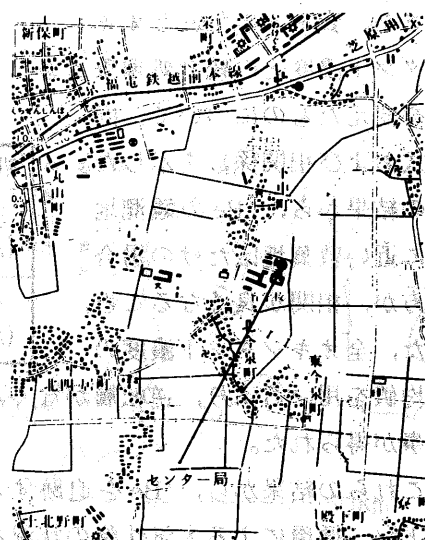


図-1 調査地点

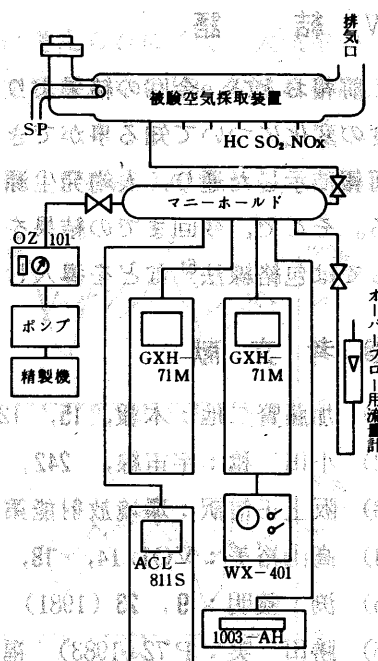


図-2 装置および配管図

〔オキシダント計純水洗浄装置〕

電気化学計器㈱ WX-401型

テスト用オキシダント計にセットし、自動的に毎日(適時2日ごとにセット変更を行う時有り)洗浄を行う。

〔オゾン発生機〕

電気化学計器㈱ OZ-101型

校正時作動し、バルブ変更により、ガス経路を変更する。この時、オーバーフロー用流量計にて内圧を少し高めにし、余分なガスを排出する。

III 結果と考察

1. オゾン計の精度

オゾン計ACL-811Sは、オキシダント計のチェック用として、常時測定を行っているが、ACL-811S自身のスパン値などの変動が問題となる。そこで、1003AH型をマザーメータとして使用し、ACL-811S型のスパンチェックを行った。その結果、昭和61年1月9日現在(約8カ月間稼動)ACL-811Sのスパンのズレは無かった。また、フィルターのよごれによる影響については、約45日間吸引したフィルターと、未使用のフィルターについてスパンチェックを行ったところ、測定誤差範囲内(約3%)のバラツキ程度であった。この結果から、フィルターの交換は1カ月ごととした。

オゾンガスによるチェックでは、ACL-811S型と1003A型の値の一致が認められたが、大気測定の場合は若干異なり、ACL-811S型の指示が76 ppbの時、1003AH型は、71~74 ppbであり、変動が少し大きく、値も若干低かった(4%程度)。しかし、毎回同じ結果ではなく、ACL-811S型と1003AH型が同じである時もあった。この現象は試料ガス濃度に変化があるため、測定方法の違いにより、指示が出るまでのインターバルのちがいがいることなどが原因と考えられるが、大気中の湿度の影響を若干うけているものとも思われる。

2. オキシダント計の精度

別図-1~4に、調査期間中、昭和60年5月から12月までの、オキシダント濃度とオゾン濃度の1時間値を示した。図中のWは向流吸収管の手操作による洗浄、Tはトラブル、Iは点検、Sはスパン調整による欠測状況である。なお、点検は原則として週1回実施したが、点検時に調整等の操作を行わない時はI表示を省略した。また、7月18日より以降については純水洗浄装置をセットしたので、Wの表示を省略した。ただし、7月18日より9月17日までは、純水洗浄装置の洗浄経路、洗浄方法が通常と異なるため、比較検討する場合は注意が必要である。

(1) 向流吸収管のよごれによる影響

向流吸収管のよごれによる影響は、別図-1~4の純水洗浄装置の未設置時(7月18日以前)の結果によく反映されている。例えば、5月13日と6月17日にテスト用オキシダント計のスパン調整を行っているが、その後、4~5日ぐらいからオゾン計と比べて指示の低下が始まり、手操作による吸収管の洗浄を行わないと、除々にモニタリング用オキシダント計の指示に近づいてゆく傾向がみられた。また手操作による吸収管の洗浄を行う事により、ある程度回復も見られるが完全には復帰しないようである。

