

7. オキシダント計の精度について(第2報)

加藤賢二, 落井 勅, 宮永信幸

I 緒 言

オキシダント計の精度については、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)}。温度および向流吸収管のよごれ等、種々の問題があるが、いずれの報告も短期間のラボテストであり、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、第1報として報告した。その結果、オキシダント計の精度維持を阻害する因子としては上記に示した以外にもオキシダント計内における気液分離器、比色セル部(いずれも自動純水洗浄が出来ない部分である)における汚染とカビの発生が精度を落とす原因の一つである事がわかった。

今回は、精度維持の為の措置とオゾン計との測定差について検討し、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61年1月~昭和61年12月

2. 調査地点

調査は、大気汚染常時監視局であるセンター局(福井市原目町39の4(図-1参照))で行った。

3. 装置および方法

試験に供する測定機を同一条件下にするため、被験空気採取装置と測定機の間にはマニホールドをセットした。なお、マニホールドには、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てあるため、適時校正が行えるようになっている。各測定機の機種および使用法は、次のとおりである(図-2参照)。

(オキシダント計)(Ox計)

電気化学計器㈱ GXH-71M型

M-Ox計: 通常の校正, 点検, 整備を行う(動的校正, 年2回)。

T-Ox計: 毎月, 月初めに動的校正を行い, 精度維持を計る。

(オゾン計)(O₃計)

柳本製作所㈱ ACL-811S型(化学発光法)

Ox計との比較を行うために使用し, 常時測定を行う。

ダッシービー社 1003AH型(紫外線吸収法)

当機器は, 手分析法(JIS-B7957)で校正し, 各測定機のチェックおよび校正に使用する。

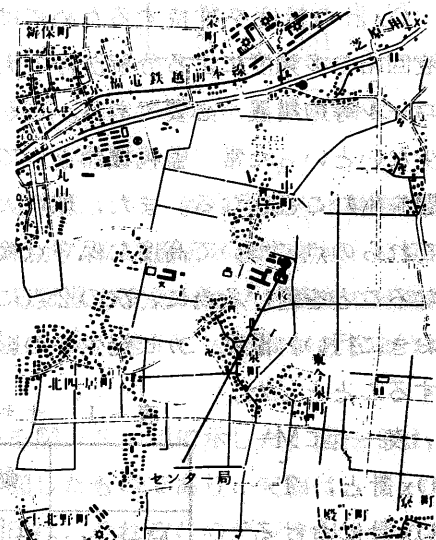


図-1 調査地点

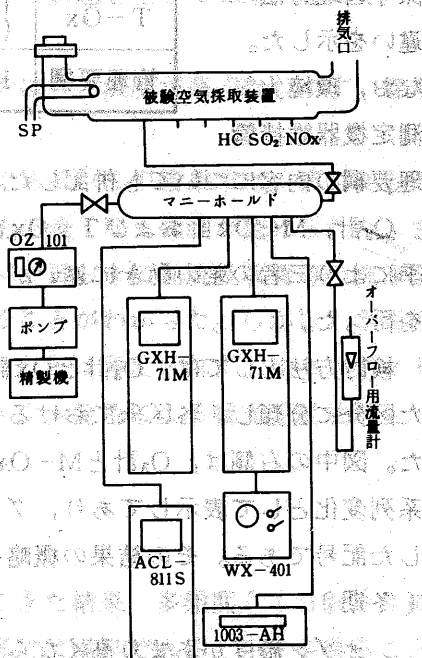


図-2 装置および配管図

〔オキシダント計純水洗浄装置〕

電気化学計器㈱ WX-401 型

T-Ox 計に取り付け、自動的に 1 日おきに向流吸尿管の洗浄を行うようセットした。

〔オゾン発生器〕

電気化学計器㈱ OZ-101 型

動的校正および各測定機のチェックを行うために使用する。

III 結果と考察

1. O₃計の精度

前報⁵⁾でも若干ふれたが、昭和60年5月より、昭和61年12月末日まで約20カ月間の稼動において毎月実施したスパンチェックでは、約3%程度の変動であり、O₃計の精度は、良好と考えられる。なお、フィルターの交換は、1カ月ごととした。

2. Ox計の精度

Ox計の精度を維持するためには、気液分離器等におけるかびの発生防止、ガス回路および吸収液回路の多頻度による分解洗浄の実施（毎週～毎月1回の頻度）、ガスおよび吸収液温度のコントロール等の措置が必要である。しかし、これらの方法は、いずれも点検が容易で、トラブル発生が少ないといった常時監視機器としての必要条件に欠け、更に、コスト面、排水処理面でも新たな問題を生むこととなる。また、環境大気測定機器維持管理要綱⁶⁾（環境庁大気保全局）においては、これらの点について高度な保守点検は、明記されていないことと、さらに保守点検からも、複雑になることを避ける為に、次の2点について対処することとした。即ち、向流吸尿管の洗浄は、1日おきに行い、温度、カビ発生等の影響については、動的校正の頻度を多く（毎月、月初めに実施）することとした。

表-1 オキシダント計の措置内容

表-1にM-Ox計と、T-Ox計における保守管理方法の違いを示した。なお、環境大気測定機器維持管

	動的校正	水 洗	酸化剤の交換	吸収液の交換	活性炭の交換
M-Ox	1回/6月 (3月, 6月)	1回/1週 (手操作)	1回/2月	1回/1月	1回/1月
T-Ox	1回/1月 (月始め)	1回/2日 (自動)	1回/2月	1回/1月	1回/1月
管理要綱	1回/6月	1回/1週	1回/3月	1回/1月	1回/1月

理要綱の内容についても併記した。

O₃計、M-Ox計およびT-Ox計の測定結果についての例を図-3、4に示した。その結果、四季により三者の差の動きに違いが有ることが示唆されたので、O₃計とOx計との濃度差による検討を行った。

検討方法としては、O₃計とOx計との濃度差をそれぞれもとめ、O₃計の1時間値を表-2に示した区分に分類し、各区分における平均濃度差を算出することとした。算出結果を図-5～8に示した。図中の右側は、O₃計とM-Ox計の差を、また、左側は、O₃計とT-Ox計の差をそれぞれ日系列変化として表示してあり、グラフ中のアルファベットの記号は、表-2におけるオゾン濃度区分で示した記号である。その結果の概略を次にしめす。

