

技術論文

窒素酸化物自動測定器の精度保証とフィールドへの適用*

皆川 直人^①**, 高橋 克行**, 長宗 寧**, 小出 信幸**, 瀬尾 健二^②***

Quality assurance of automatic nitrogen oxide analyzers and their application to field analysis

Naoto MINAKAWA, Katsuyuki TAKAHASHI, Yasushi NAGAMUNE, Nobuyuki KOIDE** and Kenji SEO***

** Green Blue Corp., 5-4-1, Higashikoujiya, Ohta-Ku, Tokyo 144-0033

*** OS-Lab. Corp., 1-14-12, Nishikanagawa, Kanagawa-Ku, Yokohama 221-0822

(Received 21 March 2000, Accepted 18 June 2000)

After automatic nitrogen oxide analyzers were calibrated, nitrogen oxides in the air were analyzed in the field by 14 calibrated automatic analyzers to examine the compatibility of measurement data. The 14 analyzers, calibrated with an equivalent liquid (static), showed nearly identical coefficients of variation over the range of 0.3 to 1.2%. However, those calibrated with a standard gas (dynamic) showed 99.7 ± 0.35% of the collection rate of nitrogen dioxide (NO₂) and 79.2 ± 2.7% of the oxidation rate of nitrogen monoxide (NO) and 3.4% of the coefficient of variation, similar to that in the static calibration. The same air sample was introduced into the 14 analyzers for 24h for a comparison. A mean NO concentration of 11 ± 0.55 ppb with a coefficient of variation of 5.0%, and mean NO₂ concentration of 25 ± 0.53 ppb with coefficient of variation of 2.1% were achieved, respectively. The concentration of nitrogen oxides was analyzed at the same time around Route 1 (traffic: 60000 vehicle/day), a typical principal road in the Metropolitan area, in all seasons by the 14 analyzers mentioned above. The concentration of NO₂ was nearly the same at 0 m and 150 m from the road side during all seasons, but was slightly lower in the summer. On the contrary, the mean concentration of NO during 2 weeks was 75 ppb at 0 m and approximately 40 ppb at 50 m or more from the roadside in the winter. A direct effect of NO emitted from the vehicles on the NO concentration was observed at a distance of up to 50 m.

Keywords : concentration of nitrogen oxides; static calibration of analyzers; dynamic calibration of analyzers; performance test of analyzers; contribution of nitrogen oxide concentration from road.

1 緒 言

窒素酸化物 (NO_x) 等の測定は大気汚染防止法第 22 条に規定され、環境庁「環境大気常時監視マニュアル (1998)」及び日本工業規格 (JIS) に基づき行われている。更に、近年は常時監視局に乾式測定器が導入されたが、主

体はザルツマン試薬を利用した湿式測定器であり、校正は標準溶液による等価液 (静的) 校正が義務付けられている。しかし、常時監視局では 1 成分 1 台の測定器での測定、あるいは更新時でも 2 台の平行稼働であり、10 台以上の同時測定は大型プロジェクト等の調査に限られている。

一方、近年は家屋内外大気や健康影響に関する調査^{1)~3)}が報告されているが、大型プロジェクトでも測定器の器差試験等の精度保証を行った報告は少ない。更に大気中の窒素酸化物濃度はガス成分であるため、湿式測定器は静的校正に加えて標準ガスによる動的校正も必要となるが、静

* 1999 年 11 月, CITAC '99 分析信頼性国際会議において発表

** グリーンブルー株式会社: 144-0033 東京都大田区東糀谷 5-4-11

*** オーエスラボ株式会社: 221-0822 神奈川県横浜市神奈川区西神奈川 1-14-12

的⁴⁾・動的校正の比較, 器差試験等の精度保証を行った報告例はほとんどない。そこで, 著者らは道路からの窒素酸化物濃度の距離減衰調査を行う前に, 使用する 14 台の自動測定器について静的・動的校正を行い, 測定器の精度について検討した。また, 校正後の測定器について同一大気をマニユホールドを介して 24 時間測定するなどの器差試験も併せて検討した。

