

乾式自動測定機を用いる  
二酸化硫黄、二酸化窒素及び  
光化学オキシダント  
の測定マニュアル

(抜粋)

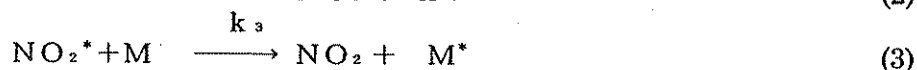
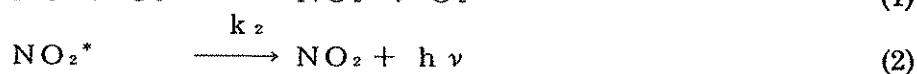
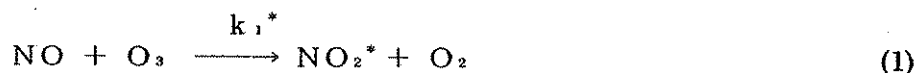
平成8年10月

環境庁大気保全局

## 2. 化学発光方式二酸化窒素自動測定機による二酸化窒素の測定

### 2.1 測定原理<sup>注2</sup>

試料大気にオゾンと反応させると、一酸化窒素から励起状態の二酸化窒素が生じ、これが基底状態に戻るときに光を発する（化学発光）。この化学発光の強度を測定することにより、試料大気中の一酸化窒素濃度を測定することができる。一方、試料大気をコンバータと呼ばれる変換器に通じて二酸化窒素を一酸化窒素に変換した上で化学発光の強度を測定すると、試料大気中の窒素酸化物（一酸化窒素+二酸化窒素）の濃度が測定できる。これらの測定値の差をとることによって試料大気中の二酸化窒素濃度を求めることができる。



すなわち、一酸化窒素とオゾンが反応すると二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )が生成するが、その一部が一定の割合で励起状態の $\text{NO}_2^*$ となる。この $\text{NO}_2^*$ が基底状態に戻るとき、式(2)で励起エネルギーを光エネルギーとして放出するのでこの強度を測定する。

この発光の強度は、およそ次式で表される。

$$I = k_2[\text{NO}_2^*] = \frac{k_1^* k_2 [\text{NO}][\text{O}_3]}{k_2 + k_3 [\text{M}]}$$
$$= I_0 [\text{NO}][\text{O}_3] / [\text{M}]$$

ここで、 $[\text{M}]$ はクエンチングによる消光を起こす分子 $\text{M}$ の濃度である。 $\text{M}$ が空気の場合、 $I_0 = 12 \exp(-4180 \pm 300)/RT \text{ sec}^{-1}$ となる。従って、オゾン濃度を十分に過剰にすれば、発光強度 $I$ は一酸化窒素濃度と比例する。

一酸化窒素とオゾンの反応の発光スペクトルは図 2-1 に示すとおりで、600~3,000nm の波長帯域にあり、極大波長は 1,200nm 付近である。他の化学発光の影響を除くために、光電測光部に光学フィルターを使用する。光電測光部には光電子増倍管(PMT)が使用されるが、光電面特性により検出に利用できる波長範囲が 600~900nm と狭いため(図 2-1 の斜線部分)、最近では長波長側に感度の高い光電素子(例えば、シリコンフォトダイオード; 図 2-1 の点線部分)を用いている機種もある。

注2 参考 JIS B 7953 解説 ; M.A.A.Clyne, B.A.Thrush, and R.P.Wayne, Trans. Faraday Soc., 60, 359, 1964 ; A.Fontijn, A.J.Sabadell, and R.J.Ronco, Anal. Chem., 42, 575, 1970 等.

