

New Handbook of Instruments for Pollution Measurement & Analysis

公害計測分析 機器總覽

序 文

公害を防止し、美しい環境を維持することは、今日誰しもの願いであり、公害の防止や予測のための体制の整備、技術の開発が着々と進められています。

公害のあらゆる事象の尺度となるものが、いわゆる公害計測であり、これは汚染の測定、監視あるいはその制御、汚染による被害や影響の把握のみならず汚染現象や機構の解析、さらには防止技術の開発の上で、欠くことのできない基本であります。

公害計測は対象物が多種多様であり、しかも超微量で妨害成分が多いとか、常時監視のための連続性が要求されるなど、一般の計測以上の特殊性を有していますが、何よりも測定値の高い信頼性が望まれています。このためには、正確で操作性のすぐれた計測器の確保が必要であり、十分目的や意義を認識して試料に最適の機器を選択するとともに、試料の採取や前処理などをふくめて、その使用方法に万全を期さねばなりません。

信頼性向上のため、国としても昭和47年には、公害計測器を計量法上の計量器に指定して国家検定を実施するようになりましたが、さらに49年には、計量行政審議会の「環境計測の適正化について」の答申を受けて、公害計量証明事業者の事業登録制や環境計量士制度を発足させたほか、計測手法の標準化や化学標準物質の国家標準の確立などを進めています。

現在、公害計測用機器は日進月歩のうちに数多くの製品が開発されていますが、実際に公害防止にたづさわる実務者や研究者にとっては、公害計測の性格からみて、その性能、原理、特長、利用対象などに関する正しい情報を送り、適正な判断をすることがとくに望まれているところであります。

本書は、最新の公害計測について、わが国の第一線で活躍されている方々により、その問題点や今後の動向を示すとともに、各種計測器について上記の必要事項を総覧したものであり、環境計量や公害計測の実務にたづさわる方はもちろん、公害の研究、管理、企画、指導の業務にあたる方にとっても好適の参考書となると信じます。よりよい環境の保全が促進され、新しい豊かさを求めるこれからの日本の静かな成長のために、本書が大いに役立つことを期待するものであります。

昭和50年 5月5日

工業技術院 公害整備研究所長

工 博 芦 田 誠 二

は し が き

◇第1部は公害各分野の計測、分析の問題点と動向を明かにしている。

◇第2部は大気、水質、騒音、振動における測定対象物を42項目に分類し、測定汚染物別に機器の説明および測定方法を述べている。

◇第2部一〔1〕大気汚染計測用機器は玉置元則編となっているが、その執筆者は次表のとおりである。

(1) いおう酸化物計測用機器	兵庫県公害研究所第1研究部	玉置元則
(2) 窒素酸化物計測用機器		玉置元則
(3) 炭化水素計測用機器	兵庫県公害研究所第1研究部	吉岡昌徳
(4) 有機化合物計測用機器	大阪府公害監視センター調査室	今村清
(5) 一酸化炭素計測用機器		玉置元則
(6) 無機ハロゲン化合物計測用機器		玉置元則
(7) オキシダント計測用機器		玉置元則
(8) 粒子状物質計測用機器	兵庫県公害研究所第1研究部	小坂浩
(9) 大気中有害重金属計測用機器	兵庫県公害研究所第1研究部	小山太八郎
(10) 悪臭物質計測用機器	兵庫県公害研究所第3研究部	奥野年秀
(11) その他大気汚染物質計測用機器		玉置元則
(12) 自動車排気ガス計測用機器	京都大学工学部衛生工学科 大阪市環境保健局	本多常夫 光岡和彦
(13) 大気汚染総合監視装置	大阪府公害監視センター監視課	野本秀行
(14) 大気汚染計測関連機器		玉置元則

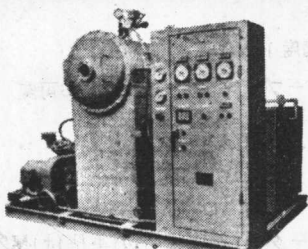
◇第3部は、国内外の公害関係計測分析機器を1045機種網羅し、機種毎に簡潔な説明（概要、特長、仕様、写真）がなされ実際的に立ち使いやすいよう測定汚染物別に分類整理している。

◇国および地方自治体の規制基準が年々きびしくなっていくなかで敏感に、この問題をとらえ、今後毎年改訂版を刊行していく予定。（以上）

1975年5月

公害各分野の計測，分析の問題点と今後

各種試験・実験用・工業用 最新型 **オゾン** 発生機



IO-61A型(オゾン発生量300 g/h)

◎オゾンの用途

二重結合切断・あらゆる酸化反応・漂白・脱色・精製・殺菌・脱臭

◎オゾン発生機(型式・発生量)

実 験 用		工業用(全自動50サイクル)	
型式名	発生量(原料酸素)g/hr	型 式 名	発生量(原料空気)g/hr
0-1-2	1.0	IO-12A	60
0-3-2	3.0	IO-61A	300
0-10-2	10.0	IO-G-702A	3500

※上記規格外のものも御要求に応じて設計・製作致します。

製造元

日本オゾン株式会社

〒117 東京都北区堀船3-5-2
TEL (03)919-7137(代表)

総代理店

日トレ株式会社

本社 〒101 東京都千代田区内神田2-2-1(鎌倉河岸ビル)
TEL (03)257-2359

支店 大阪 (06)443-5101 名古屋・福岡

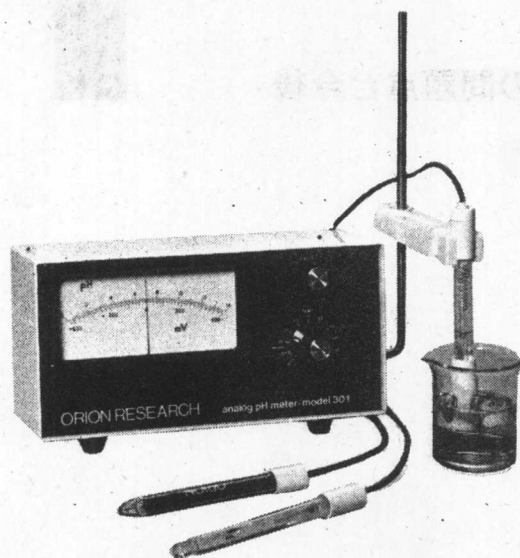
ORION社 301 601 pHメーター

U.S.A.

