

# オキシダント計の向流吸収管の感度低下と その対策について (第1報)

How to Keep the Reaction-tube of Oxidant Meter Clean (I)

山本 務                      \*山口 一美                      岩崎 幹男  
Tsutomu YAMAMOTO   Kazumi YAMAGUCHI   Mikio IWASAKI  
木村 正樹                      中野 智  
Masaki KIMURA   Satoru NAKANO

## はじめに

オキシダント計(2%NBKI)の動的校正値が経時的に低下する現象がみられ、その原因が向流吸収管の汚れに起因すると報告されている<sup>1)2)</sup>。今回は3台のオキシダント計(以下Ox計)を用い、向流吸収管の感度低下の現状把握、およびその防止について検討を行ったので報告する。

## 調査方法

### 1. 調査期間

昭和58年9月30日～59年4月3日

### 2. 調査場所

当公害研究センター8階

### 3. 使用機器

Ox計(DKK社製, GX-6)3台, それぞれA, B, Cとする。O<sub>3</sub>モニター(ダシビー社製, 1008-AH), O<sub>3</sub>発生装置(DKK社製, OZ-100), 自動純水洗浄装置(試作品, 流速・流量の調整可能)。

### 4. 調査内容

調査は計5回行ったが、それらの主な調査目的は表1

に示すとおりである。調査の方法としてはO<sub>3</sub>ガス約200ppb(O<sub>3</sub>モニターで監視し, O<sub>3</sub>濃度を決定する)を発生させ, Ox計3台のスパン値をO<sub>3</sub>モニター値にセットし, 感度(Ox/O<sub>3</sub>)が経時的にどう変化するかを調べた。なお, 多量のO<sub>3</sub>ガスを連続的に長期間3台のOx計に供給することは困難であったので, 向流吸収管を洗浄する時と, 感度低下をチェックする時以外は環境大気をサンプリングさせた。次に, 調査期間中, Ox計のゼロ点, 色ガラスフィルターによる簡易スパン値, 液流量の各変動については次式によりOx値を補正した。室温については±2℃程度の変化もみられたが, 現在のところ画一的なヨウ素揮散についての温度補正係数は決定されていない<sup>3)</sup>ので, 補正は行わなかった。Ox計の反応液, 酸化剤, 活性炭については各調査毎に新しいものと交換した。

Ox値の補正式

$$\begin{aligned} \text{(補正後のOx値)} = & \frac{\text{(チェック時の液流量)} \times}{\text{(スタート時の液流量)} \times \{ \text{(チェ} \\ & \text{ック時の簡易スパン値)} - \text{(チェック時のゼロ点値)} \}} \\ & \times \{ \text{(チェック時のOx値)} - \text{(チェック時のゼロ点} \\ & \text{値)} \} \end{aligned}$$

### 5. 向流吸収管の洗浄方法

向流吸収管の洗浄については自動純水洗浄装置(以下

表1 調査目的

	調査年月日	反応液のKI濃度	目的
RUN I	58. 9. 30～11. 11	2% NBKI	感度低下の現状把握, 純水による洗浄効果の把握
RUN II	58. 11. 14～12. 12	2% NBKI	向流吸収管の感度低下特性の把握, 洗浄水の流速・流量の把握
RUN III	59. 1. 13～2. 10	10% NBKI	10% NBKIでの感度低下の確認
RUN IV	59. 2. 13～3. 12	6% NBKI	6% NBKIでの感度低下の確認
RUN V	59. 3. 14～4. 3	2% NBKI	洗浄水の流速, 流量の違いによる洗浄効果の把握

\* 株式会社 日進機械

自動洗浄装置)による方法と、手洗による方法とがあるが、洗浄に用いた水はどちらも蒸留水(以下純水)である。自動洗浄装置の場合は向流吸収管の上部から純水を流し、同下部で洗浄後の水を吸取る方式である。手洗いの場合は洗浄水量により、駒込ピペットと洗浄ビンとを使い分けたが、洗浄時間はできる限り短時間で完了させるよう留意した。また、洗浄後の水は反応液タンクへ流入する直前で取り除いた。

