

# 窒素酸化物計の動的校正法に関する検討

## Studies on Dynamic Calibration System for Nitrogen Dioxide Monitors

岩崎 幹男  
Mikio IWASAKI

### はじめに

一般大気中の窒素酸化物測定には、日本ではほとんどザルツマン方式の自動測定機が採用されている。測定機の校正法には静的校正法が用いられている。この校正法は昭和53年にNO<sub>2</sub>の環境基準が改正された際にザルツマン係数及び酸化率も同時に適正な値(ザルツマン係数0.72→0.84, 酸化率0.5→0.7)に変更した。このことにより測定値の精度はかなり向上した。しかしこれらは定数であり測定値をさらに正確なものにするためには標準ガスを用いた動的校正法による補正が必要である。近年ゼロガス発生装置や標準ガス発生装置の精度が一段と向上し、全国的にも動的校正の実施が試みられているが、本県でも実用化を目指し、基礎的な試験を行なったので報告する。

### 使用機器及び標準ガス

品名	メーカー	型式
ゼロガス発生装置	紀本電子	RG-30A
標準ガス発生装置	同上	DS-30
ケミルミNO <sub>x</sub> 計	同上	MODEL-258
ザルツマンNO <sub>x</sub> 計	電気化学	GP-5B
湿式ガスメータ	品川製作所	1ℓ/回転用
セッケン膜流量計	島津製作所	ガスクロ用
NO標準ガス	製鉄化学	185.4 ppm
高純度窒素ガス	同上	99.999%

### 試験方法

この試験の実施方法は主に昭和50年度と52年度の環境庁委託業務結果報告書の自動測定機等の精度に関する研究<sup>1)2)</sup>に従った。

#### 1. ゼロガス精製装置の精製ガス純度と持続試験

ボンベ入り高純度N<sub>2</sub>ガスをマイラーバックに取り、ケ

ミルミNO<sub>x</sub>計(以下C計に略す。)で測定した。これを3回繰り返す。

ゼロガス精製装置による精製ガスは3時間連続して測定した。

#### 2. 標準ガス発生装置のガス流量測定

ゼロガスの流量は図1に示した流量調整バルブV<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>とガス圧目盛りを組み合わせて計測した。

標準ガス流量は流量調整ネジ目盛(1~10目盛)を1目盛間隔で計測した。

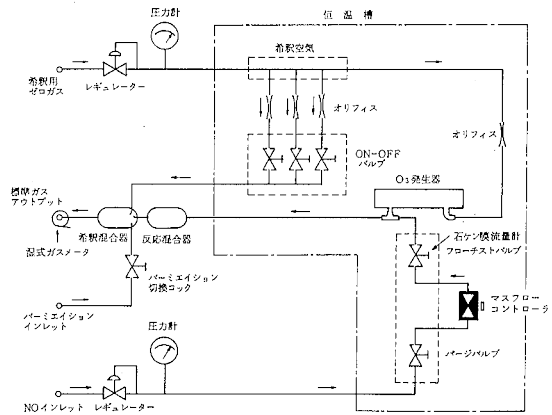


図1 標準ガス発生装置流量回路図  
(紀本電子DS-30取扱い説明書より)

#### 3. 標準ガス発生装置の発生ガスの安定性と再現性

1) 安定性 標準ガスを発生してから安定するまでの時間を400ppb付近の濃度で調べた。また100, 200, 400ppb付近の濃度ガスを発生させた後、各々の濃度の10分間値を続取り取った。長時間安定性を調べるために、200ppbの濃度で3時間連続して発生させ、10分間値の変動率を見た。

2) 再現性 ゼロガスを発生して安定した後5分間値を読み取る。次に400ppbのガスを発生してゼロガスと

同様に行う。これを3回くり返して再現性を調べる。

#### 4. 静的校正と動的校正の比較

ザルツマン計(以下S計に略す。)とC計に、0, 100, 200, 400 ppb 付近の濃度を設定して5時間連続測定 of 平均値を取り、設定発生ガスに対する相関とS計の安定性を調べた。