analog

digital

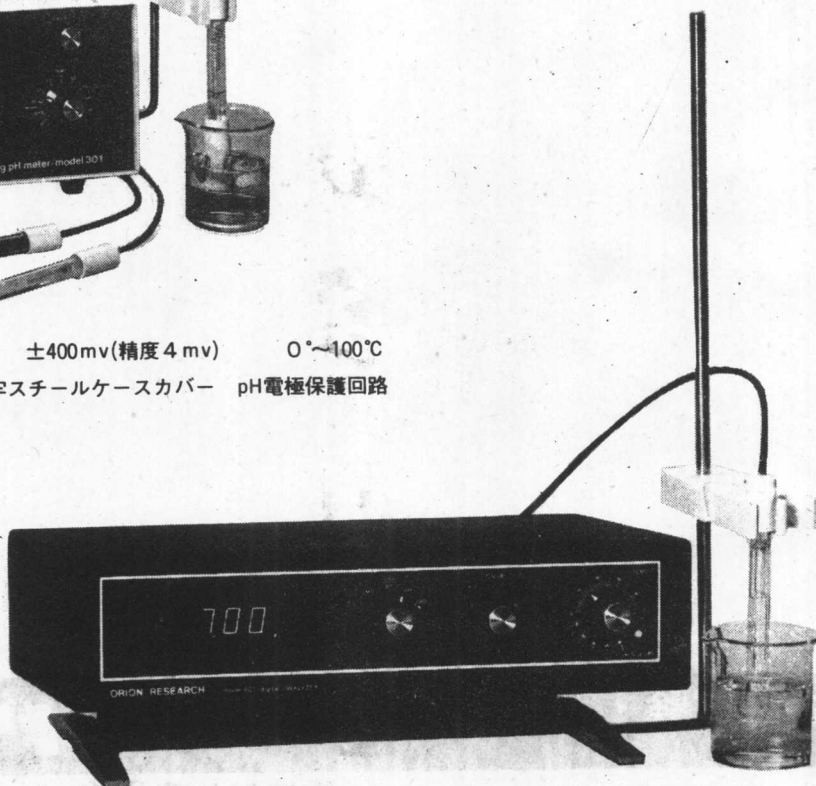
世界のトップメーカー米国オリオン社のpHメーター、最高級の性能と抜群の安定性を持つ製品です。



model 301

pH 0~14 (精度0.04pH) $\pm 400\text{mv}$ (精度 4 mv) $0^{\circ}\sim 100^{\circ}\text{C}$
11cm ロングスケール 堅牢スチールケースカバー pH電極保護回路

model 601



pH 0~13.99 (精度0.01pH) $\pm 1999\text{mV}$ (精度 1 mV) $0^{\circ}\sim 100^{\circ}\text{C}$
BCD及びアナログ出力 ATC電極入力 スロープインジケータ ISO可変

301型アナログpHメーター(複合pH電極付) ¥102,000 601型デジタルpHメーター(精密複合pH電極付) ¥290,000

製品についてのお問合せ、詳細カタログのお申し込みは下記へ

米国オリオンリサーチ社日本総代理店



株式会社 日科機

(旧 日本科学機械株式会社)

東京 東京都千代田区一番町22-1 一番町セントラルビル 102 ☎03-264-8191
大阪 大阪市西区立花4-1-90 第3富士ビル 550 ☎06-941-6682
名古屋 名古屋市中村区千代田5-59 王子ビル 464 ☎052-762-5816
福岡 福岡市博多区博多駅前3-2-1 博多駅前ビル 812 ☎092-441-8187

'75
年版

公害計測分析機器総覧

目 次

第1部 公害各分野の計測，分析の問題点と今後

- 1 大気汚染分析の問題点と今後の動向
(慶応大学) 柳 沢 三 郎 (1)
- 2 水質汚濁分析の問題点と今後の動向
(大阪市立環境科学センター) 宇 野 源 太 (9)
- 3 騒音計測の問題点と今後の動向
(電子技術総合研究所) 服 部 昭 三 (13)
- 4 振動計測の問題点と今後の動向
(大阪府立工業技術研究所) 高 崎 秀 平 (19)
- 5 水質汚濁の自動監視と制御
(名古屋工業技術試験所) 砂 原 広 志 (26)
- 6 大気汚染の自動監視と制御
(川崎市公害監視センター) 村 瀬 暁 (32)

信頼ある「測定値」には信頼ある「標準」が必要です—

私たちは測定値のバラツキをなくすための
「標準」を供給します

STEC

株式会社 **スタンダードテカロシ**

本社・工場/京都市南区吉祥院宮の東町2 電話 京都(075)314-5811 〒601
東京 電話 東京(03) 851-1056 〒101

取扱会社/株式会社堀場製作所 株式会社



工業株式会社 電気化学計器株式会社

製品の種類と用途

標準ガス発生装置 校正用ガス発生装置
模擬ガス発生装置 精製清浄装置 燃料
ガス発生装置 各種検査検定設備 各種
標準物質

環境計測機器用

自動車排気ガス測定装置用
工業分析計用
人工汚染環境試験用
人工生物環境試験用

第2部 公害計測，分析機器概説

I 大気汚染計測用機器

(兵庫県公害研究所) 玉置 元則 編 (39)

I-1	硫黄酸化物計測用機器	(40)
I-2	窒素酸化物計測用機器	(44)
I-3	炭化水素計測用機器	(48)
I-4	有機化合物計測用機器	(53)
I-5	一酸化炭素計測用機器	(61)
I-6	無機ハロゲン化合物計測用機器	(64)
I-7	オキシダント計測用機器	(68)
I-8	粒子状物質計測用機器	(72)
I-9	大気中有害重金属計測用機器	(78)
I-10	悪臭物質計測用機器	(84)
I-11	その他大気汚染物質計測用機器	(93)
I-12	自動車排気ガス計測用機器	(95)
I-13	大気汚染総合監視装置	(102)
I-14	関連機器	(111)

II 水質汚濁計測用機器

(大阪府公害監視センター) 久下 芳生 (115)

II-1	pH (ORP) 計測用機器	(117)
II-2	導電率計測用機器	(124)
II-3	DO 計測用機器	(128)
II-4	濁度計測用機器	(136)

