

乾式大気自動測定機の校正とトレーサビリティ*

—校正用ガス調製装置の希釈率校正について—

藤村 満¹⁾・谷 學²⁾

はじめに

近年、ディーゼル排ガス等の問題がクローズアップされ、住民の健康保護のための大気汚染物質の監視が全国2,000カ所余りの測定局で行われている。大気汚染の監視は、大気汚染防止法に基づき都道府県および政令市の責任で実施され、窒素酸化物(NOx)や二酸化硫黄(SO₂)などは自動測定機によって1時間ごとのデータが連続的に取得されている。

日本の大気汚染常時監視用の測定機器のうちSO₂、NO₂および光化学オキシダントの測定法には、長らく吸収液を用いる「湿式法」が使われてきたが、平成8年環境庁(当時)告示において、大気中の目的成分をガス態のまま検出する「乾式法」が追加された。これを機に乾式測定機が普及しつつあるが、その精度を確保するには適切な管理が要求されるのはいうまでもない。

自動測定機の維持管理は環境庁監修「環境大気常時監視マニュアル」¹⁾に記載された内容に沿って行われている。当マニュアルは昭和54年に刊行されて以来、現在は平成10年改定の第4版であるが、自動測定機に関する日常的な保守管理、定期的に行うべき点検、および校正等について適正な実施を図るために、具体的かつ詳細な記述があり、関係者にとってバイブル的な存在となっている。

1. 乾式自動測定機の校正

1.1 標準ガスと校正用ガス

乾式自動測定機の校正には既知濃度の標準ガス

が用いられる。現在、それらの標準ガスは計量法トレーサビリティ制度(JCSS)に基づいて、認定事業者であるガスメーカーが供給している。標準ガスの入った高圧ガス容器には「JCSS」のロゴマークが表示され、ユーザーの要求によりJCSSマーク付きの濃度証明書が発行される。ちなみに環境大気用自動測定機の校正に用いられる濃度レベルの1級標準ガスは、±1.5%の不確かさの範囲で濃度が保証されている。

一方、環境大気中のNOxやSO₂の濃度レベルは市販の標準ガスに比べてずっと低いため、精製空気(ゼロガス)によって1/100~1/1000に希釈して校正用ガス(スパンガス)を調製している。しかしながら、この時に用いる校正用ガス調製装置(以下「希釈装置」という)に関しては、計量法に基づく検査制度等からは除外されており、その希釈率が適正に値づけされていないケースも多々あるのが現状である。

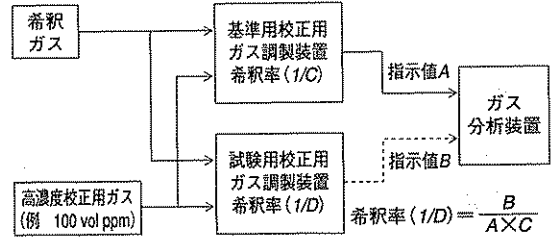
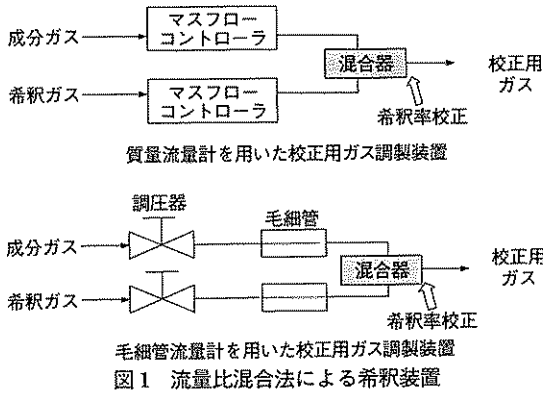
1.2 流量比混合による希釈

希釈装置の原理は「流量比混合」と呼ばれるもので、図1のように成分ガス(標準ガス)の流量Q1と希釈ガス(ゼロガス、すなわち精製空気)の流量Q2とを常に一定にして混合することで希釈が行われる。希釈装置の内部には成分ガス用と希釈ガス用の2つの流量計が入っており、この流量計が正しく値づけされることが正確な希釈率を得るための必須条件である。

