

目次

グリーンブルーの流量校正事業 - 大気常時監視データの精度保証への取り組み -
今月のキーワード： J C S S / 計測のトレーサビリティ / 測定の不確かさ

グリーンブルーの流量校正事業

- 大気常時監視データの精度保証への取り組み -

環境調査事業ユニット
QA マネージャ 藤村 満

グリーンブルーは長年にわたり、環境行政用の大気汚染自動測定機の保守点検業務を手掛けてきました。その中で培ったノウハウをもとに、自動測定機の性能試験、及び校正・精度管理業務、データ処理、テレメータシステム開発などを行っています。今回は測定機の校正に用いる標準ガスの、希釈の問題を取り上げます。

1. はじめに - 大気汚染監視用の測定機 -

わが国では大気汚染防止法に基づいて、都道府県および法で定める政令市で全国約 2000 箇所の大気汚染常時監視が行われている。大気汚染を連続的に測定するために、日本では 1970 年代初頭に二酸化硫黄 (SO₂)、窒素酸化物 (NO_x)、光化学オキシダント (OX) などの自動測定機が開発された。これらの測定機は、吸収液中に目的物質を捕集したうえで分析する、いわゆる「湿式法」と呼ばれる日本独自の方式で、環境行政において環境基準の達成等を評価する際にはこの湿式法による測定データでなければ利用することができなかった。

これに対し欧米では、ガス状態のまま目的成分を検出し濃度を測定する、いわゆる「乾式法」と呼ばれる方式が採用され、これが国際的な方法としても広く普及している。

その後わが国でも、1996 年の大気汚染防止法改正により、従来の湿式法に加えて乾式法がようやく公に認められ、国際整合化を図るために環境省も一転して乾式法の利用を推奨した。乾式測定機は点検頻度が少なく済み、日常の保守管理作業も比較的容易であるなどの利点があり、測定機の更新に当たって湿式から乾式への移行が順次進んでいる。しかし地方自治体の財政難もあって、更新・移行は 50%程度に止まっているものと思われる。また、乾式測定機には未だ精度上の問題が残されていることも指摘されている。その一つが、今回述べる濃度校正の問題である。

2. 自動測定機データの信頼性

自動測定機により、信頼性の高い大気汚染監視を行うには、次の 3 つの要素が揃わなければならない。

性能の高い安定した測定機 測定機の適切な保守管理 適正な校正 (標準ガスの信頼性、希釈率の正確さ)

の測定機の性能については、日本工業規格 (JIS) にクリアすべき最低限の基準が規定され、メーカー各社ではこの基準を満足する各種製品が製造されている。の測定機の保守管理については、旧環境庁監修による「環境大気常時監視マニュアル」に従って実施すべきことになっている。乾式測定機の場合、結果を左右するのは検出系を含めた感度であり、感度が安定していることと共に、正しい「値付け」が重要である。これがの「適正な校正」で、検出器

の出力と濃度とがきちんと関係づけられていることである。このために、一定濃度の成分を含む「校正用ガス」を定期的に測定機に流し、出力を調整する。

3. 希釈装置による標準ガスの希釈

校正を行うために濃度既知の標準ガスが市販されている。これらの多くは計量法トレーサビリティ制度(JCSS)の下で、国家標準物質にトレーサブルであることを表す「Jcss」ロゴマークと、証明書が付いている。例えば一酸化窒素(NO)の1級標準ガスでは、±1.5%の精度を保証している。しかし大気用SO₂計やNO_x計の測定範囲は、これら市販の標準ガス濃度よりもずっと低いため、濃度校正に当たっては精製空気希釈して使用することになる。

一般に希釈装置は、図1のように成分ガス(標準ガス)と希釈ガス(精製空気)とを、一定の流量で混合する「流量比混合法」により校正用ガスを作っている。それぞれの流量を一定に保持するために、熱式質量流量計(マスフローコントローラ)やキャピラリーが使われるが、現在のところ希釈装置の精度については何ら保証がないのが実情である。また、希釈率の決定は専らメーカーが行い、一般ユーザーが確認することは稀であり、かつ困難でもある。従ってユーザーは、メーカーが付けた希釈率は正しいと言う前提で利用している。しかしながら、初期の値付けのずれや経年的な変化も考えられるので、定期的な校正が必要である。



