

# 日中VOC等環境ホットイシュー モニタリングに係る技術交流セミナー

## 日本の重点汚染源に関わる VOCモニタリング技術

(公社)日本環境技術協会

海外部会長 小林剛士

2018年6月10日

# 目次

1. 日本でのオンラインVOC計測技術
  - ・大気中のVOC計測
  - ・固定発生源 VOCオンライン計測技術
  - ・GC-FID法、選択燃焼式FID法の特徴
2. VOCを特定するための計測方法
  - ・GC-MS測定法
3. 簡易測定法
  - ・日本で実施しているETV紹介

# VOC⇒多様な種類が存在

分類	名称	炭素	分類	名称	炭素	分類	名称	炭素	分類	名称	炭素	
炭化水素	プロパン	3	炭化水素	ベンゼン	6	酸素化合物	エチレンオキッド	6	他	2-アミノエタノール	2	
	ブタン	4		トルエン	7		グリコールエーテル類	4-8		アクリロニトリル	3	
パラフィン	ペンタン	5	芳香族	キシレン	8		キシレン	8		N-メチルピロリドン	2	5
	ヘキサン	6		エチルベンゼン	8		エチルベンゼン	8			二硫化炭素	1
	ヘプタン	7		トリメチルベンゼン	9		トリメチルベンゼン	9	石油系混合溶剤	工業ガソリン		
	オクタン	8		エステル	酢酸メチル		3	ハロゲン化合物		テトラフルオロエチレン	2	ナフサ
	ノナン	9	酢酸エチル		4		HFC洗剤				灯油	
	デカン	10	乳酸エチル		5	クロロメタン	1			天然ガス		
アルカン	11-15	酢酸ブチル	6		クロロホルム	1	混合用剤					
炭化水素	ブテン	4	酢酸ビニル		4	クロロエタン			2			
	ペンテン	5	ケトン	アセトン	3	クロロエチレン			2			
	ヘキセン	6		シクロヘキサノン	6	臭化メチル	1					
	ヘプテン	7		イソホロン	9	N-プロモプロパン	3					
アルケン	アルケン	10-16	アルコール	メチルアルコール	1							
	炭化水素ナフテン	シクロペンタン		5	エチルアルコール	2						
		シクロヘキサン	6									
シクロアルカン	9-10											

