

短報

窒素酸化物常時監視測定機の湿式法と乾式法のデータの比較

阿相敏明，君塚玲子
(環境保全部，情報交流部)

1 はじめに

平成8年10月25日に大気汚染に係る環境基準等が改正され，窒素酸化物等の測定方法に従来の湿式測定法(W法)に加え，乾式測定法(D法)が追加された。D法はW法に比べ，測定原理上，選択性の高い測定が行えるほか，吸収液の調整・交換・廃棄の作業が不要であるなど測定機の維持管理も比較的容易であるといった利点があり，世界では主流の測定法となっていることから，近年，我国でも普及してきている。本県においても平成15年度から窒素酸化物測定機にD法を導入した。そこで，測定データの経年変化，地域分布等を正しく評価するために測定方法の変更によるデータの較差について検討を行った。

2 検討方法

2.1 並行試験

一般大気環境測定局である綾瀬市役所において，平成15年4月1日から6月30日までの3ヵ月間，W法とD法の並行試験を行った。

測定方法

W法：吸光光度法(ザルツマン試薬を用いる)

D法：化学発光法

測定項目

一酸化窒素(NO)

二酸化窒素(NO₂)

窒素酸化物(NO_x)

2.2 全国データの比較検討

全国の大気汚染常時監視局で測定したNO_xのデータを比較検討した。H8年度においては全てW法で測定されているが，H14年度においてはD法(NO_x)の普及率は34.5%であった。気象条件，発生源条件等を考慮して，H8年度とH14年度のW法におけるデータの比により基準化し，H8年度のW法とH14年度のD法におけるデータの比較を行った。D法によるデータを真値とした場合のW法データの補正係数を次式で求めた。

$$\text{補正係数} = \left\{ \frac{(W/D)\text{局の}(H14/H8)}{(W/W)\text{局の}(H14/H8)} \right\}$$

3 結果

3.1 並行試験結果

4月はD法の測定機が導入当初で安定していなかったため，5月・6月の測定結果を表1に示す。また，両法における一時間値の差について表2に示す。

平均値で比較すると，W法に比べD法は，NOについては11.5%低く，NO₂については1.7%低く，NO_xについては4.5%低くなっていた。回帰式で比較すると，NOについては切片が-0.83，回帰係数は0.98であった。NO₂については切片が2.15，回帰係数は0.88であった。NO_xについては切片が1.16，回帰係数は0.91であった。

今回導入したD法は，従来のW法に比較して，NOについては低くなり，NO₂，NO_xについては，低濃度領域では高くなり，高濃度領域では低くなる傾向にあった。

また，両法における一時間値の差を見ると，平均ではW法の方がD法よりいずれもやや高い値を示した。差の最大，最小では，最小F.S 100ppbの20%以上を示すものもあったが，その差が(+)も(-)もほぼ同等であり，大きな偏りは見られなかった。

表1 綾瀬市役所におけるNO_x計の並行試験の結果(5~6月)

	NO		NO ₂		NO _x	
	湿式(x)	乾式(y)	湿式(x)	乾式(y)	湿式(x)	乾式(y)
最大値 (ppb)	144	138	69	63	210	189
最小値 (ppb)	1	0	2	0	3	1
平均値 (ppb)	8.3	7.4	23.3	22.9	31.6	30.2
平均値の差 (%)	11.5		1.7		4.5	
回帰式 (ppb)	Y=0.98X - 0.83 r=0.99		Y=0.88X+2.15 r=0.98		Y=0.91X+1.16 r=0.99	

(n=1410)

表2 並行試験における湿式法と乾式法の時間値の差

	NO	NO ₂	NO _x
最大 (ppb)	18	14	26
最小 (ppb)	-27	-8	-20
平均 (ppb)	1.0	0.6	1.6

(n=1391)

3.2 全国データの比較検討結果

表3 湿式測定機と乾式測定機の測定データの比較(全国)

			n	年平均値(ppb)		H14 /H8	補正係数
				H8	H14		
一般局	NO ₂	W W	928	17.1	15.9	0.93	
		W D	459	18.3	16.2	0.89	0.95
		全局	1,387	17.5	16.0	0.91	
	NO	W W	928	12.0	10.0	0.83	
		W D	459	12.9	8.4	0.65	0.78
		全局	1,387	12.3	9.5	0.77	
NO _x	W W	928	29.1	25.9	0.89		
	W D	459	31.4	24.6	0.78	0.88	
	全局	1,387	29.9	25.5	0.85		
自排局	NO ₂	W W	212	31.6	29.1	0.92	
		W D	141	34.7	30.2	0.87	0.95
		全局	353	32.8	29.5	0.90	
	NO	W W	212	49.2	40.2	0.82	
		W D	141	56.7	40.1	0.71	0.87
		全局	353	52.2	40.2	0.77	
	NO _x	W W	212	80.8	69.3	0.86	
		W D	141	91.4	70.3	0.77	0.90
		全局	353	85.0	69.7	0.82	

