

## 9.2 連続分析法

### 9.2.1 はじめに

連続分析計による測定結果は行政的に利用される場合が多いので、評価が可能なように整理する必要がある。環境基準に対応する測定方法を用い、データ処理、評価方法など、適切なデータマネジメントを可能とするシステムを確立する必要がある。分析計については、国内、国際規格に適合する分析計ならば、その機能、性能に隔たりはなく、その機種選定よりも、測定局設置の整備、計画的な維持管理の実施が重要である。

環境大気のモニタリングの計測方法にはそれぞれの国の公定法又は国内規格、国際規格があり、現在、国際規格に整合が進められている。環境大気のモニタリングシステムの構築の場合、その基本となり、参照されている代表的な規格を次に示した。

ISO : International Organization for Standardization (国際規格)

CFR : Cord of Federal Regulation (米国規格)

ASTM : American Society for Testing and Materials (米国規格)

JIS : 日本工業規格 (日本規格)、環境大気常時監視マニュアル (環境庁)

### 9.2.2 連続分析計

標準的に使用されている環境大気連続分析計について表 9.2.1 に示す。

表 9.2.1 (その1) 標準的連続分析計

| 測定対象                                  |      |   |
|---------------------------------------|------|---|
| SO <sub>2</sub><br>Sulfur Dioxide     | 原理仕様 | 紫外線蛍光法、標準的測定範囲 0~0.05/0.1/0.2/0.5/1.0 ppm   |
|                                       | 注意事項 | トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素で指示値に正の干渉を受ける、炭化水素除去のスクラバーが必要、自動車排ガスの多い所、工事現場等にて発生する炭化水素に対しスクラバーの容量を大きくする、交換頻度を上げる等の十分な対策が必要。   |
| NO <sub>x</sub><br>Oxides of Nitrogen | 原理仕様 | 化学発光法、標準的測定範囲 0~0.1/0.2/0.5/1.0 ppm   |
|                                       | 注意事項 | 切替法では、NO が高濃度か変動が激しいと NO <sub>2</sub> がばらつく。水分により指示値に負の干渉を受ける、除湿の対策を確認する。大気中の高濃度のアンモニア化合物は反応ガスの O <sub>3</sub> によって反応セル中に汚れを生ずる、アンモニア除去のスクラバーの装着が効果的。また有機性窒素化合物がコンバータで NO として測定される事もある。 |
| O <sub>3</sub><br>Ozone               | 原理仕様 | 紫外線吸収法、標準的測定範囲 0~0.1/0.2/0.5/1.0 ppm  |
|                                       | 注意事項 | 切替法なので、オゾン分解器の維持管理が重要。化学発光法は反応ガスとしてエチレンを供給する必要があるので、紫外線吸収法が多く使用されている。   |
| CO<br>Carbon Monoxide                 | 原理仕様 | 赤外線吸収法、標準的測定範囲 0~5/10/20/50/100 ppm   |
|                                       | 注意事項 | 切替式 NDIR 法とガス相関式 NDIR 法がある、切替式は我が国独特の測定方式である。   |

表 9.2.1 (その2) 標準的連続分析計

|   |      |  |
|---|------|--|
| NMHC<br>Non-Methane<br>Hydrocarbons       | 原理仕様 | ガスクロマトグラフ法、標準的測定範囲 0~5/10/50/ ppm  |
|   | 注意事項 | 切換弁、各カラム、配管を常に清浄に維持する。スタート時に不用意に汚れた大気を吸い込み、分析計を不調とすることが多い。測定値は CH <sub>4</sub> 換算、感度チェックは C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> による。水素発生器の供給水は特に精製した純水を使用する。 |
| THC<br>Total<br>Hydrocarbons              | 原理仕様 | 水素炎イオン化法、標準的測定範囲 0~5/10/20/50/100 ppm  |
|   | 注意事項 | 東南アジア諸国では THC を測定する機会が多い。<br>ガスクロマトグラフ法でない連続測定法である   |
| SPM<br>Suspended<br>Particulate<br>Matter | 原理仕様 | β線吸収法、標準的測定範囲 0~1/5/10 mg/m <sup>3</sup>   |
|   | 注意事項 | 雨水、昆虫等を吸い込まぬようにサンプリング管の先端にフード、スクリーン等を付ける必要がある。自動車排ガス（特にディーゼル排ガス）の多いところの測定は、テープ濾紙が目詰まりするので、吸引能力の大きなポンプを使用する。β線源のアイソトープの取扱に注意する。                       |
| CO <sub>2</sub><br>Carbon<br>Dioxides     | 原理仕様 | 赤外線吸収法、標準的測定範囲 0~500 ppm、350~450 ppm   |
|   | 注意事項 | 地球温暖化対応の測定範囲 350~450 ppm の様な高感度の計測器は、試料大気の露点-80℃程度の除湿、周囲温度の十分な管理等の種々の対策が必要。  |