煙道ガス分析計……242ページ
全窒素分析装置……351ページ

三菱化成工業株式会社
新興事業部分析機器部

東京都千代田区丸の内2-5-2 〒100
電話 東京(03)283-6715

Ⅱ-5	COD計測用機器	(141)
Ⅱ-6	BOD計測用機器	(146)
Ⅱ-7	TOD計測用機器	(153)
Ⅱ-8	TOC計測用機器	(161)
Ⅱ-9	油分計測用機器	(168)
Ⅱ-10	浮遊物計測用機器	(176)
Ⅱ-11	フェノール類計測用機器	(181)
Ⅱ-12	シアン計測用機器	(182)
Ⅱ-13	水銀計測用機器	(183)
Ⅱ-14	各種有害金属計測用機器	(189)
Ⅱ-15	汚泥濃度計	(191)
Ⅱ-16	その他水質汚濁物質計測用機器	(192)
Ⅱ-17	水質汚濁総合監視装置	(194)
Ⅱ-18	関連機器	(202)

Ⅲ 騒音、振動計測ならびに分析用機器

(大阪府公害監視センター) 中村 隆一 (205)

Ⅲ-1	騒音計	(207)
Ⅲ-2	騒音統計器	(211)
Ⅲ-3	騒音計附属機器	(214)
Ⅲ-4	公害用振動計	(215)
Ⅲ-5	振動計校正用加振器	(217)
Ⅲ-6	記録器	(218)
Ⅲ-7	周波数分析器	(220)
Ⅲ-8	録音器	(221)
Ⅲ-9	相関計	(222)
Ⅲ-10	その他の関連機器	(222)

B & K Brüel & Kjær



**30有余年、B&Kは世界中で親しまれ、
信頼されて使われています。**

ブリュエル・ケア社はデンマークの首都コペンハーゲン北20kmのネラム市に本社工場を構え、世界50カ国に販売会社および代理店を有する音響振動計測機器の代表的メーカーです。北欧の優秀なスタッフ群による周到な商品開発、国際規格に基づく機器の標準化をモットーに、高信頼電子部品・メカニズム使用による機器を世界中にお届けしています。

我が国においても、弊社がちょうど20年前にB & K社と代理店契約を結び、今日では騒音振動公害、電子・建築・医学音響、自動車・機械工学と非常に広い分野にわたり、ピー・ケーの愛称で日本全国すっかりおなじみになりました。

今後共、御使用者のニーズに合った優れた機器を皆様に御紹介し、技術革新に寄与せんと意欲を新たにいたしておりますので、従来以上の御愛顧を賜われますようよろしくお願い申し上げます。

明日の技術と資源を世界から……



日本総代理店

松下電器貿易株式会社

輸入部

※社内141 大阪市東区玉町5-71 番(06)204-1560
支店105 東京都港区芝浦5-1-1 番(03)3435-9562

第3部 公害計測，分析機器総目録

I 大気汚染計測機器 (223)

硫黄酸化物 (223)	窒素酸化物 (231)	炭化水素 (240)
一酸化炭素 (243)	フッ素化合物 (245)	塩素化合物 (246)
オキシダント (248)	粒子状物質 (251)	悪臭物質 (262)
その他大気汚染物質 (264)	多目的兼用 (266)	自動車排気ガス (270)
大気汚染総合監視 (275)	気象観測 (279)	標準ガス (282)
サンプリング(汎用) (285)	ポンプ (287)	ガス混合 (289)
流量計 (289)	オゾン発生器 (291)	関連機器 (292)

II 水質汚濁計測機器 (295)

pH (295)	導電率 (305)	酸化還元電位差 (309)
DO (310)	イオン濃度 (315)	濁度 (319)
BOD (323)	COD (326)	TOD (327)
TOC (329)	油 (332)	SS (336)
フェノール (337)	シアン (338)	水銀 (342)
ゼータ電位 (346)	各種有害金属 (346)	汚泥 (347)
塩素 (348)	その他汚濁物質 (351)	多目的兼用 (353)
水質汚濁総合監視 (357)	採水装置 (361)	流量計 (366)
関連機器 (372)	実験装置 (376)	

III 公害用分析機器 (381)

ポーラログラフ (381)	分光光度計 (382)	赤外線分光光度計 (387)
発光分光光度計 (388)	蛍光光度計 (391)	原子吸光光度計 (393)
蛍光X線分析装置 (398)	質量分析装置 (399)	G C - M S 法 (401)
ガスクロマトグラフ (402)	液体クロマトグラフ (405)	高速液体クロマトグラフ (407)
その他		

IV 騒音振動計測器 (413)

騒音計 (413)	騒音統計器 (416)	騒音計測附属機器 (417)
公害用振動計 (418)	振動計校正用加振器 (420)	記録器 (421)
周波数分析器 (422)	録音器 (425)	相関計 (426)
その他関連機器 (427)		

V その他 (429)

※ 第3部収録会社リスト (436)

Technical Review



Brüel & Kjær

B & Kは世界の技術情報をあなたに お届けします。

ブリュエル・ケア社では、総合カタログ、各機器のプロダクト・データ、パンフレットの他に各種技術資料も揃えています。「Technical Review」もその一つです。

本書には諸外国における音響振動に関する研究内容、測定例等が論文発表されており、各分野で重要参考文献として従来より愛用されています。

例えば、1974年版No.3には、電気ドリルの衝撃ノイズの音響解析に関する研究発表があり、ドリルの運転スピード、工具の種類(ビットかチズル)、ドリルの対象(コンクリート、木、或いは金属)等のそれぞれのケースでの測定方法と結論等々が詳しく述べられています。

貴社におかれましても、B & K機器同様、本書もフルに活用いただき、今後の研究実験にお役立て下されれば幸いに存じます。

明日の技術と資源を世界から……



日本総代理店

松下電器貿易株式会社

輸入部

本社〒541 大阪東区玉川3-71 電話204-5040
支店〒105 東京都港区芝浦5-24-1 電話(03)435-8562

第1部 公害各分野の計測、分析の問題点と今後

1 大気汚染分析の問題点と今後の動向

柳 沢 三 郎

(慶応義塾大学工学部教授・理博)

