

## 7. 標準ガス希釈装置の信頼性向上に関する研究

担当機関 経済産業省 独立行政法人 産業技術総合研究所 中尾 農一

重点強化事項 大気環境、計測・監視

研究期間 平成 12 年度～平成 15 年度

研究予算総額 109,587 千円

### 研究の背景と目的

大気汚染防止法第5次改正によって新たに指定された 22 の優先取り組み物質をはじめとして、今後計測対象になる汚染物質の濃度はだんだん低くなってきている。このような事情から、より高感度の乾式の自動計測器が主流になってきている。乾式の自動計測器では、測定対象物質の既知の濃度を持った標準ガスを用いて感度校正を行う必要がある。したがって、測定対象物質の濃度が低くなればなるほどその校正に必要な標準ガスの濃度も低いものが要求されてくる。現況を含めて今後要求される標準ガスの濃度は、数 ppm～数十 ppb といわれているが、現在標準供給されている校正用標準ガスの濃度は、様々な理由によって数百 ppm 程度ときわめて高い。したがって、標準供給されている高濃度標準ガスを希釈器を用いて計測器の校正に必要な濃度に希釈して使用している。しかし、希釈器に使用されている流量計が国から供給されている流量標準とトレーサブルでないなどの理由によって流量比そのものに対する精度に信頼性がない。また、成分ガスの希釈器配管系への吸脱着の定量的な評価もなされていない。本研究では、現場で使用されている希釈器の信頼性を向上させるために、気体の極微小質量流量の標準を確立し標準供給を行い、配管材料の吸脱着の定量的な評価試験によって吸脱着の少ない適切な表面処理方法を選定し、これらの結果を基に標準となる高精度希釈器の開発することを目的とする。

### 研究の成果

#### 1. 気体の極微小質量流量標準の確立

開発する極微小質量流量標準が対象にする流量範囲は、1 mg/min 以下である。長時間計測に伴う不確かさの増大を避けるために、実時間における流量評価が可能な動的な質量法に基づく極微小流量標準発生装置を開発した。また、衡量法とは別に PVTt 法と呼ばれる形式の極微小流量校正装置を開発した。これは、既知の容積を持つ定積槽内に気体を流し込み定積槽内部の圧力変化からその時の流れ込んだ気体の質量を気体の状態方程式を用いて求めるものである。まったく異なる方式の二つのシステムを開発することによって、お互いの校正装置のクロスチェックを行うことが可能になった。本来、校正装置のクロスチェックは外国の国立研究所との間で行われるべきものであるが、このような極微小流量標準を確立している研究機関が現段階ではないため二つの校正装置の確立は信頼性確保のために不可欠である。

#### 1.1 極微小質量流量発生装置の基本構成と計測原理

図1は、今回開発した極微小質量流量発生装置全体の写真である。写真から分かるように装置全体は、天秤システムを環境を一様に保つために密封容器の中に納められている。密封容器には、内部気体の密度を計測するための圧力計、温度計および湿度計が取り付けられている。これらのデータは、直接計算機に取り込まれその時の気体の密度を計算できる。後に議論されるように容器内の環境はほぼ一定で計測時間内における密度変化はきわめて小さい。試験気体を 5 気圧まで加圧封入した容積約 10cm<sup>3</sup> の球状の計測容器が、高分解能天秤から吊り下げられている。計測容器からは垂直に 1/8 インチのステンレス配管が伸びそこから密封容器の壁面に固定された継ぎ手までは、計測容器部分と外壁部分を力学的に切断するためにテフロン製のチューブで接続されている。

校正作業の概要は次の通りである。天秤のゼロ点計測ボタンが押してそのときのゼロ点を計測する。次に、約 30 分間にわたってフレキシブルチューブの張力変動を計測する。その後、被校正流量計の上流側にあるバル

ブを開け流量計に気体が流し、計算機画面上で流れをモニターしながら、流量が定常になったことを確認した後、データのサンプリング開始ボタンを押す。事前に設定された計測時間が経過すると、その時の質量流量および計測条件を示す全てのデータの平均値が、ファイルに格納されるとともに画面上に表示される。その後、被校正流量計の上流側にあるバルブが閉じられ、天秤のゼロ点の計測、フレキシブルチューブの張力の計測が行われる。初期と終期の天秤のゼロ点、初期と終期のフレキシブルチューブの張力変動値、密封容器内気体の密度変動等を得られた質量流量結果に補正することによって最終的な質量流量が決定される。得られる質量流量  $Q_m$  は、次の式で書くことができる。

$$Q_m = \{(w - (F + f + w_0))_f - (w - (F + f + w_0))_i\} / t - dw_L/dt$$

ここで  $w$  は天秤の指示値、 $F$  はフレキシブルチューブの張力、 $f$  は浮力、 $w_0$  は天秤のゼロ点である。また、 $dw_L/dt$  は系全体のリークによる質量変化である。添え字  $f, i$  は、それぞれ終期条件と初期条件を表している。この式から計算された最終的な流量  $Q_m$  の標準不確かさは、0.06 ~ 0.15% であった。