### 9.2.3 環境大気計測の目的と種類

環境大気計測はその目的により表 9.2.2 のような種類の測定局がある。

表 9.2.2 測定局の目的と種類

|            |  |
|------------|--|
| 一般環境大気測定局  | 都市、住宅地、産業地区等の環境大気の汚染状況を常時監視する測定局で標準的な環境大気測定局である。標準的な分析計が使用される。   |
| 自動車排出ガス測定局 | 自動車排出ガスによる大気汚染の著しい交差点、道路端付近の汚染状況を常時監視する測定局。高濃度の測定範囲を持つ分析計が用いられている。分析計の汚染、干渉成分の影響に注意が必要。  |
| 環境大気測定局    | 山野、海浜等の非汚染地区の大気環境（バックグラウンド）の状況を広範囲な視野で基礎試料を得る目的の測定で、低濃度の測定をするので高感度でゼロ変動が少ない分析計が必要。また、H <sub>2</sub> S、O <sub>3</sub> 、CO <sub>2</sub> 、酸性雨等の分析計も設置する場合がある。 |

### 9.2.4 測定局の構造と設備

測定局は設置した分析計が良く保全され、維持管理が容易に行える構造でなければならない。測定局の設備としての留意事項を表 9.2.3 に示す。

表 9.2.3 測定局の設備

|      |  |
|------|--|
| 電源設備 | 電源は十分に余裕があり、大きなポンプ等が起動しても電圧が変動しないこと、自動電圧調整器を使用するときも同様である。電圧変動が激しい場合は UPS 等の無停電電源を使用するのが望ましい。 |
| 空調設備 | 空調は冷やしすぎで結露しないよう、気温-5℃程度、30℃を越えないようにすることが望ましい。空調の冷気がサンプリング管に当たらぬ事。                           |

また、試料大気のサンプリング用配管は表 9.2.4 のようにする。

表 9.2.4 測定局のサンプリング配管

|       |   |
|-------|---|
| 集合分配管 | 大気を一括して測定局舎内のマニホールドに大流量で吸引し、ここで試料大気を個々の計測器にテフロン管で分配する。硬質ガラス、テフロンライニングの金属管を使用する。SPM は PVC チューブ、ステンレス管等の帯電しない材料を使用する。 |
| 個別配管  | 測定局舎外より各々別のサンプリング管で大気を吸引する、内径 6~8 mm のテフロン管、SPM は内径 20 mm 程度の PVC チューブを使用する。  |

### 9.2.5 国際規格の状況と対応

#### (1) はじめに

環境大気の測定分析技術は、環境大気常時監視を中心として広範囲に適用され、対象とされる分野も非常に広く多岐にわたっている。大気中の有害物質の濃度をより正確に測定するための計測技術の高度化が必要とされている。又、地球規模の問題である温室効果ガス、最近の話題である、HAP とも言う有害化学物質等の新しい環境汚染物質の計測分析についての関心が強い。測定分析について重要なことは其の結果の整合性であり、広い意味での再現性、信頼性が整えられていなければならない。最近海外に対する技術援助も活発で、測定結果の国際的な整合性の必要が痛感されている。測定分析の方法には標準化が必要であり、かつこれが最新の状態に整備されている必要がある。わが国にては環境大気の測定分析は大気汚染防止法にもとづく規則、告示、通達等による方法、指針、マニュアル、または基本的には日本工業規格 JIS 等によって行われている。

海外にても多くの規格があり、環境大気について基本的と思われるのは、1965 年に米国の U.S. Department of Health, Education, and Welfare で制定された、Selected Methods for the Measurement of Air Pollutants であり、以下に説明する諸規格の源は此処に発していると言っても過言ではない。

米国に於いては環境基準の設定と管理が Code of Federal Regulations に規定され、年々改訂が続けられ、他の規格に引用されることも多い。米国に於いてはこの CFR のほか、ASTM, NIST, IEC, ANSI 等の著名な規格がある。ヨーロッパにはドイツの DIN、英国の BS があり、更に国際的には、かつて知られていた WHO Selected Methods があつたが、現在は International Organization for Standardization より、International Standard, ISO として各規格を統合した形で充実されている。

