連 載

大気中ならびに発生源における 窒素酸化物の測定法とその問題点

— 精度の確保と妨害物の除去 — (最終回)

Measurement of Nitrogen Oxides in Ambient Air and in Stack Gas

玉 置 元 則 *・平 木 隆 年 *

(2) 自動分析法における問題点

1) 問題点の概要

わが国では、自動分析は、主に化学発光法と赤外線吸収法で行われているため、ここでは主にこの両者についての問題点を整理する。これらには、コンバータの問題、干渉成分、 NO_x 溶解、応答特性等が含まれる。

表29 発生源用 NO_x 計の干渉成分に関連する主な試験項目

項 目	目 的
コンバータの還元率 (NO_2)	O_2 濃度の高い煙道等で NO が NO_2 に酸化される。 O_2 共存下で $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ 還元コンバータがどの範囲まで有効かを調べる。また、共存する O_2 濃度と還元率との関係を調べる。
コンバータの NH_3 変換率	コンバータの種類と温度によっては、 NH_3 は干渉成分となる。反応として、 NH_3 が N_2 に分解する以外に、 O_2 との作用で NO の生成も考えられるため、反応促進因子である NH_3 と O_2 の影響ならびに抑制因子である NO 濃度と変換率との関係を調べる。
干 渉 成 分 (CO_2 等)	ほとんどの測定機は CO_2 の干渉を受ける。その誤差を少なくするための対策はなされているが、各測定機の CO_2 による総合的な影響を調べる。炭化水素等についても調べる。
バランスガスの違いによる影響 (O_2)	O_2 濃度の高い煙道ないしは O_2 濃度の変動の大きい煙道での測定を考慮し、 O_2 干渉の有無を調べるとともに、コンバータの効率試験のための基礎資料を得る。

表29に自動測定機の性能を調べる試験のうち、干渉成分に関連する項目を示す。これらは主にJIS B 7982に基づくものである。

この中には、JIS通りに行っても、その目的にかなった結果の出にくい項目や、JISに規定されていなくとも調べる必要のある項目も含まれる。前者の例では、コンバータによる NH_3 の変換率を求める際は、 NO を含まない系で試験を行うが、現実の排ガスでは NH_3 と NO の共存する系であり、通常の条件で両者を共存させて試験すれば、元の NO 値より低くなり、 NH_3 干渉試験の目的と異なった結果を生じることがある。

また、後者の例では、 O_2 干渉とでも言えるか、コンバータの還元率を求める際、排ガス中には、極端に O_2 の少ない系もあるが、 O_2 がある範囲を越えて少なくなれば、 NO_2 が還元されない場合もあるため、それに関する試験も必要と思われる。

2) コンバータの還元率

排ガス測定用の NO_x 計の中で、高い市場占有率を有する化学発光法と赤外線吸収法の測定機は、基本的には NO 測定機であるが、 NO_x コンバータを付加することにより、 NO_2 も加算して測定することができる。

排ガス中の NO_2 はコンバータ上において、 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ の反応を起こし、 NO に還元される。コンバータの性能向上により、低温(200~400℃)においても95%以上の還元率を有するものが各機種に用いられている。しかし、反応そのものは、 $\text{NO}_2 = \text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ で示される熱解離反応に基づいているため、還元率は温度および O_2 濃度の影響を受ける可能性がある。

特に、 O_2 濃度がゼロの場合、還元率が低下する傾向が見られる。これは、上式の反応から考えると逆の結果のように思われる。したがって、この反応を低温で起こさせている還元触媒の表面状態が何らかの理由で不活性になるためと推定するのが妥当のようである。

* 兵庫県立公害研究所 主任研究員

Motonori TAMAKI, Takatoshi HIRAKI.

しかし、通常の条件下では、コンバータは O_2 が共存していれば、200ppm程度までの NO_2 に対して約100%の還元率を有している。

なお、前述のように、コンバータの設置場所は、 N O_2 の溶解損失と O_2 による酸化とのかねあいで決められる。

3) コンバータのアンモニア変換率

NH_3 で NO_x の低減をはかっている施設等では、最近、 NH_3 排出濃度が低下する傾向にあるが、操業状態によっては100ppm近い濃度に上昇することもあり、大きな測定誤差を生じる可能性を含んでいる。

NO_2 の NO への還元は、前述のように熱解離反応を利用して行われるが、これは150℃あたりから始まり、600℃程度でほぼ完全に行われる。このため、当初、高温形のコンバータが多く使用されていたが、この方式では NH_3 が正の誤差を与えることが明らかになってからは低温コンバータが主流になっている。

J I Sでは、 NH_3 を空気で希釈して、 NH_3 の変換率を調べると規定されているが、 NH_3 は高温のコンバータ上で、次式の反応を起こし、 NO に変換されると考えられているため、煙道で必ず共存している O_2 および NO の影響も調べる必要があると思われる。

測定機のゼロ指示値が NH_3 濃度の上昇とともに、また、 O_2 濃度の上昇とともに増加する場合が多いが、これはコンバータ上での酸化反応に基づいていると考えられる。しかし、 NO が共存した場合、この酸化反応が逆に進行すると考えるよりは、まったく新たな反応（脱硝反応）が起き、 NO が失われると考える方がよいようである。

したがって、煙道中に NH_3 が共存する場合は、50 ppm程度の濃度であっても、かなり大きい干渉影響を受けるため、 NH_3 を試料ガスから除去するための対策を講ずる必要がある。そして、すでに各測定機には、ケイソウ土系の吸着剤、常時水洗式スクラバ、あるいは分解器等を用いて、 NH_3 を除去する対策がとられつつある。

4) 二酸化炭素等による影響

[化学発光法に対する二酸化炭素の影響]

化学発光法では励起された NO_2^* は共存する成分と衝突することによって、光エネルギーを放射することなく基底状態の NO に戻るクエンチング現象（消光作用）がある。例えば、排ガス中に多量に共存する二酸化炭素（ CO_2 ）と水分により発光強度が弱められ、負

