

斎藤 学 泉 博克
高橋 浩*

1. はじめに

昭和62年8月に「ばい煙簡易測定法指針」が環境庁より示された¹⁾。これまで、大気汚染防止法に基づく窒素酸化物(NO_x)、硫黄酸化物(SO_x)、塩化水素(HCl)の濃度測定については、各物質ごとに個別の公定法が定められており、繁雑な分析操作を要していたが、この指針に示されたイオンクロマトグラフィー法(以下IC法という)を適用することにより、三物質同時に試料の採取、分析が可能となった。

そこで、当センターではIC法による簡易測定を、対象施設の一次スクリーニングとして実用化していくための予備調査として、公定法とIC法の比較測定を行い、その相関と誤差、ならびに測定上の問題点などについて検討したので報告する。

2. 調査方法

2. 1 調査期間

昭和62年4月～11月

2. 2 調査対象施設

各物質について、表一1に示す施設を対象とした。

2. 3 装置および測定条件

測定に用いた装置および測定条件を以下に示す。

装置

イオンクロマトグラフィー：横河電機製 Model IC 100

プレカラム：PAX I

分離カラム：SAX I

測定条件

溶離液：4mM Na_2CO_3 と4mM NaHCO_3 の混合液

除去液：50mM ドデシルベンゼンスルホン酸溶液

流速：溶離液、除去液とも2ml/min

2. 4 試薬

吸収液：三菱瓦斯化学製の過酸化水素水30%を水で希釈して0.3%とした。

酸素：秋田液酸工業製ボンベ入り酸素(純度99.8%以上)を使用した。

2. 5 試料ガスの採取

公定法の試料ガス採取は、各物質ごとに定められた方法に基づいて行った。IC法による採取は、図一1に示した濁川製のNG-N-A型を使用した。

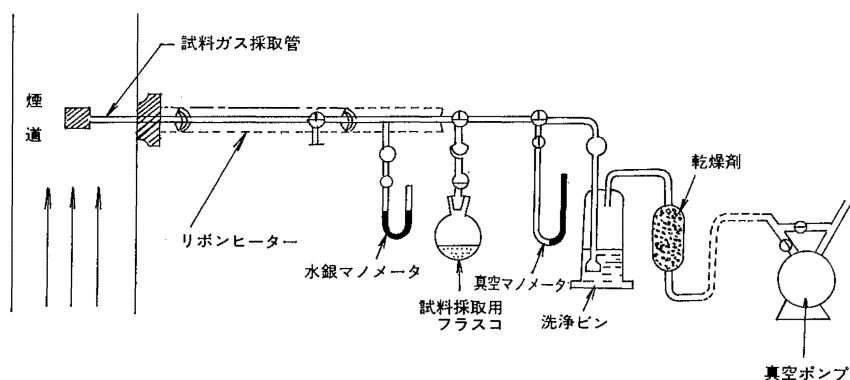
また、煙道での試料ガスの採取は、両法とも3検体とし、測定結果の比較は3検体の平均値ど

*現生活環境部環境保全課

おしの比較とした。両法の採取時間による測定誤差をできるだけ少なくするため、採取は交互に行った。

表一 1 調査対象施設

施 設 名	施設数	NO _x	SO _x	HCl
重油ボイラー	10	6	4	—
ガスボイラー	1	1	—	—
木くずボイラー	1	1	—	—
焼 成 炉	2	—	2	—
加 熱 炉	1	1	1	—
廃棄物焼却炉	4	—	—	4
合 計	19	9	7	4



図一 1 IC法試料ガス採取装置

2. 6 測定方法

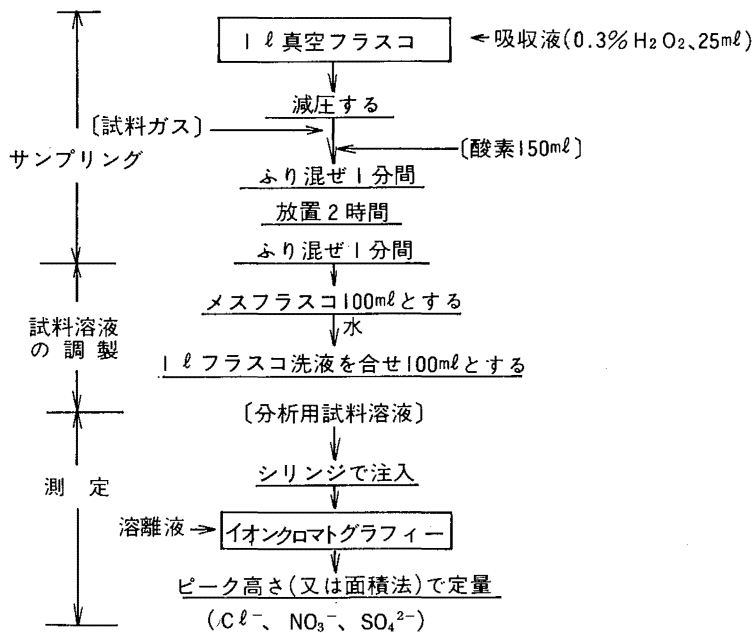
IC法による測定フローは、図一 2 に示した。

公定法として適用した測定法は、以下に示すとおりである。

NO_x : J I S K0104 (1984) 垂鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (Zn—NEDA法)