図2 乾式NO_x自動測定機の外観
(本体の下部に希釈装置が組み込まれている。右側にはNO標準ガスのシリンダーが置かれている。)

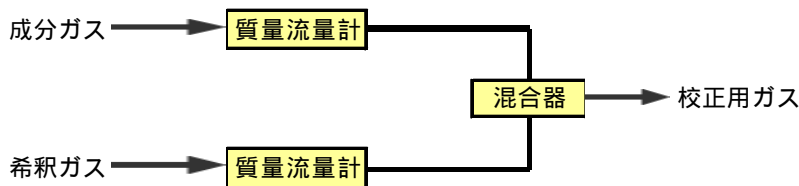


図1 熱式質量流量計を用いた希釈装置の例

4. 大気常時監視における希釈率の実態

各希釈装置の希釈率は、値付けされた「基準希釈装置」との比較(クロスチェック)によって求めることができる。すなわち図3のように、試験対象の希釈装置に標準ガスとゼロガスを通した時の自動測定機の指示値Bと、当社が持ち込んだ基準希釈装置を通した時の指示値Aから、試験希釈装置の希釈率(1/D)が求められる。

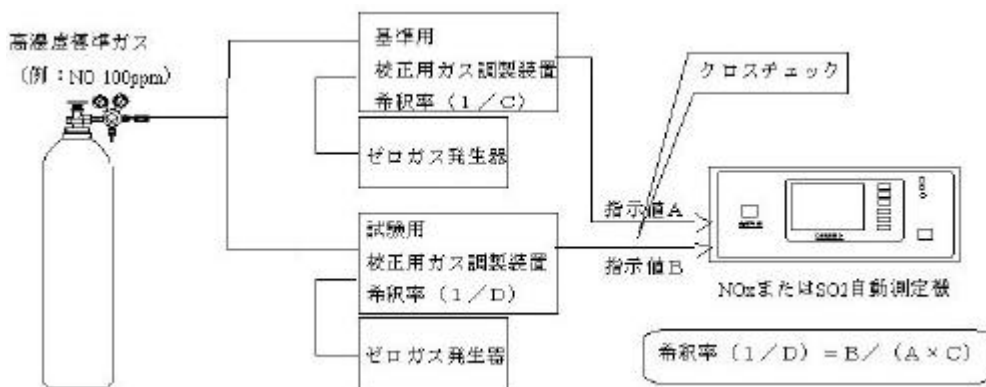
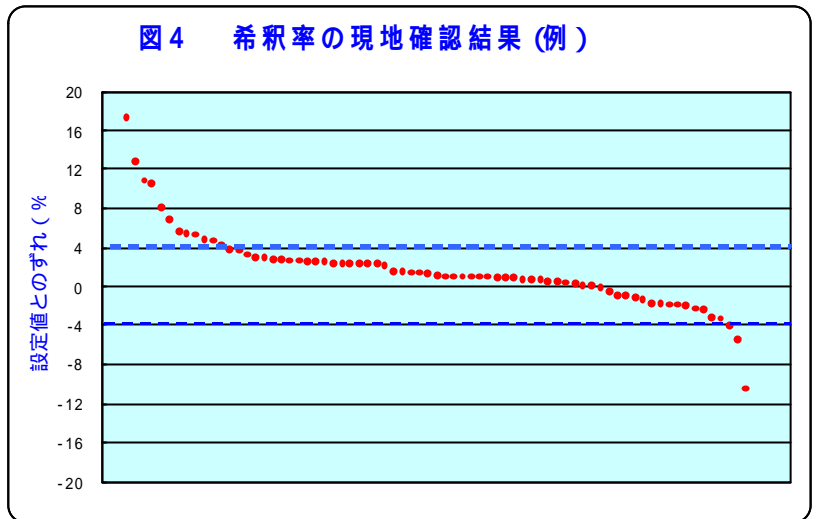


図3 基準希釈装置とのクロスチェックによる希釈率校正方法

当社ではこの方法により、大気常時監視局で実際に使用されている測定機について、希釈率のずれを確認したことがある。図4はSO₂計とNO_x計に付属している希釈装置について、希釈率の「設定値」に対する「校正値」のずれをプ

ロットしたものである。この結果では調査台数の2割以上が、常時監視マニュアルで一つの目安とされる $\pm 4\%$ の範囲を外れており、中には $\pm 10\sim 20\%$ のずれを持つ希釈装置も見られた。

