

# murata

Quarterly No. 97

'16 冬号

発行日 平成28年1月28日  
ムラタ計測器サービス株式会社  
横浜市戸塚区秋葉町15番  
〒245-0052 045(812)1811

## 平成28年 年頭のごあいさつ

新年おめでとうございます。

2016年の正月は、穏やかな天候にも恵まれ、新たな一年を想うにふさわしいものでありました。年頭に際し、ムラタ計測器サービスを支えてくださる多くのお客様、並びに従業員や協力者の方に御礼申し上げますとともに、本年も弊社の更なる発展にご支援ご協力賜りたいと願うところでございます。

弊社は、今年で創立44年を迎え、業界においては老舗の類になると思います。これまで一貫して「正確な測定データの提供」を基本方針としてまいりましたが、環境、気象、エネルギー、防災等、あらゆる事象の測定データを提供することにとどまらず、社会の持続可能な発展に寄与できるよう、今まで以上に測定手法の研究開発などにも積極的に取り組んでまいりたいと思います。

老舗ともなれば、社会的な使命も大きく、ただ一企業の利益を追求する利己的な経営では、業界全体が疲弊し、目先の小さな利益にとどまります。産官学の協働、学会等への積極的な参加、研究開発をとおして、業界全体が総じて活性化するところに新たな競争が生まれ、将来の大きな利益へと繋がっていくものと考えております。また、国際貢献の分野においても、国が、従前の大企業中心のものから中小企業を中心とした取り組みに方針転換していることに沿って、弊社としても関係機関の協力をいただきながら、新たな課題として取り組んでいくことを考えております。

しかしながら、競争の激化、コンプライアンス

等、会社を取り巻く内外の情勢はたいへん厳しく、特に弊社においては、若手への技術の継承が、品質確保の観点から最重要かつ困難な課題となっております。この問題は業界全体の傾向でもあるようで、堅実な教育研修はもとより、今までにはない新たな発想による取り組みが求められるのかもしれない。先日も建設コンサルタント会社のお客様との会合で、若手技術者不足の話題があり、現在の発注者と協力会社という枠組みを越えて、今後は、協力して若手を育成していきましょうとのお話がありました。

2020年の東京オリンピック・パラリンピック、リニア新幹線など、大規模開発及び関連した仕事が続き、また、PM2.5に象徴されるような未解明の環境課題も多いことから、業界としては、当面の業績見通しは悪くないと感じてはいます。しかし、大手家電企業の経営不振や建設工事の偽装問題など、時代の流れを読み間違え、あるいは信頼を裏切るようなことがあると、企業は脆いものでもあると教えられます。東京オリンピックが終わった後、弊社が存続するためにも、運を天にまかせるのではなく、自分でできる「徳を積む」努力に従業員一同で取り組んでいかななくてはならないと思っております。

ムラタ計測器サービス株式会社

代表取締役 **村田 正治**

## (技術資料) 光化学オキシダント測定について

顧問 平野耕一郎 (元横浜市環境科学研究所)

### 1. はじめに

近年、日本国内において光化学オキシダント( $O_x$ )が1960年代の高濃度レベルでしばしば観測されるようになってきている。 $O_x$ が高濃度になるような光化学スモッグの気象状況下において、1950年代の米国ロスアンゼルスでは人への健康被害が既に見られていたが、1960年の夏には、日本でも初めて光化学スモッグによる健康被害が東京都杉並区の立正高校において確認された。この事件から、光化学スモッグに対する大気汚染が注目され、その発生メカニズムなどに関する調査研究及び一次汚染物質である窒素酸化物( $NO_x$ )、炭化水素(HC)及びオゾン( $O_3$ )等の二次生成物質に対する測定方法に関する研究が盛んに行われるようになった。

石油燃焼や自動車排ガスなどから排出された $NO_x$ とHCは大気中で混ざり合っても直ぐには反応しないが、これらの物質に日中の強い紫外線が作用すると光化学反応を起こし、強い酸化力をもったオキシダント(OX)が二次的に生成する。OXは中性よう化カリウム溶液からよう素( $I_2$ )を遊離する酸化性物質の総称であり、 $O_3$ 、過酸化物、PAN並びにその同族化合物、 $NO_2$ などが含まれている。なお、都市域等を中心に環境大気中では、 $NO_2$ 濃度レベルは他の大気汚染物質に比べ高いため、 $NO_2$ 以外の $O_3$ 等の酸化性物質による影響をより明らかにするために測定されるものとして、OXから $NO_2$ を除いた物質が光化学オキシダント( $O_x$ )である。

