

大気中のVOC発生に関わる 連続モニタリング技術

公益社団法人 日本環境技術協会
大気部会 常務委員
藤原 雅彦

目次

- VOC測定市場と測定原理
- NMHC以外の大気中のVOC連続計測
- 環境技術実証事業(VOC等簡易計測)
- VOC対策に関連する連続計測
- VOCに関連する最近の連続モニタリング
- 国際規格(ISO)の動向

VOC計測市場と測定原理

測定原理	測定成分	測定周期	大気		固定排出源	
			大気環境	室内環境	燃焼排ガス	塗装・接着 印刷・洗浄
ガスクロマトグラフ+水素炎イオン化法 (GC-FID)	THC、CH ₄ 、n-CH ₄ 石油系VOC全般	連続 高感度	○	○	○	
選択燃焼式+水素炎イオン化法	THC、CH ₄ 、n-CH ₄	連続 高感度	○	○	○	
ガスクロマトグラフ+光イオン化検出法 (GC-PID)	BTX、BTT	連続 高感度	○	○		
水素炎イオン化法 (FID)	TVOC	連続	×	×	○	○
触媒酸化NDIR法	TVOC	連続	×	×	×	○
光イオン化検出法 (PID)	TVOC	連続 間欠			○	○
半導体センサ	TVOC	連続 間欠			○	○
接触燃焼式	TVOC、CH ₄	連続 間欠			○	○
ガスクロマトグラフ+半導体センサ	ベンゼン、トルエン、キシレン、 エチルベンゼン、スチレン	バッチ	○	○		○
フーリエ変換赤外線分析計 (FTIR)	個別成分	連続	×	×	○	○
ガスクロマトグラフ+質量分析計 (GC-MS)	個別成分	間欠	○	○	○	○

NMHC以外の大気中のVOC連続計測

有害大気汚染物質

● **有害大気汚染物質**: 低濃度ではあるが長期暴露によって人の健康をそこなうおそれのある物質
(対象21物質)

■ **環境基準が設定されている物質(4物質)**

ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン

■ **健康リスク低減のための指針値が設定されている物質(9物質)**

アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム

1,2-ジクロロエタン、水銀及びその化合物、ニッケル化合物、ヒ素及びその化合物、1,3-ブタジエン、マンガン及びその化合物

■ **環境基準等が設定されていないその他有害物質(8物質)**

アセトアルデヒド、塩化メチル、クロム及びその化合物、

酸化エチレン、トルエン、ベリリウム及びその化合物、

ベンゾ[a]ピレン、ホルムアルデヒド

大気環境基準と方法(有害大気汚染物質)

項目	環境上の条件 (環境基準)	測定方法(公定法)
ベンゼン	1年平均値が 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下	キャニスター又は捕集管により採取した試料をガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法を標準法とする。また、標準法と同等以上の性能を有することが確認された測定方法についても使用可能とする。
トリクロロエチレン	1年平均値が 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下	
テトラクロロエチレン	1年平均値が 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下	
ジクロロメタン	1年平均値が 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下	

有害大気汚染物質モニタリング(2015年)

地点属性	ベンゼン	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	ジクロロメタン
環境基準値	3$\mu\text{g}/\text{m}^3$	200$\mu\text{g}/\text{m}^3$	200$\mu\text{g}/\text{m}^3$	150$\mu\text{g}/\text{m}^3$
一般環境	216 (0.91)	248 (0.43)	253 (0.15)	235 (1.5)
固定発生源周辺	83 (1.2)	43 (0.79)	38 (0.16)	58 (2.6)
沿道	88 (1.1)	61 (0.47)	60 (0.12)	57 (1.5)
沿道かつ 固定発生源周辺	11 (1.3)	1 (0.71)	1 (0.19)	5 (1.3)
合計	398	353	352	355

● 数値は測定地点数、()の数値は平均濃度<単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ >

※ 環境基準超過地点は無し(2015年度)

※ 測定点は月1回以上の頻度で1年間計測できた地点数

有害大気汚染物質モニタリング(2015年)

地点属性	アクリロニトリル	塩化ビニルモノマー	クロロホルム	1,2-ジクロロエタン	1,3-ブタジエン
指針値	2$\mu\text{g}/\text{m}^3$	10$\mu\text{g}/\text{m}^3$	18$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.6$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.5$\mu\text{g}/\text{m}^3$
一般環境	222 (0.056)	227 (0.031)	230 (0.22)	225 (0.15)	226 (0.084)
固定発生源周辺	51 (0.20)	47 (0.11)	50 (0.44)	55 (0.48)	44 (0.18)
沿道	55 (0.076)	56 (0.028)	54 (0.24)	57 (0.14)	95 (0.14)
沿道かつ 固定発生源周辺	1 (0.24)	0	3 (0.15)	0	2 (0.25)
合計	329	330	337	337	367