ガス流量を制御する方式としては、熱式質量流量計(マスフローコントローラ)を用いるものと、

* Calibration of Dry-type Air Analyzer and Its Traceability-Calibration of Dillution Rate for Span Gas Dillutors-

1) Mitsuru FUJIMURA グリーンブルー(株), 2) Manabu TANI 同



毛細管(キャピラリー)を用いるものがある。

1.3 希釈率の試験方法と現状

筆者らは希釈率を試験するための技術について検討し、JIS K0055-2002附属書³⁾にあるように、あらかじめ希釈率を値づけた希釈装置を現地に持ち込んで、図2のように測定機の指示値を比較することで、試験対象とする希釈装置の希釈率を求める方法を採用した。

まず試験対象の希釈装置が接続されている状態で、通常どおり校正用ガス(すなわち標準ガスとゼロガス)を流したときの自動測定機の指示値(B)を得る。次に基準希釈装置(希釈率=1/C)に接続を切り替え、同様に自動測定機の指示値(A)を得ることで、次式により試験対象の希釈率(1/D)が求められる。なお同一濃度の標準ガスを使うことから、式が示すように標準ガスの濃度値(ppm)は希釈率の計算には入っていない。

$$\text{希釈率}(1/D) = B/A \cdot (1/C)$$

平成10年9月に環境庁大気保全局より出された「環境大気測定機器維持管理要綱」(以下「要綱」という)には、「校正用ガス調製装置の希釈率精度の望ましい仕様」として±2.0%以内、「調製濃度の総合精度」として±4.0%以内が示されている²⁾。しかし精度を確認する具体的な手法は示されてなく、あくまでも概念的な目安といえる。

筆者らは実際に大気常時監視の場で使われる自動測定機について実測調査を試みたが、その結果によると約4割の測定機が±2%を外れるものと推測され、±10%以上のずれを示すものもめずらしくなかった⁴⁾。

この希釈率の設定のずれは、自動測定機の校正

(自動校正あるいは手動校正)の際に直接影響するため、そのまま測定値のずれとなって表われる。たとえば希釈率の設定値が1/100であるにもかかわらず、実際には1/90であった場合、実際には11%ほど濃い校正用ガスが測定機に導入される。これに目盛合わせしてしまうと、測定データは常に10%ほど低くなっていることを意味している。希釈装置の正確な値づけは結果の保証に不可欠であるが、値づけのずれを確認することなくデータが取られ続け、環境基準達成の判断にも使われているのが実情である。

従来から希釈装置の校正と調整はもっぱらメーカーが出荷時に行っており、地方自治体をはじめとする一般ユーザー、あるいは委託を受けた保守業者が確認することはまれであった。一般ユーザーはメーカーが設定した希釈率の数値は常に正しいとの前提で利用してきた。また、当初正確に校正された希釈装置も長期稼働に伴って変化する可能性もある。

2. 希釈率校正の技術

2.1 流量の国家標準器と音速ノズル質量流量計

気体小流量の特定標準器(国家標準)は天びんを用いる「気体流量校正設備」であり、(独)産業技術総合研究所(以下「産総研」という)に備えられている。近年、国家標準につながるトレーサブルな「特定二次標準器」としてISO型トロイダルスロート音速ノズル(以下「音速ノズル」という)が開発され、利用者に供給されるようになった⁵⁾。

音速ノズル式基準流量計〔(株)平井製、TYPE-3100〕の本体部分の写真と、音速ノズルの模式図を図3に示す。ホルダー部分に数μmから数十μm程度のノズルの開いた円盤を装着し、上流側に圧力をかける。ノズルを通過する気体の上流側と下流側の圧力比が「臨界圧力比」を超えた状態