の影響を与えることが考えられる。しかし、水分の場合は、排ガスを除湿器を通して水分濃度を約0.7%と低く抑えていることと、スパンガスを除湿器の前から導入するシステムを採用しているため、スパンガスにも水分が含まれており、スパン校正時に影響が相殺された形となっている。

Matthews等は発生源での化学発光法による NO_x 測定に関する妨害物について検討し、主な因子は共存ガスによる消光作用であるとして、 H_2O 、 CO_2 、 H_2 、 O_2 、 CO ならびにアルゴン（ Ar ）の影響を調べている¹⁰⁶⁾。その結果、物質によってその効果は異なり、 CO_2 や H_2O の消光効果は大きかったと報告している（図-22）。

また、Campbell等も H_2O と CO_2 の消光作用を詳しく調べている¹⁵⁶⁾。彼等によると、 NO : 10.5~515ppm、 H_2O : 1.74~12.61%で、消光作用は-0.33~-0.71%誤差/% H_2O であった。この妨害は除湿器（Perma Pure Dryer）の使用で除去できる。 NO_2 測定では、除湿器の壁面に吸着するため、正確には調べられていない。一方、 NO : 30~645ppm、 CO_2 : 0.61~6.84%で、消光作用は-0.36~-1.10%誤差/% CO_2 であった（表30）。

なお、大健等は、化学発光法7台、赤外線吸収法3台、紫外線吸収法2台の合計12台の自動測定機を用いた比較試験において、 CO_2 の妨害については、赤外線

図-22 化学発光法における相対的な発光と試料成分との関係¹⁰⁶⁾

表30 化学発光法によるNO_x測定での消光作用¹⁵⁸⁾

%CO ₂	ppm NO	%誤差/%CO ₂
0.61-0.71	67.5-645	-1.11±0.20
0.96-1.03	51-504	-1.13±0.08
1.37-1.70	30-661	-1.07±0.39
2.45-2.98	50-505	-0.32±0.04
3.35-3.51	31-315	-0.54±0.07
4.82-4.89	50-508	-0.29±0.03
6.74-6.84	32-316	-0.28±0.02
2.45-6.84	30-508	-1.10±0.27
0.61-1.70	30-645	-0.36±0.09

吸収法：正の誤差，化学発光法：負の誤差，紫外線吸収法：影響を受けない，という傾向がはっきりと表れていたと報告している（図-23）¹⁵⁹⁾。

CO₂による負の影響は，反応槽の構造，内圧，流量条件によって変わる。この影響の除去対策としては励起NO₂*とCO₂との分子間距離を離し，衝突確率を少なくすることにあり，主に次のような対策がたてられている⁸⁶⁾。

- 1) 反応槽内圧を減圧にする。
- 2) O₃を含む酸素または空気流量を増加するか，試料ガスを清浄空気希釈する。
- 3) スパンガスとしCO₂を含むものを用いる（CO₂濃度の変化が激しい場合には適用できない）。

これとは別に，スパン校正時に，電気的にスパン指示値を数%少なく指示させるスイッチを入れて校正する方法も用いられている。これは，干渉影響が全域で一定であるため，あるCO₂濃度に相当する消光作用を電気的に補正し，影響を少なくしているものである。実際に使用している方式で見て，減圧式より常圧式の方がCO₂の影響を大きく受けており，この干渉影響

図-23 NO濃度におよぼすCO₂干渉¹⁵⁹⁾
(ボンベガス，345ppmNO/N₂，CO₂14.9%)

率はCO₂濃度に依存するが，NO濃度には依存しないようである。

〔赤外線吸収法に対する二酸化炭素の影響〕

一方，赤外線吸収法も原理的には水分やCO₂の干渉を受ける。一般的には，除湿器によって排ガス中の水分を約0.7%まで除くが，それでもNO換算値としてかなり大きな影響が残る。水分やCO₂の影響を除く方法としては，ゼロおよびスパンガスを除湿器の前から導入し，校正ガスにも水分を保有させて，水分の影響を相殺したり，ガスフィルター，固体フィルターあるいは図-18に示す特殊光学系（補償形）を用いて影響を少なくする方法がとられている。

特殊光学系では，前述のように，2個の検出器を用い，一方では，[NO+CO₂+H₂O]の出力信号を，他方では，[CO₂+H₂O]の出力信号を取り出し，両者の値の差からNO濃度を求める方式である。しかし，信号を電気的に演算処理する際の係数が試験ガス条件にうまく適合していない場合，補正不足あるいは補正過剰となり，補正誤差が起きることがある。

排ガス中のCO₂は，化学発光法の場合は負の影響を，赤外線吸収法の場合は正の影響を与えるが，前者では，NOがまったく存在しなければCO₂は影響を与えないのに対し，後者では，NOがまったく存在しなくてもCO₂は正の影響を与える。

〔その他の物質による影響〕

炭化水素による干渉は，赤外線吸収法においては原理的に存在し，化学発光法においても起こりうる可能性がある。しかしながら，排ガス中の炭化水素濃度の測定例はほとんど報告されておらず，実煙道中の濃度把握も含めて，これに関する問題は，なお今後の検討課題として残されている。

一方，燃焼排ガス中には，SO₂が3,000ppm程度含まれていることがしばしばあり，コンバータが劣化する等の問題も起きている。また，赤外線吸収法NO_x計は同じ仕様の測定機の一部の変更のみでSO₂測定機に変わるものもあり，特に干渉影響が考えられる。しかし，現在市販されている測定機では，SO₂による干渉はほとんど認められず，同時に共存すると考えられている硫酸ミストによる測定機の劣化に関する問題の方が主要であるように思われる¹⁴⁶⁾。

5) バランスガスの違いによる影響

化学発光法NO_x計についてのO₂干渉はすでに報告されている。1977年，Matthews等は，種々の共存ガスによる消光作用を調べた際，O₂の消光作用はCO₂

の1/10程度であったとしている¹⁰⁸⁾。

一方、Zabitsky等は、化学発光法でNO濃度を校正する際のキャリアーガスの影響について調べた結果を、1984年に発表している¹⁶⁰⁾。従来、CO₂やH₂O等に見られるこの妨害は消光理論(消光作用)で説明されていたが、測定装置によっては理論値と一致しない場合があった。彼等は、その差を説明するために、消光理論以外に、ガス粘性抵抗に起因する毛細管での物質輸送に関するモデルを提出した(図-24)。キャリアーガスとして、Ar, CH₄, CO₂, O₂, He等を用いて調べたところ、消光理論のみで説明されるものと、それに粘性抵抗の影響を加えることによって説明されるものが含まれていた。しかし、O₂の負の妨害はこれによっても、十分には説明されていない。