〔冬期〕

オゾン濃度があまり高くないのが冬期の特徴である。O₃計とOx計の差では、O₃計の値が高くなることが多い。また、O₃計との差のバラツキは、M-Ox計とT-Ox計とでは、ほぼ同程

度と考えられる。

〔春期〕

春期の特徴として、オゾン濃度が高くなりやすいことと、 O_3 計の濃度との比較では、M-Ox計、T-Ox計ともに低い値となり、さらに、 O_3 計との濃度差では、M-Ox計とT-Ox計に差がみられたことが挙げられる。 O_3 計との比較で、Ox計が低くなる現象については、気温が冬期に比較して10～20℃高いことが原因と考えられる。即ち、毎月月初めに動的校正を実施し、さらに1日おきに向流吸収管の洗浄を行っているT-Ox計では、 O_3 計との差は、最大17 ppbであったのに対して、M-Ox計では、さらに大きく最大40 ppb以上にもたった。

〔夏期、秋期〕

この季節の濃度差、及びバラツキは、冬期と春期における、ほぼ中間的な変動を示した。

〔全期〕

オゾン濃度が低濃度時には、Ox計と O_3 計では、大きな差はみられないが、高濃度時には、 O_3 計とT-Ox計および、M-Ox計の値に差がみられた。

Ox計の指示については温度依存性があるとの報告例もあることから、毎月月初めに動的校正を行っているT-Ox計においては、月の終わりには、上記で示した O_3 計との濃度差も、日変化の流れで見ると最大になると考えられた。しかし、季節による気温の変化、オゾン濃度の日変化とあいまって、明確な濃度差として捕らえることはできなかったが、若干この傾向があるように思われた。

そこで、表-2の区分に従って月別に統計処理を行った結果を図-9、10に示した。図-9は、月別に各濃度区分における O_3 計との差および標準偏差の値を作図したものであり、実線は、T-Ox計を、また点線は、M-Ox計の濃度差を示し、また、○、□印は、それぞれのデータが1個のみの場合である。この結果によると、M-Ox計の指示は、かなりの誤差を生じており、特に4～6月にかけての差は、著しいことが判った。

これに対して、T-Ox計については、ほぼ満足できるが、やはり、濃度が高くなりやすい春期と、低温である冬期にこの傾向が見られた。

図-10は、同様な処理ではあるが、濃度区分ごとに表した図である。この結果では、概ね70 ppb以上の高い濃度では、T-Ox計、M-Ox計ともに O_3 計の値よりも低くなる傾向が認められた。また、Ox計間の比較では、動的校正を毎月1回実施し、さらに、1日おきに向流吸収管等の洗浄を行っているT-Ox計の方が、M-Ox計よりも信頼性が向上することがわかった。しかし、今回の検討を行った方法によってもOx計の精度に著しい向上がみられたとは考えられず、オキシダント濃度が高い場合には、精度の信頼度が低下するなど、ヨウ化カリウム発色による吸光光度法がもつ欠陥の抜本的な対策にはならなかった。

IV 結 語

オキシダント計の精度維持のため、第1報、第2報と検討してきた結果、多頻度(1日おき)による向流吸収管の洗浄および、動的校正(毎月1回)により一部では満足できるデータを得ることが確認できた。しかし、この方法を常時監視用マニュアルに追加することは、作業の簡便性および精

表-2 オゾン濃度
区分

表示	オゾン濃度 (ppb)
A	0 ～ 10
B	11 ～ 20
C	21 ～ 30
D	31 ～ 40
E	41 ～ 50
F	51 ～ 60
G	61 ～ 70
H	71 ～ 80
I	81 ～ 90
J	91 ～ 100
K	101 ～ 110
L	111 ～ 120
M	121 ～ 130
N	131 <

度からみてかなり困難と考えられる。

当県では、光化学オキシダントの反応機構⁷⁾(表-3参照)を考えた場合、主たる因子はオゾンであり、オゾン計の濃度=オキシダント計の濃度と考えられる⁵⁾ことから、常時監視測定機も、オキシダント計から、オゾン計に取って変わっても差し支えないようにも思われる。

ただ、この場合、当県のように大気汚染が進んでいない地域と、光化学オキシダントの高濃度地域のような場合とは、若干、光化学反応機構にも違いが出てくると考えられるので、それぞれの地域における検討は必要であろう。

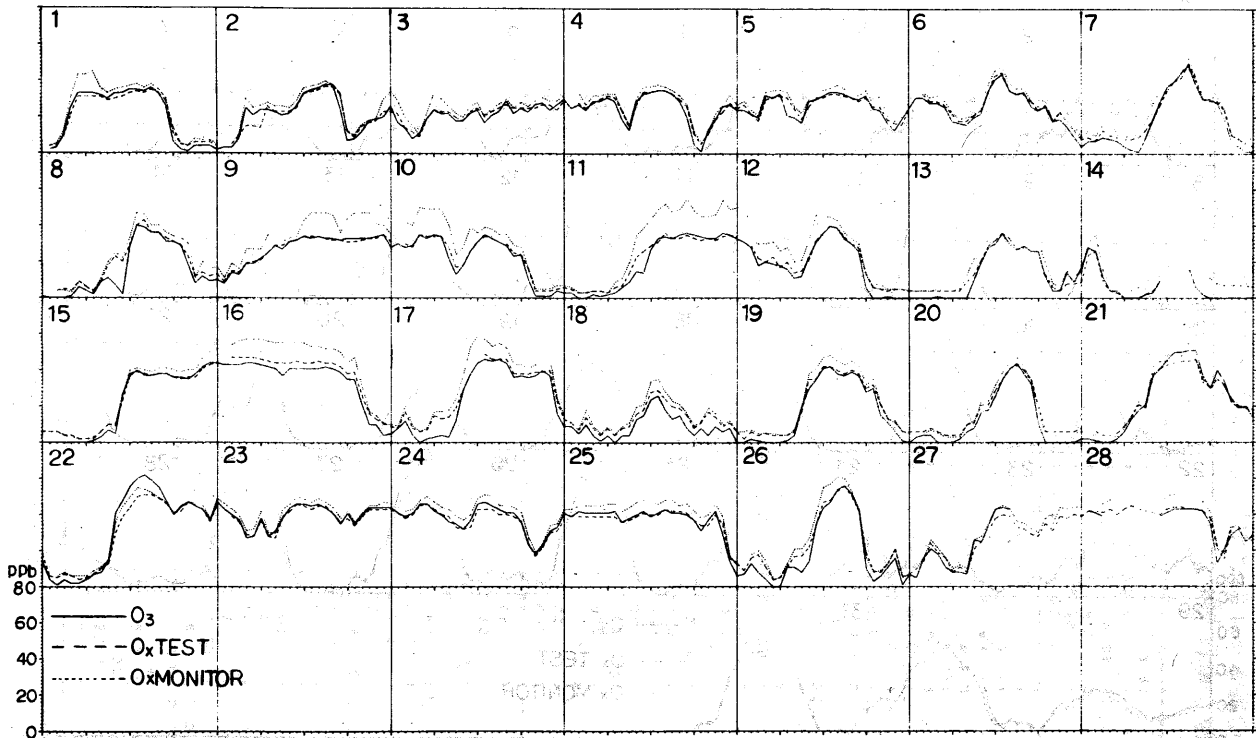
表-3 光化学スモッグの形成に関する化学反応の機構の概要(CAS, 1969を变形)。