● 数値は測定地点数、()の数値は平均濃度<単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ >

※ 環境基準超過地点は無し(2015年度)

※ 測定点は月1回以上の頻度で1年間計測できた地点数

大気中のBTX及びBTTの連続計測

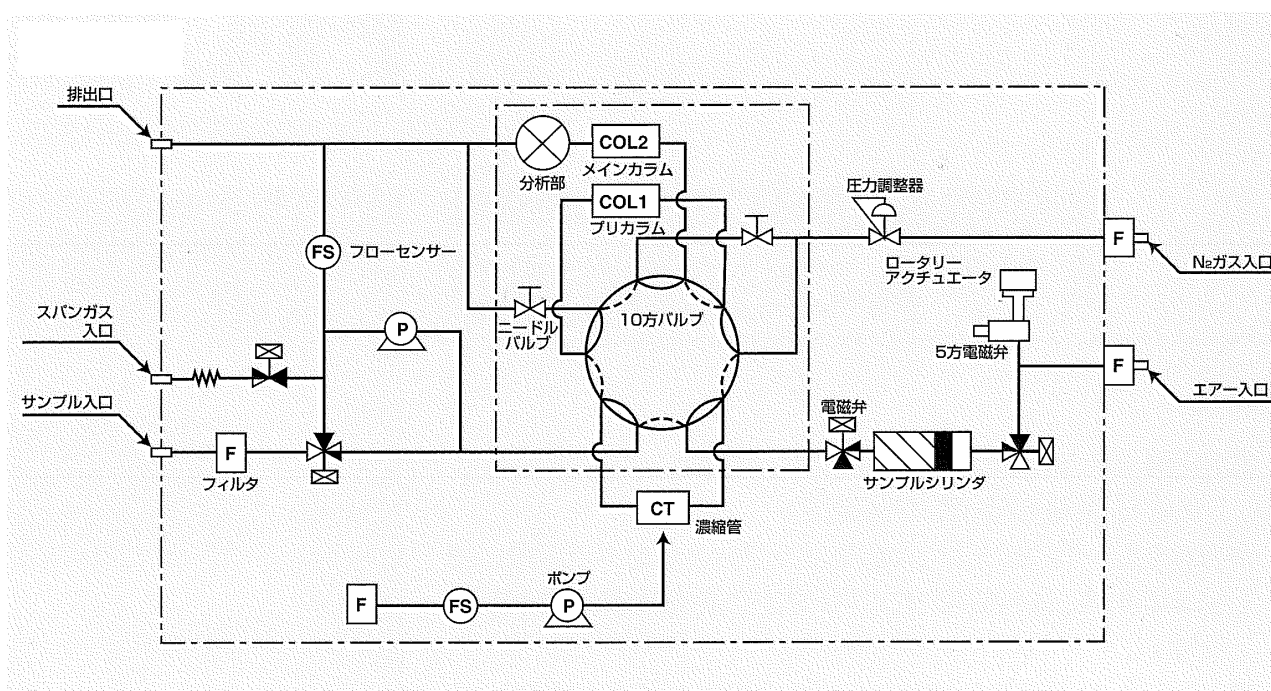
BTX:ベンゼン、トルエン、キシレン

BTT:ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン

- ・測定対象: 大気中のベンゼン、トルエン、キシレン
または ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン
- ・測定原理: 吸着捕集/加熱脱着試料導入、
ガスクロマトグラフ方式/光イオン化検出法(GC/PID)
- ・測定レンジ: 0~50/100/250ppb (BTX)
0~20/50/100/200ppb (BTT)
- ・最小検出感度(2 σ): 0.3 ppb以下
- ・繰返し性: フルスケールの $\pm 2.0\%$
- ・測定周期: 10分

※EU⇒BTEX測定(ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン)

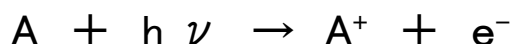
BTX及びBTTの連続計測



光イオン化検出法(PID法)

● 光イオン化検出法(PID法)

光イオン化検出法(PID法)は、試料ガスに紫外線(10.6eV)を照射・イオン化させ、そのイオン量(電流値)を測定することにより、成分の有無と濃度を測定する。検出可能なVOCは、**イオン化エネルギーが10.6eV以下のVOC**となる。イオン化エネルギーは、それぞれの試料ガス(A)により異なる。



