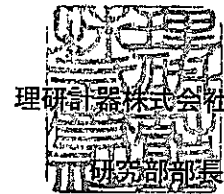


平成 17 年 1 月 14 日

宮城県環境生活部
廃棄物対策課 課長 殿

研究部

研究部

仙台営業所

石地 徹

中野 信夫

川辺 哲也

古布 真也

高感度毒性ガスモニター【FP-260K 型】の調査結果報告書

拝啓、ますますご清栄のこととお慶び申し上げます。

平素より、格別のお引き立てを賜り厚く御礼申し上げます。

さて、平成 14 年 12 月にご納入しました高感度毒性ガスモニター【FP-260K 型】につきまして、過去の測定結果に対するそれぞれの指示値について、検証を行いました。下記に本器の測定結果において、弊社にて実施・検証した実験内容から考察した H₂S ガス以外と考察できる指示変動についての見解を申し上げます。

今後とも製品の品質向上に邁進する所存でありますので、何卒ご理解賜りますようお願い申し上げます。

敬具

1. 該当機種：高感度毒性ガスモニター【FP-260K 型】
2. 検知原理：検知テープ式光電光度法
3. 検知範囲：H₂S 0～1000ppb
4. 設置場所：竹の内地区産業廃棄物最終処分場内北側、南側及び村田町第二中学校校庭の計 3ヶ所
5. 内容：

5-1. 水分による上昇パターンについて

①水分による影響

本器の設置環境等により配管内やサンプリングチャンバー内に結露する場合、指示値に影響します。また、検知器設置場所と外気温・湿度の関係で、サンプリングガスが検知器本体に至る過程で冷却されて結露となり、テープ表面に水分層が生じることによって、LED 光の反射光強度が変化し指示値として現れます。

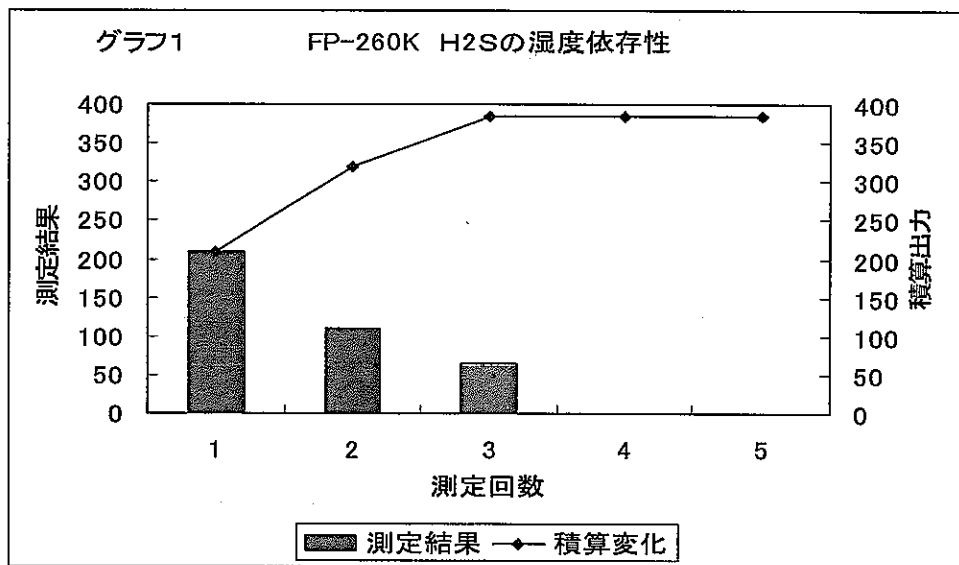
水分の影響についてももう少し詳しく説明します。検知テープ式の原理はテープ表面の反射光強度の変化を読み取り、これをガス濃度に変換するものです。検知テープに継続的にガスが供給された場合、テープの発色はガスの接触時間の長さにより濃い発色となります。一方、検知テープに過剰の水分が供給された場合、テープ表面に水が付着することで反射光強度は変化しますが、テープに発色は起こりません。しかし、水分による影響は継続的に続くものではなく、数分間でその変化は収束します。この指示のパターンをそのタイミングなどにより以下の 2 種類 (A 変動、B 変動) に分類し、各々のパターンについて以下に説明します。

②A 変動について

高湿度の条件下にて、テープ送り直後に現れる変動で、30分毎に出現します。テープ送り直後にテープ表面の水分量が急激に変化することから、指示値は大幅に上昇します。この挙動はグラフ1に示すように、テープ送り直後はテープ表面が水分により変化しますが、時間経過と共にこの変化割合が小さくなり、その後は変化が無くなります。

具体的に現場での測定データを例に挙げ説明しますと、添付資料3【硫化水素変化図 ppb 南側、2004年6月25日】のように30分の周期性をもって出力の変化が見られ、出力上昇の時間帯を添付資料4にまとめると出力上昇は15分～25分及び45分～55分の間に繰り返し30分周期で出力が上昇しており、このような指示値への影響をA変動とします。