## 結果および考察

RUN I~RUN Vについての調査結果は表2~表6に示す。

感度低下の経時変化については図1~図5に示す。

### 1. RUN I (2%NBKI)

感度低下の現状を調べるために、3台の向流吸収管は超音波洗浄装置で20分間洗浄し、同一条件にしたものを用いた。その結果、B、Cの感度は1月でほぼ直線的に

約30%低下したが、Aについてはほとんど変化しなかった。40日目まで自動洗浄(17cc/分×6分)すると、B、Cの感度はほぼスタート時に復帰したが、Aは逆に18%高くなった。

### 2. RUN II (2%NBKI)

向流吸収管についてはあらかじめRUN Iと同様に、Oxから取りはずし超音波洗浄装置で20分間洗浄したものをを用いた。感度低下についてはRUN Iと同様な傾向が得られた。このことは超音波洗浄装置で20分程度洗浄しても向流吸収管の感度低下の特性はあまり変化しないことが考えられた。次に、感度が低下している時に、Ox計の排出ガス中に未反応のO<sub>3</sub>が存在しているか否かについて調べた。方法としては、Ox計(B、C2台で実施)の向流吸収管上部にあるガス排出口に別のO<sub>3</sub>モニター計を接続し、排出ガス中のO<sub>3</sub>を測定した。28日目のチェック時に実施したがB、Cいずれの時もO<sub>3</sub>モニターの値はゼロを示した。このチェックを行っている時に一時的ではあるが、向流吸収管内で反応液が逆流した。このために

表2 RUN I (2%NBKI)

R U N		1*	2	3	4	5	6	7**	8**	9**
調 査 月 日		58.9.30	10.7	10.17	10.24	10.31	11.8	11.9	11.11	11.11
経 過 日 数		スタート	7	17	24	31	39	40	42	42
Ox計 A	a ゼロ 点 (ppb)	0	0	0	2	0	0	0	0	0
	b 液 流 量 (cc/10分)	30.5	30.1	30.0	29.4	28.0	27.9	28.2	28.0	28.0
	c 簡易スパン値 (ppb)	251	252	251	251	251	251	250	251	251
	d Ox 値 (ppb)	198	205	203	219	225	227	253	246	246
	e 補正後のOx値 (ppb)	198	202	200	211	207	208	235	226	226
	f O <sub>3</sub> モニター値 (ppb)	198	205	203	198	202	202	200	200	202
	g 感 度 (%)	100	98.5	98.5	106.6	102.5	103.0	117.5	113.0	111.9
	h 室 温 (°C)	26.5	24.5	25.0	21.5	24.0	25.0	23.0	22.5	22.5
	a ゼロ 点 (ppb)	0	3	3	4	5	7	0	0	0
Ox計 B	b 液 流 量 (cc/10分)	30.5	29.2	29.4	28.5	28.5	28.4	28.5	28.4	28.4
	c 簡易スパン値 (ppb)	264	264	263	264	267	270	262	264	264
	d Ox 値 (ppb)	200	183	164	155	163	155	215	220	220
	e 補正後のOx値 (ppb)	200	174	158	143	149	138	202	205	205
	f O <sub>3</sub> モニター値 (ppb)	200	207	203	198	205	202	203	200	200
	g 感 度 (%)	100	84.1	77.8	72.2	72.7	68.3	99.5	102.5	102.5
	h 室 温 (°C)	26.5	24.0	24.0	21.0	23.5	23.5	23.0	23.5	23.5
	a ゼロ 点 (ppb)	0	0	0	1	1	2	0	0	0
	b 液 流 量 (cc/10分)	30.1	30.1	30.1	29.9	30.0	30.1	30.0	29.9	29.9
Ox計 C	c 簡易スパン値 (ppb)	281	280	282	281	316	319	316	316	316
	d Ox 値 (ppb)	200	186	160	155	152	144	239	245	255
	e 補正後のOx値 (ppb)	200	187	159	154	134	126	212	216	225
	f O <sub>3</sub> モニター値 (ppb)	200	206	202	196	202	202	203	203	200
	g 感 度 (%)	100	90.8	78.7	78.6	66.3	62.4	104.4	106.4	112.5
	h 室 温 (°C)	26.5	23.5	23.5	22.0	23.5	25.5	23.0	23.0	23.0

