

111045

オゾン標準ガス濃度の決定方法の比較

○藤原 誠、宮廻隆洋、佐川竜也、多田納力、中尾 允
(島根県保健環境科学研究所)

1. はじめに

オゾン、オキシダント自動測定機の感度校正は、校正用オゾンガスを用いて行う。校正用オゾンガスは、高圧ガス容器に保存することができないため、オゾン発生器を用いてオゾンを発生させ、その濃度を測定、決定し、校正に用いられる。校正用オゾンガスの濃度決定法は、1%中性よう化カリウム溶液による手分析法(1%NBKI法)、紫外線吸収法、気相滴定法(GPT法)などがあり、日本では、公定法として1%NBKI法が採用され、自治体等が実施している光化学オキシダント調査で使用される測定機の校正には、1%NBKI法が用いられている。また、大気環境中のオゾンに関する調査・研究では、紫外線吸収法、気相滴定法(GPT法)を基に濃度決定したオゾンガスで校正した測定機を使用する例も多いが、校正用オゾンガス濃度決定法の違いによって生じるとされる誤差が測定値間にあると推測され¹⁾、この差を把握しておくことは、濃度比較等を行う際に必要なことと思われる。今回、同一のオゾンガスを用い、1%NBKI法と紫外線吸収法のそれぞれでオゾン濃度を決定したときの値の差を調査したので、その結果を報告する。

2. 方法

1%中性よう化カリウム溶液による手分析法(1%NBKI法)によるオゾン濃度の測定は、DKK OZ-102型(オゾンサンプラー)、島津 UV-160(分光光度計)、シナガワ W-NK-1B(湿式ガスメータ)を用いて、「環境省 環境大気常時監視マニュアル」に記載された方法に準じて実施した。試料ガスの採取量は、エステック SF-1(精密膜流量計)の値を基に、湿式ガスメータの値を補正したものである。大気圧は1気圧とした。よう素溶液の標定は、和光純薬工業の容量分析用 N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液を使用した。

オゾンの254nmの吸光度係数 $308\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ (0℃、1気圧)に基づいた紫外線吸収法によるオゾン濃度の測定は、日本サーモエレクトロン MODEL 49C-PS(米国EPA仕様)を用いて実施した。

オゾンガスは、日本サーモエレクトロン MODEL 94-1で精製したゼロエアをMODEL 49C-PSの中にあるオゾン発生器に導入し生成させたものを使用した。

3. 結果

同一オゾンガスを1%NBKI法と紫外線吸収法で濃度決定したときのそれぞれの値を表1に示す。今回、3回比較試験を行ったが、いずれも1%NBKI法の値が、紫外線吸収法の値に比べ、5.8～10.4%高い値を示した。また、1%NBKI法は、紫外線吸収法に比べ、値にばらつきがみられた。ゼロガスの値は、1%NBKI法と紫外線吸収法との間に、差はほとんどなかった。1%NBKI法では、インピンジャー内の吸収液に15分間オゾンガスを通すが、オゾンガス(約180ppb)を15分間インピンジャーに通す間の吸収液重量の変化を調べた。3回平均で2.3%、吸収液の重量が減少した。吸収液重量の減少は、測定値誤差の原因の一つとして考えられる。オゾン濃度を段階的に変えたときの1%NBKI法と紫外線吸収法の値を表2に示す。各濃度とも1%NBKI法の値が紫外線吸収法の値より高くなった。

1) 平野耕一郎「自動計測器による環境大気モニタリング体系の現状と課題」大気環境学会 環境大気モニタリング分科会 平成11年度第2回研究会 資料 p1-8

表1: 同一オゾンガスを1%NBKI法、紫外線吸収法で濃度決定したときの値

	オゾンガス			ゼロガス
	1回目	2回目	3回目	
1%NBKI法O ₃ 濃度(A) ppb	197.9	190.8	199.1	-0.5
紫外線吸収法O ₃ 濃度(B) ppb	180.1	180.1	180.3	0.0
(A)/(B)	1.099	1.058	1.104	
ガスメータの温度変動(℃)	22.8-23.1	23.9-24.3	23.7-24.6	23.7-24.3
測定回数	3	3	8	5

表2: オゾン濃度を段階的に変えたときの1%NBKI法、紫外線吸収法による値

	1回目			2回目		
	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目
1%NBKI法O ₃ 濃度(A) ppb	147.5	93.3	46.1	145.6	96.0	47.9
紫外線吸収法O ₃ 濃度(B) ppb	135.1	90.1	45.0	135.3	90.1	45.0
(A)/(B)	1.091	1.035	1.023	1.076	1.065	1.064