はじめに

大気汚染の影響は、汚染物質の濃度とそれの持続する時間とによって決まるので、各国の環境基準¹⁾もいろいろな立場から決められているが、これも濃度と時間との関連によって決められている。これが自動連続分析計の目的であり、人手を要しない自動常時測定は、労力ならびに消耗材料費の節約となり、測定計の恒久性も加え若く経済的となることはすでに広く知られている。

しかし現在、大気汚染連続測定計で、現場の煙道の必要箇所でも容易に測定でき、かつ容易に保守管理できる計器の製作は、メーカーの立場からみて決して容易でなく、技術的未解決の問題も決して少なくない。またユーザーも規制される立場として苛酷な測定条件を克服して測定しなければならない義務を負わされている。

この時機において、通産省工業技術院標準部機械規格課が、昭和46年から連続4年間毎年1千数百万円の研究予算を(社)産業公害防止協会に委託し、各種連続分析計のJIS化の目的で前述のメーカーとユーザーの合同研究を行ったことは、誠に有意義な時機を得た国家予算支出といえることができる。

この試験研究により行われた測定計は大気中硫黄酸化物連続分析計、大気中一酸化炭素連続分析計、大気中空素酸化物連続分析計、大気中浮遊ばいじん連続測定計(以上4件昭和46年度)、排ガス中の硫黄酸化物連続分析計、大気中炭化水素連続分析計、塩素連続分析計(以上3件昭和47年度)、オキシダント連続測定計、フッ化水素

連続分析計、悪臭物質(硫化水素、アンモニア)の測定計(以上4件昭和48年度)、排ガス中の窒素酸化物連続分析計、大気中アルデヒド連続分析計および塩化水素連続分析計(以上3件昭和49年度)等14件で、このうち最初の3件は本年JISとなり、以下次々にJIS化の審議が進められている。

日本だけでなく工業先進国は公害分析機器の開発に努力しているが、特にわが国の公害機器の製作ならびにその利用態勢は、諸外国から高い評価をもってみられている。しかし基礎研究とその実用化の進歩はその国民性のため若干遅れているようである。

1-1 硫黄酸化物の測定における硫酸根の無毒性と酸性度の有毒性

昭和43年に四日市の高煙突化の終了によって、磯津地区の非細菌性慢性気管支炎の発生率はゼロになったことは防止技術の一応の成功である。

しかし硫黄酸化物の環境基準を年平均0.04ppmに下げられ、且つ排出基準に総量規制を行ない厳しくなった。厳しい規制には正確な分析値が必要であるにも拘らず国の環境基準は溶液導電率法と決められている。この方法は溶液中に H_2SO_3 を含み、 SO_2 は溶けると硫酸に酸化され、溶液中の H^+ と SO_4^{2-} の導電率を測定するものであるが、大気中共存成分 NO_x 、 HCl 、 NH_3 、 NaCl 等から生ずる H^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 等のプラスの影響

ならびに OH^- のマイナスの影響が加わってくる。大気中の CO_2 は吸収液が pH 4.5 の酸性にしてあるので溶解しないので導電率に影響しない。

昨年ながい梅雨があり、7月3日から4日にかけて関東一円で目に痛い霧雨が降った。この雨が、酸性と関係があるか否か不明であるが、眼の痛みは、酸性のほかにアルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン等）及び酸化性の過酸（ RCOOOH ）、硝酸アルキル（ CH_3ONO_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ ）、ならびに PAN 類などが考えられる。

こゝで酸性に関係のある新しい測定項目“酸性物質”について述べる。1958年に pH 5.0 以下の雨が記録されたのはオランダだけであったが、1962年に中部ヨーロッパ全域に広がり、スウェーデンの Venern 湖は1965年の7.3が1967年に6.8になった。鮭などは pH 5.5 で全滅するので水棲動物にとっては重大である。

大気中の硫黄酸化物の分析にはフィッターの問題があるが、この問題をひとまず置いていわゆるガス状硫黄酸化物と浮遊粒子中の硫黄酸化物はほぼ同量程度存在している。

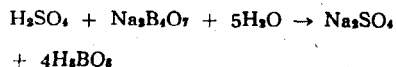
ISO の大気部会 (TC/146 Air Quality) には1972年以来毎年政府代表として小生が出席しているが、第1回のジュネーブ会議で大気測定項目に酸性物質 (acid generating substance) が新しく加えられることになった。この理由は上述の北部・中部ヨーロッパの湖や雨の酸性物質が、他国から国境を越えてきた汚染を問題にして、スウェーデン、オランダ、ベルギー、デンマーク等多数の国が、特にフランスが強硬に主張し、日本、ドイツ、米国、英国の反対意見にもかかわらずこの項目が国際的に政府間会議で採用と決定された。わが国では硫黄酸化物の環境濃度を溶液導電率法で測定することに決まっているが、水島地区の例のように海水の飛沫からの塩化ナトリウムが導電率にプラスに加わり、また大気中のアンモニアは硫酸を中和して導電率に対しマイナスの影響を持ち、ロンドンスモッグ事件の際、豚小屋の豚が助かった記録があるように硫酸アンモニウムも塩化ナトリウムも人体には全く無害の物質である。すなわち毒性と比例する物質は酸の水素イオンであって硫酸イオンや塩素イオ

ンのような陰イオンではないということが酸性物質を測定項目に加えた理由であり、これを測定項目に加えたことは正しい。

酸性物質は大部分が硫黄酸化物であるが、この測定法に、pH 計を用いて滴定する方法を自動化した連続分析計（商品名 Biolafitte A₂型）がフランスの Gourdon 社で製造され、広くヨーロッパで使用されている。日本でも容易に作れる装置である。測定の原理は、大気中の炭酸ガスが吸収されないように pH が 4.5 の吸収液（ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）を作っておく。これに二酸化硫黄を含む大気を吸収ビン中に通して吸収させると、



となり、生じた硫酸によって pH が下がる。この硫酸をホウ酸ナトリウム溶液で次式の反応により自動中和滴定して常に pH を 4.5 に保つようにする。



この滴定に要したホウ酸ソーダ溶液の量によつて酸性物質量を求める。ホウ酸ナトリウム溶液は 0.01 ml 単位にシリンジ中に計量され、カムで押し出されて吸収液中に注入される。15分間通気した大気 1 m³ 中の SO_2 の 12 μg すなわち 4 ppb (v/v) が測定でき、感度は 1 ppb である。