# 日本での大気中のVOC計測

## ①NMHCとしての管理 (ppmC)

NMHC= THC(Total Hydro Carbon) - メタン

## ②有害物質として成分計測 (各個別を、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で計測)

● 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

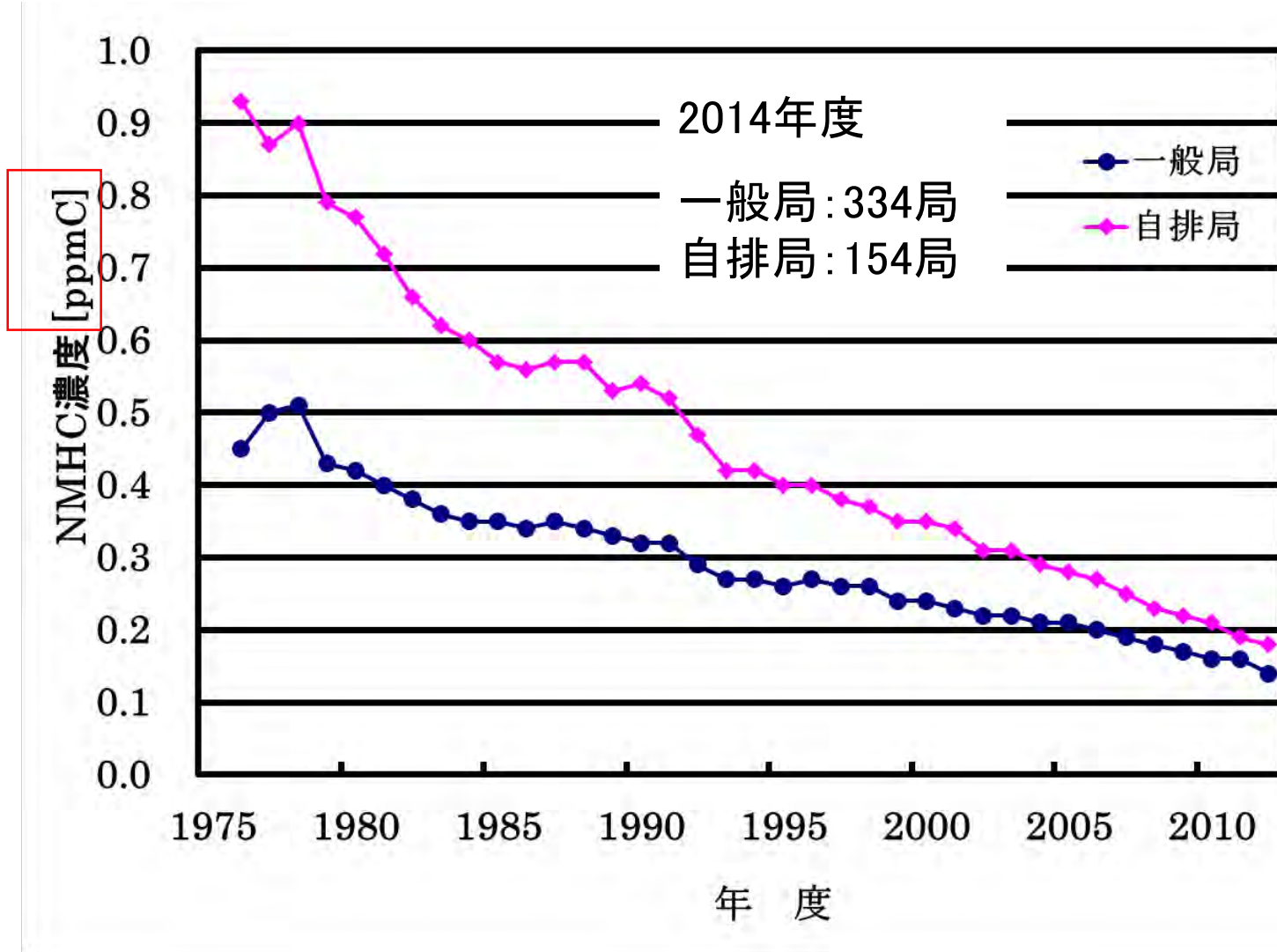
### ■ 健康リスク低減のための指針値が設定されている物質(9物質)

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

# 日本の大気VOC(NMHC)の濃度変化



出典: 環境省HP「平成26年度大気汚染状況について」より作成

# 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 <sub>4</sub> 、n-CH <sub>4</sub> 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 <sub>4</sub> 、n-CH <sub>4</sub>	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 <sub>4</sub>	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	○	○	○	○

# VOC計測技術と特徴

目的	計測法	市場価格	特徴
どんなVOCがあるかを知りたい	<ul style="list-style-type: none"> <li>・GC-MS</li> <li>・FTIR</li> </ul>	500万円～	個別成分を特定することが可能
オンラインで計測したい	<ul style="list-style-type: none"> <li>・FID</li> <li>・NDIR</li> <li>・GC-PID</li> </ul>	150万～300万円	連続計測に最適 日本での公定法として採用
簡易に計測したい	<ul style="list-style-type: none"> <li>・PID</li> <li>・半導体センサ</li> <li>・接触燃焼式</li> <li>・高分子薄膜干渉増幅反射法</li> </ul>	30～100万円 30～300万円 75万円～ 75万円～	成分により感度が異なるが、簡易測定用として最適

## 日本での計測事例

固定発生源	大気環境
TVOCで計測	TVOC、NMHCで計測

## 中国

固定発生源  
大気環境

NMHCで計測

NMHC = TVOC - メタン  
メタン分離のために

- ①GC      ②選択燃焼  
(連続測定可)

# 固定発生源でのVOCオンライン計測 日本での技術検討

- 固定発生源のVOC測定器に関する調査業務（2003年～2005年）
  - 目的 固定排出源から排出されるVOCを一括測定する方法の確立。
  - 内容 FID法の精度評価及び酸化触媒NDIR方式の検討
  - 成果 ① VOC測定の**公定法**確立。
    - ② **JIS B7989**（排ガス中の揮発性有機化合物の自動計測器による測定方法）発行、2008年。（検証結果及びデータの活用）
    - ③ **ISO 13399**:2012（酸化触媒NDIR方式）発行。日本提案としてISO化。



