

オキシダント測定器の校正法について

-2009年度に改正された環境大気常時監視マニュアル第6版-

国立環境研究所
地球環境研究センター
向井人史

内容

1. オキシダント分析法の変更の理由 (UV法と自治体基準器の比較実験結果より)
2. 常時監視マニュアルの変更点
(トレーサビリティ体系及び2次基準器の説明)

オキシダント分析基準の変更の理由





○基準の問題

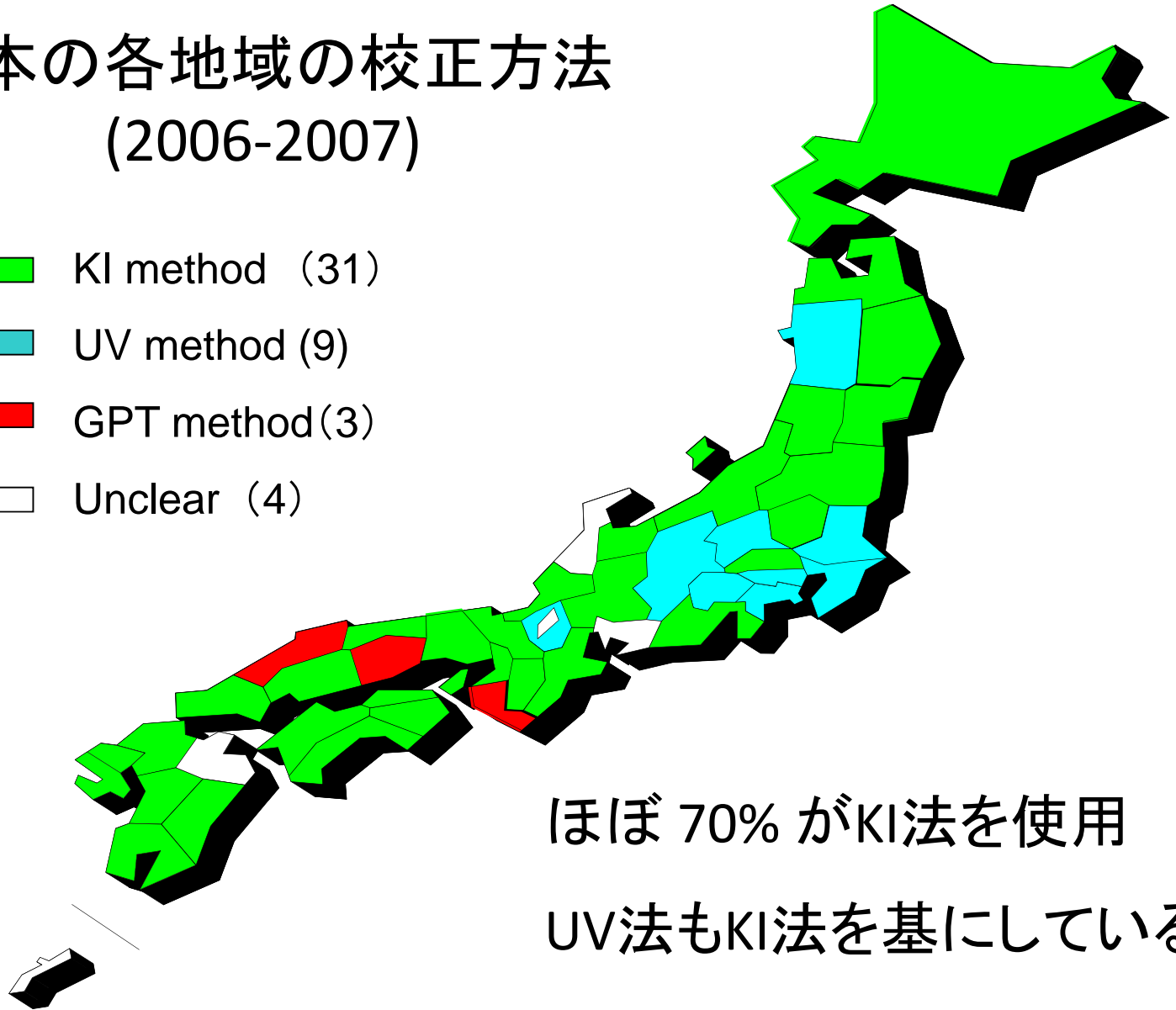
○現場の問題



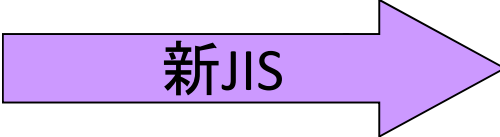
KIによる吸収法

日本の各地域の校正方法 (2006-2007)

-  KI method (31)
-  UV method (9)
-  GPT method (3)
-  Unclear (4)



オゾン濃度の決定法

	KI法	GPT法	標準参照光度計 SRP (NIST)
原理	KI酸化	 新JIS	紫外線吸収
精度	低い	1ppb程度	<1ppb
確度	不明	高いはず	1%?
	日本の環境省 JIS規格 改正の動き	NOの濃度が 基準となるため Siトレーサブル	吸収係数が決め手 アメリカ、EUで 用いられる

NIST のオゾン標準測定器をUV法の基準器として 用いる(常時監視マニュアルP146) SRP (Standard Reference Photometer)

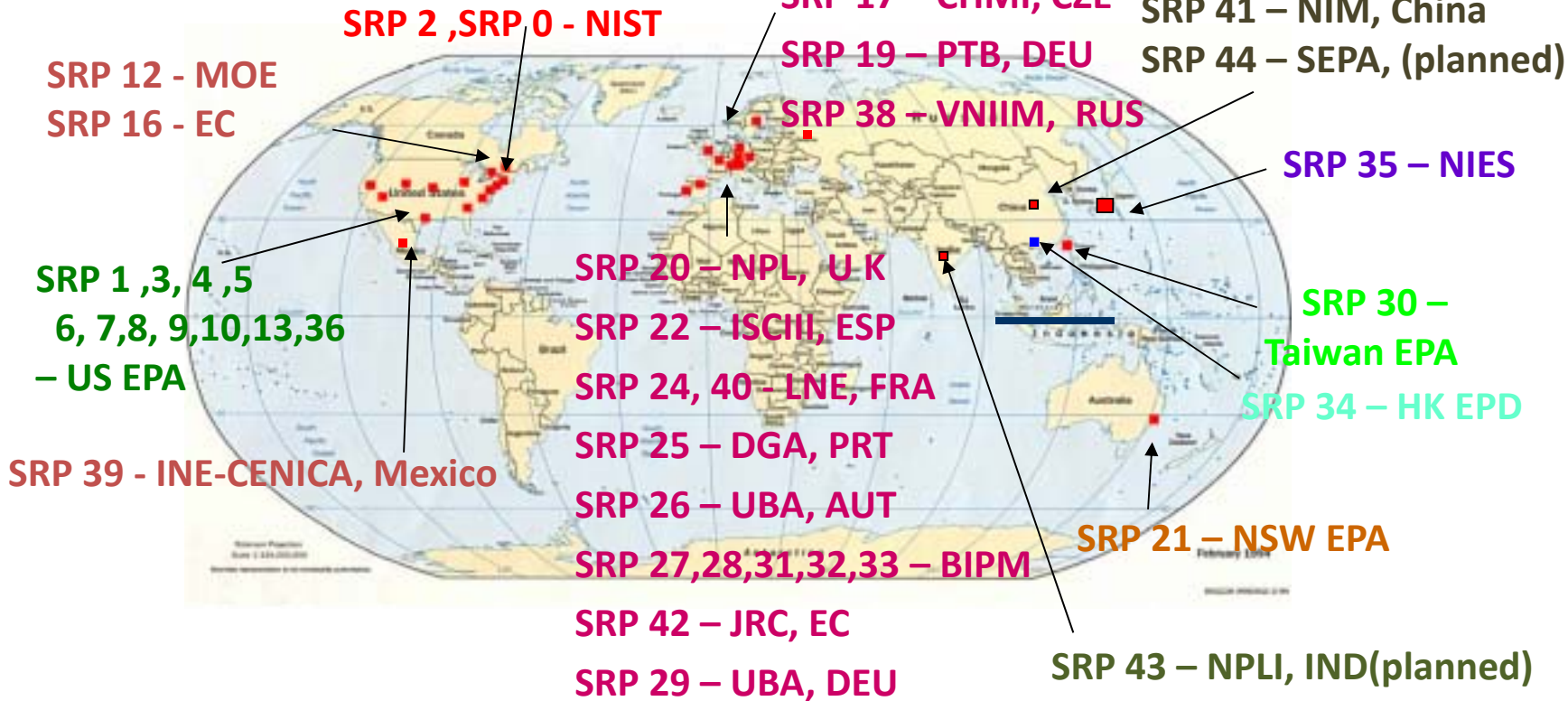


$$[\text{O}_3] = \frac{-1}{2\sigma L} \frac{R}{N_A} \frac{T}{P} \ln(D)$$

- Measurement Range:
0 to 1000 nmol/mol (ppbv)

