

VOCモニタリング講習会

FID法によるVOC連続モニタリング

公益社団法人 日本環境技術協会

大気部会 主任技術員 加賀 健一郎

2017年10月26日

◆本日の内容

- サンプルングについて
- NMHC測定機について
- GC-FID法について
- 選択燃焼-FID法について
- 測定上の注意点について

サンプリングについて

◆大気測定におけるサンプリング①

個別採取管法

測定機ごとに採取管を設置する方法である。個別採取管法の採用は、ガス状汚染物質の場合には採取管への吸着が問題となることから、試料大気採取点から測定機までの採取管の長さが概ね5m以内の場合に適用される。採取管は、雨水等が入らないように先端にロート等を付け下方に曲げる。また、配管は極端な屈曲にならないように注意する

集合採気分配管法

ブロア(ターボファン等)により試料大気採取点から室内に一括吸引採取し、室内で各測定機に分配する方法である。ガス状物質の場合には、試料大気採取点から測定機までの採取管の長さが5m以上になると、試料大気と採取管の接触時間が長くなるために吸着などが問題となるので、ブロアで強制吸引しているこの方法が採用される。

◆大気測定におけるサンプリング②

採取管の材質

吸着性の大きいNMHCは、吸着性の少ない四フッ化エチレン樹脂か硬質ガラスを用いる。

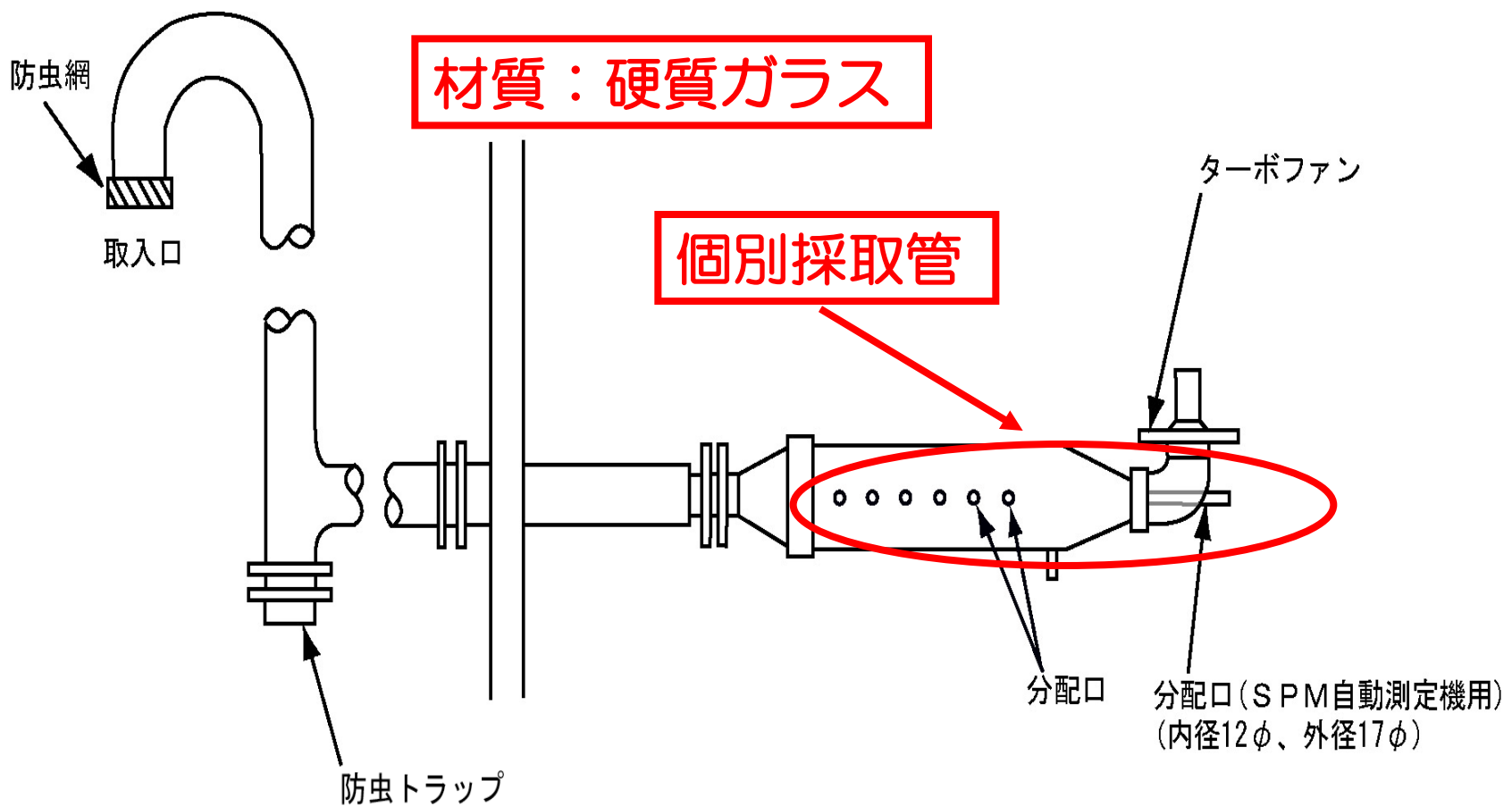
採取口の高さ

基本的考え方：試料大気の採取は、人が通常生活し、呼吸する面の高さで行うこととされている。

基本的考え方を踏まえ、地上1.5m以上10m以下とする。ただし、高層集合住宅等地上10m以上の高さにおいて、人が多数生活している実態がある場合や用地の確保が困難な場合等、次の要件を満たす採取口を設定するよう努める。

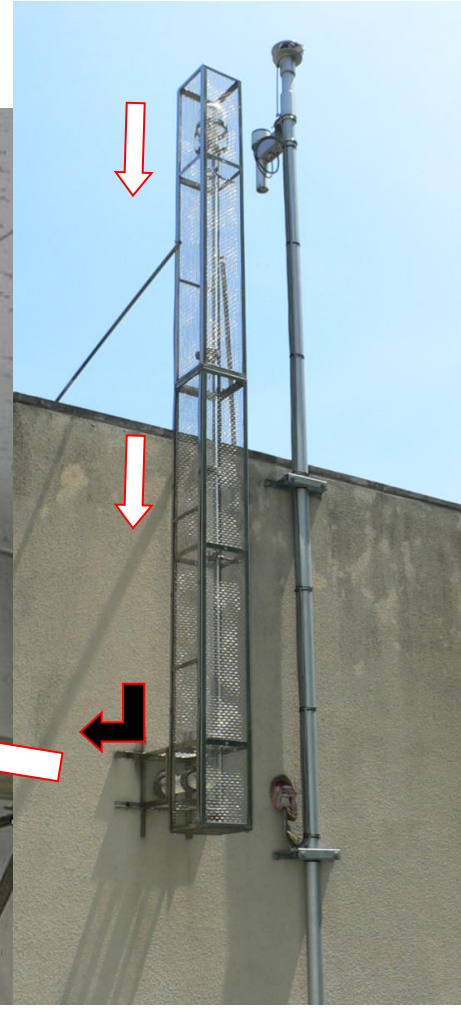
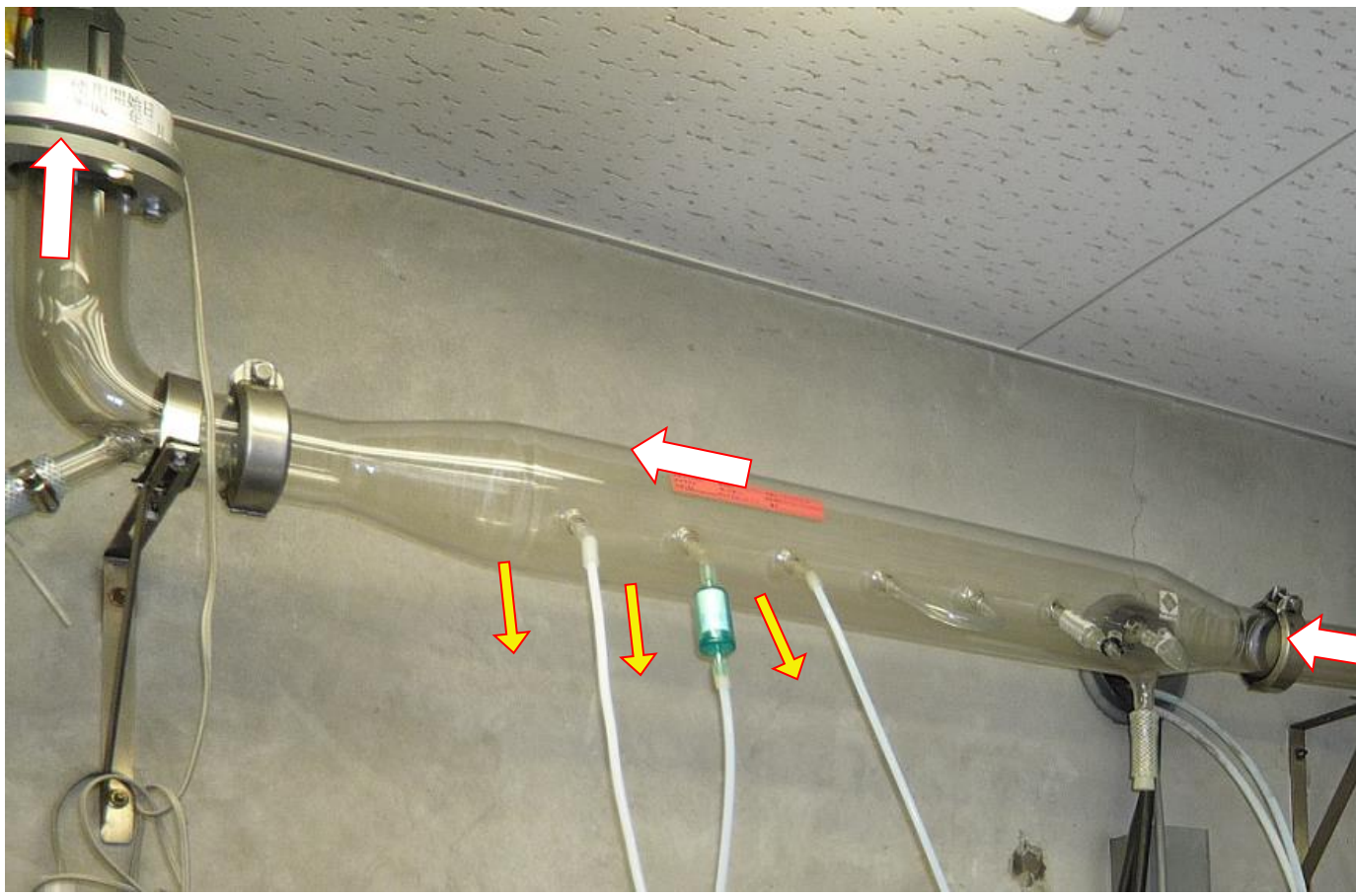
- i 採取口の高さが30mを超えていないこと。
- ii 近隣の地点において、地上1.5m以上10m以下における採取口高さにより、連続して1か月間以上並行して測定を行った場合の測定結果と比較して、1時間値の日平均値の平均の差が大気環境基準の下限值の1/10を超えていないこと。なお、四季の変化による影響を把握するため、この並行して行う測定は四季に併せて1年に4回以上行うこと。