全国データを用いたW法とD法の比較検討結果を表3に示す。また、H8年度のW法とH14年度のW法とD法の関係についてNO₂を図1に、NOを図2に、NO_xを図3に示す。

W法における年平均値はD法(真値)に対し、NO₂については、一般局、自排局とも5~6%高く、NOについては、一般局で28%、自排局で16%高く、NO_xとしては、一般局で14%、自排局で12%高くなっていたことが推測された。

4 考察

並行試験結果及び全国データの比較検討結果ともW法はD法に比べNO₂で数%、NOで15~30%程高くなっていることが推測された。W法においてはNO₂ガス導入試験によりザルツマン係数0.84、酸化率70%とされているが、ザルツマン係数は濃度依存性があり、低濃度領域でそれよりも大きくなることが推測され、またバブラーの目詰まり等によるNO₂の吸収効率の低下が指摘されている。本検討結果からはザルツマン係数は一般局も自排局も0.88と0.84より大きく、また、酸化率はそれぞれ85%、76%と実際には70%に比べかなり高いことが推測された。

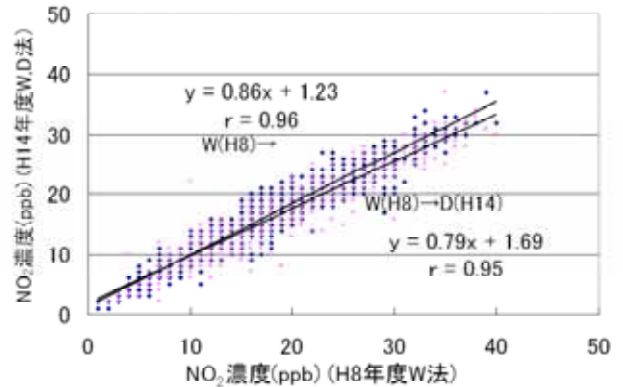


図1 NO₂濃度の湿式法と乾式法の比較(H8→H14)

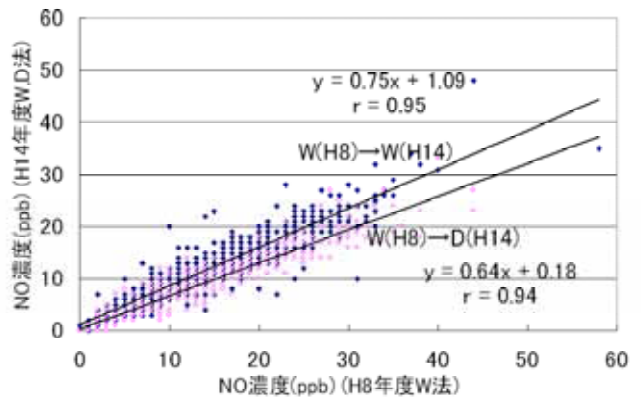


図2 NO濃度の湿式法と乾式法の比較(H8→H14)

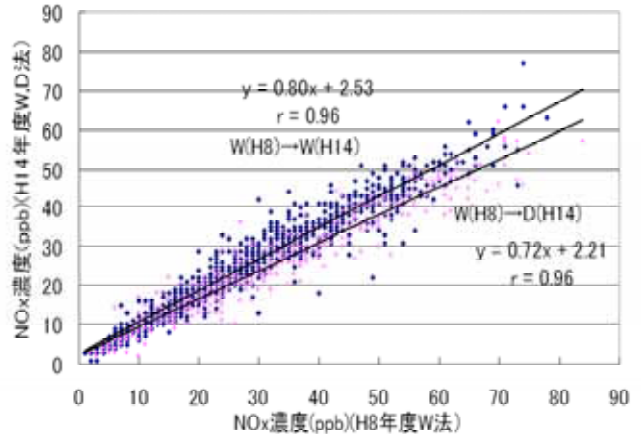


図3 NO_x濃度の湿式法と乾式法の比較(NO_x)(H8→H14)