ISO10313に合致する

$$308.32 \text{ atm}^{-1}\text{cm}^{-1}$$
$$(1.1476 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{molecule}) \pm 0.008$$



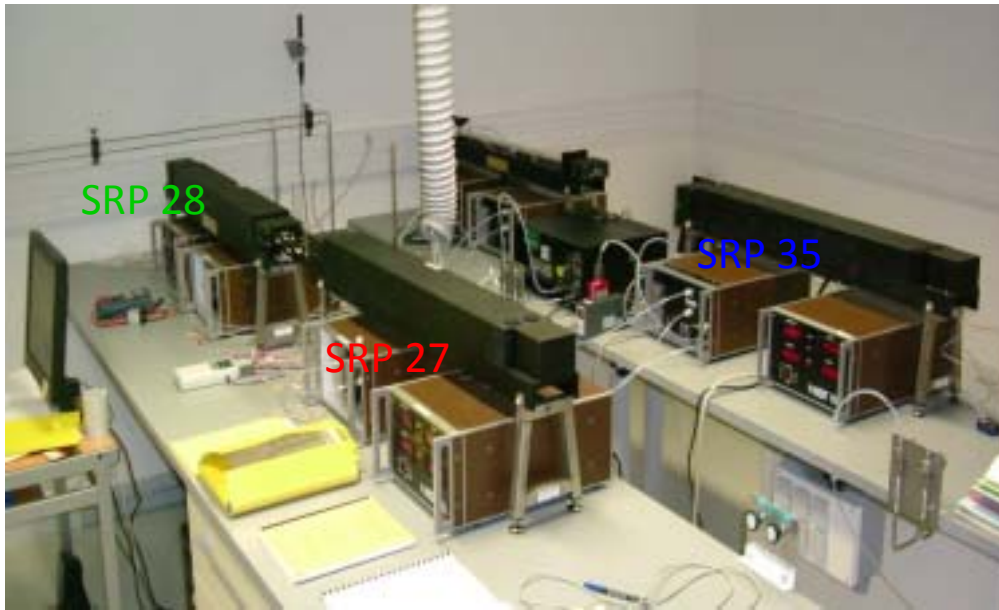
世界の状況 NISTのSRP

2009年度マニュアル改正の経緯

- 日本の大気のおキシダントの濃度基準がKI法から、UV法へ変更された。(JIS)(2006年)
- 2006年KI法のスケールの全国調査。
- 大気汚染防止法に従い、常時監視におけるおキシダント濃度基準をJISに従いマニュアルを変更(第6版)(2009年度)
- 2010年度から、トレーサビリティを考慮した、統一的な基準での観測へ移行。

SRPのチェックは？

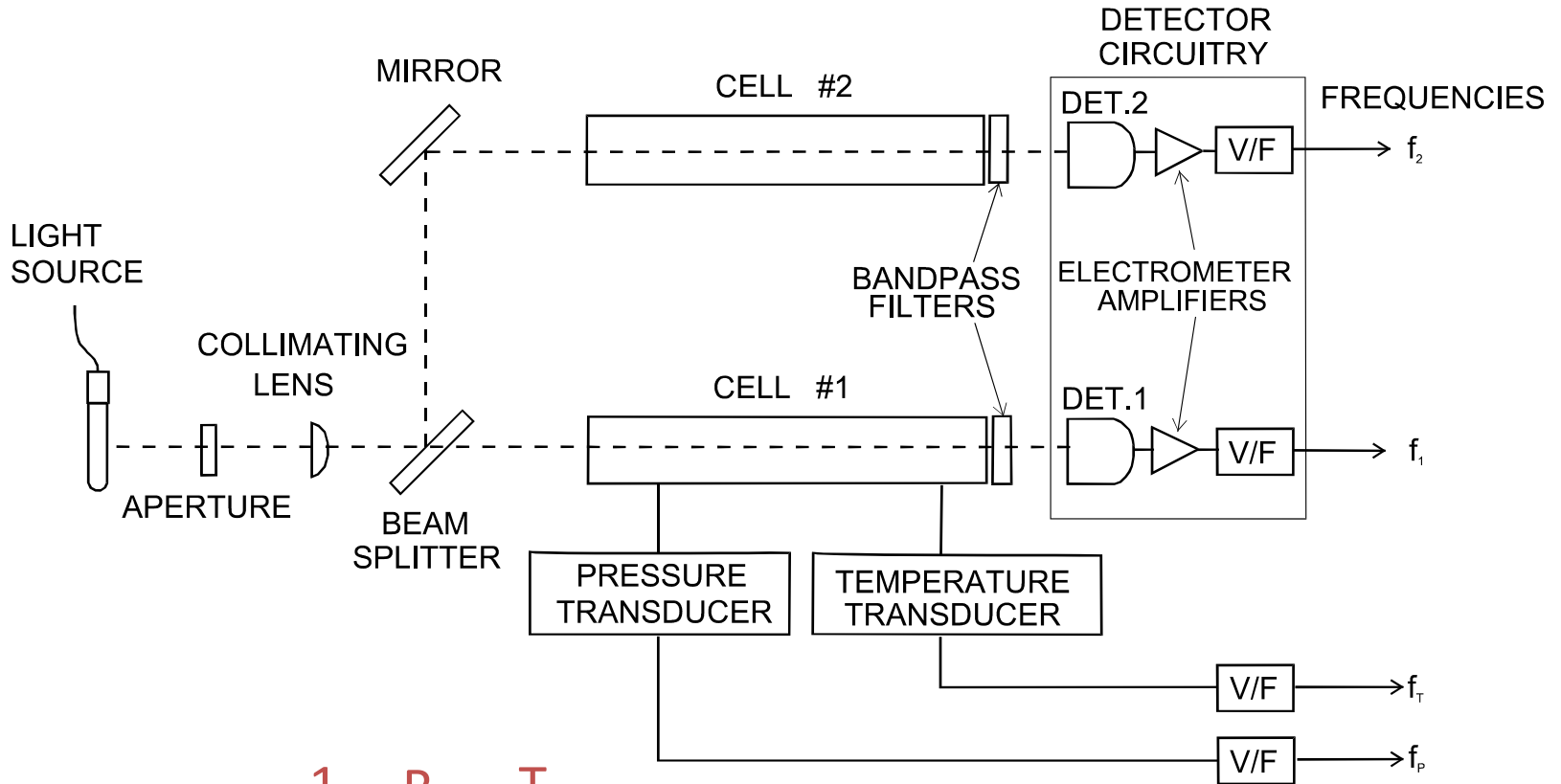
- ・2004年、国際度量衡局 (BIPM) の地表オゾン測定・較正に関するプログラム(CCQM-P28)に参加。主に、各研究機関が所有しているSRP同士のパイロット比較実験



世界20ヶ国から計量研究機関が参加(日本は計量研究所 (NMIJ) から環境研 (NIES) が委託を受けて参加)

- 2008年、NIESのSRP35とNISTのSRPOとの比較実験により2004年からの感度変化は、ほとんど無い。安定性を確認。

SRP



$$[O_3] = \frac{-1}{2\sigma L} \frac{R}{N_A} \frac{T}{P} \ln(D)$$

Courtesy of Jim Norris (NIST)