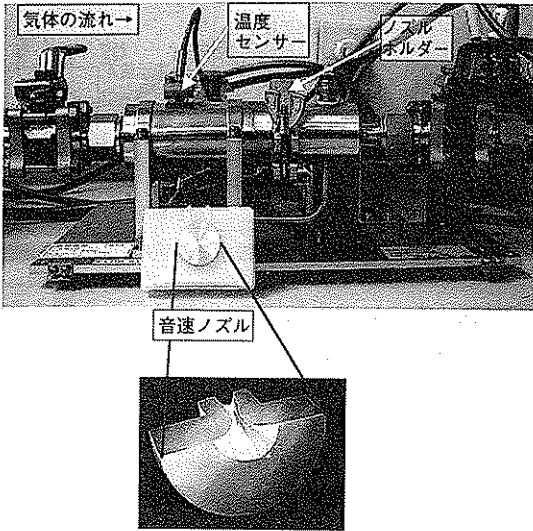


図3 音速ノズル式質量流量計の本体部分と音速ノズル

になると、ノズルのスロート部を流れる気体の流速は音速に等しくなる。ひとたび音速に達すると、下流側の流れの場の変動によらずに常に一定となり、気体の質量流量は上流側の圧力と温度のみに依存するようになり、きわめて安定した流量が得られる。この原理を利用して、特定の値づけされた音速ノズルの上流側圧力と気体温度を精密に計測することで、気体の質量流量に変換するものである。

筆者らは環境測定分析業界で初めて、音速ノズル式質量流量計を導入し、微小流量校正システムを構築した。そして、計量法に基づくJCSS認定校正事業者(事業区分：流量，分類：気体小流量)として認定を受けている⁹⁾。認定校正事業者により要求される条件は次のとおりである。

- ① 特定二次標準器を所持していること
- ② ISO/IEC17025⁷⁾に適合する品質システムを構築・維持していること
- ③ 特定の校正手順が文書化し、校正を行う能力(要員，設備，環境)があること
- ④ 技能試験において、不確かさの範囲で結果が一致していること

希釈装置の試験結果に対して発行する校正証明書には、校正値のほかに「国家標準に対する値づけの不確かさ」を明記しなければならない。不確かさの明記は、国家標準とのトレーサビリティが確保されて初めて可能となる。

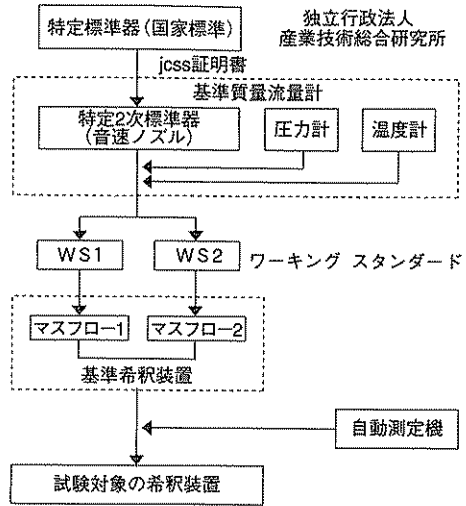


図4 希釈装置のトレーサビリティ体系

2.2 希釈装置に至るトレーサビリティ

トレーサビリティとは、「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、通常は国家計量標準に関連づけられる測定結果の性質」と定義されている。

日本においては平成5年の改正計量法により、計量法トレーサビリティ制度(JCSS)が導入された。流量計に関しては従来の基準器制度は10年に廃止され、基準器に対する「器差」を表記する方法に代わって、最上位の国家標準から次々と校正の連鎖でつながり、流量計の示す値がどのくらいの「不確かさ」を持っているかを表記する方法となった。

図4に国家標準から現場の自動測定機の希釈装置に至るトレーサビリティ体系を示す。産総研では国家標準によって、特定二次標準器である音速ノズルのパラメータ(「流出係数」という)を値づけし、ロゴの入った校正証明書を発行している。筆者らの基準質量流量計には圧力センサーと温度センサーが組み込まれているので、こちらも定期的に校正を受ける必要がある。

