

〔原 著〕 悪臭物質の簡易測定法(改良検知管法)の検定試験

—アンモニア—

Determination of Ammonia in Ambient Air
by Detector Tube Method

竹内教文* 石黒智彦*

Norifumi TAKEUCHI and Tomohiko ISHIGURO

1 はじめに

悪臭物質の測定は、事業場における悪臭物質の排出に対して規制基準を適用する場合に不可欠の措置である。その測定に事業場の敷地境界等において、ガスクロマトグラフ等を用いた方法が環境庁告示法(以後告示法とする)で定められている。

悪臭物質の測定は市町村の業務とされているが、告示法で測定を実施するためには専門職員の確保・養成・測定機器の整備等が必要なため、悪臭苦情に対して十分な対応ができないのが現状である。

そこで告示法を補完する方法として、より簡便な簡易測定法(改良検知管法)が提案されている。¹⁾²⁾本試験は、悪臭防止法で定められている指定悪臭物質のひとつであるアンモニアを測定対象として、各検知管メーカー(2社)が製作した改良検知管について測定精度等の検定を行ったものである。

* 本試験は環境庁委託業務「昭和61年度悪臭物質の簡易測定法に関する調査」の一環として実施された。

2 簡易測定法について

1) 原理

簡易測定法は、検知管法を採用している。検知管法の測定装置は、検知管とガス採取器で構成されている。測定の際にガス採取器を用いて、一定量の試料ガスを検知管に通気させると、検知管に充てんされている検知剤は測定対象ガスと反応を起し変色する。その変色層の長さは、測定対象ガス濃度に対応するので、その濃度が計測できる。図1に本試験で使用した検知管法の検量線(変

色層の長さ)と測定対象ガス濃度との関係、メーカー作成)の一部を示す。

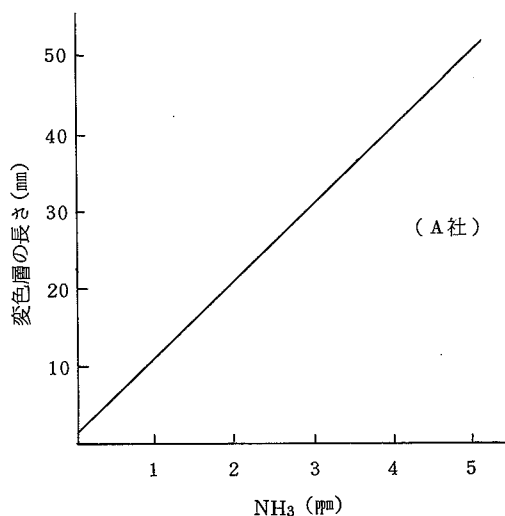


図1 検知管変色層の長さ(mm)と測定対象ガス濃度(ppm)との関係(メーカー配布資料)

2) 性能仕様

告示法を補完するため、簡易測定法には以下に示す性能が要求される。

- (1) 悪臭防止法の規制基準値である臭気強度2.5~3.5に相当する悪臭物質濃度が測定できること。
- (2) 告示法による測定法と同等の測定精度が得られること。
- (3) 告示法の敷地境界線での試料採取時間が5分間であるため、5分間一定の通気速度で試料ガスを採取して、測定ができること。
- (4) 電源のない野外等での測定も考えられるため、電池等を使用して測定できること。