◆大気測定におけるサンプリング例①

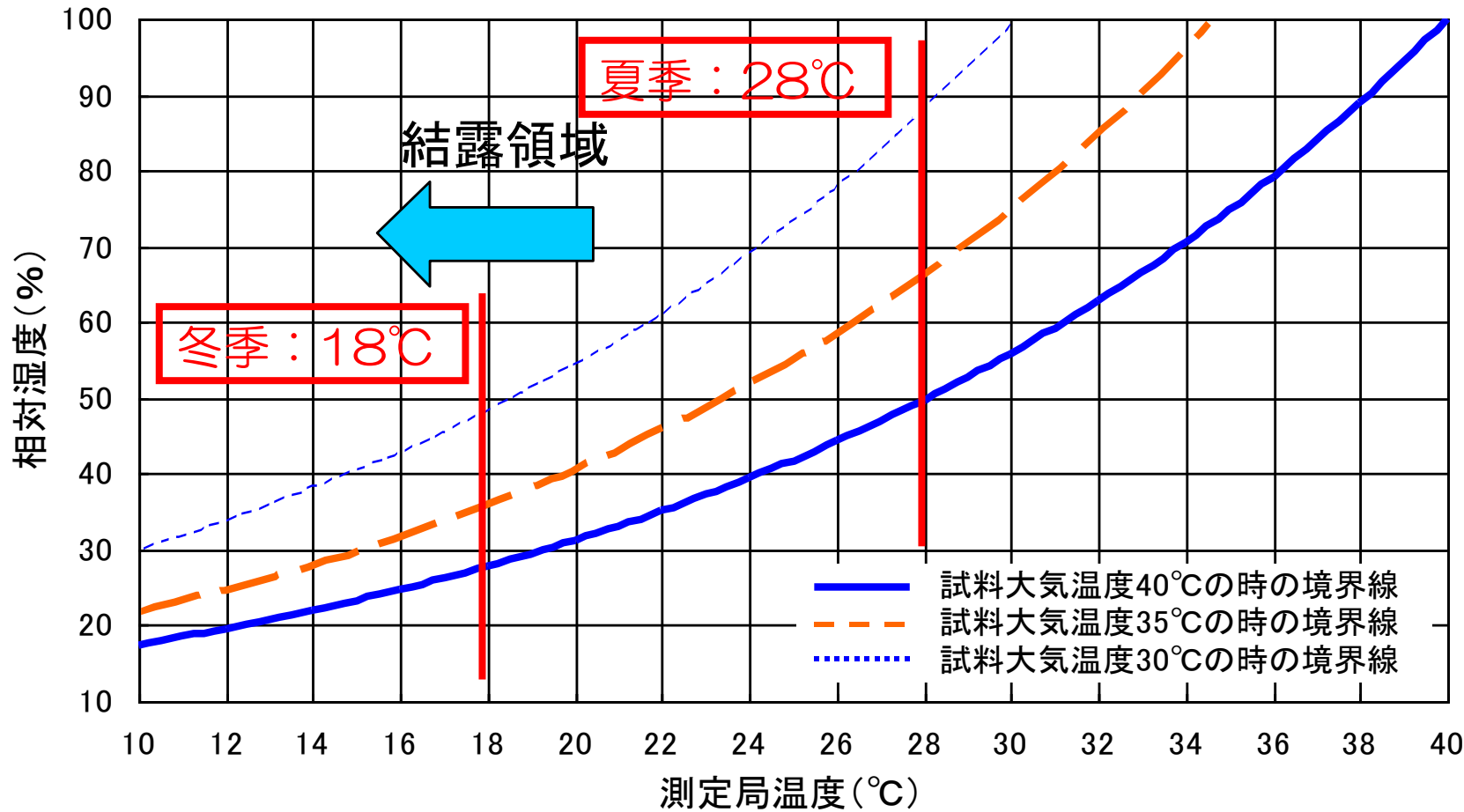


出典：環境大気常時監視実務推進マニュアル 第三版

◆大気測定におけるサンプリング例②

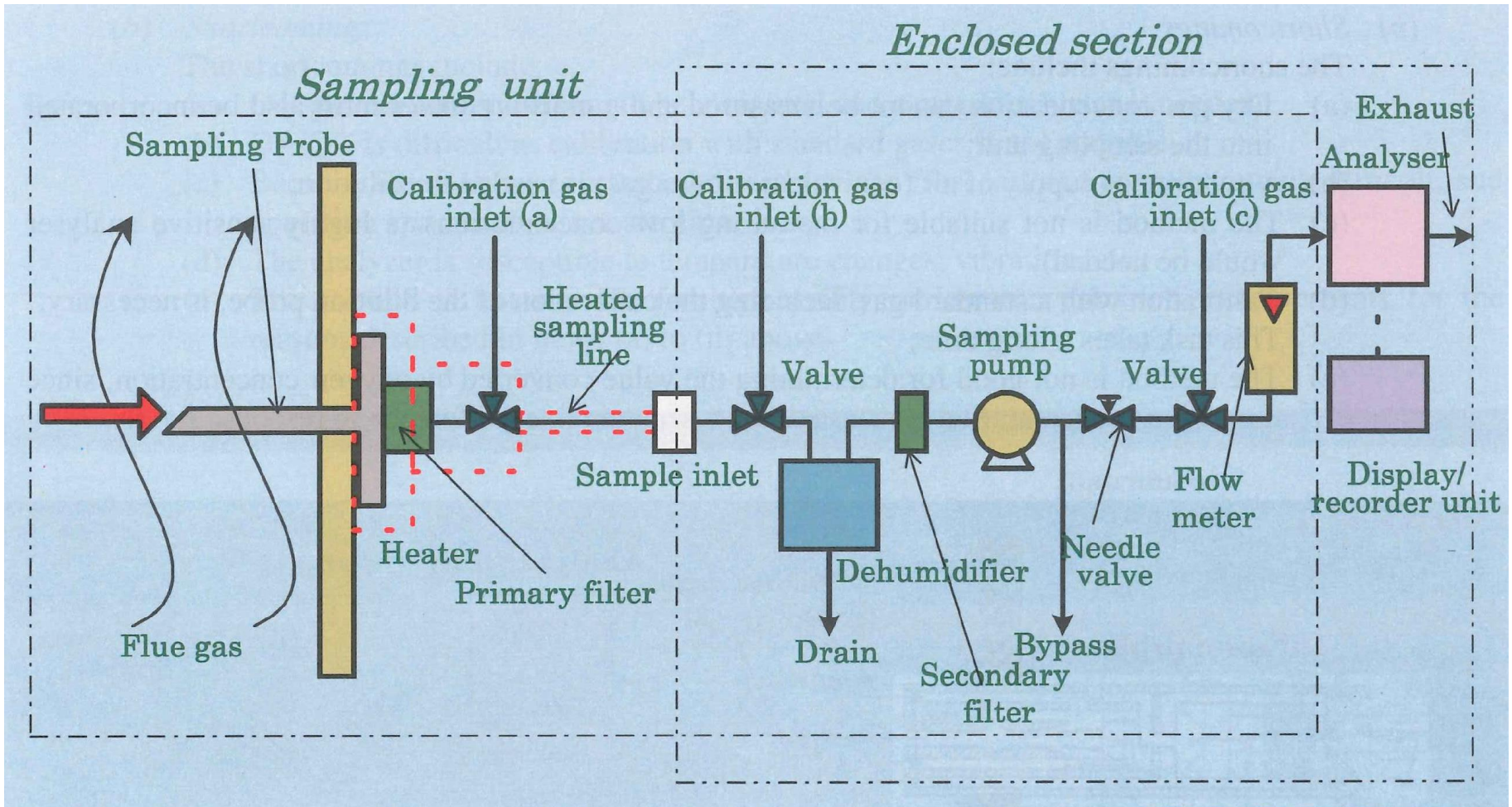


◆大気測定におけるサンプリング③



出典:環境大気常時監視実務推進マニュアル 第三版

◆排ガス測定におけるサンプリング例



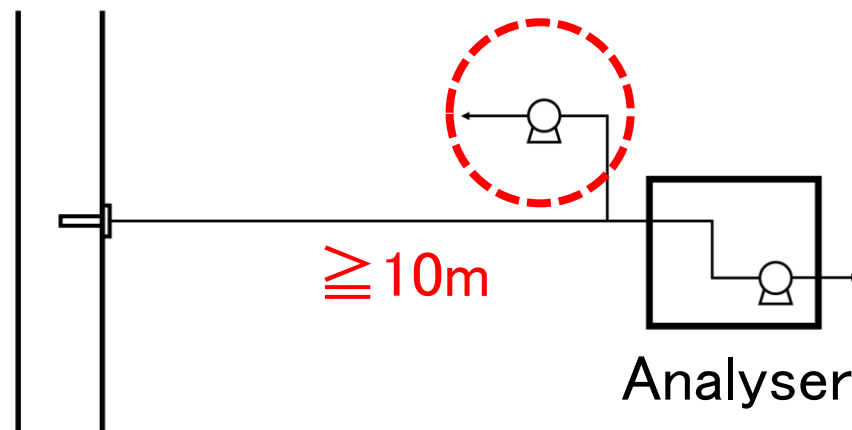
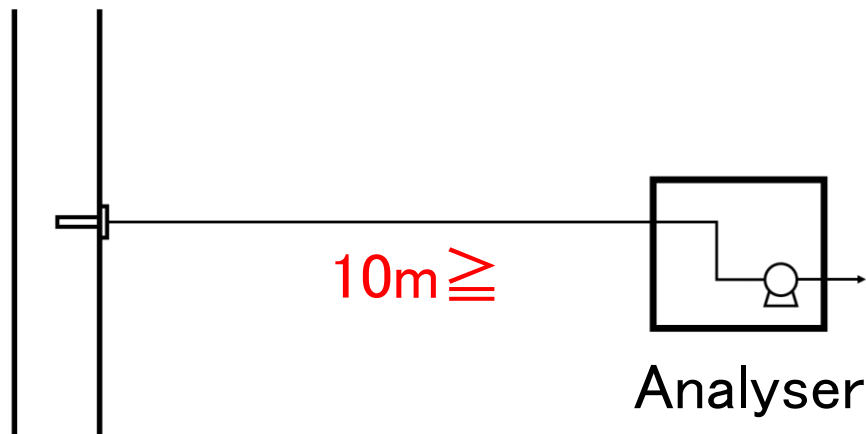
出典: RECOMMENDATIONS ON METHODOLOGIES OF MONITORING AIR POLLUTANT EMISSIONS

◆排ガス測定におけるサンプリング

注意点

①採取地点からの距離

- 試料採取点から分析計までの距離は極力短くする(10m以下)。
- 距離が長い場合(10m以上)には、バイパスポンプの追加などを行い、応性を改善する。

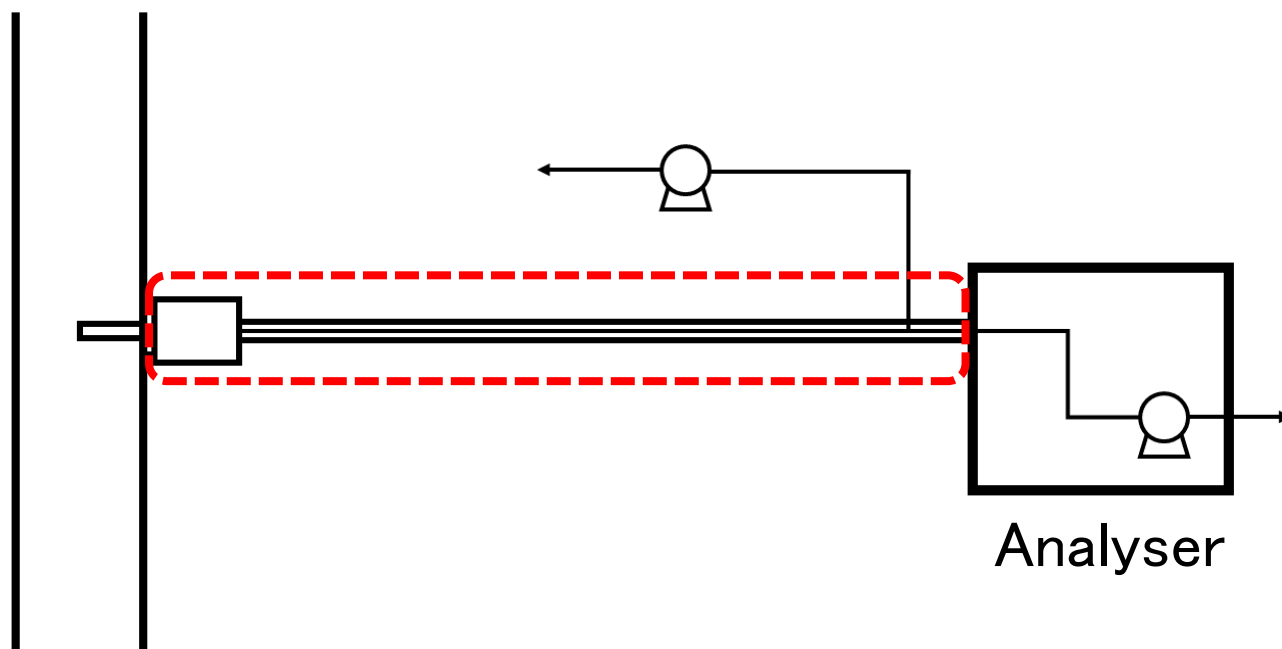


◆排ガス測定におけるサンプリング

注意点

②試料の濃度や沸点

- 試料の濃度が高い場合や、高沸点のVOCが含まれる場合は、加熱導管を使用し、吸着及び液化による溶解損失を低減する。

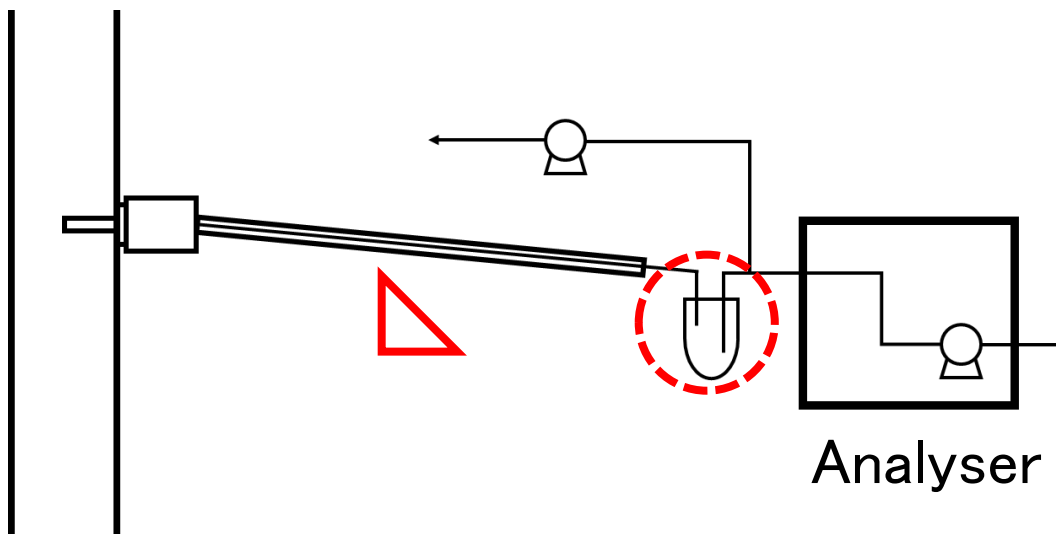


◆排ガス測定におけるサンプリング

注意点

③試料中の水分除去

- 試料中に環境温度以上の露点の水分が含まれる場合には、加熱導管の使用や、サンプリングラインにおける適切な水分除去（電子冷却器等の使用）を行い、VOCの溶解損失や液化あるいは結晶化による閉塞を防止する。
- 加熱導管は途中で水分が発生した場合に溜まらないように、分析計サンプリング部まで、傾きを持たせる。



