

# 大気中の窒素酸化物自動計測器 B 7953-1997

## Continuous analysers for oxides of nitrogen in ambient air

1. 適用範囲 この規格は、大気中の窒素酸化物の濃度を連続的に測定するための自動計測器（以下、計測器という。）のうち、吸光光度法及び化学発光法に基づくものについて規定する。

備考 この規格の引用規格を、付表1に示す。

2. 共通事項 共通事項は、JIS K 0055及びJIS K 0095による。

3. 用語の定義 この規格で用いる主な用語の定義は次に示すもののほか、JIS K 0211、JIS K 0212及びJIS Z 8103による。

(1) 等価液 校正用ガスの代わりに、それを用いたと同等の指示値を得るように調製した標準液で、次のものがある。

- (a) ゼロ調整用等価液
- (b) スパン調整用等価液
- (c) 中間点等価液

(2) ゼロドリフト 計測器の最小目盛に対する指示値のある期間内の変動。

(3) スパンドリフト 計測器の目盛スパンに対応する指示値のある期間内の変動。

(4) ゼロガス 計測器の最小目盛値を校正するために用いるガス。

(5) スパンガス 計測器の最大目盛値を校正するために用いるガス。

(6) 設定流量 計測器で定められた試料大気、校正用ガスなどの流量。

(7) 吸収液 ギルツマン試薬を用い、二酸化窒素を吸収して発色する溶液。

(8) コンバータ 二酸化窒素を一酸化窒素に変換する装置。

(9) オゾン源ガス オゾンを発生するための酸素又は酸素を含むガス。

(10) 流路切替方式 コンバータを経由する流路及び経由しない流路を切開弁によって反応槽に接続し、各流路からの試料が交互に一つの検出器と組み合わされた反応槽に流入する方式。1セル1チューブ方式ともいう。

(11) 光路切替方式 コンバータを経由する流路及び経由しない流路のそれぞれの化学発光をチョップによって交互に一つの検出器に入れる方式。2セル1チューブ方式ともいう。

(12) 二流路二光路方式 コンバータを経由する流路及び経由しない流路がそれぞれ検出器と組み合わされた反応槽に接続される方法。2セル2チューブ方法ともいう。

参考 高圧ガスの安全取扱い方法については、高圧ガス保安法（平成9年4月1日）及び環境大気自動測定における高圧ガス管理取扱い手引書（環境庁大気測定安全対策委員会、昭和48年10月）による。

4. 計測器の種類 計測器の種類は、原理別に分類し、測定範囲（以下、レンジという。）は表1のとおりとする。

なお、レンジは、表1に示した上限、下限の間で適当なものを選ぶ。

表1 計測器の種類及びレンジ

計測器の種類	レンジ volppm (°)	備考
吸光光度方式	0~0.1-0~1.0	記録結果は、各測定周期(1時間)の通気終了時に最大の値となるのこ歯状の形となり、この頂点の位置が試料大気中の窒素酸化物濃度の1時間平均値を示す。
化学発光方式	0~0.1-0~10	試料大気中の窒素酸化物濃度を連続的に瞬時値で指示記録する。

注(°) このレンジ内で測定目的によって適当に分割したレンジをもつ。

5. 定格電圧及び定格周波数 計測器の定格電圧は、単相交流100 V、定格周波数は50 Hz専用、60 Hz専用又は50 Hz及び60 Hz共用とする。

6. 性能 計測器には、8.の性能試験で試験を行ったとき、表2及び表3の性能を満足しなければならない。

7. 構造

7.1 構造一般 計測器の構造は、次の各項目に適合しなければならない。

表2 吸光光度方式の性能

項目	性能	試験方法
繰返し性	最大目盛値の±2 %	8.4.1 (1)(a)
ゼロドリフト	最大目盛値の±2 %	8.4.1 (1)(b)
スバンドリフト	最大目盛値の±2 %	8.4.1 (1)(c)
指示誤差	最大目盛値の±4 %	8.4.1 (1)(d)
試料大気流量の安定性	設定流量の±7 %	8.4.1 (3)(b)
吸収液量の安定性	設定量の±4 %	8.4.1 (3)(c)
電圧変動に対する指示の安定性	最大目盛値の±1 %	8.4.1 (1)(e)
電圧変動に対する試料大気流量の安定性	設定流量の±4 %	8.4.1 (3)(a)
二酸化窒素捕集率	97 %以上	8.4.1 (2)(a)
一酸化窒素酸化率	60 %以上	8.4.1 (2)(b)
耐電圧	異常を生じてはならない	8.4.1 (3)(d)
絶縁抵抗	2 MΩ以上	8.4.1 (3)(e)