彼等は、消光その他を考慮して、理論的にはO₂20%で約-2.5%の影響率が考えられるが、実際の測定では、-7%の大きな影響率であったことを報告している。

このO₂による干渉については、次の2点から考えて、極めて重要であると思われる。1点は、実際の煙道排ガス中では、O₂濃度は0~21%と広い範囲で出現する、言いかえれば、必ずどの煙道でも共存し、かつ他の成分に比較して高濃度で存在すること、もう1点は、前述のCO₂干渉を考える際に、CO₂濃度とO₂濃度は、ほとんどの煙道で[CO₂] + [O₂] ≈ 21%に近い値を示すため、CO₂の干渉と対をなすものである。

通常、測定機のスパン校正は容器入りNO標準ガスで行われるため、バランスガスはN₂である。しかし、排ガス中には多くの場合、O₂が共存する。したがって、

図-24 化学発光法によるNO測定でのレスポンス ($R = [\text{NO}]_{\text{ind}} / [\text{NO}]_{\text{act}} *$) と希釈空気のマール分率 (X_d) との関係¹⁶⁰⁾

□: 消光理論 ▽: ここで使用したモデル
△: Folsom等のデータ
(◇, +: CO)

* $[\text{NO}]_{\text{ind}}$: 表示されたNO濃度, $[\text{NO}]_{\text{act}}$: そのマール分率での実際のNO濃度

校正時と測定時の条件は大きく異なっており、この条件差についても検討が必要である。

これらについての報告はほとんど見あたらないが、赤外線吸収法測定機に対する干渉は少ないものの、化学発光法の測定機は、CO₂の場合と同様に、同程度の大きな影響を受ける場合があるようである。

一部の化学発光法NO_x計で見られる、このO₂干渉は、検出器で起こる以外に、コンバータを含む前処理部でも起きているようであり、これが、消光作用によるものか、毛細管でのガスの粘性抵抗によるものかは明らかではない。また、赤外線吸収法NO_x計に対するO₂の干渉は、「溶媒効果」に類する影響によって起きる可能性もあるが、その程度については明確にされていない。

6) NO₂の溶解損失

通常の燃焼排ガス中のNO_x濃度は大部分がNOであり、NO₂は数%にすぎないが、 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ の反応がO₂濃度の高い場合、および温度が低い場合には右側に進行し、NO₂濃度が増加する²⁹⁾。ほとんどの測定機は、除湿器あるいはスクラバを設置しているため、これらの部分におけるNO_xの溶解損失が懸念される。矢田部は水分を含むNO、NO₂、SO₂およびO₂を混合した模擬排ガスによりNO_xの溶解損失に関する実験を行い、電子冷却方式と半透膜チューブ方式の除湿器とでは、あまり大きな差は見られないが、定電位電解法では設置したスクラバ等で影響を受け、信頼性ある測定値が得にくいことを示している^{26,88)}。

この対策として、前述のように、装置の応答速度を速くする、ドレンとの接触時間を短くする等がなされている¹⁴⁶⁾。

7) 測定機の応答時間

NO_xの排出基準ではNO_x濃度と同時にO₂濃度も測定し、基準O₂濃度に換算することになっている。したがって、NO_x計とO₂計との間に応答時間の差があれば、当然換算NO_x値に誤差を生じることとなる。JIS改定時の検討結果では、誤差率を5%以内に収めようとするれば、適用範囲は応答率90%の場合でも、O₂濃度は7.3%以内、応答率50%に至ってはO₂濃度は2.1%以下でしか使用できないとなっている。このことから、NO_x計とO₂計との間に応答時間に差がある場合は、デットスペース等の機械的手段または、電気定数等の電気的手段によって、応答時間を調整して一致させなければ誤差を生じる。特に、起動または停止時のようにO₂濃度が高い場合には注意が必要である²⁶⁾。

なお、酸素換算における、換算値誤差範囲を示した報告も出されている¹⁶¹⁾。

4. 5. 自動測定機の精度の確保と測定法相互間の比較

発生源における自動測定機間の比較試験はほとんど行われていない¹⁶²⁾。測定法間の比較の大半は、PDS法あるいはZn-NEDA法の化学分析法と自動測定機間のものである。

米国EPAは発生源のSO₂とNO_x測定に湿式法を採用しているが、この方法では種々の人為的誤差が含まれる。ニューヨーク州では、簡便性、信頼性、再現性、迅速性、連続性および低価格の点から、短時間の発生源測定として自動測定機の使用を提案してきた。1974年、Shen等は、この見地から、比較実験を行い、その結果、NO_x測定では紫外線吸収法や赤外線吸収法よりも、化学発光法の方が優れていると報告している¹⁶³⁾。

翌年、Shen等は、さらに、EPAで用いられているPDS法は問題点が多いため、物理的な測定法の方が優れているとし、化学発光法、紫外線吸収法、分散型赤外線吸収法、定電位電解法を比較し、次のことを報告した(表31)¹⁶⁴⁾。比較した方式の中では、可搬性の点で問題はあがるが、化学発光法がもっとも正確で、妨害物質も少なかった。紫外線吸収法は操作の複雑さと可搬性の点で問題がある。定電位電解法は短時間の測定には使いうるが、正確性では劣っている。全般的に見て、各測定法にはまだまだ改良の余地があるとしている。

わが国でも、1975年頃から、いくつかの比較検討が行われた。森谷等は、NO_xの排出基準の施行に伴い、測定法の検討および発生施設の種類のNO_x排出濃

度の傾向を検討した。36工場での測定のうち、同一施設で同時測定の場合、PDS法による測定値を化学発光法による値と比較すると、両者の相関係数は0.96となり(図-25)、後者の自動測定機としての有用性を確認している¹⁶⁵⁾。