試験設置状況全景図



試験機G（燃焼法NDIR）



試験機C（FID）

6社10製品  
評価



# VOC濃度表現：相対感度

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

# VOC連続計測装置における感度

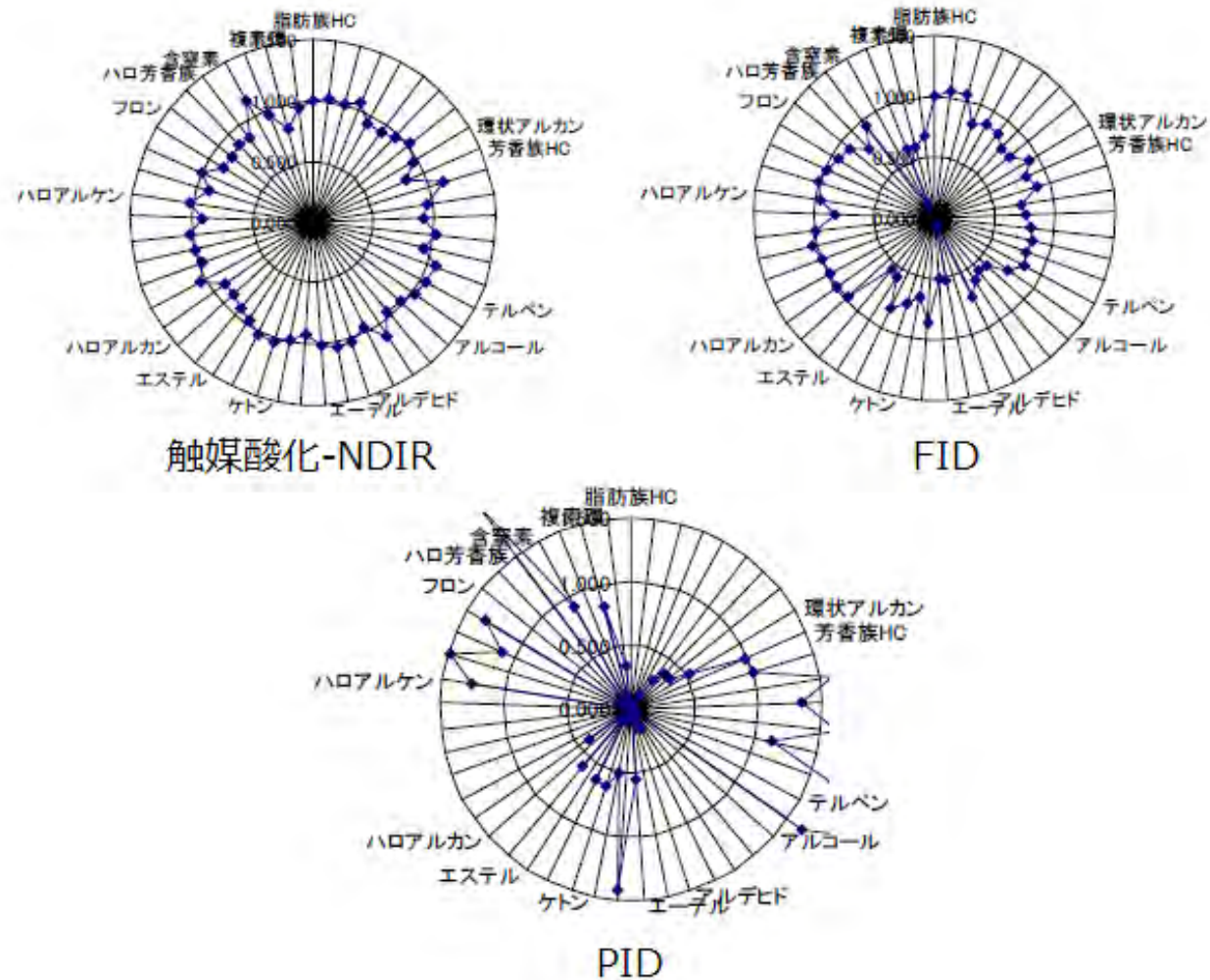


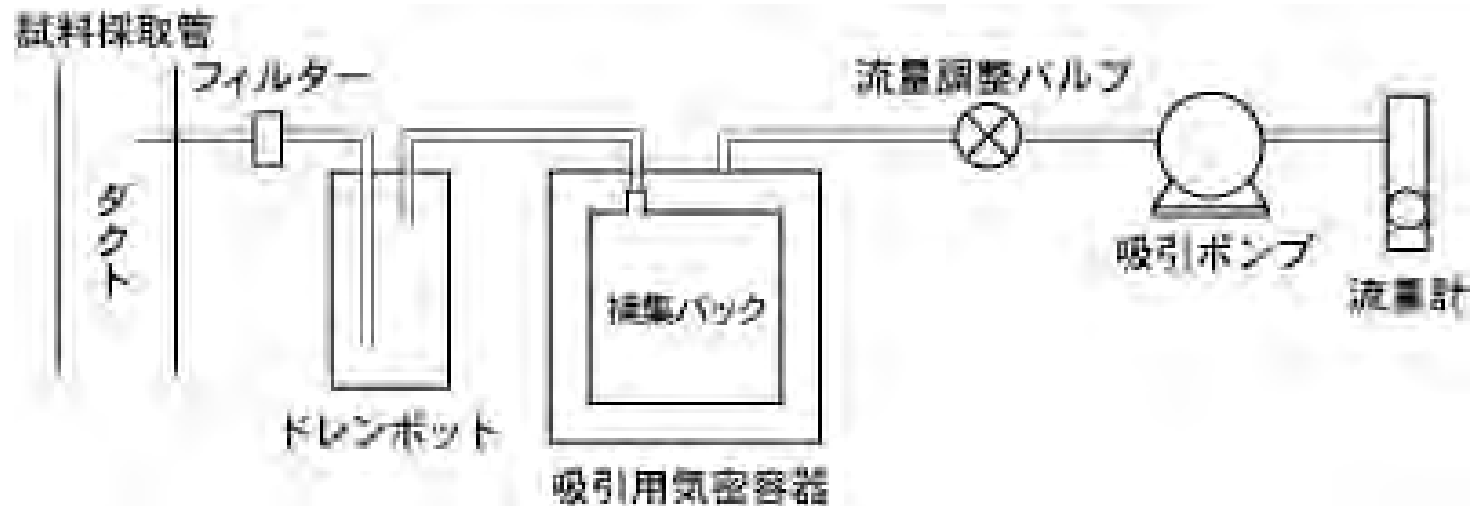
図1.3.1.6 分析計のVOCの種類による感度の違い

(転載：環境省、「中央環境審議会大気環境部会揮発性有機化合物測定方法専門委員会(第2回)議事次第・資料(平成16年9月24)揮発性有機化合物測定機に関する調査結果」、環境省ホームページ、<http://www.env.go.jp/council/07air/y075-02.html>、2011/06/13確認)

a. 測定方法： 排ガスをバッグに採集し測定する。

- ① 直接測定：捕集バッグ中のガスを直接測定器に導入し、測定する方法。
- ② 希釈測定：捕集バッグからシリンジでサンプルの一部を採取し、高純度空気の入った捕集バッグに注入して行う測定方法

b. 試料採取方法