表1に告示法と簡易測定法との比較を示す。

* (財)日本環境衛生センター公害部特殊公害課

Odor Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

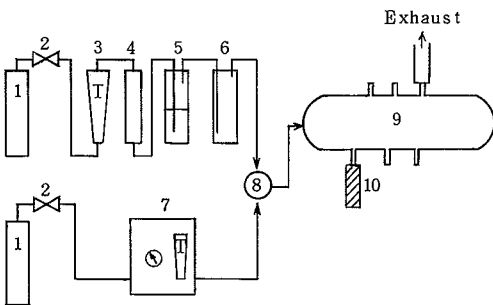
表1 告示法と簡易測定法の比較

項目	告示法	簡易測定法
測定方法	G C法、吸光度法等	改良検知管法
測定場所	敷地境界線、気体排出口	敷地境界線
採取時間	敷地境界線では5分	
測定範囲	臭気強度2.5以下に相当する濃度を下限としてそれ以上の濃度を測定できる	臭気強度2.3～3.5に相当する濃度
妨害物質の影響	受けにくい	受けやすい
測定に要する時間	機器測定室で数十分以上	現場で採取直後に判明
採取器	電源を必要とする方法もある	電池等でも使用できる
測定者	訓練が必要	初心者でも測定できる
測定費	分析機器等が高価	安価

3 試験方法

1) 試験用ガス

図2に試験用ガス発生装置を示す。7のガス調整装置(パーミエーションチューブ法)より発生した所定濃度のアンモニアガス(湿度0%)と5で加湿された空気(湿度100%)を8で1対1の流量比で混合して、ほぼ相対湿度50%のアンモニアの試験用ガスを調製する。



- 1: 空気ポンプ 2: 調圧器 3: フローメータ 4: 緩衝器
- 5: 加湿器 6: ドレン 7: ガス調整装置(パーミエーションチューブ法) 8: 混合器 9: 分配びん 10: 検知管

図2 試験用ガス発生装置

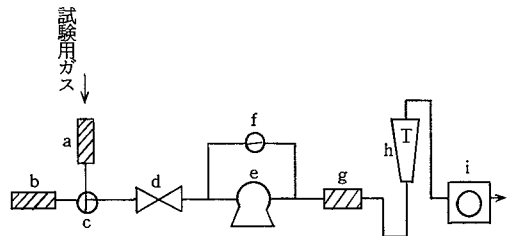
2) 測定方法

(1) 測定手順

図3に示す装置を使用して検知管に試験用ガスを通気した。測定手順を以下に示す。

- ① cの三方コックをbのダミー検知管側に切り替え、ポンプを稼働させる。
- ② fの流量調節弁で、通気速度を設定値よりやや、高めに調節する。

- ③ dの流量調節弁で、通気速度の微調節を行う。
- ④ 通気速度が安定したら、cの三方コックを検知管側に切り替え、同時に積算流量計の目盛りを記録し、ストップウォッチで通気時間を計測する。
- ⑤ 5分間通気した後、ポンプを止め積算流量計で測定した通気量を記録し、検知管の変色層の長さをノギスを用いて測定する。



- a: 被験検知管 b: ダミー検知管 c: 三方コック
- d: 流量調節弁 e: ダイアフラムポンプ f: 流量調節弁
- g: 抵抗管 h: フローメータ i: 湿式積算流量計

注

- 1) ポンプの入口側および出口側の間を短絡し、fの流量調節弁を付けて流量を調節したのは、ポンプの負荷を軽減するためである。
- 2) gの抵抗管は、hのフローメータに対するポンプの脈動の影響を防ぐために接続した。
- 3) 検知管の通気抵抗等の影響により、通気装置内の配管等からリークが起こりやすい。そこで通気装置を組み立てたら検知管の前に積算流量計を接続して、検知管の設定通気速度でポンプを稼働させて、検知管の前の積算流量計とポンプの後の積算流量計の通気量が等しい事を確認した。

図3 測定装置

(2) 測定値(指示値)の求め方

- ① 試験用ガス通気後の検知管の変色層の長さ(mm)を各メーカーで作成した検量線より濃度に交換した。
- ② 実測した試験ガスの通気量より、通気量比を算出し、式(1)より指示濃度を求めた。

$$\text{指示濃度} = \text{①で求めた濃度} \times \text{通気量比} \dots \dots (1)$$

$$\text{ここで通気量比を} \frac{\text{設定通気速度 (ml/min)} \times 5 \text{ min}}{\text{通気量 (ml)}}$$

