

平成21年度 第2回

# 共同実験結果報告書

－ 排ガス中の窒素酸化物濃度の測定 －

平成22年3月

(社) 愛知県環境測定分析協会

(社) 日本環境測定分析協会 中部支部

## 1. はじめに

平成21年度第2回共同実験を実施しましたところ、多数のご参加をいただきまして、ありがとうございました。なにぶん現場での共同実験は不慣れであり、いたらなかったことも多かったと思いますが、皆様のご協力により無事終了できました。

今回の共同実験は各事業所が通常採用している測定・分析方法で実験を行い、お互いの測定方法やデータ処理方法の違いを確認し、日常業務の精度向上や効率化に役立てることを目的としました。

現場での共同実験は頻度が少なく、他の事業者の作業を実際に見られたことは貴重な体験の場となったと思います。

本共同実験を実施するにあたり、㈱テクノ中部様には会場の手配を含め多大なご協力とご支援をいただきましたことを厚くお礼申し上げます。

## 2. 参加状況

今回の共同実験には30事業所の参加があり、回答数は32ありました。

県別の参加状況を表-1に示す。

表-1 共同実験参加状況

県	参加事業所数	報告数
愛知県	19	19
静岡県	5	5
三重県	4	5
岐阜県	1	1
富山県	1	2
合計	30	32

### 3. 実験概要

#### 3.1 実験対象

模擬煙道内にアイドリング状態でのディーゼル車排ガスを流し、現地にて試料ガスを採取、窒素酸化物濃度及び酸素濃度を測定、換算窒素酸化物濃度（今回は $O_n = 13\%$ ）を算出する。

#### 3.2 試料採取回数

化学分析の場合は、試料ガスを2回、採取する。

連続測定の場合は5分間のデータを2回読み取る。

#### 3.3 実験場所

株式会社テクノ中部 駐車場（名古屋市港区大江町3番12）

#### 3.4 実験日時

平成21年10月20日 8時00分～16時00分

#### 3.5 分析方法

「JIS K 0104 排ガス中の窒素酸化物分析方法」の内、下記の方法

1. 亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（Zn-NEDA法）
2. ナフチルエチレンジアミン法（NEDA法）
3. イオンクロマトグラフ法
4. フェノールジスルホン酸吸光光度法（PDS法）
5. その他、各事業所が通常採用している方法