1. $\text{NO}_3 + \text{紫外線領域の光}$	$\text{NO} + \text{O}$	} NO_3 光分解サイクル
2. $\text{O} + \text{O}_2$	O_3	
3. $\text{O}_2 + \text{NO}$	$\text{NO}_2 + \text{O}$	
4. $\text{O} + \text{Hc}$	HcO^*	}
5. $\text{HcO}^* + \text{O}_1$	HcO_3^*	
6. $\text{HcO}_3^* + \text{NO}$	$\text{HcO}_3 + \text{NO}_2$	
7. $\text{HcO}_3^* + \text{Hc}$	アルデヒド, ケトンなど	
8. $\text{HcO}_3^* + \text{O}_2$	$\text{O}_3 + \text{HcO}_2^*$	
9. $\text{HcO}_3^* + \text{NO}_2$	パーオキシアセチルナイトレート	

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) 平野耕一郎他：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：オキシダント自動測定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) 加藤賢二他：本報，15，132(1985)
- 6) 環境庁大気保全局：環境大気測定機器維持管理要綱 P16
- 7) 齊藤直輔他：オーグ境界層の気候，(朝倉書店，P249)

Ox-O₃ 冬
1986.2



Ox-O₃ 春
1986.4

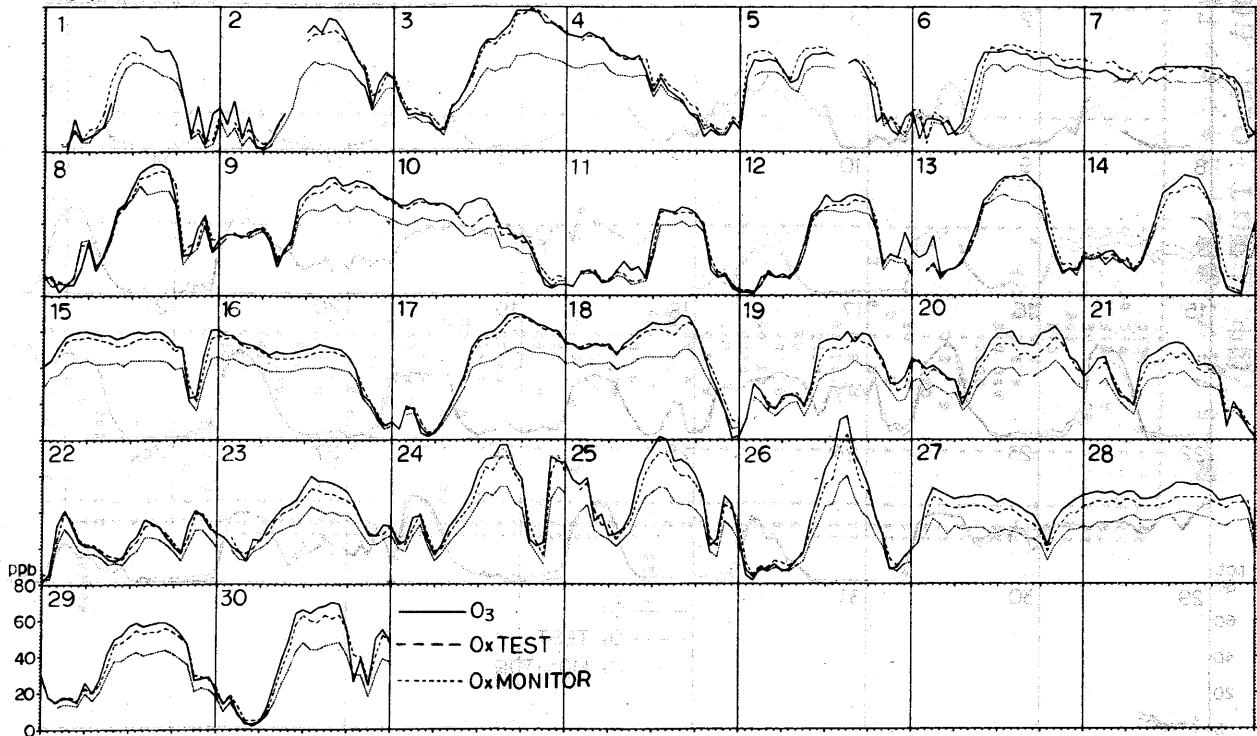
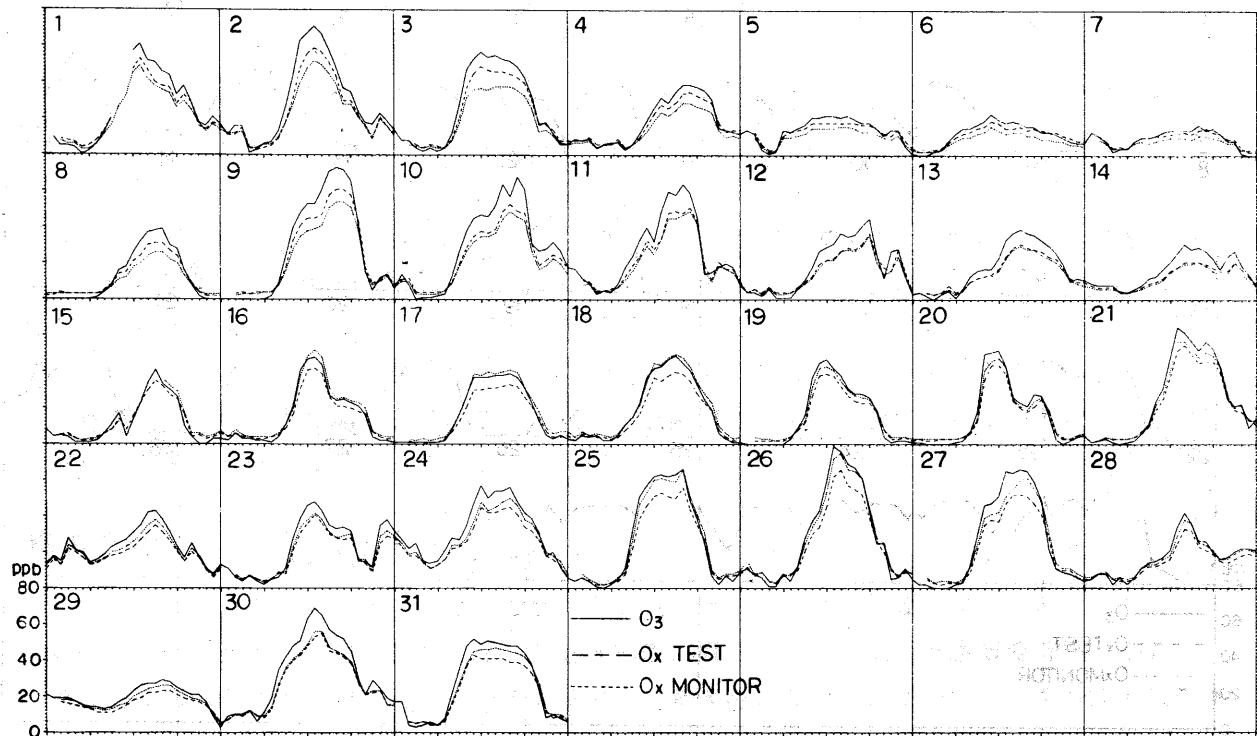