$$D = [(I_1)/(I_1)_0] \times [(I_2)/(I_2)_0]$$

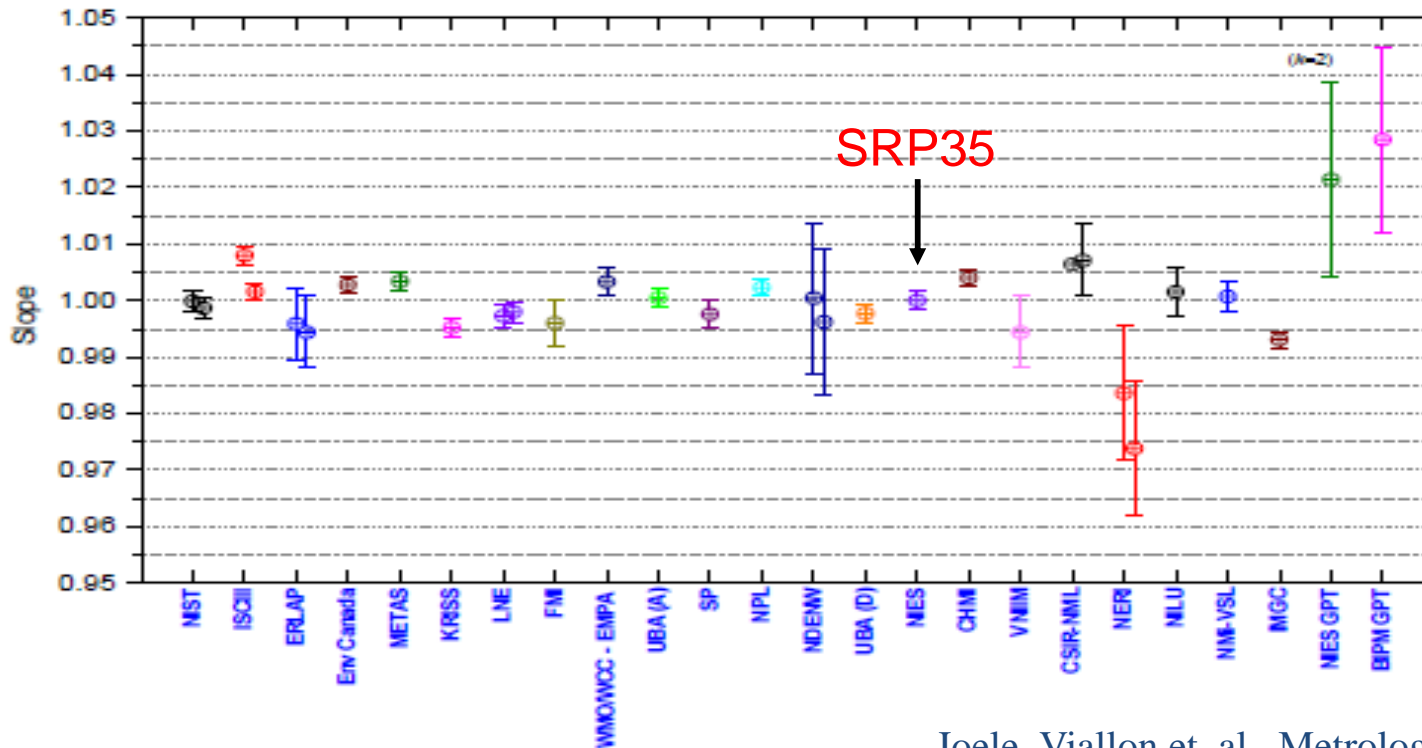
UV法は水銀ランプの紫外線吸収量 (I/I_0) を測定する方法

$$\text{O}_3\text{濃度 (ppb)} = \frac{-10^9 \times R \times T}{\sigma L \times N_A \times P} (\text{Ln } (I/I_0))$$

σ : O₃の吸収断面積(253.65nm) = $1.1476 \times 10^{-21} \text{m}^2 \text{molecule}^{-1}$
セル内圧P(Pa)、セル長L(m)、温度T(K)、 $R = 8.314472 \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{O}_3\text{濃度} &= \text{オゾンのモル濃度} / \text{空気のモル濃度} \\ &= \text{O}_3\text{分子濃度} / N_A \quad / \quad \text{空気のモル濃度} \\ &= \{ [-\text{Ln}(I/I_0) / (\sigma L)] / N_A \} / (P/RT) \end{aligned}$$

CCQM-P28 比較結果

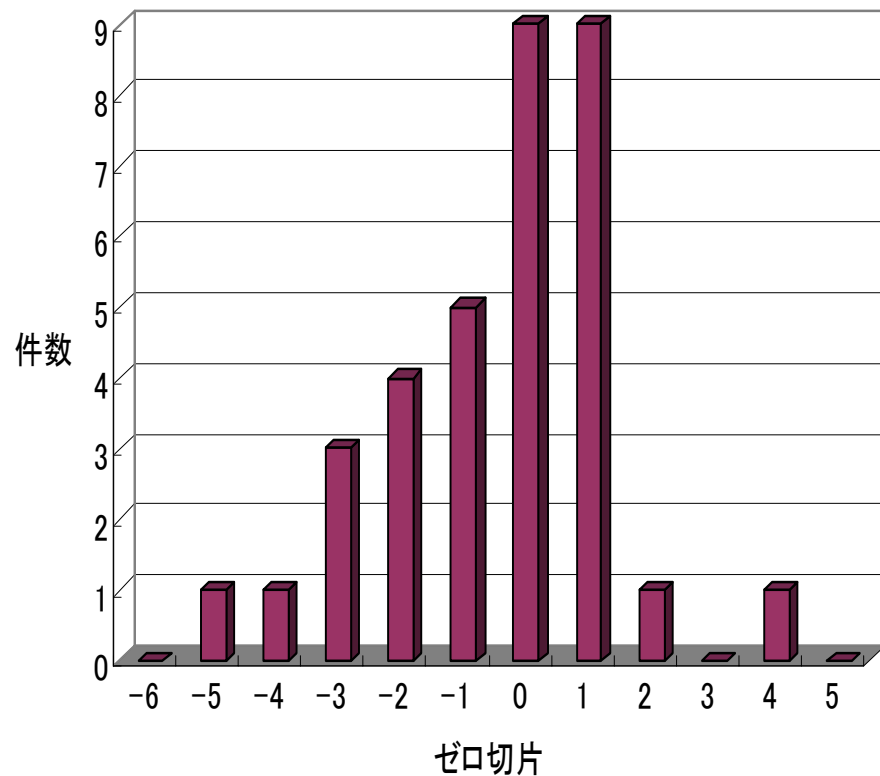
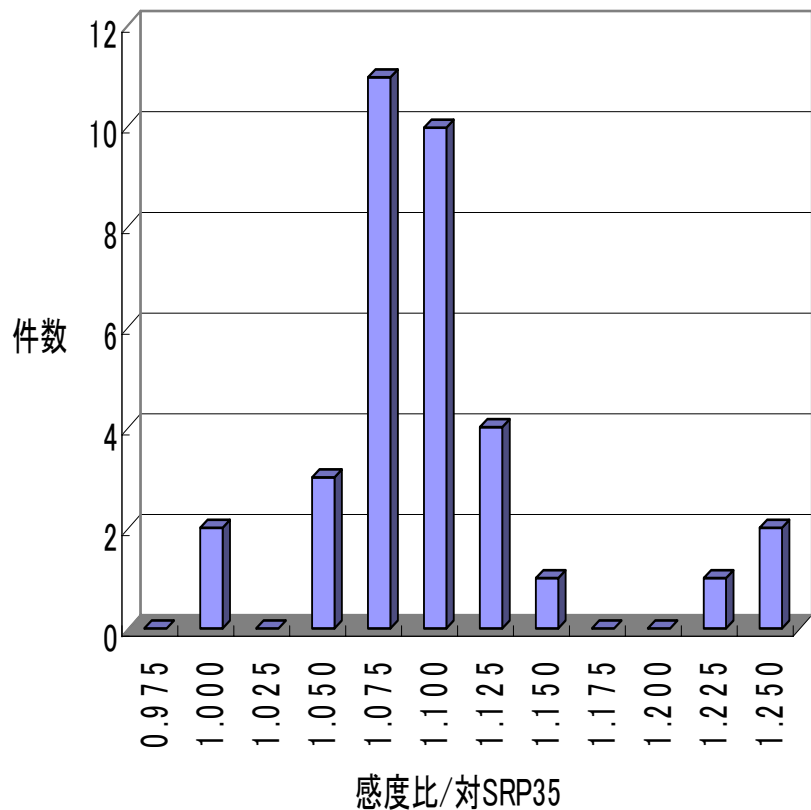


Joele. Viallon et. al., Metrologia, 2006

Figure 1 : First graph of equivalence: slopes of the regression

- SRP35と他の研究機関のSRPの感度比は 1.0 ± 0.004
- 1-2年に1回SRP同士の比較実験を行う予定。
- SRP35の精度維持と長期安定性につとめ、このような比較実験に参加することで国際的比較可能性を確保する。

各自治体及び業者の基準器とSRP35の感度比



・基準器とSRP35の感度差は、0～+25%

・ゼロ切片は、マイナス傾向

たとえば、国立環境研の基準器で120ppbvだとすると、

九州ブロックで参加した自治体の基準器では、117～150ppbvを示す。注意報発令や大陸からの越境汚染の寄与率や長期トレンドにも影響。

2006年における全国調査の初期的なまとめ

1) 各自治体の基準器の感度差は大きい

→ 広域的なオゾンの濃度の精度に影響

→ 長期トレンドの計算にはかなり注意が必要である。

(KI法のスケールの変動を調査する必要がある。)