$O_x$ の化学分析法としては、よう化カリウム法(湿式法)が手分析、連続測定に広く使用されてきたが、 $O_x$ の主成分は $O_3$ であることから、平成8年10月25日の環境庁告示及び大気汚染防止法施行規則の改正以後、全国の大気汚染常時監視局において欧米諸国で広く使われている紫外線吸収法自動測定機(UV- $O_3$ 計)による測定法(乾式法)に置きかわってきた。

### 2. 光化学オキシダント( $O_x$ )測定法

乾式法は測定原理上、物質選択性の高い測定であり、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ため世界で広く使用されている。乾式自動測定機は動的な方法で感度校正されるため、標準ガス発生装置が必要である。そのため標準ガスの発生方法やその測定方法によって一次標準ガスの濃度に誤差が生じる恐れがある。湿式法、乾式法の測定機が現存する中では、それぞれの測定機が持つ、データ特性について把握し、測定局相互におけるデータの整合性及び更新機器と従来機器間でのデータの連続性について配慮が必要である。

いずれの方法も公定法として環境大気常時監視マニュアル(環境庁大気保全局) JIS B 7957(大気中のオゾン及びオキシダントの自動計測器)の中に原理や使い方が記載されている。

#### 2.1 吸光光度法

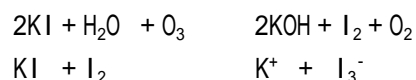
大気中の $O_x$ を測定するには、対象とする大気汚染物質を反応液に吸収反応させ、発色した反応液を吸光光度法により一定周期(1時間間隔)及び連続的に比色定量する方法がある。

##### 2.1.1 測定原理

溶液中を通過する特定波長の光について吸光度を光電的に測定し、ランベルト・ベールの法則にしたがい、 $\log_{10}(I_0/I) = kcl$ ( $I_0$ は入射光強度、 $I$ は透過光強度、 $c$ は試料の濃度、 $l$ は試料層の透過光路長、 $k$ は吸収係数)の関係式により、溶液中の試料濃度を測定する方法が吸光光度法である。

##### 2.1.2 測定方法

2%中性よう化カリウム溶液に $O_x$ (過酸化物、主体は $O_3$ )を含む試料大気を接触吸収させると、よう化カリウム溶液中のよう素イオンが $O_x$ により酸化され、 $O_x$ 濃度に比例したよう素を遊離する。溶液はよう素特有の黄褐色に発色する。



この発色溶液の365nmにおける吸光度を測定することにより、 $O_x$ 濃度を知ることができる。

なお、溶液中に遊離したよう素( $I_2$ )は、よう化カリウム(KI)と反応して3よう化カリウム( $KI_3$ )となり、KI、 $I_2$ 、 $KI_3$ は溶液中で平衡関係にある。また、遊離したよう素( $I_2$ )は液相(反応液)、気相(試料大気)の間にも平衡関係があり、温度、圧力が一定で平衡状態が成り立ち、溶液中のよう素( $I_2$ )濃度が一定になる。しかし、 $O_x$ 濃度を測定する場合、試料空気を採取することによって液相と気

相の間の平衡状態は常に変化する。したがって、発色度に関係する3よう化カリウム (KI<sub>3</sub>) 濃度は、温度、圧力及採取ガス流量等によって影響されるので、測定条件には十分に注意する必要がある。

吸光光度方式の O<sub>3</sub> 自動測定機は、フィルタ、スクラバ、流量計、向流吸収管、試料大気吸引ポンプ、活性炭フィルタ、吸収液送液ポンプ、吸収液タンク、吸光度測定器、増幅制御器、指示記録計などから構成される。吸収液は、よう化カリウム 200g、りん酸二水素カリウム 140g、りん酸一水素ナトリウム 12 水和物 360g を純水に溶かし、pH 6.8~7.2 に調製された 10 L の混合溶液が用いられる。

## 2.2 紫外線吸収法

大気中の O<sub>3</sub> はオゾンを主成分としている。この測定法として、紫外線吸収法があり、吸光光度法によって得られる O<sub>3</sub> 濃度とほぼ一致する。