2 実験方法

2.1 窒素酸化物自動測定器の精度確認

使用した測定器は電気化学計器製 (GPH74M) の NO_x 自動測定器 14 台であり, 試験に先立ち, 測定器はすべて系内配管の交換, フィルター (ダイキン工業製 PF-1) は同一材質に交換, 流量計の洗浄及び点検, 吸収液量点検及びインピンジャー洗浄等のオーバーホールを行った。反応液 (N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩, スルファニル酸及び水酢酸の混合溶液) 及び酸化液 (硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液) は購入 (関東化学製) した同一ロットの新液に交換した。実験室における測定器の校正手順は, おおむね静的校正→同一大気による 24 時間比較試験→性能確認→動的校正の流れである。また, 現地調査時は測定器の移動及び設置等に伴い測定器の感度変化が考えられるため, 測定器を設置後に再度静的校正を行った。現地調査終了時も同一場所で感度確認を目的として静的校正を行った後, 再び実験室で同一大気をマニユホールドを介して 24 時間の測定を行った。静的・動的校正は, JIS B 7953 及び環境大気常時監視マニュアル (環大規第 251 号, 平成 10 年 9 月) に基づき行った。同一大気による比較試験では, リファレンスとして事前に校正した乾式測定器 (堀場製作所製 APNA360) を使用した。静的校正に使用した亜硝酸ナトリウム標準液は和光純薬製を使用した。標準ガスは高千穂化学工業製の 1 級標準ガス (NO: 366.8 ppm, NO₂: 18.0 ppm でいずれも N₂ ベース) を使用したが, 動的校正を行う際には, 2 種類の標準ガスを希釈器により任意の濃度に調整して使用した。

2.1.1 静的 (等価液) 校正 静的校正は, 測定対象成分濃度が理論的に反応した場合と等価な溶液を使用して測定器の目盛りを校正する方法である。目盛校正用の等価液は最大目盛値の 0% 及び 90% 付近の濃度に調整した。ゼロ等価液は測定器の最小目盛り (0 位置) を校正するもので, 測定器の吸収液を使用した。スパン等価液は測定範囲の最大目盛り (90%) 付近の濃度になるように等価液調整用の原液を吸収液で希釈し, 所定の濃度に調整した。ゼロの調整は検出部を吸収液で数回洗浄後, 吸収液を検出部に満たし, 指示値が 0 ppm を示すようにゼロ位置を調整した。また, スパン調整はスパン等価液で検出部を数回洗浄後, スパン等価液を検出部に満たし, 指示値が等価液

濃度に相当するように調整した。なお, 指示値の直線性を確認するため, スパン等価液を各測定レンジごとの中間目盛り付近になるように吸収液で希釈した調整液を使用して, ゼロ, スパン調整と同様に調整を行った。

2.1.2 動的 (標準ガス) 校正 動的校正は, 測定対象成分の校正用ガスを使用して測定器の目盛りを校正する方法である。目盛りの校正は, 希釈器を介して標準ガスを最大目盛値の 90% 付近の濃度に調整した。ゼロガスは測定器の最小目盛値を校正するもので, ゼロガス発生装置で発生させたガスを使用した。スパンガス及び中間の校正ガスは 1 級標準ガスをゼロガスで希釈したものを使用した。ゼロの調整はゼロガスを導入し, 記録紙又は表示部でのゼロ位置の安定を確認した。スパン及び中間目盛調整は測定器の各測定レンジの 90% 付近, 45% 付近の濃度に調整した校正ガスを測定器に導入し, 3 測定値 (3 時間) が記録紙のフルスケールの $\pm 2\%$ 以内で安定することを確認した。