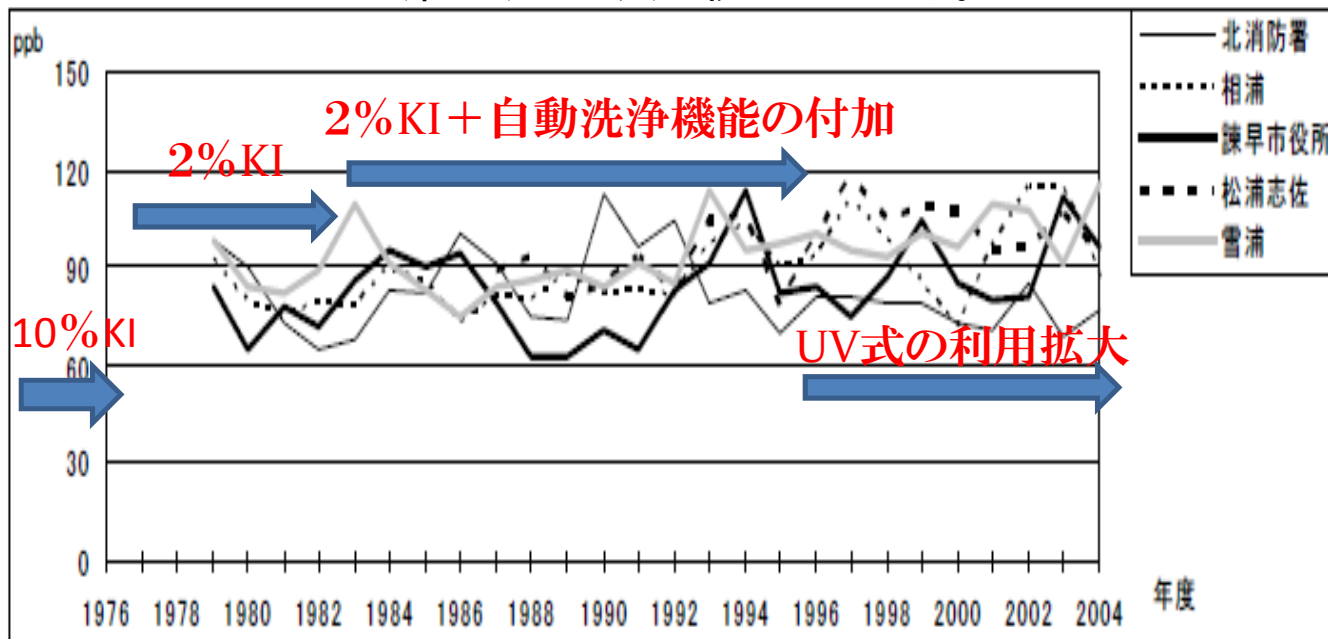
→ 常時監視局のデータや注意報発令にも影響

→ 従来日本のUVの標準は5-8%程度？高い。

現場のオキシダント測定法の経緯

日本のオキシダントの測定は、時代とともに変化している！

UV式(乾式)はKI法で校正している。



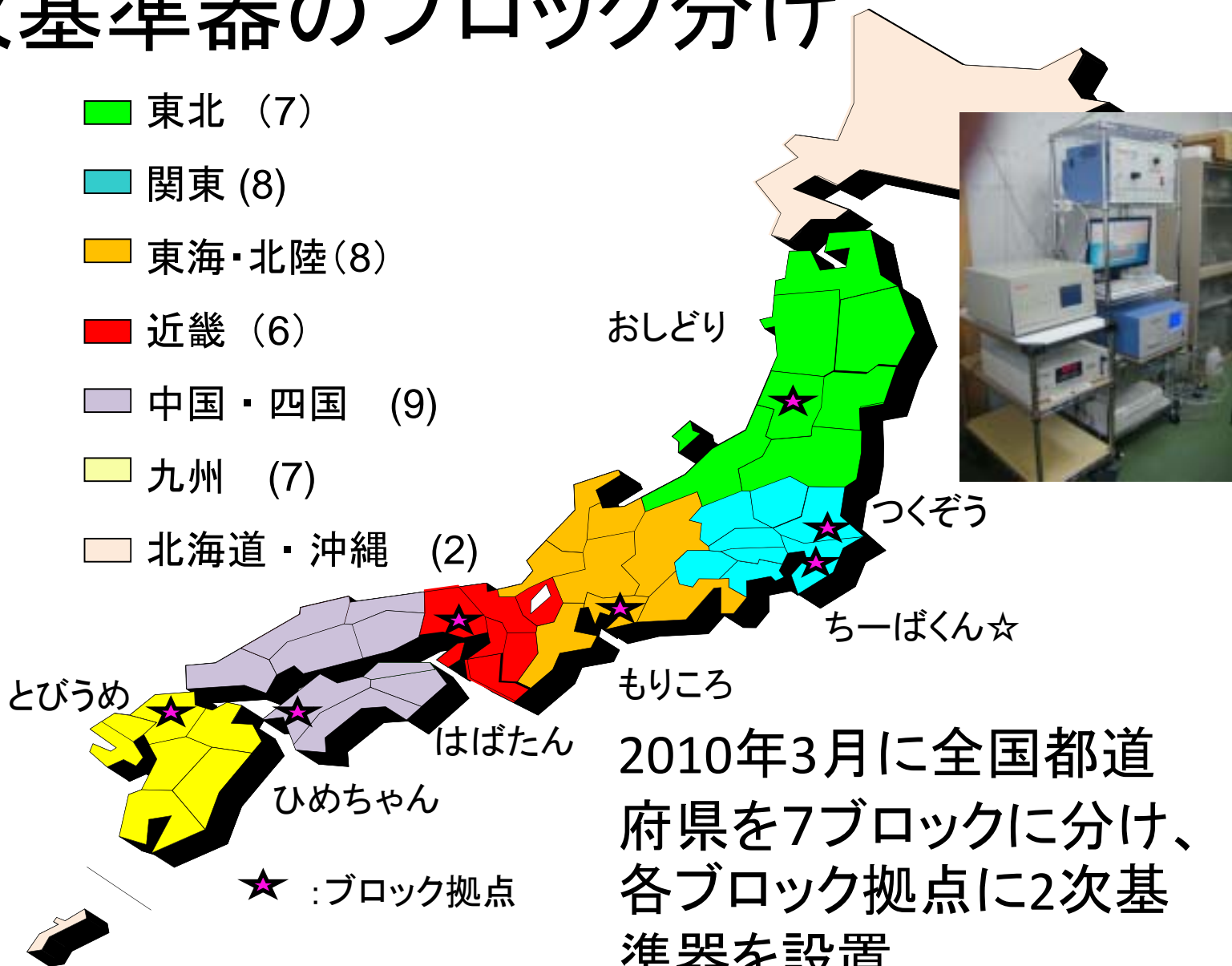
35. 長崎県

付図2 Ox濃度の年最大値経年変化(図2)のまとめ(つづき) 大原らC型 研究報告書より

常時監視マニュアルの変更点

2次基準器のブロック分け

- 東北 (7)
- 関東 (8)
- 東海・北陸 (8)
- 近畿 (6)
- 中国・四国 (9)
- 九州 (7)
- 北海道・沖縄 (2)



2010年3月に全国都道府県を7ブロックに分け、各ブロック拠点に2次基準器を設置



山形

千葉

つくば

愛知

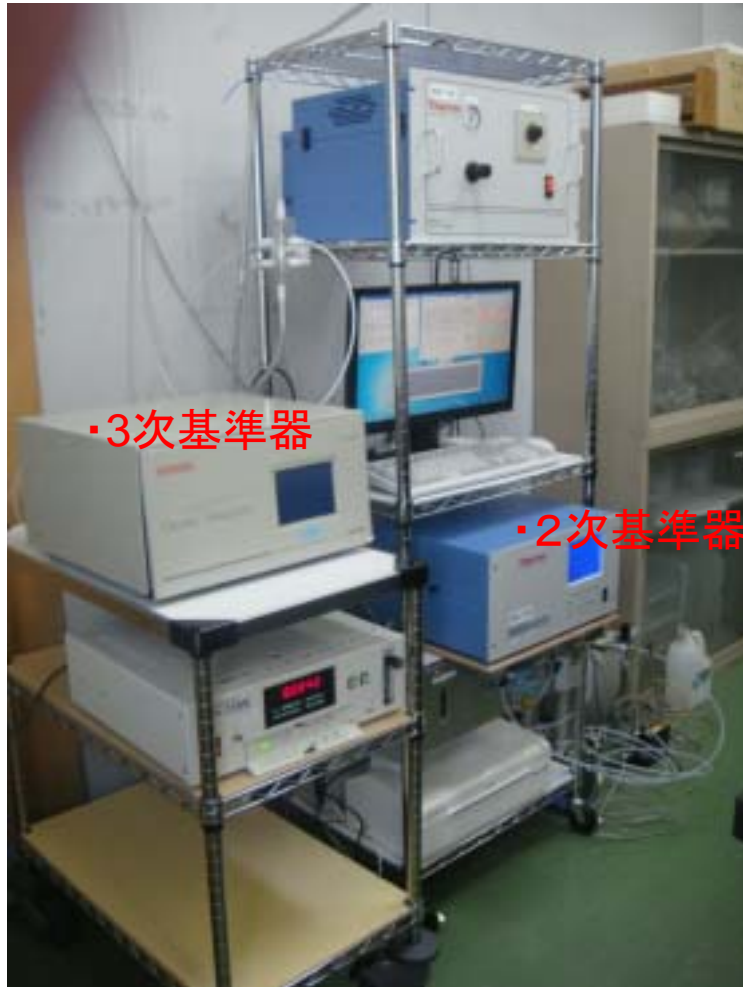
兵庫

愛媛

福岡

つくばでのブロック担当者会議（2009年度）

2次基準器による自治体基準器校正法



- ・ゼロガス発生装置
- ・コンプレッサー
- ・PC(専用ソフト入り)
- ・ガラスマニホールド
- ・2次基準器
- ・プリンター
- ・除湿装置(ヒートレスドライヤーなど)

システムは自動化されている。

1日目

暖機(3時間)

装置の電源を入れ、ソフトを起動。

校正スタート(10.5時間)