また、**各VOC成分に対し選択性**があり、トータルVOCの測定ではなく、**特定のVOCの測定**となるため、施設によって、その選択性を生かした測定が可能である。

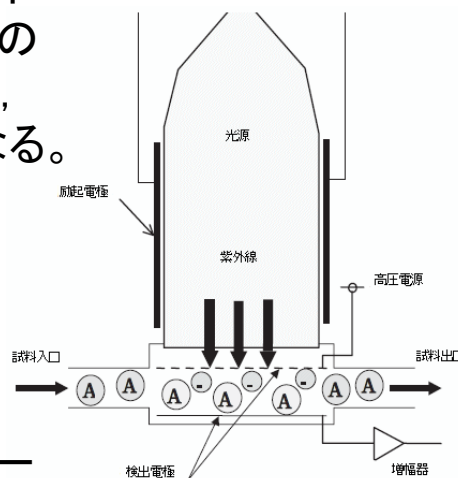
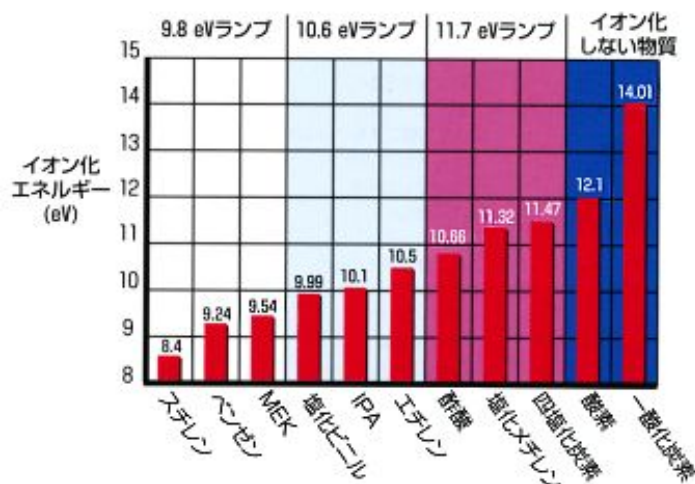