図-3 オキシダント計とオゾン計の関係

O_x-O₃ 夏
1986.8



O_x-O₃ 秋
1986.10

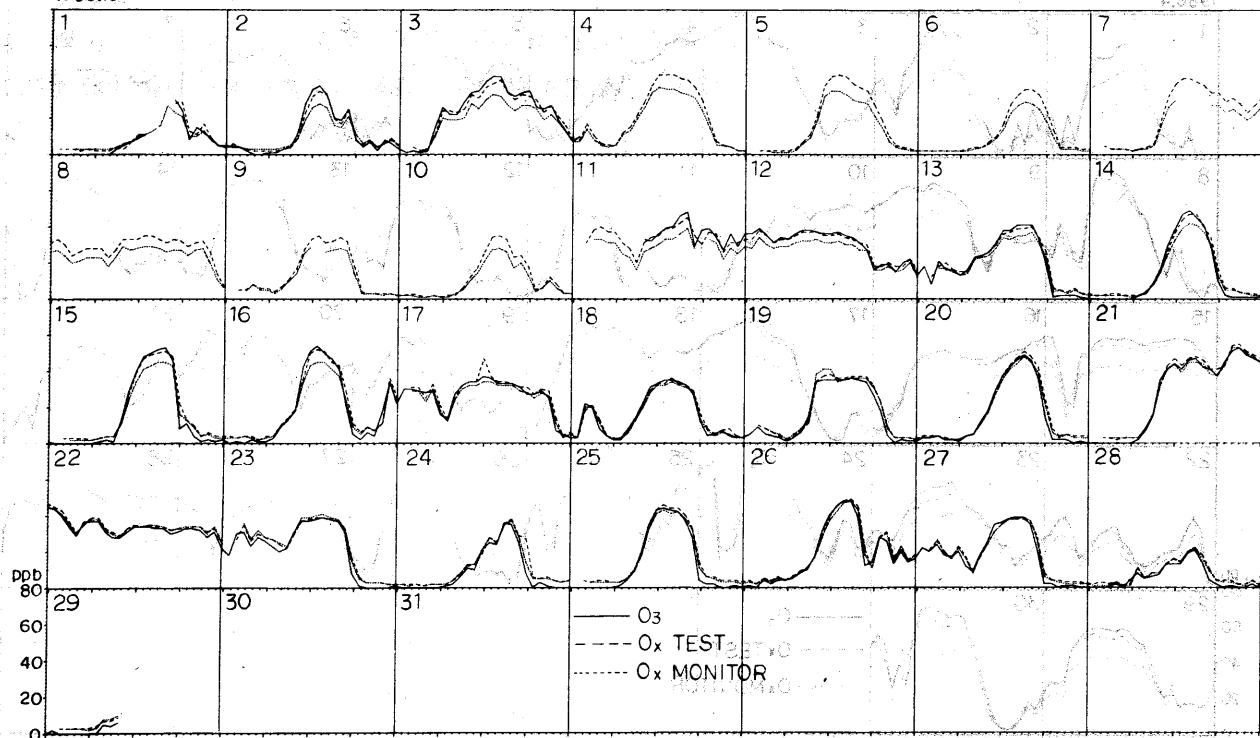


図-4 オキシダント計とオゾン計の関係

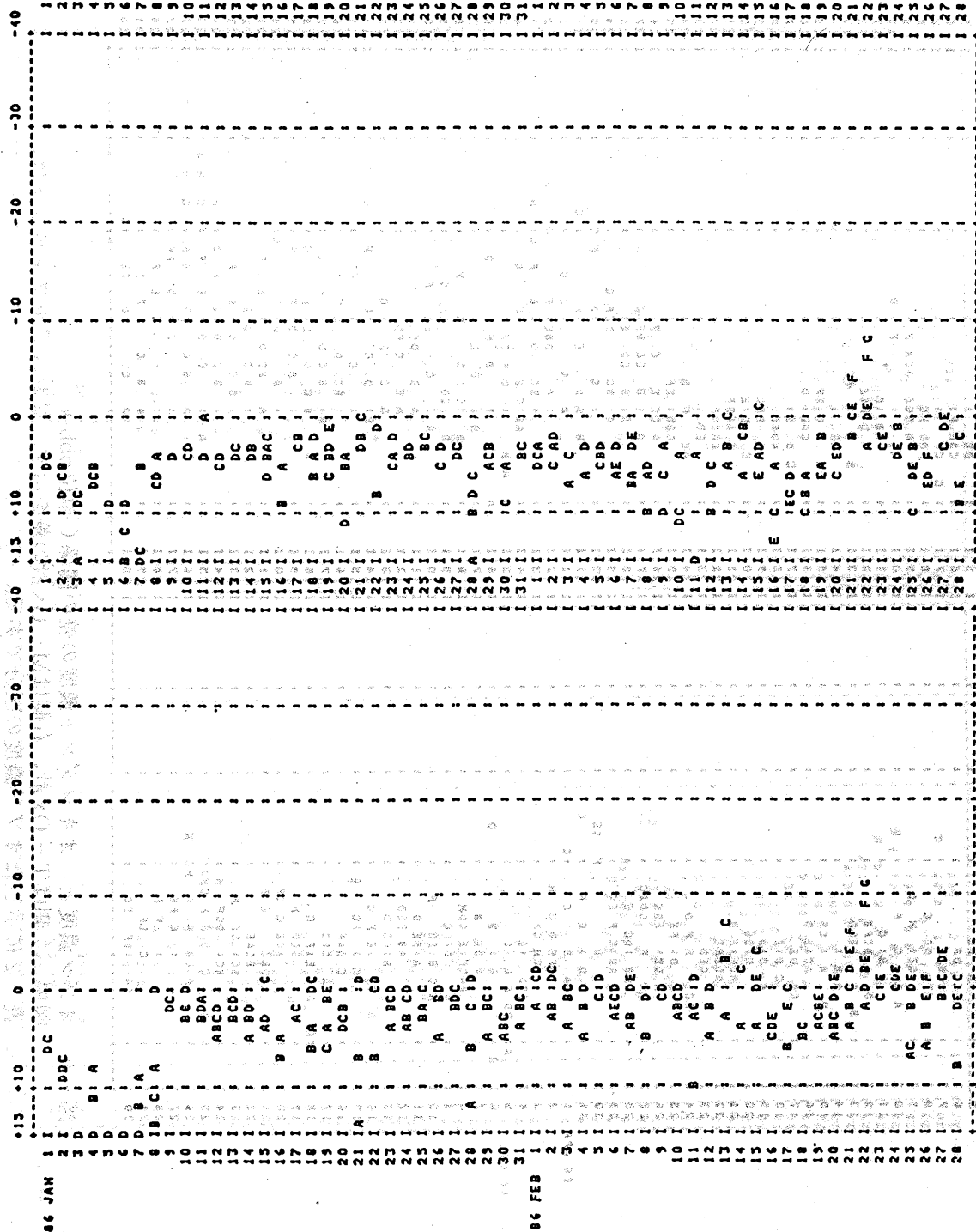


図-5 オゾン濃度と、オキシダント濃度の差の関係(単位ppb)
 図中、左側はT-Ox計、右側はM-Ox計の差を示す。なお、アルファベットは、
 表-2に示したオゾン濃度の区分である。