1-2 窒素酸化物分析国家標準法の変更の必要性

環境庁からの局長通達としてフェノールジスルホン酸法 (PDS法) を各種の窒素酸化物測定法の基準値法とすることになっているが、これを窒素酸化物標準資料の分析法である亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法 (Zn-NEDA法) に変更することが必要である。両法の比較を表1-1に示す。

以上の比較の結果、分析結果が翌日判明するようなやさしい PDS法は現場泣かせとの評判は当然であり、Zn-NEDA 法が操作が容易且つ迅速で分析精度もすぐれていることが明瞭である。

第1部 1 大気汚染分析の問題点と今後の動向

表1-1 亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法 (Zn-NEDA 法) とフェノールジスルホン酸法 (PDS 法) の比較*

	P D S 法	Zn-NEDA 法
1.	発色試薬液に着色があるのでブランク値が大きい。	発色試薬液は無色であるのでブランク値はゼロに近い。
2.	発色後の溶液に光増感現象があり、発色後も吸光度が漸時増加する。(JISK 0104解説 p. 32解図5. 参照)	発色後の吸光度は長時間一定で安定である。
3.	蒸発乾固操作があり複雑で、注意力を必要とし容易でない。	操作はオゾンと試薬液の添加だけで加熱の操作もなく簡単である。
4.	分析所要時間が数時間かゝる。(JISK 0104の排ガス中における酸化は10数時間かゝるので全所要時間は約20時間となる。JISK 0104解説p.28解表1参照)	分析所要時間は、オゾンによる酸化が速やかなため全体で20分で済む。
5.	NO の O ₃ による酸化速度が遅く 低濃度 200ppm 以下の分析値はやゝ低目となる。(JISK 0104解説p.34の解図7.解4.参照。 400ppmの分析でも PDS 法は低く、100ppmのNO は2時間しても完全には酸化されない。 水に吸収される反応では $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ と一部 NO に戻る。この NO は気相の O ₃ により再び酸化を繰返されるが、残存 NO が微量になると酸化に時間を要し一部の未酸化の分だけ低値となる。)	O ₃ により N ₂ O ₅ に酸化され、水に吸収されて完全に NO ₃ ⁻ となる。
6.	発色液の吸光度が小さく、分析感度は高くない。	発色液の吸光度は PDS 法に比べて著しく大である。(ISO の分析感度は 0.001ppm となっている。)
7.	排ガスのような高濃度の場合にしか適用できない。したがって環境測定値と拡散計算値の両範囲の標準に不一致を生ずる原因となる。	排ガスのみならず低濃度の環境測定の両方に適用できその標準を一元化することができる。
8.	主として1, 3, 4に示した欠点のため、分析誤差は Zn-NEDA 法に比べ2倍のばらつき幅を持つ。	PDS 法に比べ分析精度はすぐれている。

(*JIS窒素酸化物(標準試料)専門委員会提出資料 昭50-1-29)

1-3 窒素酸化物におけるオキシダントの影響

響とこれによる環境基準再検討の必要

最近米国 EPAのT.A.Clark, R.K.Stevens 等の未刊の報告によると、大気中のNO₂のザルツマン法分析値が、共存O₃量により負の分析値を与えることが示された。しかしケミルミネッセンス法ではNO₂に対してO₃の干渉は起こらないとされているので標準法となり得ると云われている。米国もドイツもNO, NO₂の測定は2つの光電子増倍管を持ったケミルミネッセンス測定装置を公定法としており、NO, NO₂の同時測定を行なうこと

になっている。

O₃の影響試験は、パーミエーションチューブからの、NO₂にO₃を空気で薄めて混ぜ、ケミルミネッセンス計によるNO, NO₂測定とテクニコン自動比色計によりザルツマン定量し、残存O₃はケミルミネッセンス計により定量した。またNO, NO₂混合試料に対しO₃を添加したものは、 $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ による化学量論的反応後の残存O₃を定量した。

その結果を表1-2に示す通りである。

この結果を図1-1に示す。からO₃/NO₂比が大になるほ

表1-2 ギャルツマン法におけるオゾンの干渉*

NO _x 濃度ppm	NO 濃度ppm	O ₃ 濃度ppm	残 存 O ₃ ppm	生 成 NO ₂ ppm	合 計 NO ₂ ppm	O ₃ /NO ₂ 比	ケミルミ の値ppm	テクニコン の値ppm	テクニコン値 の減少率
0.03	0.30	0.40	0.10	0.30	0.33	0.33	0.31	0.30	9%
0.03	0.30	0.60	0.30	0.30	0.33	0.91	0.305	0.292	12%
0.03	0.30	0.86	0.56	0.30	0.33	1.70	0.295	0.237	28%
0.03	0.30	1.10	0.78	0.30	0.33	2.42	0.230	0.172	48%
0.28	—	0	0	—	—	0	0.275	0.280	0%
0.28	—	0.23	0.23	—	—	0.82	0.270	0.265	5%
0.28	—	0.46	0.45	—	—	1.64	0.270	0.220	21%
0.28	—	0.69	0.68	—	—	2.46	0.26	0.172	40%
0.28	—	0.92	0.92	—	—	3.28	0.25	0.135	48%
0.43	—	0	0	—	—	0	0.43	0.44	0%
0.43	—	0.24	0.24	—	—	0.56	0.425	0.432	3.0%
0.43	—	0.77	0.77	—	—	1.79	0.405	0.325	26.0%
0.43	—	1.53	1.53	—	—	3.55	0.395	0.190	57.0%
0.03	0.32	0.54	0.18	0.32	0.35	0.62	0.35	0.347	...
0.03	0.32	0.77	0.39	0.32	0.35	1.20	0.335	0.30	14%
0.03	0.32	0.90	0.54	0.32	0.35	1.80	0.325	0.28	20%
0.03	0.32	1.36	0.99	0.32	0.35	2.97	0.285	0.17	51%
0.03	0.32	1.70	1.32	0.32	0.35	3.94	0.270	0.120	65%

(*米国EPA, Stevens 等の実験より抜粋。Analytical Chemistry 投稿予定)