「JIS K 0301 排ガス中の酸素分析方法」の内、下記の方法

1. オルザット方式
2. その他、各事業所が通常採用している方法

#### 3.6 モニタリングの方法

実験期間中（8：15～15：46）は $NO_x \cdot O_2$ 連続測定器にてモニタリングし、濃度が安定していることを確認しました。

使用機器： $NO_x \cdot O_2$ 連続測定器 ㈱アナテック・ヤナコ 形式 ECL-88AO

$NO_x$ 連続測定器 化学発光方式

$O_2$ 連続測定器 磁気式

#### 4. 実験結果

##### 4.1 実験結果一覧

実験結果一覧を表-2に示す。

表-2 実験結果一覧

No.	実測NO <sub>x</sub> 濃度 (ppm)						O <sub>2</sub> 濃度 (%)				13%換算NO <sub>x</sub> 濃度 (ppm)			
	1回目	2回目	平均値	証明書	採取法	分析法	1回目	2回目	平均値	分析法	計算値	報告値	証明書	換算法
1	70.3	69.0	69.7	70	注射筒	IC	15.8	15.8	15.8	オルザット	107.2	107.2	107	②
2	95.0	95.1	95.1	95	フラスコ	IC	16.0	15.8	15.9	オルザット	149.1	149.2	140	①
3	83.4	84.2	83.8	84	フラスコ	IC	15.6	15.6	15.6	オルザット	124.1	120	120	①
4	75.1	74.1	74.6	74.6	フラスコ	IC	16.4	-	16.4	オルザット	129.7	130	130	①
5	51.9	49.5	50.7	51	フラスコ	PDS	15.6	15.6	15.6	オルザット	75.1	76	-	①
6	83.0	83.6	83.3	83	注射筒	IC	16.2	16.2	16.2	オルザット	138.8	138.8	130	①
7	76.1	78.0	77.1	77	フラスコ	IC	15.8	15.8	15.8	オルザット	118.5	118.6	118	①
8	91.55	94.49	93.0	93	フラスコ	Zn-NEDA	16.8	16.8	16.8	ガルバニ	177.2	177	180	①
9	75.8	75.1	75.5	75	フラスコ	PDS	16.5	16.5	16.5	オルザット	134.1	134.2	133	①
10	81.7	80.5	81.1	81	フラスコ	IC	15.8	15.8	15.8	オルザット	124.8	124.8	120	②
11	80.0	78.0	79.0	-	注射筒	PDS	16.5	16.5	16.5	ガルバニ	140.4	140	-	①
12	75.7	75.6	75.7	76	-	化学発光	15.8	15.8	15.8	磁気式	116.4	116.4	120	①
13	73	73	73.0	-	-	化学発光	15.6	15.7	15.7	ジルコニア	109.2	108	108	②
14	79	80	79.5	80	-	化学発光	15.6	15.7	15.7	磁気式	118.9	118.8	120	①
15	100	100	100.0	100	フラスコ	IC	15.0	16.0	15.5	オルザット	145.5	146.6	150	②
16	89.5	88.5	89.0	89	フラスコ	IC	15.6	15.8	15.7	オルザット	134.3	134.3	130	①
17	83.78	84.45	84.1	84	フラスコ	IC	15.8	15.8	15.8	オルザット	129.4	129.4	130	①
18	74.0	74.9	74.5	75	-	化学発光	15.6	15.5	15.6	磁気式	109.3	109.5	110	②
19	73.1	74.3	73.7	74	-	化学発光	15.7	15.7	15.7	磁気式	111.2	110.8	110	②
20	94.3	96.6	95.5	95	注射筒	Zn-NEDA	15.6	15.8	15.7	オルザット	144.1	144	144	②
21	86.6	84.3	85.5	85	フラスコ	IC	16.6	16.5	16.6	オルザット	153.6	153.6	150	②
22	80.1	78.7	79.4	79	フラスコ	IC	15.4	15.4	15.4	オルザット	113.4	113.4	110	②
23	96.8	98.8	97.8	97	-	定電位電解	15.9	15.8	15.9	電極方式	151.9	151.9	150	①
24	91.3	89.0	90.2	90	フラスコ	IC	15.4	15.4	15.4	オルザット	128.8	120	-	②
25	82.8	81.3	82.1	82	フラスコ	PDS	16.0	16.0	16.0	オルザット	131.3	131	130	①
26	74.4	78.2	76.3	76	フラスコ	IC	15.4	15.6	15.5	オルザット	111.0	111.1	110	②
27	78.9	79.8	79.4	78	-	化学発光	15.7	15.7	15.7	磁気式	119.8	119.7	120	②
28	63.3	63.6	63.5	-	-	化学発光	15.8	15.8	15.8	ジルコニア	97.6	97.6	-	①
29	184.0	177.4	180.7	-	注射筒	Zn-NEDA	14.0	14.2	14.1	オルザット	209.5	209.5	-	①
30	80.3	82.0	81.2	81	フラスコ	IC	16.5	16.5	16.5	オルザット	144.3	140	140	①
31	65.0	65.4	65.2	65	フラスコ	IC	-	-	13.6	オルザット	70.5	70.5	70	①
32	81.2	82.1	81.7	82	-	化学発光	16.3	16.2	16.3	ジルコニア	137.5	137.4	-	①

注(1)

実測NO<sub>x</sub>濃度欄の説明

「1回目」、「2回目」の値は提出していただいた報告書Aまたは報告書Bの値

「平均値」の値は1回目、2回目の平均

「証明書」の値は提出していただいた各事業所の計量証明書の表紙の値

注(2)

O<sub>2</sub>濃度欄の説明の説明

「1回目」、「2回目」の値は提出していただいた報告書Aまたは報告書Bの値

「平均値」の値は1回目、2回目の平均

注(3)