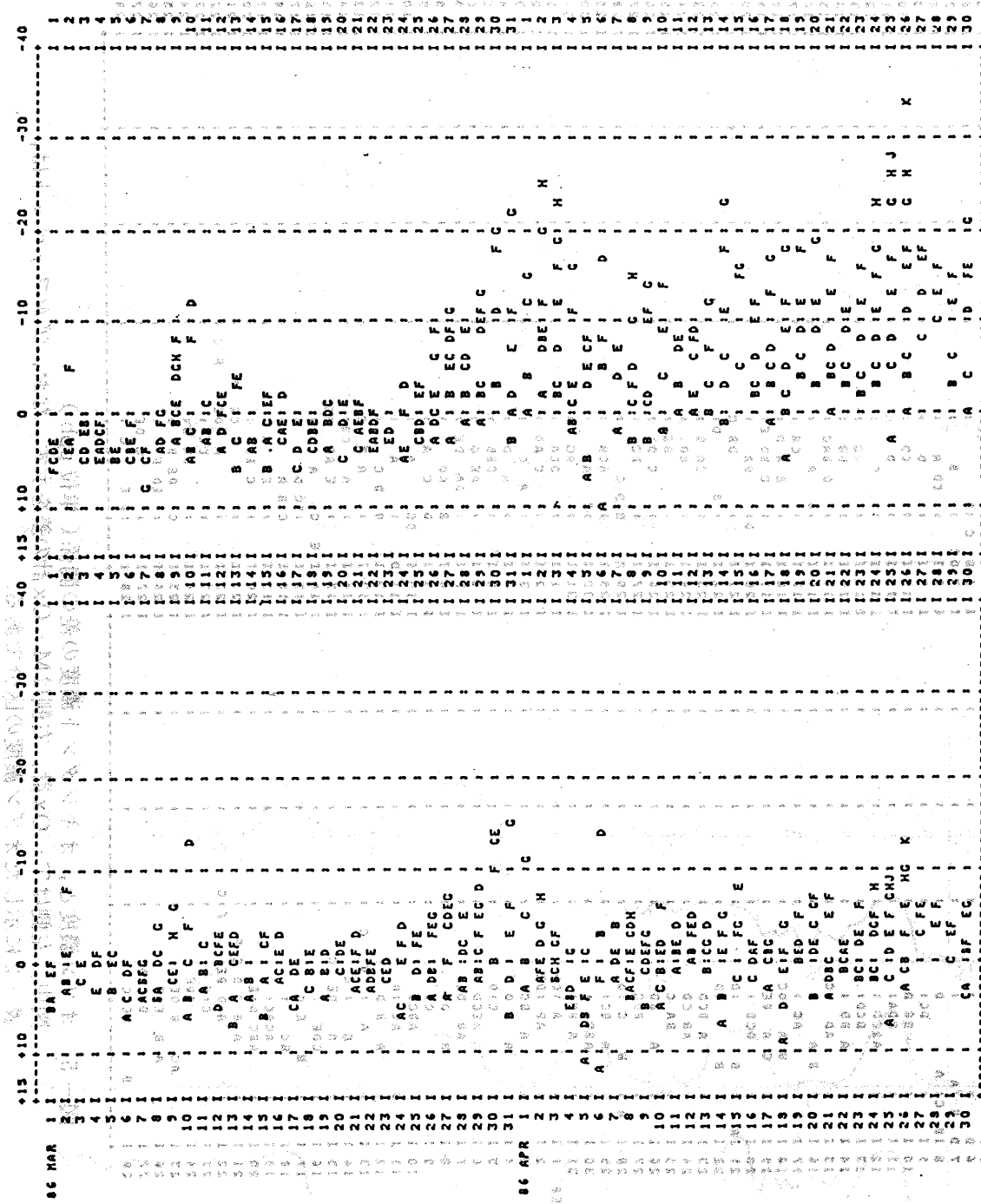


図 6. オゾン濃度と、オキシダント濃度の差の関係(単位 pbb)
 図中、左側は T-Ox 計、右側は M-Ox 計の差を示す。なお、アルファベットは、
 表 2 に示したオゾン濃度の区分である。

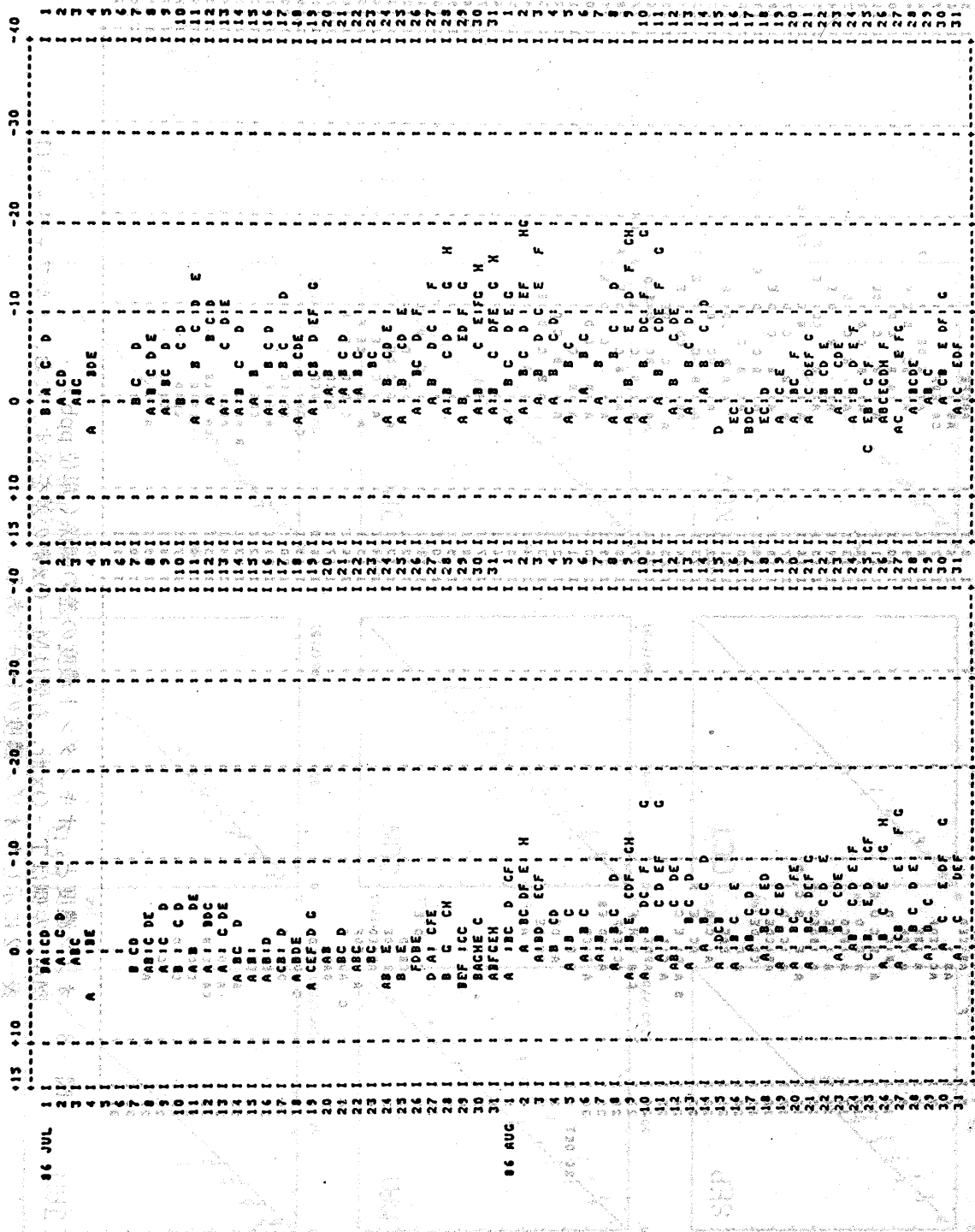


図-7 オゾン濃度と、オキシダント濃度の差の関係(単位ppb)
 図中、左側はT-Ox計、右側はM-Ox計の差を示す。なお、アルファベットは、表-2に示したオゾン濃度の区分である。