## 1.2 極微小質量流量用 PVTt システムの基本構成と計測原理

図 2 は開発した PVTt システムの全体写真である。右側のステンレス容器(減圧チャンバー)の中に定積槽が収納されている。減圧チャンバーは、定積槽への外部温度変化の影響を避けるために 5Pa 以下まで減圧されている。流れを定積槽側と吸引ポンプ側に切り替えるための三方バルブは減圧チャンバー内部に置かれている。このシステムでは、定積槽内の圧力上昇に対しても、被試験流量計に働く差圧を一定に維持することができる自動圧力制御装置(APC)を設けることで PVTt システムによる一般の流量計の校正を可能にしている。

校正作業の概要は次の通りである。定積槽を数十 Pa 以下まで減圧し、定積槽内部の温度が一定になるのを待つ。その後、校正流量が得られるように被試験流量計の上流側、下流側圧力を設定し、吸引ポンプで流れを作る。流れが安定した後、三方バルブを用いて流れを定積槽側に切り替える。この時、計測時間の計測がスタートする。切り替えられた時のデッドボリューム内の圧力を初期圧力として記録する。いったん下がったデッドボリューム内の圧力が、この初期圧力になったときに三方バルブを切り替えて、定積槽への気体の流入を停止する。この時、計測時間の計測も終了する。定積槽内部の圧力温度が平衡になったときの圧力温度の値を終期条件として、定積槽の初期条件、計測時間とからこの時の質量流量を計算する。デッドボリューム内の初期圧力を計測終了のトリガーとして使用するのでそこでの終期圧力は 10Pa 以内で一致する。したがって、そこにおける質量補正量は不確かさへの影響は無視できる程度に小さくすることができる。定積槽の初期条件と終期条件から定積槽に流入した気体の質量を気体の状態方程式を利用して決定し、気体の流入に要した時間で割ることによってその時の質量流量  $Q_m$  を求める。 $Q_m$  は、次の式から計算することができる。

$$Q_m = M / t = \{VNg \cdot R (P_f / (Z_f T_f) - P_i / (Z_i T_i))\} / t$$

ここで、 $Ng$  は気体のモル質量、 $V$  は定積槽の容積、 $R$  は普遍気体定数、 $Z$  は圧縮係数である。添え字 " $f$ "," $i$ " は、それぞれ終期条件・初期条件を表す。デッドボリューム内に残存する気体の質量も同様の方法によって求めることができる。これらに実験的に得られた最終的な  $Q_m$  の標準不確かさは、0.00004–0.0015mg/min であった。

## 2. 表面処理方法の違いによる吸脱着量の定量的な評価試験

成分ガスの配管表面への吸脱着の影響は、希釈器においてはきわめて重要にもかかわらずこれまで定量的な評価は行われていない。ここでは、各種表面処理を施した配管材料を実際の測定条件下で試験し、その表面への吸着・脱離量を定量的に評価し、その結果から最も吸脱着が少ない表面処理方法を決定した。対象とした成分ガスは NO<sub>x</sub> 及び SO<sub>2</sub> の大気汚染成分ガスと、VOCs である。NO は、4.609ppm/N<sub>2</sub> を希釈した 100ppb 濃度、SO<sub>2</sub> は 4.665ppm/N<sub>2</sub> を希釈した 100ppb 濃度、VOCs は JH-9(9mix/N<sub>2</sub>):1ppm 及び 10ppb 濃度と TO-14(44 mix/N<sub>2</sub>):1ppm 及び 10ppb 濃度のものである。希釈ガスとしては S-N<sub>2</sub>(VOC フリー、純度 99.99995%)を使用した。VOCs、NO<sub>x</sub> そして SO<sub>2</sub> などの各成分の濃度計測に使用した分析器は、いずれも評価試験装置の下流側に直列に接続された。配管材料としては、316L ステンレスを使用し、電解研磨、酸化クロム処理、酸化シリコン処理を

施した管を試験した。図 3 に評価試験装置の全体を示す。

今回の一連の測定結果から吸脱着の影響はガスの種類と同程度に配管材料の違いによっても生じていることが明確になった。今回試験した表面処理方法の中では、試験した全ての気体に対して SiO<sub>2</sub> 管の結果が最も良かったが、CRP 管との差はそれほど大きくない。又シリコステール管もほぼ同等の性能を持っていることも分かった現在一般的によく使用されている EP 管の結果は予想以上に悪く、今後の検討課題になるものと思われる。さらに、以前から経験的に知られていたが、温度を上げることによって吸脱着は小さくなるということが実験的に確認された。