筆者らは校正の第1段階として、音速ノズル式質量流量計を基にワーキングスタンダード(WS)としてマスフローメーター(流量範囲の異なるWS1とWS2)を校正した。次にこのワーキングスタンダードを基準として、基準希釈装置の中にある2つのマスフローコントローラ(成分ガス側

MF1と希釈ガス側MF2)を校正する方法を採用した。

2.3 校正における測定の不確かさの見積り

測定の不確かさとは、「測定の結果に附随した、合理的に測定量に結びつけられる、値のばらつきを特徴づけるパラメータ」と定義されている。すなわち真の値が存在する範囲を示す推定量といえる。

したがって前述のトレーサビリティ制度を遵守して、上位の標準から順次、不確かさを付加していくことで、国家標準に対する不確かさを表示することが可能となった。表は3段階の校正ごとに想定される不確かさの成分/要因をリストアップし、その概略をまとめたものである。この要因ごとの不確かさの大きさが校正の段階ごとに増大していく様子を把握するために、図5に典型的な事例を示した。

次に、段階ごとに不確かさの算出について説明する。

- (1) 第1段階：音速ノズル式質量流量計→ワーキングスタンダード(WS)

まず音速ノズル式質量流量計を基に、ワーキン

グスタンダードとしているマスフローメーター(エステック、SEC-F400Mシリーズ)の2種類を校正した。特定二次標準器である音速ノズルの流出係数には、拡張不確かさとして±0.1%が表示されている。また圧力センサー、温度センサーについてもそれぞれの校正証明書に記載されている不確かさの値を引用する。このような統計的処理以外の方法で見積もる不確かさの成分を、「Bタイプの不確かさ」という。

これらはいずれも信頼水準95%に相当する範囲として示されており、標準不確かさに包含係数 $k=2$ を乗じた数値である。したがって、いったん $k=2$ で割って標準不確かさに戻し、それらの2乗和を取って平方根を求めたものである。すなわち音速ノズル式質量流量計(TYPE-3100)で観測された流量値の標準不確かさは、以下で計算される。

$$\pm \sqrt{(u_c^2 + u_p^2 + u_T^2)}$$

$$= \sqrt{(0.05^2 + 0.02^2 + 0.02^2)} = 0.057\%$$

ただし u_c ：音速ノズルの値づけの標準不確かさ
 u_p ：圧力センサーの校正の標準不確かさ
 u_T ：温度センサーの校正の標準不確かさ

被校正側のマスフローメーターの電圧出力には

表 校正不確かさの見積りの一例

不確かさの要因	タイプ	評価方法	不確かさ
1. 音速ノズル式質量流量計→ワーキングスタンダード(WS)			
特定二次標準の値づけ	B	jcss 校正証明書	0.05%
圧力センサー	B	校正証明書より	0.02%
温度センサー	B	校正証明書より	0.02%
WS1, WS2の指示の安定性	A	出力電圧を統計	0.02%
校正式との差(再現性)	A	校正式とのずれデータを統計	0.2%
合成標準不確かさ	—	2乗和の平方根	0.21%
2. ワーキングスタンダード(WS)→基準希釈装置の値づけ(×1/100)			
WS1の校正不確かさ	B	1.の合成標準不確かさを引用	0.21%
MF1(成分側)の繰返し性・再現性	A	出力値を統計	0.18%
WS2の校正不確かさ	B	1.の合成標準不確かさを引用	0.13%
MF2(希釈側)の繰返し性・再現性	A	出力値を統計	0.18%
合成標準不確かさ	—	2乗和の平方根	0.4%
3. 現地希釈装置の比較校正			
基準希釈率の値づけ	B	2.の合成標準不確かさを引用	0.4%
自動測定機の繰返し性	A	繰返しの変動幅	0.8%
合成標準不確かさ	—	2乗和の平方根	0.9%
拡張不確かさ($k=2$)	—		1.8%

