

〔報告〕

VOC簡易測定機の精度等に関する確認試験

上野広行 石井真理奈

1 はじめに

平成16年度に改正された大気汚染防止法では、平成22年度の揮発性有機化合物（VOC）排出量を平成12年度比で3割程度削減することを目標としており、その1割を排出規制、2割を自主取組によって達成するとしている。排出規制のための測定法は、触媒酸化—非分散形赤外線吸収方式（NDIR）、及び水素炎イオン化検出方式（FID）に基づくものと規定されている。一方、事業者が自主的取組として、日々の排出量管理の把握などのために測定する場合には、安価なVOC簡易測定機を使用することが認められている。

市販のVOC簡易測定機にはいくつかの異なった測定原理のものがあり、VOC成分により感度が異なることが考えられる。そこで、ここでは5種類の簡易測定機について、VOC成分に対する感度や精度について確認試験を行った。

2 対象機器

対象機器を表1に示した。なお、比較対照として公定法であるFID方式の機器と、メーカーによれば大気汚染防止法規定の性能を有しないとされている旧式の機器も対象とした。

3 試験内容

試験内容は下記の(1)～(6)である。

- (1)プロパン標準ガスによる校正及び感度試験
- (2)トルエン標準ガスによる感度試験
- (3)その他の標準ガスによる感度試験
- (4)湿度影響試験
- (5)VOC取扱事業場における試験
- (6)操作性等

4 結果

(1)プロパン標準ガスによる校正及び感度試験

FIDの3機種はプロパン906ppmCで校正し、直線性を確認したところ良好であった。その他の機種はプロパ

ンに対し感度がなかった。（表2、図1）

(2)トルエン標準ガスによる感度試験

トルエン標準ガスを4段階の濃度で作成し測定した。トルエン濃度はボンベガス(50ppm)を標準としガスクロマトグラフにより求めた。結果を表3、図2に示した。

FID3機種、機種D(検知管)、機種E(IER)の再現性、直線性は良好であった。

機種F(PID)は校正をイソブチレンで行っており、絶対値を求めるためには換算が必要であるが直線性は良好であった。

機種G(半導体)はトルエンで校正されていることになっているが、指示値と濃度との対応が取れていなかった。なお、この機種はユーザーが校正できない。

(3)その他の標準ガスによる感度試験

その他の標準ガスを2段階の濃度で作成し測定した。試料濃度はボンベガス(50ppm)を標準としガスクロマトグラフにより求めた。結果を表4、図3に示した。

FID3機種の傾向は同じで、クロロベンゼンは正に、MEK(メチルエチルケトン)は負のずれが大きかった。機種D(検知管)はFIDよりもずれは小さかった。機種E(IER)、F(PID)はともに物質によって感度が異なる結果であった。機種G(半導体)は十分な感度を示さなかった。

以上のことから、使用したすべてのVOC計は物質によって感度が異なるため、注意が必要である。特にFID以外の測定方式はその差が大きい傾向があり、より注意が必要である。

(4)湿度影響試験結果

機種E(IER)の装置は測定のたびに近傍の空気によりゼロ調整を行うが、試料の湿度が異なる場合エラーが生じる。室内の相対湿度が21%の状態、相対湿度70%の空気を機種E(IER)で測定したところエラーが生じることを確認した。

半導体センサも湿度影響が大きいと考えられるが、機種G(半導体)の装置は反応しなかった。ただし、これはセンサの異常によるものの可能性がある。

(5)VOC取扱事業場における試験

ア 印刷工場

グラビア印刷工場における排出ガスの測定結果を表5-1,5-2に示す。なお、排出ガスは蓄熱式燃焼装置により処理されており、試料は処理装置入口、濃縮部、出口の3箇所とした。

試料の一部をガスクロマトグラフで分析したところ、8本程度のピークが検知された。これと工場から提供されたMSDSより、試料中成分は、トルエン、MEK、IPA(イソプロピルアルコール)が主体で、プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロパノールが含まれていると考えられた。