◆ダストフィルター

ダストフィルターの材質

吸着性の大きいNMHCは、吸着性の少ない四フッ化エチレン樹脂を用いる。

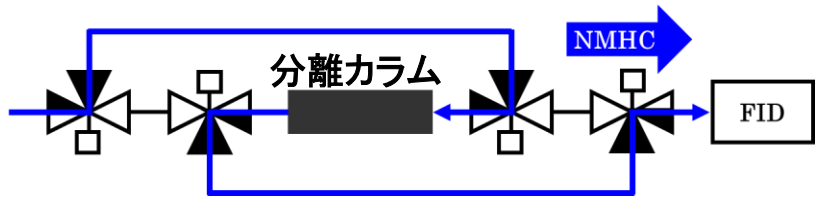
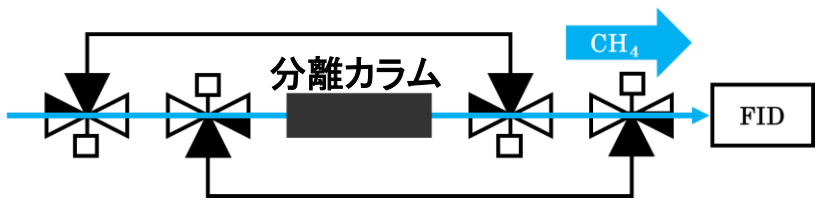
ダストフィルター選定時の注意点

- ① 粒径 $0.3\mu\text{m}$ の粒子に対して、捕集効率は95%以上であること。
- ② 圧力損失は、ろ過風速に正比例して増加するので、初期圧力損失が低く、粉じん堆積による圧力損失の増加が少ないフィルターであること。
- ③ 粉じん捕集に耐えられる強度であること。
- ④ 吸湿性が小さいこと。吸湿性の大きなフィルターは、水分と親和性のある汚染物質などに負の測定誤差を与えることがある。

NMHC測定機について

◆NMHCの測定方法

GC-FID法(直接法)

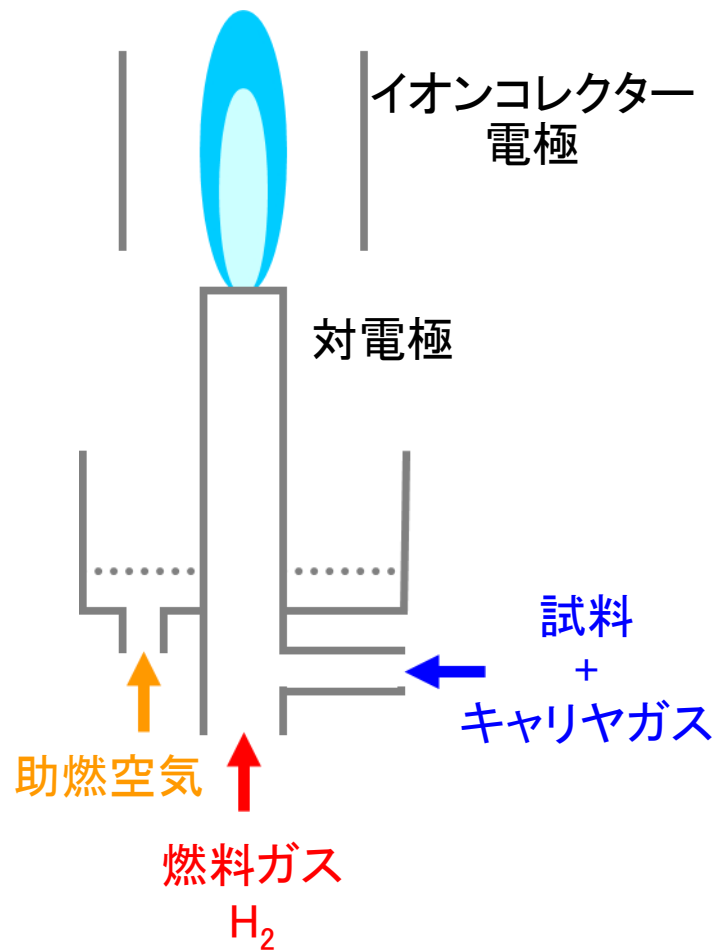


選択燃焼-FID法(差量法)



◆ FIDの測定原理

- FIDはFlame Ionization Detectorの頭文字から呼ばれている。
- 試料ガスと燃料ガスを検出部に一定流量で送り燃焼させ、コレクター電極間のフレーム中に生成する炭素イオンによるイオン電流を測定する。この電流の強さは炭化水素中の炭素数に比例する。
- 殆どの有機物に対して応答を示すことから、高精度の測定ではないが、VOCの総量測定が可能です。
- 濃度表示は炭素換算濃度によるppmC。



◆FIDの相対感度例①

相対感度 : C_3H_8 を基準(1.00)としたppmC換算表示

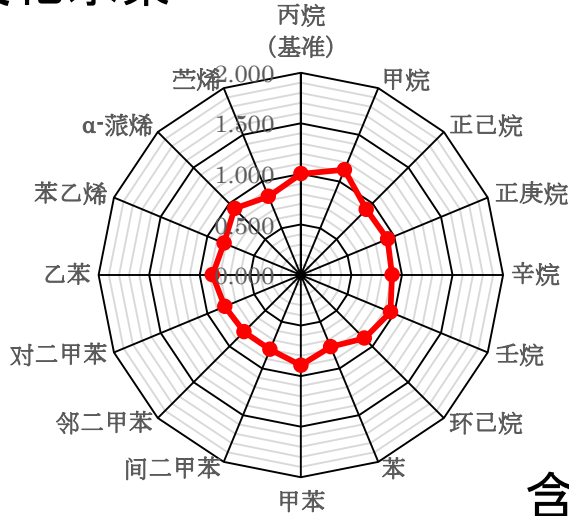
燃料ガス(種類と流量)、試料ガス(流量)助燃空気(流量)
ノズル、検出器の構造により相対感度は変化する

表 相対感度データの例 ((社)日本環境技術協会取得データより)

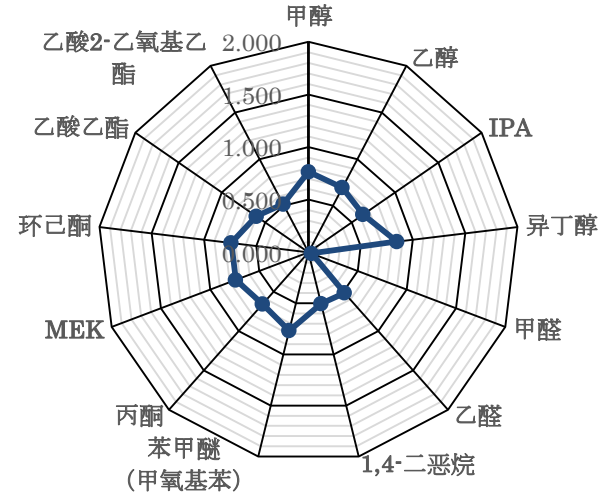
試験機	相対感度 (C_3H_8 基準、約 350ppmC 空気ベースガスにて)							
	CH_4	C_2H_2	C_3H_6	i- C_4H_8	n- C_6H_{12}	C_7H_8	CH_3OH	C_2H_5OH
機種 A	1.150	1.280	0.945	0.930	0.980	0.950	0.755	0.683
機種 B	1.077	1.085	0.960	0.923	0.980	0.997	0.647	0.731

◆FIDの相対感度例②

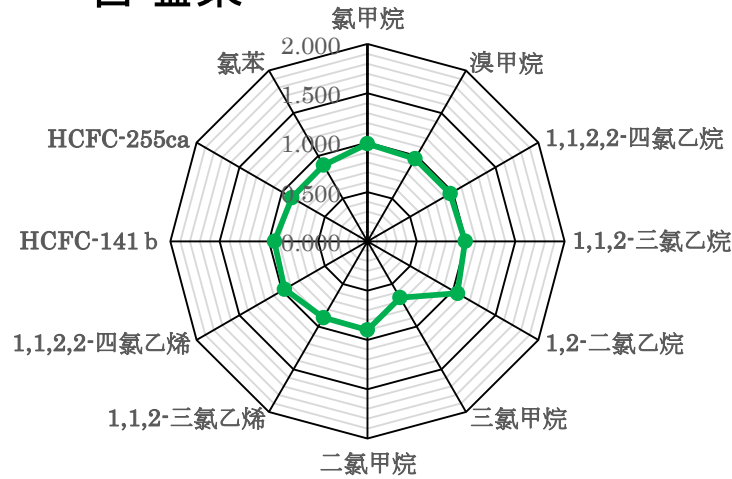
炭化水素



含酸素



含塩素



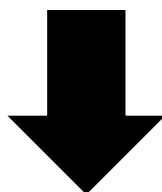
出典:「固定発生源の揮発性有機化合物測定器に関する調査業務」より作成

◆FIDの相対感度例④

日本の排ガス測定では、相対感度が規格されている。

試験方法

ゼロ校正、スパン校正を行った後、感度試験用ガス(トルエン、酢酸エチル、及びトリクロロエチレン)をそれぞれ導入し、このときの指示値と感度試験用ガスの表示濃度に対する百分率を求める。



トルエン	90～105%
酢酸エチル	70%以上
トリクロロエチレン	95～110%

◆FIDの酸素干渉①

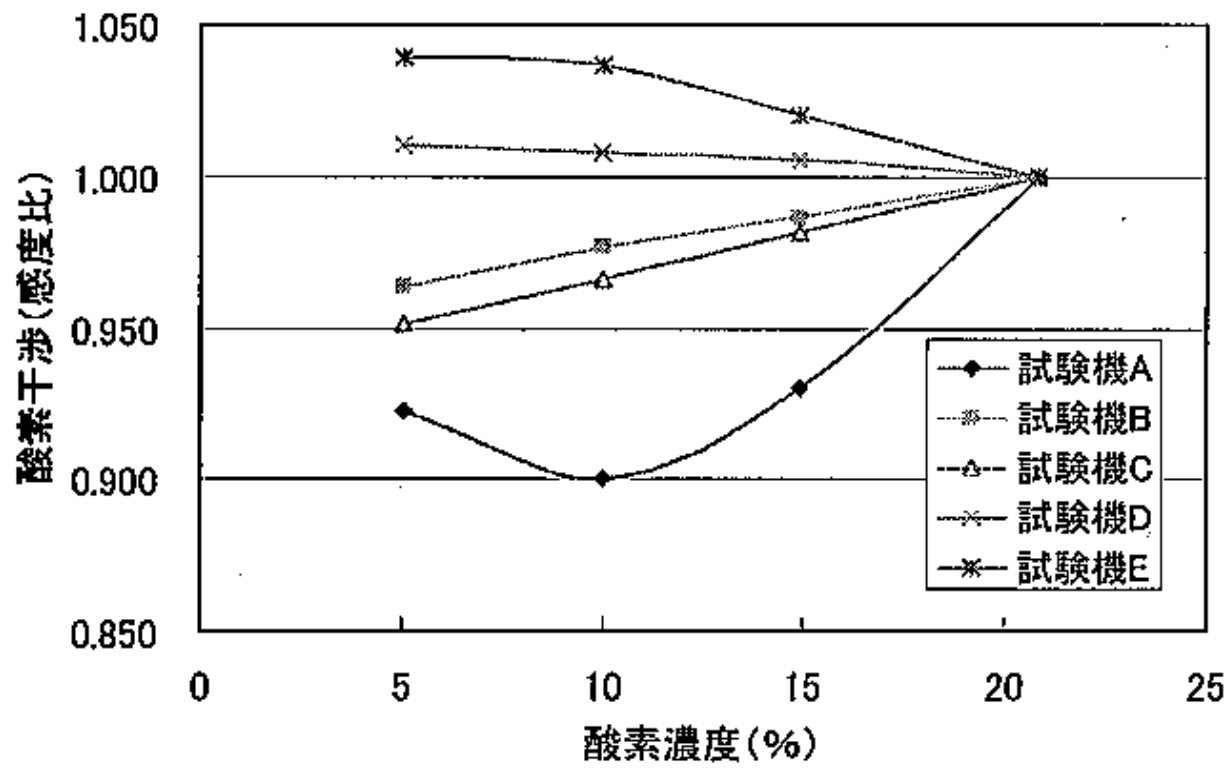


図 酸素干渉データの例

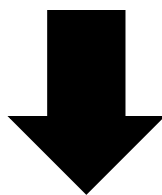
((社)日本環境技術協会取得データより)