2.1.3 器差試験 静的・動的校正後に測定器の器差を調べるために, 使用した 14 台の測定器について器差試験を行った。器差試験を行った場所は, 横浜市緑区の住宅街の一角で, 2 階建ての住宅の 1 階 (18 m²) である。14 台の自動測定器は, 地上 1.5 m に固定したマニユホールドを介して同一大気を 24 時間吸収し, 1 時間値ごとの窒素酸化物濃度を記録計に記録した。

2.2 フィールド調査

調査場所は交通量が日平均 6 万台の国道 1 号線を選定し, 1999 年 2, 5, 8, 10 月にそれぞれ 2 週間の連続測定を行った。当該地区では国道 1 号線は南北に走り, 上下各 2 車線, 幅員 20 m であり, 国道 1 号線の西側は商業及び住宅地, 東側は住宅地である。

Fig. 1 に道路と測定地点及び直交する道路等の状況を示す。道路と東西に直交する細街道路の両側のおおむね 0, 25, 50, 100, 150 m の地点に窒素酸化物自動測定器を設置し, 道路からの距離減衰と寄与濃度の関係を調べた。

3 結果及び考察

3.1 静的校正

Table 1 は, 14 台の窒素酸化物自動測定器の等価液による校正結果を示した。校正結果は指示値の直線性を確認するため, 各測定器の測定レンジ (NO, NO₂ 共に 0.1, 0.2, 0.5) に対して 3 段階の濃度に調整した等価液濃度と等価液の中間濃度に対する各測定レンジごとの指示値を統計処理したものである。なお, 測定レンジは記録紙のフルスケール, つまり 0.1, 0.2, 0.5 レンジとは各々 0~0.1 ppm, 0~0.2 ppm, 0~0.5 ppm の濃度に対応する。測定器の各測定レンジの変動係数は, 0.3~1.2% で極めて良



Fig. 1 Location of sampling sites
0, 25, 50, 100, 150 m points from the Route I road

Table 1 Calibration (static) result of automatic nitrogen oxide analyzers

Range	NO			NO ₂		
	0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.5
Conc., ppm*	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.045	0.090	0.179	0.045	0.095	0.189
	0.090	0.179	0.448	0.095	0.189	0.440
Av. Conc., ppm**	0.045	0.090	0.179	0.045	0.095	0.188
Min. Conc., ppm**	0.044	0.089	0.177	0.044	0.094	0.187
Max. Conc., ppm**	0.046	0.091	0.179	0.045	0.096	0.189
C.V., %	1.2	0.7	0.4	1.1	0.6	0.3

*: Concentration of equivalent liquid. **: Measurement data NO and NO₂ concentration for each range.

Table 2 Calibration (dynamic) result of automatic nitrogen oxide analyzers

		Average	Minimum	Maximum	SD ^{a)}	CV, %
NO ₂	Measurement data of NO ₂ conc., ppb ①	88.2	84.1	100.4	—	—
	Measurement data of NO conc., ppb ②	0.4	0.0	1.2	—	—
	Collected rate of NO ₂ ^{b)} ③	99.7	99.0	100.0	0.35	0.35
NO	NO ₂ conc., ppb ^{c)}	87.7	86.9	88.2	—	—
	Measurement data of NO conc., ppb ④	97.5	93.1	103.4	—	—
	NO conc., ppb ^{c)} ⑤	86.2	84.6	87.7	—	—
	Oxidized rate of NO ^{d)}	79.2	76.0	85.5	2.7	3.4

a): Standard deviation, b): $100 \times \text{①} / (\text{①} + \text{②} \times 0.7)$, c): Concentration of NO, NO₂ standard gas, d): $0.7 \times \text{④} / \text{⑤}$