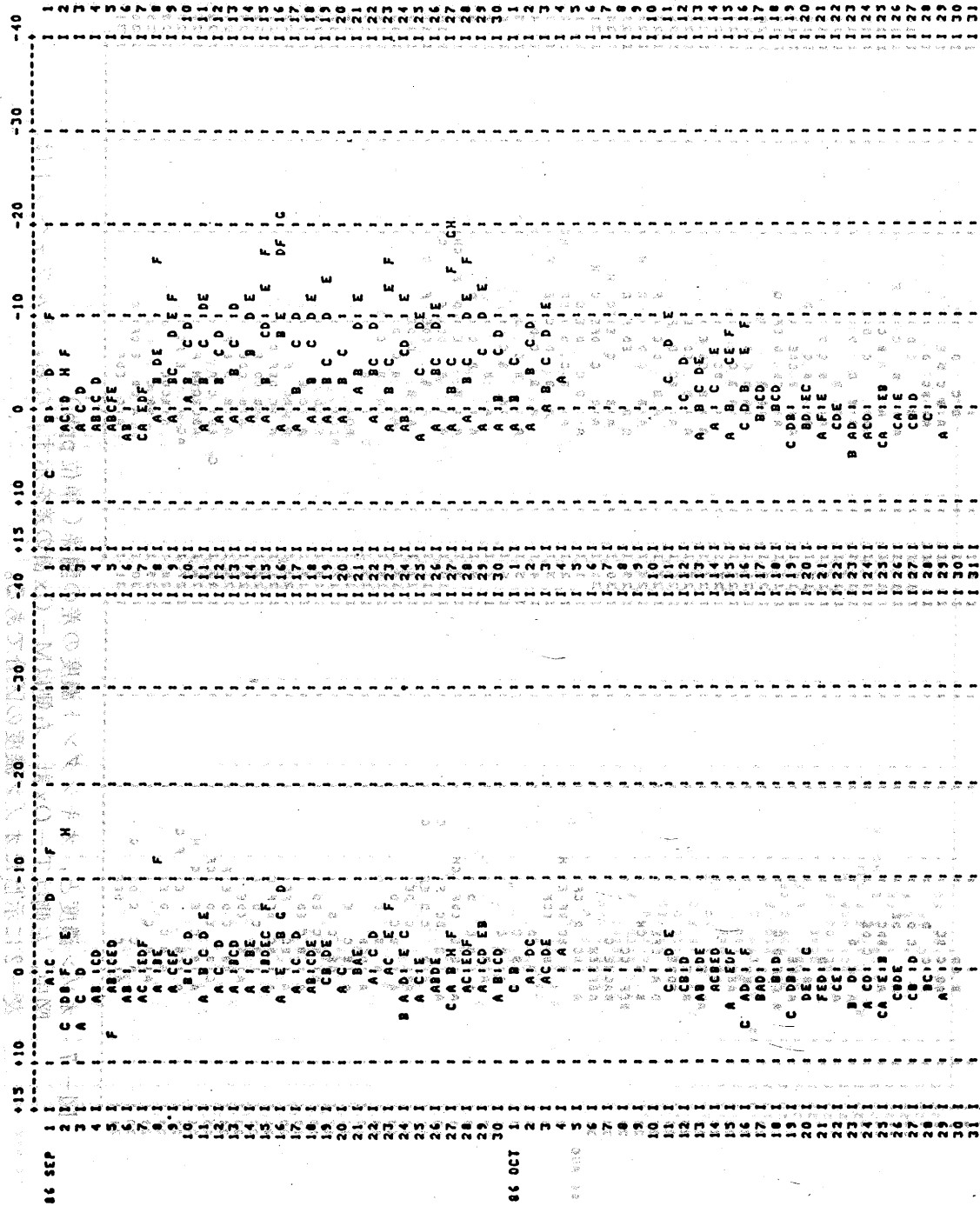


図-8 オゾン濃度と、オキシダント濃度の差の関係(単位ppb)
 図中、左側はT-Ox計、右側はM-Ox計の差を示す。なお、アルファベットは、
 表-2 に示したオゾン濃度の区分である。