このA変動は通常のテープ送り時以外にも、メンテナンスや電源投入直後の運転開始時にもテープ送りが起こる為に、A変動の発生する可能性があります。



③ B 変動について

空調機のON、OFFによるものと推測できる温度変化により、配管内に結露した水分により発生するパターンで、気温と湿度が高いときにみられます。

具体的に現場での測定データを例に挙げ説明しますと、添付資料5【硫化水素変化図 ppb 中学、2004年7月4日】に見られるように、A変動～A変動間で一定の周期性をもって出力が上昇しており、このような指示値への影響をB変動とします。

確認試験として、5℃程度の温度変化による湿度変化を想定し60%RH(%RHとは相対湿度で以下%RHと略す)と85%RH相当の空気を5分毎に切り替えてFP-260Kの本体に導入して、この時の指示の変化を確認しました。60%RH相当の空気では指示値の上昇が見られませんが、85%RH相当の空気を導入すると、指示値は上昇し、30ppb相当のピーク出力を示した後、段階的に低下し0ppbとなりました。85%RHの空気を繰り返し導入しても、その出力パターンは再現しました。

※ 添付資料1：B変動試験結果データ

④ その他の変動について

A変動・B変動の特性とは異なるその他の変動として、テープ送り時の湿度は高くなかったが、その後に湿度が急激に変動した場合においても指示値に影響をおよぼすことが実験で確認されており、これはテープ送り直後に現れるA変動とは異なり、それ以前の湿度状況から、テープ表面の水分量の変化は多少緩和されると考えられ、A変動ほどの指示値への影響は見られません。

確認試験として、テープを送った時点から 10 分経過後と 20 分経過後に 100%RH の空気を導入したところ、その時に指示値が変化するのを確認しました。

よって、その他の変動としてテープ送りからの時間によらず 100%RH の空気を導入すると、指示値は上昇し約 50ppb 相当の指示を示した後、段階的に指示値が低下することが確認されております。

※ 添付資料 2：その他の変動試験結果データ

しかし、これまでの測定データにおいて「その他の変動」を確認・抽出することは、環境データ等の不足から不可能であり、今回の測定データ検証では判断しておりません。

又、FP-260 本体が停止し、その後、本体が復帰した場合もデータの欠測後、出力の上昇が確認されております。約 100ppb 相当の出力が上昇し、その後継続がなく 1 サイクル (1 回の測定に要する時間：50 秒を 1 サイクル) で 0ppb に下がるのが特徴です。この欠測後の出力上昇は、これまで御説明してきた A 変動・B 変動・その他の変動のどれも特性が違う特異的な出力上昇パターンとなっており、弊社が経験してきた実際にガスを検知した場合の検出パターンでもないため、現段階において原因については不明です。

5-2. データの判断について

今回、以下の判断基準において測定チャートの判定を行いました。

1 日の測定結果において、50ppb を超える出力があった場合に、その前後数時間のデータを詳細に確認し、特に 10ppb を超える出力を中心にデータの判断を実施しました。

今回、データの判断基準を 50ppb 以上としたのは、以下の理由によります。

今回の対象機種である FP-260K の測定範囲はフルスケール 1000ppb であり、大気環境中においては、信頼できる検出値の限界はフルスケールの 5% である 50ppb と考えます。

検知テープ式検知器の原理は、一定時間テープにガスを導入し、その時の発色レベルをガス濃度に換算します (積算濃度方式)。ガスの導入時間は、ガスの種類や測定濃度により異なるため、それぞれの対象ガスの測定範囲に対し適切な時間を設けています。この適切な時間は基本的にはテープの発色レベルや検量線の形により決定しています。本器の測定時間は 50 秒となっています。低濃度測定を目的としたフルスケール 100ppb 用の場合はその測定時間は 10 分となります。もちろん 1000ppb 仕様でも実験室において 20ppb 付近の H₂S を導入して、ガス出力を確認し、測定可能なことを確認していますが、検出値の信頼性や設置現場での環境変化、干渉ガスの影響などを考慮すると、大気環境中において検出値の限界は、フルスケール (F/S) の 5% (50ppb) と考えます。本機はこのため、50ppb 以下の指示値に対しては、表示が 0ppb となるようにゼロサプレッション (ゼロサプレッションとは、ゼロサプレッション設定値以下の検出値について表示をゼロにする機能) が設けられております。

宮城県納入機器は、このゼロサプレッション機能を設定しておりませんので、50ppb 未満の検出値も記録されておりますが、これまでの測定データから検出値の信頼性を検討してみても、前にも述べましたように 50ppb 以下の指示値に対しては、表示が 0ppb となるようにゼロサプレッションの設定をすることが望ましいと判断しております。

次に、データの判断は原則、50ppb 以上とし、その前後の時間としましたが、1 日の中で 50ppb を超える指示が数回あり、傾向的な指示が見られる場合は、50ppb 以下の出力についても、判断を行いました。

