

4. オキシダント計動的校正にあたっての 基礎的検討について

石田幸洋 植山洋一 安井 新

I 緒 言

吸光光度法によるオキシダント濃度の測定方法は、JIS B 7957^{注1)}の制定^{注2)}およびその後の総理府令^{注2)}により、① 吸収液中のヨウ化カリウム濃度を2%とする。(従来は10%) ② 校正は既知濃度のオゾンガスを測定器に導入して行なう、いわゆる動的校正法による。(従来はヨウ素溶液の等価液を用いて行なう静的校正法)等の点が変更になった。

当所では動的校正の具体的な実施方法として、手分析によって校正を行なったオゾン計を2次標準とし、これでオキシダント計を校正する方法を採用することにしたが、これに先だち基礎的な事項である

- 手分析法の再現性とオゾン発生器の性能試験
- オキシダント計吸収液のヨウ化カリウム濃度による指示値の相違
- サンプリングチューブの長さおよび酸化剤ろ紙量が指示値におよぼす影響について

等について検討したので、その結果について報告する。

注1) JIS B 7957-1976 大気中のオキシダント自動計測器(昭和51年11月制定)

注2) 昭和52年4月2日付総理府令第6号大気汚染防止法施行規則第18条第1項第5号の改正

II 実験方法および装置

1. 実験方法

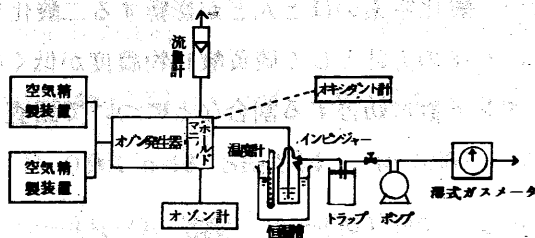


図1 装置等配置図

図1のように装置を組み立てて実験を行なった。すなわち空気精製装置(精製能力の関係で2台使用)によってオゾン発生器に精製空気を供給し、発生させたオゾンガスをオゾン計と手分析装置(もしくはオキシダント計)に導入する。マニホールドからオゾン計等への配管はあらかじめオゾンガスをじゅうぶんに流したテフロン製チューブを用い、その長さをいずれも1.5 mとした。

2. 使用した自動測定器および装置

- 空気精製装置 : ㈱スタンダードテクノロジー SGPU-51 触媒酸化吸着法、吸着筒手動切換自己再生方式 流量0~5 L/min
- オゾン発生器 : ㈱柳本製作所 低圧水銀ランプによるオゾン発生方式 流量0~8 L/min
- 手分析装置 : 電気化学計器㈱ オゾンガスサンプラー-OZ-102 インピュンジャー、恒温槽、湿式ガスメータ等一式
- オゾン計 : ㈱柳本製作所 ACL-811S エチレンガスによる化学発光測光方式 0~0.2, 0~0.5 ppm 2レンジ 試料採取量3 L/min

e) オキシダント計: 電気化学計器(株) GX-6, 7 中性ヨウ化カリウム吸収液による吸光光度法, 試料採取量 3 L/min

f) 分光光度計: (株)日立製作所 124形日立ダブルビーム分光光度計

3. 手分析法について

オゾン発生器より一定濃度のオゾンガスをオゾン計と手分析装置に供給し、オゾン計の指示値で濃度が安定したことを確認した後、3回の手分析を連続して行なう。3回の平均値をもって手分析測定値とした。インピンジャー内の吸収液 (10 ml) には1%KI溶液を用い、 1 L/min で15分間サンプリングし、約30分間放置後波長 352 nm で吸光度を測定し(対照液は1%KI溶液)、検量線からオゾン濃度を算出した。(20°C , 760 mmHg)

○ 検 量 線

$\frac{N}{1000}$ ヨウ素溶液 ($f=1.000$ $\frac{N}{10}$ ヨウ素溶液より1.000に調整した) $0 \sim 5 \text{ ml}$ を段階的にメスフラスコ 100 ml にとり、1%KI溶液を標線まで加えて吸光度を測定し、検量線を作製する。

II 結果および考察

1. 手分析法の再現性・オゾン発生器の性能試験

1) 検量線

手分析法による検量線を図2に示す。検量線作成後は $6 \mu \text{LO}_3 / 10 \text{ ml}$ の標準液の吸光度を測定し、吸光係数により検量線の再現性をチェックした。文献⁽¹⁾によると吸光係数 $\epsilon(\frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{cm}})$ の値は 24890 ± 100 となっているが、本試験の場合 25956 ± 5 ($n=9$) になり ϵ の値はほとんど変化がなかった。