### 2.2.1 測定原理

物質中を通過する紫外線は物質ごとに特有な吸収スペクトルを持っている。紫外線の吸収はそれぞれの物質特有の波長において起ることから、異種の物質は必ず違った紫外吸収スペクトルになる。そこで、測定対象の物質に明確な紫外部の吸収帯がある場合、その吸光光度から物質濃度を測定する方法が紫外線吸収法である。

### 2.2.2 測定方法

O<sub>3</sub> は波長 254nm 付近の紫外線領域に極大となる吸収帯を持っている。この領域には、図 1 に示したとおり、環境大気中に共存する CO、CO<sub>2</sub>、NO 及び NO<sub>2</sub> による吸収がなく、共存成分による測定値への影響は比較的受けにくい。この測定法は、光源から光学フィルタを通して得られる紫外線を測定光として、O<sub>3</sub> による吸光度を測定する。

O<sub>3</sub> 濃度は、ランベルト・ベールの法則に基づき、気体の状態方程式を適用することにより、次の式で

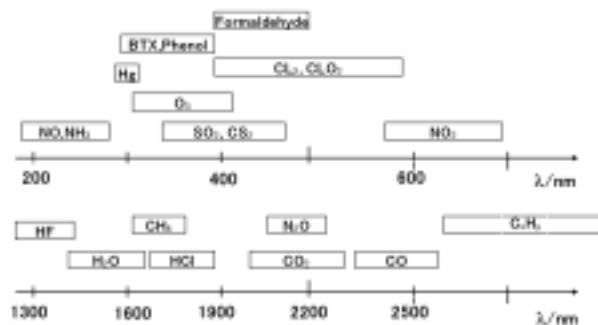


図 1 環境大気中の共存物質の吸収帯

決定することができる。ただし、自動測定機では、ゼロ点補正と光量補正を目的として、O<sub>3</sub> 分解器で O<sub>3</sub> を除去した比較ガスを試料セルに導入したときの試料セル透過光の強度を I<sub>0</sub> とし、O<sub>3</sub> を含む試料大気を試料セルに導入したときの試料セル透過光の強度を I としている。O<sub>3</sub> の分子吸光係数 k は一般的に 308.3 cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup> が使用されている。

$$C = \frac{10^6}{kl} \times \frac{760}{P} \times \frac{273+t}{273} \times \ln \frac{I_0}{I}$$

I<sub>0</sub> : O<sub>3</sub> 除去した場合の試料セルの透過光強度

I : O<sub>3</sub> を含む試料セル透過光強度

C : O<sub>3</sub> 濃度 (ppm)

k : O<sub>3</sub> の分子吸光係数 (atm<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

l : 光路の長さ (cm)

P : セル内の圧力 (torr)

t : 試料大気または試料ガスの温度 ( )

紫外線方式のオゾン自動測定機 (UV-O<sub>3</sub> 計) は、試料大気導入口、ろ紙、切換弁、O<sub>3</sub> 分解器、試料セル、流量計、試料大気吸引ポンプ、光源、検出器、記録計などで構成される。O<sub>3</sub> を含んだ試料大気流路のガスと O<sub>3</sub> 分解器を用い O<sub>3</sub> を選択的に吸着分解させた比較ガス流路のガスを電磁弁によって交互に切り換えて試料セルに導入する。両者の吸光光度の差を演算回路で処理して O<sub>3</sub> 濃度を求める。

## 3 . 目盛較正

### 3.1 O<sub>3</sub> 濃度決定法

従来、日本においては O<sub>3</sub> 濃度決定法に中性りん酸塩 1%よう化カリウム溶液による手分析方法が環境省公定法として採用されていたが、2010 年の環境大気常時監視マニュアル改正時 (第 6 版) に紫外線吸収法が採用され、欧米諸国と整合性が図られた。日本も含め欧米諸国等における一次標準としての O<sub>3</sub> 濃度決定法を表 1 に示す。現在、国際的に標準と

表 1 一次標準の O<sub>3</sub> 濃度決定法

国	測定法	
日本	1% NBKI 法 紫外線吸収法 GPT 法	JIS B 7957 公定法、JIS B 7957 JIS B 7957
米国 (NIST & EPA)	紫外線吸収法 BAKI 法 GPT-NO 法 GPT-O <sub>3</sub> 法	PRIMARY OZONE STANDERD EQUIVALENT METHOD EQUIVALENT METHOD EQUIVALENT METHOD
ISO	紫外線吸収法	PRIMARY OZONE STANDERD