SO_x : J I S K0103 (1977) 比濁法

HCl : J I S K0107 (1982) 硝酸銀滴定法



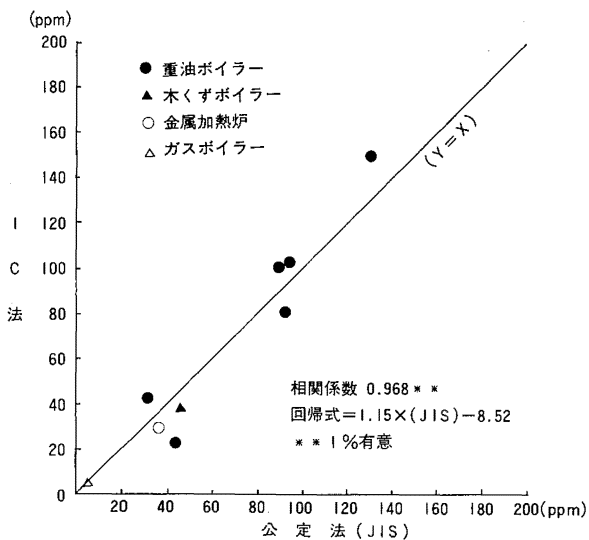
図一2 IC法による測定フロー

3. 結果と考察

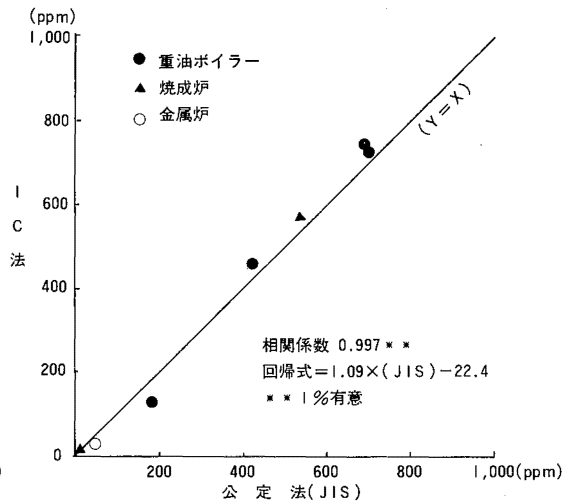
3. 1 NO_x 濃度の比較

図一3に、NO_x濃度の公定法とIC法による測定結果についての比較を示した。各施設とも、両法の測定値に大きな差異がみられず、相関係数は0.968、回帰式の傾きは1.15となった。

また、公定法に対するIC法の測定値の誤差を、公定法測定値に対する割合で示した値を相対誤差とすると、今回の調査結果の相対誤差の平均値は19%となった。環境庁指針による相対誤差の平均値は5%であり、14%の開きがあったが、その要因としては、今回の試料ガスの採取方法が、同時採取で実施できなかったことと、測定濃度が比較的低い施設が多かったため、計算上誤差の割合が大きくなることによるものと考えられた。



図一 3 NO_x濃度の比較



図一 4 SO_x濃度の比較

3. 2 SO_x 濃度の比較

図一 4 に、SO_x 濃度の両法による測定結果についての比較を示した。図からみてわかるとおり、各施設とも比較的良い一致がみられた。両法の測定値の相関係数は0.997、回帰式の傾きは1.09とほぼ1に近かった。濃度が高い施設では、IC法が公定法よりやや高い傾向を示していた。

また、両法の相対誤差の平均値は12%で、指針の16%より小さい結果となった。

3. 3 HCl濃度の比較

図一 5 に、HCl濃度の両法による測定結果についての比較を示した。施設数が4施設と少ないため、統計的な比較の意味が小さくなるが、図からみるとおり、比較的良い一致がみられた。相関係数は0.998、回帰式の傾きは1.16であった。