5-3. チャートのマーキングについて

5-2 項の判断基準に沿って、以下の湿度による出力上昇に該当する現象が無いかを確認し、チャート上にマークを付しました。

↓ A 変動：出力上昇の周期に規則性があり、30 分毎にピーク変動を示すもの。

↓ B 変動：出力上昇の周期に規則性があり、30 分以内の例えば 15 分毎の変動を示すもの。

注意：FP-260K の測定サイクルは 50 秒であるが、宮城県殿が使用しているデータログのデータ採り込みのサイクルは 30 秒であるため、1 データを 2 回に亘りチャート上に表示することがあります。実験室のデータでは水分影響による指示値の上昇は、1 測定ごとに変動しますが、上記のようなデータ採り込みの問題があり、チャート上ではフラットな出力が多く見られると考えられます。

上記条件を基に A 変動、B 変動について過去のデータに対する検証を行いました。

検証内容について具体的に A 変動、B 変動について具体例を挙げて以下に御説明します。

■ A 変動の検証例

A 変動の挙動は出力変化が大きく上昇する傾向があり、且つテープ送りのタイミングで発生する事から 30 分毎の周期性があります。

具体的な例として添付資料 3【硫化水素変化図 ppb 南側、2004 年 6 月 25 日】を例に、A 変動の発生時刻を添付資料 4 にまとめた通り、A 変動の発生時刻には 30 分の周期性があり出力の傾向も大きな変化を示します。

これと同様の A 変動について過去データに対する検証を行っております。

■ B 変動の検証例

B 変動は外気が高温状態の時に吸引された高湿度のガスが、空調機が作動して低温状態にある配管内で結露し、この水分が本器に導入されることにより発生するものです。空調機の ON、OFF のタイミングは周期性があると考えられ、この周期によって出力の変動が起こるものを B 変動としました。しかし、A 変動のように本器のテープ送りと相関して発生するのではなく、あくまで空調機の ON、OFF に起因する試料空気の温度変化により引き起こされるため、30 分という定まった時間ではなく、ある周期を持った変動となり発生時間のパターンは 1 つとは限りません。

具体的な例として添付資料 5【硫化水素変化図 ppb 中学、2004 年 7 月 4 日】に見られるように、A 変動～A 変動間で B 変動が周期性をもって出現しております。

検証結果

今回、2002 年 12 月 14 日～2004 年 11 月 30 日までの全データについて検証を行い、1 日の測定結果において 50ppb 以上の出力上昇のあった日とその場所をリストアップし、添付資料 6 にまとめました。

本資料の中で出力上昇の内容を検討し、湿度による出力上昇である A 変動・B 変動の有無の判断を行うとともに、A 変動・B 変動が確認された場合は、その出力を除いた最大値について記載しました。疑わしくても確認できないものはそのままとしました。

その結果、50ppb 以上の出力上昇を確認した日は延べ 155 日と成りましたが、A 変動と B 変動による出力上昇を削除すると、H₂S 最大値が 50ppb 以上と測定された日は中学校で 28 日、北側で 38 日、南側で 25 日となり、出力上昇の約 4 割は湿度による影響であると考察されました。

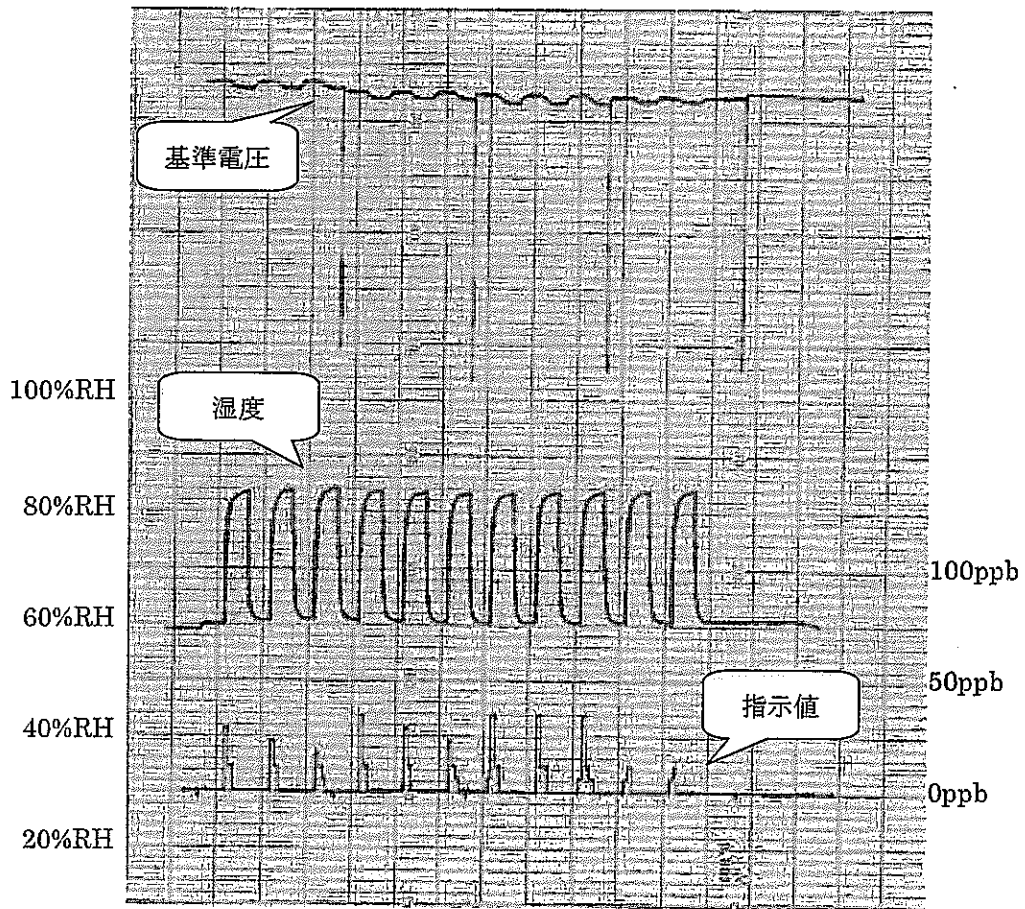
検証結果については【硫化水素 A 変動・B 変動検証結果データ】を御参照下さい。