図5 PID法の測定原理

出展: 日本電気計測器工業会 環境計測器ガイドブック

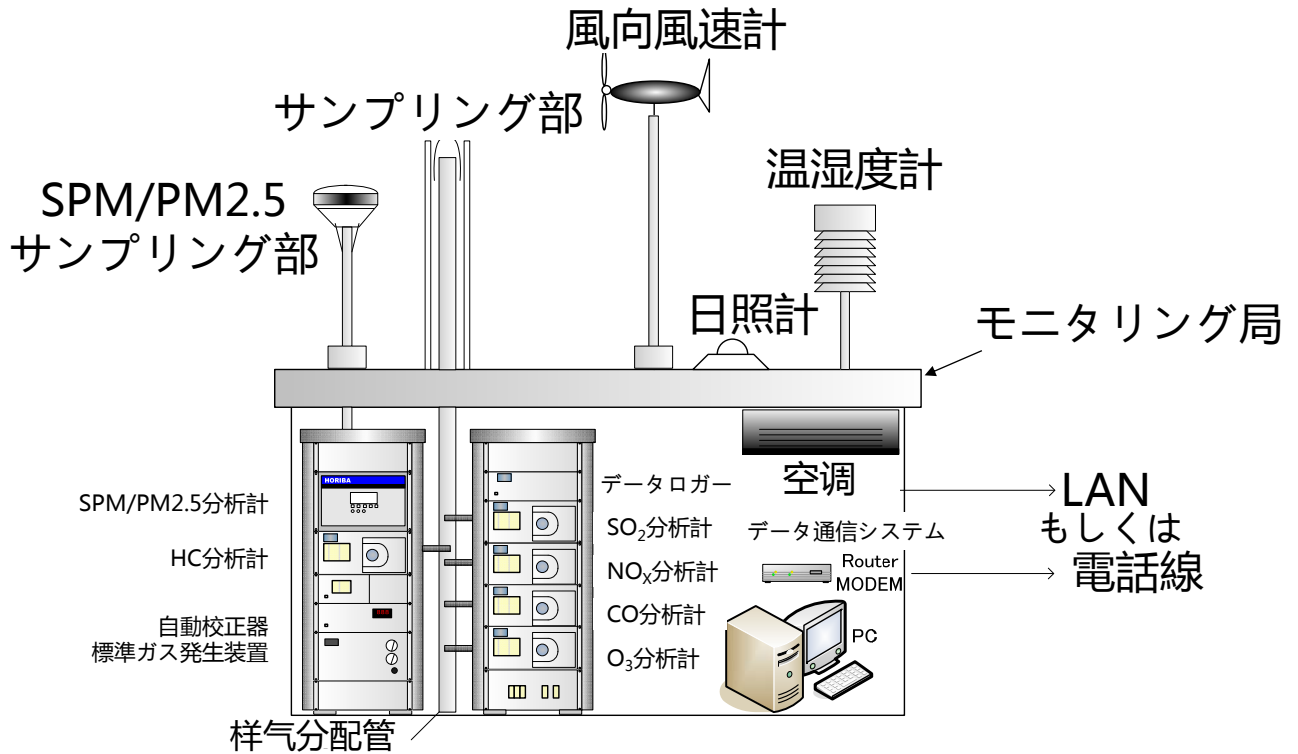
光イオン化エネルギー

光イオン化検知器、PIDは、イオン化エネルギーにより、測定できるVOCが異なります。一般的には10.6eVのランプが使用されています。測定対象により、11.7eVのランプも使用されます。



出典: 環境省 環境技術実証事業ホームページ

大気観測モニタリング局（固定局）



VOC測定装置まとめ

	GC/MS法	FID法	PID法	NDIR法
	Gas Chromatography	水素炎イオン化検出器	光イオン化検出器	赤外線検出法
特徴	各種VOC測定: VOCs	TVOC測定	TVOC測定	TVOC測定
	連続測定には不向き	連続測定可 燃料(水素)が必要	機器のコストが安く、簡易測定に最適	連続測定可 燃料不要
	TVOCを計測するには各成分を加算必要	測定できる成分、できない成分が存在	測定できる成分、できない成分が存在	酸化触媒でCO2に変換して測定。成分による差がでにくい。
		機器による測定誤差が少ない		CO2の影響をうけないように装置での工夫要。

日本での公定法

ISO 13199:2012 Stationary source emissions — Determination of total volatile organic compounds (TVOCs) in waste gases from non-combustion processes — Non-dispersive infrared analyzer equipped with catalytic converter



FID法



NDIR法

ETV(環境技術実証事業)

Environmental Technology Verification

環境技術実証事業(ETV)

■ 環境技術実証事業とは？



出典:環境省 環境技術実証事業ホームページ

実証試験の視点

視点	内容
信頼性	<ul style="list-style-type: none"> ○ 各実証対象技術の用途において求められる精度の範囲で信頼性ある測定が可能かどうか。 <ul style="list-style-type: none"> ・個別ガスの測定結果（繰返し性、干渉成分の影響等測定結果の信頼性）。 ・模擬ガスの測定結果（繰返し性、直線性等測定結果の信頼性）。
実用性	<ul style="list-style-type: none"> ○ 製品仕様や測定性能等が、現場利用に適しているかどうか。 <ul style="list-style-type: none"> ・模擬ガスの測定結果から、実用性(用途例)を検討する。 ・技術仕様書や取扱説明書どおりに、正常な動作、校正が可能か確認・評価する。
簡便性	<ul style="list-style-type: none"> ○ 製品仕様や操作手順等が、簡単かつ容易かどうか。

出典:環境省 環境技術実証事業広報資料

実証試験項目とその視点

項目	指標	視点			方法	
		信頼性	実用性	簡便性	書類	試験
1. 個別ガス測定に係る評価項目(書類確認+実測)						
① 測定範囲			○		○	—
② 繰返し性	偏差等	○			○	◎
③ 直線性	相関等	○			○	◎
④ 干渉影響試験	比率等	○			○	◎
⑤ 応答時間	時間	○	○		○	◎
⑥ 相対感度	比率等		○		○	—
⑦ 再現性	偏差等	○			—	◎
2. 模擬ガス測定に係る評価項目(実測)						
① 測定範囲			○		○	—
② 繰返し性	偏差等	○			○	◎
③ 直線性	相関等	○			○	◎
④ 干渉影響試験	比率等	○			○	—
⑤ 応答時間	時間	○	○		○	◎
3. 現場における実ガス測定に係る評価項目(オプション)						
①繰返し性	偏差等	○			—	◎
②公定法との比較	相関等		○		—	◎

出典:環境省 環境技術実証事業広報資料

試験用ガスの種類

- 個別ガスの測定(必須)

実証対象製品が測定可能な**代表的な1種のガス**(個別ガス:例えば**トルエン**、ジクロロメタン等)を用いて、繰返し性、干渉成分の影響等の基本的な性能試験を実施する。

- 模擬ガスの測定(必須)

実際の現場(工程)で想定される**複数のガス種を混合**した試料(模擬ガス)を測定する。**干渉影響**も考慮したガスの選定を行う。

- 現場における実ガスの測定(任意実証項目)