大健等は前述の自動測定機12台を用い、実煙道で行った比較試験において、次のことを報告している¹⁶⁶⁾。稼働率90%を越えたのは8機種であった。化学発光法はゼロ安定性に優れていたが、スパンドリフトは測定法間の差というより、測定機毎に差が見られた。また、NO_x濃度は化学分析法での値より自動測定機による値の方が低めの傾向を示していた。

静岡県公害防止センターは、1974年に化学分析法の比較、および最大11機種のNO_x計を用いての、ボイラー排ガス、焼却炉排ガスでの比較試験を行っている^{31,166)}。化学分析法はPDS法、Zn-NEDA法、硝酸イオン電極法の3種であるが、200ppm程度以上の高濃度では、PDS法が安定した値を示すが、100ppm以下程度の低濃度ではZn-NEDA法で比較的良好な結果が得られ、硝酸イオン電極法は両者の中間となる特徴を有していた。しかし、実排ガスの測定では3種の分析法間に明確な差は認められず、同時に測定したNO_x計の平均値より10%程度高めの値であった。NO_x計間では、測定原理の差よりも、機種による差の方が大きい傾向が見られた。

桐元は、定電位電解法NO_x計とZn-NEDA法を比較し(図-26)、両者の値について、相関係数：0.876、回帰係数：1.178とかなりよい直線関係を得ている。しかし、測定値間のバラツキが大きく、この原因の一つとして、採取時間のズレの影響を考えている¹⁶⁷⁾。

神奈川県公害センターは、迅速PDS法、Zn-NEDA法、化学発光法、赤外線吸収法、紫外線吸収法の

表31 発生源用NO_x自動測定の各方式の評価¹⁶⁴⁾

項目	化学発光法	定電位電解法	紫外線吸収法	分散型赤外線吸収法
正確度	最優	改良の余地	改良の余地	改良の余地
妨害因子	捕集速度, 圧	温度, SO ₂	水, 温度, 圧	水, 温度, 圧
安定度	良	やや劣	良	良
価格	6,000ドル	3,000ドル	6,000ドル	4,500ドル
可搬性(容積, 重量)	劣 (7ft ³ , 140 lbs)	良 (1ft ³ , 10 lbs)	劣 (4ft ³ , 100 lbs)	良 (1ft ³ , 25 lbs)
多機能性	NO, NO ₂	NO, NO ₂ , SO ₂	NO, NO ₂ , SO ₂	NO, NO ₂ , CO, CO ₂ , O ₂
操作性	並	良	並	並
応答時間	良	良	良	良
耐久性	不十分	良	良	良

図-25 化学発光法とPDS法とによるNO濃度の関係¹⁶⁵⁾

図-26 定電位電解法とZn-NEDA法とによるNO_x測定値の比較¹⁶⁷⁾

5種の測定法を比較検討している¹⁶⁸⁾。各々の測定法間の相関性はよく、なかでも自動分析法による測定値間の相関係数は、0.99以上で、特に高い相関性が見られた。測定値の変動は一般に小さいが、迅速PDS法の変動係数は11%と高い値であった(表32)。

また、佐俣等はPDS法、化学発光法、定電位電解法を用い、ばいじんや水分が多量に含まれる固定発生

表32 種々の測定法による発生源NO_x測定値の変動係数¹⁶⁸⁾

測定施設	迅速PDS法	Zn-NEDA法	化学発光法	赤外線吸収法	平均
石油加熱炉1	8.9	0	3.1	1.4	3.4
2	13.6	2.9	1.8	0	4.6
ガラス溶融炉1	8.9	5.1	1.5	1.7	4.3
2	19.0	13.5	14.7	12.1	11.5
3	11.8	8.0	2.9	—	7.6
ボイラー1	4.0	5.2	2.9	2.3	2.4
平均	11.0	5.3	4.5	3.5	4.9

源のNO_xを同時に測定し、次の知見を得た(表33)¹⁶⁹⁾。

- 1) NO_xが800ppm前後の高濃度では、測定値はよく一致したが、50ppm以下では測定法間の値のバラツキが大きくなった。
- 2) ミストが多量に含まれる排ガスでは、PDS法より自動分析法の方が、10~30%低い値を示した。
- 3) ばいじんが多く、燃焼条件の異なる施設では、稼働条件によってPDS法の値のバラツキが大きくなった。

このように見てくると、特殊な干渉成分がないかぎり、自動分析法間のデータの差は少ないように思われる。また、それらをPDS法やZn-NEDA法の化学分析法と比較しても、データ間の互換性はよい。現在、主に用いられている自動測定機は、いずれの機種においても、NO_xの排出基準値の遵守状況の確認等に充分威力を発揮しそうである。

一方、米国EPAでは、測定機の精度を確保するため、系統的な研究を続けている。

例えば、EPAの環境監視保全研究所の品質保証部が発生源用のSO₂ならびにNO_xの長期間監視装置の精度と信頼性を評価している。具体的には、SO₂ならびにNOを含む標準ガスシリンダを各企業に送り、それを測定機で分析することによって行っている。19種類の測定機で分析したところ、10%の精度を確保できなかったのは半数以下で、全体としていずれもよい性能を示していた¹⁷⁰⁾。

また、同所は、後に、固定発生源測定法についての性能検査プログラムとその検査結果を紹介している。乾式ガスメータのオリフィス検査では、EPAの真の値に対し、参加機関の平均誤差は春期調査で5.7%、秋期調査で4.1%であった。SO₂計、NO_x計についての平均誤差はそれぞれ3%と15%であった¹⁷¹⁾。