以上

FVL-001 テープの湿度影響

2004.12.21

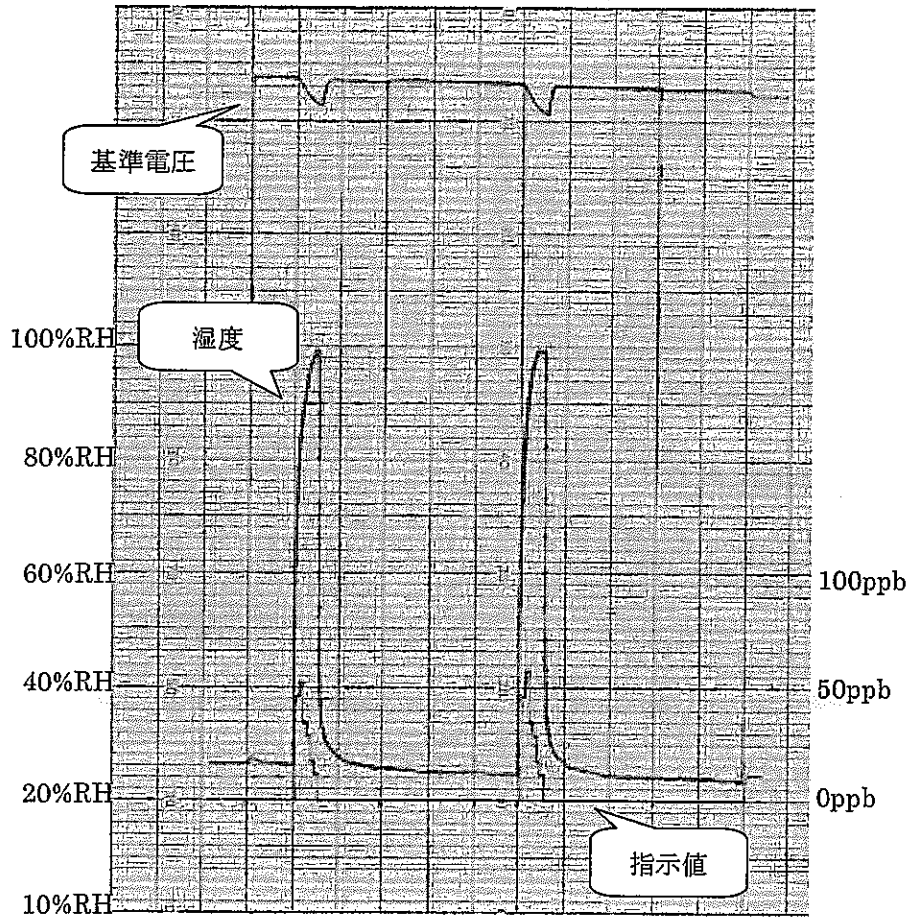
B 変動の再現

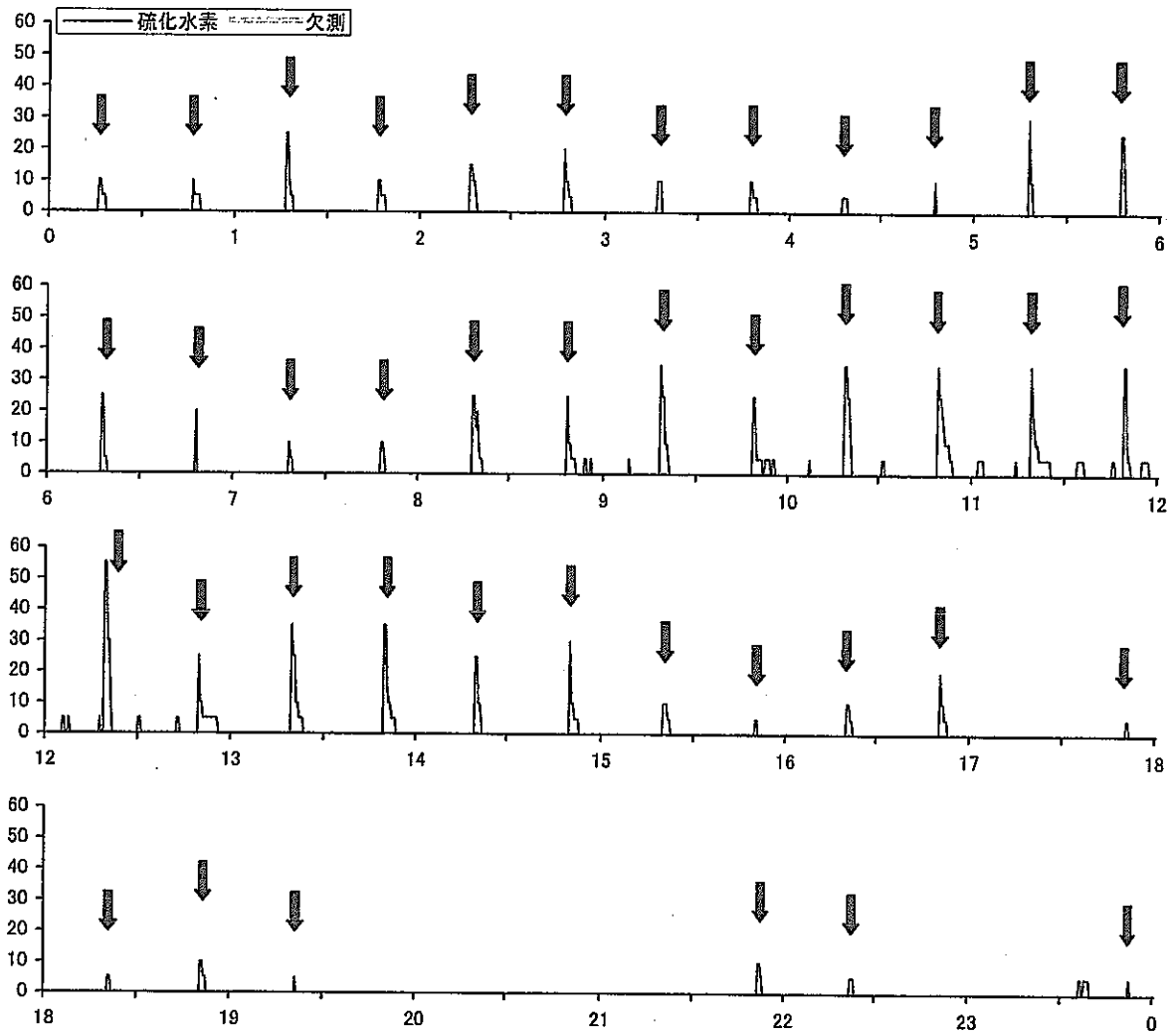


FVL-001 テープの湿度影響

2004.12.21

その他の変動の再現





硫化水素変化図(ppb、南側、2004年6月25日)
 【添付資料3 A変動発生例】

【添付資料4:A変動発生時刻例】

測定日:2004年6月25日

時刻			硫化水素(ppb) 南側
時	分	秒	
0	16	0	10
0	16	30	10
0	17	0	5
0	17	30	5
0	18	0	5
<hr/>			
0	46	30	10
0	47	0	5
0	47	30	5
0	48	0	5
0	48	30	5
<hr/>			
1	16	30	25
1	17	0	25
1	17	30	10
1	18	0	5
1	18	30	5
<hr/>			
1	46	30	10
1	47	0	10
1	47	30	5
1	48	0	5
1	48	30	5
<hr/>			
2	16	30	15
2	17	0	15
2	17	30	10
2	18	0	10
2	18	30	5
<hr/>			
2	47	0	20
2	47	30	10
2	48	0	10
2	48	30	5
2	49	0	5

時刻			硫化水素(ppb) 南側
時	分	秒	
3	17	0	10
3	17	30	10
3	18	0	10
<hr/>			
3	47	0	10
3	47	30	10
3	48	0	5
3	48	30	5
3	49	0	5
<hr/>			
4	17	0	5
4	17	30	5
4	18	0	5
4	18	30	5
<hr/>			
4	47	30	10
5	17	30	30
5	18	0	10
5	18	30	10
5	47	30	25
5	48	0	25
5	48	30	10
<hr/>			
6	17	30	25
6	18	0	25
6	18	30	5
6	19	0	5
<hr/>			
6	48	0	20
<hr/>			
7	18	0	10
7	18	30	5
7	19	0	5
<hr/>			
7	48	0	10
7	48	30	10
7	49	0	5