Table 3 Performance test of automatic nitrogen oxide analyzers

	NO		NO ₂	
	Average, ppb	CV, %	Average, ppb	CV, %
Performance test before field analysis (Jan. 1999)	11 ± 0.55	5.0	25 ± 0.53	2.1
Dynamic calibration before field analysis (Jan. 1999)	7 ± 0.67	9.8	23 ± 0.62	2.7
Performance test after field analysis (Mar. 1999)	49 ± 1.2	2.4	33 ± 0.95	2.8
Dynamic calibration after field analysis (Mar. 1999)	39 ± 2.4	6.3	28 ± 0.89	3.1

好な一致を示した。

3.2 動的校正

校正は各測定器の測定レンジ (NO, NO₂ 共に 0.1, 0.2, 0.5) ごとにそれぞれ各測定レンジの 90% 付近, 45% 付近及びゼロの校正ガスを測定器に導入し, 3 回の繰り返し測定を行い, その指示値が記録紙のフルスケールの ±2% を確認した。

Table 2 は, 14 台の窒素酸化物自動測定器の標準ガスによる校正結果を示した。なお, Table 中の校正に使用した NO₂, NO ガスの濃度は, 1 級標準ガスを各測定レンジごとの濃度に段階的に希釈し, その校正用ガスを乾式自動測定器に導入した指示値を採用した。また, 統計処理後の数値は, 14 台の測定器について校正を行った結果を, NO₂ は 0.2 レンジの 45% 付近と 0.1 レンジの 90% レンジの測定結果を併せて算出し, NO は 0.2 レンジの 45% 付近の測定結果を示したものである。

測定器の捕集率は $99.7 \pm 0.35\%$, 変動係数は 0.35% であり, 酸化率は $79.2 \pm 2.7\%$, 変動係数は 3.4% で極めて良好な一致を示した。

3.3 器差試験

14 台の自動測定器の器差試験結果は, Table 3 に示した。器差試験は 2 回行っており, Table 3 中の NO, NO₂ 濃度の比較実験は 1999 年 1 月に行い, 現地調査終了後の器差試験は 1999 年 3 月に行ったものである。

等価液校正による器差試験時の NO, NO₂ 濃度は各々 11 ± 0.55 ppb, 25 ± 0.53 ppb であり, 変動係数は 5.0%, 2.1% で良好な結果が得られた。この結果は 1978 年の環

境庁調査結果⁴⁾ (6 台の NO_x 測定器について, NO 濃度の変動係数 11%, NO₂ の変動係数 9.0%) と比較しても極めて良好と解釈できる。この差違は測定器自体の精度が向上したことに加えて, 測定値の信頼性を確認するため湿式測定器に等価液校正に加えて標準ガスによる動的校正を行ったこと, 更に測定器の維持管理技術の水準が 20 年前と比べて格段に進歩したこと等が考えられる。

次に, 現地調査終了後に再び器差試験を行ったところ, NO, NO₂ 濃度は各々 49 ± 1.2 ppb, 33 ± 0.95 ppb であり, 変動係数は 2.4%, 2.8% と良好な結果が得られた。また, フィールド調査の前後の等価液校正後に動的校正を行い, 等価液校正後の測定値を動的校正結果で補正した結果は, 変動係数が等価液校正時に比べて若干大きくなった。しかし, 動的校正は JIS B 7953 では対象外であること, また環境庁調査結果 (1978 年)⁴⁾ は静的校正であるが, 1 時間値に関する標準偏差 (SD) の平均値は, NO₂ で 5 ppb 程度, NO で 6 ppb 程度であり, 市販されている測定器で 10 ppb 程度の濃度をおおむね変動係数 50% 以下で測定できるとしている等を考慮すると, 今回の器差試験結果はこれらを大幅に向上しているため, フィールド調査データの信頼性が保証できると考えられた。

3.4 現地調査

距離減衰の考察に必要な気象条件は以下のとおりである。1999 年 1 月 (冬季) の期間中の天候は晴れで, 1999 年 5 月 (春季) は晴れ, 曇りが交互に現れた。また, 8 月 (夏季) は晴れが多く, 10 月 (秋季) は晴れ一時小雨の連続で, 期間中, 1 日だけが集中豪雨も観測された。風向は冬季の主風向が NNW~NE の 4 方位で 55.6%, 春季が S~