また、オゾン計との差については、その日の最高濃度により異なり、一様では無いが最大で、オゾン計指示の75%程度になる事もある。

純水洗浄装置を通常(測定機メーカーの条件)のセット方法にした9月17日以降による向流吸

収管のよごれによる影響についても、やはり同様の傾向が見られたが、オゾン計指示の差は、75%ほどにはなかった。

(2) 気液分離器のよごれによる影響

図-3に向流吸収管純水洗浄装置とオキシダント計の洗浄経路のフローシートを示した。なお、7月18日から9月17日までの間は、洗浄方式の変更を行った。すなわち、洗浄液の流路をa-b間からA-B間へと変更し、比色部および気液分離器も同時に洗浄できるようにした。

その結果、8月9日にスパン調整可能であったものが8月22日ではオゾンガス濃度に対し、オキシダント計の指示が非常に低く、スパン調整ができなかった。

9月10日に向流吸収管の交換を試みたが、結果は同様であった。

9月10日と9月17日における校正時の事例を図-4に示した。9月10日の校正時のチャートでは、スパンガス0.160ppmに対し、応答時間(JIS B7957では10分以内)も1時間以上を必要とし指示も上がらない(スパンボリウム最大の状況)。しかも、変動も大きかった。

9月17日の校正時も9月10日と同様の傾向を示したため(チャートA)、比色セル、気液分離器の分解洗浄後、再度試みた(チャートB)。その結果、応答時間5分、チャートAに対し約1.6倍の指示を得た。

以上の結果は、向流吸収管のよごれによる精度への影響の他に、気液分離器、比色セルのよごれが精度に大きく関与している事実と考えられる。特に今回、比色部、気液分離器をも純水洗浄装置で洗浄したため、気液分離器の気液面に多く発生するカビによって、遊離したよう素の吸着、脱離の現象がクロアズアップされた結果であろうと思われるが、たとえ比色セル、気液分離器の純水洗浄を行わなかったとしても、これらの影響は無視できないものと思われる。なお、カビの発生速度については、9月27日(10日後)にすでにカビの発生を確認した。

(3) 温度による影響

温度による影響は、大気温度、観測局室内温度(夏期は28℃前後で空調を行っている)、吸収液の温度と密接な関係があると考えられるが、これらの把握は、常時監視状態では困難な場合が多い。しかし、今回の調査期間中に定性的であるが、季節変化によりその傾向らしきものを捕えることができた。すなわち、5月から10月までの期間ではスパン調整後に生ずる現象としては、よごれによる影響のため、オゾン計の指示に対し、マイナス誤差として表われる傾向にあるが、11月ごろからは、スパン調整後のマイナス誤差は小さくなり、12月では同等か、プラス誤差として表われるようになった事実である。(別図1~4参照)

しかし、冬期においては、オキシダント濃度自身それほど高くないこと、カビの発生量が少ないなどを考慮する必要があるが、モニタリング用オキシダント計の傾向も冬期においては、オゾ

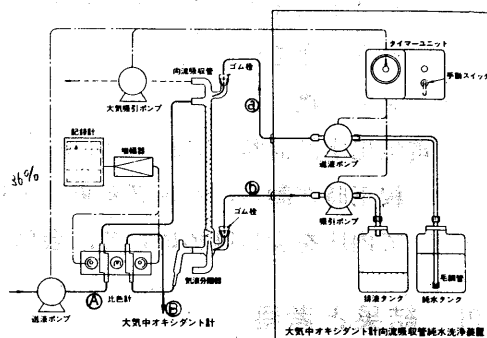


図-3 純水洗浄フローシート

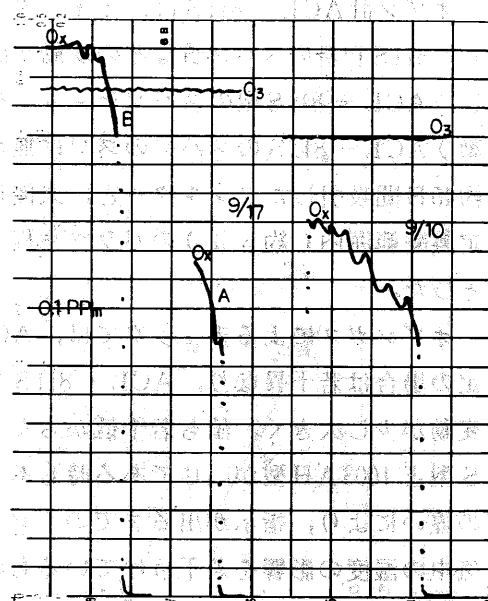


図-4 動的校正事例

ン計濃度と同等か、若干高くなる時もあることから、気温低下によるプラス誤差がよごれによるマイナス誤差を上まわったものと考えられる。

IV 結 語

オキシダント計の精度上の問題点について、今回は定性的な現象について述べてきた。

その理由として、向流吸収管、比色セル、気液分離器のよごれぐあいについては、定量的あつかいが困難であること、気温変化による影響についても、常時監視状態では温度コントロールが出来ないなどにより、同様に定量的に計測あるいは算出が困難であったためである。さらに、これらよごれ、温度変化による影響は、オキシダント計の指示に複合して現われるため、この両者の影響についてわけて、あつかう事ができなかったことも理由の一つでもある。