#### 5. 一般大気ガスにおけるS計とC計の比較

3日間連続して一般大気ガスを測定し両者の相関をとる。

#### 6. 試験結果算出式

$$\text{誤差} = \text{測定値} - \text{設定値}$$

$$\text{平均誤差} = \text{測定平均値} - \text{設定値}$$

$$\text{誤差率} = \frac{\text{測定値} - \text{設定値}}{\text{設定値}} \times 100 (\%)$$

$$\text{平均誤差率} = \frac{\text{平均誤差}}{\text{設定値}} \times 100 (\%)$$

$$\text{標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum (\text{測定値} - \text{測定平均値})^2}{\text{測定回数} - 1}}$$

$$\text{変動係数} = \frac{\text{標準偏差}}{\text{測定平均値}} \times 100 (\%)$$

$$\text{安定性} = \frac{\text{測定最大値} - \text{測定最小値}}{\text{初期測定値}} \times 100 (\%)$$

$$\text{再現性} = \frac{\text{測定最大値} - \text{測定最小値}}{\text{測定平均値}} \times 100 (\%)$$

$$\text{直線性} = \frac{\text{平均誤差}}{\text{最大設定値}} \times 100 (\%)$$

## 結果及び考察

### 1. ゼロガス精製装置の精製ガス純度と持続試験

ボンベ入り高純度窒素ガスのNO濃度は表1に示すように1~2 ppbの値を示した。NO<sub>2</sub>はNOよりも少し高く2 ppbの値であった。一方ゼロガス精製装置の発生ゼロガスは表2に示すようにNO, NO<sub>2</sub>共にボンベ入り高純度窒素ガスとほぼ同様な値を示し、3時間以上の長時間運転でも劣化は認められなかった。

表1 ボンベ入り希釈ガス純度

対象成分	時間 測定機	高純度N <sub>2</sub>			
		1	2	3	平均値
NO ppb	紀本258	1	1	1	1
NO <sub>2</sub> ppb	同上	2	2	2	2

表2 標準ガス精製

対象成分	精製装置 時間 測定機	RG-30				
		1	2	3	平均値	標準偏差
NO ppb	紀本258	1	1	1	1	0.0
NO <sub>2</sub> ppb	同上	2	2	2	2	0.0

### 2. 標準ガス発生装置のガス流量測定

ゼロガス精製装置から送られて来たゼロガス流量を計測するために図1に示す標準ガスアウトプットに湿式ガスメータを接続し、流量調整バルブV<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>と圧力計目盛0~15 psig から数点選り流量を測定した。標準ガスは圧力計を15 psigに固定し、マスフロー・コントローラ目盛を1目盛単位で増加して、フローテストバルブより石けん膜流量計で計測した。

流量は装置添付検査表と比較すると±2~3%の誤差があり、温湿度にも多少変動が見られ、使用する際にはあらかじめ流量チェックをしておく必要がある。

図2にゼロガスと標準ガスの流量曲線を示した。

### 3. 標準ガス発生装置の発生ガス安定性と再現性

#### 1) 安定性

標準ガスを発生して安定するまでの時間は図3に示すように5~10分間であった。これは機電検の検査基準の15分間以内を満足する。

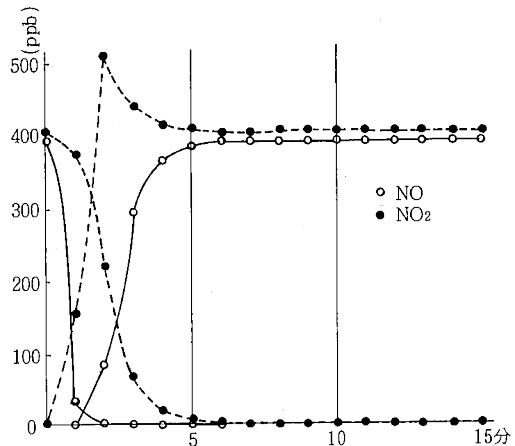


図3 発生ガス安定時間

表3に示すように4段階の濃度を発生させ安定状態を調べたがNOに比較してNO<sub>2</sub>の変動がやや大きい。

表3 NO, NO<sub>2</sub>発生濃度の安定性

	設定値 (ppb)	測定値 (ppb)					平均値 (ppb)	最大誤差 (ppb)	標準偏差 (ppb)	変動係数 (%)
		1	2	3	4	5				
NO	0	1	1	1	1	1	1	1	0.00	0.0
	125	123	124	124	124	124	124	-2	0.45	0.4
	200	197	197	198	198	198	198	-3	0.54	0.3
	390	391	390	389	389	389	390	2	0.82	0.2
		0	2	2	2	2	2	2	0.00	0.0
NO <sub>2</sub>	80	80	79	80	80	80	80	-1	0.45	0.6
	200	204	202	202	202	200	202	4	1.41	0.7
	410	408	409	411	412	413	411	4	2.07	0.5
		0	2	2	2	2	2	2	0.00	0.0