また、IC法は、公定法よりやや高めの値を示す傾向を示した。

両法の相対誤差の平均値は11.3%で、指針の27%より約16%小さかった。

3. 4 同一試料によるHClの両法測定比較

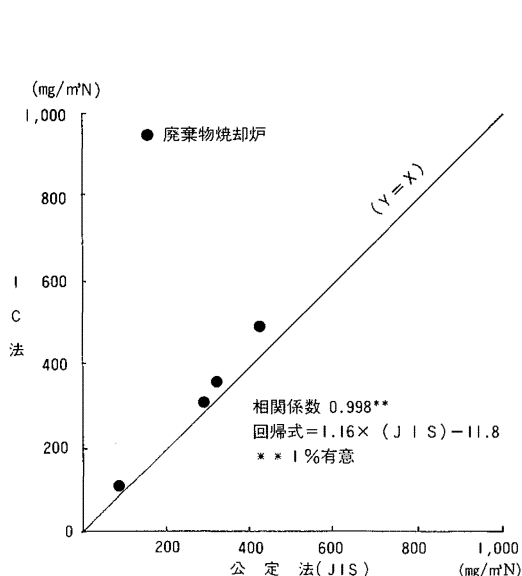
図一 6 には、昭和62年度の排出基準の立入検査で公定法に基づいて採取した試料を、公定法とIC法で比較分析した結果を示した。施設の種類は全て廃棄物焼却炉で、検体数は31であった。

図のように、両法の測定値は非常に良い一致を示し、1%の有意水準で0.997の高い相関係数を得た。

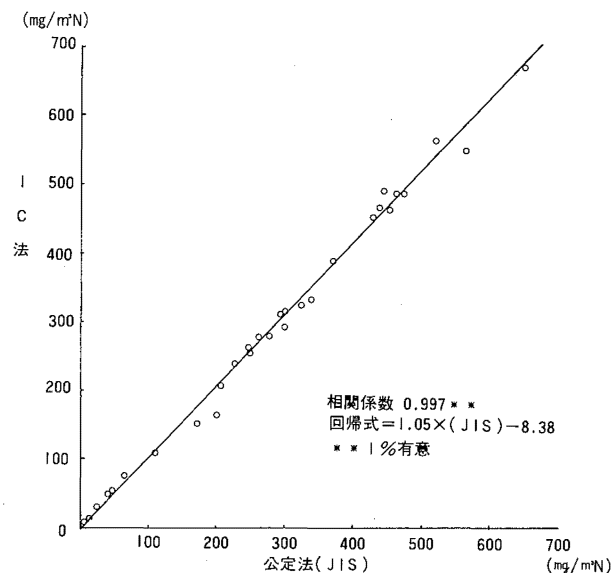
また、両法の測定方法について差があるかどうかをみるため、同一試料ごとに両法の差をとり、その平均値、自由度、不偏分散を求め、t-検定を施したところ、危険率1%で有意差がなかった。

このことにより、公定法に基づいて採取した試料については、その分析を公定法からIC法に変

えても、問題ないものと考えられた。通常、IC法は公定法（硝酸銀滴定法）より定量下限値が低いので、公定法による試料採取時間を短縮しても、十分分析が可能な濃度が得られることにより、IC法による分析を取り入れることで、現場作業時間が大幅に短縮できるものと考えられた。



図－5 HCl濃度の比較



図－6 同一試料によるHCl濃度の比較

3. 5 IC法の測定上の問題点

IC法による試料の採取は、真空にした1 lのフラスコを用いて試料ガスを吸引するものであるため、採取は短時間で終了してしまう。そのため、採取管などに付着しているHClや、SO_xを溶解した水滴を、吸引時に一緒に取り込むことがあり、測定値に大きな影響を与えてしまう。これを防ぐためには、採取管とフラスコ間をできるだけ短くすることと、管内の水分凝縮を防ぐために、加熱を十分に行う必要があった。また、フラスコに採取する前に、2～3度管内を強く吸引して水滴を取り除く操作が効果的であった。更に、フラスコを開放してガスを吸引する際は、静かにコックを開放した方が、水滴の吸引防止につながった。

なお、IC法による分析上の問題点は特になかった。

4. まとめ

煙道排ガス中のNO_x、SO_x、HCl濃度を、IC法を用いた簡易測定法と公定法で比較測定してみたところ、次の結果が得られた。

- (1) NO_x は、相対誤差の平均値が19%で、指針に示された誤差より大きかった。
- (2) SO_x は相対誤差の平均値が12%で、指針に示された誤差より小さかった。
- (3) HClは相対誤差の平均値が11.3%で、指針に示された誤差より小さかった。

(4) 同一試料によるHClの両法測結果を比較したところ、両法には有意差がなかった。このことにより、公定法による試料採取と、IC法による分析を組み合わせることで、現場の採取時間短縮が可能と考えられた。

(5) IC法による試料ガスの採取については、採取管内の水滴を取り込まない配慮が必要と考えられた。

以上の結果を十分に考慮して測定することより、一次スクリーニングとしてのIC法の実用化は可能と考えられた。

参 考 文 献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課長通知「ばい煙簡易測定法指針」昭和62年 8 月14日付