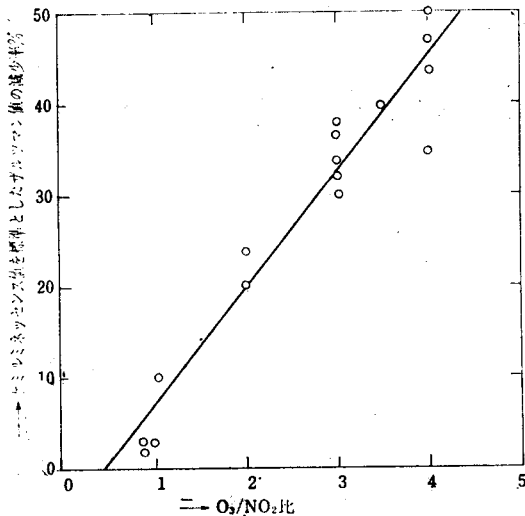


図1-1 O₃-NO₂ 反応実験におけるテクニコン分析計によるギャルツマン分析値の減少率
(米国 EPA, Stevens 等)

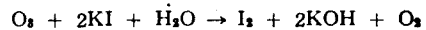
どギャルツマン値が低値となることがわかる。この理由は気相における $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ 反応によってギャルツマン液相にとける NO_2^- 量が減少することが挙げられている。

以上のことから米国では、従来の NO_2 の環境基準

0.05ppm (年平均) がギャルツマン値による O_3 を含んだ影響のデータから決められたものであることに気付き、現在急ぎ NO_2 環境基準を何割か上げる作業に取り組んでいる。ワシントン DC, セントルイス, フィラデルフィア等の都市は O_3/NO_2 比が1~2 倍の時間が多く3倍以上の時間が7~30%まで、少ないので日本の都市に近いが、デンバー市は盆地のためこの比が3 倍以上の時間が全時間の42%もあった (1969年6月)。わが国もこのデータから基準を早急に見直す根拠が発生したと考える。

1.4 中性ヨードカリウム法オゾン分析における吸収びんの形状

中性ヨードカリウム法におけるオゾン分析値は反応式



したがって $\text{O}_3 : \text{I}_2 = 1 : 1$ の割合で I_2 を遊離する。

ロスアンゼルス APCD (Air Pollution county District) では1941年以来この方法をインピンジャー型式の吸収びん中にバブリングさせて吸収し分析を行ってきた。ところが1956年に出来た EPA (米国の環境庁) の Chemistry and Physics Laboratory ではガラスフィルター付き吸収びん中にバブリング吸収し分析した。数

年前から両者の結果が一致しないことがわかってきた。ロスアンゼルス APCD の形式では、 $O_3:I_2=1:1$ であり、EPA 形式では $O_3:I_2=1:1.3$ となることがわかったが EPA はひた隠しに隠してきたが、ついに最近これが発覚するに至った。これは米国で technical Water Gate 事件といわれている。

この理由は、細かい O_3 のパブリックが $I^- \rightarrow I_2$ 酸化を進めすぎるのか、また吸収液が酸性化すると、 $4O_3+10KI \rightarrow H_2O_2+5I_2+4H_2O+3O_2$ により $O_3:I_2=1:1.25$ になったためか詳細はわからない。要するにインピンジャ一型式の吸収びんを使えば、 $O_3:I_2=1:1$ となるので、わが国の JIS もこれを採用する必要がある。

1-5 一酸化炭素自動計測器校正用標準ガスの検定制度と検査分析法

国が検定した標準ガスを標準値を付して国内に頒布し公害測定の高い精度を普遍化することをトレーサビリティと云っている。これのため国が純ガスを保証し、(社)化学品検査協会がブレンドした $CO-N_2$ 混合ガスを検査分析し、保証分析値を付けて国内に頒布する制度ができた。検査分析法はボンベ重量を天びんではかりこれに純窒素ガスと少量の一酸化炭素ガスを充填して重量をはかるいわゆる重量混合法を用いている。

重量混合法により標準ガス ($CO-N_2$) を調製し、この重量混合値を標準値とすることは、希釈が2回までが限度であって、希釈回数をそれ以上繰返すと誤差を $\pm 2\%$ 以内に納めることは不可能であると云われており、JIS-CO 標準ガス専門委員会議事録に示されている。

純ガスの100倍希釈を2回繰返した重量混合法標準値は既に誤差を含んでいるにも拘らずこれを基準として NDIR 法や GC 法で分析すればその基準値に近い分析値が得られるのは当然であって、その分析値と重量混合値との差は、比較法である NDIR 法や GC 法そのものの変動を求めたにすぎない。

したがって元の純ガスを基準とした誤差を求めるには、NDIR 法、GC 法の誤差に重量混合法の誤差を加えなければならない。

重量混合法の誤差原因について、ボンベの大きさ別に

計算例を以下に示す。

計量研究所から特別に調整された天秤の計量範囲は 10^{-7} と云われ、100kg 天秤は0.01gまで計量可能といわれている。

(a) 大型ボンベの場合

ボンベ重量 52.9kg

内容積45l中の100気圧ガスの重量 5.6270kg

1%のCOガス重量 56.27g

はかりとる CO 56.27g に対し約0.5gの秤量誤差を生じる原因がなければ標準値として誤差を1%以内におさめることが可能。

(b) 中型ボンベの場合

ボンベ重量 16.7kg

内容積10.1l中の100気圧ガスの重量 1.26295kg

1%のCOガスの重量 12.63g

誤差原因となるボンベ付着の泥、ゴミ、手垢、湿気等が0.1g以下でなければCO標準値として誤差 $\pm 1\%$ 以内におさめることはできない。

(c) 小型ボンベの場合

ボンベ重量 6.8kg

内容積3.5l中の100気圧ガスの重量 437.65g

1%のCOガスの重量 4.37g

0.04gの泥、ゴミ、軍手センイ、手垢、湿気等の重量誤差原因を除くことが困難であれば、標準値の誤差 $\pm 1\%$ 以内におさめることはできない。

以上の計算は1回目の希釈 (1%CO) の場合であり、2回目の希釈 (100ppmCO) になれば上記の誤差が2段階重なり、これを基準値として、NDIR 法又は GC 法で検査した標準値は合計3段の誤差が重なり、さらにこれが基準として全国に頒布されて NDIR 法、GC法のような比較法によって測定された分析値は少くとも4段以上の誤差の合計値を持つことになる。

比較法の宿命として NDIR 法、GC 法は基準に用いた標準試料に誤差があればそれと逆方向の誤差を生じる。

NDIR 法は $-\ln T = kbc$ (T : 赤外線透過率, k : 吸収係数, b : 吸収管長, c : 濃度) に従がい T と C は指数関数的曲線関係にあり、GC法も $CO-N_2$ 混合系の熱伝導率は曲線であり、両法とも微小濃度範囲では直線と仮定し

