

1. 南国大篠測定局における光化学オキシダントの高濃度測定値の原因検証について

Cause verification of the high concentration measured value of the photochemical-oxidants in Ooshino

光化学オキシダント測定値検証チーム（西 孝仁・富田健介・藤村茂夫）

【要旨】 大篠測定局で光化学オキシダント注意報発令となる高濃度値が測定されたが、測定装置の安定性など不確実な面があったため検証試験を行い測定結果の可否を検討した。その結果、通常に比べ温度影響を受け易い条件があり、吸光セル内に気泡が流入し誤測定となった可能性が高いと推定され、測定値を棄却することが妥当と判断された。

1. 目的

南国市の大篠測定局では2011年4月11日に光化学オキシダント注意報発令となる高濃度の値が測定された。この時の測定環境は測定装置の状態に不安定さが認められたが、周辺局の測定値も90ppbを超える状況等があり測定結果を直ちに棄却することは適当でないと考えられた。このため、測定値の確定作業の一貫として以下の検証試験を行い、当該測定結果の採用可否について最終判断した。

2. 測定装置の概要

大篠測定局の光化学オキシダント測定装置の構成フローと外観を図1～2に示す。また本検証と関係のある主要仕様を次に示す。

- ・測定方式：中性よう化カリウム溶液を用いる吸光光度法（向流吸収管方式）
- ・試料大気流量：3 L/分
- ・吸収液：2%中性よう化カリウム溶液
- ・吸収液タンク容量：10L
- ・吸収液流量：3 mL/分
- ・吸光セル：セル長20mm円形セル（容量約2 mL）
- ・自動校正法：吸収液及びスパン調整用フィルターによる自動ゼロ・スパン調整
- ・測定値の送信形態：電話回線による1時間測定値の間欠送信

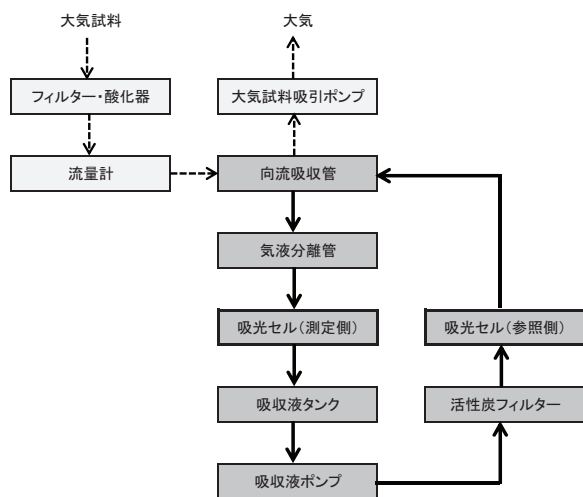


図1 測定装置の概略フロー



図2 測定装置の外観

3. 検証の考え方

4月11日当日の緊急点検では測定装置に動作異常は確認されなかったが、チャート紙には瞬間測定値に特異な動き等が記録されており、装置は通常より不安定な状態にあったと推定された。また、装置内部の点検で吸光セルのライン系統に気泡が存在した形跡もわずかに認められた。

このため、チャート紙が示す装置状態と測定結果の間の因果関係の検証が中心課題であり、また形跡のあった吸光セル系統での気泡の再現確認が手がかりになると考えられた。セル系統の気泡は外部流入と内部発生の可能性があるが、外部流入はラインの点検確認により否定できたため内部発生を中心に検討した。

内部発生の主因子として温度変化が考えられるが、当時の気温は図3のとおり昼夜差が13℃（8℃～21℃）と大きく、約20℃で温度管理する局舎の空調機の作動頻度も多かったと推定された。また装置前パネルが定期点検後（4月4～7日）装着されない状態だったことも事後確認された。このような通常より温度影響を受けやすい状況があり、これが測定結果等にどう影響したかを局舎内で次の条件を再現し検証確認した。