試料採取管, フィルター, 導管(内径4~25mm程度), ドレンポット(水分除去用冷却除湿器。必要に応じて使用), 吸引用気密容器, 流量調節バルブ(0.5~5L/minの流量制御), 吸引ポンプ, 流量計(0.5~5L/min)  
捕集バッグ(20L以上。ふっ素樹脂フィルム製若しくはポリエステル樹脂フィルム製。再使用不可)

# VOCの濃度表現 (ppmC)

VOCの濃度は全炭素濃度(TVOC) ppmCとして測定。  
つまりプロパン1 ppmはTVOCでは3ppmCとなる。

## VOCの濃度測定のための分析計

分析計	①触媒酸化-非分散型赤外線分析計 (NDIR)*)	②水素炎イオン化型分析計 (FID)
測定原理	加熱した触媒でVOCをCO <sub>2</sub> に酸化し、その濃度を赤外線の吸収強度から測定する分析計	水素炎に試料をいれた時に生じるイオン電流を測定する分析計
短所	塩素系のVOCガスを使用した場合、触媒の活性が落ちるものもある。燃焼排ガスは測定不可	VOCの種類によって感度が異なる。酸素含有VOCは感度が低い、塩素系は高い。水素ガスを用いるため、安全性に注意が必要
長所	感度はVOCの種類に寄らず一定 90%以上	燃焼ガスでも測定可能