◆FIDの酸素干渉②

日本の排ガス測定では、酸素干渉が規格されている。

試験方法

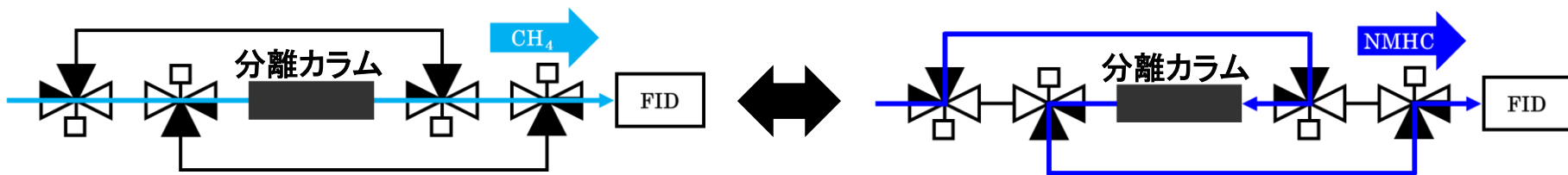
ゼロ校正、スパン校正を行った後、プロパン-酸素混合ガス5種類(酸素濃度 0、5、10、15、21 vol%付近の5種)を導入し、それぞれの指示値とプロパン表示濃度との最大偏差の表示濃度に対する百分率を求める。