2) 手分析法の再現性

フルスケール近くのオゾン濃度 $400 \sim 500 \text{ ppb}$ の場合について、手分析値とそれに対応するオゾン計の指示値を表1に示した。ただしオゾン計の指示値は校正前の値である。

表1 手分析値の再現性

No.	オゾン発生器		手分析値 (ppb)				オゾン計 (ppb)			
	流量	目盛	1	2	3	変動係数	1	2	3	変動係数
1	$8 \frac{\text{L}}{\text{min}}$	782	433	441	425	1.5%	433	434	431	0.3%
2	55	550	487	478	478	0.9	469	470	470	0.1
3	5	530	492	493	485	0.7	494	495	495	0.1
4	5	500	436	435	429	0.7	433	432	431	0.2
5	5	500	430	436	432	0.6	440	442	443	0.3
6	5	500	459	456	449	0.9	445	442	443	0.3
7	5	500	399	410	410	1.3	417	419	420	0.3

注 オゾン計指示値は3回の手分析値に対応する時間帯の値をそれぞれ読みとった。

3) オゾン発生器の性能試験

オゾン発生器の濃度調整ダイヤル目盛により発生濃度をかえ、オゾン濃度(手分析値)と目盛の関係を見た。(図3)

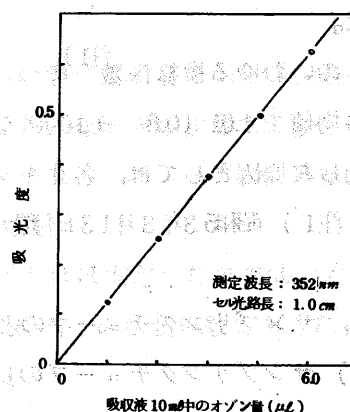


図2 検量線

各々3個のデータについて変動係数を求めたところ手分析の場合 $0.6 \sim 1.5\%$ (平均 0.9%)、オゾン計の場合 $0.1 \sim 0.3\%$ (平均 0.2%) であった。

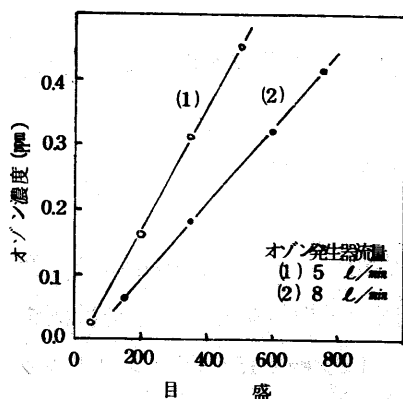


図3 手分析値と
濃度調整ダイヤル目盛

オゾン発生器流量が5 L/min, 8 L/minいずれの場合も両者の間には良い直線関係が認められた。

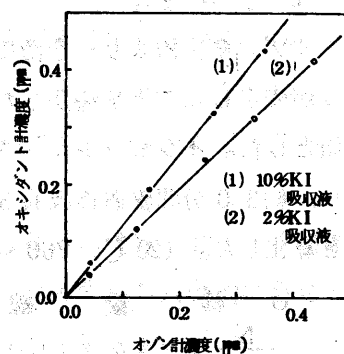


図4 KI濃度による指示値の相違

2. オキシダント計吸収液のヨウ化カリウム濃度による指示値の相違
手分析値によりオゾン計を、等価液によりオキシダント計をそれぞれ
感度校正した後オゾンガスを導入して両機間の指示値の相違をみた。(図4)

従来の10%KI吸収液のオキシダント計は、オゾン計の指示値に対して約1.25倍高い値を示した。このことは従来の測定法による値を新しい方法のそれと比較する場合には0.8 ($=\frac{1}{1.25}$)の係数を乗ずれば良いことを示している。

また2%KI吸収液の場合も同様に行なったが、オゾン計の指示値よりやや低く約0.96倍の値を示した。

このいわゆる換算係数^{注1)}については、現地での動的校正実施結果ではオキシダント計12台について、^{注1)}平均値で1.01 (0.84~1.10)になり環境庁通知^{注1)}に示されている0.99とほぼ一致した。換算係数の変動した原因としては、各オキシダント計間の配管系や吸収液流量のわずかな相違が考えられる。