通常オキシダント計の誤差の原因として、向流吸収管のよごれ、温度変化による影響は、一般的に知られているが、今回の調査により気液分離器、比色セルのよごれによる影響が認められたことは、今後のオキシダント計の精度を上げるための検討事項の一つとして上げることが出来た。

そこで、今後の検討すべき事項をつぎに上げる。

1. 自流吸収管の洗浄方法の検討
2. 気液分離器・比色セルのよごれ防止とカビ発生の対策⁵⁾
3. 温度係数などの利用による、温度補正方法の検討
4. 校正頻度、校正方法の検討
5. 点検、整備の方法の検討

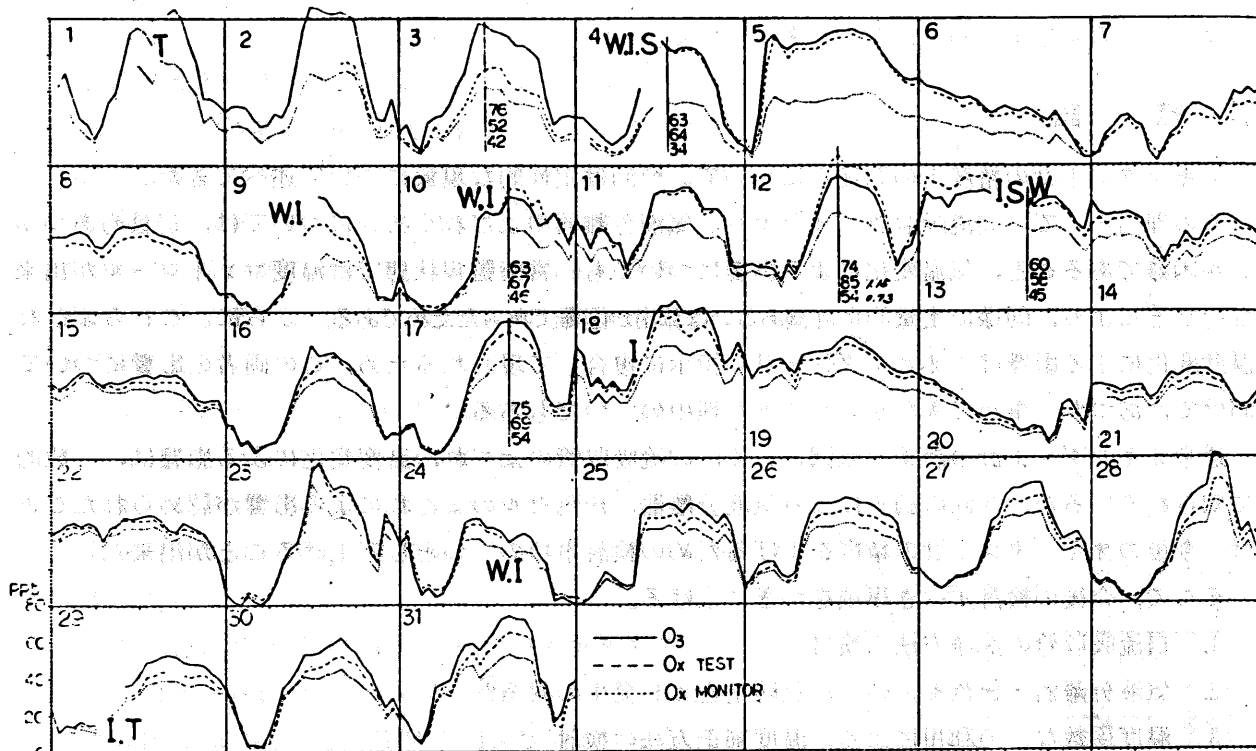
しかしながら、上記問題が解決したとして、オキシダント計に、これらの装備を行う事は、常時監視機器(モニタリング機器)としての必要条件(保守点検が容易で、トラブル発生が少ない)を欠く事にもなりかねず、さらに、コスト面、排液処理面(防カビ剤の添加等)での新たな問題発生など、今後の課題がつきることにはない様にも思われる。