とした。

3) 被験検知管

本試験で検定した検知管を表2に示す。

4) 試験項目

- (1) 指示精度および変色先端面のばらつき

表3に試験条件と試料数を示す。以下に示す方法で試験を行った。

表2 被験検知管

メーカー	設定通気速度 (ml/min)	ロット番号	反 応 原 理
A 社	150	1	アンモニアは硫酸と中和反応し、指示薬は桃色から黄色に変色する。 $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
		2	
		3	
B 社	100	1	アンモニアはリン酸と中和反応し、指示薬は桃色から黄色に変色する $2\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$
		2	
		3	

表3 試験条件と試料数(指示精度および温度による影響)

温 度 (°C)	試験用ガス濃度 (ppm)			合 計
	1	2	4.2	
10±2	25	25	25	75
20±2	25×3ロット	25×3ロット	25×3ロット	225
30±2	25	25	25	75
合 計	125	125	125	375

※ 総合計 375×2(メーカー) = 750

① 試験場所の室温が20±2℃の状態を表3に示す各濃度レベルで製造月が異なるロットの検知管について25回の繰返し試験を行った。

② 各検知管の変色先端面の最高指示濃度(L₁)、最低指示濃度(L₂)および指示値(M)を求めた。

指示値(M)は $\frac{L_1 - L_2}{2}$ で求めた。

③ 指示値(M)の平均値(n=25)と個々の範囲が試験用ガス濃度に対し、どのような精度であるかを調べた。

精度は $\frac{\text{指示値} - \text{試験用ガス濃度}}{\text{試験用ガス濃度}} \times 100$ で求めた。

④ ②で求めた最高指示濃度(L₁)および最低指示濃度(L₂)より、変色先端面のばらつきを求めた。

変色先端面のばらつきは $\frac{L_1 - L_2}{M}$ で求めた。

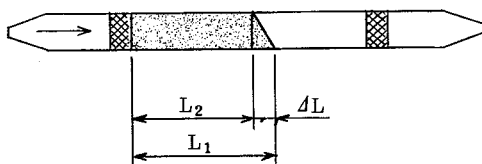


図4 変色先端面のばらつき

(2) 温度による影響

試験室を温度10±2℃および30±2℃に調節して、(1)と同様な指示精度の試験を行った。表3に試験条件と試料数を示す。

(3) 妨害物質の影響

表4に妨害物質の影響を調べるための、試験条件と試料数を示す。以下に試験方法を示す。

①、1 ppm 試験用ガスに表4に示す各妨害物質を0.1ppm 共存させて、その影響を調べた。(検知管に1 ppmの試験用ガスを通気しながら、各妨害物質が所定の採取量で0.1 ppm になるように注射器を用いてゆっくりと注入した。)

② ①の条件での指示濃度を求め、

$\frac{L - L_1}{L_0}$ を算出した。ここでL30は妨害物質が共存

していないときの指示値(25本の平均値)、Lを妨害物質が共存しているときの指示値(25本の平均値)とした。

表4 妨害物質の影響における試験条件と試料数

妨 害 物 質		合 計
物 質 名	濃 度 (ppm)	
メチルアミン	0.1	25
エチルアミン	0.1	25
ジメチルアミン	0.1	25
ジエチルアミン	0.1	25
トリメチルアミン	0.1	25
トリエチルアミン	0.1	25
合 計		150

※ 総合計 150本×2(メーカー) = 300本

4 結果および考察

(1) 指示精度

表5に検知管の試験記録の一例を、表6に試験記録結果より求めたロット別の繰返し試験(n=25)の指示精度および変動係数を示す。また、検知管のJIS基準³⁾を基にして作成した指示精度の検定基準を表7に示す。これらの表より、A社およびB社の各ロットとも検定基準を満たしていることが判る。次に変動係数(3ロットの平均値)を調べると、A社では1 ppmで6.1%、2 ppmで4.4%、4.2 ppmで3.9%であり、B社では1 ppmで5.7%、2 ppmで5.4%、4.2 ppmで4.1%であり、試験用ガスの濃度が高くなるにしたがい精度も高くなる事が判る。