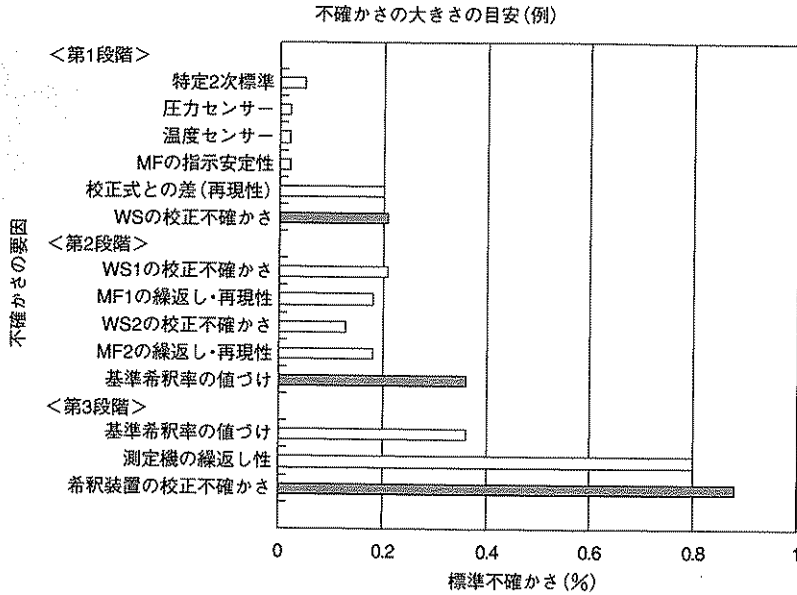


図5 不確かさの要因別の大きさ比較例

ゆらぎがあるので、3秒ごとに1分間(20データ)の電圧を取り込み、その標準偏差を不確かさ成分の評価に使っている。このような統計により推定する不確かさの成分を「Aタイプの不確かさ」という。図5に示すようにこの不確かさ成分は標準器のそれと同様に非常に小さい。

マスフローメーター1台について5~10点の校正を行い、また異なる測定日による再現性を見るために、筆者らは別の日に3回の校正を行うこととした。このようにして得た合計15~30点の校正データから、回帰式により校正曲線を求める。図6は2次式で回帰した場合の例である。回帰式に対するデータのフィッティングについても不確かさの1成分として見積もるため、実測データとの回帰式の差分を取り、割合(%)で表わしたものが図7である。この事例は3日間の再現性(プロットの形状により識別)を含めて、約±1%の不確かさのケースである。

このように関連するすべての不確かさ成分の2乗和を求め、その平方根を取れば第1段階の校正結果に対する合成標準不確かさが得られる(図5参照)。

(2) 第2段階: ワーキングスタンダード→基準希釈装置内部のマスフロー

筆者らはワーキングスタンダード(WS)を基

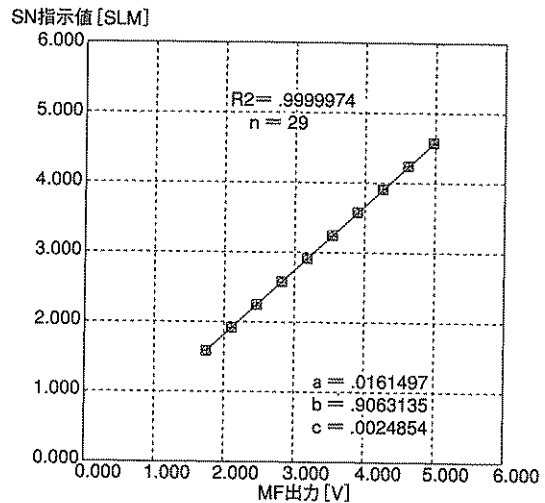


図6 回帰式による校正曲線

に、基準希釈装置内部の2つのマスフローコントローラ(MF)を校正した。この場合、2種のワーキングスタンダードの測定の不確かさは、第1段階で求めた数値をそれぞれ引用する。校正対象となるマスフローコントローラ(MF1およびMF2)の安定性については、校正時の出力電圧の標準偏差で評価した。