されている米国標準技術研究所（National Institute of Standards and Technology, NIST）製の標準参照吸光光度計（Standard Reference Photometer, SRP）を一次標準としたトレーサビリティ体制に基づき、一次標準器により校正された二次標準器を地域ブロック毎に配備し、当該二次標準器との校正により値付けをした自治体基準器を用いて各測定局に設置された UV- $O_3$  計、 $O_x$  計の校正が行われている。

### 3.2 オゾン分子吸収係数

$O_3$  の紫外線吸収波長 254 nm における  $O_3$  分子の吸収係数は多くの研究者によって表 2 に示すとおり 1 % 程度の不確定差のあるデータが種々求められている。これらの研究報告を基に、米国（EPA & NIST）及び ISO において、分子吸収係数 308.3  $atm^{-1}cm^{-1}$  が決められ、日本においても同じ係数値が採用され、UV- $O_3$  計の測定に用いられているが、現在、真の係数値が再検討されている。

表 2 オゾン分子吸収係数

研究者	吸収断面積	分子吸光係数, base e	
	$\times 10^{-20} cm^2/molecule$	$atm^{-1}cm^{-1}$	$atm^{-1}cm^{-1}/\mu g$
Mauersberger	1137	305.5	142.6
Hearn	1147	308.2	143.8
Mario Molina	1157	310.9	145.1
Daumont	1131	304.0	141.9

引用：WMO Report No.16 [330]

#### < 参考文献 >

- 1) U.S. Environmental Protection Agency : Technical Assistance Document for Calibration of Ambient Ozone Monitors, EPA-600/4-79-057, 1979
- 2) James P. Lodge : Method of Air Sampling and Analysis , THIRD EDITION, INTERSOCIETY COMMITTEE, LEWIS PUBLISHERS, p422 p426, 1989
- 3) 環境庁大気保全局 : 環境大気常時監視マニュアル第 6 版 , p142 p171 , 2010
- 4) 日本工業標準調査会 : 大気中のオキシダント自動計測器 JIS B 7957 , 日本規格協会 , 2006
- 5) 日本電気計測器工業会 : 環境計測器ガイドブック第 4 版 , 公害対策技術同友会 , p180 p19 , 1996

### ISO17025 : 2005 試験所認定 更新

昨年末、ISO17025 : 2005 の更新審査を受け、再認定されました。

「大気中の微小粒子状物質（PM2.5）の質量濃度及び無機元素濃度の測定試験」

無機元素濃度（ナトリウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、チタン、鉄、亜鉛、バナジウム、マンガン、ニッケル、銅、砒素、カドミウム、バリウム、鉛）

初回認定日 2010年12月6日

認定有効日 2018年1月31日

認定機関 ペリージョンソトラボラトリーアクレディテーションインク

### 資格取得等

環境大気常時監視技術者試験（（公社）日本環境技術協会）

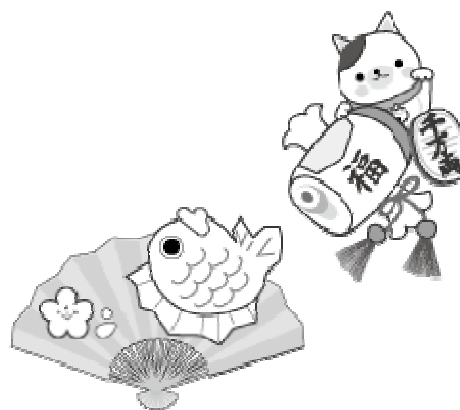
- ・専門技術者  
青木 豊(保全部)
- ・主任技術者  
池杉 由寛(保全部)  
原 英幸(保全部)

公害防止管理者国家試験

- ・水質一種  
山平 貴弘(分析部)  
岩本 健司(分析部)

臭気判定士国家試験

山平 貴弘(分析部)



#### 〔編集後記〕

あけましておめでとうございます。

この冬は暖かい日が多いので、過ごしやすいような、でも何となく物足りない感じもします。とっていると、寒波到来で雪が降ってしまいました。調査に支障がないといいのですが。

環境計量士試験も近づいてまいりました（今年は3月6日）。受験される皆様、風邪をひかないよう頑張ってください。