欧米においては、オキシダント計のこれら諸問題に対し、測定方法をオキシダント計からオゾン計(紫外線吸収法)に切り変えた国も多く、今回の調査結果からも(環境濃度は、オキシダント計の指示とオゾン計の指示は、スパン調整後、数日間は測定機誤差の範囲内で一致する)オキシダント計からオゾン計への測定機変換に好意的な指向も生まれてくるが、環境基準等の関係もある事から、国におけるこれら諸問題の検討も望まれる。

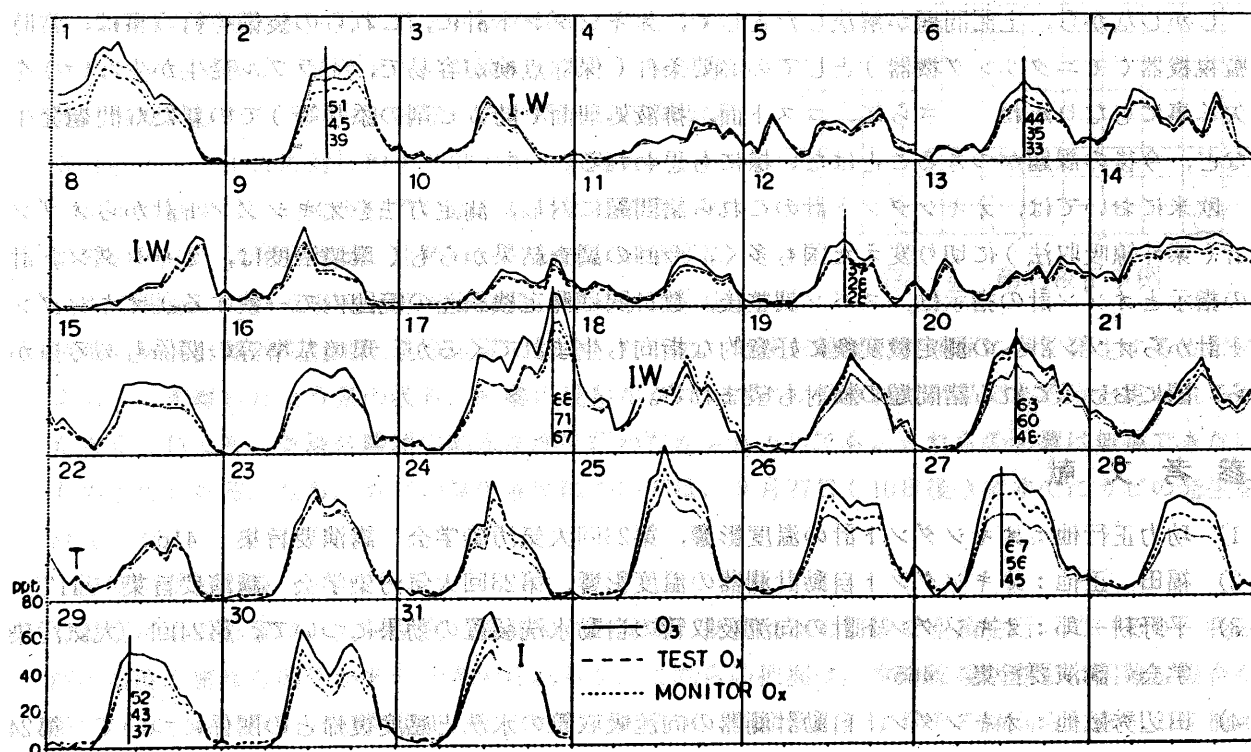
参 考 文 献

- 1) 功力正行他：オキシダント計の温度影響，第23回大気汚染学会 講演要旨集 416
- 2) 福田 正他：オキシダント自動計測器の温度影響，第23回大気汚染学会 講演要旨集 417
- 3) 平野耕一郎：オキシダント計の向流吸収管の自動水洗装置の効果について，第24回 大気汚染学会 講演要旨集 465
- 4) 田辺秀敏他：オキシダント自動計測器の向流吸収管の水洗と感度復帰との関係について 第24回大気汚染学会 講演要旨集 466
- 5) 気田利正他：茨城県公害技術センター年報，13，171(1980)