- 保管温度約10℃の吸収液を装置へ装填する。
- 装置前パネルは非装着とする。
- その他条件は空調温度管理（約20℃）など通常測定と同一とする。

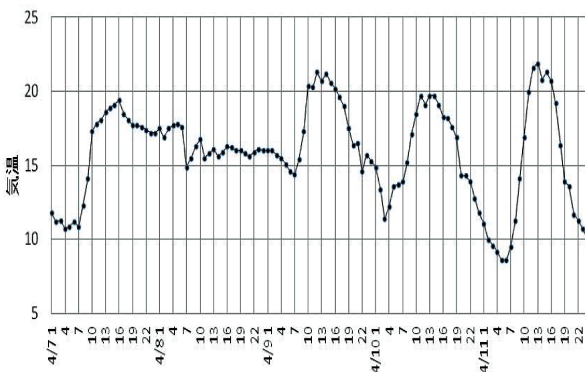


図3 周辺気温データ
(後免測候所：2011.4.7～11)

4. 検証結果

4.1 検証期間中の測定値等の状況

検証は1年定期点検後の2012年3月2～6日に実施した。測定結果の記録チャートを図4に、その中で確認された3種類の特異な現象事例を図5に示した。次に図5の状況を概説する。

- A) 瞬間測定値の動きが不安定で、検証開始後2日～4日には測定値が0 ppb付近へ急低下し再び元の測定値に復帰する乱高下のケースが多数発生した。
- B) Aの状況に至る前の現象と推定されるが、瞬間測定値が点状に記録され測定値がランダムにばらつくケースが多数存在した。点状の測定値は測定線図より下方（吸光度の低下）が多いが、上方の場合もあった。
- C) 毎日0時に行うゼロ校正值は0ppb(3.3)→5 ppb(3.4)→44ppb(3.5)→56ppb(3.6)としだいに上昇した。5日目の3月6日は5時～9時に0 ppb付近を記録した後、9時～10時に100ppbまで急上昇した。なお、ゼロ校正はセルや吸収液の経時的汚れを補正するもので、校正後の測定条件が維持される場合は±125ppb又はスパン値の±40%まで許容されるが、測定条件が変動すると誤差要因となる。

これらの現象で最初に注目されるのはBの点状にランダム化した瞬間測定値であり、この現象からセル光路内に様々な粒径の微気泡が散発的に流入して吸光度が瞬時的かつランダムに変動した状況が推定された。またAの現象は、Bのケースよりさらに気泡量が多い場合と想定され、セル光路内に一定量のまとまった気泡の流入があり、それに応じて吸光度が乱高下する状況が推定された。

Cの現象は、時間経過とともにしだいに集積・大型化した気泡がセル内に存在する状態でゼロ校正が行われた状況が推定された。とくに3月6日のケースはセルに気泡が存在する状態でゼロ校正された後、測定条件が変動した状況が推定された。5時～9時はゼロ校正後も気泡の流入が続いたため吸光度が低下し0 ppb付近の低値を示し、それ以降は気泡がセル光路外へ流出して吸収液と置換されたためプラス誤差を与える測定状態へ移行した状況が推定された。