これは試験用ガス濃度の増加に伴い、検知管の変色層

の長さも2~4倍になるため、変色層の長さの読み取り誤差および変色先端面のばらつき誤差等の影響が相対的に低くなることによるものと思われる。

表5 試験記録の一例

アンモニア検知管の指示精度および変色先端面のばらつき

試験用ガス 物質名：アンモニア 計算濃度：1.0 ppm
 検知管 メーカー名：B社 ロット1 試験温度：20℃

試験 №	変色長さ (mm)			通気量 比	指示濃度 (ppm)			変色先端面 のばらつき $\frac{L2-L1}{M}$
	最低 (L1)	最大 (L2)	$\frac{L1+L2}{2}$		最低 (L1)	最大 (L2)	$\frac{L1+L2}{2}$ (M)	
1	16	17	16.5	0.96	1.12	1.21	1.17	0.077
2	16	17	16.5	0.93	1.08	1.16	1.12	0.071
3	16	17	16.5	0.88	1.02	1.10	1.06	0.075
4	15	15	15.0	1.00	1.08	1.08	1.08	0.000
5	16	17	16.5	0.88	1.02	1.10	1.06	0.075
6	15	16	15.5	1.00	1.08	1.17	1.13	0.080
7	17	18	17.5	0.85	1.06	1.14	1.10	0.073
8	16	17	16.5	0.86	1.01	1.08	1.05	0.067
9	13	14	13.5	1.00	0.90	0.99	0.95	0.095
10	14	15	14.5	0.94	0.93	1.02	0.98	0.092
11	15	16	15.5	0.94	1.02	1.10	1.06	0.075
12	14	15	14.5	1.00	0.99	1.08	1.04	0.087
13	15	15	15.0	0.89	0.96	0.96	0.96	0.000
14	16	16	16.0	0.93	1.08	1.08	1.08	0.000
15	15	16	15.5	0.91	0.98	1.06	1.02	0.078
16	14	15	14.5	1.00	0.99	1.08	1.04	0.087
17	14	16	15.0	0.93	0.92	1.08	1.00	0.160
18	14	16	15.0	0.96	0.95	1.12	1.04	0.163
19	16	17	16.5	0.88	1.02	1.10	1.06	0.075
20	14	15	14.5	0.98	0.97	1.06	1.02	0.088
21	15	15	15.0	0.88	0.95	0.95	0.95	0.000
22	14	15	14.5	1.02	1.01	1.10	1.06	0.085
23	15	15	15.0	0.89	0.96	0.96	0.96	0.000
24	14	16	15.0	0.98	0.97	1.15	1.06	0.170
25	14	16	15.0	1.00	0.99	1.17	1.08	0.167
平均値	14.92	15.88	15.4	0.94	1.00	1.08	1.05	0.08
変動係数(%)							5.4	

検知管の指示精度(対象ガス計算濃度に対する)