表3 化学発光方式の性能

項目	性能	試験方法
繰返し性	最大目盛値の±2 %	8.4.2 (1)
ゼロドリフト	最大目盛値の±2 %	8.4.2 (2)
スバンドリフト	最大目盛値の±4 %	8.4.2 (3)
指示誤差	最大目盛値の±4 %	8.4.2 (4)
応答時間	4分以下	8.4.2 (5)
干渉成分の影響	最大目盛値の5 %以内	8.4.2 (8)
電圧変動に対する安定性	最大目盛値の±2 %	8.4.2 (10)
コンバータの効率	95 %以上	8.4.2 (6)
コンバータのアンモニアの変換限度	5 %以下	8.4.2 (7)
周囲温度変化に対する安定性	5 ℃以内	8.4.2 (9)
耐電圧	異常を生じてはならない	8.4.2 (11)
絶縁抵抗	2 MΩ以上	8.4.2 (12)

- (1) 形状が正しく、組立て及び各部の仕上がりが良好で、堅ろうであること。
- (2) 通常の運転状態で危険の生じるおそれがなく、安全で円滑に作動すること。
- (3) 各部は、容易に機械的・電気的故障を起こさず、危険を生じない構造であること。
- (4) 結露などによって計測器の作動に支障を生じない構造であること。
- (5) 光源、ヒータなどの発熱部に接する部分は、熱による変形及び機能の変化を起こさない構造であること。
- (6) 保守、点検の際、作業しやすく、危険のない構造であること。

## 7.2 計測器

7.2.1 吸光光度方式 この方法は、吸収液（ザルツマン試薬）を用いる吸光光度法によって、試料大気中に含まれる一酸化窒素と二酸化窒素を同時に連続測定する方法である。

吸収液（*N*-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩、スルファニル酸及び氷酢酸の混合溶液）の一定量に一定流量の試料大気を一定時間通気して二酸化窒素を吸収させ、吸収液の吸光度を測定し、試料大気中に含まれる二酸化窒素濃度を連続的に測定する。一酸化窒素は吸収液と反応しないので、酸化液（硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液）で二酸化窒素に変えてから、二酸化窒素と同等の方法で測定する。

吸光光度方式計測器は図1に示すように、フィルタ、流量計、二酸化窒素吸収器、酸化瓶、一酸化窒素吸収器、試料大気吸引ポンプ、吸収液タンク、吸光度測定器、増幅制御器、指示記録計などから構成される。二酸化窒素吸収

器、酸化瓶、一酸化窒素吸収器の配列は直列にし、これら吸収部の温度は、20℃以下にならないようにする。試料大気が通気される試料大気導入口から一酸化窒素吸収器までの主要な配管は、窒素酸化物の吸着及び分解の少ない材質、例えば四ふっ化エチレン樹脂、ガラスなどを用いる。