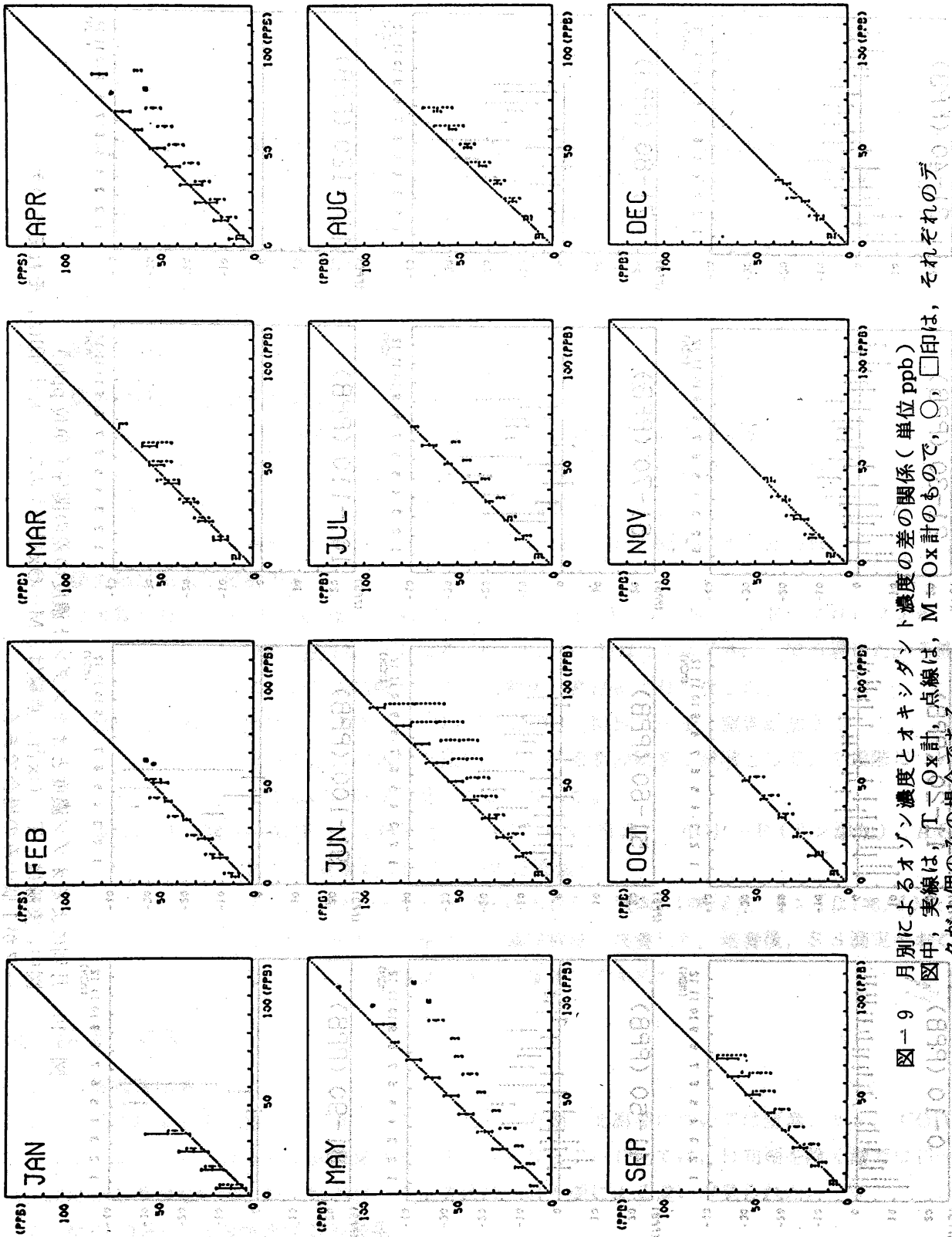


図-9 月別によるオゾン濃度とオキシダント濃度の差の関係(単位 ppb)
 図中、実線は、 $T-Ox$ 計、点線は、 $M-Ox$ 計のもので、○、□印は、それぞれ、
 1ヶ所のみの場合である。