Ox - O₃ 1985.5



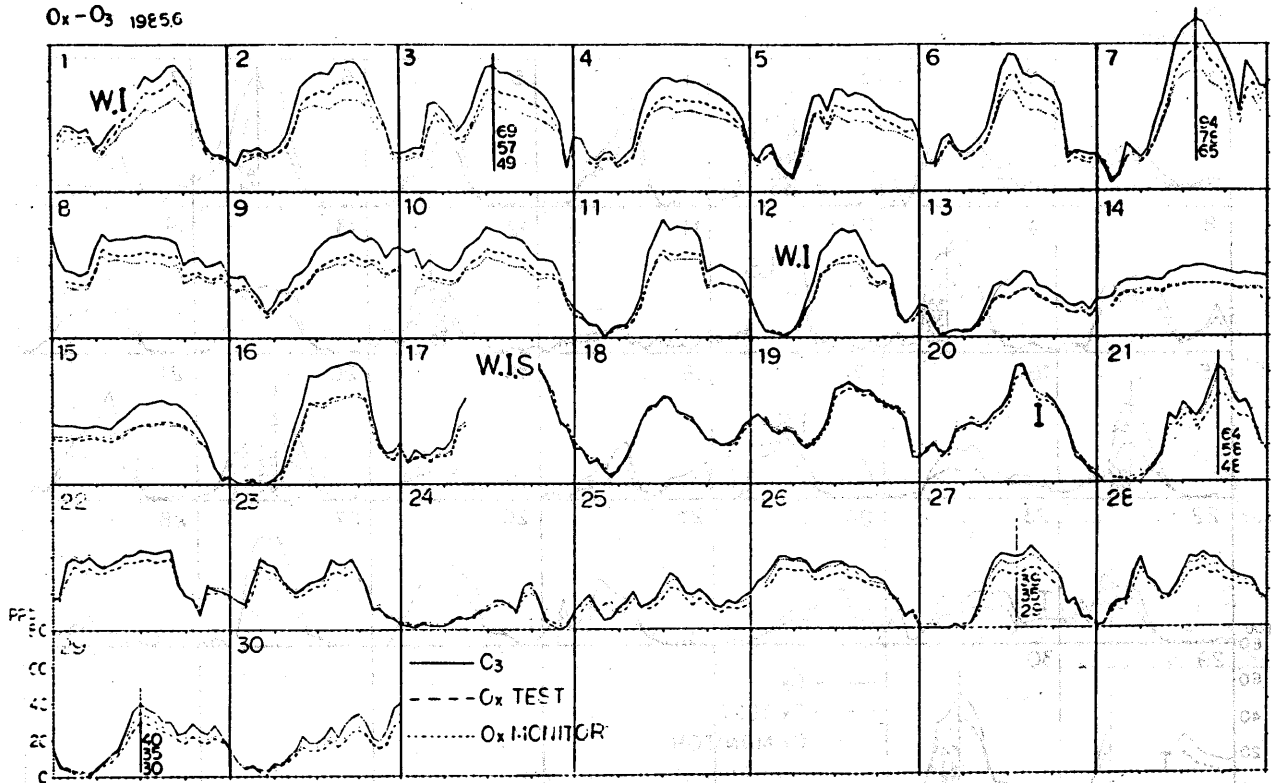
Ox - O₃ 1985.7



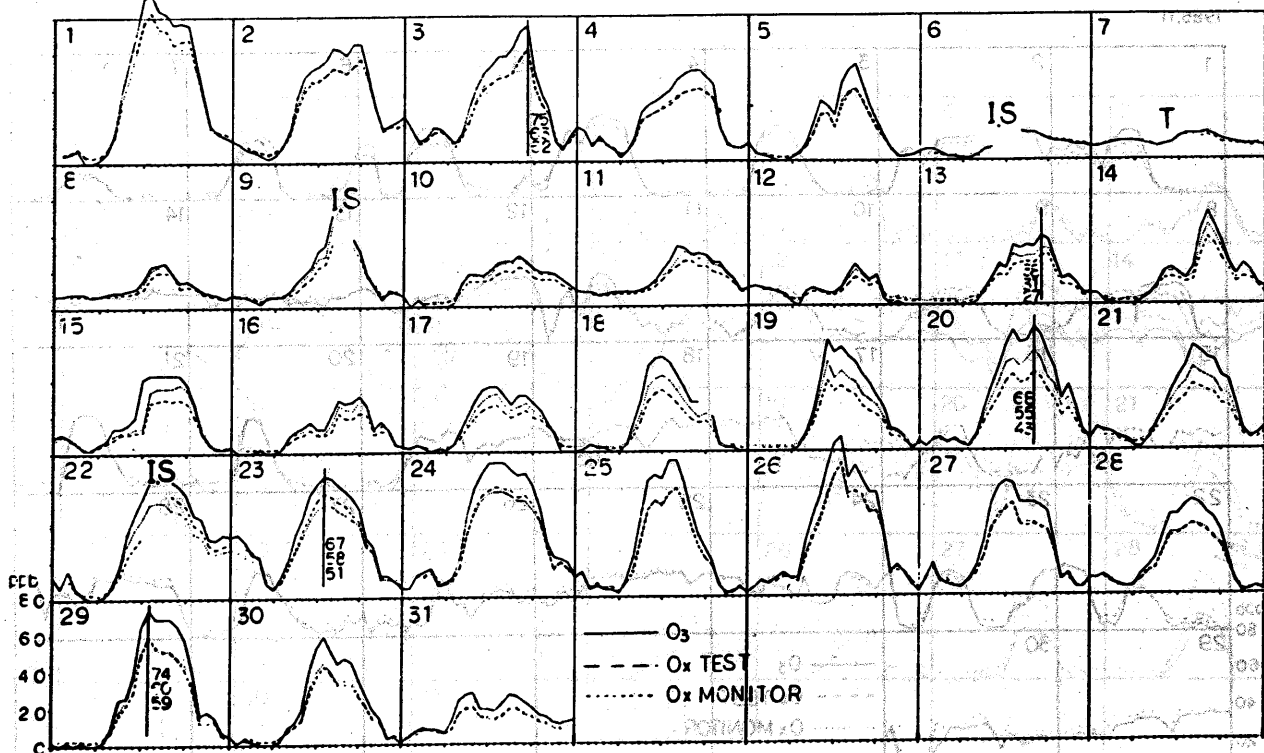
別図-1 オキシダント計とオゾン計の関係

(W: 洗浄, I: 点検,
S: スパン, T: トラブル)