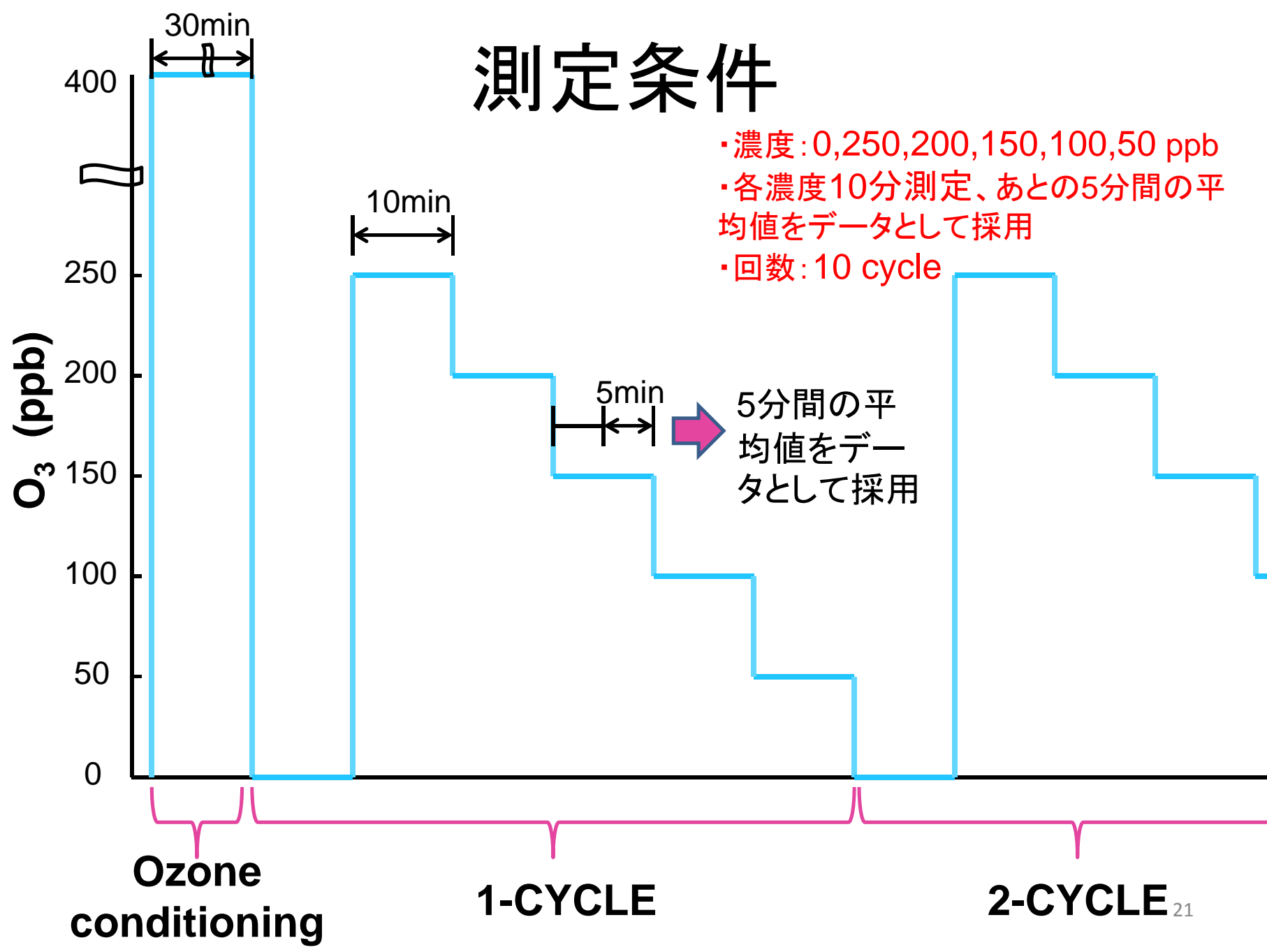
2日目

スパン、ゼロ調整

チェック(4時間)

測定条件

- ・濃度: 0, 250, 200, 150, 100, 50 ppb
- ・各濃度10分測定、あとの5分間の平均値をデータとして採用
- ・回数: 10 cycle