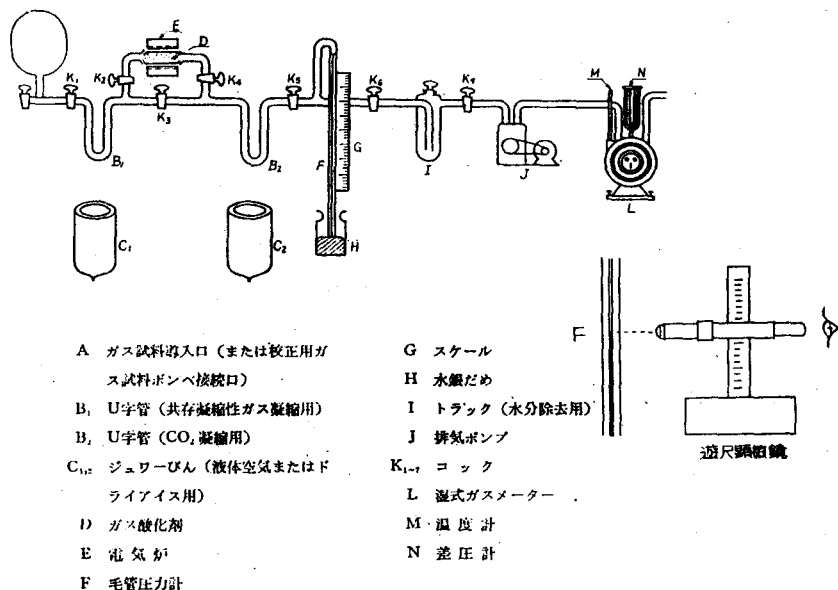


図1-2 凝縮気化法分析装置

て標準ガス値との比例によって分析値を求めている。

したがって試料ガス濃度に近い重量混合試料を基準としてその近辺の濃度で測定されており、その標準値はその都度、——線として分析値を重量混合型に合致させ校正している。基準ガスと離れた濃度の分析は行なわないのが立前である。

凝縮気化法 (C.V.A.法) は図1-2の構造のもので、分析所要時間は1試料につき15分程度である。水を入れて秤量して求めた既知容積中に気化したCO₂の圧力は、水銀柱の高さを遊尺顕微鏡を用いて35.372mmというように有効数字5桁まで読取ることによって測定される。安息香酸標準試料等の分析結果を表1-3に示す。また他の真空指示計または真空記録計 (ピラニ・フィリップス運動の広域真空計) を用いてもよい。

室温 $t=15^{\circ}\text{C}$ ($T=273+15=288^{\circ}\text{K}$) 容積 $V=100\text{cm}^3$ 中に圧力 10^{-3}Torr のガスの体積 $x\text{cm}^3$ (N.T.P.) は

$$x = V \cdot \frac{PV}{RT} = 22.4 \times 10^3 \times \frac{10^{-3} \times 100}{62.4 \times 10^3 \times 288} = 1.25 \times 10^{-3} \text{cm}^3$$

試料ガス1l中のCO1ppmが測定できる。精度を上げるには試料ガス量を増して測定有効数字桁数を増せばよい

真空は完全にする必要はなく、大体の排気のうちCO₂

の圧力を測る前に装置内のガス圧を読み、CO₂が気化させたのち生じたガス圧力の増加分を測定するだけで十分である。

C.V.A.法は比較法でなく、比重のわかっている水銀柱

表1-3 凝縮気化法による炭素化合物の分析結果

1. CaCO ₃ の分析		
CO ₂ 理論値	43.969%	
CO ₂ 分析値	43.957%	
標準偏差	0.075	
分析回数	10	
2. 安息香酸の分析		
C 理論値	68.845%	
C 分析値	68.848%	
標準偏差	0.020	
分析回数	12	
3. 蔗糖の分析		
C 理論値	42.106%	
C 分析値	42.120%	
標準偏差	0.016	
分析回数	10	
4. 他の試料の分析		
試料	理論値 (%)	分析値 (%)
スルフォナール	36.821	36.860±0.014
p-塩化安息香酸	53.699	53.621±0.076
p-フッ化安息香酸	60.004	59.964±0.016
ニコチン酸	58.538	58.413±0.042

の高さを読むだけで普通の化学天秤を基準にした分析値が求められ、また CO_2 のガス圧力は760mmHg以下の範囲では完全に理想気体の状態方式に従がうので標準値を完全に求めることができる。

またこの方法のほかには化学分析法でも感度がよいものがあれば用いてよい。

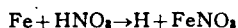
国のトレーサビリティを向上させるためには、重量混合法と比較法の組合せは、 CO だけについて且つ高濃度大型ボンベについて適用可能とも思われるが、NDIR 法 GC 法のような比較法は末端まで精度を保てるか否か不安が残る。

ISO-TC 146 (Air Quality) では未だ審議されていないが、ヨーロッパ諸国は恐らくアメリカの重量混合法に反対するであろう。

CO を含め特に SO_2 , NO_x 等の反応性ガスは重量混合法は製造法だけにするのが立前であって、ボンベから出てくるガスは時間の経過と共に値の変ったものとなって使われる恐れがある。故に混合量を標準にしない絶対法の分析値を標準値とすべきであって、この上さらに比較法を JIS として全国で使用させることはトレーサビリティの混乱低下を齎らす。(現在 CO 標準試料の GC 法が審議中であるが、これは標準試料の JIS の唯一の比較法である。) 従って国が県が何れかが CVA 法か化学分析法による絶対法を採用してその対策を解決しなければならないと考える。

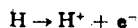
1-6 計測器校正用標準ガスボンベの耐酸性

ステンレスボンベはわが国ではまだ少なく、またステンレスの効能についてはいまだ理解されていない。 SO_2 , NO_2 等のガスは酸性ガスでボンベ中の水分と結合して酸を生じる。ステンレスは耐硝酸合金であるが、普通鋼(炭素・ケイ素・マンガンを含む)は容易に硝酸と反応し、