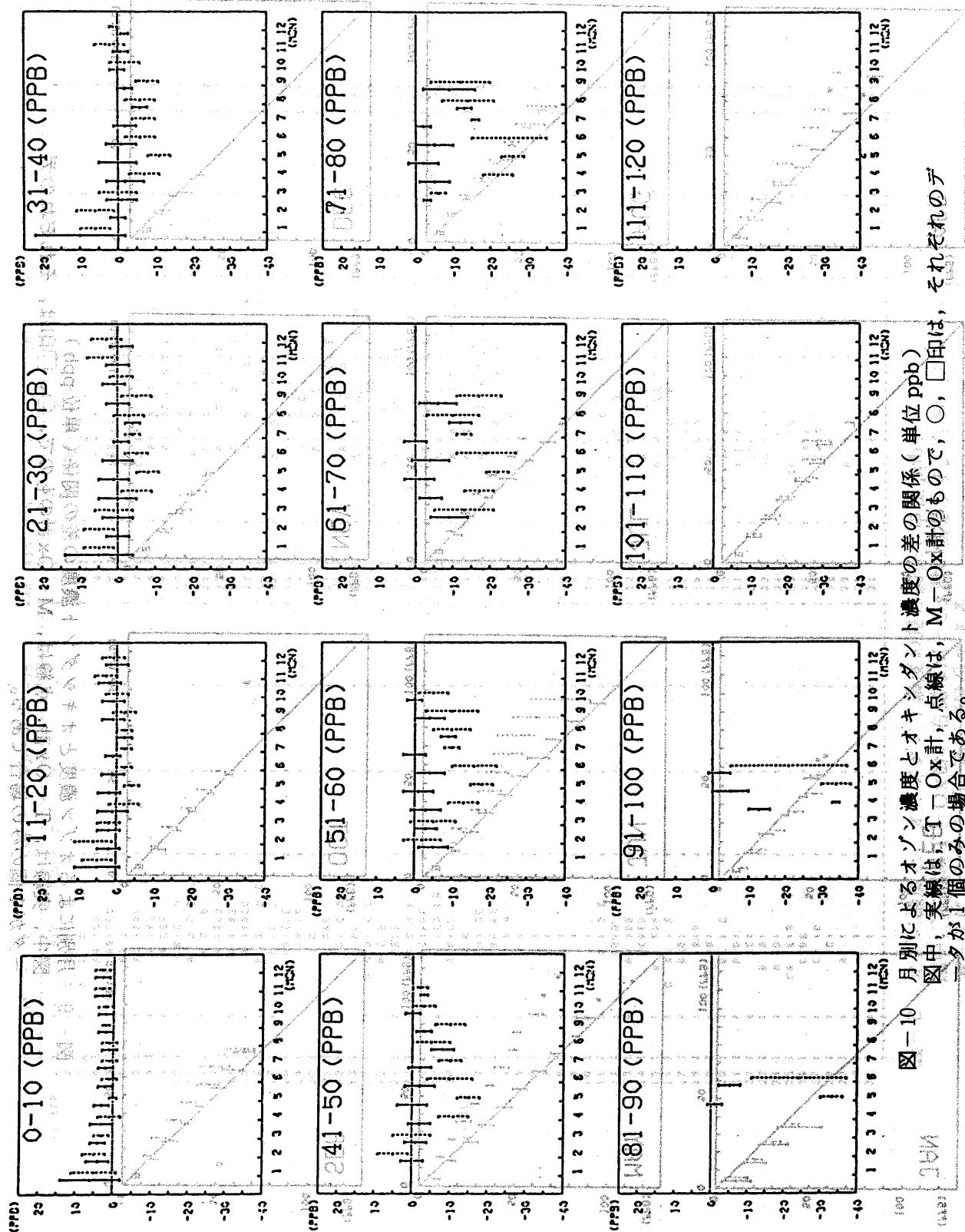


図-10 月別によるオゾン濃度とオキシダント濃度の差の関係(単位ppb)
 図中、実線は、 $\square$ - $\square$ 計、点線は、 $\circ$ - $\circ$ 計のもので、 $\circ$ 、 $\square$ 印は、データが1個のみの場合である。