また、式(3)に示すように他の物質の化学発光と同様に、共存成分 M と励起分子が衝突して励起エネルギーを失うクエンチング（消光）を起こすこともある。一般に、クエンチングを起こすガスとして二酸化炭素と水分が知られているが、大気中の二酸化炭素濃度程度では測定への影響は無視できる。水分については、除湿器や調湿器を付加することにより影響を除去する。窒素酸化物の中で、オゾンとの化学発光によって測定できる物質は一酸化窒素のみである。このため、二酸化窒素は $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ コンバータによって窒素酸化物を全て一酸化窒素として測定し、別途測定した一酸化窒素の量を差し引くことにより求めることとなる。

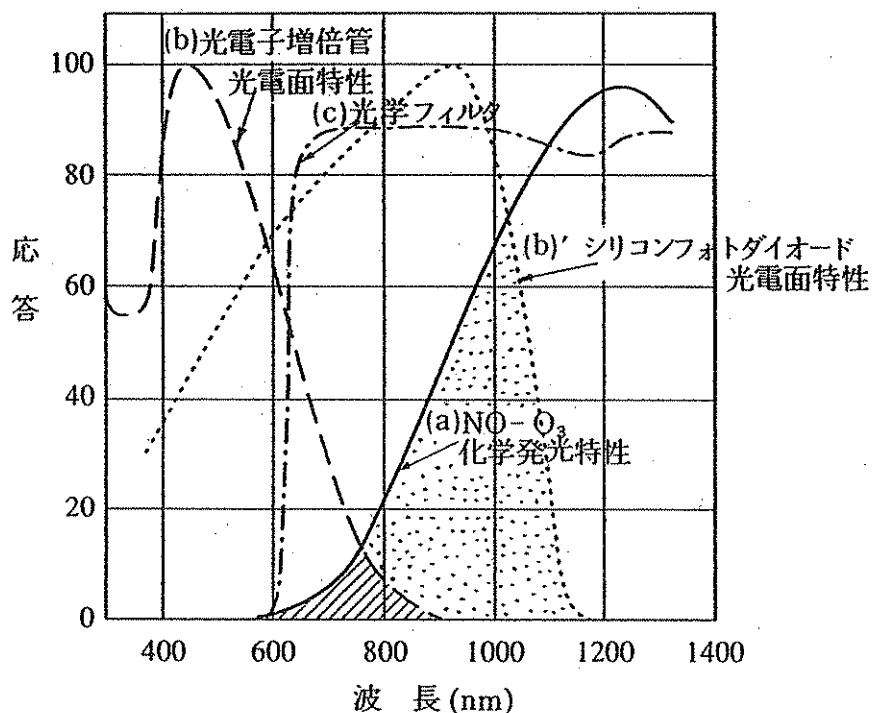


図 2-1 一酸化窒素-オゾン反応の化学発光スペクトル及び検出器関係の特性例

## 2.2 測定機の仕様

試料大気中の二酸化窒素濃度を精度よく測定するためには、表 2-1 に示す基本仕様を満たしている測定機を選択する必要がある。

また、基本仕様に示した項目以外に自動校正機能、校正用ガス調製装置、記録計等のデータ記録装置、テレメータとのデータ通信機能等の付加機能がある。将来的には自動校正の際の自動測定機の指示値や校正係数等をテレメータに送信できるようになることが望ましい。

表 2-1 二酸化窒素自動測定機の基本仕様

項 目	基 本 仕 様
1. 測定レンジ	瞬時値 0~0.05ppm から 0~1.00ppm 1 時間平均値 0~0.05ppm から 0~1.00ppm 上記測定範囲内で適切なレンジを選択
2. 繰返し性	±2%FS 以内
3. ドリフト	ゼロ点 ±2ppb 以内/日 かつ ±4ppb 以内/週 スパン ±2%FS 以内/日 かつ ±4%FS 以内/週
4. 直線性	±4%FS 以内
5. 電源電圧変動に対する影響	±1%FS 以内/100±10V
6. 周囲温度変化に対する安定性	14 項の温度範囲内に於いて 5℃ の変化に対して 3 項のドリフトの項を満足すること
7. コンバータ効率	95%以上
8. 応答時間	3 分間以下 (装置入り口から最終指示値の 90% 値までの時間)
9. 最小検出感度	1ppb 以下 (ノイズの標準偏差の 2 倍)
10. 表示桁数	ppm で表示したときに少数点以下 3 桁以上 (1 ppb 以下)
11. 干渉影響	水分(25℃、相対湿度 80%)の存在下でもスパンへの影響が NO 値の 4% 以下であること、NH <sub>3</sub> 1ppm の存在下でも指示値への影響が 4ppb 以下であること
12. 伝送出力	0~1V DC 又は 4~20mA (瞬時値及び 1 時間平均値)
13. 暖機時間	3 時間以下
14. 許容周囲温度	0~40℃
15. 所要電源	AC100V±10% 50 又は 60Hz