以下に代表的な規格とも言える、CFR、ASTM、ISO についての其の内容のあらましを紹介する。各規格とも年々改訂が進められているので、わが国の諸規格との整合について研究の必要がある。また、下記の国際規格は記述が詳細で、また引用文献も多い。内容の改訂も行われ規格としての信頼性があり、規格と言うよりは文献としても価値あるものである。

#### (2) わが国の規格

わが国の環境基準についての測定法は、大防法に係わる告示、通知、環境大気測定機器維持管理要綱、環境大気常時監視マニュアルに示されている、其の要点は次の通りである。

|         |                    |                                       |
|---------|--------------------|---------------------------------------|
| 二酸化硫黄   | 溶液導電率法             | JIS B 7952 の溶液導電率方式                   |
| "       | 紫外線蛍光法             | " の紫外線蛍光方式                            |
| 一酸化炭素   | 非分散赤外線分析計を用いる方法    | JIS B 7951 の赤外線吸収方式                   |
| 浮遊粒子状物質 | 光散乱法、圧電天秤法、ベータ線吸収法 | JIS B 7954 の光散乱方式、圧電天秤方式、<br>ベータ線吸収方式 |
| 光化学オゾン  | 吸光光度法、電量法          | JIS B 7957 の吸光光度方式、電量方式               |
| 二酸化窒素   | ガルツマン試薬を用いる吸光光度法   | JIS B 7953 の吸光光度方式                    |
| "       | 化学発光法              | " の化学発光方式                             |
| 炭化水素    | 直接法測定法             | JIS B 7956 の水素炎イオン化検出方式               |

### (3) Code of Federal Regulations (CFR)

米国政府 EPA の管轄する法律で、環境測定上で最も大きな影響力を持っている。

40 CFR 50 National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standard は大気質の国家基準を示すとともに、其の測定法について個々の物質について APPENDIX A~K に詳細に規定されている。

40 CFR 53 Ambient Air Monitoring Reference and Equivalent Methods は各測定法についての定義、試験方法等について規定されている。測定方法は Manual と Automated があり、SO<sub>2</sub> が manual Method であることは興味深いところである。

#### Manual Reference Method

|                 |   |
|-----------------|---|
| TSP             | High Volume Sampler                                 |
| LED             | High Volume Sampler with Atomic Absorption Analysis |
| SO <sub>2</sub> | Pararosaniline Method                               |

#### Automated Reference Method

|                 |    |  |
|-----------------|----|--|
| O <sub>3</sub>  | MP | Chemiluminescence with Ethylene. CP Ultraviolet Photometry   |
| NMHC            | MP | Gas Chromatography with Flame Ionization Detector CP Calibration Gases   |
| NO <sub>2</sub> | MP | Chemiluminescence with Ozone. CP Gas Phase Titration of on NO Standard with Ozone or<br>NO <sub>2</sub> Permianion |
| CO              | MP | Nondispersive Infrared Spectrometry Device. CP Calibration Gases   |

以下に APPENDIX A~K のタイトルを紹介する。

- APPENDIX A - Reference Method for the Determination of Sulfur Dioxide in the Atmosphere (Pararosaniline Method)
- APPENDIX B - Reference Method for the Determination of Suspended Particulate Matter in the Atmosphere (High Volume Method)
- APPENDIX C - Measurement Principle and Calibration Procedure for the Carbon Monoxide in the Atmosphere (Non- Dispersive Infrared Photometry)
- APPENDIX D - Measurement Principle and Calibration Procedure for the Measurement of Ozone in the Atmosphere
- APPENDIX E - Reference Method for the Determination of Hydrocarbons Corrected for Methane

- APPENDIX F - Measurement Principle and Calibration Procedure for the Measurement of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere (Gas Phase Chemiluminescence)
- APPENDIX G - Reference Method for the Determination of Lead in Suspended Particulate Matter Collected from Ambient Air
- APPENDIX H - Interpretation of the National Ambient Air Quality Standards for Ozone
- APPENDIX I - Reserved
- APPENDIX J - Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM<sub>10</sub> in the Atmosphere
- APPENDIX K - Interpretation of the National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter

(4) American Society for Testing and Materials (ASTM)

日本工業規格 (JIS) に相当する広範囲な規格で、15 の Section に分かれ、各種材料、試験、分析、測定、電気、医療等について膨大な規格が規定されている。JIS に引用されている規格も多い。