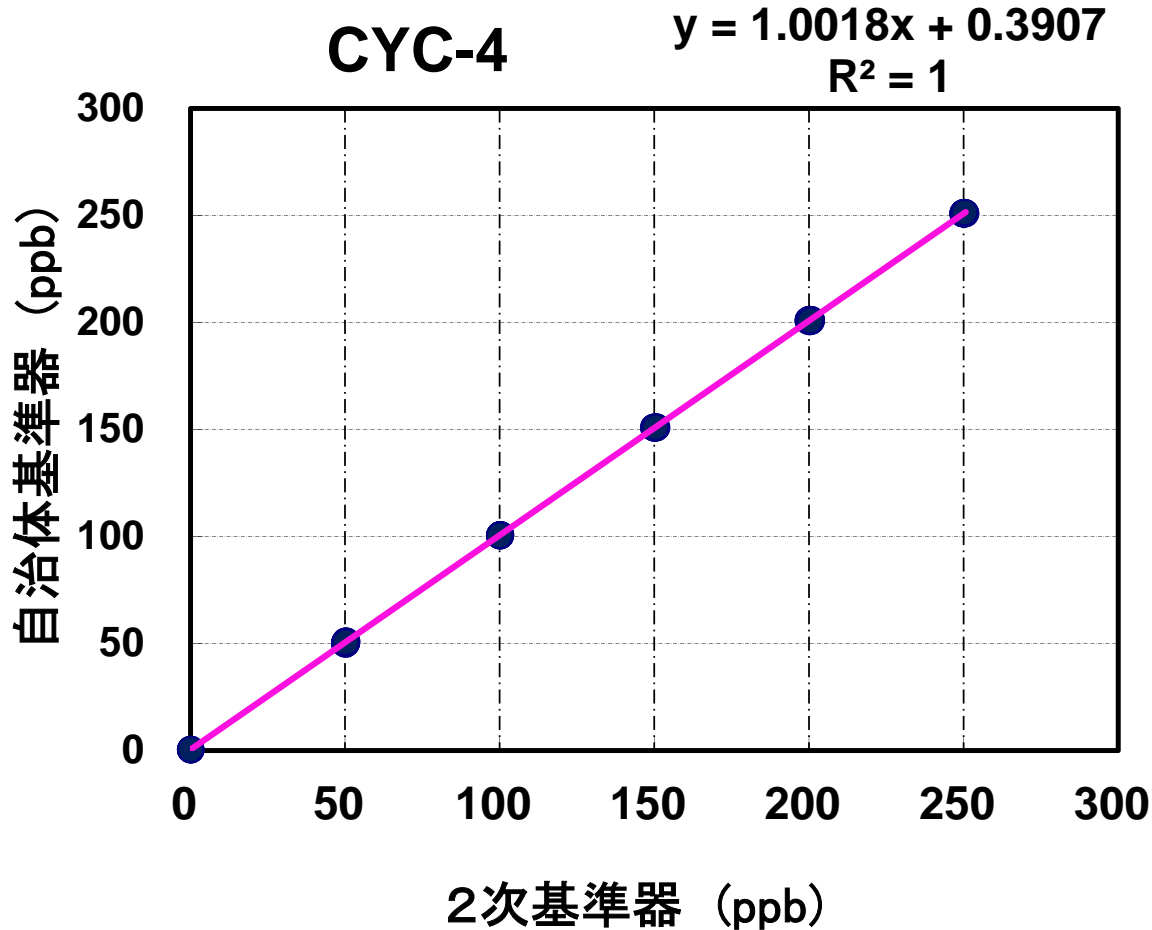
5分間の平均値をデータとして採用

Ozone conditioning

1-CYCLE

2-CYCLE₂₁

結果



ソフトを起動し、自動測定が終了。



2種類のデータファイル(XLS, CSV)が作成。その平均値、標準偏差や最少2乗法により傾き、切片、相関係数等の統計処理を自動で計算。



200ppb±2ppb,ゼロ点が±1ppb範囲かを判断。



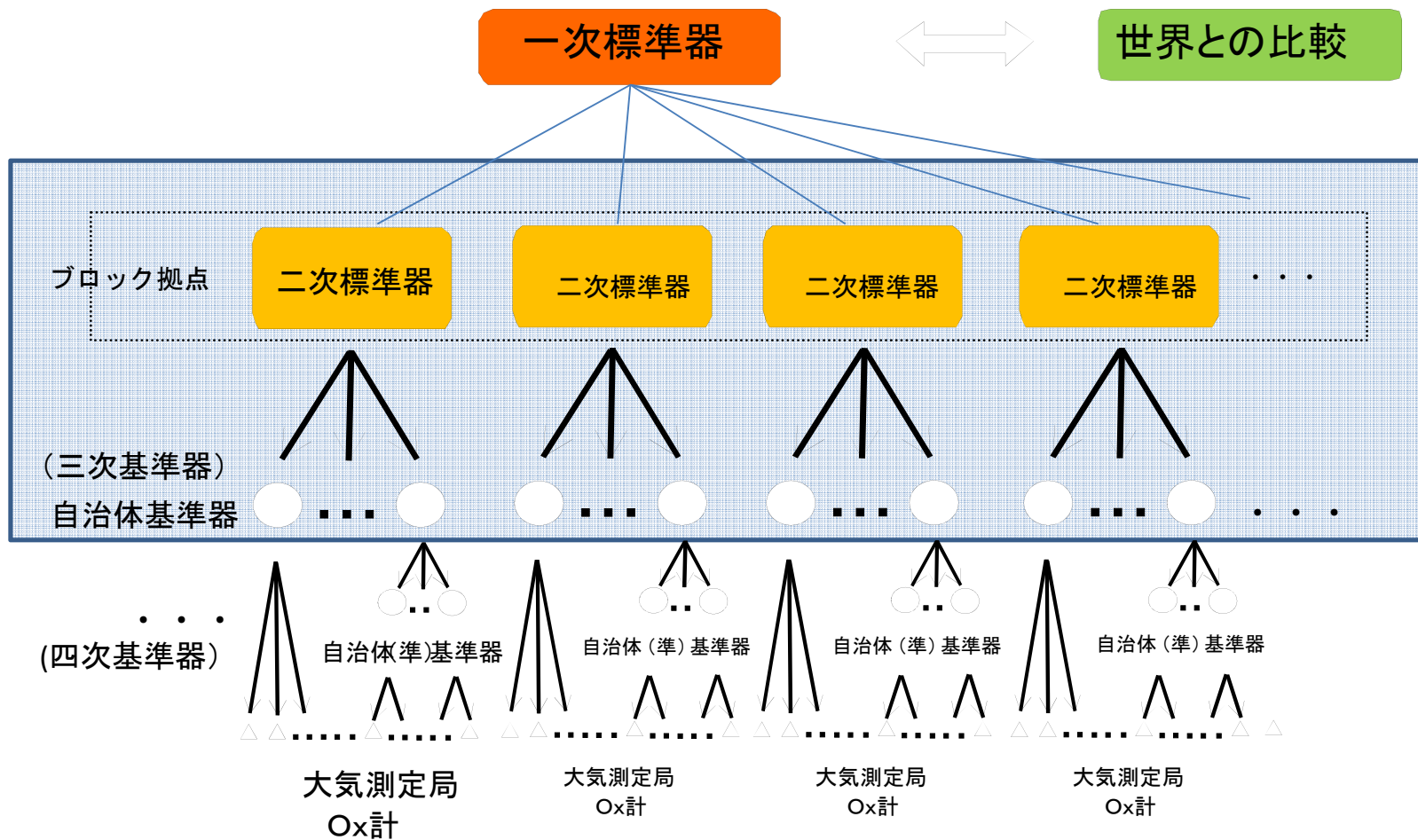
基準器のSPAN値とOFFSET値を変更する or 変更しない

変更する場合

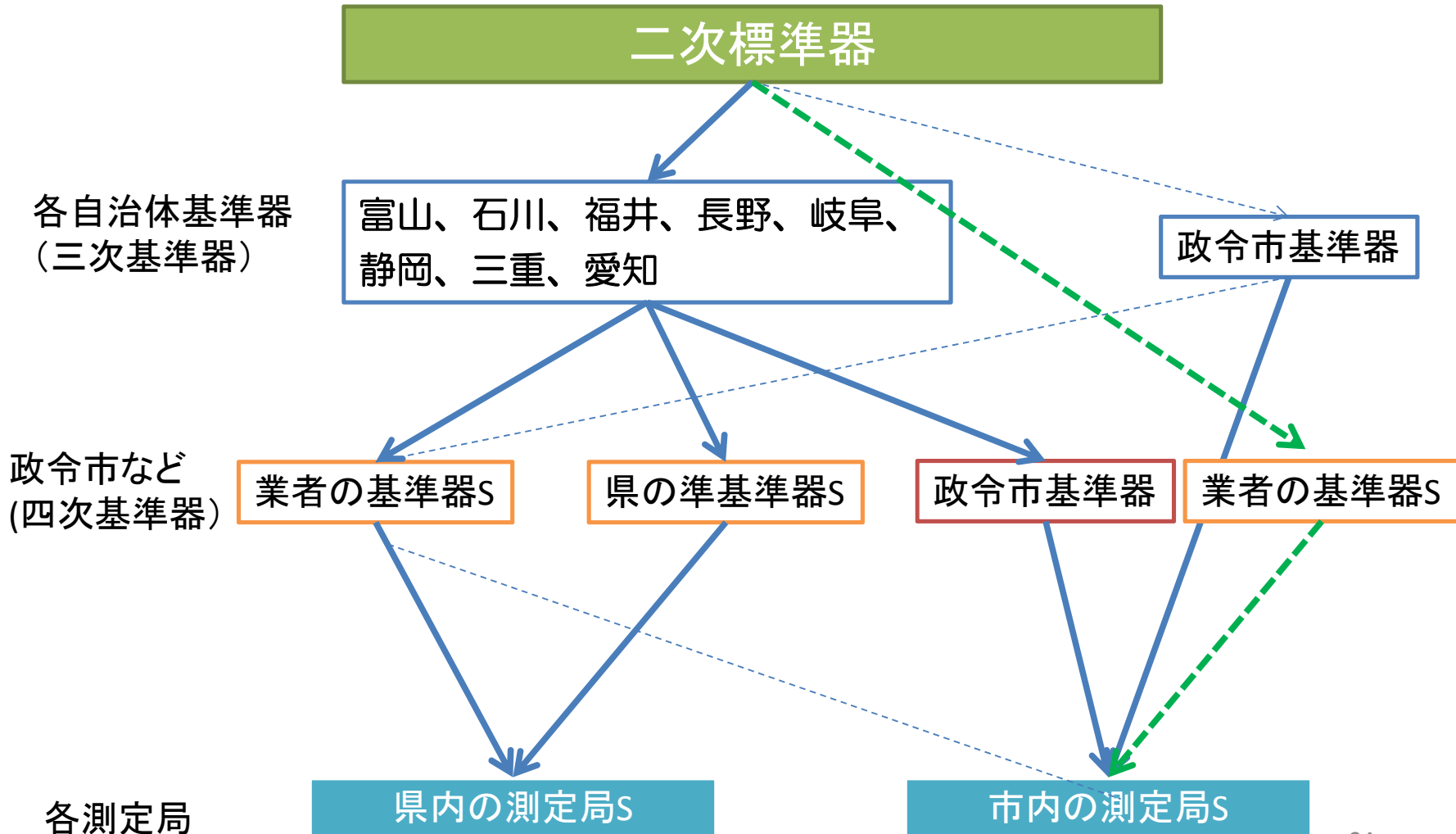


再比較実験(チェック)²²

精度管理システム (常時監視マニュアルP142)