すなわち、このような測定機では長期間に渡ってずれたデータが取り続けられ、そのデータに基づいて環境基準の達成度などが評価されるわけであり、大きな社会問題とも言うっても過言ではない。



5. 希釈率と認定校正事業

グリーンブルーでは希釈率の精度を確保することの重要性から、流量の「国家標準」にトレーサブルな標準流量計である「音速ノズル式質量流量計」を導入した。そして2002年9月に環境測定業界では初めて、JCSS校正事業者として認定を受けた。図5はJCSS事業者の認定証であり、当社の認定番号は0117、認定事業区分は「流量」（気体小流量）である。

図6は、国家標準から基準希釈装置を経て、試験対象器に至るトレーサビリティを示す。当社では国家標準により校正された音速ノズル（特定二次標準器）をもとに、一定の手順で「基準希釈装置」に内蔵されたマスフローコントローラ（熱式質量流量計）を校正する。この値付けされた基準希釈装置を現地に持ち込み、図3の比較測定を行うことで現地の希釈装置を校正するサービスを提供している。

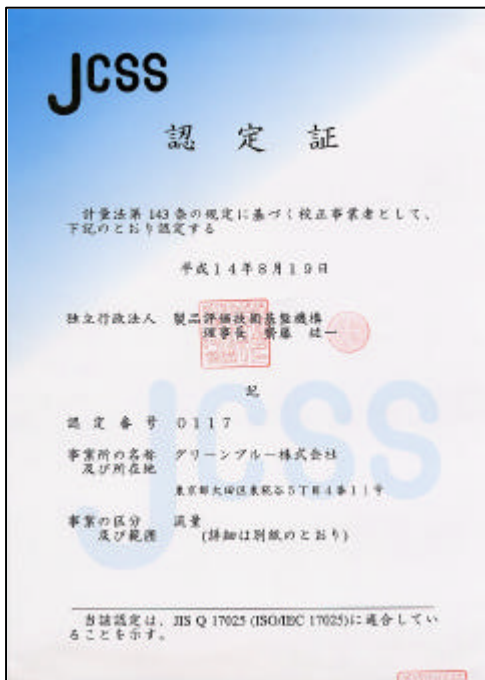


図5 JCSS校正事業者認定証

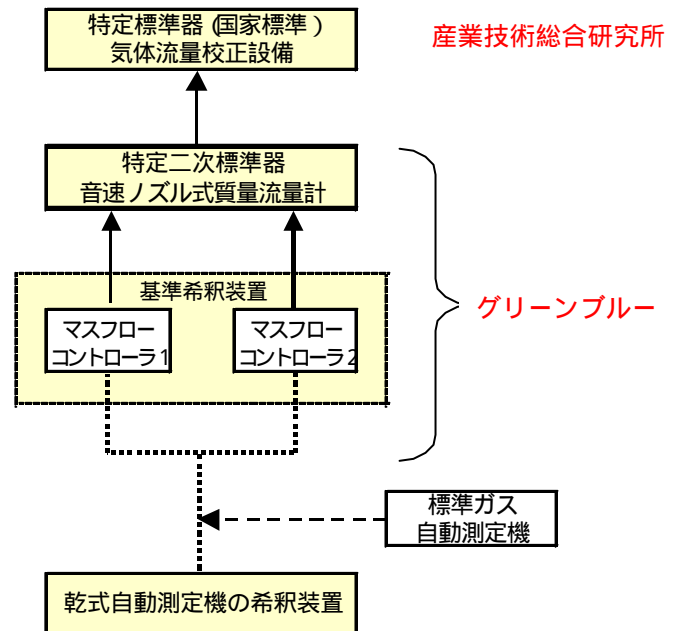


図6 希釈装置に至るトレーサビリティ

校正結果は、希釈装置1台ごとに図7のような校正証明書を発行する。校正証明書には校正結果と共に、測定の「不確かさ」を必ず表示し、国家標準に対してトレーサブルな結果であることを証明している。

6. おわりに - 適正な維持管理のために -

以上に紹介したように、乾式測定機の精度を維持するためには標準ガスと希釈装置の両方の精度管理が不可欠である。しかしながら、一般に標準ガスは高価なJCSS マーク付きのものを使用しているのに対し、希釈装置については定期的な校正は行われてなく、時には大きな狂いを持ったままの希釈装置もある。これではせっかく高精度の標準ガスを使用する意味がない。