\*FS は各レンジの最大目盛値 (フルスケール) の略。

## 2.3 測定系統図

測定系統図例を図 2-2 に示す。

窒素酸化物・一酸化窒素の基本的な測定方式は次の 3 種類である。

(1) 流路切換方式 (図 2-2) : NO<sub>2</sub>→NO コンバータを経由する流路及びコンバータを経由しない流路を弁で切換え、各流路から試料大気を交互に一つの検出器に組み合わされた反応槽に導入する方式。

(2) 光路切換方式 : 流路は (3) と同じであるが、各々接近して配置されている反応槽に接続して、そ

それぞれの反応による発光光量をチョップによって交互に一つの検出器に導入する方式。これは、連続性としては(1)より優れているが、光路切換チョップの安定性が問題になる。

(3)2 流路2 光路方式：コンバータを経由する窒素酸化物測定用流路及びコンバータを経由しない一酸化窒素測定用流路がそれぞれ独立した検出器と組み合わせられた反応槽に接続された方式。これは連続測定を行う場合、2 個の検出器の応答性、経時変化等の性能を一致させる必要がある。

3 方式ともに、二酸化窒素は一酸化窒素と窒素酸化物を測定してその差を演算処理して求める。

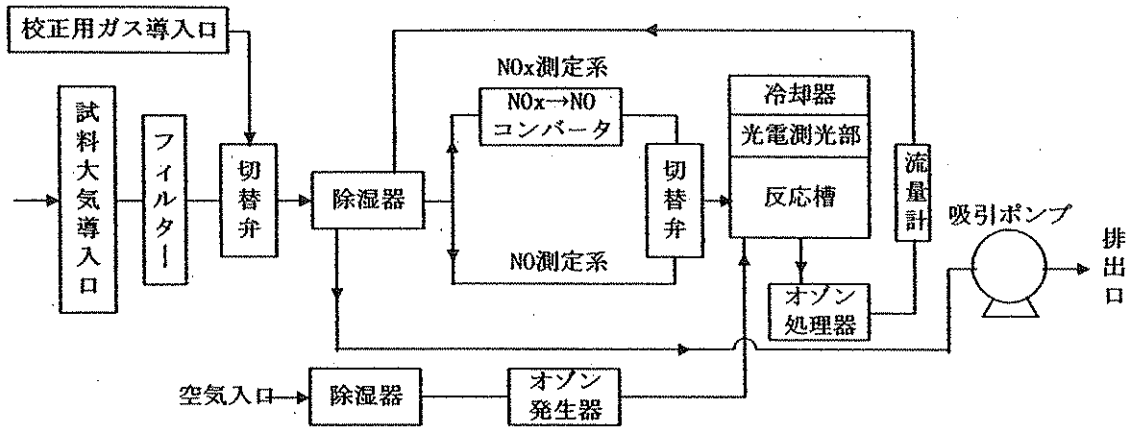


図 2-2 化学発光方式自動測定機の測定系統図 (例)