### 3. 標準希釈器の開発

標準希釈器とは、国家標準にトレーサブルな音速ノズル式流量計を組み込み、また希釈器に使用する全ての配管部品に対して酸化クロム表面処理(CRP 処理)を施した希釈器である。希釈器本体内部が図 4 に示してある。本装置は、1 本の希釈ガスラインと 3 本の成分ガス用ラインとから構成され、標準ガス濃度の 1/100 ~ 1/10000 に希釈調整することができる。本装置は断熱加工の施された恒温ボックスに組み込まれ、ボックス内部は、通常 80 ± 0.1 程度に保持される。また、全体を 150 にベーキングできる機能を有している。測定対象成分ガスは、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、VOCs でその濃度は 1ppm ~ 10ppm である。希釈ガスには、窒素ガスもしくは乾燥空気が使用された。各ラインの流量計の上流側に設けてある圧力制御バルブは、設定圧力をその値の 0.1% 以下で制御できる。使用された圧力計は、150 の耐熱性を有する半導体圧力センサーで、圧力測定の標準不確かさは設定値の 0.1% を超えない。各ラインに組み込まれている温度計センサーは、4 線式の 100 白金抵抗温度計で、温度測定の標準不確かさは 0.1 以内である。この希釈器によって希釈調整された校正用ガスの濃度の不確かさは、各流量の不確かさ、配管系における吸脱着量、濃度測定に使用した分析器の測定の不確かさ等から決定することができる。使用した三種類の容器詰め標準ガス、NO、SO<sub>2</sub>、VOCs、の濃度分析には、化学発光式窒素酸化物分析計(NO)、紫外線蛍光法 SO<sub>2</sub> 分析計、ガスクロマトグラフィーまたは全炭化水素分析計(VOCs)を使用した。

分析計を標準希釈器の下流に接続、分析計の指示値が 100% になるまでの時間を計測した。もし、配管部分での吸着がなければ分析計の出力はすぐに 100% となる。同様に、成分ガスを停止した後、脱着がなければ分析器の出力は短時間でゼロに戻る。試験の結果、常温よりは、80 の条件下の方が吸脱着し難いことが分かった。また、100% への立ち上がりやゼロへの回帰時間は、いずれも数分以内で現場での要求を十分満足する結果が得られた。次に、標準希釈器によって希釈調整された校正用ガス濃度を分析器で測定し希釈器に組み込まれた流量計で測定された流量比から算出された濃度と比較し、それらがどの程度の不確かさで一致するかを定量的に調べた。この試験に使用した容器詰め標準ガスは、CH<sub>4</sub>(956ppm)、NO(98.4ppm)の二種類である。この標準ガスの不確かさは 1% で、使用分析計の再現性は ± 0.5% である。それぞれの濃度分析に使用する計測器は、この参照標準ガスで値付けをした。分析計へ標準希釈器で希釈調製されたガスを導入し、分析計の指示値と標準希釈器が示す希釈濃度とを比較した。試験結果は、標準希釈器で希釈調製された校正用ガスの濃度値と希釈器で設定された濃度値との差の標準偏差は 0.5% 以内であることが確認された。この値は、使用した分析器の測定精度と同程度である。

### 4. 簡易型希釈器の開発

標準希釈器をもとに、現場での使用を前提に機能を最小限度に抑え、装置の小型化、使いやすさ等の点を改良した簡易型希釈器を試作し、その性能評価を行った。簡易型希釈器は、一本の成分ガスラインと 1 本の希釈ガスラインを備えており、これらラインには国家標準にトレーサブルな音速ノズルが組み込まれている。各音速ノズルの上流側には、自動圧力制御装置が組み込まれていて上流側圧力を設定圧力の 0.1% 以内に制御することができる。また、各ラインの上流側の温度を測定するために白金抵抗温度計が挿入されている。音速ノズルの下流側で二本のラインは合流され、希釈器の外の配管(分析器へつながる)と接続される。希釈器全体は、