長期間の安定性は表4に示すようにNO, NO<sub>2</sub>共に3時間安定性, 変動係数は低く良好な結果が得られた。

表4 NO、NO<sub>2</sub>発生濃度の長期安定性

	時間(分)	測定値(ppb)						平均値(ppb)	最大誤差(ppb)	1時間安定性(%)	3時間安定性(%)	変動係数(%)
		10	20	30	40	50	60					
NO 設定値 200 (ppb)	濃度	201	202	201	201	202	203	202	1	0.5		
	時間	70	80	90	100	110	120					
	濃度	203	204	203	203	202	203	203	2	0.5	1.5	0.6
	時間	130	140	150	160	170	180					
	濃度	204	204	204	204	204	204	204	0	0		
NO <sub>2</sub> 設定値 195 (ppb)	濃度	197	197	197	197	196	196	197	1	0.5		
	時間	70	80	90	100	110	120					
	濃度	197	196	195	196	195	195	196	2	1.0	1.5	0.5
	時間	130	140	150	160	170	180					
	濃度	195	195	195	194	195	195	195	1	0.7		

2) 再現性

表5に示すように, 0と400ppb付近の濃度を3回くり返し測定を行ったが, 最大誤差がNOは4ppb, NO<sub>2</sub>では6ppbと小さく, くり返し再現性は良好であった。

表5 NO、NO<sub>2</sub>発生濃度の再現性

	設定値(ppb)	測定値(ppb)			平均値(ppb)	最大誤差(ppb)	標準偏差(ppb)	変動係数(%)	再現性(%)
		1	2	3					
NO	0	1	1	1	1	1	0	0	—
	390	390	394	391	392	4	2.1	0.5	1.0
NO <sub>2</sub>	0	2	3	3	3	3	0.6	0.2	—
	405	403	408	409	407	6	3.2	0.8	1.5

4. 静的校正と動的校正の比較

図4, 5に示すようにNO, NO<sub>2</sub>いずれもS計の方がC計に比較して低い値を示した。

標準ガスに対する回帰式

NO S計  $y = 0.915x + 1.138$   $r = 0.999$   
 C計  $y = 1.01x + 0.375$   $r = 0.999$   
 NO<sub>2</sub> S計  $y = 0.85x + 4.94$   $r = 0.999$   
 C計  $y = 0.98x + 0.35$   $r = 0.999$   
 (y = 測定値, x = 設定値)

表6 ザルツマン計とケルミンNO<sub>x</sub>計の安定性 (S計) (C計)

	設定値(ppb)	測定値(ppb)					平均値(ppb)	最大誤差(ppb)	5時間安定性(%)	変動係数(%)	
		1	2	3	4	5					
NO	S計	205	192	191	191	197	191	-7	2.6	1.3	
	C計	205	202	203	206	208	207	205	3	2.5	1.2
NO <sub>2</sub>	S計	190	183	181	180	175	185	181	-20	5.5	2.1
	C計	190	193	193	190	188	189	191	3	2.1	1.2

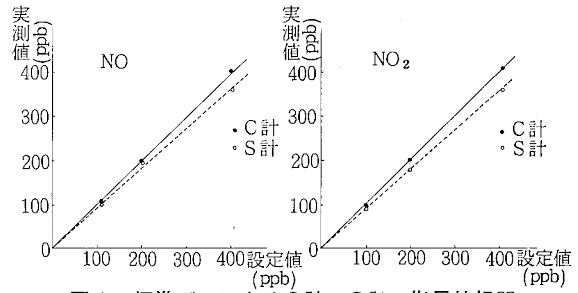


図4 標準ガスによるC計、S計の指示値相関

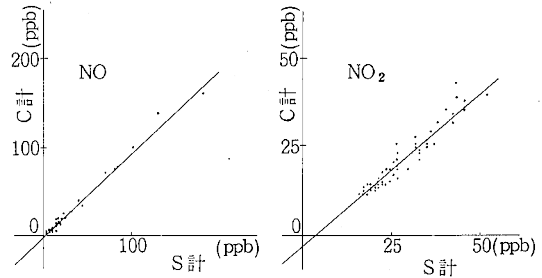


図5 一般大気によるC計とS計の相関図

またS計の安定性はC計と比較すると表6に示すようにNOではほとんど差が見られなかったが, NO<sub>2</sub>はNOと比較すると変動率が大きかった。

5. 一般大気ガスにおけるS計とC計の比較

NOはC計の方がS計よりも10%程度高く, NO<sub>2</sub>は両者ともほぼ同じ値であった。この3日間のNO<sub>x</sub>の濃度は低く, ほとんどのデータが100ppb以下であったので, さらに高濃度域の測定が必要である。

C計とS計の回帰式

NO  $y = 1.14x - 3.70$   $r = 0.994$   $n = 71$   
 NO<sub>2</sub>  $y = 1.04x - 3.73$   $r = 0.972$   $n = 71$   
 (y = C計の値, x = S計の値)

まとめ

今回の窒素酸化物計に伴うゼロガス発生装置のゼロガス精度, 標準ガス発生装置による発生ガスの安定性, 再現性等の試験は良好な結果が得られた。問題点としては次の事が考えられる。