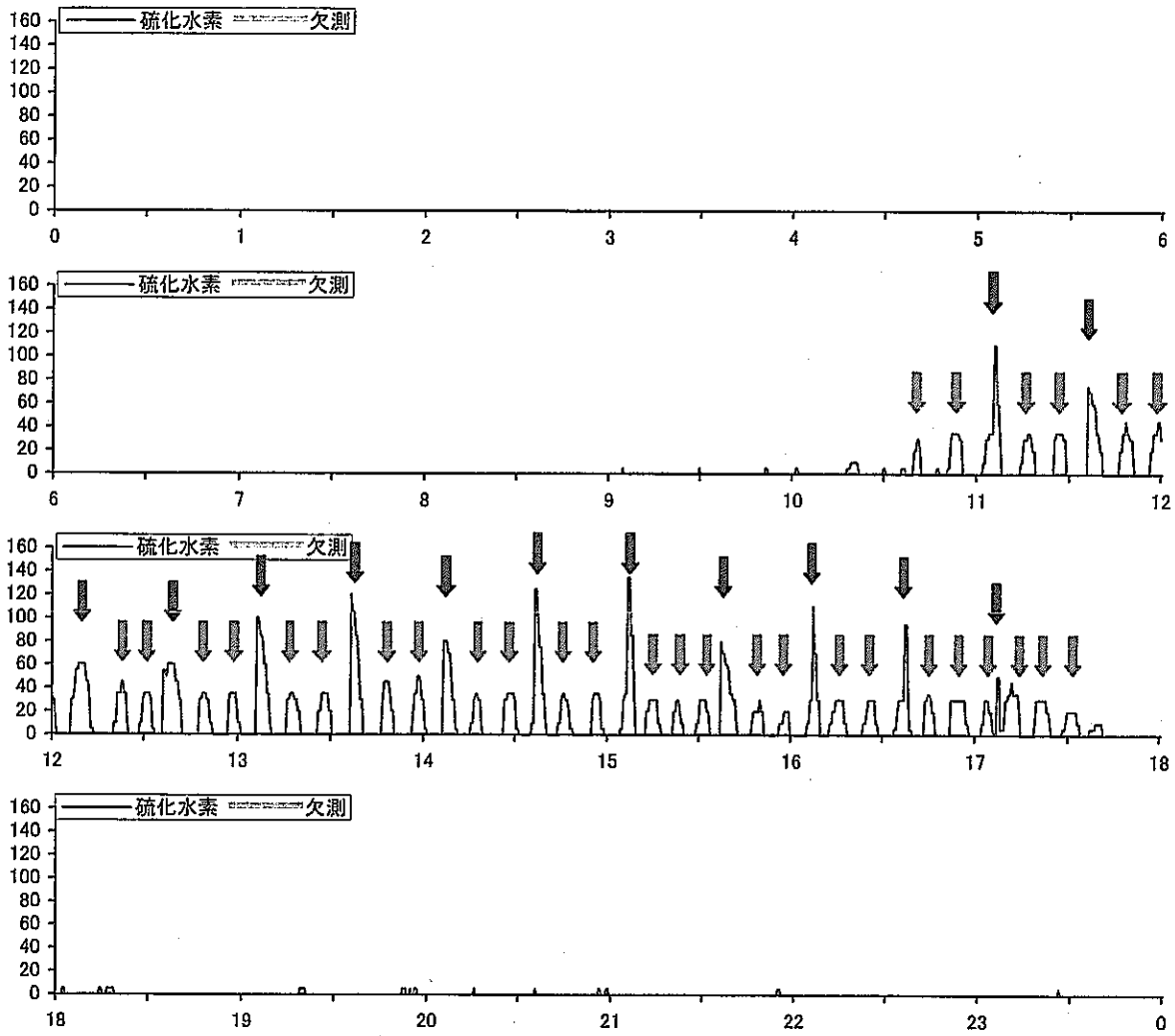
時刻			硫化水素(ppb) 南側
時	分	秒	
8	18	0	25
8	18	30	25
8	19	0	15
8	19	30	20
8	20	0	10
8	20	30	5
8	21	0	5
<hr/>			
8	48	30	25
8	49	0	10
8	49	30	10
8	50	0	5
8	50	30	5
8	51	0	5
<hr/>			
9	18	30	35
9	19	0	25
9	19	30	25
9	20	0	10
9	20	30	10
9	21	0	5
<hr/>			
9	48	30	25
9	49	0	25
9	49	30	10
9	50	0	5
9	50	30	5
9	51	0	5
9	51	30	5
<hr/>			
10	18	30	35
10	19	0	35
10	19	30	25
10	20	0	25
10	20	30	10