環境大気の測定、分析については、

Section 11 Water and environmental Technology

Volume 11.03 Atmospheric Analysis

に記載されている、わが国の環境大気常時監視に関係のある項目について、其のタイトルを以下に記述する。

- D- 1607- 91 Standard Test Method for Nitrogen Dioxide Content of the Atmosphere (Griess- Saltzman Reaction )
- D- 1704- 95 Standard Test Method for Determination the Amount of Particulate Matter in the Atmosphere by Measurement of the Light Absorbance of a Filtered Sample
- D- 2914- 95 Standard Test Method for Sulfur Dioxide Content of the Atmosphere (West - Gaeke Method)
- D- 3249- 95 Standard Practices for General Ambient Air Analyzer Procedures
- D- 3608- 91 Standard Test Method for Nitrogen Oxides (Combined) Content in the Atmosphere by the Griess-Saltzman Reaction
- D- 3609- 91 Standard Practices for Calibration Techniques Using Permeation Tubes
- D- 3824- 95 Standard Test Method for Continuous Measurement of Oxides of Nitrogen in the Ambient or Workplace Atmosphere by the Chemiluminescent Method
- D- 4298- 95 Standard Guide for Intercomparing Permeation Tubes to Establish Traceability
- D- 4536- 95 Standard Test Method for High- Volume Sampling for Solid Particulate Matter and Determination of Particulate Emissions
- D- 5011- 92 Standard Practices for Calibration of Ozone Monitors Using Transfer Standards
- D- 5110- 94 Standard Practices for Calibration of Ozone Monitors and Certification of Ozone Transfer Standards Using Ultraviolet Photometry
- D- 5149- 90 Standard Test Method for Ozone in the Atmosphere: Continuous Measurement by Ethylene Chemiluminescent
- D- 5015- 95 Standard Test Method for pH of Atmospheric Wet Deposition Samples by Electrometric Determination

D- 5280- 94 Standard Practice for Evaluation of Performance Characteristics of Air Quality Measurement Methods with Linear Calibration Function

(5) International Organization for Standardization (ISO)

ISO International Standard は品質保証の国際規格である。ISO 9000 及び 14000 シリーズの登場を機に、ISO の規格がクローズ・アップしている。ISO は材料、加工、自動車、プラスチック、食品、医療、測定分析等の広範囲に渡っての国際規格として国際的な地位を占めつつある。

環境大気の測定分析に関連する項としては下記の様であるが、内容については CFR、ASTM の引用が多い。

13. Environment and Health Protection. Safety

13. 040 Air Quality

13. 040. 10 General Aspects

ISO 4225 : 1994 Air Quality - Vocabulary - Biling Edition

ISO 4226 : 1993 Air Quality - Unit of measurement

ISO 6879 : 1983 Air Quality - Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods

ISO 7708 : 1983 Air Quality - Particle size fraction definition for health - related sampling

ISO 8756 : 1994 Air Quality - Handling of temperature, pressure and humidity data

ISO 9169 : 1994 Air Quality - Determination of performance characteristics of measurement methods

13. 040. 20 Ambient atmospheres

ISO 4219 : 1979 Air quality - Determination of gaseous sulfur compounds in ambient air Sampling equipment

ISO 4220 : 1983 Ambient air - Determination of a gaseous acid pollution index - Titrimetric method with indicator potentiometric end-point detection

ISO 4221 : 1980 Air quality - Determination of mass concentration of sulfur dioxide in ambient air - Thorin spectrophotometric method

ISO 4227 : 1989 Planing of ambient air quality monitoring

ISO 6767 : 1990 Ambient air - Determination of the mass concentration of sulfur dioxide - Tetrachloromercurate (TMC) /Pararosaniline method

ISO 6768 : 1985 Ambient air - Determination of the mass concentration of nitrogen dioxide - Modified Griess-Saltzman method

ISO 7168 : 1985 Air quality - Presentation of ambient air quality data in alphanumeric form

ISO 7996 : 1985 Ambient air - Determination of the mass concentration of nitrogen oxides - Chemiluminescence method

ISO 8186 : 1986 Ambient air - Determination of the mass concentration of carbon monoxide - Gas chromatographic method

ISO 9359 : 1989 Air quality - Stratified sampling method for assessment of ambient air quality

ISO 9835 : 1993 Ambient air - Determination of a black smoke index

ISO 9855 : 1993 Ambient air - Determination of the particulate lead content of aerosols collected on filters -

Atomic absorption spectrometric method

ISO 10313 : 1993 Ambient air - Determination of the mass concentration of ozone - Chemiluminescence method