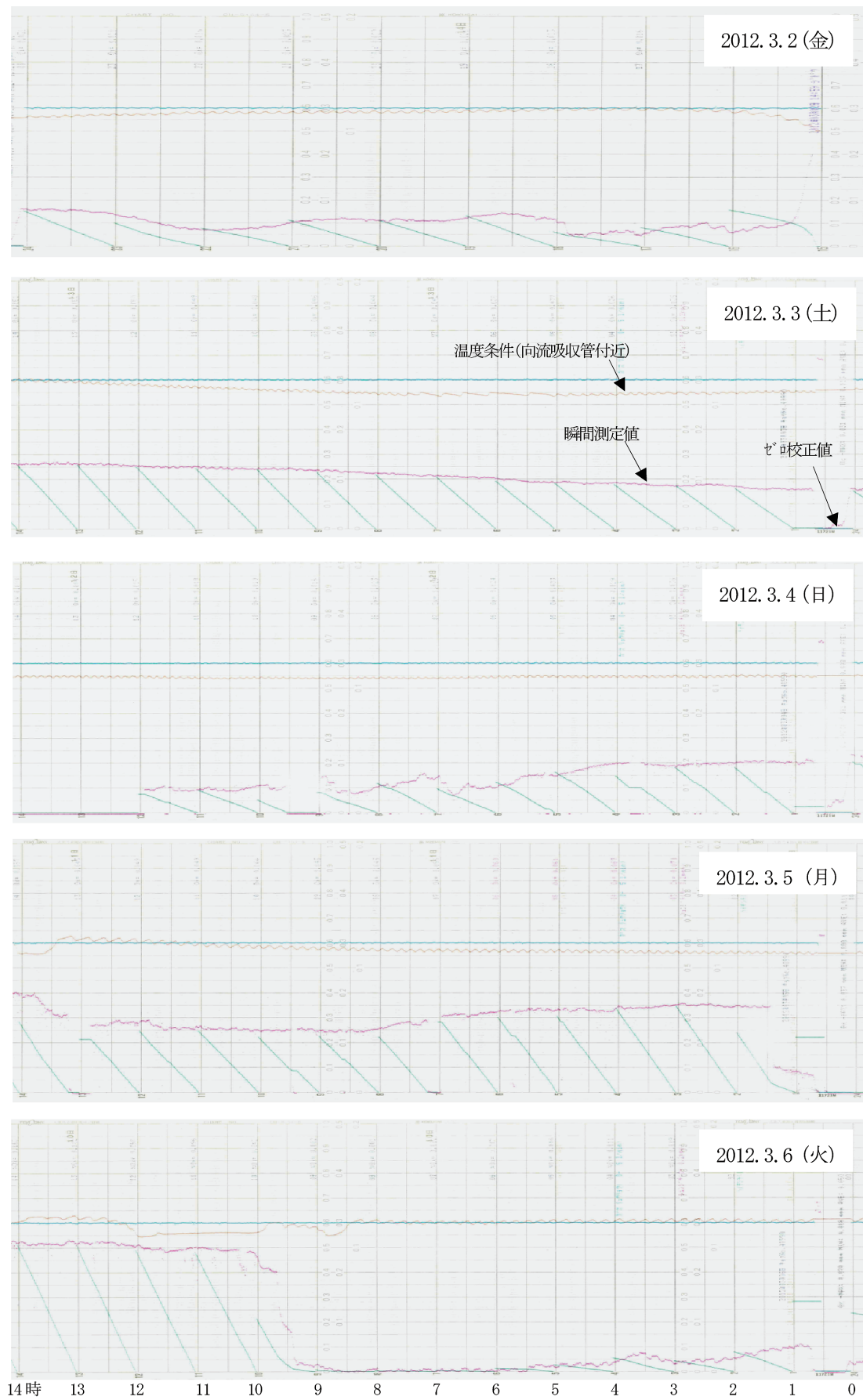
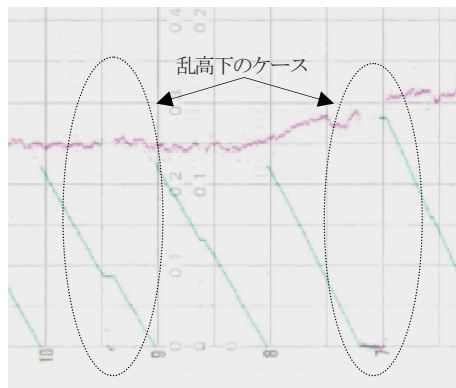
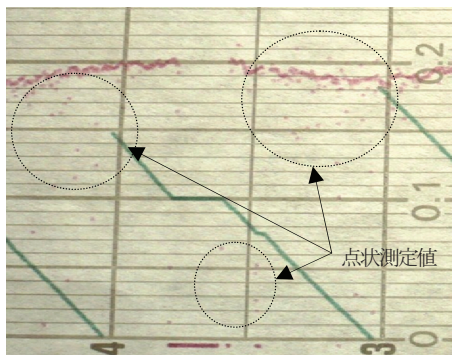