- (1) 試料大気導入口 試料大気導入管を接続する部分で、内径6~8 mmの導入管を接続できるものとする。
- (2) ダストフィルタ 試料大気中に含まれる粉じんを除去するためのもので、窒素酸化物の吸着の少ない材質、例えば四ふっ化エチレン樹脂を用いる。
- (3) 流量計 試料大気の採取流量の変化は、測定誤差の原因となるので、流量の調整又は確認のために流量計が必要である。ここで用いる流量計は、設計温度20℃、設計圧力101.3125 kPaで目盛付けがしてあり、設定流量の1.2~2倍の最大目盛をもち、測定精度は、JIS Z 8761の3。(測定原理)の規定に適合しなければならない。
- (4) 試料大気吸引ポンプ 試料大気を通気するために使用するポンプで、通常、吸収瓶の後に設置する。ダストフィルタに粉じんが付着して通気抵抗が増しても、規定の流量が維持できるよう、吸引力に余裕のあるものを用いる。ガスに接続する部分の材質は、吸収液又は同液中から蒸発した酢酸によって侵されないものでなければならない。
- (5) 二酸化窒素吸収器 図2に示すように吸収瓶、レベル計用電極、測定セルなどで構成し、次の各項目に適合しなければならない。二酸化窒素の捕集は吸収液をレベル計を用いて採取した後、試料大気を吸収瓶に気ほう状にして導入し、試料大気中の二酸化窒素を吸収液中に捕集する。
  - (a) 吸収瓶 一定量の吸収液を入れて試料大気の通気によって二酸化窒素を吸収し発色させるもの。
  - (b) レベル計用電極 吸収液を所定量採取するための検出器とする。
  - (c) 測定セル 吸収液の吸光度を測定するためのセルで、吸収瓶と一体となっているもの及び独立しているものがある。
- (6) 酸化瓶 試料大気中の一酸化窒素を二酸化窒素に酸化するための部分で、図3に示すガラス瓶に酸化液1 lを入れたものを用いる。
- (7) 一酸化窒素吸収器 酸化瓶で酸化させた二酸化窒素を吸収液中に捕集する部分で、二酸化窒素吸収器と同様の構造及び性能のものを用いる。
- (8) 吸収液タンク 吸収液によって侵されず、また吸収液を変質させない材質のものを用いる。
- (9) 吸収液送液ポンプ 吸収液タンク内の吸収液を所定時間内に二酸化窒素吸収器及び一酸化窒素吸収器へ送液するもので、材質は、吸収液によって侵されず、また吸収液を変質させないものを用いる。
- (10) 吸光度測定器 二酸化窒素によって発色した吸収液の吸光度を波長545 nm付近の光を用いて測定するもので、光源、測定波長フィルタ、光電素子などで構成する。
  - (a) 光源 タングステンランプ、又は波長545 nm付近の光を選択的に放射する半導体素子などを用いる。
  - (b) 測定波長フィルタ タングステンランプなど広帯域波長を放射する光源に必要で、特定波長域の吸収又は多層膜による干渉を利用した主波長545 nm付近のフィルタを用いる。
  - (c) 光電素子 光電管、半導体光電変換素子などのような波長545 nmの光を安定に光電変換のできるものを用いる。

図1 吸光光度法窒素酸化物計測器の構成 (一例)

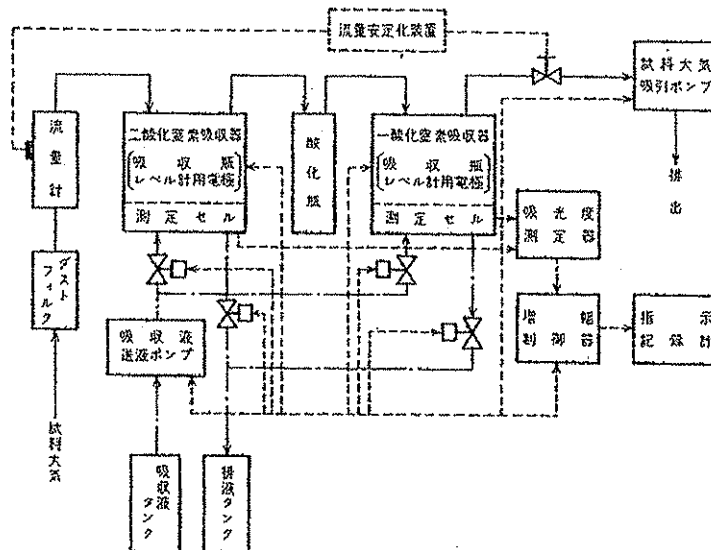


図2 二酸化窒素吸収器 (一例)

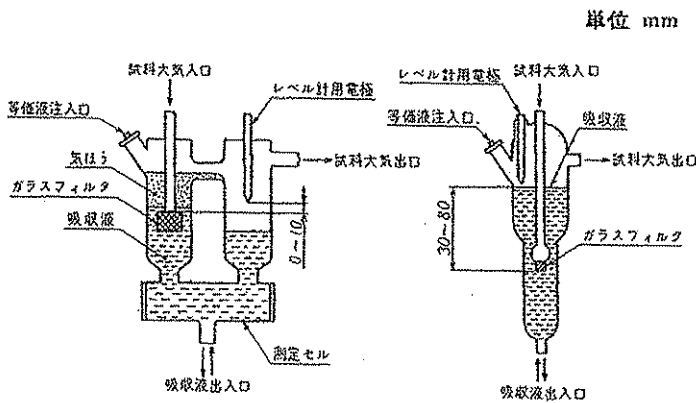
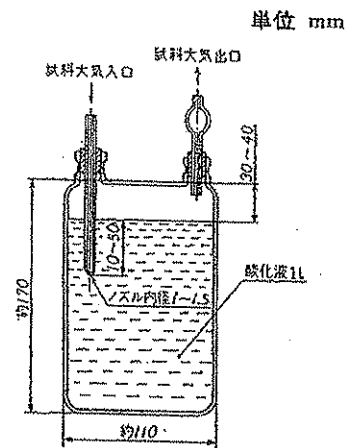