排出ガスのVOC濃度レベルは数百～数千ppmCであり、機種D(検知管)以外の測定器で測定可能であった。

現場での測定結果と、実験室に持ち帰り後の測定値は概ね一致していたが、2倍程度の違いが見られる場合があった。

イ 塗装工場

塗装工場における排出ガスの測定結果を表6-1,6-2に示す。試料は塗装ブース2箇所、乾燥炉排ガスの3箇所とした。

試料の一部をガスクロマトグラフ分析したところ十数本のピークが見られ、通常塗装で使用される有機溶剤の混合気体であると考えられた。乾燥炉も70℃程度の電気加熱で組成に大きな違いがあるとは考えられなかった。

機種C(FID)の測定結果は現場でも実験室でもよく一致していた。機種F(PID)も概ね一致していた。機種E(IER)は概ね一致していたが、2倍程度の差が見られる場合があった。機種G(半導体)は現場と実験室で大きく異なっていた。すなわち、FID方式は安定している一方、他の原理のものは現場の雰囲気等の影響を受ける可能性が示唆され

た。機種D(検知管)はFIDとあまり一致していなかったが、これは図3に示すように、FIDは酢酸エチル等の含酸素化合物に対し感度が低いが、検知管は逆に高い場合もあることによると考えられる。

ウ 鍍金工場

鍍金工場の金属洗浄槽真上及び局所排気の排出ガスの測定結果を表7-1,7-2に示す。なお、洗浄液はジクロロメタンとトリクロロエチレンであった。

現場及び実験室での結果を比較すると、機種C(FID)と機種F(PID)が一致していた。機種E(IER)はあまり一致していなかった。

エ クリーニング工場

クリーニング工場における測定結果を表8-1,8-2に示す。洗濯機はパーク(テトラクロロエチレン)用とターペン(石油系混合溶剤)用があり、運転終了後の洗濯機前と洗濯機中で試料を採取した。

現場と実験室では機種F(PID)がよく一致していた。機種E(IER)、機種G(半導体)は一致していなかった。

機種D(検知管)はFIDとの一致はあまり良くなかった。

(6)操作性等

以上の結果から、指示値の安定性はFID方式が最も優れているといえるが、機種C(FID)はかなり重量があり、携帯性には難があった。一方、機種G(半導体)は、携帯性、操作性は優れているが、測定結果の妥当性や校正による感度の確保などに留意する必要がある。

5 まとめ

簡易測定機のVOC成分に対する感度特性や操作性は測定原理により大きく異なる。ユーザーは、自分の使用するVOC成分及び使用形態に応じた簡易測定機を慎重に選択することが必要である。

表1 対象機器

機器 No.	公定法		簡易測定機				
	A	B(旧式)	C	D	E	F	G
原理	FID	FID	FID	触媒酸化検知管式	IER(干渉増幅反射法式)	PID(光イオン化方式)	半導体式
指示単位	ppmC	ppmC	ppmC	ppmC	ppm トルエン換算	ppm イソブチレン換算	ppm トルエン換算
校正	プロパン	プロパン	プロパン	—	トルエン(メーカ)	イソブチレン	トルエン(メーカ)
寸法(mm)			343×262×81	85×75×140	275×41×78	218×77×51	140×77×27
重量			5kg	830g	400g	553 g	300g

表 2 プロパンによる試験結果

プロパン (ppmC)	A (FID)	B (FID)	C (FID)	D (検知管)	E (IER)	F (PID)	G (半導体)
	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
90.9	88	93	86	-	0	0.9	0
457.5	457	460	456	-	0	1	0
906	906	906	906	-	0	0.9	0
4452	4610	4430	4850	-	0	0.8	0