現場測定に係る項目は任意実証項目(**オプション**)とする。申請者の希望に対し、試料となる実ガスの採取または測定が可能であり、実証試験の充実に資すると実証機関が判断した場合に実施する。

出典:環境省 環境技術実証事業広報資料

実証試験実績(1)

製品名	測定成分	レンジ	測定原理
VOC簡易測定システム (型式:VOC-1)	VOC	200-400ppmC	検知管式
ハンディVOCセンサ (型式:VOC-121H)	TVOC	1-2500ppm 10-25000ppm	IER法
ハンディTVOCモニター (FTVR-02)	各種VOC (トルエン換算)	1-3000ppm	半導体センサ
ガスリーク検知器 (GL-103)	VOC	0-100/1000/ 10000ppmC	水素炎イオン 化法(FID)
VOCモニター (VM-501)	各種VOC (トルエン換算)	1-2500ppm 10-25000ppm	IER法



VOC-1



VOC-121



FTVR-02



GL-103



VM-501

※ IER法:高分子薄膜の膨潤に基づく干渉増幅反射法

出典:環境省 環境技術実証事業ホームページ

実証試験実績(2)

製品名	測定成分	レンジ	測定原理
PGM-7340	各種VOC	1ppb-10000ppm 0.01-2000ppm	光イオン化 (PID法)
ToxiRAE ProPID	各種VOC	0.1-99.9ppm 100-2000ppm	光イオン化 (PID法)
パーソナルTVOCモニタ (FTVR-01)	各種VOC (トルエン換算)	0-1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0-10mg/ m^3	半導体センサ
VOC成分濃度モニタ (FTVR-06)	ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン キシレン、スチレン	10-100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 100-1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	GC+ 半導体センサ



PGM-7340



PGM-1800



FTVR-01



FTVR-06

出典:環境省 環境技術実証事業ホームページ

実証試験実績(3)

製品名	測定成分	レンジ	測定原理
ポータブルガス分析装置 (XG-100V:低濃度用)	ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、 キシレン、スチレン	1-1000ppb	GC+ 半導体センサ
ポータブルガス分析装置 (XG-100V:高濃度用)	ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、 キシレン、スチレン	0.5-250ppm	GC+ 半導体センサ
簡易VOCモニタ (VM-603)	VOC	5-100ppm 25-2500ppm	IER法
センサガスクロマトグラフ (SGVA-P2)	ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、 キシレン、スチレン	5-1000ppb	GC+ 半導体センサ



XG-100V



VM-603

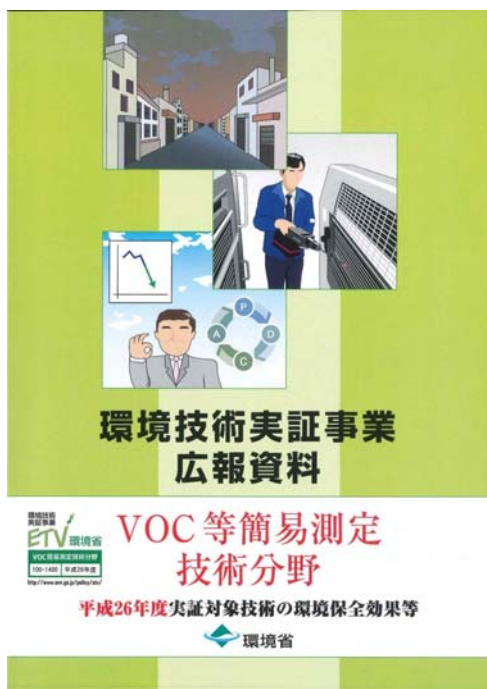


SGVA-P2

※ IER法:高分子薄膜の膨潤に基づく干渉増幅反射法

出典:環境省 環境技術実証事業ホームページ

環境技術実証事業広報誌及び報告書



環境技術実証事業広報資料

環境省
平成 26 年度環境技術実証事業
VOC等簡易測定技術分野

実証試験結果報告書
《詳細版》

平成 27 年 3 月

実証機関 : 公益社団法人 日本環境技術協会
技 術 : VOC等簡易測定技術
実証申請者 : エフアイエス株式会社
製品名・型番 : センサガスタロマトグラフ SGVA-P2
実証試験実施場所 : 横浜市環境科学研究所
実証番号 : 100-1401