13%換算NO<sub>x</sub>欄の説明

「計算値」の値は実測NO<sub>x</sub>の平均値とO<sub>2</sub>濃度の平均値から算出した値

「報告値」の値は提出していただいた報告書Aまたは報告書Bの値

「証明書」の値は提出していただいた各事業所の計量証明書の表紙の値

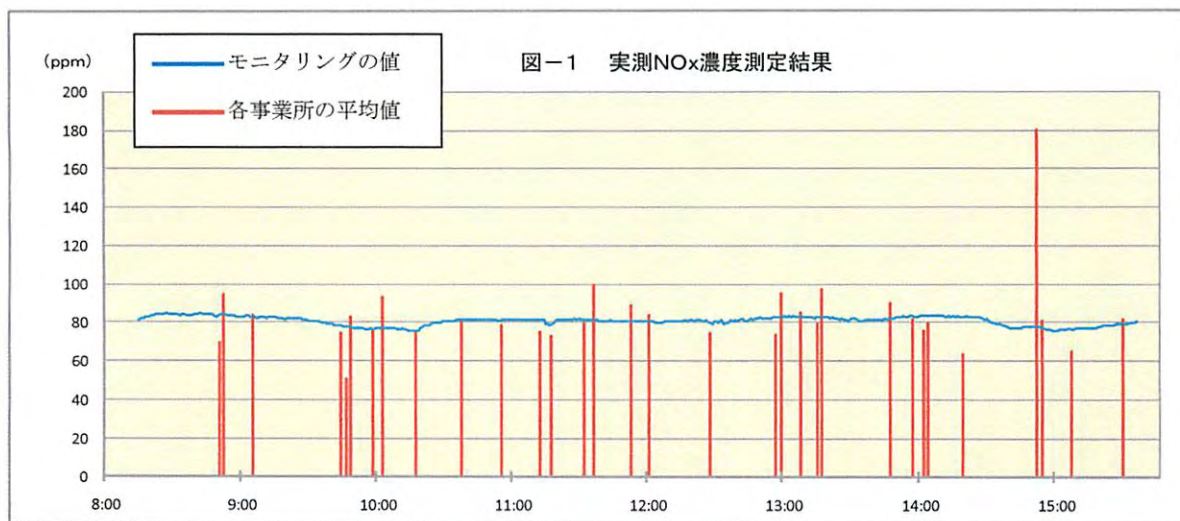
「換算法」の①及び②は提出していただいた報告書Aまたは報告書Bで回答をいただいた  
普段、採用している換算値の算出方法