変化幅 10%以下

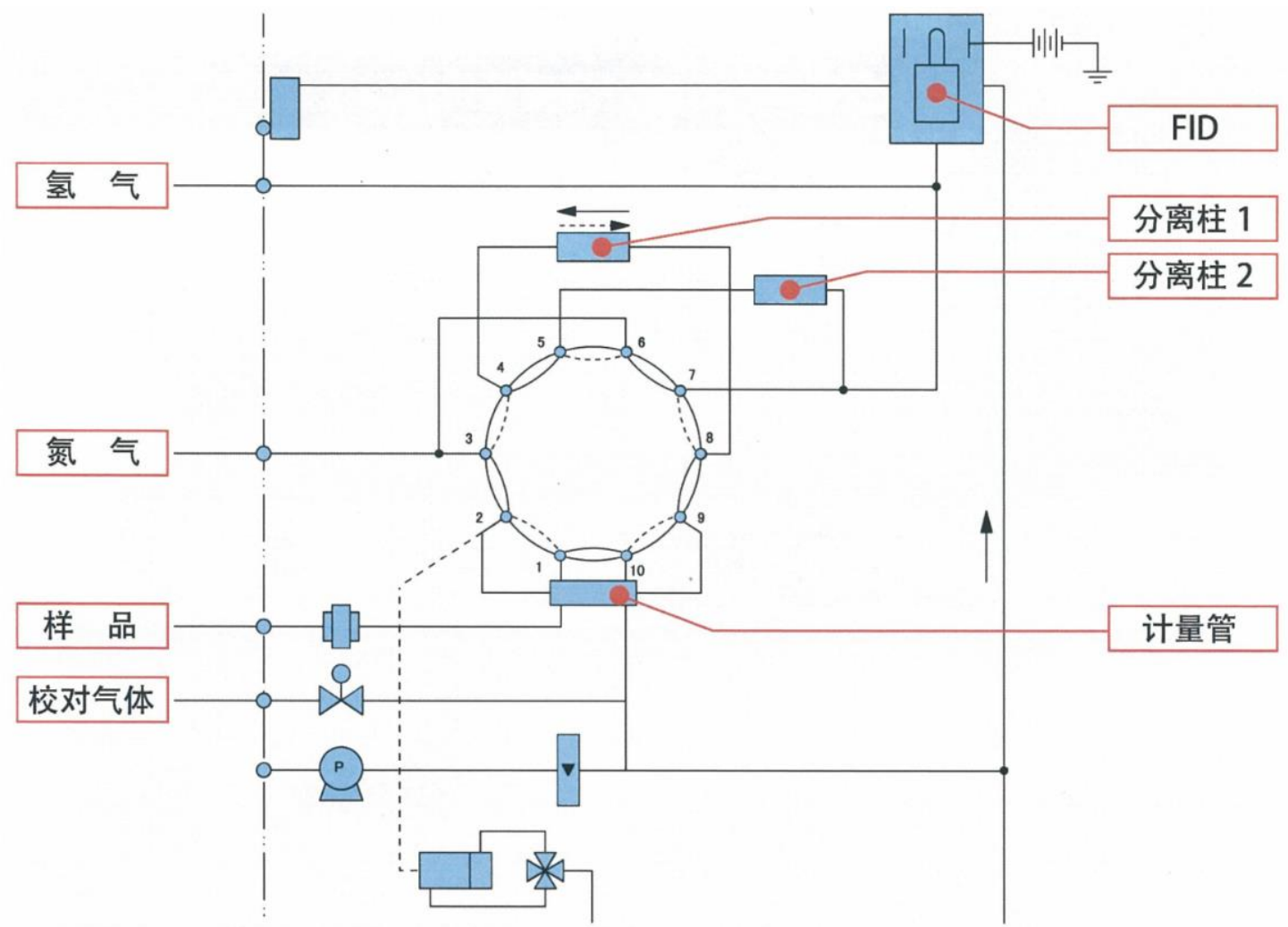
GC-FID法について

◆ GC-FID法の測定原理

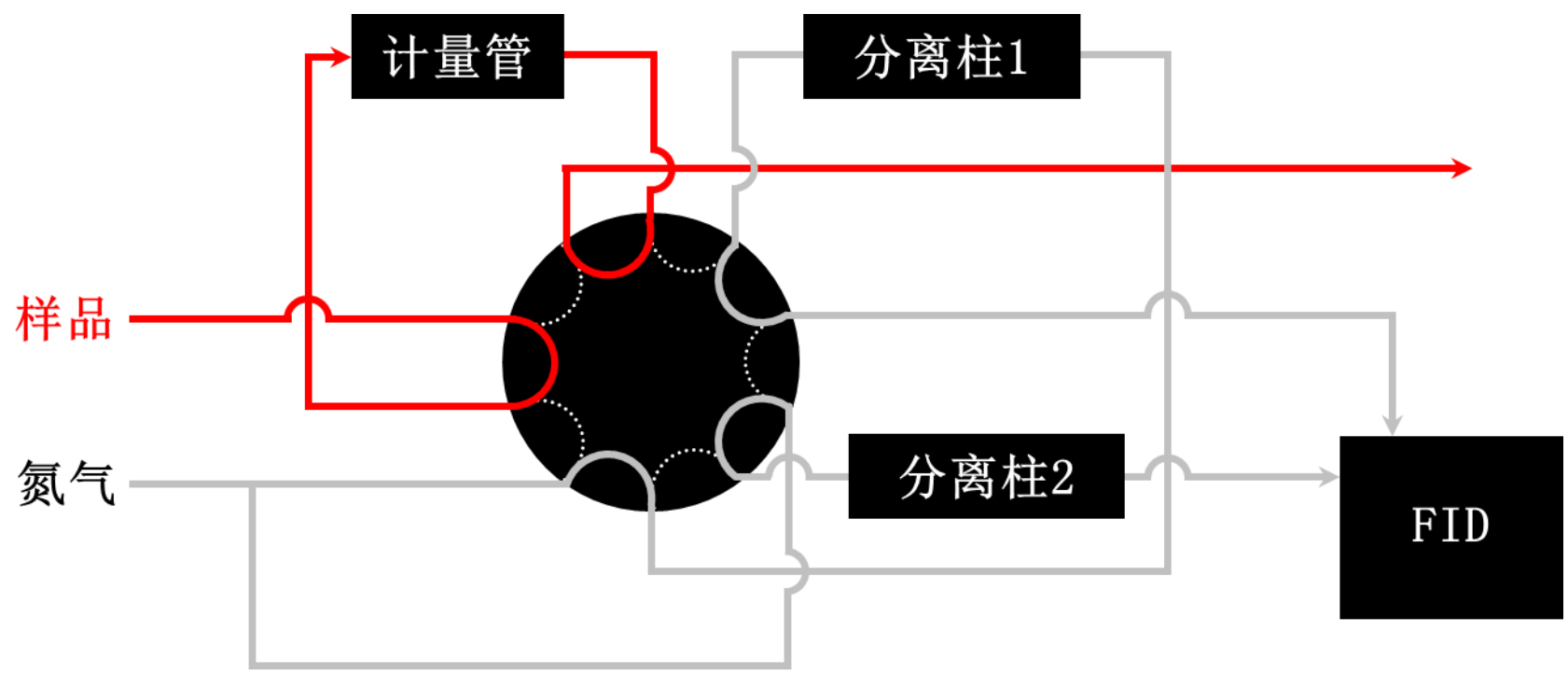


カラムでCH₄を流出させ、FIDで測定する。その後、バックフラッシュによりカラムに残存するNMHCを流出させFIDで測定する。

◆ GC-FID法の測定フロー一例

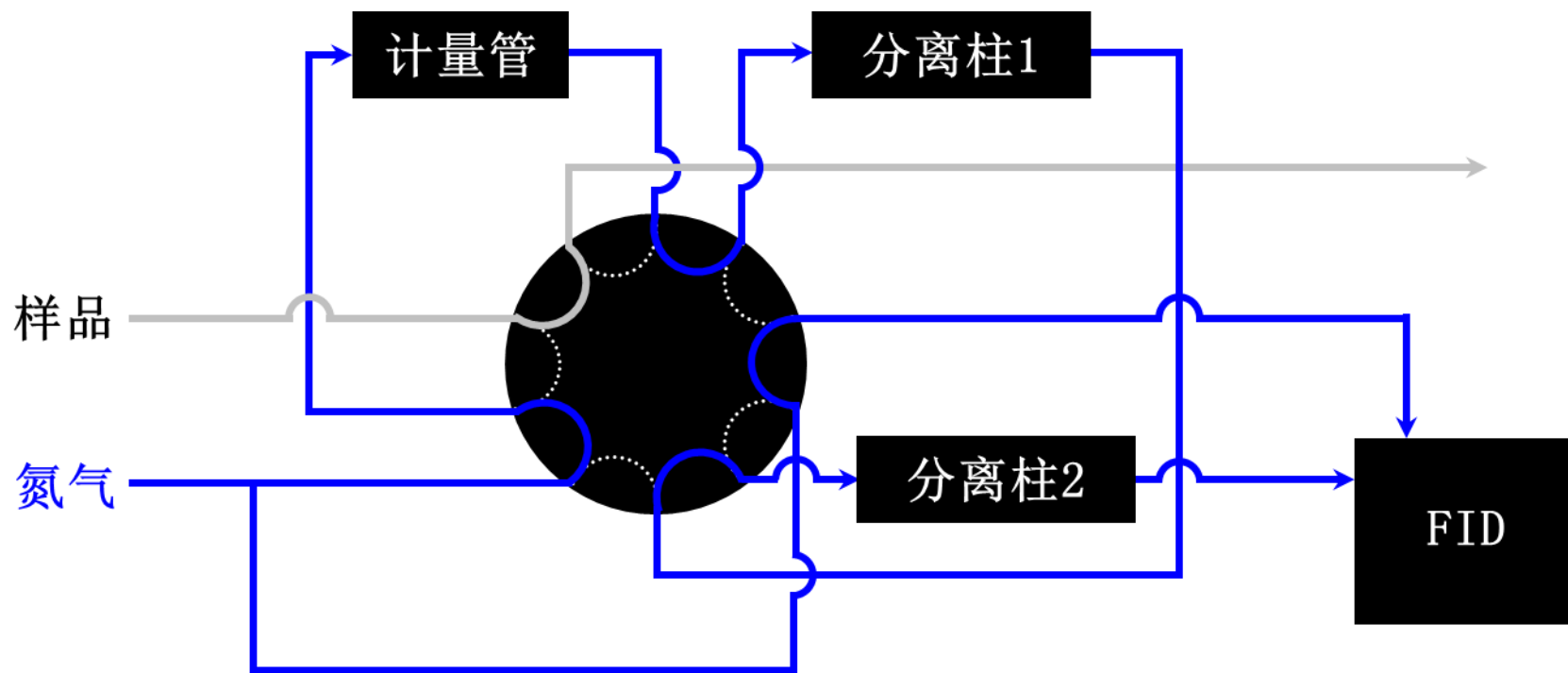


◆ GC-FID法の測定シーケンス①



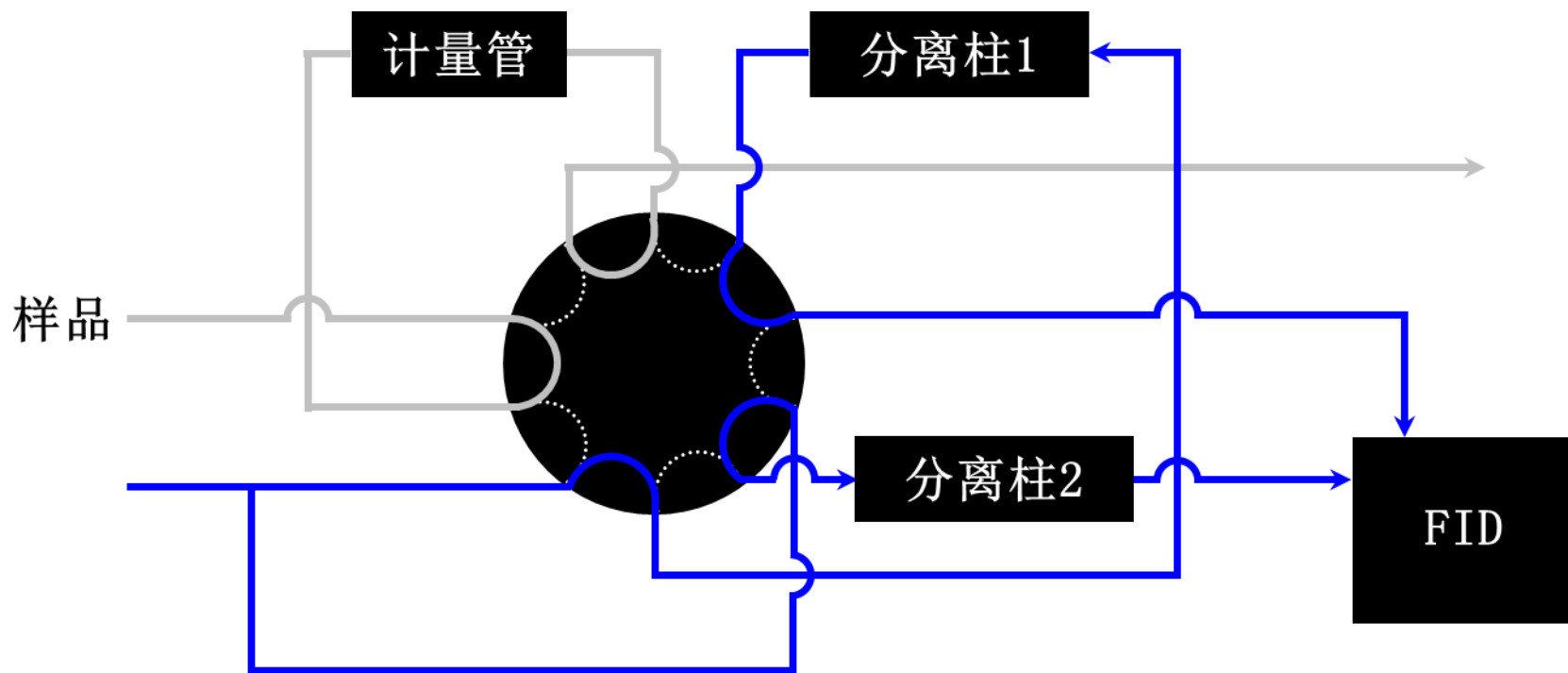
試料大気を**计量管**で**一定量に计量**し、分離カラムに導入する。

◆ GC-FID法の測定シーケンス②



流路を切換え分離カラムに導入し、クロマトグラフィーにより分離された O_2 と CH_4 が順番に流出する。流出した CH_4 をFIDで測定し CH_4 濃度を求める。

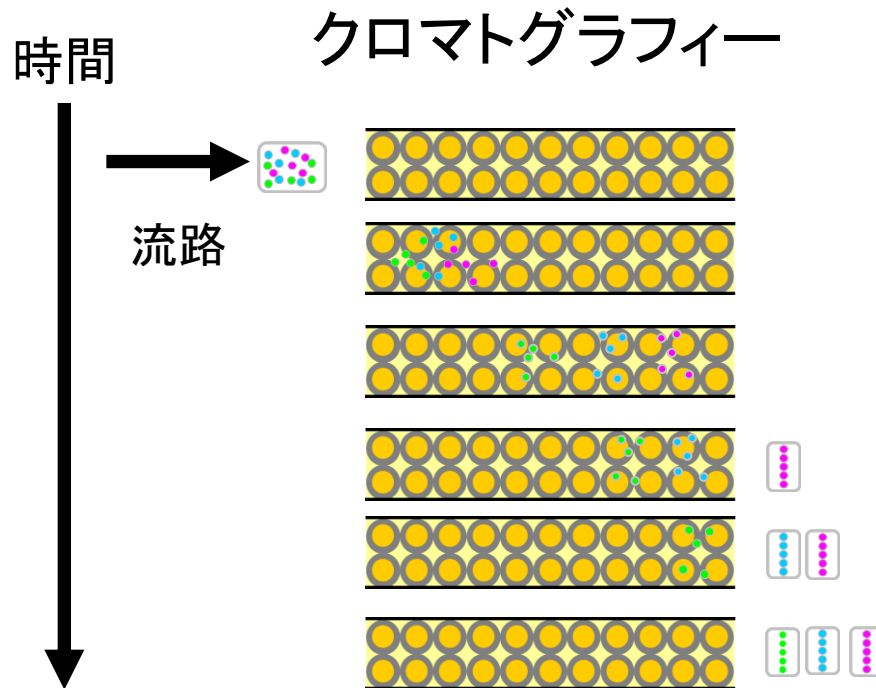
◆ GC-FID法の測定シーケンス③



O₂とCH₄流出後すぐにバックフラッシュ流路に切換え、分離カラムに残存するNMHCを流出させる。流出したNMHCをFIDで測定しNMHC濃度を求める。

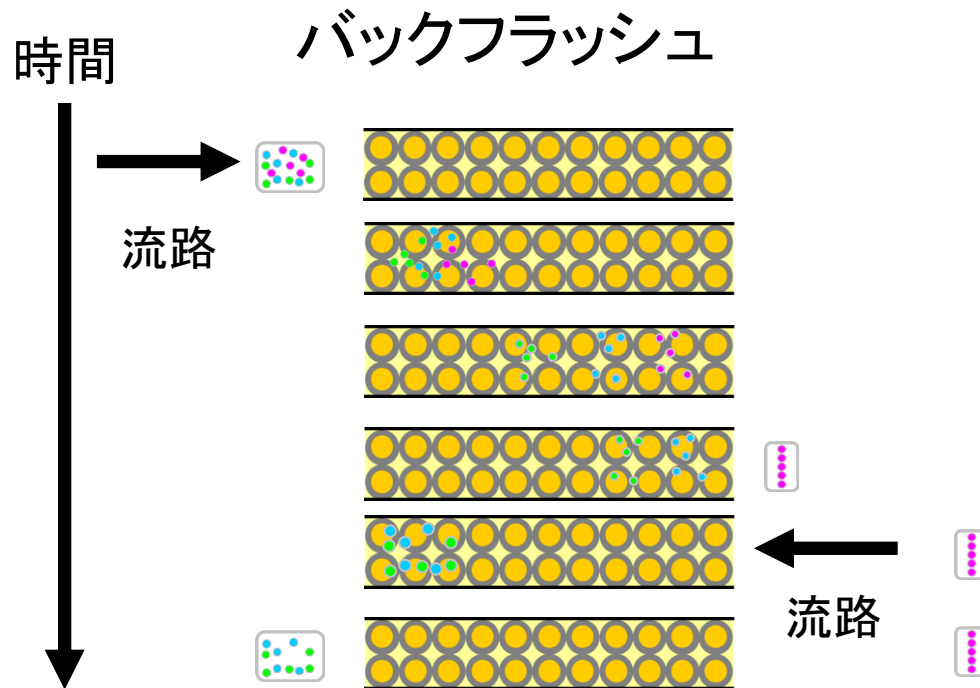
◆ GC-FID法の測定原理①

クロマトグラフィーは、物質の大きさ・吸着力・電荷・質量・疎水性などの違いを利用して、物質を成分ごとに分離する方法で、固定相と呼ばれる物質の表面あるいは内部を、移動相と呼ばれる物質が通過する過程で物質が分離されます。バックフラッシュはある成分を分離後流路を切換え、残りの成分をまとめて流出させる方法です。

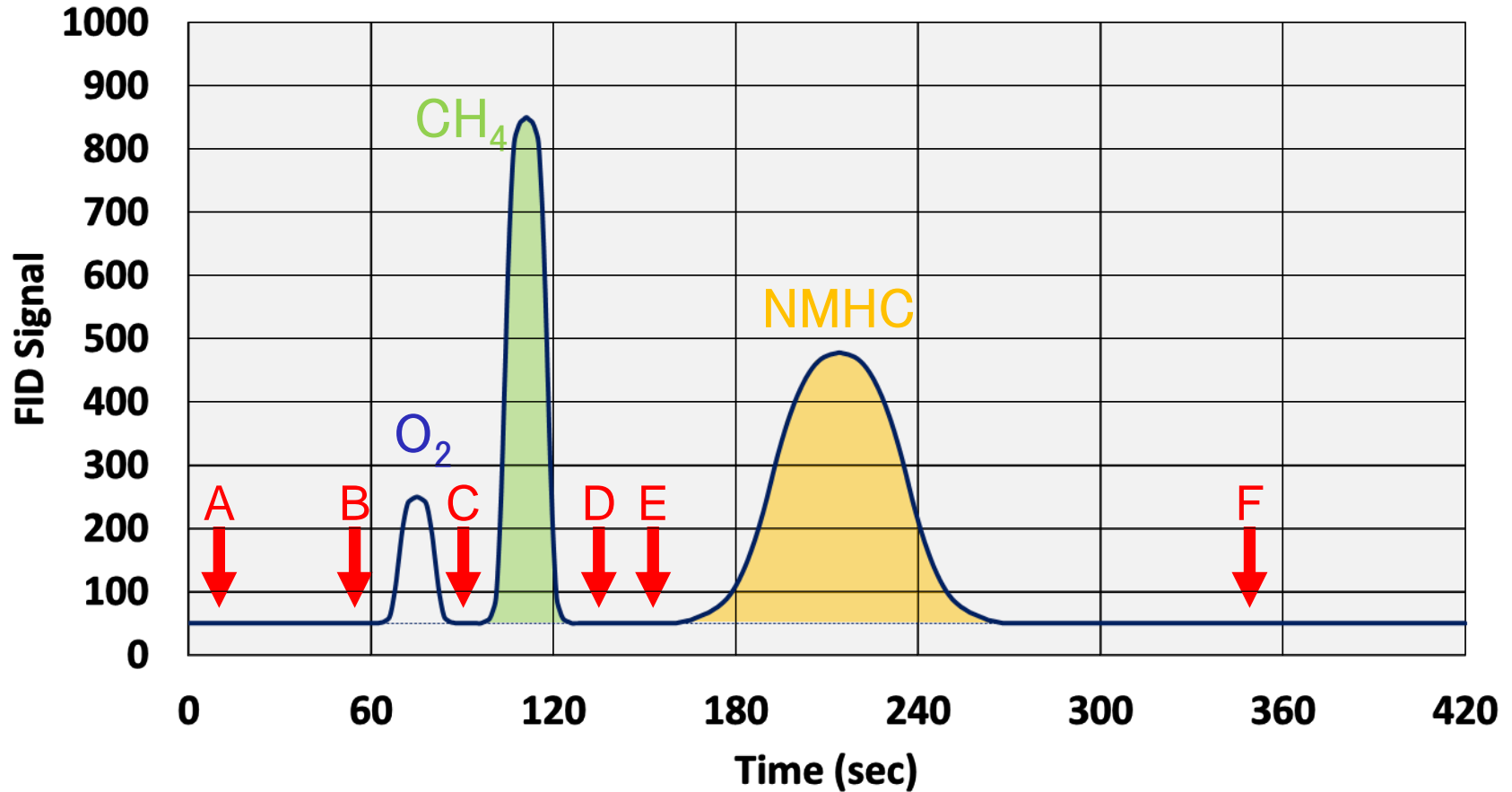


◆ GC-FID法の測定原理②

クロマトグラフィーは、物質の大きさ・吸着力・電荷・質量・疎水性などの違いを利用して、物質を成分ごとに分離する方法で、固定相と呼ばれる物質の表面あるいは内部を、移動相と呼ばれる物質が通過する過程で物質が分離されます。バックフラッシュはある成分を分離後流路を切換え、残りの成分をまとめて流出させる方法です。