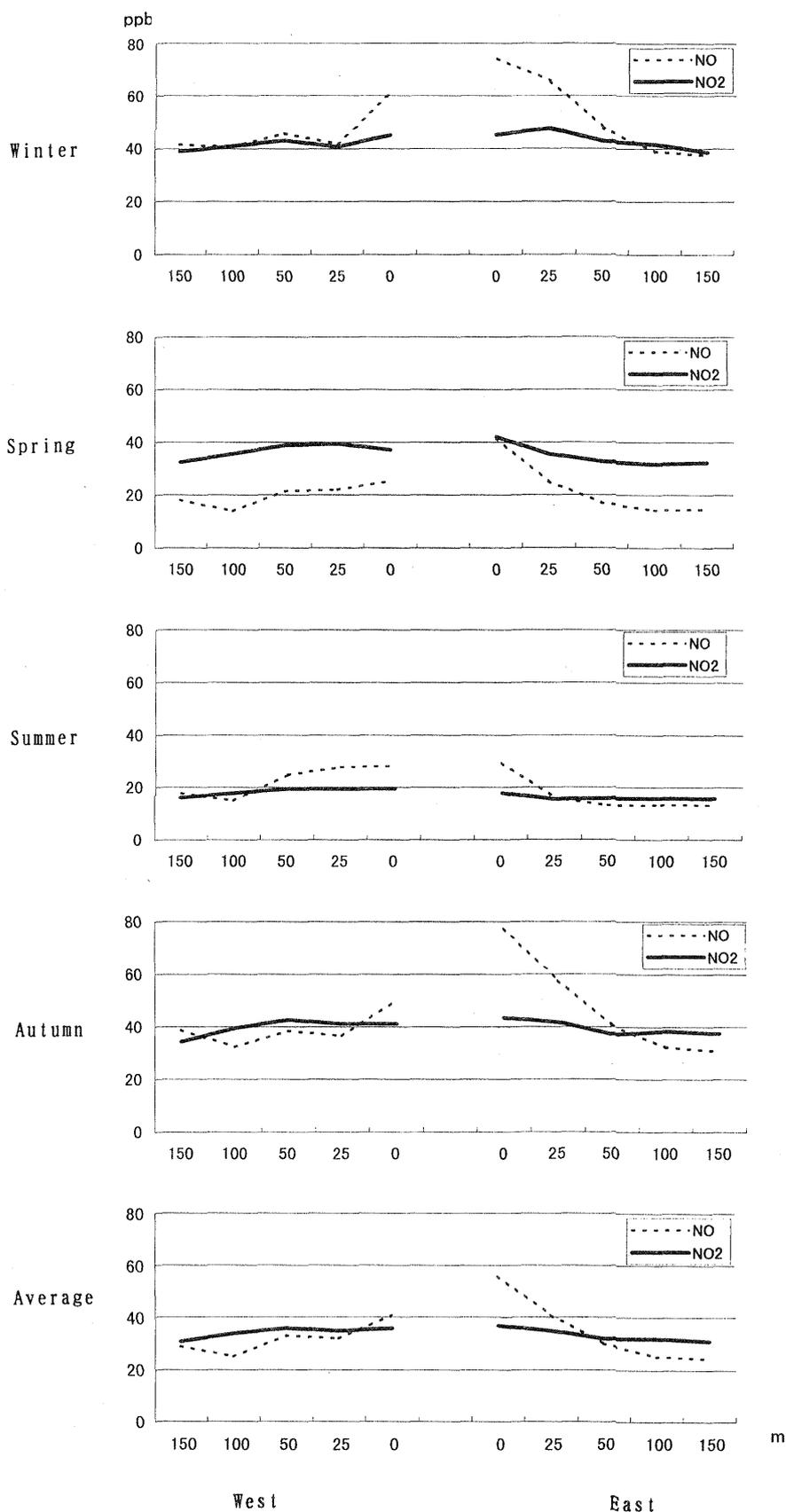


Fig. 2 Concentration of nitrogen oxides at various distance from the Route 1

WSW の 4 方位で 37.5%, N~ENE の 4 方位で 27.7%, 夏季が ENE~SSE の 5 方位で 63.6%, 秋季が NW~NNE の 4 方位で 60.7% であった。平均風速は冬季が 2.4, 春季 2.8, 夏季 3.5 及び秋季 2.7 m/s と夏季の風速が若干強かった。

Fig. 2 は四季で調査した NO_x 濃度を示したものであり、図中の地点 0, 25, 50, 100, 150 は道路端からの距離を示したものである。四季を通して、NO₂ 濃度は道路の東側, 西側共に、道路端 0 m の濃度と 150 m 離れた地点の濃度で変化がなかった。また、道路端 0 m の NO 濃度は冬季, 夏季及び秋季で NO₂ 濃度より高かったが、春季では道路端でも NO₂ 濃度のほうが高かった。更に、道路端の 0 m の NO 濃度は 25 m 地点では極端に減少し、50 m 地点の濃度は 150 m 離れた地点の濃度と同等になった。

道路端 0 m で最も NO 濃度 (76 ppb) が高かった冬季の場合、東側では 50~150 m 地点の平均濃度 (41 ppb) をベースに道路から 25 m 地点の濃度 (65 ppb) の寄与濃度を見積もると約 37% であった。なお、西側では 25~150 m で濃度差は見られなく、平均濃度は 42 ppb であった。

文 献

- 1) 中井里史, 新田裕史, 小野雅司, 前田和甫: 大気汚染学会誌, 27, 122 (1992).
- 2) 松本幸雄, 新藤純子, 田村憲治, 安藤 満, 伊藤政志: 大気汚染学会誌, 29, 41 (1994).