- 1) ゼロガス及び標準ガスの流量は変動する恐れがあるので, 適時チェックすること
- 2) NO<sub>2</sub>は紫外線ランプの安定性が重要であるのでNO<sub>2</sub>濃度変動には十分注意すること
- 3) ゼロガス精製装置の劣化はブランク誤差となるので注意する

窒素酸化物計の動的校正ではフィールド試験及びセンサーのより綿密な試験が不足しているが, 一応実用化の

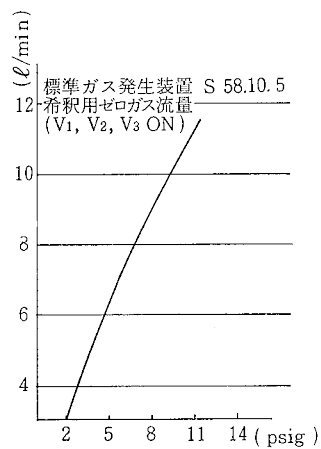
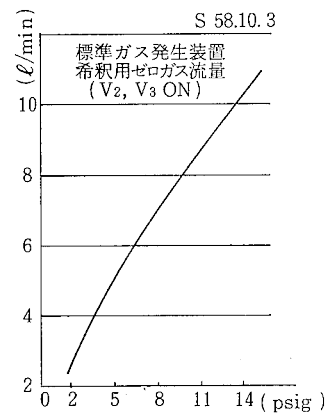
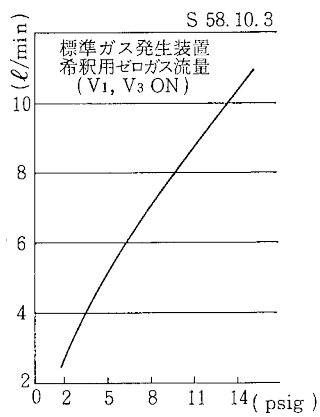
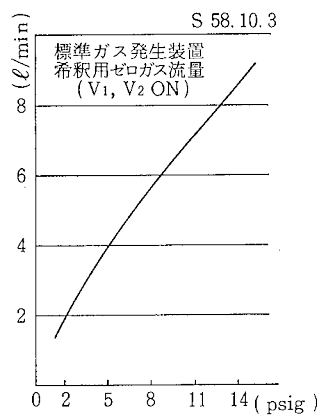
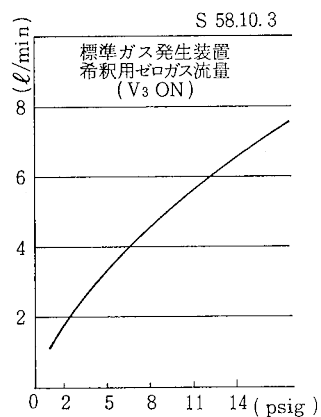
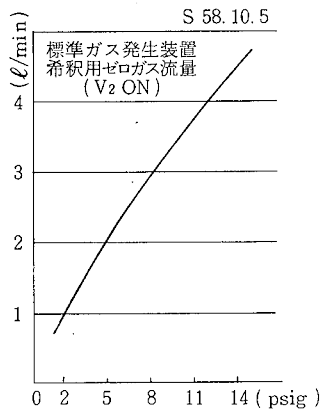
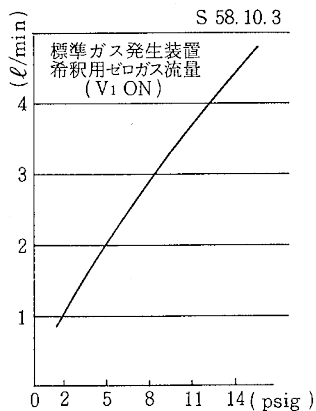
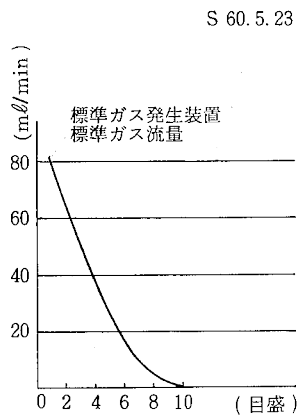


図2 希釈用ゼロガス及び標準ガス流量曲線図

目どが立った。今後さらにこれらを補足し測定値の精度を向上したい。

## 文 献

- 1) 全国公害研協議会，自動測定機等の精度に関する研究（昭和50年度環境庁委託研究），99，1976
- 2) 大阪府，自動測定機器等の精度に関する研究（環境庁委託業務結果報告書），，1977
- 3) 公害計測技術委員会，計量管理協会，公害計測技術指導書，299，コロナ社 1979