二つのヒータによって 80 ℃ に加熱維持される。また、測定ガスを交換する時には、装置全体をベーキングするために 120 ℃ に加熱することができる。

試験した標準ガスは、標準希釈器の評価試験と同じ SO<sub>2</sub>,NO,VOCs の 3 種類である。評価方法も標準希釈器と同じである。希釈精製したガスを流し始めてから、分析器の出力が 100%になるまでの時間、および成分ガスラインを閉にした後、分析器の出力がゼロになるまでの時間を計測した。実験では、標準希釈器の場合と同様の 100%への立ち上がり、0%への回帰の時間は、NO,SO<sub>2</sub> に対しては平均して 3 分、VOCs に対しては 10~20 分という結果を得た。この数値は、希釈器の 90%応答時間という条件での既存希釈器の 30 分という数値をクリアしている。次に、既知の濃度を持つ標準ガスを希釈調整し、希釈調整したガスを分析器に流し込みその濃度を測定した。途中で吸脱着などがなければ、流量比から計算された濃度と分析器で測定された濃度は、流量比の不確かさ、分析器の不確かさ範囲で一致するはずである。流量比に関しては、国家標準にトレーサブルな流量計を使用しているのでその不確かさは明確である。流量比から計算された濃度と分析器で計測された濃度との差は、NO,SO<sub>2</sub> に関しては 1~3%で、この結果は、計算された濃度の標準不確かさ 1.3~1.8%と比べて妥当な値であると言える。一方、VOCs に関しては計算された濃度と分析器で計測された濃度との間に 10%~30%という大きな差が認められた。VOCs に関しては、その初期濃度の不確かさが明確でないこと、BTX 計の直線性の問題、GC/MS においてはキャニスターを使用することにおける不確かさ等、その不確かさを明確にできない要因が多いことが確認された。したがって、現段階では、VOCs の測定結果に関しては明確な評価は難しいといえる。使用した標準ガス濃度の不確かさを NO などの標準ガスと同程度と考え、分析器の再現性約 ±3~5%を考慮しても、上記の差を説明することはできないことなどから、上記の差の原因は分析器を含めた分析系にあると考えざるを得ない。具体的には、分析器の再現性、分解能、その校正に使用した標準ガス濃度の不確かさなどを考慮する必要がある。

## 研究のまとめ

希釈器に必要な 1mg/min 以下の流量標準を二つの方法で確立した。その不確かさは、流量に依存するが標準不確かさで 0.06~0.15%であった。PVTt システムでは、0.05mg/min レベルの標準も設定することができた。ただし、その不確かさは現段階では 1%を超える。今後、標準不確かさを 0.5%まで下げられるように改善していく予定である。数 mg/min~0.1mg/min までの流量標準の供給は 2004 年度中には開始されるだろう。

試作した簡易型希釈器は、予想通りの性能を有していることが確認された。既存希釈器と比べて現場におけるその信頼性に対する評価は高い。この装置で一番重要なことは、希釈調整された低濃度標準ガスの濃度に対して不確かさを明言できると言う点である。今回の評価試験の結果では、希釈率を含めた希釈器に依存する不確かさは、供給されるガスの圧力の変動も含めて約 0.6~0.8%と見積もられた。この結果を基に現状の希釈器の抱える希釈調整されたガス濃度の整合性の問題を解決することができるものと期待される。特に、VOCs の分析に関しては、希釈器部分の評価が確定したことによって、現状見逃されていた分析上の問題点、例えばキャニスターの個体差などが明確にされたことは重要である。また、これまでの分析方法の見直しや規制などにも適切な指針を与え得ることが可能になるものと考えられる。希釈器自体に関しての大きさや使い勝手に関しては今後改良の余地は残されているが、それらは本質的な問題ではない。今後は、開発や評価試験に関わった企業が中心になってこの希釈器のさらなる改良普及活動が重要になると思われる。

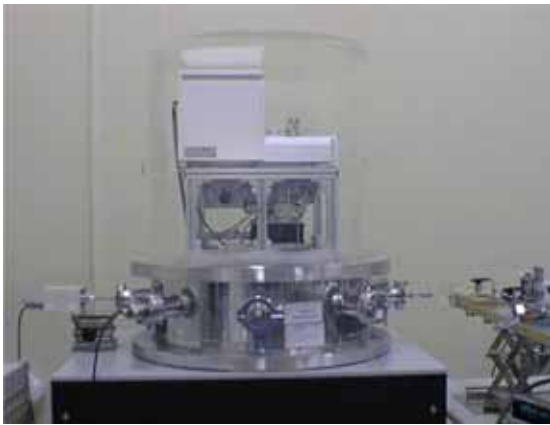


図1 密封容器内に設置された極微小質量流量発生装置の写真



図4 標準希釈器内部の写真



図2 PVTtシステムの全景写真



図5 簡易型希釈器の全景写真  
表示のある上のが希釈器の制御部  
バルブの付いた下のが希釈器本体  
ここでは縦におかれている



図3 吸脱着評価試験装置の全景図

## 研究発表

発表題目	掲載法/学会等	発表年月	発表者
Development of the primary standard for very low gas flow rates	第5回国際流量計測シンポジウム	2002年4月	中尾、高本、寺尾
Evaluation of the surface treatment methods for the standard dilution system	ガスクロマトグラフィー研究懇談会	2002年10月	中尾、三平、久保田、早瀬
Development of the PVT t system for very low gas flow rates	FLOMEKO 2003	2003年5月	中尾、寺尾、高本