◆ GC-FID法の測定原理③



A: サンプル導入 B~C: O₂ピーク

C~D: CH₄ピーク積分区間 E~F: NMHCピーク積分区間

◆ GC-FID法の測定に使用するガス

■ キャリアガス

N₂純度 99.995%以上

HC含有量 0.1ppmC以下

■ 助燃ガス（空気）、ゼロガス（空気）

HC含有量 0.1ppmC以下

■ 燃料ガス（水素）

水素発生器 測定周期内の変動が0.05ppmC以下

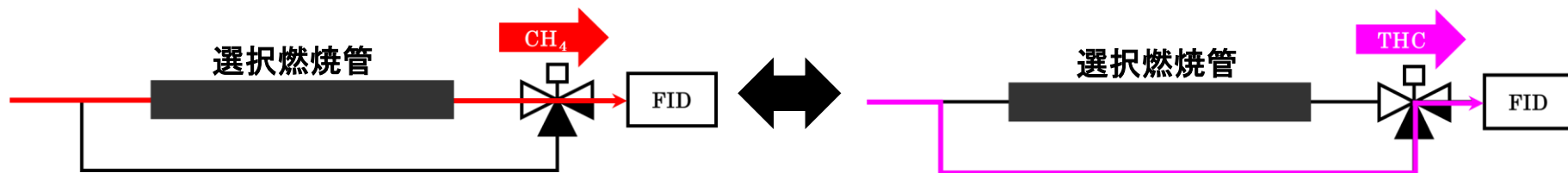
ボンベ HC含有量 1ppmC以下

■ 校正用ガス

メタン、プロパン混合ガス

選択燃焼-FID法について

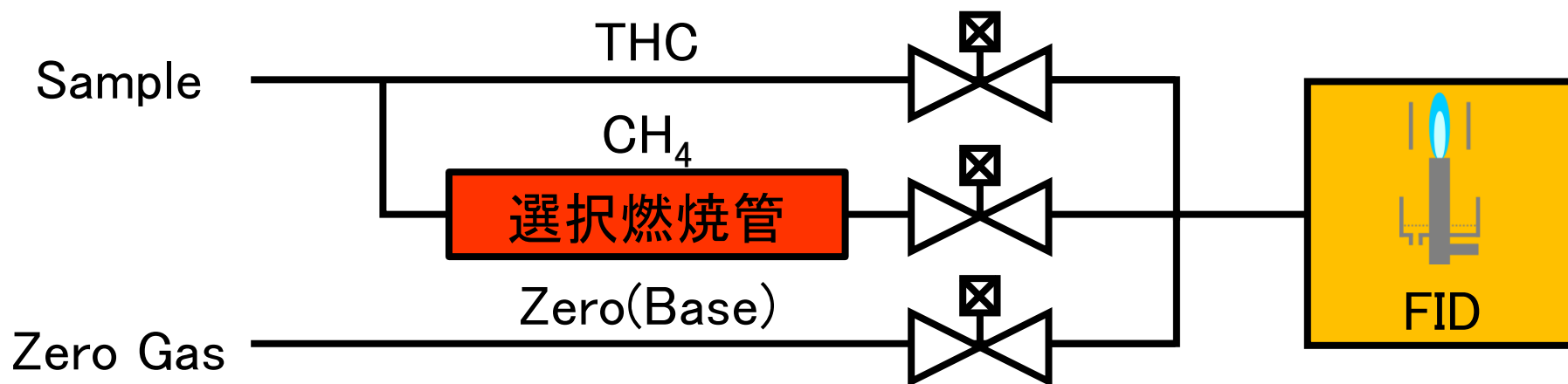
◆選択燃焼-FID法の測定原理



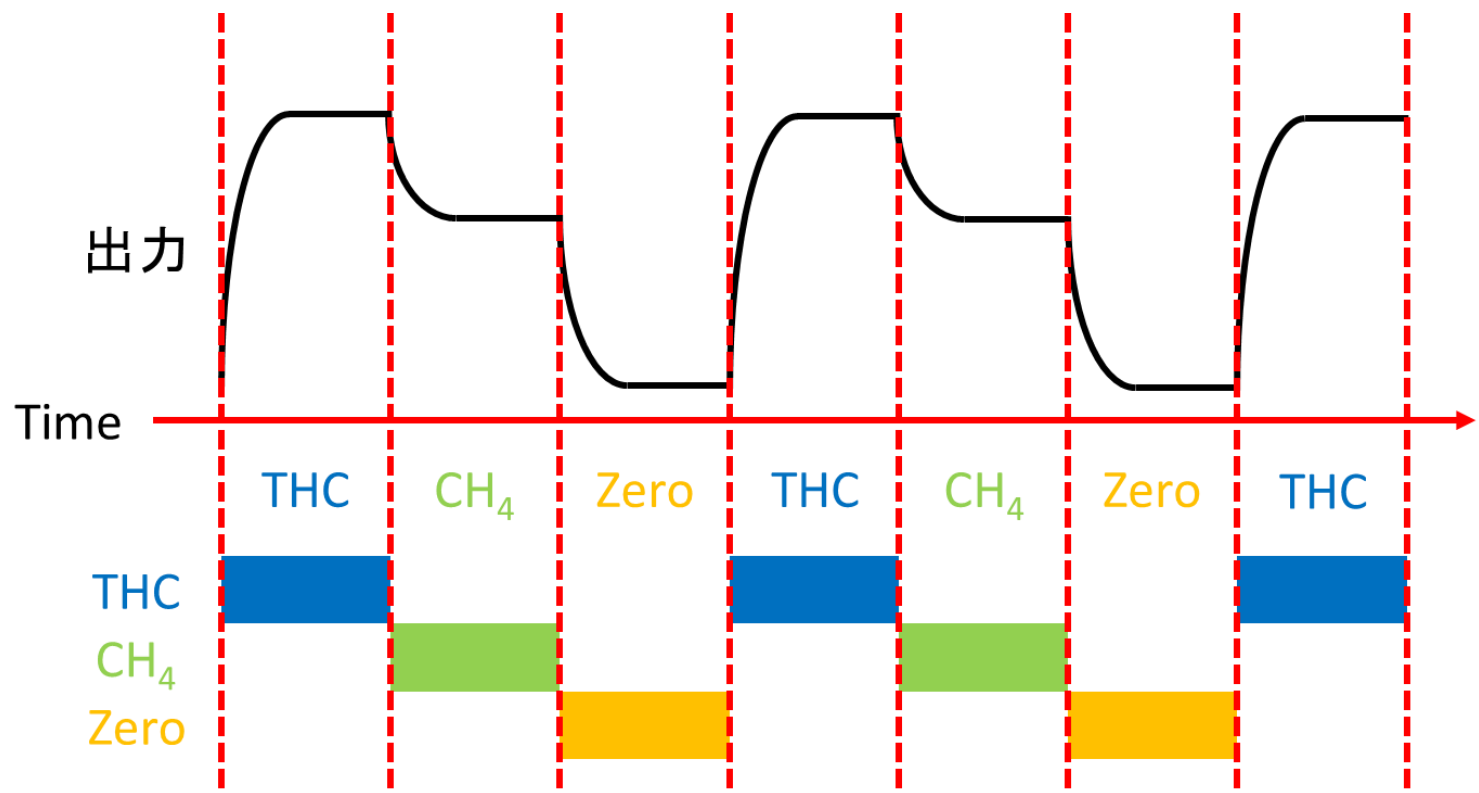
CH₄以外のTHCを燃焼させる選択燃焼管を、
通気する場合としない場合でCH₄とTHCを測
定し、その差からNMHCを測定する。

$$\text{THC} - \text{CH}_4 = \text{NMHC}$$

◆選択燃焼-FID法の測定フロー例①

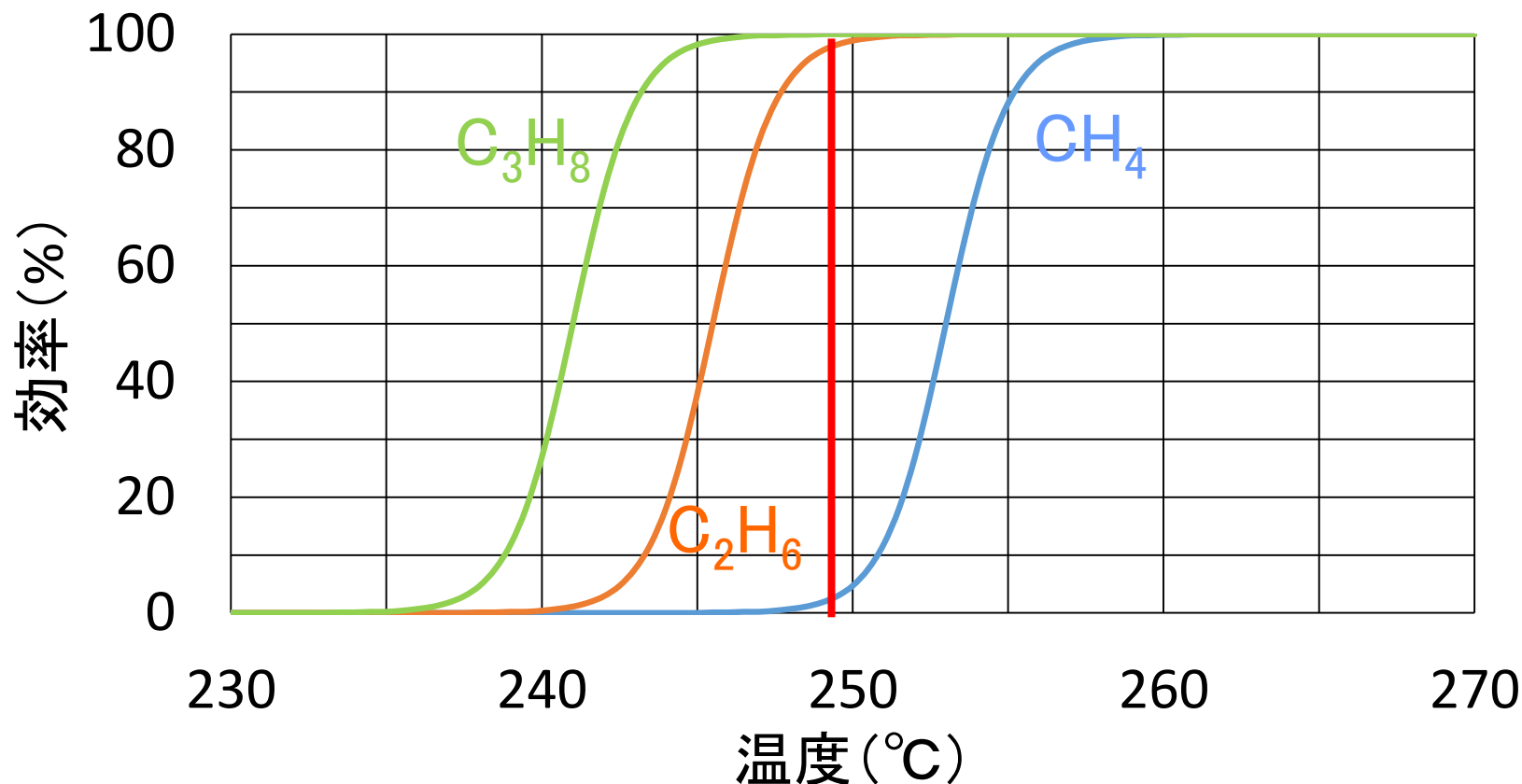


◆選択燃焼-FID法の測定フロー一例②



$THC - CH_4 = NMHC$
 ZeroはBase補正に使用

◆選択燃焼-FID法の選択燃焼温度特性



触媒をある温度でコントロールすることでCH₄以外の炭化水素をほぼ完全に燃焼させることができる。

◆選択燃焼-FID法の測定に使用するガス

■助燃ガス（空気）、ゼロガス（空気）

HC含有量 0.1ppmC以下

■燃料ガス（水素）

水素発生器 測定周期内の変動が0.05ppmC以下
ポンベ HC含有量 1ppmC以下

■校正用ガス

メタン、プロパン混合ガス

測定上の注意点について

◆ 共通の注意点①

ガス流路の確認

■ キャリヤガス流路のガス漏れ確認(GCFID)

配管接続部にリークチェック液を塗りガス漏れの確認を行う。

■ 燃料ガス、スパンガス流路のガス漏れ確認

スパンガス流路のガス漏れは、まず、ボンベの元栓を開き、調圧器が上昇するのを確認した後、スパンガス流路に0.5L/min程度のガスを流す。ついで、流路を閉じ、流量計がゼロになるのを確認した後、ボンベの元栓を閉じ、圧力計の読みを記録する。この状態で20～30分放置し、圧力計の指示値が下がっている場合には、ガス漏れがあるので、接続部にリークチェック液を塗りガス漏れの箇所の点検を行う。