①→窒素酸化物濃度の平均と酸素濃度の平均から算出した換算値。

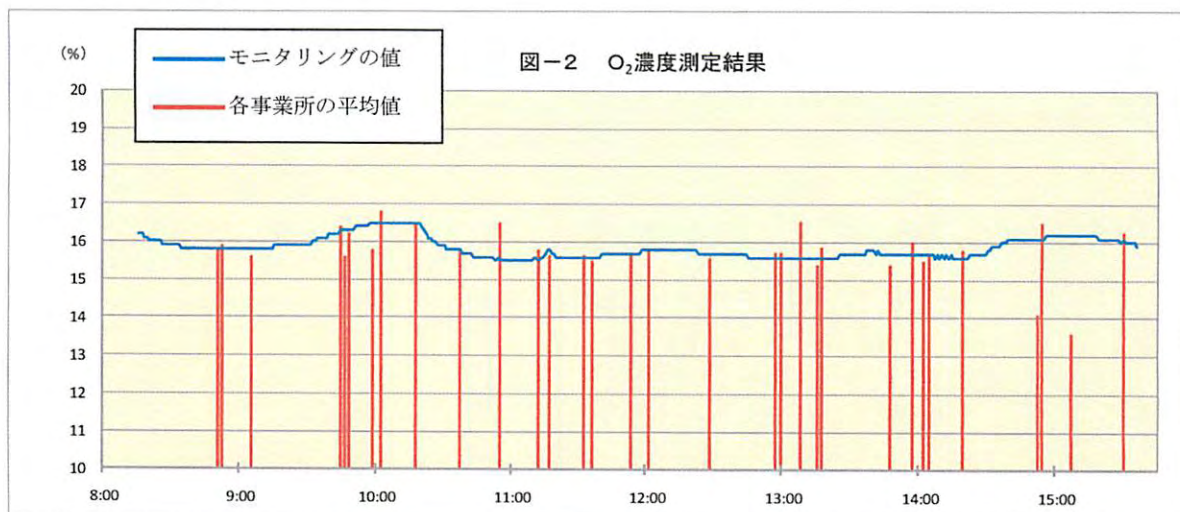
②→1回目の換算値と2回目の換算値の平均から算出した換算値。

#### 4.2 モニタリング測定結果と各事業所の値

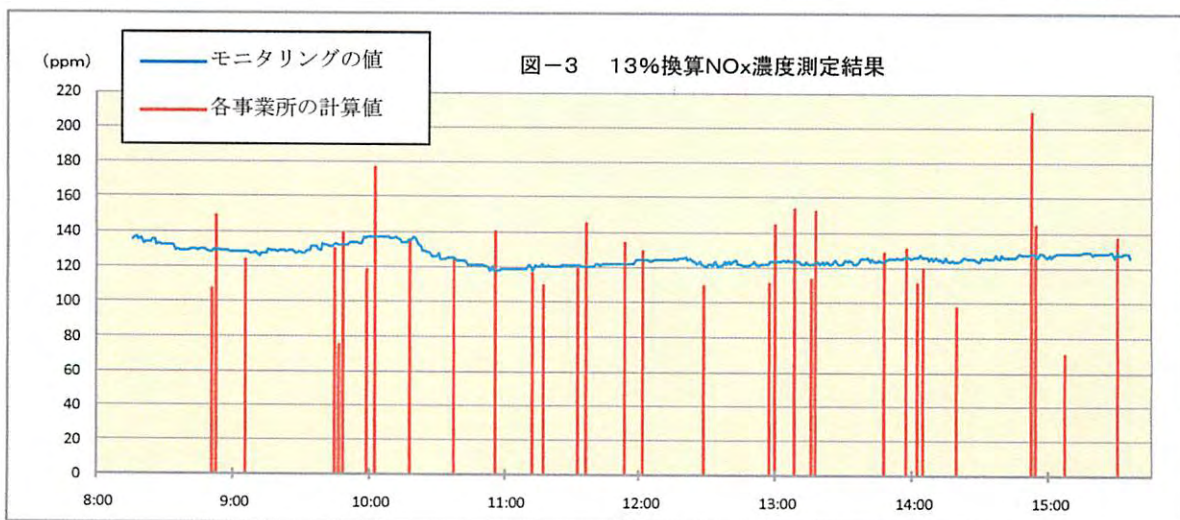
実測NO<sub>x</sub>濃度におけるモニタリングの値と各事業所の平均値を図-1に示す。



O<sub>2</sub>濃度におけるモニタリングの値と各事業所の平均値を図-2に示す。



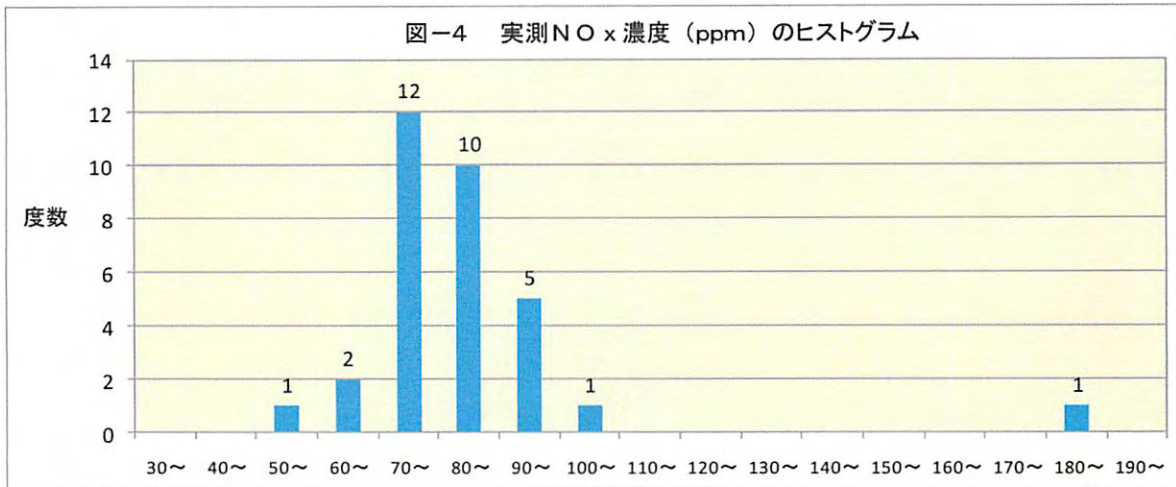
13%換算NO<sub>x</sub>濃度におけるモニタリングの値と各事業所の平均値を図-3に示す。