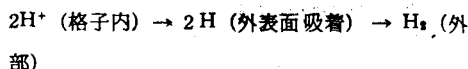


この原子状水素は二つ結合して分子水素となる。ボンベ中に取りきれずに残った30ppmの水分から30ppmの水素ガスがボンベ中に発生することになる。また鉄製のつばの中に0.5N 硫酸溶液を入れると、上の反応式と類似の

反応によって原子状水素が発生する。この水素は



と解離し、 H^+ (proton) は小さいから鉄るつばの Fe 格子内を interstitial (侵入形の位置) に、格子の振動ごとに移動飛行して H^+ の濃度が零の外側へ拡散し、外表面で H^+ は H_2 となり、



と進み、鉄るつば外面に焼付けてあった珪瑯を H_2 の高い圧力により数メートルはじき飛ばした Bardenheuer の有名な実験がある。上の反応式は不可逆反応である。

この実験から、鉄ボンベの外側が酸性のガスを吸着しこれに気温の差でボンベが汗をかいたとき、ボンベが腐食し、外表面から水素がボンベの中に不可逆に侵入することになる。炭素鋼の室温における水素拡散係数は $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ 程度である。径10mmの鋼棒を5%硫酸中に浸すと10数時間で中心まで水素脆性が進み、その破断面は銀白色となる。これを100°Cの湯に浸すと泡立って水素は逸出し、数時間の移。その炭素鋼の破断面は黒色を回復する (Zapfee, Sims の実験)。これは α -格子 (体心立方) の水素拡散現象であるが、 α - γ 変態の両側で著しい差があり、 γ 格子 (面心立方) のステンレス材は水素拡散係数が常温で $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ 程度となり、かつ耐酸性で水素の発生が著しく少なく、水素の侵入による目的ガスの濃度変化に対し安全な容器ということが出来る。

1-7 計測器校正用低濃度標準ガスの発生法

機器分析において測定計の目盛が標準ガスを使って校正され、これによって正しい分析値が指示記録されるように正確な標準ガスを作製する問題がある。環境大気の連続測定計を校正する ppm 級の低濃度標準ガスをボンベ容器中に作ることは、いろいろと問題があるので、低濃度標準ガスは白金製の大形ボンベでも作らない限り、パーミエーションチューブ法 (テフロン管中に NO_2 や SO_2 凝縮液化封入し、これがテフロン管を透過して出てくる低濃度ガス量を標準とする方法) を国で標準ガス発生法として JIS 化すべきであろう。発生方法はチューブを恒温槽に入れ、たとえば次式のように

$$q = A - B/T$$

ただし q : 発生流量 ($\mu\text{l}/\text{min}$)

A, B: 定数

T: 恒温槽の絶対温度 ($^{\circ}\text{K}$)

パーミエーションチューブ各1本ずつに上記A, Bの数値を付けて頒布するのがよい。

1-8 測定計の今後の動向

今後の測定計は乾式法が普及することになり、乾式法化に研究が進むと思われる。その理由は応答の早いこと、保守管理の容易なこと、省力化にある。しかし測定技術者は高度の知識技術が必要とするため測定技術者の養成は益々必要度を増してくる。国も地方自治体もこれに予算を惜しんではならない。

乾式法として、光を用いる分析計については、まず非分散形赤外線吸収法が普及し、各種のガスに適用された。この方式は排ガスの種類によっては水蒸気の影響が無視できないことがある。最近では紫外線吸収法⁹⁾が利用され、ガスの吸収波長を使いわけて多成分演算法(三菱重工側)や相関分光法¹⁰⁾(日立製作所)により、高感度多成分同時測定がJISK 0104 窒素酸化物の連続分析法に採用された。

レーザーは遠隔検知(remote sensing)に応用され¹¹⁾大気中物質に当たって起こす種々の散乱現象を測定して判定することができる。レーザーレーダーを用いて、浮遊ばいじんだけでなく、各種の汚染成分や気象までの測定が、航空機を用いて広い地域の実態を調査するのに役立つ方法で、数年前から英国のWarren Spring Laboratoryで実施している。わが国でもレーザー励起による NO_2 ケイ光の測定が日立製作所中研から発表され¹²⁾、また米国N.B.S.のNa光源による SO_2 のケイ光測定分析法¹³⁾も実用化された。COを加熱するとその運動により発生する赤外線ケイ光を検出するCO計を米国Arkon社が開発中である。

ガス検出器には今日までTCD, FID, ECD, EPD等が用いられてきたが、新しい検知法として動物の嗅覚神経その他の生体センサー中に多量含まれている有機半導

体の β -カロチンにガスを吸着させると、その電気抵抗が大きく変化することをRosenberg¹⁴⁾が見出した。筆者の研究室でも追試し、 β -カロチン、アンスラセン等は共轭二重結合の炭素鎖を持っているので、電子の伝導体を形成し、これがアセトン、メタノール、エタノール、エーテル等のガスを吸着するとこの順序すなわちガスの双極子モーメントの順に電気伝導度が直線的に増加する結果を得た。この種の化合物によるガス検出器も開発されるであろう。

筆者らは、工技院機械規格課が(社)産業公害防止協会に依頼した大気汚染計測器JIS化のための研究と欧米の公害計測器開発調査を行ってきた。その報告は別に報告する機会があると思うが、基礎研究で新しい原理を開発する雰囲気は日本に育たないことは将来を暗くしている。これは日本の大学が弱くなったためである。

南フランスのSeresにJ.C.Obert社がFIDの100倍の感度のHigh Frequency Ionisationによる炭化水素分析法を開発中と聞いたが、micro wave等の分析へ応用開発もわが国でも成果を挙げて欲しいと思う。

湿式法を組合せた定電位電解法もCO, NO, NO_x など環境測定に使われるまで感度が上昇した。

これらの研究には広く多方面からの研究者に対する理解が必要でありこれを期待して筆を擱く。

〔主な参考文献〕

- 1) S. Yanagisawa: APCA Journal, 23 (11) 945 (1973)
- 2) 日本化学会訳編: 環境科学と技術の進歩2, p.85 (昭和49年) 丸善
- 3) 文献2), 4), 5)
- 4) 前掲の文献2) のp.245
- 5) 高見勝己, 富山駿介, 本岡輝昭ほか: 第19回応用物理学関係連合講演会予稿 31a-E-9
- 6) H. Okabe et al: APCA Journal 23. 514 (1973)
- 7) B. Rosenberg: Nature 217.423 (1968)