燃料ガス流路の場合には、水素炎を消し、水素遮断弁が閉じた後、スパンガス流路の場合と同様に確認する。

水素は爆発性のガスであるので、ガス漏れのないことを頻繁に確認する。また、換気扇、ガス検知器等安全装置が正常に作動していることを確認する。

◆共通の注意点②

試料採取部

付着した汚れは、測定対象物質の吸着を起し測定精度低下の原因になるため定期的に清掃又は清掃済み試料大気採取管と交換する。清掃は、試料大気採取管の内壁に傷等をつけないように行い、延べ使用期間1年間を目安に新しい試料大気採取管に交換する。

測定機の試料流路は、吸着、汚染等による影響を受けやすいため、フィルター等のガス接触部の取り扱いには直接手で触れないようにするなどの注意が必要である。

試料大気採取系の汚れについては、スパンガスを標準ガス導入口及び試料大気導入口から導入し、両者の指示値に差がないことにより確認する。試料大気導入口からの値が高い場合には試料大気採取系の汚れが考えられ、洗浄又は交換が必要である。

◆共通の注意点③

水素発生器

■ 固体高分子電解質膜法

水の電気分解時の電解質と水素精製に電解質膜を使用
⇒電解セルの定期的な交換が必要

■ パラジウム合金膜透過法

水素の精製にパラジウム合金膜を使用
水の電気分解時の電解質に NaOH を使用

注意点 → 供給水

0.02mS/m 以下の水、補給の都度調整する。また、不純物の濃縮を防ぐため、定期的に水タンクの内部を洗浄

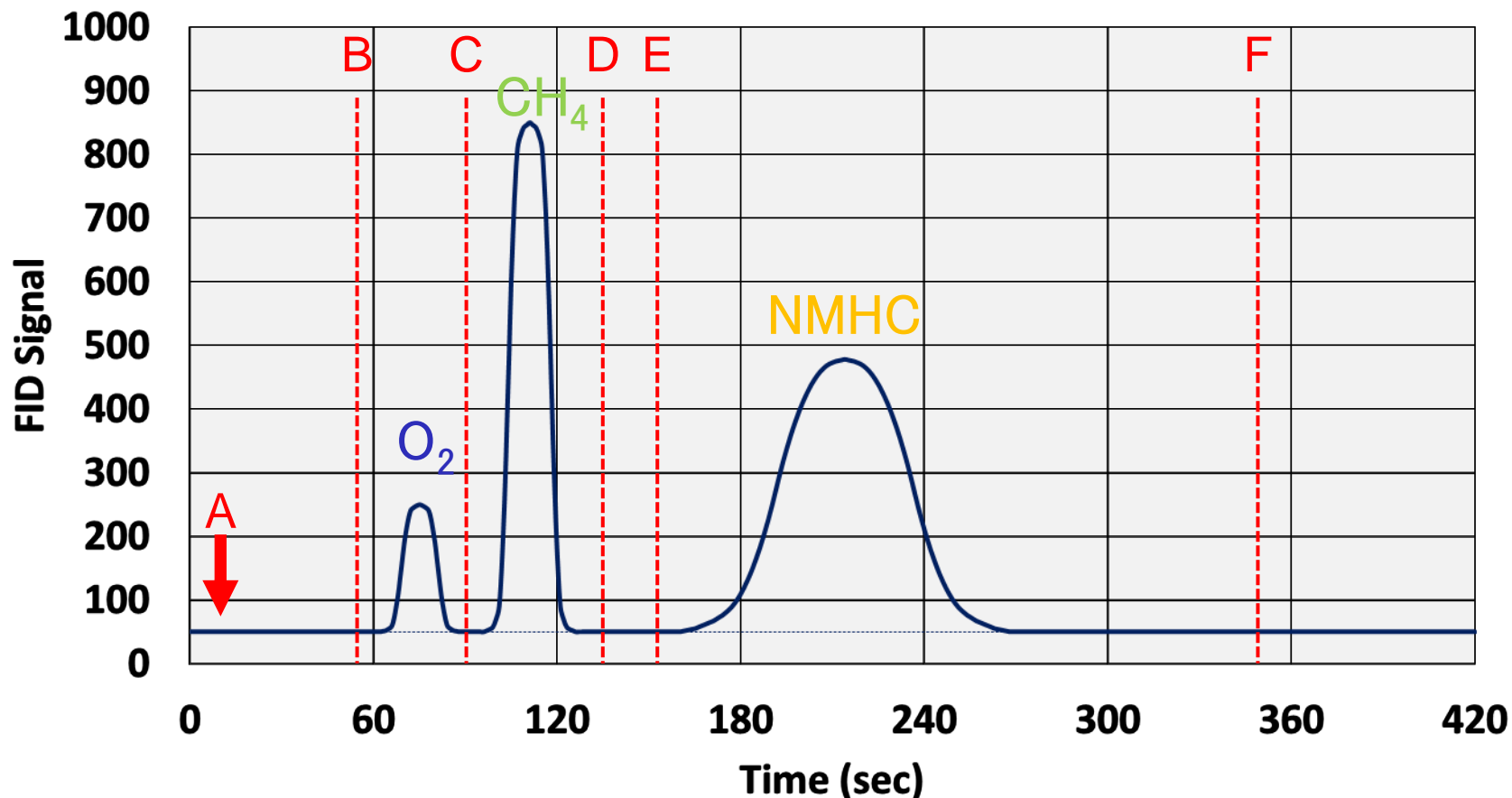
◆GC-FID法の注意点①

クロマトグラフの確認

GC-FID法では測定値の確認だけではなく、クロマトグラフを確認することで測定機の異常を確認・推定することが出来る。

日常管理の中で定期的にクロマトグラフを確認することによって、安定した測定、異常の早期発見に役立つ。

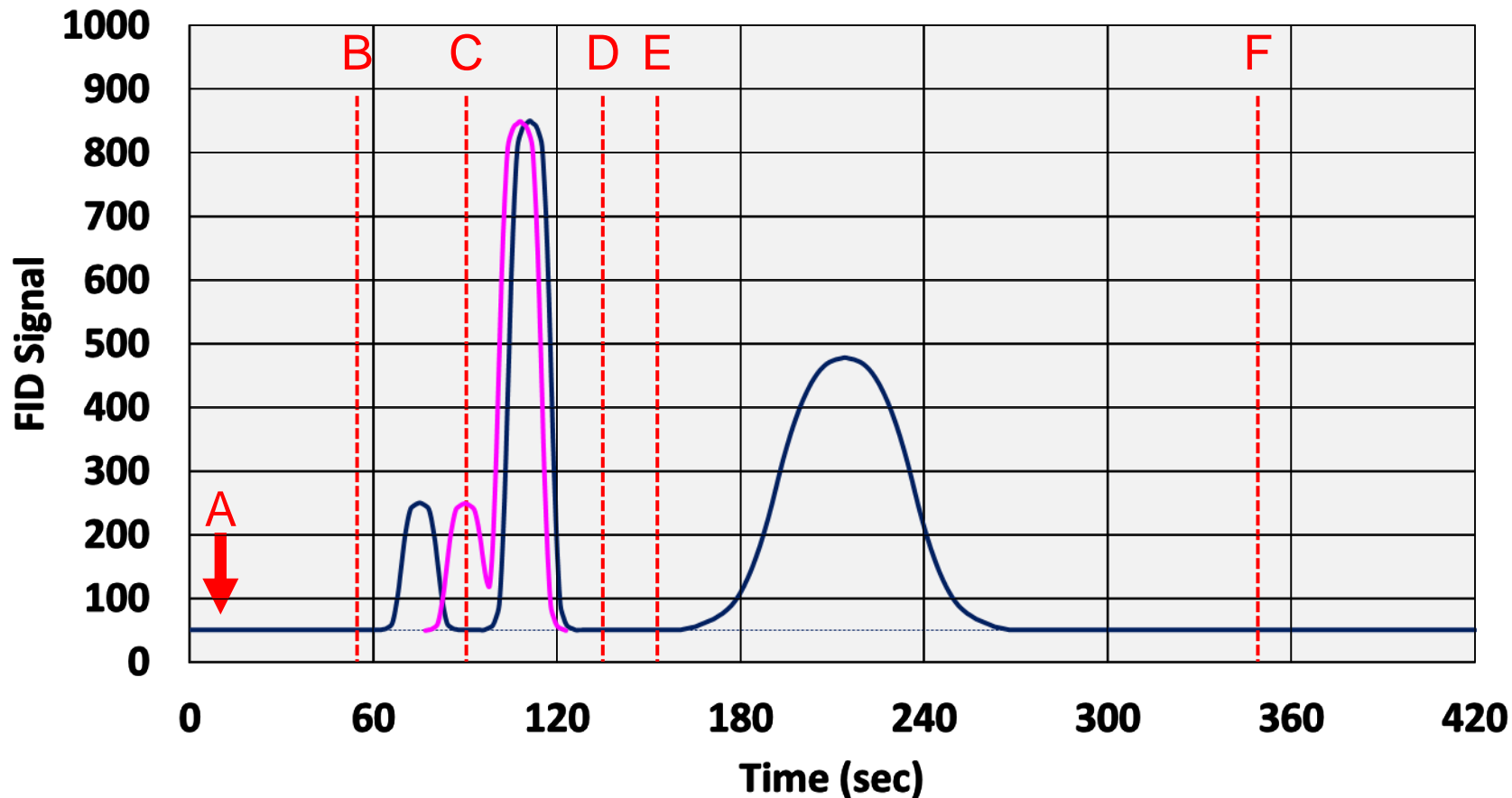
◆ GC-FID法の注意点①



A: サンプル導入 B~C: O₂ピーク