環境省では2002年1月から、大気汚染物質広域監視システム「そらまめ君」の運用を開始し、誰でもインターネットで各地の大気汚染状況を閲覧できるようになった。リアルタイムで「そらまめ君」に開示されるデータは、あくまで「速報値」であり「確定値」ではないとされている。しかし、一たび「速報値」として公表されたデータが後日大きく変更されるのは、環境測定に対する信頼を落とす心配がある。確定値に限りなく近い速報値を得るためには、つねに正しく校正された測定機が、正常に稼働していることを保証できる体制を実現する必要がある。その第一段階として、標準ガスの希釈率が保証されるような維持管理がされなければならない。

校正種別	校正用ガス調製装置の希釈率確認		
校正対象品	品名	電気化学計器、窒素酸化物測定装置	
	型式	G2N-154	製造番号 No.15043
表示希釈率	希釈器方式	キャピラリー方式 流量比混合法	
		99.8倍 (希釈率=0.01004)	
校正の方法	標準ガスと基準希釈器を用いた比較法 (手順書 CAL-021)		
校正年月日	平成 16 年 5 月 18 日		
環境条件	室温 (22℃)		
基準希釈器	品名、型式	流量計製作所、SGPD-1800	
	希釈器率	101.3倍 (希釈率=0.00987)	
校正結果	希釈器率	99.8倍 (希釈率=0.01002)	
	校正の不確かさ	±3% 不確かさは、10%信頼水準区間を示します	
備考	■製法のみで校正しました。 □調整後に校正しました。		

弊社の基準希釈器は、国家計量標準にトレーサブルな値付けが行われたものです。
従って上記の校正対象品について求められた希釈器も、国家標準にトレーサブルです。
(トレーサビリティ係数図参照)

(様式4) 希釈率確認

図7 希釈率の校正証明書の様式

今月のキーワード

JCSS (計量法トレーサビリティ制度)

平成5年の計量法改正により導入された制度で、「計量標準供給制度」と「校正事業者認定制度」から成っています。

JCSS 認定事業者は、国の標準器(「特定標準器」と言う)によって校正を受けた「特定二次標準器」、またはそれに連鎖して段階的に校正されたワーキングスタンダードを用いて、ユーザーの計量器を校正する機関のことで、

計測のトレーサビリティ (Traceability)

ISO によれば、「不確かさがすべて表記された、切れ目のない比較の連鎖を通じて、通常は国家標準等に関連づけられる測定結果の性質」と定義されています。すなわち、ある計測機器の指示値が、段階的な校正を経て国家標準にまで辿り着くことを意味しています。標準ガスの希釈に関しては、図6で示されるとおり末端の自動測定機までトレーサビリティを確保することができます。

測定の不確かさ (Uncertainty)

国家標準からすべての段階の校正において、**不確かさ**が表示されます。不確かさは、真の値が測定値に対してどの程度の範囲内に存在するかを示します。校正における不確かさの要素には、入力や出力のばらつきなど一連の測定値の統計(一般に標準偏差)をもとに評価される「タイプAの不確かさ」と、既存のデータや、メーカー・校正機関の校正証明書を引用する「タイプBの不確かさ」とがあります。

校正証明書においては、測定量の校正結果(y)と不確かさ(U)により $y \pm U$ の形で、あるいは不確かさの相対値U(%)を伴って記載されます。この不確かさUは「拡張標準不確かさ」と呼ばれ、正規分布に関して95%の確率に相当する区間を意味しています。

編集後記

今月は校正事業に関して、斎藤マネージャから提供された素材をもとに編集しました。

あまり馴染みのない内容で少々難しいかも知れませんが、大気汚染常時監視の信頼性を確保する上で重要な位置付けにあることをご理解いただければ幸いです。(QA隣寸)

発行 グリーンブルー株式会社

URL:<http://www.greenblue.co.jp/>

横浜本社 〒221-0822 横浜市神奈川区西神奈川1-14-12
Tel.045-322-3155 Fax.045-322-3133
東京本社 〒144-0033 東京都大田区東糀谷5-4-11
Tel.03-3745-1411 Fax.03-3745-1413

編集人 堀江宥治