表33 発生源NOおよびO₂の各測定法相互の比較の一例¹⁶⁹⁾

測定施設	測定方法	回帰式	相関係数 r	試料数 n
LPGだき ボイラー	NO _x PDS法(X)-化学発光法(Y)	Y = 0.87 X + 5.47	0.99	16
	PDS法(X)-定電位電解法(Y)	Y = 0.95 X + 1.95	0.99	16
	化学発光法(X)-定電位電解法(Y)	Y = 1.16 X - 7.74	1.00	16
	O ₂ 磁気法(X)-定電位電解法(Y)	Y = -0.08 X + 6.5	0.15	16
ガラス溶融炉 排煙脱硫装置 入口	NO _x PDS法(X)-化学発光法(Y)	Y = 0.45 X + 323	0.69	16
	PDS法(X)-定電位電解法(Y)	Y = 0.47 X + 287	0.68	16
	化学発光法(X)-定電位電解法(Y)	Y = 0.86 X + 131	0.79	16
	O ₂ 磁気式(X)-定電位電解法(Y)	Y = 1.03 X + 0.85	0.54	16

4. 6 ま と め

排ガス中の NO_x 測定は主に化学分析法として、PDS法とZn-NEDA法の2種、自動分析として、化学発光法と赤外線吸収法の2種により行われている。

化学分析において、PDS法とZn-NEDA法は同等の分析精度を有していると思われるが、 O_3 で迅速に酸化した場合、PDS法の方が、操作条件にわずらわしさはあるものの、全体的な評価としての操作性に優れているようである。しかしながら、HCl等の干渉成分の影響は防ぎにくい。一方、自動分析の両者もほぼ同等の精度を有しており、これに加えて紫外線吸収法ならびに定電位電解法も目的によっては有用と思われる。紫外線吸収法は現在のところ、普及度は低いものの、妨害物の影響を受けにくく、性能も優れているため、今後広範囲で使用される可能性もある。

化学分析の場合はもちろんそうであるが、自動分析においては、干渉成分の除去、コンバータ、測定機の保護を考えた時、水分とダストの除去を中心とした前処理、サンプリング方法の確立と選択は極めて重要である。さらに、コンバータの選択とその性能を最大限発揮させる測定システムにて連続測定することが肝要である。

実験方法も含めて言えば、コンバータ等前処理部の影響、 NH_3 の妨害、さらにはバランスガスの違いによる影響について懸念される部分が残され、また、化学発光法では、従来から言われている CO_2 による負の干渉の問題は大きい。

現在、測定機の性能を評価する場合、干渉成分の影響は、個々の物質についてなされているが、実煙道を考えると、総合的に評価するのが望ましいと思われる。また、その試験方法においても、測定システムとして個々の部分について行うのではなく、すべてを組み込んだ形で測定機という観点から検討するのが望ましいように思われる。

自動分析法によるデータをPDS法等の化学分析法によるデータと比較した場合、よい一致が見られるため、発生源での NO_x の監視には、今後一層自動測定機が使用されるものと思われる。

5. お わ り に

NO_x 測定という言葉を目にした時、その人の立場と興味の持ち方によって、まず、環境大気中での測定を思いうかべる場合もあるし、頭から発生源での分析を想定する場合もあり、その言葉の中に異なったイメー

ジが混在している。そして、両者の測定法は、全く異なった対象を扱っているかと錯覚するほど、測定操作あるいは使用装置に差が生じることがある。どの物質を対象としてもそうであろうが、一般に大気汚染物質の測定は、程度の差はあれ、両測定法間に差異はあるが、 NO_x においては、その測定法の違いが象徴的である。

もっとも異なる点の一つは、妨害物対策を中心としたサンプリング法であり、ダストや湿度、高濃度の妨害物の存在を考慮すれば、通常発生源での測定の方が困難である。しかし、濃度の点から言えば、一般環境の方が困難であり、感度のよい測定法の選択と長時間の試料採取が要求される。したがって、一見異なる測定法に見える主要な点は、狭義の意味での分析法にあるのではなく、サンプリングを含めた前処理、採取装置、妨害物の除去装置等の部分に存在する。

しかしながら、これらの部分を取り除いた裸にした分析装置においてすら、両者共通に使用しうるのは極めて少なく、 NO_x に関して言えば化学発光法一種と限定してもよさそうである。この方法が両者の測定を可能にしているのは、選択性もさることながら、すばらしい直線性にある。

化学分析法として、一般環境では、ザルツマン法、発生源ではPDS法、Zn-NEDA法があり、自動分析では、一般環境でザルツマン法、発生源では赤外線あるいは紫外線吸収法があり、それぞれ特色を有し、有用であるが、現在のところ、一般環境においても、発生源においても、どちらかという、化学発光法を中心とし、あるいはそれと比較して測定法の将来性の議論が展開されざるをえないのは、前述のことと無関係ではない。

今後とも、 NO_x の測定に関しては、自動化、省力化がはかられるであろうが、その中でたえず選択性、精度の確保、短時間の測定の可否等の要因について検証されねばならない。また、当面する問題としては、装置の校正方法を中心とした分析法を取りまく周辺の課題の整理とその解決であろうか。

さらに、付け加えれば、光化学スモッグ、酸性雨や種々の複合的な汚染を考慮すれば、大気汚染を総合的に把握することが、今後とも必要であり、多成分の同時監視についても関心が寄せられており、この観点からは、発生源におけるイオンクロマトグラフの利用は簡易測定以上の意味を持っているものと思われる。

最後に、本稿記載に当り適切な御助言をいただいた、次の各氏に心からお礼申し上げます。大阪大学名誉教授 新良宏一郎博士、元埼玉大学教授 八巻直臣博士、国立公害研究所分析室長 溝口次夫先生、㈱島津製作所技師長 坂田 衛博士、電気化学計器㈱専務取締役 森 正樹先生、ならびに当研究所、鳥橋義和部長。