\* )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 日本の方式をISO化した。

# 計測機器に対する要求事項(環境省告示1)

規定の試験を行い以下の基準が満たされている装置を使用することとなっている。

## FID計測器の性能基準

項目	作動性能の基準値
ゼロドリフト	最大目盛値の±1%以内/8時間
スパンドリフト	最大目盛値の±1%以内/8時間
繰返し性	最大目盛値の±1%以内
指示誤差	最大目盛値の±1%以内
90%応答時間	60秒以下
感度	トルエンに対して 90~105%, 酢酸エチルに対して 70%以上, トリクロロエチレンに対して 95~110%
酸素干渉	できるだけ少ないこと
最小検出限界	最大目盛値の1%以下

測定範囲: 10~5000volppmC  
レンジ: 500/1000/2000volppmC

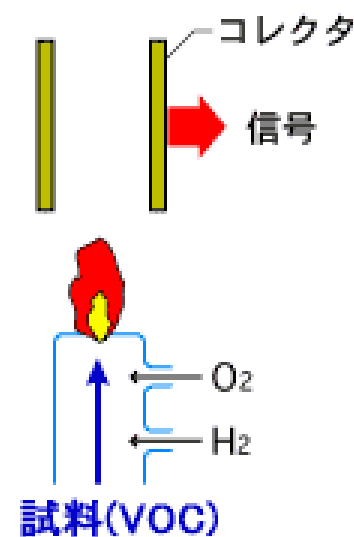


図1 FID 測定原理

# 計測機器に対する要求事項(環境省告示2)

## NDIR計測器の性能基準

項目	作動性能の基準値
ゼロドリフト	最大目盛値の±2%以内/24時間
スバンドリフト	最大目盛値の±2%以内/24時間
繰返し性	最大目盛値の±2%以内
指示誤差	最大目盛値の±2%以内
90%応答時間	120秒以下
感度	トルエン, 酢酸エチル, メチルエチルケトン, 2-プロパノール, ジクロロメタン及びクロロベンゼンに対して 90%以上
無機体炭素の影響	最大目盛値の±6%以内
検出下限値	最大目盛値の1%以下

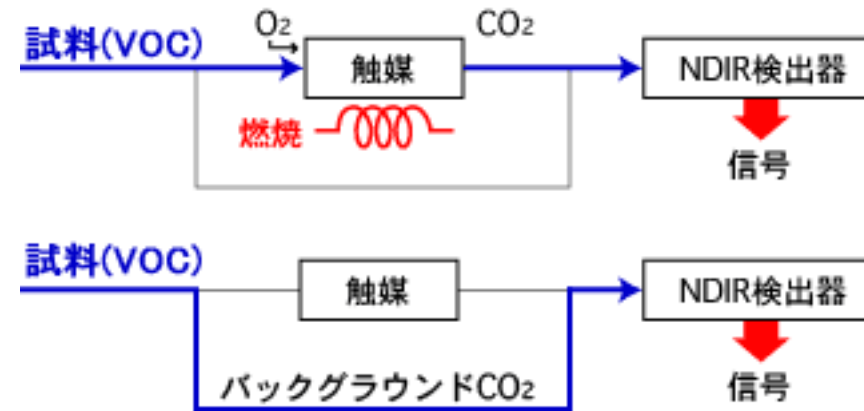
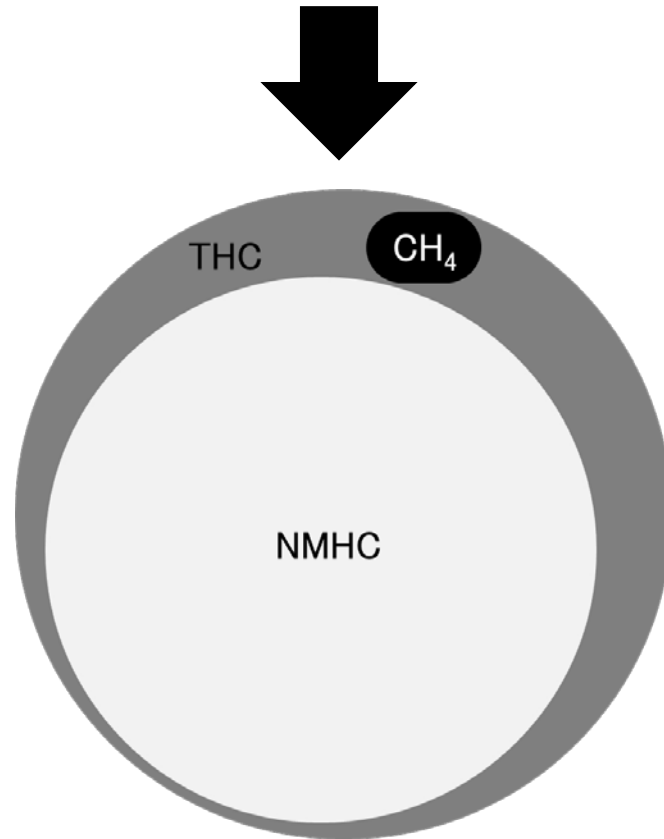