図3 酸化瓶



(11) 増幅制御器 光電変換された信号を指示記録に必要なレベルの電気信号に変換するとともに、プログラマは、各構成要素に対して信号を発し、次の各操作を所定のプログラムに従って自動的に繰り返す機能をもつものとする。また、測定周期は1時間とし、通気時間は54分間以上でなければならない。

- (a) 吸収液の採取及び排出
- (b) 試料大気の通気開始及び停止
- (c) 吸光度測定を開始及び停止
- (d) 自動ゼロ調整
- (e) 自動レンジ切換
- (f) その他

(12) 附属装置 計測器に、次の装置を付加してもよい。

- (a) 流量安定化装置 流量安定化装置は、試料大気流量を安定化するもので、試料大気流量の安定性を10日間にわたり $\pm 3\%$ 以内に維持し得る性能をもつものとする。

7.2.2 化学発光方式 この方法は、化学発光法によって試料大気中に含まれる一酸化窒素及び二酸化窒素を連続測定する方法である。試料大気中の一酸化窒素とオゾンの反応によって生じる化学発光強度が一酸化窒素濃度と比例関係にあることを利用して、試料大気中に含まれる一酸化窒素濃度を測定する。二酸化窒素を測定する場合は、試料大気をコンバータに通して測定した窒素酸化物(一酸化窒素と二酸化窒素の合量)濃度からコンバータを通さない場合の測定値、すなわち一酸化窒素濃度を差し引いて求める。

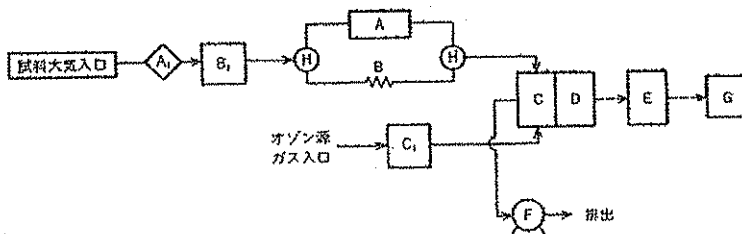
化学発光法計測器は、図4に示すダストフィルタ、流量制御部、コンバータ、オゾン発生器、反応槽、光電測光部、増幅器、試料大気吸引ポンプ、指示記録計などで構成する。試料大気が通気される試料大気導入口からコンバータまでの主要な配管は、窒素酸化物の吸着及び分解の少ない材質、例えば四ふっ化エチレン樹脂、ガラスなどを用いる。

- (1) ダストフィルタ 試料大気中に含まれる粉じんを除去するためのもので、窒素酸化物の吸着の少ない材質、例えば、四ふっ化エチレン樹脂を用いる。
- (2) 流量制御部 試料大気及びオゾン源ガスの流量を制御するためのもので、抵抗管、圧力調整器、ニードル弁、圧力計、フロート形面積流量計などから成る。
- (3) オゾン発生器 供給されるオゾン源ガス中の酸素をオゾンに変換するもので、励起エネルギー源として通常無声放電又は紫外線ランプなどを用いる。
- (4) オゾン分解器 排出される排気中のオゾンを吸着又は接触熱分解などで除去できる機能をもつものとする。
- (5) 試料大気吸引ポンプ 試料大気を導入するポンプで、減圧形化学発光法分析計の場合は真空ポンプなどを、常圧形化学発光法の場合はダイヤフラムポンプを用いる。
- (6) コンバータ 試料大気中の二酸化窒素を一酸化窒素に変換するための部分。
- (7) 反応槽 試料大気とオゾンを含むガスが導入され、混合接触して化学発光が生じる部分で、内圧条件によって減圧形及び常圧形があり、指示安定のため通常一定温度に保たれるものとする。
- (8) 光電測光部 化学発光を選択的に透過させる光学フィルタを介して反応槽に接し、化学発光を受光して必要なレベルの電気信号に変換する部分で、通常光電子増倍管が用いられる。この部分を室温以下の一定温度に冷却することができるものとする。
- (9) 演算増幅器 窒素酸化物(一酸化窒素と二酸化窒素の合量)測定値から一酸化窒素測定値を差し引いて二酸化