引用文献

- 1) 中央公害対策審議会大気部会、窒素酸化物等に係わる環境基準専門委員会：窒素酸化物等に係わる環境基準についての専門委員会報告および資料、大気汚染研究、7, 33 (1972)。
- 2) 中央公害対策審議会大気部会：二酸化窒素に係わる判定条件等についての中央公害対策審議会専門委員会報告、同誌、13, 111 (1978)。
- 3) 日本化学会：窒素酸化物、丸善 (1977)。
- 4) National Research Council編：窒素酸化物 (和田 攻、他訳)、東京化学同人 (1979)。
- 5) U S E P A : Air quality criteria for nitrogen oxide, Air pollution control office publication, No AP-84 (1971)。
- 6) 玉置元則：環境技術、1, 413 (1972)。
- 7) 新良宏一郎編：環境大気概説、環境技術研究会 (1985)。
- 8) 鈴木 伸編：大気環境の科学 1、大気的光化学、東京大学出版会 (1979)。
- 9) 玉置元則、平木隆年、渡辺 弘：大気汚染学会誌、20, 71 (1985)。
- 10) 大喜多敏一：公害と対策、19, 1186, 1287 (1983)。
- 11) 玉置元則：環境技術、9, 799, 891, 929 (1980)。
- 12) 環境庁：昭和62年版環境白書 (1987)。
- 13) 山中芳夫：P P M、17, 58 (1987)。
- 14) 吉村哲彦、渡辺 弘、大気汚染学会誌、19, 359 (1984)。
- 15) 渡辺 弘、他：同誌、18, 300, 308 (1983)。
- 16) 荒木 峻、高橋 昭：大気汚染の機器分析、化学同人 (1967)；大気汚染の自動分析、化学同人 (1974)。
- 17) 日本分析化学会関東支部編：公害分析指針、共立出版 (1972)。
- 18) 中土井 隆：環境技術、2, 109 (1973)。
- 19) 坂田 衛、鶴田 渉：産業公害、10, 2160 (1974)。
- 20) H. J. Peperstraete : Phys-Chem. Behav. Atmos. Pollut., 68 (1982)。
- 21) U S E P A : EPA-600/9-85-029 (1986)。
- 22) H. Peperstraete : Proc. 4th Clean Air Congr., 366 (1977)。
- 23) A. J. Apling, et al : Eur. Rep. Comm. Eur. Commun., No EUR-7865, 87 (1982)。
- 24) JIS B 7953 (1981) ならびにその解説。
- 25) JIS K 0104 (1984) ならびにその解説。
- 26) JIS B 7982 (1983) ならびにその解説。
- 27) 黒田大介：燃料および燃焼、44, 109 (1977)；環境技術、10, 518 (1981)。
- 28) P. R. Amman, R. S. Timmins : Am. Inst. Chem. Engrs. J., 12, 956 (1966)。
- 29) J. H. Smith : J. Am. Chem. Soc., 65, 71 (1943)。
- 30) 高原寿雄、中村誠造：P P M、8, 57 (1977)。
- 31) 通商産業省、産業構造審議会NO_x汚染防止対策小委員会：今後のNO_x汚染防止対策 (1977)。
- 32) U S E P A : Fed. Regist., 36 (158), 15486 (1971)。
- 33) U S E P A : Fed. Regist., 41 (232), 52686 (1976)。
- 34) A. Libelti, I. Allegrini : EUR Rep. Comm. Eur. Commun. No 5970, 410 (1978)。
- 35) NASA : NASA Conference Publication 2292 (1982)。
- 36) 溝口次夫、切刀正行：環境技術、8, 573 (1979)。
- 37) U S E P A : Fed. Regist., 36 (84), 8186 (1971)。
- 38) U S E P A : Fed. Regist., 38 (110), 15174 (1973)。
- 39) U S E P A : Fed. Regist., 40 (33), 7042 (1975)。
- 40) U S E P A : Fed. Registration, Title 40 part 53, 4 (1986)。
- 41) M. L. Wilson : Am. Lab., 12, 37, 40, 42, 48, 50, 52 (1980)。
- 42) W. A. Cronkright : ASTM Stand. News (Am. Soc. Test Mater), 8, 18 (1980)。
- 43) 寺部本次：公害と対策、21, 6 (1985)；P P M、17, 2 (1986)。
- 44) 日本環境衛生センター：昭和52年度環境庁委託、窒素酸化物自動測定器の性能試験結果報告書 (1978)。
- 45) 日本分析機器工業会：昭和56年度公害計測機器等の検査基準作成についての調査報告書 (1982)。
- 46) 大気汚染研究全国協議会：大気汚染の測定、コロナ社 (1962)。
- 47) P. Schufatan : Brennstoff-Chem., 13, 104 (1932)。
- 48) D. Griess : Ber., 12, 427 (1879)。
- 49) M. L. Ilosvay : Bull. Soc. Chim., 3, 317 (1889)。
- 50) H. Lunge, A. Lwoff : ibid., 345 (1894)。
- 51) A. D. Tschirikow : Pharm. Z. Russland., 30, 802 (1891)。
- 52) F. G. Germuth : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1, 28 (1929)。
- 53) E. K. Marshall, A. C. Bratton : J. Biol. Chem., 128, 537 (1939)。
- 54) B. E. Saltzman : Anal. Chem., 26, 1949 (1954)。
- 55) 森 正樹：未発表。
- 56) B. E. Saltzman : Anal. Chem., 32, 135 (1960)。
- 57) M. B. Jacobs, S. Hochheiser : ibid., 30, 426 (1958)。
- 58) A. A. Cristie : Analyst, 95, 519 (1970)。
- 59) J. Mulik, E. Sawichi : 165th ACS Meeting (1973)。
- 60) U S E P A : Tentative method for the determination of nitrogen dioxide in the atmosphere (TGS-ANSA), (1974) ; P. C. Constant Jr., et al : PB Rep. (PB-257799), (1974)。
- 61) N. A. Lyshkow : J. Air Poll. Control Assoc., 15, 481 (1965)。
- 62) D. A. Levaggi, et al : ibid., 23, 30 (1973) ; Environ. Sci. Technol., 6, 250 (1972) ; 8, 348 (1974)。
- 63) T. Nash : Atmos. Environ., 4, 661 (1970)。
- 64) 和田 攻、他：窒素酸化物、生体影響に関する資料集、文光堂 (1976)。
- 65) E. L. Szonntag : Period Polytech. Chem. Eng., 23, 207 (1979)。
- 66) J. H. Margeson, et al : Environ. Sci. Technol., 12, 294 (1978) ; PB Rep. (PB-271767), (1977)。