機種 D は試験していない

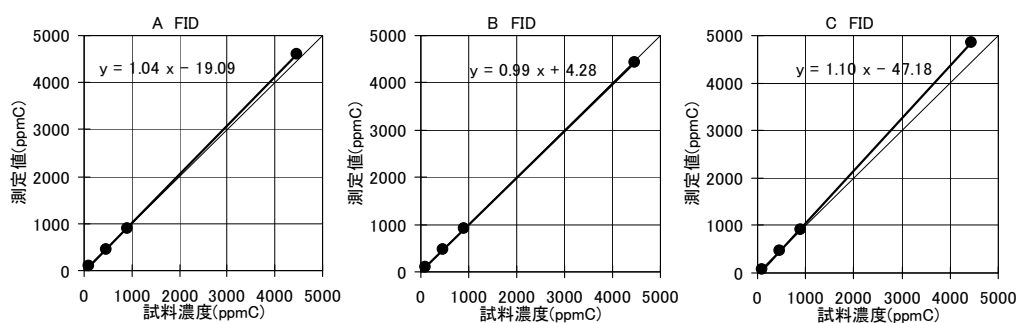


図 1 プロパンによる試験結果 (FID3 機種)

表 3 トルエン標準ガスによる試験結果

トルエン		A (FID)	B (FID)	C (FID)	D (検知管)	E (IER)	F (PID)	G (半導体)
(ppm)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
8.54	59.8	57.5	60	56.1	20	10.6	14.3	0
30.5	214	204	208	188	260	32.9	51.8	0
104	728	716	720	673	760	110	186	0
1230	8610	8820	8250	9920	-	1140	2670	63