【本実証試験結果報告書の著作権は、環境省に帰属します。】

実証試験結果報告書〈詳細版〉

ETVの国際動向

ETV関連の国際的動向

■ 背景

- 環境技術実証(ETV)制度はカナダと米国で発祥。
- 米国、カナダ、EU、日本、韓国、デンマーク、フィリピン等が実施
- それぞれの国が独自に立ち上げているため互換性はない。
- 国際連携・相互認証が必要な状況。

■ ISO化の動き

- 2012.10 ISO化の提案書(カナダ)がISO事務局に正式受理。
- 2013.2 TC207(SC4)にてISO化の検討を決定。
- 2015.6 DIS 14034(Draft International Standard)
- 2016.8 FDIS 1034(Final Draft International Standard)

[Environmental management--Environmental technology verification\(ETV\)](#)

各国のETV体制と実績(例)

■アメリカ

- ・米国環境庁研究開発室(USEPA)
- ・1997年スタート、260以上の実証実績

■カナダ

- ・ETVカナダ社(OCETA資本)、カナダ環境省とのライセンス契約
- ・1997年スタート、60以上の実証実績

※OETCA:Ontario Centre for Environmental Technology Advancement



VOC対策に関連する連続計測

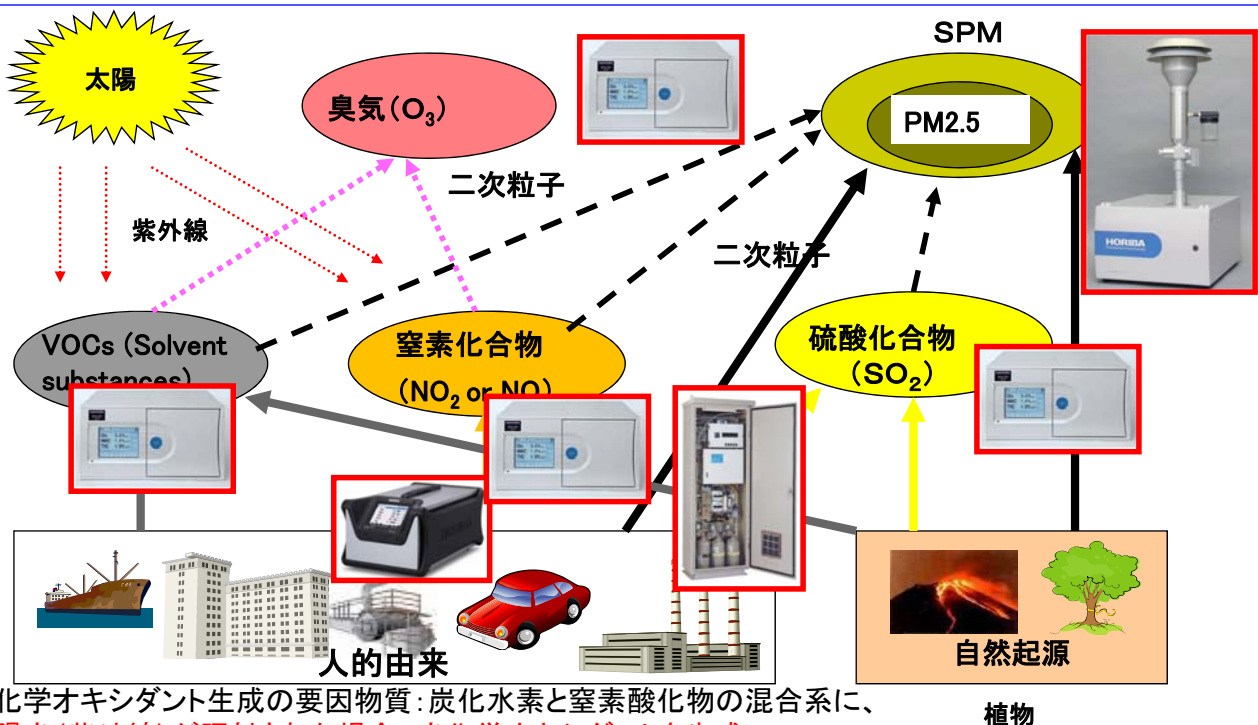
光化学オキシダントとVOCの関係・規制

VOC(揮発性有機物質)は大気中で光化学反応、物理反応等により、光化学オキシダントや浮遊粒子状物質(SPM)を生成する原因物質の一つである。

大気汚染防止法においては、VOC排出量が多く、大気環境への影響も大きい施設に対して、排出口における排出濃度規制を適用するとともに、事業者自らが行う排出抑制の自主的取組みを組み合わせた制度(ベストミックス)によりVOC排出量を抑制するという考え方に基づいた規制がなされていることから、事業者の自主的な取組を一層促進させる支援が必要となっている。