- 67) C. Huygen, P. H. Steerman : *Atmos. Environ.*, **5**, 887 (1971).
- 68) U S Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service : Selected method for the measurement of air pollutants, c - 1 (1965).
- 69) S. Yanagisawa, et al : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2178 (1966).
- 70) 寺部本次, 他 : 大気汚染測定研究会研究報告書 (1969).
- 71) J. F. Foster, G. H. Beatty : ASTM Data Series Publication, DS55 (1974).
- 72) R. E. Baumgardner, et al : *Anal. Chem.*, **47**, 515 (1975).
- 73) 山手 昇, 松村年郎 : 衛生試験所報告, **94**, 23, (1976).
- 74) 坂田 衛 : 環境技術, **3**, 490 (1974).
- 75) 八巻直臣 : 大気汚染研究, **8**, 201 (1973).
- 76) 広瀬 恢, 小森光彦 : 京都市公害センター年報, **1**, 157 (1980).
- 77) W. Jones, et al : *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **40**, 437 (1979).
- 78) A. Fontijn, A. J. Sabadell, R. J. Ronco : *Anal. Chem.*, **42**, 575 (1970).
- 79) F. Stuhl, H. Niki : Scientific Research Staff Report, Ford Motor Co. (1970).
- 80) R. Guicherit : *Atmos. Environ.*, **6**, 807 (1972).
- 81) D. M. Steffeson, D. H. Stedman : *Anal. Chem.*, **46**, 1704 (1974).
- 82) H. J. vande Wiel : *Atmos. Environ.*, **11**, 93 (1977).
- 83) D. Kley, M. McFarland : *Atmos. Technol.*, **12**, 63 (1980).
- 84) D. H. Stedman, et al : *J. Air Poll. Control Assoc.*, **22**, 260 (1972).
- 85) J. E. Sigsby, et al : *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 51 (1973).
- 86) R. K. Stevens, J. A. Hodgeson : *Anal. Chem.*, **45**, 443 A (1973).
- 87) F. M. Black, J. E. Sigsby : *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 149 (1974).
- 88) 環境測定分析法編集委員会 : 環境測定分析法注解 (第2巻), 日本環境測定分析協会 (1984).
- 89) H. Stratmann, M. Buck : *Air Wat. Pollut. Int. J.*, **10**, 313 (1966).
- 90) M. Buck, H. Stratmann : *Staub-Reinhalt. Luft*, **27**, 265 (1967).
- 91) J. T. Shaw : *Atmos. Environ.*, **1**, 81 (1967).
- 92) F. Nietruch, K. E. Prescher : *Z. Anal. Chem.*, **244**, 294 (1969).
- 93) H. Hartkamp : *Staub-Reinhalt. Luft*, **29**, 447 (1969).
- 94) F. P. Scaringelli, et al : *Environ. Sci. Technol.*, **4**, 924 (1970).
- 95) C. Huygen, R. W. Lanting : *Atmos. Environ.*, **9**, 1027 (1975).
- 96) H. J. Crecelius, et al : *Staub-Reinhalt. Luft*, **30**, 294 (1970).
- 97) N. Sh. Vol'berg, ye. D. Yegorova : PB Rep. (PB-258716-T), (1973).
- 98) H. Hartkamp, et al : *Staub-Reinhalt. Luft*, **34**, 439 (1974).
- 99) C. Huygen : *Anal. Chem.*, **42**, 407 (1970).
- 100) W. Leithe (新良宏一郎, 他訳) : 大気汚染の測定 (Die Analyse der Luft und ihrer Verunreinigungen), 化学同人 (1973).
- 101) C. England, et al : *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 373 (1974).
- 102) E. J. Koval, M. S. Peter : *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 1011 (1960).
- 103) 平木隆年, 他 : 兵庫県公害研究所研究報告, **11**, 12 (1979).
- 104) J. E. Higuchi, A. Hsu, R. D. MacPhee : *J. Air Poll. Control Assoc.*, **26**, 136 (1976).
- 105) L. P. Breitenbach, M. Shelef : *ibid.*, **23**, 128 (1973).
- 106) N. Futsuhara, et al : *Chem. Lett.*, 507 (1977).
- 107) A. M. Winer, et al : *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 1118 (1974).
- 108) R. D. Matthews, R. F. Sawyer, R. W. Schefer : *ibid.*, **11**, 1092 (1977).
- 109) 森 正樹 : 公害と対策, **9**, 243 (1973).
- 110) 全国公害研協議会 : 昭和49~51年度環境庁委託研究, (自動測定機器等の精度に関する研究, 他) (1975~1977).
- 111) 京都府公害研究所 : 窒素酸化物計の精度に関する研究 (1976).
- 112) 江阪 忍, 他 : 公害と対策, **12**, 1267 (1976).
- 113) T. D. Hartwell, et al : PB Rep. (PB-233429), (1974).
- 114) C. M. Shy, et al : *J. Air Poll. Control Assoc.*, **20**, 539, 582 (1970).
- 115) C. E. Decker, et al : PB Rep. (PB-226235), (1973).
- 116) R. E. Baumgardner, T. A. Clark, R. K. Stevens : *Environ. Sci. Technol.* : **9**, 67 (1975).
- 117) L. J. Purdue, G. G. Akland, E. C. Tabor : Comparison of methods for determination of nitrogen dioxide in ambient air EPA-650/4-75-023 (1975).
- 118) WHO : Selected methods of measuring air pollution, Chapter 4, Nitric oxide and nitrogen dioxide, WHO, Geneva (1976).
- 119) E. C. Ellis : PB Rep. (PB-268456), (1976) ; EPA-650/4-75-021 (1975).
- 120) 矢田部照夫 : 公害と対策, **9**, 233 (1973) ; セラミックス, **12**, 837 (1977).
- 121) 松井伸晴 : 計測技術, **1**, 81, 87 (1973).
- 122) 河合 操 : 化学工場, **17**, 77 (1973).
- 123) L. Parts, et al : *Air Qual. Instrum.*, **2**, 204 (1974).
- 124) W. Forwerg : *Staub-Reinhalt. Luft*, **35**, 142 (1975).
- 125) 田中正男 : PPM, **8**, 16 (1977).
- 126) S. C. Hunter : *Glass Ind.*, **63**, 13, 18 (1982).
- 127) 中村圭吾 : 産業公害, **19**, 1085 (1983).
- 128) 例えば, L. A. Dee, et al : PB Rep. (PB-212859), (1972).
- 129) 例えば, W. C. Hecker, A. T. Bell : *Anal. Chem.*, **53**, 817 (1981).
- 130) 例えば, P. Bruno, et al : *Talanta*, **26**, 1011 (1979).
- 131) G. E. Fisher, D. E. Becknell : *Anal. Chem.*, **44**, 863 (1972).
- 132) 鈴木孝治, 他 : 分析化学, **29**, 811 (1980).