注) \* : 向流吸収管は超音波洗浄装置で20分間洗浄したものをを用いた。  
 \*\* : 自動洗浄(純水17cc/分×6分)後、反応液を24時間循環させたのちチェックした。  
 \*\*\* : " " " " " "  
 \*\*\*\* : " " " " " "

表3 RUN II (2%NBKI)

R U N		1 *	2	3	4 **	5 ***
調査月日		58.11.14	11.24	12.5	12.12	12.12
経過日数		スタート	10	21	28	28
Ox計 A	a ゼロロ点 (ppb)	0	-4	-4	-4	-4
	b 液流量 (cc/10分)	28.1	28.1	27.7	27.7	27.7
	c 簡易スパン値 (ppb)	218	214	214	214	214
	d Ox 値 (ppb)	201	197	192	187	201
	e 補正後のOx値 (ppb)	201	201	193	188	202
	f O <sub>3</sub> モニター値 (ppb)	201	204	204	207	206
	g 感度 (%)	100	98.5	94.6	90.8	98.1
	h 室温 (°C)	22.0	22.0	21.5	22.0	22.0
Ox計 B	a ゼロロ点 (ppb)	0	0	5	6	6
	b 液流量 (cc/10分)	28.1	28.1	27.9	28.0	28.0
	c 簡易スパン値 (ppb)	230	232	238	239	239
	d Ox 値 (ppb)	201	176	171	188	203
	e 補正後のOx値 (ppb)	201	174	163	179	194
	f O <sub>3</sub> モニター値 (ppb)	201	205	205	208	212
	g 感度 (%)	100	84.9	79.5	86.1	91.5
	h 室温 (°C)	21.0	21.5	21.0	21.5	21.5
Ox計 C	a ゼロロ点 (ppb)	0	-1	0	-2	-2
	b 液流量 (cc/10分)	30.0	30.0	29.7	29.5	29.5
	c 簡易スパン値 (ppb)	255	253	254	250	250
	d Ox 値 (ppb)	202	168	154	169	196
	e 補正後のOx値 (ppb)	202	170	153	170	197
	f O <sub>3</sub> モニター値 (ppb)	202	205	204	203	205
	g 感度 (%)	100	82.9	75.0	83.7	96.1
	h 室温 (°C)	22.5	21.5	22.0	20.0	21.0

注) \* : 向流吸収管は超音波洗浄装置で20分間洗浄したものを用いた。  
 \*\* : Ox計BとCについてはチェック時に向流吸収管内部で反応液が逆流した。  
 \*\*\* : 駒込ピペットを用い、純水10ccで洗浄後チェックした。

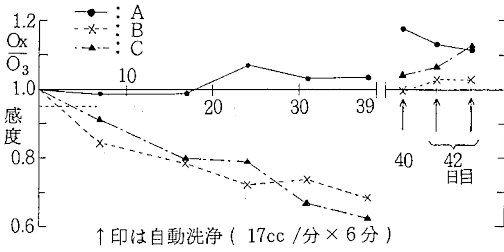


図1 RUN I 感度の経時変化

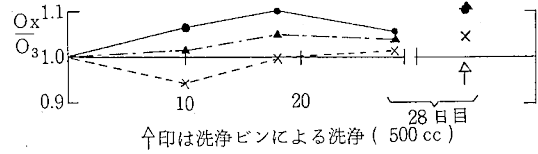


図3 RUN III 感度の経時変化

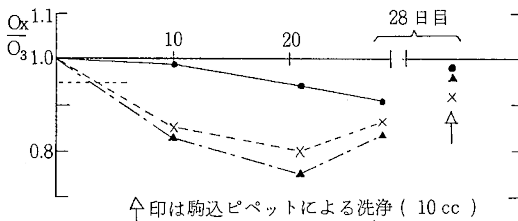


図2 RU II 感度の経時変化

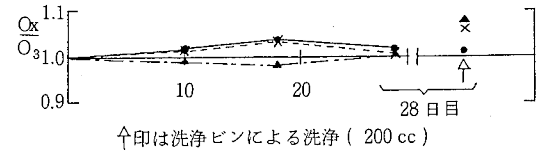


図4 RUN IV 感度の経時変化

表4 RUNⅢ(10%NBKI)