2つの流量比から決まる希釈率に伴う測定の不確かさは、2つのマスフローコントローラの校正にかかる不確かさの合成(すなわち、すべての2乗

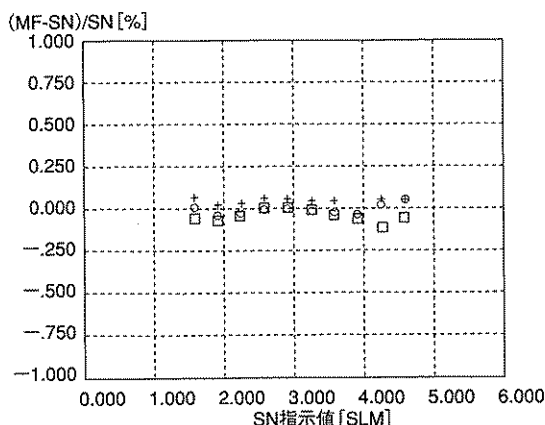


図7 回帰式と測定データとの差分%

和の平方根)と考えてよい。ちなみに筆者らが使用した基準希釈装置(株島津製作所, SGPD-1000)の希釈率は $\pm 0.4\%$ 程度の標準不確かさとなり, 拡張不確かさ(包含係数 $k=2$)で $\pm 0.8\%$ となった。

(3) 第3段階: 基準希釈装置→試験対象の希釈装置

第2段階で値づけされた基準希釈装置を現地に持ち込んで, 試験対象の希釈装置と比較する方法については前述のとおりである。この場合, 基準希釈率の値づけの不確かさとともに, インディケータとして用いる自動測定機の繰返し性が, 最終的な不確かさを大きく左右する。測定機の繰返し性を評価するためにゼロスパン校正を繰り返し, その変動幅を取って合成すると, 不確かさの数値が大きくなる。

測定機が適切な状態に維持され, 安定に稼働している状況下であれば, 標準不確かさで1%以内, 拡張不確かさで2%以内に収めることができる。ここで初めて, 要綱に示された「希釈率精度 $\pm 2\%$ 以内」が不確かさの数値として定量的に保証されることになる。

3. 計量法の枠組みと環境監視

3.1 自動測定機の校正と計量法の関係

計量法は本来, 取引きや証明行為に用いる計量器について定めたものであるが, 環境計量についても計量証明事業者制度と環境計量士制度および濃度計の法定計量検査などが規定されている。計量法では「特定計量器」を定め, その製造・修理・販売などを行う者の資格登録, 使用者が定期的な検査を受けることを義務づけている。

環境大気用の測定機ではCO計のみがこの特定計量器に該当し, それ以外の測定機については検定は行われていないが, 適正な計量を果たすために適切な標準物質による校正が求められる。たとえば昭和51年の通産省計量行政室(当時)の通知では, 大気監視用の濃度計について計量法に基づいて以下のように運用すべきことを通達している。

- ① ゼロスパン校正については検定つき標準ガスを用いるべきこと
 - ② 希釈装置は(財)機械電子検査検定協会(当時)の検定品を用いること
 - ③ 検定対象以外の濃度計についても, ①と同様の処置を行うべきこと
 - ④ 官公庁においても行政行為, 行政判断に用いるときの計量は上記と同様に取り扱うこと
- 平成5年の計量法改正により①②の検定はなくなり, 標準ガスは「計量標準供給制度(JCSSトレーサビリティ制度)」に移行したが, 希釈装置についても同様の枠組みの中で運用されるべきものと考えられる。

また, 大気汚染常時監視の大きな目的として環境基準への適合判定があるが, これは上記④に示す条項に該当する。したがって大気汚染常時監視においては, 計量法を遵守した適正な校正が要求されるものといえる。

3.2 環境監視データの信頼性確保

環境庁大気保全局は昭和60年1月, 「大気汚染測定機器の保守管理の徹底とデータ精度の確保について」各環境部局長あてに通知を出しているが, この中で“とくにデータの精度と信頼性の向上に多大な影響を与える測定機器の校正”について, 実施を徹底すべきことを記載している。しかし通知には具体的な基準, 要件は何も定めていない。