Ox-O₃ 19E5.6

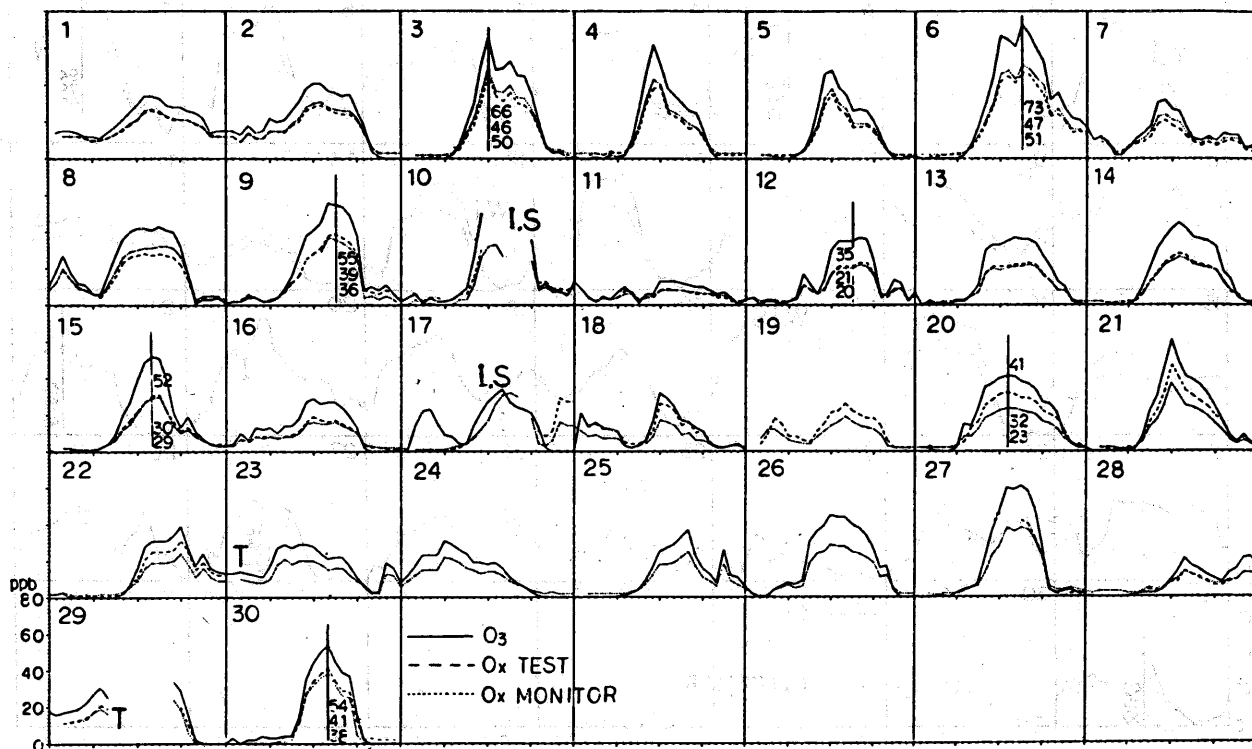


Ox-O₃ 19E5.8

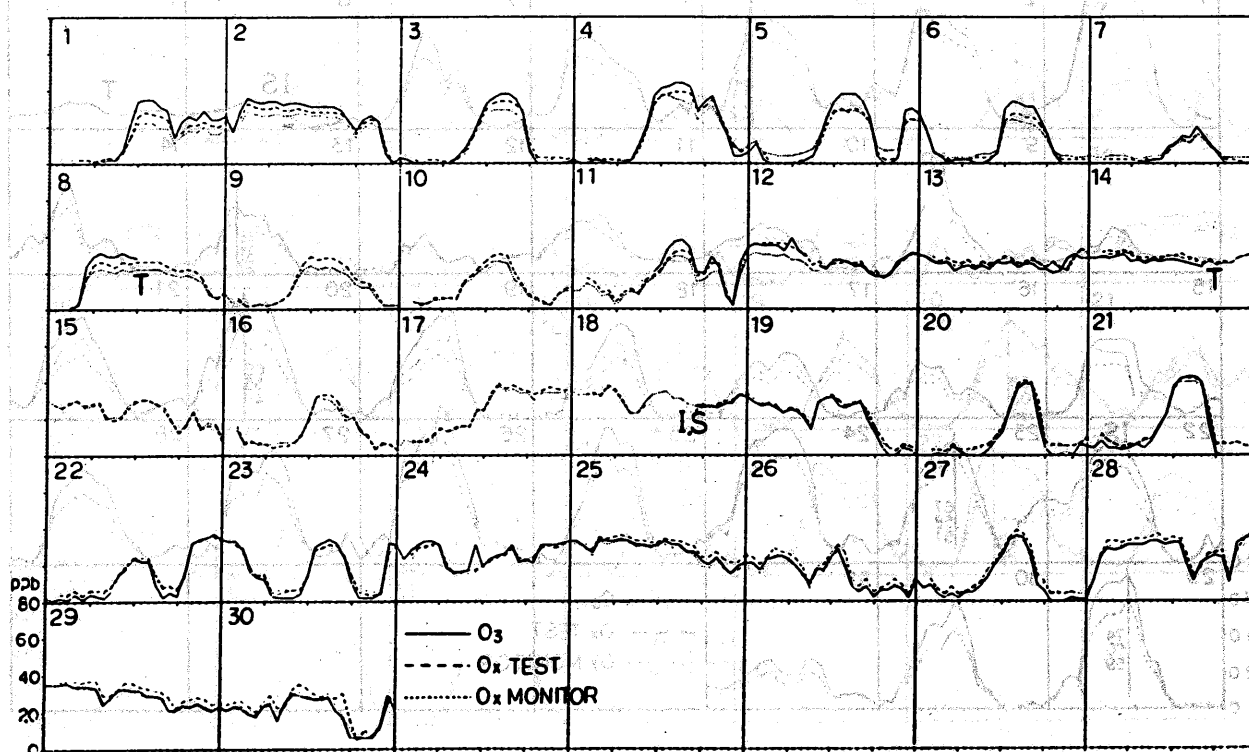


別図-2 オキシダント計とオゾン計の関係
(W: 洗浄, I: 点検,
(S: スパン, T: トラブル)