## 2.4 測定機の構成

化学発光方式二酸化窒素自動測定機の基本的な構成は次のとおりである。

### (1)コンバータ

これまでに実用化されたコンバータは、大別すると熱反応コンバータと化学反応コンバータの 2 種類がある。熱反応コンバータはステンレス鋼を用い、600~800℃程度で二酸化窒素を分解するようになっているが、この温度以下では変換効率が低く大気中では十分機能を果たさない。これに対して化学反応コンバータはグラファイトカーボン等の炭素系、モリブデン、タングステン、金属含浸炭素等を使用し、反応温度は 100~400℃である。この種のコンバータはコンバータ自身が酸化され、二酸化窒素を還元する方法であるため、消耗するので交換する必要がある。現在は化学反応コンバータが主に用いられている。

### (2)反応槽

従来は感度向上のために、真空ポンプを用いて反応槽を 1 kPa 程度の減圧にする測定機が多かったが、現在では、やや減圧する方法及び常圧の反応槽が主に用いられている。このため真空ポンプの分解清掃及びオイルの交換が不要であり、維持管理は簡素化されている。

### (3)オゾン発生器

化学発光に用いるオゾンは、周辺大気を浄化・乾燥した空気を原料とし、無声放電又は紫外線照射方式の内蔵オゾン発生器により発生させる。反応後も過剰のオゾンが流路内に残留するためにオゾン処理器により処理した後排気する。

#### (4)光電測光部

化学発光強度の測定には光電子増倍管、光電素子等の光検出器が用いられている。光検出器は暗電流やノイズの低減のために冷却して用いる場合が多い。光電子増倍管は高圧電源を組み合わせて使用する。光学フィルターには色ガラスフィルターを用いる。

#### (5)測定値出力

測定値は瞬間濃度として出力される。また、測定機は演算機能を備えており、1時間の連続測定の結果から1時間平均濃度が計算されて出力されるようになっている。

なお、1時間毎に自動的にゼロ校正を行う機種では1時間の連続測定を行うことができず、厳密な意味において1時間平均濃度の計算を行うことはできない。しかし、このような機種においても55分間以上の連続測定が行われている場合には、その結果をもとに1時間平均濃度を計算しても概ね問題ないと考えられる。

#### (6)その他

水分はクエンチングにより測定値を減少させる側に干渉するが、その影響度は反応槽内の圧力、流量により異なる。水分の影響については、透過膜式除湿器を装着したり、調湿したりしてその影響を除く工夫がなされている。

### 2.5 目盛校正

目盛校正は一酸化窒素標準ガスによる動的校正により行う。化学発光方式においては、窒素酸化物測定系及び一酸化窒素測定系の両測定系を一酸化窒素標準ガスで同一感度に校正する。また、窒素と酸素による流量変化を考慮し、空気ベースの標準ガスを用いる。

一般に、二酸化窒素標準ガスは、コンバータ効率確認用として用いる。二酸化窒素標準ガスによって窒素酸化物測定系を校正すると、コンバータ効率が1.0より低い場合に一酸化窒素に対する感度が一酸化窒素標準ガスにより校正する一酸化窒素測定系より高くなる。このため、窒素酸化物測定値と一酸化窒素測定値の差として算出される二酸化窒素測定値に誤差を生じることになる。

#### (1)ゼロガス

ゼロガスは高圧容器詰め環境用零位調整標準ガス（合成空気）又はゼロガス調製装置等により調製した精製空気を用いる。環境用零位調整標準ガスの品質としては窒素酸化物については5 ppb以下と規定されているが、低濃度測定においてはその純度の確認を行うか、又は精製器を付加することが望ましい。

#### (2)スパンガス

濃度検定済みの高圧容器詰め低濃度一酸化窒素標準ガス（空気ベース）は一酸化窒素が高圧容器内で二酸化窒素に酸化されるため作成できないので、スパンガスは濃度検定済みの高圧容器詰め高濃度標準ガス（窒素ベース）を校正用ガス調製装置を用いて、ゼロガスにより1/100～1/1000に希釈して調製する。測定機の目盛校正は、実際の測定濃度レンジに相当するスパンガスによる。

ゼロ点、スパン校正を一定周期で自動的に行える機種もある。目盛校正頻度は環境により任意に設定し行うことができる。