R U N		1*	2	3	4	5**
調査月日		59.1.13	1.23	1.31	2.10	2.10
経過日数		スタート	10	18	28	28
Ox値 A	a ゼロ点(ppb)	0	1	2	1	1
	b 液流量(cc/10分)	30.4	30.6	29.5	29.7	29.7
	c 簡易スパン値(ppb)	230	231	232	231	231
	d Ox値(ppb)	244	260	274	266	275
	e 補正後のOx値(ppb)	244	261	264	259	268
	f O <sub>3</sub> モニター値(ppb)	244	245	240	246	244
	g 感度(%)	100	106.5	110.0	105.3	109.8
	h 室温(℃)	19.5	18.5	17.5	17.5	17.5
Ox値 B	a ゼロ点(ppb)	0	2	0	0	0
	b 液流量(cc/10分)	30.3	30.0	29.8	30.2	30.2
	c 簡易スパン値(ppb)	234	237	235	235	235
	d Ox値(ppb)	242	235	245	245	255
	e 補正後のOx値(ppb)	242	230	240	243	253
	f O <sub>3</sub> モニター値(ppb)	242	245	241	240	242
	g 感度(%)	100	93.9	99.6	101.3	104.5
	h 室温(℃)	19.0	16.5	15.5	17.0	17.5
Ox値 C	a ゼロ点(ppb)	0	-1	-1	1	1
	b 液流量(cc/10分)	29.1	28.5	28.0	27.8	27.8
	c 簡易スパン値(ppb)	252	251	251	254	254
	d Ox値(ppb)	244	253	263	264	284
	e 補正後のOx値(ppb)	244	249	254	250	269
	f O <sub>3</sub> モニター値(ppb)	244	244	242	240	244
	g 感度(%)	100	102.0	105.0	104.2	110.2
	h 室温(℃)	18.5	16.5	15.5	16.0	17.5

注) \* : 向流吸気管は洗浄ピンを用い、純水200ccで洗浄したものを用いた。  
 \*\* : 洗浄ピンを用い純水500ccで洗浄後チェックした。

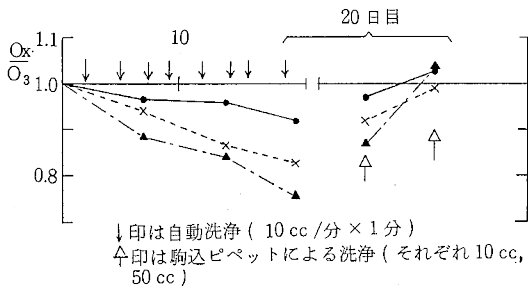


図5 RUN V 感度の経時変化

感度はやや復帰した。反応液の逆流という現象によっても洗浄効果が認められたことは、反応液で洗浄してもある程度の効果は得られることになり、この点は三好ら<sup>4)</sup>の報告と一致する。

28日目に駒込ピペットを用い純水10ccで洗浄した後チェックをすると、感度は3台ともスタート時の状態近くまで復帰したが完全には復帰しなかった。洗浄水量は少ない方が好ましいが10ccではその効果は十分でなかったと考えられる。一方、図1、図2から、感度低下を5% (O<sub>3</sub>濃度で約10ppbとなり、これは測定誤差に相当する)以内に抑えるためには、洗浄頻度を2日毎とするのが適

当である。

### 3. RUNⅢ(10%NBKI)

感度低下の原因がK I濃度に依存するか否かについて調べたところ、10%NBKIでは2%NBKIの時に比べ3台共、感度は1~5%高くなった。28日目で洗浄ピンを用い、純水500ccで洗浄後チェックをすると、感度は少しではあるがさらに高くなった。