一方, 最近の公害訴訟等では証拠となるデータ取得に際しては, 「その時点で可能なレベルの信頼性と精度を満たす必要がある」とされている。従来は希釈装置に関して, 適切な校正手段がなく希釈に起因する誤差を検証することはできなかったが, 国家標準とトレーサブルな校正が可能となった現在, 希釈の問題を避けて通るわけにはいかないであろう。

3.3 保守管理サービス資格の必要性

平成14年の計量法改正では従来の計量証明事業

者制度に加えて、ダイオキシン類の測定分析に対して「特定計量証明事業者制度(MLAP)」が導入され、測定精度を担保するために一定の技術要件を満たす事業者に対して認定を与えるしくみが導入された。

一方、本稿で取り上げている自動測定機を用いる大気汚染常時監視においては、保守管理業者の資格要件については何の制限も設けられていない。当初は民間業者への委託業務は、測定データの精度に関係しない程度の内容のもの(粒子除去フィルターの交換、記録紙の交換、インク補充といった軽微な作業)に限定されていた。常時監視マニュアルにも標準物質の調製や基準器の校正、ならびにそれを使った校正作業など「測定データの信頼性を決定づける業務」については、「地方自治体の主体的な判断が働く体制をとること」と記載されている。しかし実際には今日、データ精度を決定づける校正作業についても業者委託されているのが実態である。

行政改革の流れの中で民間業者への業務のシフトは当然の方向であるが、データの信頼性を担保するためには一定の資格制限が必要と考える。少なくとも、標準ガスの希釈装置の校正を定期的に、第三者的な立場の機関が実施するような工夫が必要であろう。

おわりに

大気中のSO₂、NO_x監視用の乾式自動測定機の校正には標準ガスと希釈装置が用いられる。標準ガスについては計量法に基づくトレーサビリティ制度の下で供給され、国家標準物質に対して一定の不確かさの範囲で濃度が保証されている。

一方、希釈装置に関しては検査制度や校正の義務がなく、希釈率については保証の限りではない。実際に筆者らが現地で確認した事例では、設定値に対して±10~20%という大きなずれを持ったものが使用されているなど、当初想定した以上に重

大な事態が明らかになった。希釈率の値づけがずれている分だけ、最終的な測定データがずれることになり、NO₂の環境基準達成を評価する場合など、環境行政上で無視できない問題というべきである。

従来は希釈装置について国家標準にトレーサブルな校正方法がなかったが、近年音速ノズル式基準質量流量計の製品化と、特定二次標準である音速ノズルの供給体制により、これが実現できるようになった。

環境省は2002年1月より、大気汚染物質広域監視システム「そらまめ君」の運用を開始したが、同システムは大気汚染状況をほぼリアルタイムで知ることができるため、関係者の評価も高い。情報開示が早まることは望ましいが、速報値とはいえデータの信頼性を確保するために、日常の精度管理の重要性がこれまで以上に増大している。

自動測定機が所期の性能を発揮するために、適切な保守管理が行われるような資格や第三者的な立場による校正の義務化などが検討されなければならない。

一 文 献

- 1) 環境庁監修：環境大気常時監視マニュアル第4版，(株)日本環境技術協会，1998
- 2) 同上，p.373~374
- 3) JIS K0055：2002「ガス分析装置校正方法通則」附属書
- 4) 第43回大気環境学会講演要旨集，p.314，2002
- 5) 今井編：計測の信頼性評価，pp.149~156，日本規格協会
- 6) (株)製品評価技術基盤機構：計量法校正事業者認定制度パンフレット，ほか公開文書
- 7) JIS Q17025：2000「試験所・校正機関の能力に関する一般要求事項」

- キ □ 7 □ 下
- ①大気汚染 ②常時監視 ③自動測定機 ④乾式測定機
⑤校正 ⑥校正用ガス調製装置 ⑦希釈装置
⑧希釈率 ⑨トレーサビリティ