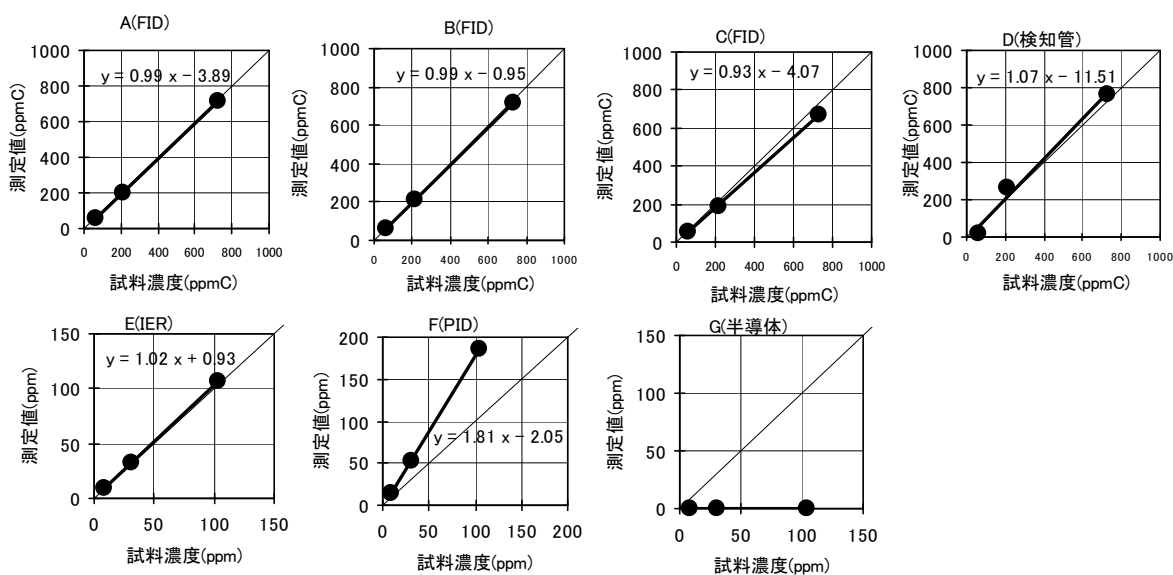


図 2 トルエンによる試験結果

表 4 その他の標準ガスによる試験結果

	試料濃度		A(FID)	B(FID)	C(FID)	D(検知管)	E(IER)	F(PID)	G(半導体)
	(ppm)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
酢酸エチル	74.9	300	208	213	225	500	11.9	15	0
	1050	4200	2860	2790	3450	over	148	169	140
IPA	84.9	255	178	185	212	300	12	11.9	0
	1090	3270	2264	2250	2915	over	93.7	121	141
MEK	88.9	533.4	277	287	332	450	11.3	83.9	0
	975	5850	3070	3010	3920	over	149	925	240
クロロベンゼン	95.9	384	564	570	671	550	246	219	0
	1050	4200	6850	6200	7700	over	2663	2983	2
ジクロロメタン	89	89	91.9	95	168	70	4.6	1.6	0
	923	923	974	940	1487	over	65.4	13.3	0
トリクロロエチレン	77.1	154	154.5	157	164	120	32.6	127	0
	1030	2060	2088	1950	2110	over	423	1863	0

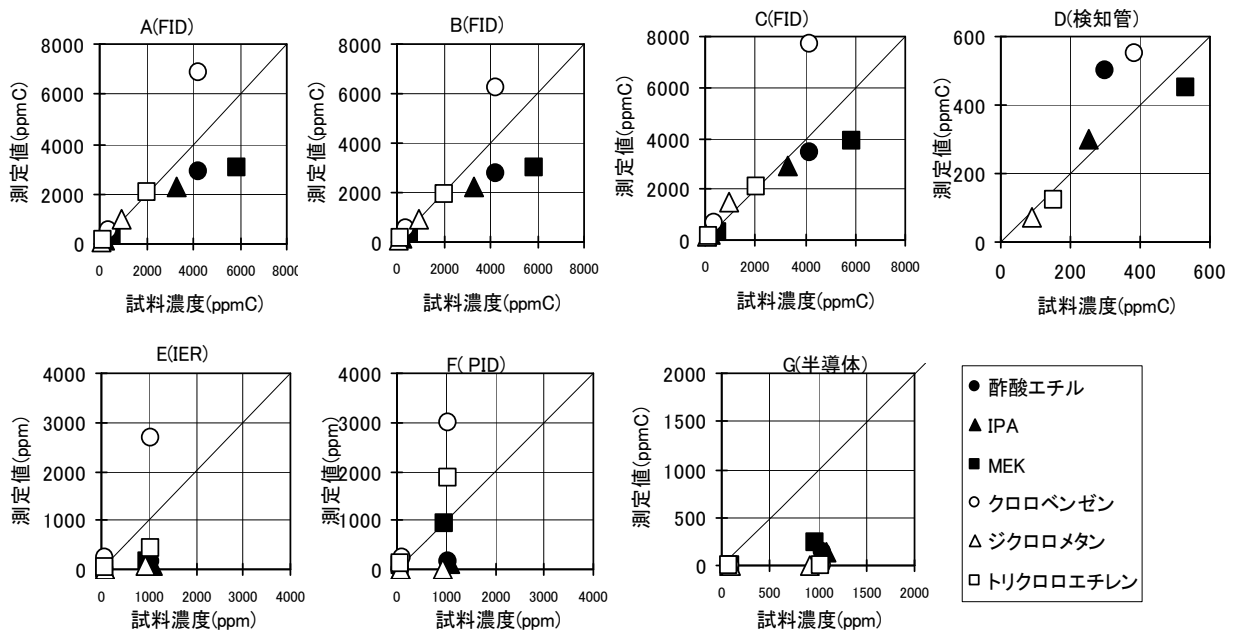


図 3 その他の標準ガスによる試験結果

表 5-1 グラビア印刷工場 現場での測定結果

	A(FID)	B(FID)	C(FID)	D(検知管)	E(IEER)	F(PID)	G(半導体)
	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
処理装置入口(直接測定)	-	-	*	-	284	530	244
処理装置出口(直接測定)	-	-	*	-	49	128	25
処理装置入口(バッグ採取後測定)	-	-	*	-	188	201	45
処理装置濃縮部(バッグ採取後測定)	-	-	*	-	3699	4383	>3000
処理装置出口(バッグ採取後測定)	-	-	*	-	384	643	630