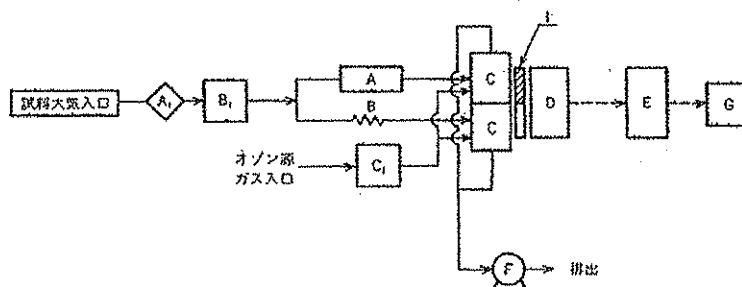
窒素濃度を得るために用いる。

図4 化学発光法計測器の構成 (一例)

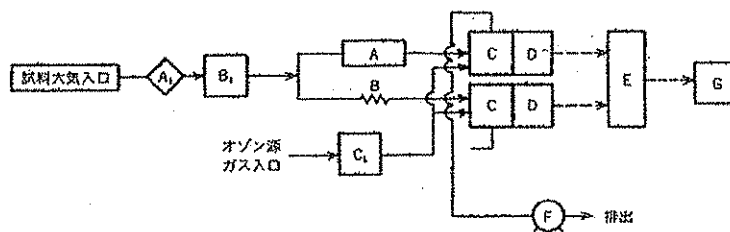
(a) 流路切換方式



(b) 光路切換方式



(c) 二流路二光路方式



- |                          |              |
|--------------------------|--------------|
| A <sub>1</sub> : ガストフィルタ | D: 光電測光部     |
| B <sub>1</sub> : 流量制御部   | E: 増幅器       |
| C <sub>1</sub> : オゾン発生器  | F: 試料大気吸引ポンプ |
| A: コンバータ                 | G: 指示記録計     |
| B: 流路抵抗                  | H: 切換弁       |
| C: 反応槽                   | I: チョップバ     |

7.3 指示記録計 指示記録計は、二酸化窒素濃度及び一酸化窒素濃度を等分目盛で指示記録するものとする。デジタル表示方式のものは、測定単位が印字されるものとする。

8. 性能試験 性能試験は、次のとおりとする。なお、指示誤差、耐電圧及び絶縁抵抗以外の各項目については、その計測器の最小目盛範囲における試験結果をもって各レンジごとの性能としてもよい。

8.1 試験条件 試験条件は、次のとおりとする。

- (a) 周囲温度 5～35 °Cの間の任意の温度で変化幅は±5 °C
- (b) 湿度 相対湿度85 %以下
- (c) 大気圧 95～106 kPaの圧力で、変化幅は±5 %
- (d) 電源電圧 定格電圧
- (e) 電源周波数 定格周波数
- (f) 暖機時間 取扱説明書に記載された時間

8.2 試験に用いる等価液及びガス

8.2.1 試験に用いる等価液 等価液の調製は次による。これらの等価液の種類及び適用する試験項目は、表4のとおりとする。

- (1) 吸収液 吸収液20 lを調製する場合は、清浄な吸収液タンクなどに水<sup>(2)</sup>約19 lをとり、これにJIS K 8586に規定するスルファニル酸100 gを加え十分に溶かす。溶けにくい場合には、緩やかに加熱するか、かき混ぜる。これにJIS K 8355に規定する酢酸1 lを加え、よく混合した後、JIS K 8197に規定する*N*-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩1 gを加えよく混合する。
- (2) 酸化液 酸化液は、JIS K 8247に規定する過マンガン酸カリウム25 gを約450 mlの水<sup>(2)</sup>に溶かし、硫酸(50 g/l) 500 mlを加え、更に水<sup>(2)</sup>を加えて全量1 lにする。なお、硫酸(50 g/l)は、JIS K 8951に規定する硫酸25 gを水<sup>(2)</sup>約450 mlによくかき混ぜながら徐々に静かに加え、更に水<sup>(2)</sup>を加えて全量500 mlとする。
- (3) 亜硝酸ナトリウム原液 105~110 °Cで2~3時間乾燥したJIS K 8019に規定する亜硝酸ナトリウム *W* gをはかりとり、水<sup>(2)</sup>で溶かして1 lとしたものを亜硝酸ナトリウム原液とする。亜硝酸ナトリウムのはかりとり量は、次の式のとおりとする。