Ox - O₃
1985.9

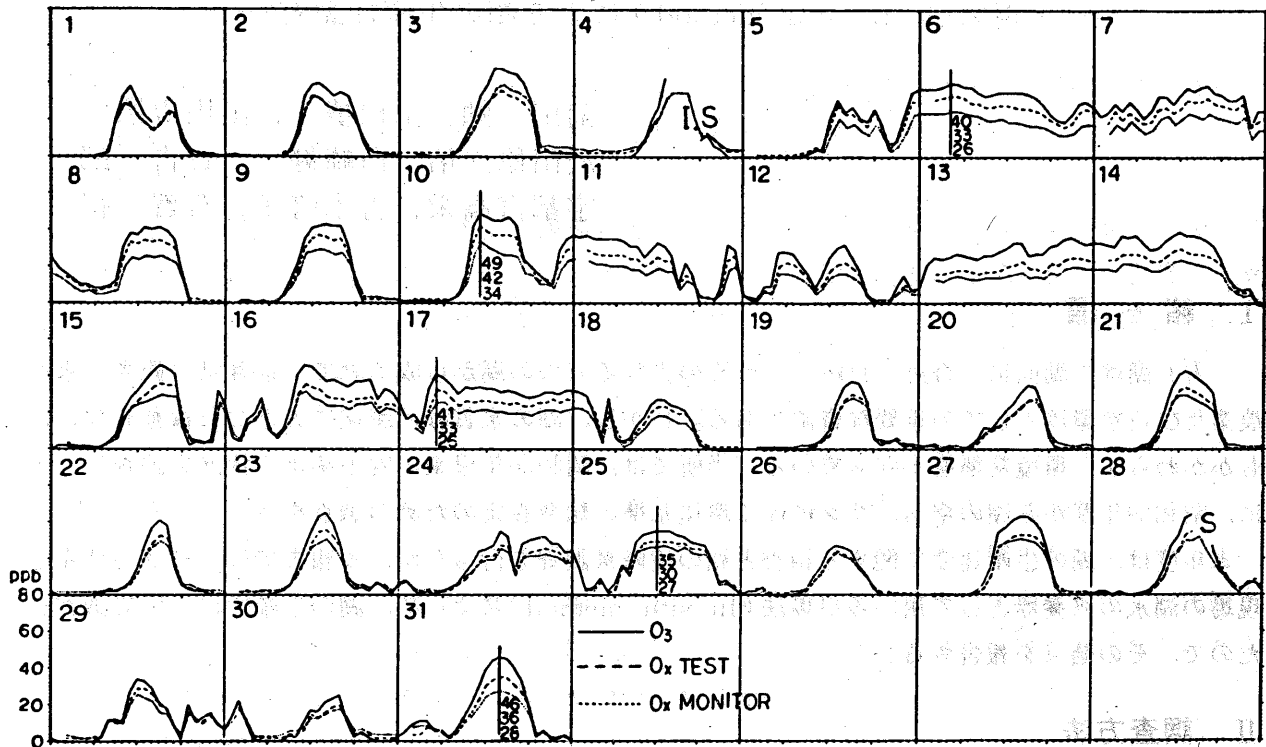


Ox - O₃
1985.11

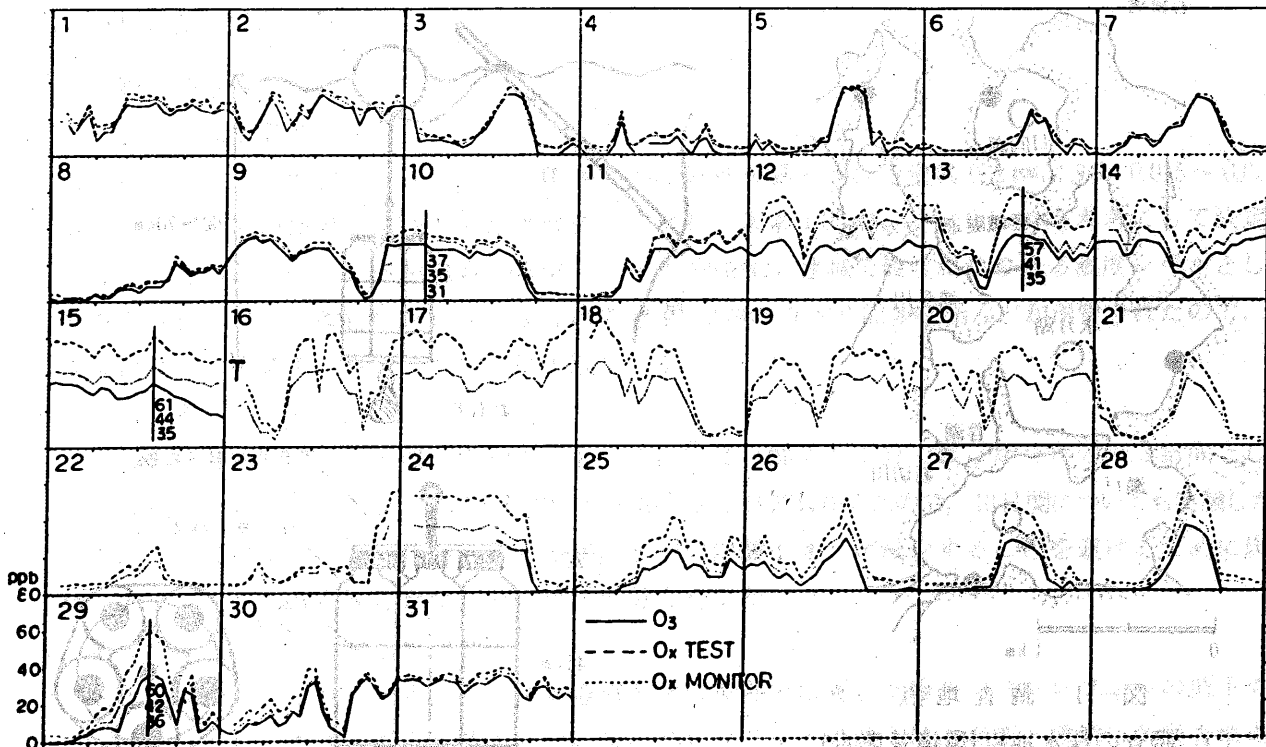


別図-3 オキシダント計とオゾン計の関係
(W:洗浄, I:点検,
(S:スパン, T:トラブル)

O_x-O₃
1985.10



O_x-O₃
1985.12



別図-4 オキシダント計とオゾン計の関係

(W: 洗浄, I: 点検,
S: スパン, T: トラブル)