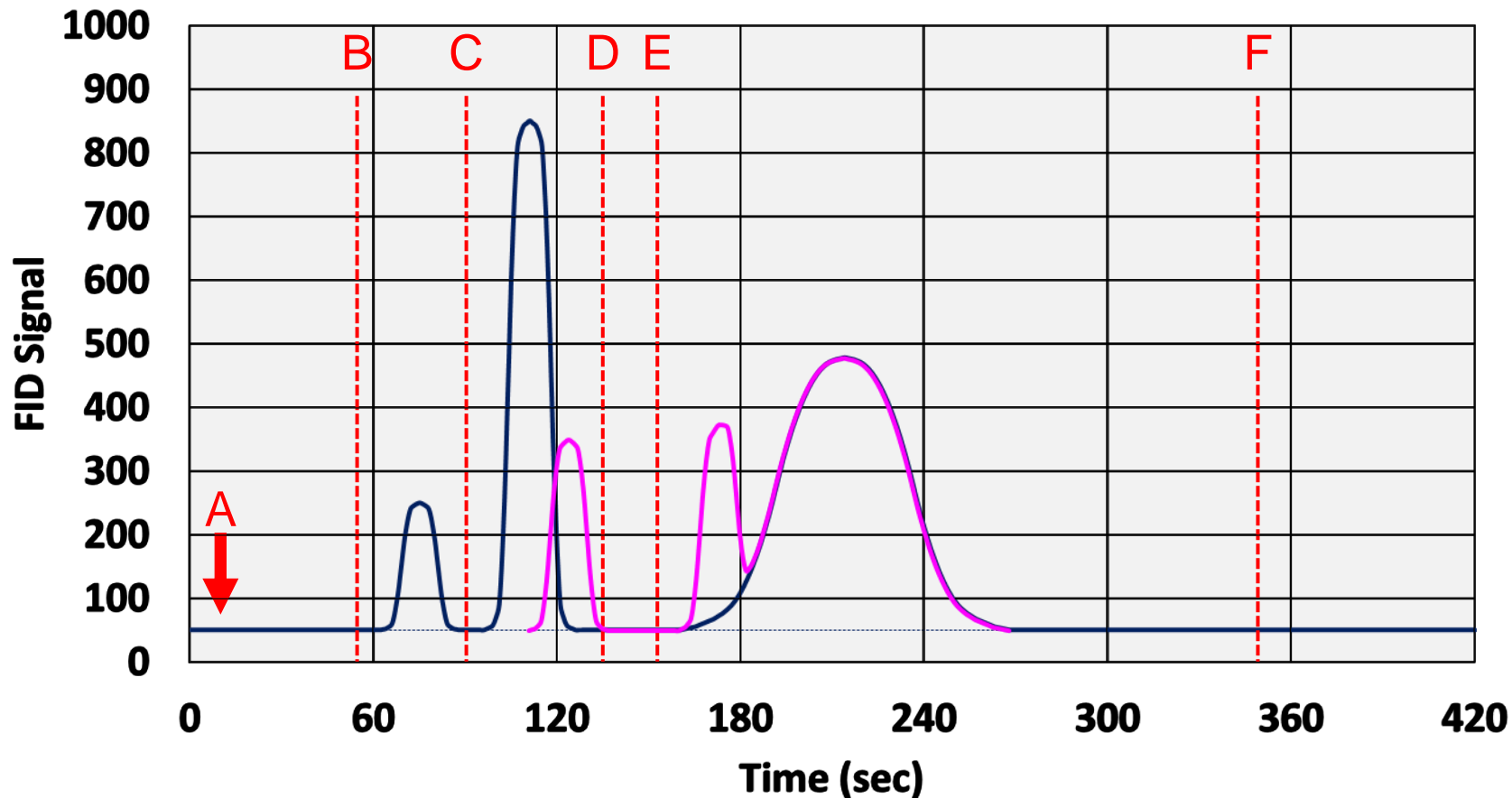
C~D: CH₄ピーク積分区間 E~F: NMHCピーク積分区間

◆ GC-FID法の注意点①



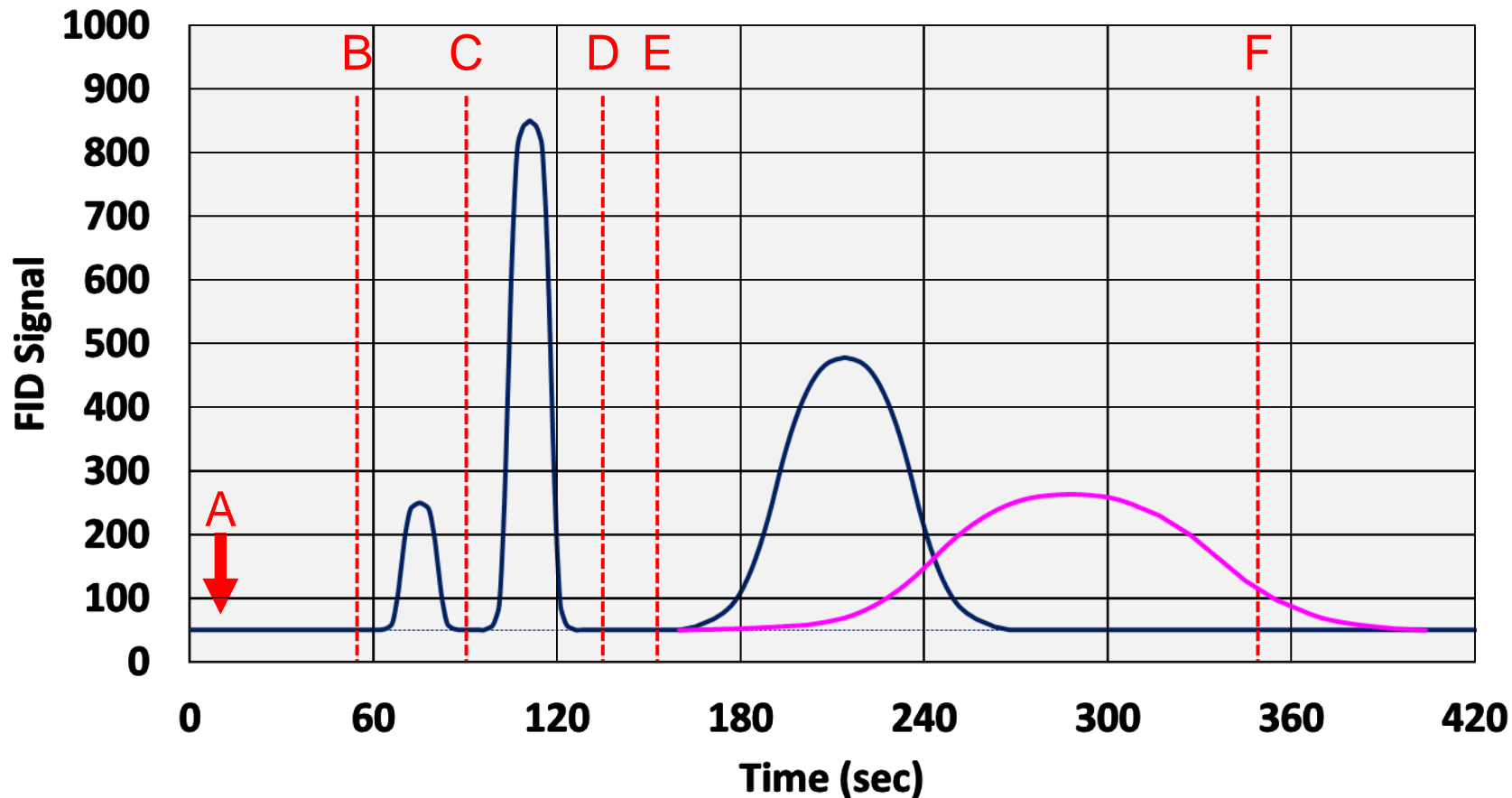
流量異常により分離が悪くなっている。

◆ GC-FID法の注意点①



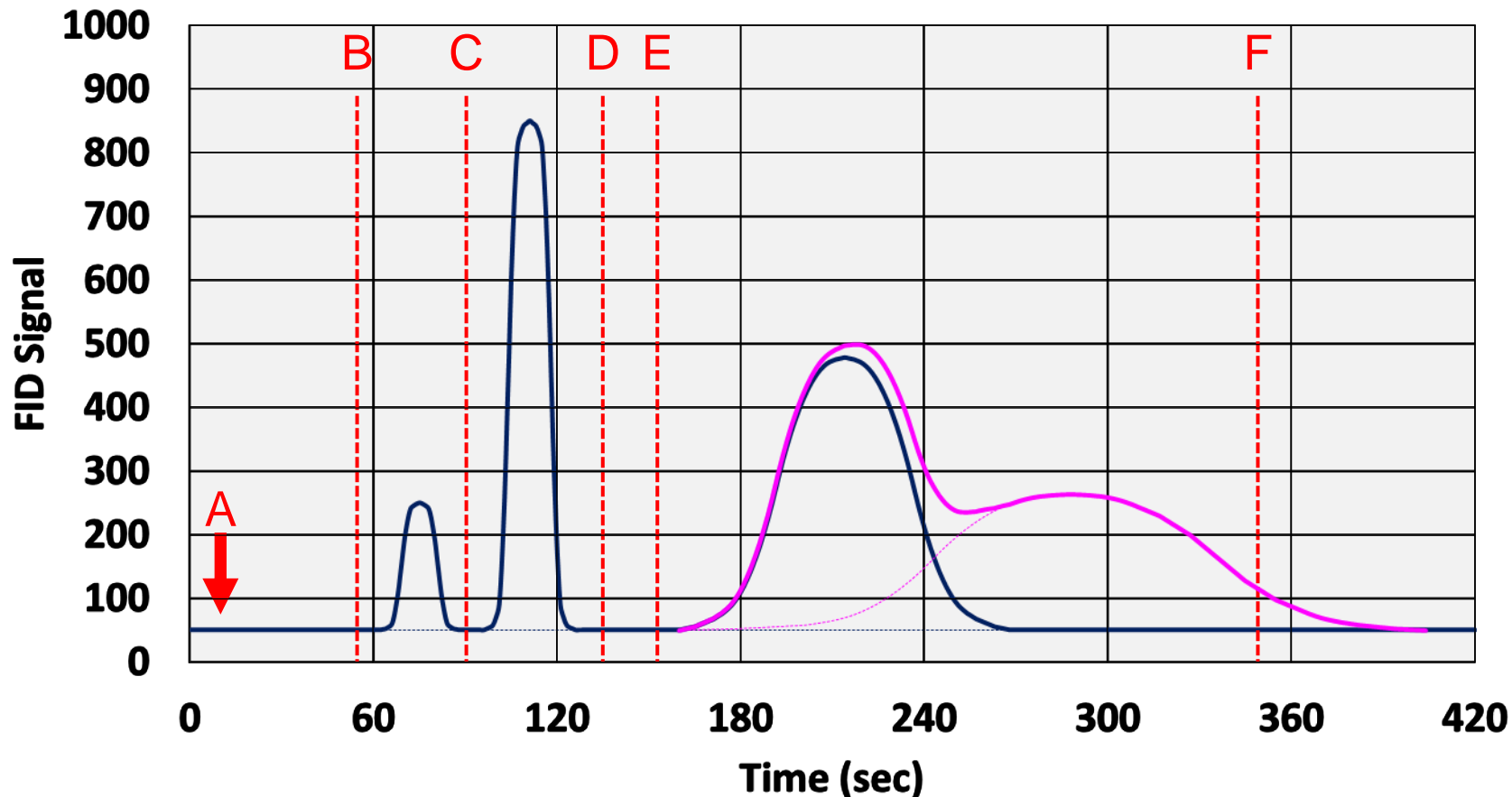
流量が低く分離が悪くなると、メタンの一部がNMHC側になる。

◆ GC-FID法の注意点①



高沸点成分などによりピーク形状がなだらかになる。

◆ GC-FID法の注意点①



カラムの汚れによってベースラインが変動しNMHCのピーク形状が変わる。

◆GC-FID法の注意点②

カラムのエージング

カラムは長期間の使用や道路工事、塗装等、測定局舎周辺作業からの高濃度試料大気等によりキャリアガス又は試料中の高沸点成分や水分が吸着し、クロマトグラフのベースラインの乱れ又はメタンと酸素の分離が悪くなることなどの原因となることがある。このような場合にはカラムのエージング又は交換を行う必要がある。

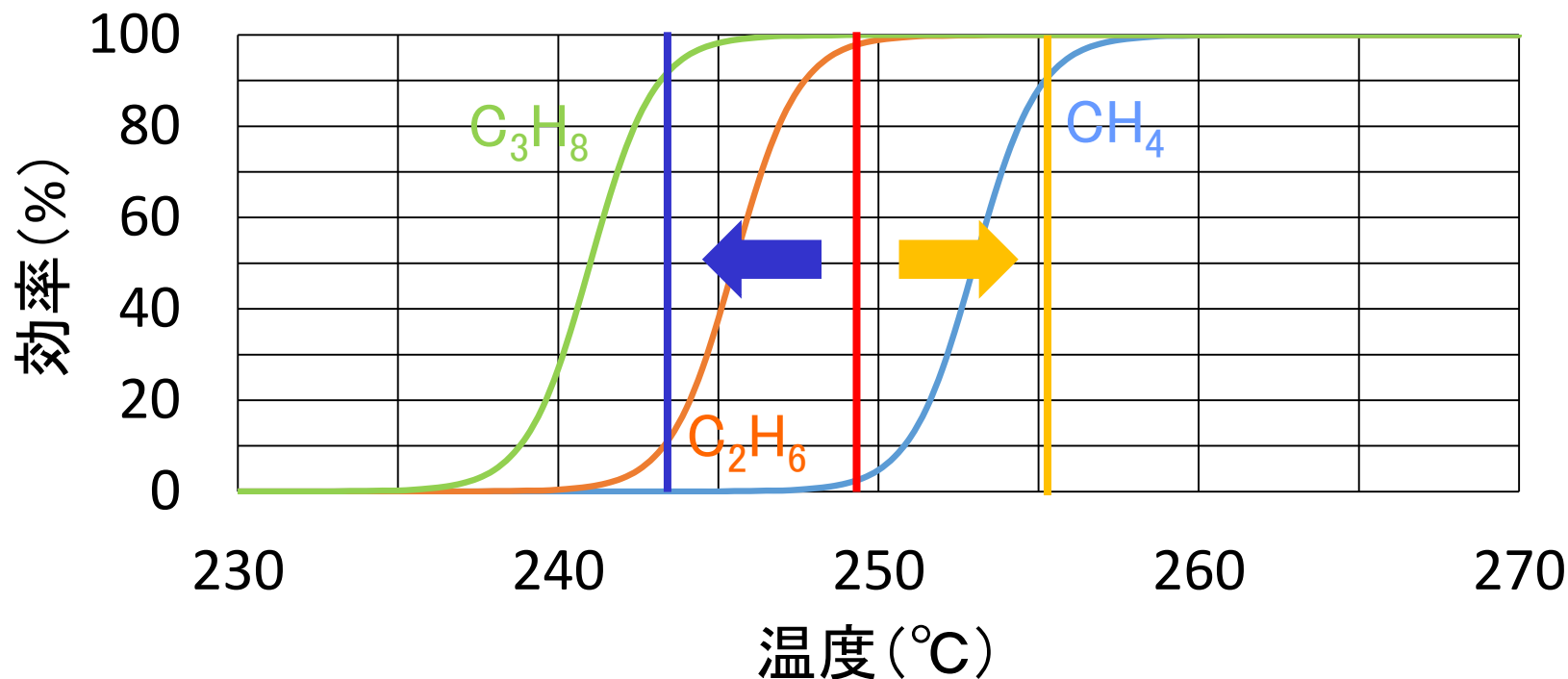
カラムのエージングは、キャリアガスを流しながらカラム恒温槽の温度を測定時の温度より高く設定して行う。機種により使用している充填剤の種類が異なるため、恒温槽の設定温度が異なることや別の恒温槽を使用することがある。エージングはそれぞれ指定の方法による保守点検に従い行うようにする。

◆選択燃焼-FID法の注意点

選択燃焼効率の確認

選択燃焼管は長期間の使用や温度コントロール等により、選択燃焼効率
が変化する場合があります。このような場合には選択燃焼管の交換を行う必
要がある。

◆ 選択燃焼-FID法の注意点



燃焼効率低下



NMHCが燃焼しない



メタン濃度上昇、NMHC濃度低下

燃焼効率上昇



メタンを燃焼してしまう



メタン濃度低下、NMHC濃度上昇

END