### 4. RUNⅣ(6%NBKI)

10%NBKIでは感度はやや高くなったので、2%との中間濃度として6%を選び感度の経時変化を調べた。図4に示すとおり、28日間感度の変化はほとんどみられなかった。28日目で洗浄ピンを用い純水200ccで洗浄後チェックをすると、B、Cの感度はスタート時に比べ6~8%高くなったが、Aについては変化しなかった。以上のことから、感度低下が生じないためのK I濃度は6%付近が望ましいことがわかった。

表5 RUNV (6%NBKI)

R U N		1 *	2	3	4	5 **
調査月日		59.2.13	2.23	3.2	3.12	3.12
経過日数		スタート	10	18	28	28
Ox値 A	a ゼロ点 (ppb)	0	0	0	0	0
	b 液流量 (cc/10分)	30.3	31.0	30.7	30.5	30.5
	c 簡易スパン値 (ppb)	203	204	204	205	205
	d Ox 値 (ppb)	202	200	205	207	200
	e 補正後のOx値 (ppb)	202	204	207	206	199
	f O <sub>3</sub> モニター値 (ppb)	202	200	200	202	196
	g 感度 (%)	100	102.0	103.5	102.0	101.5
	h 室温 (°C)	17.5	20.0	18.5	18.0	19.0
Ox値 B	a ゼロ点 (ppb)	0	0	0	1	0
	b 液流量 (cc/10分)	30.0	30.6	30.3	30.5	30.5
	c 簡易スパン値 (ppb)	209	210	210	211	210
	d Ox 値 (ppb)	203	193	205	200	207
	e 補正後のOx値 (ppb)	203	196	206	201	209
	f O <sub>3</sub> モニター値 (ppb)	203	193	200	200	197
	g 感度 (%)	100	101.6	103.0	100.5	106.1
	h 室温 (°C)	17.5	20.0	19.0	19.0	18.5
Ox値 C	a ゼロ点 (ppb)	0	0	-6	-6	-6
	b 液流量 (cc/10分)	31.9	31.9	31.9	32.1	32.1
	c 簡易スパン値 (ppb)	234	236	230	230	230
	d Ox 値 (ppb)	200	193	191	195	205
	e 補正後のOx値 (ppb)	200	191	195	201	211
	f O <sub>3</sub> モニター値 (ppb)	200	193	198	200	196
	g 感度 (%)	100	99.0	98.5	100.5	107.7
	h 室温 (°C)	17.0	19.0	17.5	19.0	18.5

注) \*: 向流吸収管は洗浄ビンを用い、純水 500cc で洗浄したものを用いた。  
 \*\*: 洗浄ビンを用い、純水 200cc で洗浄後チェックした。

### 5. RUNV (2%NBKI)

感度の経時変化を5%以内に抑えるために、週3回の自動洗浄を試みた。洗浄水の流速・流量は特に大切であり、多量の純水で短時間に洗浄すると、逆に感度がスタート時よりも高くなる恐れがあるので、RUN I, RUN IIの結果を参考に洗浄水量をやや少なめに選び10cc/分×1分とした。結果は図5に示すとおり、洗浄効果はほとんどなかった。そこで20日目に駒込ピペットを用い純水10ccで洗浄すると、感度はやや復帰した。さらに純水50ccで洗浄すると3台共はばスタート時に復帰した。洗浄水の流量が同じ10ccであっても、洗浄効果は流速に大きく左右されることが確認された。なお、RUN Vでは自動洗浄、駒込ピペットによる洗浄いずれの場合も洗浄後の水は吸取らず、反応液タンクへ流入させた。これは反応液の水が蒸発により減少するのを補うことを考慮したためである。