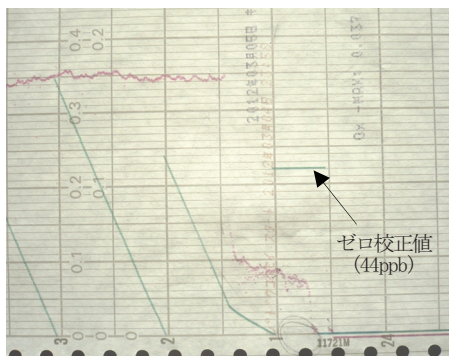
図4 検証試験の記録チャート



A)の事例 2012年3月5日7時~10時



B)の事例 2012年3月4日3時~4時



C)の事例 2012年3月5日0時30分

図5 検証期間中の特異事例

このような気泡発生は、吸収液の温度変化と溶存空気量の変化が要因と考えられた。当検証では、吸収液が暖房空調下のパネル開放された中を少量循環（3 ml/分）するため、ライン中とくに交流吸尿管の流下部分で加温され液温が上昇し、液中の溶存空気が微気泡となった可能性が推定された。向流吸尿管と吸光セルの間には気液分離管があるが、微気泡のため十分に分離されず時間経過とともに様々な粒径状態でセル内に流入した状況が考えられた。この場合の温度変化による気泡発生量は、吸収液10L当たり8 mL程度と見積もられ、吸光セル容量（2 mL）の4倍量の発生可能性が推定された。

4.2 2011年4月との比較

2011年4月は定期点検終了後の4月7日14時から測定開始しており、4月8日からの記録チャートを図6に示した。図6と図4を比較すると次の類似点が認められた。

- ・瞬間測定値の動きが不安定で、とくに測定開始4日目（2011.4.10）には測定値が乱高下するケースがあり、検証試験開始3日目（2012.3.4）の現象と類似した。
- ・測定開始4～5日目（2011.4.10～11）にゼロ校正値が106～51ppbへ急上昇しており、検証試験でも校正値の値は異なるが4～5日目（2012.3.5～6）に44～57ppbへ上昇する類似の動きがあった。
- ・測定開始5日目（2011.4.11）は7時頃まで40～50ppbを記録した後12時にかけて140ppbレベルまで上昇したが、検証試験5日目（2012.3.6）も10時頃から100ppbに急上昇した。