*バッテリーの不具合により現場で測定できなかった。

表 5-2 グラビア印刷工場 実験室に持ち帰り後の測定結果

	A(FID)	B(FID)	C(FID)	D(検知管)	E(IEER)	F(PID)	G(半導体)
	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
処理装置入口	3366	3180	3300	>2000	302	572	215
濃縮部	>10000	>10000	55200	>2000	3638	7150	>3000
濃縮部(100倍希釈)	347	336	360	1250	39.8	71.7	4
処理装置出口	3966	3650	4030	>2000	403	688	542

表 6-1 塗装工場 現場での測定結果

	A(FID)	B(FID)	C(FID)	D(検知管)	E(IEER)	F(PID)	G(半導体)
	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
ブース①直接測定	-	-	-	-	-	15-80	180-380
ブース①バッグ採取	-	-	102	-	32.3	19.7	221
ブース②直接測定	-	-	-	-	-	-	179-408
ブース②バッグ採取	-	-	133	-	45.1	27.5	301
乾燥炉直接測定	-	-	-	-	-	-	200-398
乾燥炉バッグ採取	-	-	141	-	170	30.1	366

表 6-2 塗装工場 実験室に持ち帰り後の測定結果

	A(FID)	B(FID)	C(FID)	D(検知管)	E(IEER)	F(PID)	G(半導体)
	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
ブース①バッグ採取	112	118	105	550	60.1	22.6	0
ブース②バッグ採取	146	153	131	550	79.8	29.4	0
乾燥炉バッグ採取	154	162	140	400	170	32	1

表 7-1 鍍金工場 現場での測定結果

	A(FID)	B(FID)	C(FID)	D(検知管)	E(IER)	F(PID)	G(半導体)
	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
屋上排気口①ジクロロメタン	-	-	455	-	18.7	5	0
洗浄槽上①ジクロロメタン	-	-	135	-	2.6	2.6	0
屋上排気口②トリクロロエチレン	-	-	508	-	121	361	0
洗浄槽上②トリクロロエチレン	-	-	71	-	12.8	49	0

表 7-2 鍍金工場 実験室に持ち帰って後の測定結果

	A(FID)	B(FID)	C(FID)	D(検知管)	E(IER)	F(PID)	G(半導体)
	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
屋上排気口①ジクロロメタン	300	297	480	-	46.2	6.6	0
洗浄槽上①ジクロロメタン	85.1	86	138	-	18.5	3.4	0
屋上排気口②トリクロロエチレン	548	527	529	-	125	373	0
洗浄槽上②トリクロロエチレン	72.3	73.5	70	-	24.9	50.8	0

光明理科はハロゲン系は測定不可能

表 8-1 クリーニング工場 現場での測定結果

	A(FID)	B(FID)	C(FID)	D(検知管)	E(IER)	F(PID)	G(半導体)
	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
パーク前	-	-	*	-	82.6	7.5	14
パーク中	-	-	*	-	115	115	77
ターペン前	-	-	*	-	112	8.4	14
ターペン中	-	-	*	-	2112	217	407

*バッテリートラブルのため測定できなかった。

表 8-2 クリーニング工場 実験室に持ち帰り後の測定結果

	A(FID)	B(FID)	C(FID)	D(検知管)	E(IER)	F(PID)	G(半導体)
	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
パーク前	62	73	59.1	*	127	10.3	250→55**
パーク中	203	208	201	*	116	116	248→93**
ターペン前	72.2	80	64.9	150	99.3	9.1	248→40**
ターペン中	2410	2500	2170	1300	1683	208	245→492**

*機種 D はハロゲン系は測定不可能

**指示値が変化したことを示す