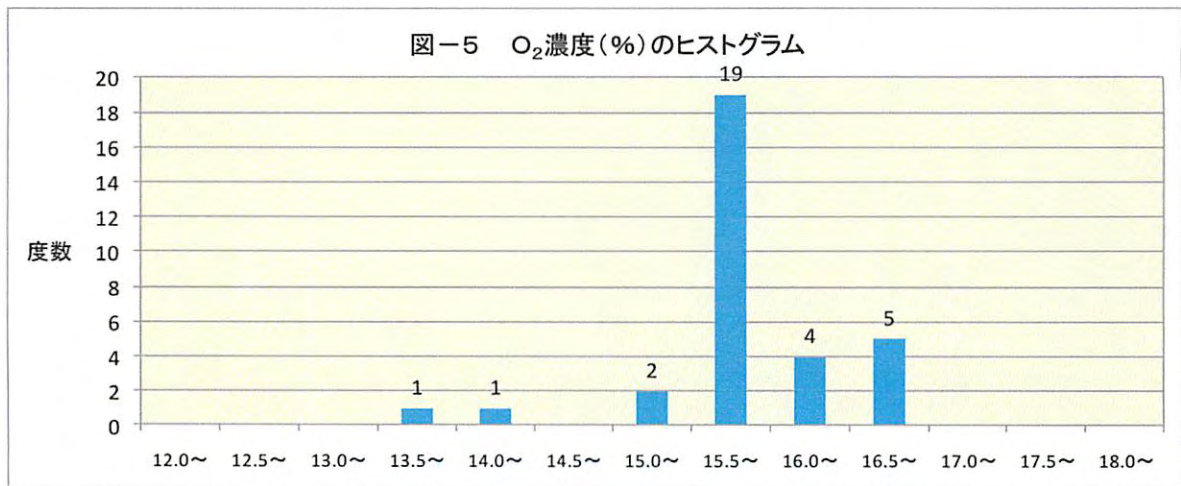
(注) 図-1、図-2、図-3の採取時間は報告のされた採取開始時間と終了時間の中間時で標記しており、各事業所が実際に採取した順番とは異なっている場合があります。