時刻			硫化水素(ppb) 南側
時	分	秒	
10	49	0	35
10	49	30	25
10	50	0	25
10	50	30	20
10	51	0	15
10	51	30	10
10	52	0	10
10	52	30	10
10	53	0	5
10	53	30	5
11	19	0	35
11	19	30	20
11	20	0	15
11	20	30	10
11	21	0	10
11	21	30	5
11	22	0	5
11	22	30	5
11	23	0	5
11	23	30	5
11	24	0	5
11	24	30	5
11	25	0	5
11	49	0	35
11	49	30	35
11	50	0	10
11	50	30	5
11	51	0	5

時刻			硫化水素(ppb) 南側
時	分	秒	
12	19	0	55
12	19	30	55
12	20	0	30
12	20	30	30
12	21	0	10
12	49	30	25
12	50	0	10
12	50	30	10
12	51	0	5
12	51	30	5
12	52	0	5
12	52	30	5
12	53	0	5
12	53	30	5
12	54	0	5
12	54	30	5
12	55	0	5
12	55	30	5
13	19	30	35
13	20	0	25
13	20	30	25
13	21	0	10
13	21	30	10
13	22	0	5
13	22	30	5
13	23	0	5

時刻			硫化水素(ppb) 南側
時	分	秒	
13	49	30	35
13	50	0	35
13	50	30	15
13	51	0	10
13	51	30	10
13	52	0	5
13	52	30	5
13	53	0	5
14	19	30	25
14	20	0	25
14	20	30	10
14	21	0	10
14	21	30	5
14	50	0	30
14	50	30	10
14	51	0	10
14	51	30	5
14	52	0	5
14	52	30	5
15	20	0	10
15	20	30	10
15	21	0	10
15	21	30	5
15	22	0	5
15	50	0	5
15	50	30	5
16	20	0	10
16	20	30	10
16	21	0	5
16	21	30	5

時刻			硫化水素(ppb) 南側
時	分	秒	
16	50	30	20
16	51	0	10
16	51	30	10
16	52	0	5
16	52	30	5
17	50	30	5
17	51	0	5
18	50	30	10
18	51	0	10
18	51	30	5
18	52	0	5
19	21	0	5
21	51	30	10
21	52	0	10
21	52	30	5
22	21	30	5
22	22	0	5
22	22	30	5



硫化水素変化図(ppb、中学、2004年7月4日)
 【添付資料5 B変動発生例】

H2S最大値50ppb以上出現日
条件:水分影響考察後の値

出現日	日最大値(ppb)/カコ内最高値			水分影響			その他
	中学	北側	南側	A変動	B変動	メンテナンス	
2003年1月 23日	-	60 (60)	-				
2003年2月 8日	-	50 (50)	-				
2003年2月 18日	-	55 (55)	-				
2003年3月 17日	-	80 (80)	55 (55)				
2003年3月 18日	-	85 (85)	-				
2003年3月 19日	-	80 (80)	-				
2003年3月 20日	-	60 (60)	-				
2003年3月 25日	-	110 (110)	-				
2003年3月 26日	-	70 (70)	-				
2003年3月 27日	-	220 (220)	-				
2003年3月 28日	-	195 (195)	-				
2003年3月 29日	-	235 (235)	-				
2003年5月 7日	10 (85)	-	55 (55)	中		中	
2003年5月 8日	10 (85)	-	-	中		中	
2003年6月 6日	-	100 (100)	-				
2003年6月 13日	10 (85)	-	-	中		中	
2003年6月 18日	10 (70)	-	-	中		中	
2003年6月 19日	55 (55)	-	-				
2003年6月 20日	20 (85)	100 (100)	-	中 北		中 北	
2003年6月 27日	-	-	100 (100)				
2003年6月 29日	55 (55)	-	-				
2003年7月 11日	10 (135)	-	55 (55)	中		中	
2003年7月 12日	25 (155)	-	-	中		中	
2003年7月 13日	-	110 (110)	-				
2003年7月 16日	-	10 (60)	-		北		
2003年7月 20日	60 (60)	-	-				
2003年7月 28日	-	90 (90)	-				
2003年7月 30日	10 (160)	-	-	中		中	
2003年7月 31日	10 (160)	-	-	中		中	
2003年8月 2日	20 (185)	-	10 (50)	中	南	中	
2003年8月 3日	65 (240)	-	-	中		中	
2003年8月 4日	-	-	460 (460)				
2003年8月 6日	-	65 (65)	-				
2003年8月 7日	350 (350)	-	90 (90)				
2003年8月 8日	10 (125)	-	130 (130)	中	南	中	
2003年8月 9日	10 (90)	-	-	中		中	
2003年8月 10日	45 (245)	-	-	中		中	
2003年8月 11日	10 (200)	-	-	中		中	
2003年8月 13日	60 (60)	-	-				
2003年8月 21日	30 (175)	60 (60)	-	中		中	
2003年8月 22日	5 (230)	80 (80)	85 (85)	中	南	中 南	
2003年8月 23日	15 (180)	65 (65)	15 (60)	中	南	中	
2003年8月 24日	40 (150)	-	-	中		中	
2003年8月 25日	5 (205)	80 (80)	25 (85)	中	南	中	
2003年8月 26日	235 (235)	15 (60)	-	中 北		中 北	
2003年8月 27日	-	-	100 (100)				
2003年8月 29日	-	45 (70)	65 (65)		北 南	北 南	
2003年8月 30日	-	-	55 (55)				
2003年9月 2日	-	70 (70)	-				
2003年9月 3日	-	175 (175)	75 (75)		北 南		南
2003年9月 9日	-	10 (60)	25 (60)		北 南		北 南
2003年9月 10日	-	10 (65)	30 (60)		北 南		北 南
2003年9月 11日	210 (210)	10 (60)	-	中 北		北	
2003年9月 17日	105 (105)	-	-				
2003年9月 18日	70 (70)	-	-				
2003年9月 22日	-	-	75 (75)				
2003年9月 23日	-	-	80 (110)		南		
2003年9月 25日	-	-	55 (55)				
2003年9月 26日	-	-	85 (85)				