- 3) 小野雅司, 村上正孝, 新田裕史, 中井里史, 前田和甫: 日本公衆衛生雑誌, 37, 321 (1990).
- 4) 環境庁: 窒素酸化物自動測定器の精度に関する研究 (中間集計), (1978).

要 旨

窒素酸化物自動測定器を使用して大気中の窒素酸化物濃度の測定データを確認するため、始めに自動測定器の校正を行い、次に複数の自動測定器の比較実験を行った。14 台の測定器について等価液 (静的) 校正を行ったところ、各濃度範囲の変動係数は 0.3~1.2% と良好な一致を示した。更に、14 台の測定器について標準ガス (動的) による校正を行ったところ、二酸化窒素 (NO₂) 濃度の捕集率は $99.7 \pm 0.35\%$ 、変動係数は 0.35% であり、一酸化窒素 (NO) 濃度の酸化率は $79.2 \pm 2.7\%$ 、変動係数は 3.4% と静的校正同様良好な一致を示した。また、14 台の測定器を使用して 24 時間、同一大気を吸引した比較実験を行ったところ、NO 濃度は 11 ± 0.55 ppb、変動係数 5.0% であり、NO₂ 平均濃度は 25 ± 0.53 ppb、変動係数 2.1% と良好な結果が得られた。次に、比較試験終了後の 14 台の測定器を使用して、首都圏を代表する国道 1 号線 (交通量 6 万台/日) 周辺で四季を通して窒素酸化物濃度の同時測定を行い、道路からの距離減衰について検討した。NO₂ 濃度は夏季に若干濃度が低かったものの、道路端 0 m と 150 m 離れた地点での濃度差は四季を通してほとんど見られなかった。また、NO 濃度は冬季に道路端 0 m では 2 週間の平均濃度で 75 ppb を示したが、50 m 以遠ではおおむね 40 ppb 程度で推移しており、道路からの直接の影響は 50 m までであると推察された。