## ま と め

向流吸収管の感度低下の原因には、その個体差のみな

らず外的因子(気温、湿度、環境大気中の汚染成分等)の影響も大きいと思われるが、今回の調査で確認されたことをまとめると次のとおりである。

1. 向流吸収管の感度低下には個体差があるが、その特性は超音波洗浄装置で20分間程度洗浄してもほとんど変わらない。
2. 水洗により感度を復帰させる場合、洗いすぎると逆に感度がスタート時よりも高くなることがある。
3. 2%NBKIの場合、1月で最大約30%感度が低下する。
4. 10%NBKIの場合、感度はやや高くなる傾向がある。
5. 6%NBKIの場合、感度の経時的な変化はほとんどない。
6. 2%NBKIについて、感度低下を5%(約10ppb)以内に抑えるための洗浄頻度は2日毎が適当であるが、適切な流速と流量を把握することが大切である。
7. 感度低下の原因については、向流吸収管内部に何らかの物質(微生物も含め)が付着し、それが反応後の溶液中のヨウ素を減少させているためと考えられるが、

表6 RUNV(2%NBKI)

R U N		1*	**	**	2	**	**	**	3	**	**	**	4	5**	6**
調査月日		59.3.14	3.16	3.19	3.21	3.21	3.23	3.26	3.28	3.28	3.30	4.2	4.3	4.3	4.3
経過日数		スタート	2	5	7	7	9	12	14	14	16	19	20	20	20
Ox値 A	a ゼロ点(ppb)	0			-2				-5				-3	-3	-3
	b 液流量(cc/10分)	30.4			30.6				31.3				31.3	31.3	31.3
	c 簡易スパン値(ppb)	223			221				218				222	222	222
	d Ox値(ppb)	200			188				180				171	182	190
	e 補正後のOx値(ppb)	200			191				190				178	189	197
	f O <sub>3</sub> モニター値(ppb)	200			198				199				195	195	192
	g 感度(%)	100			96.5				95.5				91.3	96.9	102.6
	h 室温(°C)	17.5			19.0				19.5				23.0	23.0	23.0
Ox値 B	a ゼロ点(ppb)	0			0				0				3	3	3
	b 液流量(cc/10分)	30.0			30.6				31.3				31.3	31.3	31.3
	c 簡易スパン値(ppb)	223			220				222				225	225	225
	d Ox値(ppb)	195			181				163				160	175	181
	e 補正後のOx値(ppb)	195			187				171				165	180	187
	f O <sub>3</sub> モニター値(ppb)	195			198				198				200	196	190
	g 感度(%)	100			94.4				86.4				82.5	91.8	98.4
	h 室温(°C)	17.5			19.0				21.0				24.0	24.0	24.0
Ox値 C	a ゼロ点(ppb)	0			-6				-4				-2	-2	-2
	b 液流量(cc/10分)	31.8			32.8				33.8				33.8	33.8	33.8
	c 簡易スパン値(ppb)	238			236				234				236	236	236
	d Ox値(ppb)	193			164				153				138	157	182
	e 補正後のOx値(ppb)	193			172				167				149	169	196
	f O <sub>3</sub> モニター値(ppb)	193			195				199				198	194	190
	g 感度(%)	100			88.2				83.9				75.3	87.1	103.2
	h 室温(°C)	17.5			19.0				21.5				24.0	24.0	24.0

注) \* : 向流吸引管は洗浄ピンを用い、純水200ccで洗浄したものを用了。  
 \*\* : 自動洗浄装置により洗浄(純水10cc/分×1分)した。  
 \*\*\* : 駒込ピペットを用い、純水10ccで洗浄後チェックした。  
 \*\*\*\* : " 50cc "

現時点では解明できていない。

今後は、感度低下の原因究明と、適切な洗浄水の流速と流量の把握を目的として検討していきたい。

## 文 献

- 1) 平野耕一郎：第24回大気汚染学会講演要旨集，465 (1983)
- 2) 田辺秀敏：第24回大気汚染学会講演要旨集，466 (1983)
- 3) 田村義男，塩崎秀彰，江阪忍：京都府衛生公害研究所年報，27，106 (1982)
- 4) 三好健治，山本務，藤岡博文，他：香川県公害研究センター所報，5，61 (1980)