#### 4.3 ヒストグラム

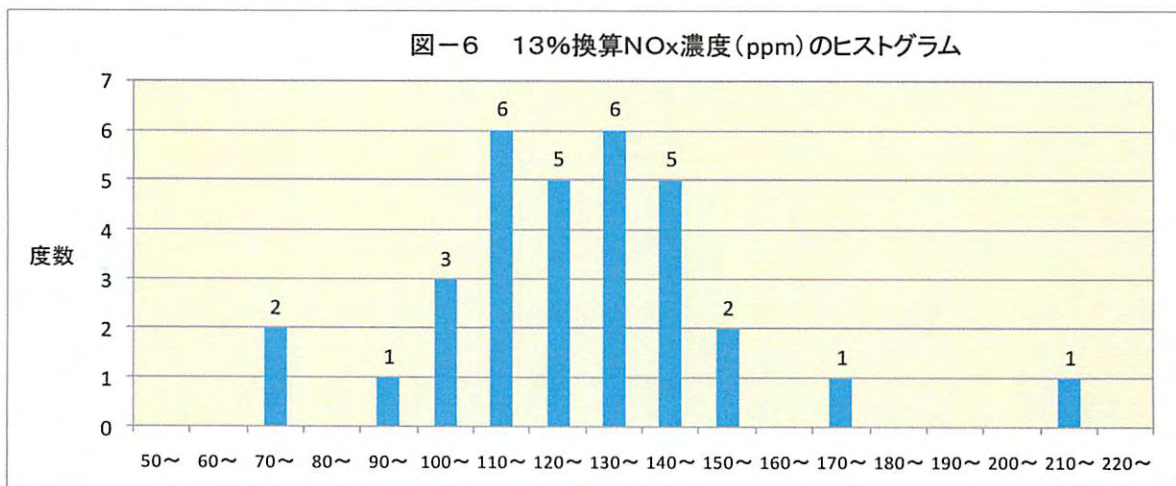
実測NO<sub>x</sub>濃度のヒストグラムを図-4に示す。



O<sub>2</sub>濃度のヒストグラムを図-5に示す。



13%換算NO<sub>x</sub>濃度のヒストグラムを図-6に示す。



#### 4.4 測定方法別の値

測定方法別の実測NO<sub>x</sub>濃度の値を表-3に示す。

表-3 測定方法別の実測NO<sub>x</sub>濃度の値

測定方法	平均 (ppm)	最大 (ppm)	最小 (ppm)	数
イオンクロマトグラフ法	82.2	100.0	65.2	16
PDS法	71.8	82.1	50.7	4
Zn-NEDA法	123.1	180.7	93.0	3
化学発光方式	75.1	81.7	63.5	8
定電位電解法	97.8	-	-	1
全体	83.4	180.7	50.7	32
モニター	80.9	84.8	75.4	-

測定方法別のO<sub>2</sub>濃度の値を表-4に示す。

表-4 測定方法別のO<sub>2</sub>濃度の値

測定方法	平均 (ppm)	最大 (ppm)	最小 (ppm)	数
オルザット式	15.7	16.6	13.6	21
磁気式	15.7	15.8	15.6	5
ジルコニア方式	15.9	16.3	15.7	3
ガルバニ電池式	16.7	16.8	16.5	2
電極方式	15.9	-	-	1
全体	15.8	16.8	13.6	32
モニター	15.9	16.5	15.5	-



## 5. 数値の取扱

### 5.1 NO<sub>x</sub>の換算法

普段、採用している換算値の算出方法は、「①一窒素酸化物濃度の平均と酸素濃度の平均から算出」は20件の回答、「②-1回目の換算値と2回目の換算値の平均から算出」は12件の回答があった。

### 5.2 有効数字の取り扱い

表-2 実験結果一覧「証明書」の欄に示す通り、各事業所の計量証明書の表紙の値は有効数字2桁が多く、一部の事業所で3桁まで表示していた。

### 5.3 数値の丸め方

表-2 実験結果一覧「証明書」の欄に示す、各事業所の計量証明書における数値の丸め方の詳細は不明であるが、下記のいずれかの方法で行われていると思われる。

- \* 有効数字2桁、3桁目切り捨て。
- \* 有効数字2桁または3桁、JIZ Z 8401 による。
- \* 有効数字2桁または3桁、四捨五入 による。
- \* その他。

## 6. 考察

モニタリング結果を見ても分かるように濃度に経時変化があること、サンプリング誤差と分析誤差の影響が不明なことから、統計的処理は平均値、最大値、最小値のみとし、異常値の破棄も行っておりません。