注1) 昭和53年3月13日環大企第77号 GX-6GX-7についての換算係数は0.99となっている。

3. サンプルングチューブの長さおよび酸化剤ろ紙量が指示値におよぼす影響について

1) サンプルングチューブの長さ

オキシダント計(2%KI吸収液)の指示値をオゾン計のそれに合わせた後(すなわち動的校正を行なった後)、オキシダント計のサンプルングチューブのみを1.5 mから延長し、オキシダント計の指示値(a)とオゾン計の指示値(b)からオゾン損失率($\frac{b-a}{b} \times 100\%$)を求めた結果を図5に示す。

サンプルングチューブが長くなる程、チューブ内でオゾンが破壊されるためオゾン損失率は増加したが、その程度は図5にみるように6.5 m延長した場合でも約3.5%と極めて小さかった。

なおオゾン濃度が高い程オゾン損失率は大きくなる傾向を示した。

2) 酸化剤ろ紙量

オゾンガスは極めて不安定なため、酸化剤ろ紙によって破壊されることが考えられる。このことを

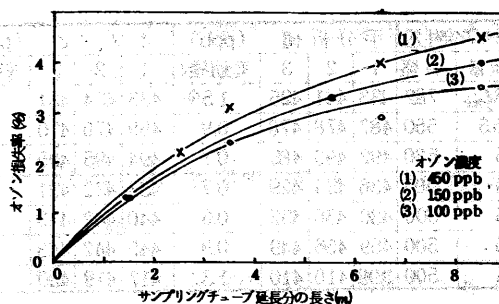


図5 サンプルングチューブの長さによる影響

確認するために酸化剤ろ紙量、細片の大きさの違いについて、指示値におよぼす影響を調べた。

1)と同様に両機の指示値を合わせた後、オキシダント計に使用されている酸化剤ろ紙量を標準(全表面積 400 cm^2)から $\frac{2}{3}$ (全表面積 $400 \times \frac{2}{3}\text{ cm}^2$)、 $\frac{1}{3}$ (全表面積 $400 \times \frac{1}{3}\text{ cm}^2$)、0 (酸化剤ろ紙なし)と減少させてオゾン損失率を求めた。

図6に結果を示す。この場合「全表面積 400 cm^2 」の時を $\frac{3}{3}$ としている。その量を少なくする程オゾン損失率は小さくなったが(指示値は大きくなる)、その程度は酸化剤ろ紙量を $\frac{1}{3}$ に減らした場合でも約2%と小さかった。

なお細片の大きさの違いによる差はみられなかった。

この結果から、ほぼ規定量の酸化剤ろ紙を細片にして充てんすれば良く、わずかの相違は無視できることがわかった。

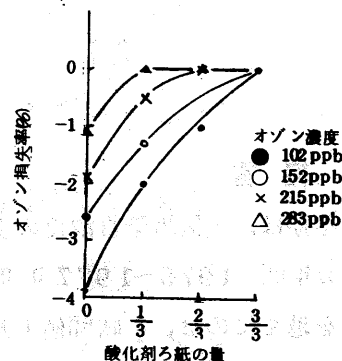


図6 酸化剤ろ紙の量による影響

IV 結 語

動的校正実施にあたって必要な基礎的事項について検討した。

1) 手分析値によりオゾン計を、等価液によりオキシダント計を校正した後オゾンガスを導入したところ、2%KI 吸収液の場合はオゾン計とほぼ同じ値、10%KI 吸収液の場合はオゾン計に対して約125倍高い値を示した。このことは従来の方法による測定値を新しい方法のそれと比較する場合、0.8の係数を乗ずれば良いことを示している。

2) 動的校正時の誤差要因として考えられる、サンプリングチューブ、酸化剤ろ紙でのオゾンの損失について検討した結果、チューブ長を6.5 m延長した場合および酸化剤ろ紙量を規定量の $\frac{1}{3}$ 充てんした場合でもオゾン損失率はそれぞれ約3.5%、約2%を示したにとどまり、チューブ長、ろ紙量の違いによる誤差はほぼ無視できるものであることが確認された。

3) オゾンガスをオゾン計と手分析装置に導入し、オゾン計の指示値がほぼ安定した後では、オゾン計は約0.2% (約1ppbに相当)、手分析値は約0.9% (約4ppbに相当)の変動係数であった。(400~500 ppbにおいて)

参考文献

- 1) R.N.Dietz, et al.,: Anal.Chem., 45, 402(1973)
- 2) 中土井隆: 環境汚染分析法7 オキシダント 窒素酸化物, 大日本図書刊, 1973年4月
- 3) オキシダント自動計測器の動的校正マニュアル, 環境庁大気保全局, 1977年7月