H2S最大値50ppb以上出現日
条件:水分影響考察後の値

出現日	日最大値(ppb)/カコ内最高値			水分影響			その他	
	中学	北側	南側	A変動	B変動	メンテナンス		
2003年11月 25日	70 (70)	- -	- -					
2003年11月 29日	- -	- -	110 (110)					
2003年11月 30日	- -	- -	100 (100)					
2004年4月 27日	85 (85)	- -	- -					
2004年5月 17日	- -	- -	50 (50)					
2004年5月 30日	30 (115)	- -	- -	中		中		
2004年5月 31日	10 (150)	- -	10 (85)	中	南	中	南	
2004年6月 10日	75 (75)	- -	- -					
2004年6月 12日	70 (70)	60 (60)	- -					
2004年6月 18日	50 (50)	- -	- -					
2004年6月 19日	80 (135)	- -	10 (55)	中	南	中	南	
2004年6月 20日	20 (120)	- -	5 (60)	中	南	中	南	
2004年6月 21日	20 (190)	- -	30 (135)	中	南	中	南	
2004年6月 22日	35 (55)	- -	10 (55)	中	南	中	南	
2004年6月 23日	35 (175)	- -	20 (55)	中	南	中	南	
2004年6月 24日	35 (155)	- -	10 (65)	中	南	中	南	
2004年6月 25日	- -	- -	5 (55)		南			
2004年6月 27日	35 (135)	- -	- -	中		中		
2004年6月 29日	15 (180)	- -	5 (60)	中	南	中	南	
2004年6月 30日	35 (210)	- -	5 (60)	中	南	中		
2004年7月 1日	100 (100)	- -	55 (55)				県側試験有	
2004年7月 4日	10 (135)	- -	- -	中		中		
2004年7月 5日	135 (135)	- -	- -	中		中		
2004年7月 6日	- -	10 (65)	30 (60)		北	南	北	南
2004年7月 7日	- -	- -	55 (55)			南		南
2004年7月 9日	- -	35 (50)	10 (55)		北	南	北	南
2004年7月 11日	- -	- -	5 (50)			南		南
2004年7月 12日	100 (120)	30 (60)	- -	中	北		中	
2004年7月 13日	10 (105)	- -	- -	中			中	
2004年7月 15日	- -	80 (80)	- -					
2004年7月 16日	- -	100 (100)	- -					
2004年7月 20日	85 (85)	60 (60)	105 (105)			南		南
2004年7月 23日	320 (320)	- -	- -	中		中		
2004年7月 24日	30 (210)	- -	15 (55)	中	南	中	南	
2004年7月 25日	- -	185 (185)	- -					
2004年7月 29日	- -	5 (65)	- -		北		北	
2004年7月 30日	- -	80 (80)	100 (100)		北	南	北	南
2004年7月 31日	- -	- -	10 (50)			南		南
2004年8月 2日	105 (105)	- -	- -					
2004年8月 3日	70 (230)	- -	- -	中				
2004年8月 6日	40 (185)	- -	- -	中		中		
2004年8月 7日	55 (55)	- -	- -					
2004年8月 8日	30 (130)	- -	- -	中		中		
2004年8月 9日	55 (55)	- -	- -					
2004年8月 10日	50 (50)	- -	- -					
2004年8月 31日	- -	50 (50)	- -					
2004年9月 3日	100 (100)	- -	- -					
2004年9月 7日	- -	65 (65)	- -					
2004年9月 27日	55 (55)	- -	55 (55)					
2004年10月 31日	- -	135 (135)	- -					
2004年11月 1日	- -	90 (90)	- -					
2004年11月 2日	- -	80 (80)	- -					
2004年11月 3日	- -	50 (50)	- -					
2004年11月 9日	- -	65 (65)	- -					
2004年11月 11日	- -	80 (80)	- -					
2004年11月 12日	- -	65 (65)	- -					
2004年11月 26日	- -	- -	145 (145)					