出典:環境省 環境技術実証事業ホームページ

大気中の臭気、微粒物質の形成



光化学オキシダント生成の要因物質:炭化水素と窒素酸化物の混合系に、
太陽光(紫外線)が照射された場合、光化学オキシダントを生成
二次生成粒子の要因物質:炭化水素等に太陽光が照射された場合、
光化学反応によりエアロゾル生成

固定発生源からのVOC計測方法

固定排出源から排出されるCH₄以外のVOCガスの計測方法について(FID法)

■ 水素炎イオン化法(FID法)

- ・大気汚染監視用の分析計を使用し、サンプルガスを希釈器により希釈する。
- ・サンプル希釈倍率は10倍～100倍程度
- ・測定原理 選択燃焼式＋水素炎イオン化法(FID法)

※選択燃焼式: VOCガスのうちCH₄以外のガスを全て燃焼させ、燃焼触媒を通したサンプルガスと、燃焼触媒を通さないサンプルガスの差量濃度を演算し、CH₄以外のVOCガスの濃度を計測する方法。

■ 水素炎イオン化法(FID法)＋CH₄計(NDIR法)

- ・THC(FID法)の分析計とCH₄計(NDIR法)を組合せて使用する。
- ・THCの分析計の濃度出力からCH₄計の濃度出力を減算し、濃度演算する。

固定発生源からのVOC計測方法

固定排出源から排出されるCH₄以外のVOCガスの計測方法について(NDIR法)

■ 触媒酸化NDIR法＋CH₄計

- ・ISO13199(Stationary source emission-Determination of total volatile organic compounds(TVOC) in waste gases from non-combustion process-Non dispersive infrared analyser equipped with catalytic converter)で定義されるVOC酸化触媒＋NDIR法の装置に別途CH₄計(NDIR法)を搭載し、2つの分析計の演算によりCH₄以外のVOC濃度を演算、出力する。

■ 赤外線吸収法(NDIR法)

- ・HCの赤外吸収波長3.4 μ を使用し、計測する。
- ・CH₄の赤外吸収は3.3 μ であり分離可能。
- ・固定発生源用分析装置にて対応可能。

※CH₄とHCは赤外吸収波長が近いいため、それぞれのガスの濃度バランスにより干渉影響を受け測定誤差を生じる場合がある。

固定発生源からのVOC計測方法

固定排出源から排出されるCH₄以外のVOCガスの計測方法について(その他)

■ FTIR法

- ・フーリエ変換式の赤外分析計(FTIR)により個別のVOCをそれぞれ計測し、足し算することにより、CH₄以外のVOC濃度を演算、出力する。

※ISOにて個別VOC計測手法としてFTIRを検討中

大気微粒子成分連続分析

PM_{2.5}は複数の成分により構成され、その組成は場所や時間などによって変化するため、汚染の原因究明や効果的な対策の実施のためには、PM_{2.5}を構成する成分の分析を行う必要がある。

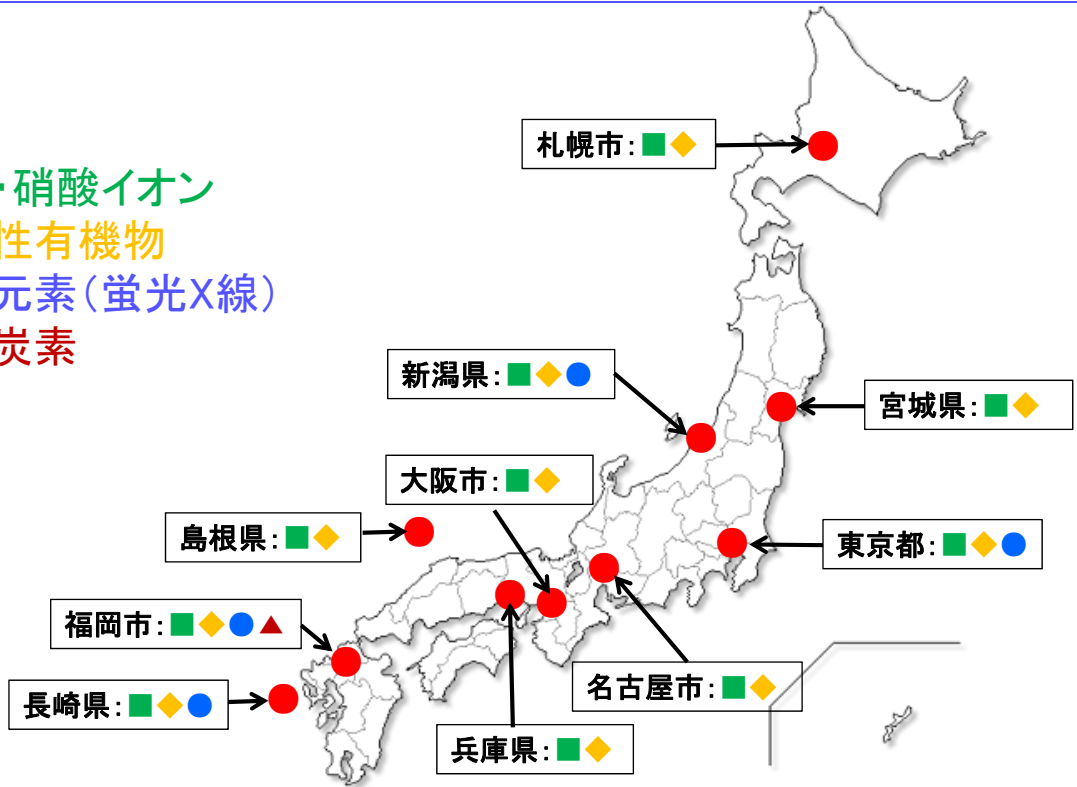
- 季節(春・夏・秋・冬)毎に2週間ずつの測定(全国180地点)
⇒測定期間以外は、PM_{2.5}の成分が把握できない。
- 原因の究明や対策の実施に向けて連続的なデータが必要