自社の測定結果がどうであったかは大切ではありますが、他社との測定方法やデータ処理方法の違いを確認し業務に役立てていただきたいと思います。

試料採取において気付いた点を述べます。

1. NO<sub>x</sub>採取とO<sub>2</sub>採取を同時に行わず、時間の間隔を大きく取っている事業所がありました。今回は濃度変動が少ないため、あまり問題はなかったと思いますが、実務では、気をつけていただきたい。
2. フラスコを減圧した直後にフラスコ内圧を測定している方が見受けられた。減圧操作を行った直後にフラスコ内圧を測定すると室温が飽和蒸気圧以下になることがある。これは吸収液の気化熱によりフラスコ内温度が室温より低下するためであり、減圧操作後静置してフラスコ内温度が室温と同じになってから内圧を測定すれば、このようなことは避けられます。
3. 真空フラスコ、注射筒及び自動計測器の漏れ試験はJIS K 0095に記載されておりますので参考にして下さい。フラスコの場合は現場でも真空にした後、逆さまにして漏れを確認すると良いと思います。

## 7. 参加事業所

事業所名	所在地	
(株) アイエンス	愛知県	小牧市
(株) 愛研	愛知県	守山区
(株) イズミテック	愛知県	豊橋市
(株) 環境科学研究所	愛知県	北区
(株) 静環検査センター 名古屋支店	愛知県	西区
(株) 大同分析リサーチ	愛知県	南区
(株) 東海分析化学研究所	愛知県	豊川市
(株) 矢作分析センター	愛知県	港区
(株) ユニケミー	愛知県	熱田区
(株) ユニチカ環境技術センター	愛知県	岡崎市
(財) 東海技術センター	愛知県	名東区
(株) テクノ中部	愛知県	港区
サンエイ(株) 環境事業部	愛知県	刈谷市
三協熱研(株)	愛知県	北区
武井化学興業(株)	愛知県	千種区
中外テクノス(株) 中部支社	愛知県	守山区
東亜環境サービス(株)	愛知県	南区
東亜合成(株) 名古屋工場	愛知県	港区
藤吉工業(株) 水処理技術研究所	愛知県	千種区
(株) サンコー分析センター	静岡県	浜松市
(社) 静岡県産業環境センター	静岡県	浜松市
富士通クオリティ・ラボ・環境センター(株)	静岡県	湖西市
東邦化工建設(株)	静岡県	長泉町
日本総研(株)	静岡県	浜松市
(株) 中部環境技術センター	三重県	松阪市
(株) 東海テクノ	三重県	四日市市
(株) 三菱化学アナリテック	三重県	四日市市
(財) 三重県環境保全事業団	三重県	津市
(財) 岐阜県公衆衛生検査センター	岐阜県	岐阜市
アースコンサル(株)	富山県	射水市

## 8. アンケート

質問 →「結果報告会及び意見交換会を予定しております。意見交換会でのテーマ等の希望があれば記入をお願いします。」

上記のアンケートの質問に対して下記の回答、希望がありました。

- ① 今後、真空フラスコ採取によるNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、HClのイオンクロマト法での同時分析を検討しています。その問題点や他の分析方法との整合性などお聞きできればと思います。
- ② 今回の測定内容とは関係ないのですが、高温で水分の多い排ガスにおける臭気測定の採取方法についてご意見お聞きできればと思います
- ③ イオンクロマト法と亜鉛還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法の精度の違いと問題点について
- ④ 数値の丸め方
- ⑤ 機器のトレーサビリティの方法
- ⑥ 排ガス測定の数値の取り扱いについて
- ⑦ NO<sub>x</sub>連続計で測定時、フラスコによるNO<sub>x</sub>分析を行った時、双方の測定値に若干の差異が出るが、他社はどのように考えますか。
- ⑧ CO計連続測定時、N<sub>2</sub>Oガスが影響しますが、各社の対応を知りたい。汚泥焼却炉からけっこうN<sub>2</sub>O出ます。CO計に、N<sub>2</sub>O標準ガスを入れるとはっきりします。
- ⑨ 排ガス分析の精度管理のテーマを希望します。
- ⑩ オルザットについて
- ⑪ 廃棄物焼却炉では塩化水素の測定方法が硝酸銀法になっています。基準値が700mgであれば問題ないがもっと低い値が協定値などになっている場合はどのようにしていますか？イオンクロなどで行った場合は、大気汚染防止法から逸脱するのでしょうか？
- ⑫ 大気汚染防止法では、昭和46年8月25日、環大企5号、第4で試料の採取方法が規定されていますがこの通り行っていますか？