- 133) 環境庁大気保全局大気規制課：ばい煙簡易測定法指針 (1987).
- 134) 宮島信夫：環境と測定技術，12，35 (1985).
- 135) H. M. Baner, M. C. Caldwell：PB Rep. (PB-258309), (1976).
- 136) 鹿田敏博：熱管理と公害，30，93 (1977).
- 137) T. Shirai, et al：Actas 5 Congreso Int. Aire Puro. 1980, Tomo, 1, 317 (1982).
- 138) 水丸隆雄，他：大阪府公害監視センター所報 (調査研究編)，5，37 (1982).
- 139) 硫酸ヒドラジン還元-N E D A法調査委員会：環境と測定技術，12，40 (1985).
- 140) 藤井敏昭：大気汚染学会誌，15，353 (1980)；分析化学，31，214，677 (1982)；公害と対策，17，245 (1981)；18，901 (1982).
- 141) 玉置元則，平木隆年：未発表.
- 142) G. S. Turner, R. M. Neti：Anal. Instrum., 20，55 (1974).
- 143) A. A. Nizami, N. P. Cernansky：Pap. West States Sect. Combust. Inst. Meet. (78-37)，20 (1978).
- 144) 菊池忠義：燃料および燃焼，43，105 (1976).
- 145) H. Meinel, Th. Just：Pap. Am. Inst. Aeronaut. Astronaut. (76-137)，4 (1976).
- 146) 鈴鹿周正：P P M，8，46 (1977).
- 147) W. J. Zolner, D. A. Helm：Anal. Instrum., 21，15 (1975).
- 148) Proceedings of the workshop on sampling, analysis and monitoring of stack emissions, PB Rep. (PB-252748)，(1976).
- 149) R. E. James, J. E. Cunningham：Proc. Annu. Meet. Air Poll. Control Assoc., 71，35. 6. 1 (1978).
- 150) 杉本仁彦：環境と測定技術，11，13 (1984).
- 151) A. Fontijn, et al：Am. Chem. Soc. Natl. Meet. Div. Environ. Chem., 19，418 (1979)；Environ. Sci. Technol., 14，324 (1980).
- 152) H. H. Martens, et al：ibid., 7，1152 (1973).
- 153) A. Mubarak, et al：Anal. Chem., 49，857 (1977).
- 154) 伊藤修二，他：環境技術，7，101，208 (1978).
- 155) 清水正美：環境と測定技術，12，57 (1985).
- 156) K. J. Olszyna, et al：Aerosol Science, 5，421 (1974).
- 157) (a)志智雄之，他：分析化学，28，187 (1979)；(b)福島茂，他：同誌，29，410 (1980)；(c)磯部 健，他：同誌，32，425 (1983).
- 158) N. T. Campbell, et al：J. Air Poll. Control Assoc., 32，533 (1982).
- 159) 大健祥松，水上雅義：千葉県公害研究所研究報告，6，59 (1976).
- 160) M. F. Zabielsky, D. J. Seery, L. G. Dodge：Environ. Sci. Technol., 18，88 (1984).
- 161) 堤 泰造：徳島県保健環境センター年報，1，70 (1984).
- 162) 小玉博英，正通寛治，安井 新：大気汚染研究，11，88 (1976).
- 163) T. T. Shen：Pap. Air Poll. Control Assoc., No 74-188，18 (1974).
- 164) T. T. Shen, W. N. Stasiuk：J. Air Poll. Control Assoc., 25，44 (1975).
- 165) 森谷 昭，他：愛知県公害調査センター所報，3，111 (1975).
- 166) 静岡県公害調査分析研究会：排ガス中のNO_x分析法の研究，(1975).
- 167) 桐元俊武：石川県衛生公害研究所年報，18，452 (1982).
- 168) (a)金子幹宏，他：神奈川県公害センター年報，13，37 (1981)；(b)神奈川県公害センター：神奈川県大気汚染調査研究報告，24，90 (1982).
- 169) 佐保満夫，太田正雄，渡辺善徳：横浜市公害研究所報，9，13 (1984).
- 170) M. C. Osborne, M. R. Midgett：PB Rep. (PB-270959)，(1977).
- 171) B. W. Streib, T. J. Logan, M. R. Midgett：PB Rep. (PB-85-165025)，(1985).
- 172) 杉本伸夫，他：応用物理，50，923 (1981)；レーザー研究，15，170 (1987).
- 173) 例えば，平野耕一郎，他：第28回大気汚染学会講演要旨集，526 (1987).
- 174) ISO 6768-1985(E)
- 175) 環境庁企画調整局研究調整課：環境測定分析参考資料 (1978).
- 176) 坂田 衛：私信
- 177) M. S. Thoumas, et al：Anal. Chem., 28，1810 (1956).
- 178) 環境庁：窒素酸化物自動測定器の精度に関する研究 (中間集計) (1978).

環境技術

Vol.17 No.10 10月号(1988)通巻202号
 昭和63年10月30日発行 (毎月30日発行)
 昭和47年11月28日 第3種郵便物認可
 ENVIRONMENTAL CONSERVATION
 ENGINEERING

定価 900円 (送料実費)

編集兼発行者／津 田 直 樹
 発行所／環境技術研究協会
 〒530 大阪市北区天満2-1-20 (天満松茂ビル)
 電話(06)357-7611 郵便振替 大阪 8-23988
 取引銀行／住友銀行中之島支店