2017年度より連続モニタリングを開始

2017年度モニタリング拠点と測定対象

- 硫酸・硝酸イオン
- ◆ 水溶性有機物
- 金属元素(蛍光X線)
- ▲ 有機炭素



PM2.5自動成分分析装置



質量濃度計測
 元素成分測定
 テフロンフィルター解析

測定成分	PM2.5 質量、成分分析装置
測定原理	B線法(質量分析) エネルギー分散型蛍光X線(元素濃度)
測定時間	1時間 (測定時間変更可能)
測定元素	Al(13)~U(92)
カメラ内蔵	CCDカメラ(カラー)
サイズ	430mm(W) X 550mm(D) X 285mm(H)

■ :検出可能元素

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Ha	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
ランタノイド		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
アクチノイド		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

出典:堀場製作所

発生源と指標成分

無機元素

質量濃度は小さいが、
発生源を特定する情報
が豊富

成分名	海塩粒子	土壌	道路粉じん	自動車排気	ブレーキ粉じん	タイヤ粉じん	鉄鋼工業	石油燃焼	廃棄物焼却	野焼き
Na	○								○	
Al		○	○							
Si										
K									○	○
Ca		○	○				○			
Sc		○	○							
Ti		○	○		○		○	○		
V										
Cr							○		○	
Mn							○			
Fe			○		○		○			
Ia					○		○	○	○	
Th										
Pb										

主な発生源	物質名
土壌	アルミニウム、カルシウム 等
石油燃焼	バナジウム、ニッケル 等
石炭燃焼	鉄、アルミニウム、ヒ素 等
セメント工業	カルシウム 等

出典: 環境省、無機元素測定法より

イオン濃度連続分析

●測定原理と測定レンジ

- ・質量濃度: β 線吸収法 0~1mg/m³
- ・酸性度: pH指示薬を用いた吸光光度法
[H⁺] 10~1000 nmol/m³
- ・硫酸イオン: 光散乱検出器を用いた比濁法 0~300 nmol/m³
- ・硝酸イオン: 紫外吸光光度法 0~200 nmol/m³
- ・水溶性有機化合物: 紫外吸光光度法 0~5 μ g-C/m³
- ・元素状炭素: 近赤外散乱法 0~5 μ g/m³

空气中イオンモニタ

- 測定原理
イオンクロマトグラフ
- 測定成分
硝酸塩、硫酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、塩化物、アンモニウム、
ナトリウム、カルシウム、カリウム、マグネシウム、塩化水素、
硝酸、二酸化硫黄、アンモニア
- 検出限界: $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (毎時)
- 時間分解能: 1時間

国際規格(ISO)の動向

国際標準化の動向

溶剤プロセスからの排出ガス中の揮発性有機化合物(VOC)の個別成分濃度測定法に関する標準化

■ FTIR法

- ・フーリエ変換式の赤外分析計(FTIR)により個別のVOCを計測する。

下記ISOとして、TC146(Air Quality)/SC1(Stationary Source Emissions)で対応中。

BS ISO 20264 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of individual volatile organic compounds (VOCs) in waste gases from non-combustion processes

日本環境技術協会(JETA)

環境測定技術で地球環境保全に貢献します

謝謝

Thank you very much