$$W = 2.87 \times S_f \times \frac{100}{m} \times \frac{f \times t}{v}$$

ここに、*W*：亜硝酸ナトリウムのはかりとり量 (g)

*m*：亜硝酸ナトリウムの含量 (%)<sup>(3)</sup>

*f*：試料大気流量 (l/min)

*t*：試料大気採取時間 (min)

*v*：吸収液採取量 (ml)

*S<sub>f</sub>*：ザルツマン係数

注<sup>(2)</sup> JIS K 0557に規定する化学分析用の水A<sub>2</sub>、又はA<sub>3</sub>を用いる。

<sup>(3)</sup> JIS K 8019の6. (試験方法) による。

備考 ザルツマン係数は、二酸化窒素に対する応答比であって、機種によって0.77~0.91の間にばらつく。しかし日常の校正及び計測器の性能試験の場合には、この数値を0.84として亜硝酸ナトリウムをはかりとり等価液を調製する。

- (4) 亜硝酸ナトリウム溶液 亜硝酸ナトリウム原液10 mlをはかり取り水<sup>(2)</sup>を加えて1 lとする(これは等価液調製に際し使用時に調製する。)。この亜硝酸ナトリウム溶液の所定量を吸収液で1 lに希釈して等価液を調製すると、対象とする形式の計測器の二酸化窒素濃度目盛について、1 mlは、20 °C、101.3125 kPaにおける大気中の二酸化窒素濃度0.01 ppmに相当する。
- (5) 等価液 亜硝酸ナトリウム溶液 *V* mlを採取し、これを吸収液で1 lに希釈して調製し、これを常温で15分間放置して、二酸化窒素目盛調整用等価液とする。

なお、一酸化窒素目盛調整用等価液は、酸化率で二酸化窒素目盛調整用等価液の濃度を補正して使用する。亜硝酸ナトリウム溶液の採取量と濃度の関係は、次の式によって表される。

$$C_{\text{NO}_2} = 0.01 \times V$$

$$C_{\text{NO}} = 0.01 \times \frac{100}{O_x} \times V$$

ここに、*C<sub>NO<sub>2</sub></sub>*

*C<sub>NO</sub>*：等価液の一酸化窒素濃度 (ppm)

*V*：亜硝酸ナトリウム溶液の採取量 (ml)

*O<sub>x</sub>*：酸化率 (%)

備考 酸化率は、機種によって60~80 %の間にばらつく。しかし、日常の校正及び計測器の性能試験の場合には、この数値を70 %として亜硝酸ナトリウム溶液を採取し、等価液を調製する。

- (6) ゼロ調整用等価液 ゼロ調整用等価液は、吸収液をそのまま用いる。
- (7) スパン調整用等価液 スパン調整用等価液は、(5)に規定する式を用いて測定範囲の最大目盛値付近の二酸化窒素及び一酸化窒素の濃度に対応する亜硝酸ナトリウム溶液 *V* mlを採取し、これを吸収液で1 lに希釈して調製する。
- (8) 中間点等価液 (5)に規定する式を用いて、レンジの中間点付近の二酸化窒素及び一酸化窒素の濃度に対応する亜硝酸ナトリウム溶液 *V* mlを採取し、これを吸収液で1 lに希釈して調製する。

8.2.2 試験に用いるガス 試験に用いるガスは、スパンガス、中間点ガス、ゼロガス、スパン調整用ガス、ゼロ調整用ガス及び空気で希釈したアンモニアとする。

スパンガス及び中間点ガスについては、JIS K 0055の3. (校正用ガス)に適合するものを用いる。アンモニアについては、この規格に準じる方法で調製されたものを用いる。

ガスの種類及び適用する試験項目を表5に示す。