個々の指示値(M)の範囲 : -5% ~ 17%

指示値(M)の平均値(n=25) : +5%

変色先端面のばらつき

ばらつきの最大値 : 0.17

ばらつきの平均値 : 0.08

表6 ロット別の繰返し試験 (n = 25) の指示精度および変動係数

単位: %

試験用 ガス濃 度(ppm)	指示値 (M) ※※	A 社				B 社				
		ロット1	ロット2	ロット3	平均値	ロット1	ロット2	ロット3	平均値	
1.0	精度※	個々の指示値	-6~+30	-2~+24	-7~+20	—	-5~+17	-7~+17	-12~+18	—
		指示値の平均値	+10	+13	+8	+10	+5	+3	+3	+4
		変動係数	7.9	5.2	5.2	6.1	5.4	5.7	6.2	5.7
2.0	精度※	個々の指示値	+2~+24	-8~+22	+2~+17	—	-13~+16	-8~+22	-2~+12	—
		指示値の平均値	+10	+14	+10	+11	0	+5	+6	+4
		変動係数	4.0	5.5	3.7	4.4	7.8	5.2	3.2	5.4
4.2	精度※	個々の指示値	0~+13	-3~+12	-11~+10	—	-5~+13	-4~+9	-10~+11	—
		指示値の平均値	+6	+7	+2	+5	+4	+3	+5	+4
		変動係数	3.8	3.1	4.8	3.9	4.5	3.4	4.3	4.1

※ : 試験用ガス濃度に対する指示精度

※※ : $M = (L_1 + L_2) / 2$, L_1 : 最高指示濃度, L_2 : 最低指示濃度

表7 指示精度の検定基準

単位: %

検定ガス濃度 (ppm)	1	2	5
個々の指示値	35	25	25
指示値の平均値	25	15	15

(2) 変色先端面のばらつきおよび妨害物質の影響

表8に変色先端面のばらつきを表9に妨害物質による影響を示す。変色先端面のばらつきは、JIS 基準

$(\frac{\Delta L}{M} \leq 0.2)$ を満たしており、妨害物質の影響も

$(\frac{|L - L_0|}{L_0} < 0.10)$ で良好な結果だと思われる。

表8 変色先端面のバラツキ ($\Delta L/M$) ※ (20℃)

試験用ガ ス濃度 (ppm)	変色先端面の バラツキ ※ ($\Delta L/M$)	A 社			B 社		
		ロット1	ロット2	ロット3	ロット1	ロット2	ロット3
1.0	平均値	0.05	0.05	0.07	0.08	0.07	0.09
	最大値	0.122	0.102	0.182	0.17	0.108	0.205
2.0	平均値	0.04	0.03	0.05	0.05	0.04	0.05
	最大値	0.096	0.084	0.185	0.09	0.126	0.094
4.2	平均値	0.02	0.01	0.04	0.01	0.01	0.02
	最大値	0.046	0.046	0.075	0.043	0.022	0.024

※ $\Delta L = L_1 - L_2$, $M = (L_1 + L_2) / 2$ で25回繰返し試験
 L_1 : 最高指示濃度, L_2 : 最低指示濃度

(3) 温度による影響

表10に測定温度別の繰返し試験 (n = 25) の指示精度および変動係数を示す。

表10より A 社の指示精度 (平均値) が測定温度別に

表9 妨害物質による影響 ($|L - L_0| / L_0$) (20℃)

試験用ガ ス濃度 (ppm)	妨害物質 (0.1 ppm)	$ L - L_0 / L_0$	
		A 社 (ロット1)	B 社 (ロット1)
1.0	メチルアミン	0.05	0.06
	エチルアミン	0	0.04
	ジメチルアミン	0.03	0.08
	ジエチルアミン	0.09	0.04
	トリメチルアミン	0.03	0.05
	トリエチルアミン	0.01	0.02

変動する傾向がみられた。ここでの指示精度とは、検知管の指示値が、試験用ガス濃度値に対して、±何パーセントのずれがあるかを算出したものである。

そこで、統計解析 (二元配置) を試みた結果、A 社の検知管については、測定温度と試験用ガス濃度が、指示精度に変化を与えることが確認された。(有意であった。)

そこで、測定温度別に対する指示精度の95%信頼区間と試験用ガス濃度に対する指示精度の95%信頼区間を求めて図5に示した。図5より、指示精度と濃度の間には、はっきりした関係はみられないが、指示精度と温度の間には明白な関係がみられるので、A 社の検知管の指示値については温度補正が必要だと思われる。