トレーサビリティ体系

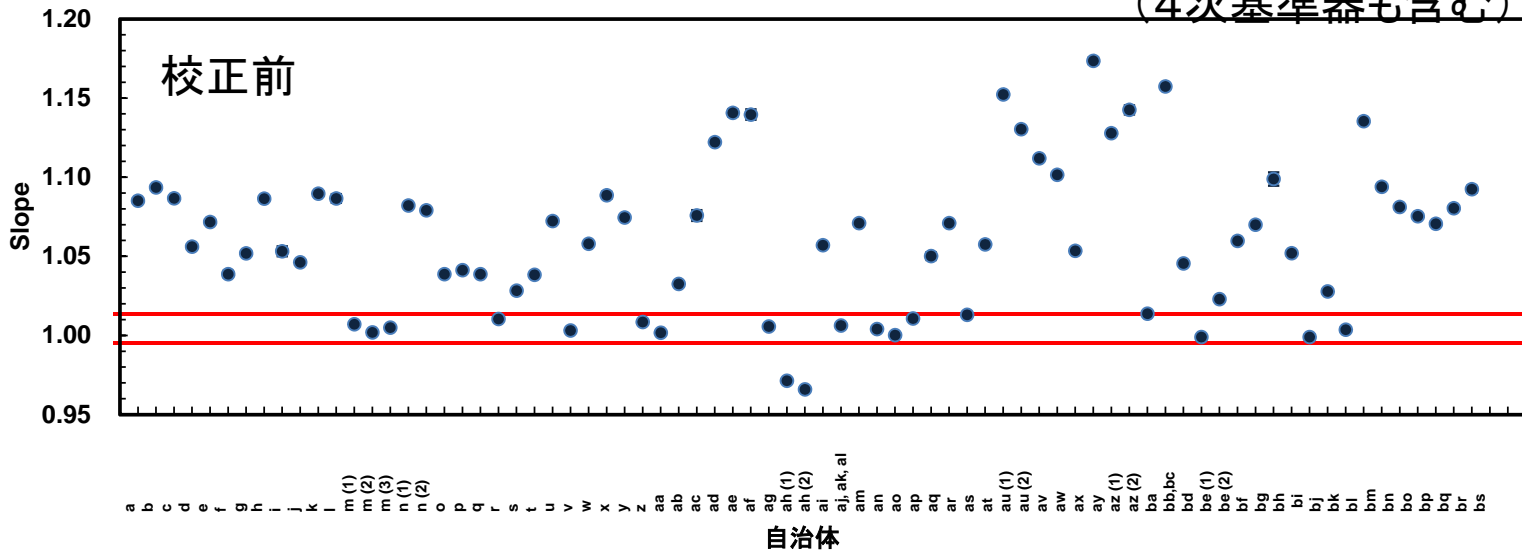


2次～4次基準器までの原則

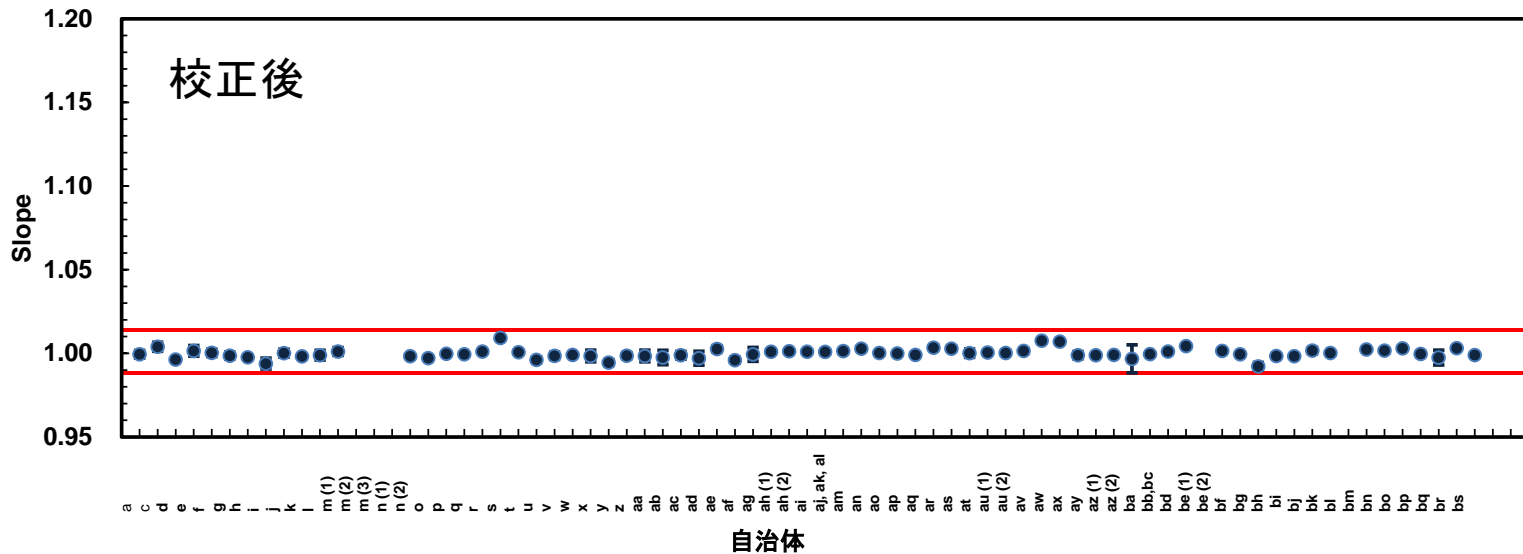
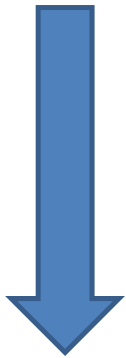
- 自治体基準器(3次基準器)は1自治体に1つ。
→(例)2つオゾン計があったとしてもどちらかにする
- 5次以上の基準器を作ってはいけない。
→業者基準器を使って別の基準器を作ってはいけない
- 業者の基準器(四次)は県境を越えられない
→(例)取り扱い業者が2県で同じであった場合でも、県を超えて較正作業を行う場合は、その県の基準器にあわせなおす。
- 政令市は、できるだけ県の基準器に合わせる
→(例)較正作業の簡便性を鑑み検討は可能

2次基準器による3次基準器の校正結果

(4次基準器も含む)



Ave.:
1.06 ± 0.047
(n=75)



Ave.:
1.000 ± 0.003
(n=75)

3次基準器(68器)の濃度スケールの統一

1年間において、3次基準器の感度変化は？

春季から秋季(5~6ヶ月間)におけるの3次基準器の感度変化

自治体		Date	Slope	Inter.	Δ Slope(B-A)	Δ Inter.(B-A)
a	A	3/6	0.9981	0.0903	-0.0016	-0.2497
	B	8/19	0.9966	-0.1594		
b	A	5/21	1.0039	1.2940	-0.0015	-1.0571 ?
	B	11/5	1.0024	0.2370		
c	A	4/22	0.9997	0.0836	-0.0030	-0.1744
	B	10/12	0.9967	-0.0908		
d	A	4/22	0.9995	0.0211	-0.0004	-0.2718
	B	9/27	0.9991	-0.2507		
e	A	4/15	1.0007	0.0796	0.0005	-0.0625
	B	10/14	1.0012	0.0171		
f	A	4/6	0.9970	0.2520	0.0069	0.1615
	B	8/26	1.0040	0.4135		
g, h, i	A	4/6	0.9994	-0.0320	0.0135	0.2008
	B	11/4	1.0130	0.1688		
j	A	3/17	1.0001	0.0946	-0.0113	0.7900
	B	11/9	0.9889	0.8846		
k	A	3/26	1.0076	0.1983	-0.0211	-1.0657
	B	9/15	0.9865	-0.8674		
l	A	3/26	1.0070	0.6312	-0.0245	-0.3494
	B	9/15	0.9825	0.2817		

→ 再校正

→ 再校正

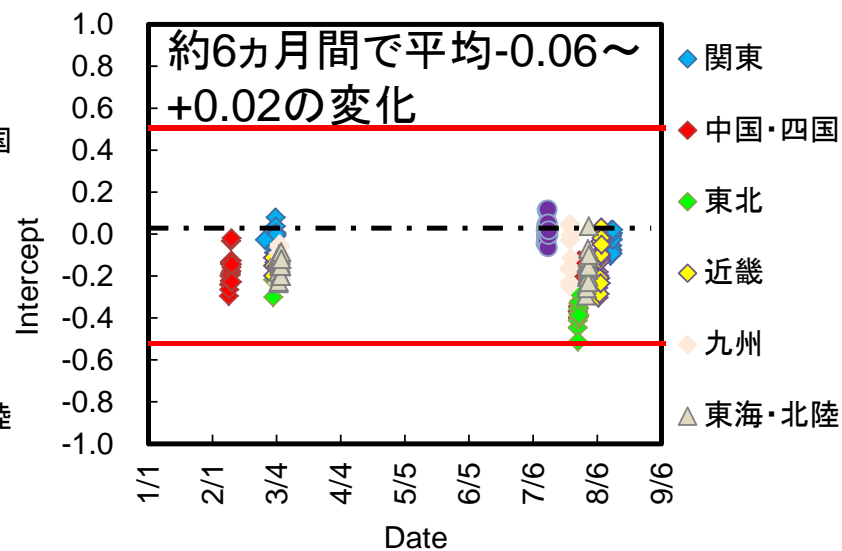
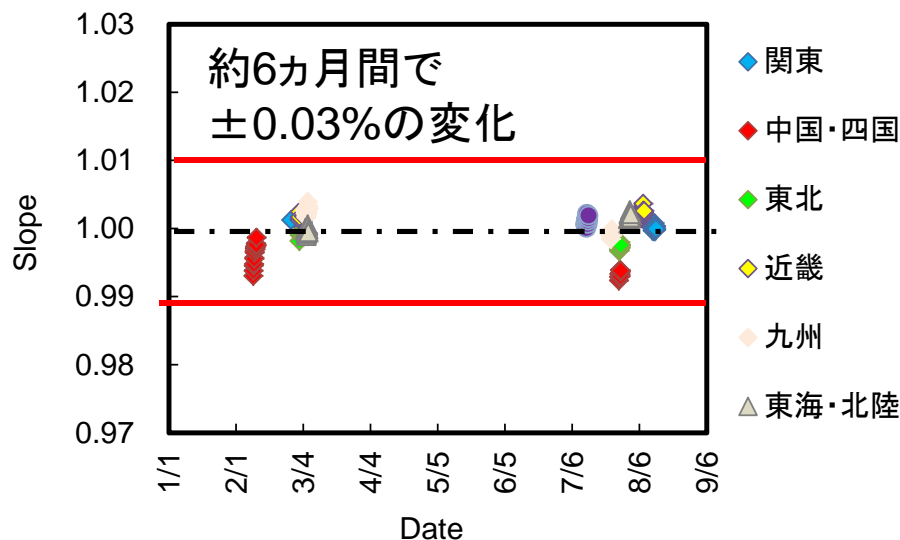
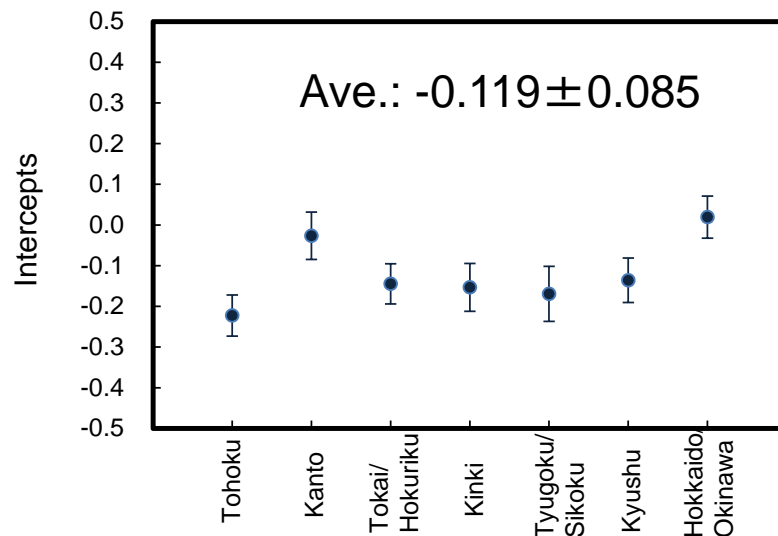
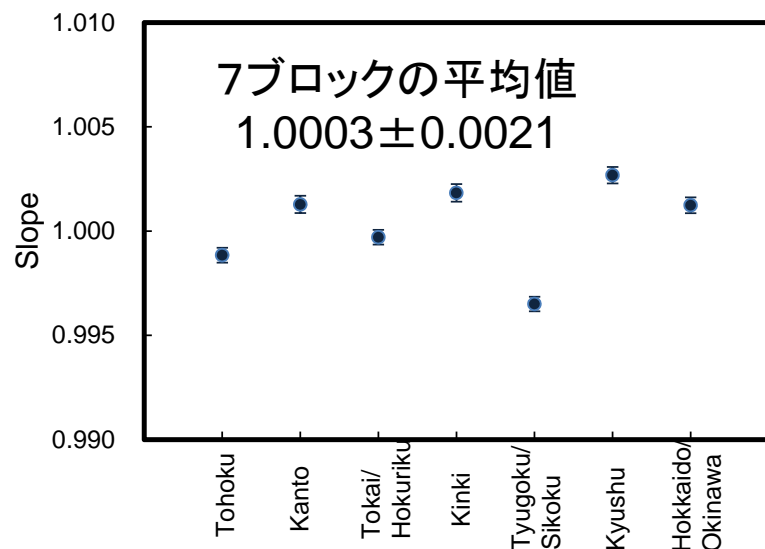
→ 再校正