以上の類似点から、2011年4月にも4.1で述べた吸光セル系統内での気泡影響が生じていた可能性が高いと推定された。

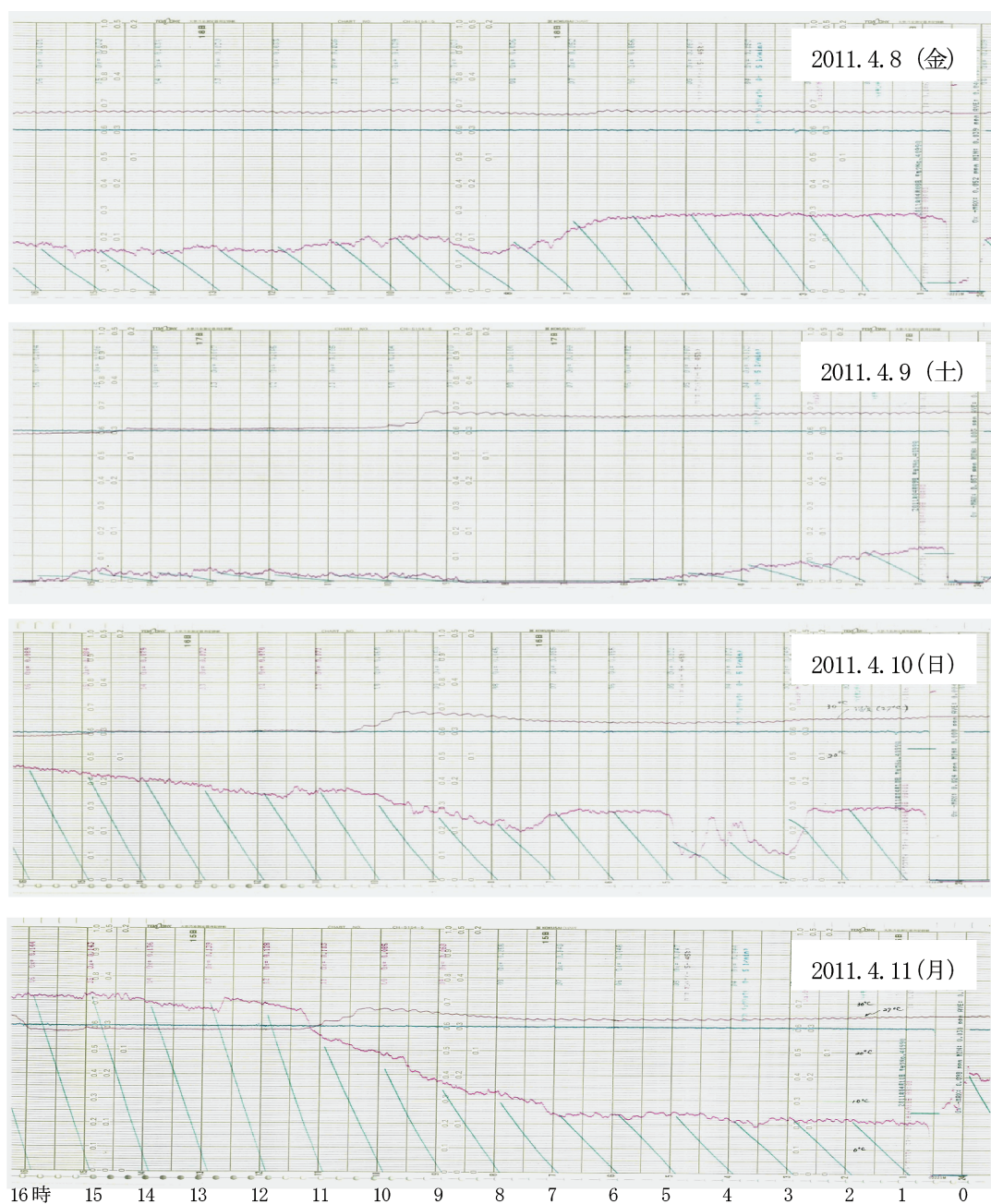


図6 2011年4月11日関連の記録チャート

5.まとめ

今回の検証では、温度変化による気泡影響の再現試験において、2011年4月11日の状況と類似する現象が確認された。また、チャートに記録された測定値の異常な挙動も、局舎内の空調条件と装置前パネル条件が作用した吸収液温度と気泡発生による影響としてほぼ説明可能と考えられた。このため、2011年4月11日の測定値は装置条件がもたらした異常値と考えられ、確定値から除外することが妥当と判断された。

今後の対応として温度管理の重要性が改めて認識されたが、これまでの通常の空調運転条件では異常はなかったことから、前パネルの閉扉を含め規定どおりの使用方法に従えば新たな温度対策はとくに必要ないと考えられた。また、吸収液は冷暗所保存が規定されているが、今回の検証結果を踏まえると装置装填前は局舎の室温レベルにしておくことがより安全と考えられた。