表10 測定温度別の繰り返し試験 (n = 25) の指示精度および変動係数

単位：%

試験用ガス濃度 (ppm)	指示値 (M) **	A 社 (ロット1)			B 社 (ロット1)		
		10℃	20℃	30℃	10℃	20℃	30℃
10℃: 0.98 20℃: 1.0 30℃: 1.1	精度※	個々の指示値					
	精度※	指示値の平均値					
	変動係数	5.3	7.9	4.3	7.8	5.4	6.0
10℃: 2.0 20℃: 2.0 30℃: 2.1	精度※	個々の指示値					
	精度※	指示値の平均値					
	変動係数	4.0	4.0	6.2	4.1	7.8	8.5
10℃: 4.0 20℃: 4.2 30℃: 4.3	精度※	個々の指示値					
	精度※	指示値の平均値					
	変動係数	3.1	3.8	3.4	5.3	4.5	4.1

※ : 試験用ガス濃度に対する指示精度

** : $M = (L_1 + L_2) / 2$, L_1 : 最高指示濃度, L_2 : 最低指示濃度

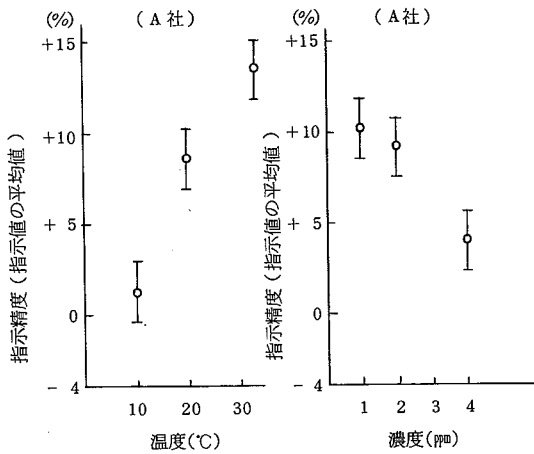


図5 温度または濃度に対する指示精度 (指示値の平均値) の95%信頼区間

表11 告示法 (吸光光度法) による試験結果 (20℃)

試験回数	試験用ガス濃度 (ppm)	
	1.0	4.8
1	1.00	4.27
2	0.94	4.94
3	0.96	4.85
4	0.98	4.68
5	0.95	4.21
6	0.98	4.19
7	1.00	4.51
8	0.97	4.69
9	0.92	4.61
10	1.00	4.21
平均値	0.97	4.51
変動係数 (%)	2.8	6.2

(4) 告示法 (吸光光度法) との比較

告示法におけるアンモニアの測定方法は吸光光度法 (インドフェノール法) が定められている。そこで簡易測定法と告示法 (吸光光度法) とを比較するため、1 ppm および4.8ppm の試験用ガスで告示法による測定を行った。その結果を表11に示す。告示法の変動係数は3% ~ 6%であり、これを表6に示した検知管の変動係数 (3ロット別の平均でA社:3.9%~6.1%, B社:4.1%~5.7%) と比較すると、両側定方法の精度は、ほぼ等しい事が判る。

5 まとめ

悪臭物質の測定方法は、環境庁告示法で定められているが、より簡便な簡易測定法（改良検知管法）も研究されている。そこでアンモニアを測定対象として、各メーカー（2社）が製作した改良検知管について、指示精度、妨害物質の影響、および温度による影響について試験を行い、良好な結果を得た。また、告示法との比較も併せて行ったが、両者の測定精度間にほとんど差はみられなかった。

参考文献

- 1) 竹内教文, 田中喜恵, 石黒智彦:悪臭物質の簡易測定法(その1)ーアンモニアー, 第27回大気汚染学会講演要旨集:395, 1986。
- 2) 石黒智彦, 竹内教文, 田中喜恵:悪臭物質の簡易測定法について, 第30回全国環境衛生大会:123~124, 1986
- 3) JIS K 804 検知管式ガス測定器