→ 再校正



1%以上の感度変化の場合、再校正を行っている。

SRP35による2次基準器の感度チェック



→ 6か月間の2次基準器の感度は一定

自治体基準器としての性能条件を、ほぼ満たしているオゾン計



HORIBA APOA3700



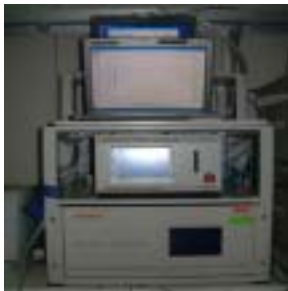
HORIBA APOA3600



TOADKK GUX-213J



TOADKK GUX-353



KIMOTO OA683 ,OA781



TEI 49ips, 49CPS



*) Dylec1150, 1100

*) Dylec1150は、圧力・温度補正機能、マイナス表示、小数点一ケタ表示されていないものも多いので、メーカーに確認すること。

→費用：10数万円

自治体基準器としての性能条件を**満たしていない**オゾン計



DKK GUP-100
少数点一ケタ(0.1ppb位)表示なし



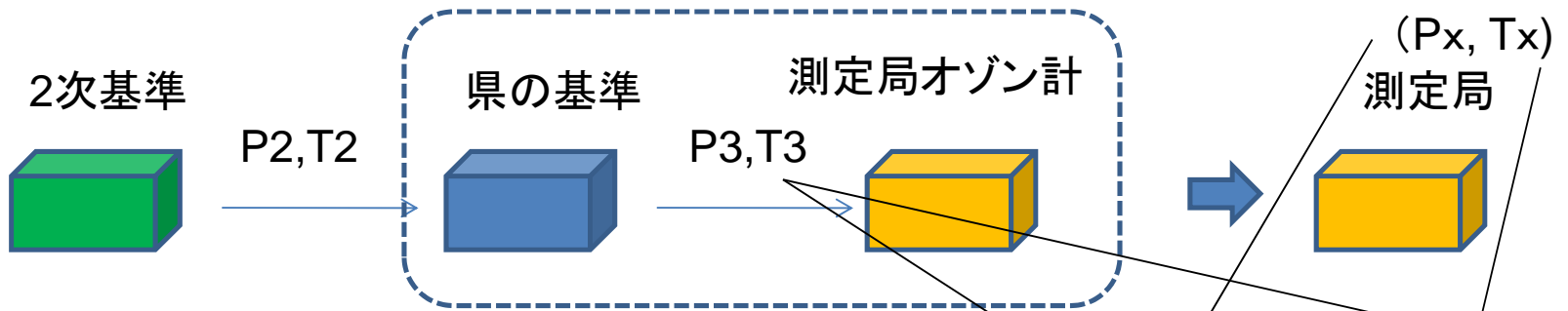
Dasibi1006-AHJ ,1007-AHJ
1006AHJは圧力、温度補正機能、マイナス表示なし。



DKK GUX-32

?

測定局オゾン計で温度圧力補正機能がない (黄色)場合 = 圧力、温度補正計算が必要

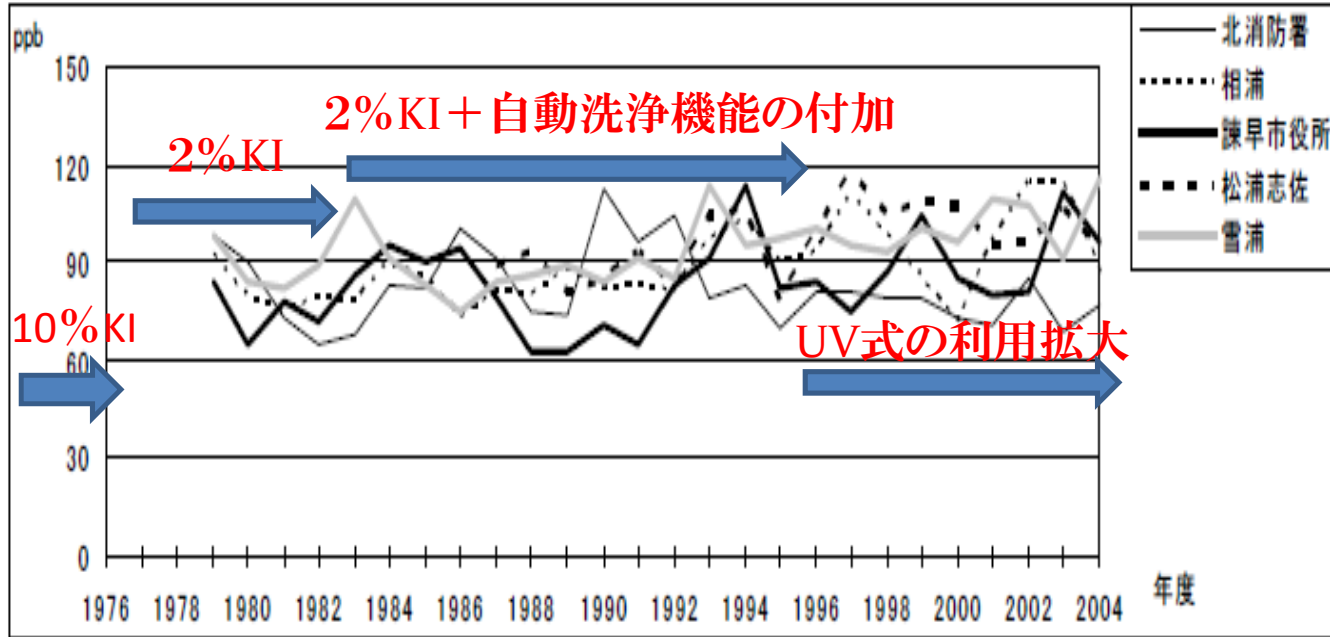


$$\text{測定局での補正濃度} = \text{測定値} \times (P_3/P_x) \times (T_x/T_3)$$

応答の変動要因

- 温度 = 室温変動
5度 で 1.7% (@20度)
温度が恒温になっているものは少ない
少なくともセルの温度補償が必要
- 圧力 = 気圧に左右される
～数% (高気圧と低気圧)

感度は常に上がる方向に変化している



35. 長崎県

付図2 O₃濃度の年最大値経年変化(図2)のまとめ(つづき) 大原らC型 研究報告書より

今後の常時監視の課題

- 現場のオキシダント計の校正状況の監視
- 現場オゾン計の温度、圧力補正機能の追加
- トレンド解析用には過去のスケールの掘り起しが必要か？