図2 比較ガス流通方式のNDIR原理

使用条件: 排ガス中のCO<sub>2</sub>濃度が高いと誤差になるので、燃焼排ガスは適用外とする。

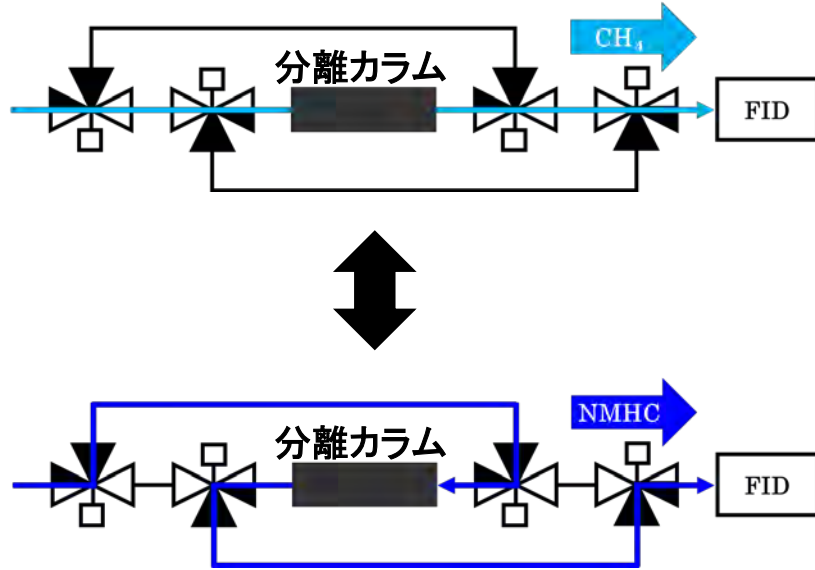
# VOC定義 = 非メタン炭化水素 (NMHC)

- 非メタン炭化水素 (NMHC)  
メタン以外の炭化水素の総称です。



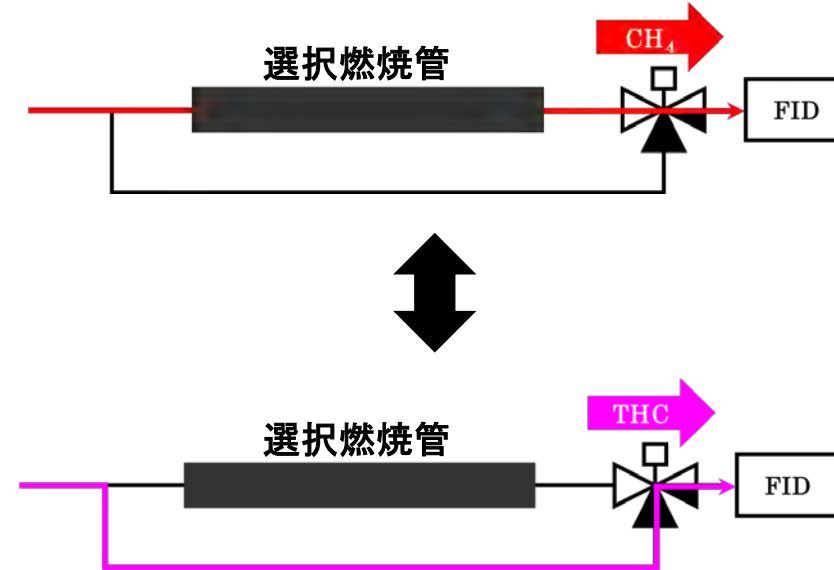
# NMHCを分離測定するための方法

## カラム法 (5分間隔)



クロマトグラフィーで分離することにより、CH<sub>4</sub>、NMHCをそれぞれ直接測定

## 差量法 (15秒間隔)



CH<sub>4</sub>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CH<sub>4</sub>とTHCを測定し、その差からNMHCを間接的に測定。

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



# HORIBA納入実績

- 上海ペットボトル工場



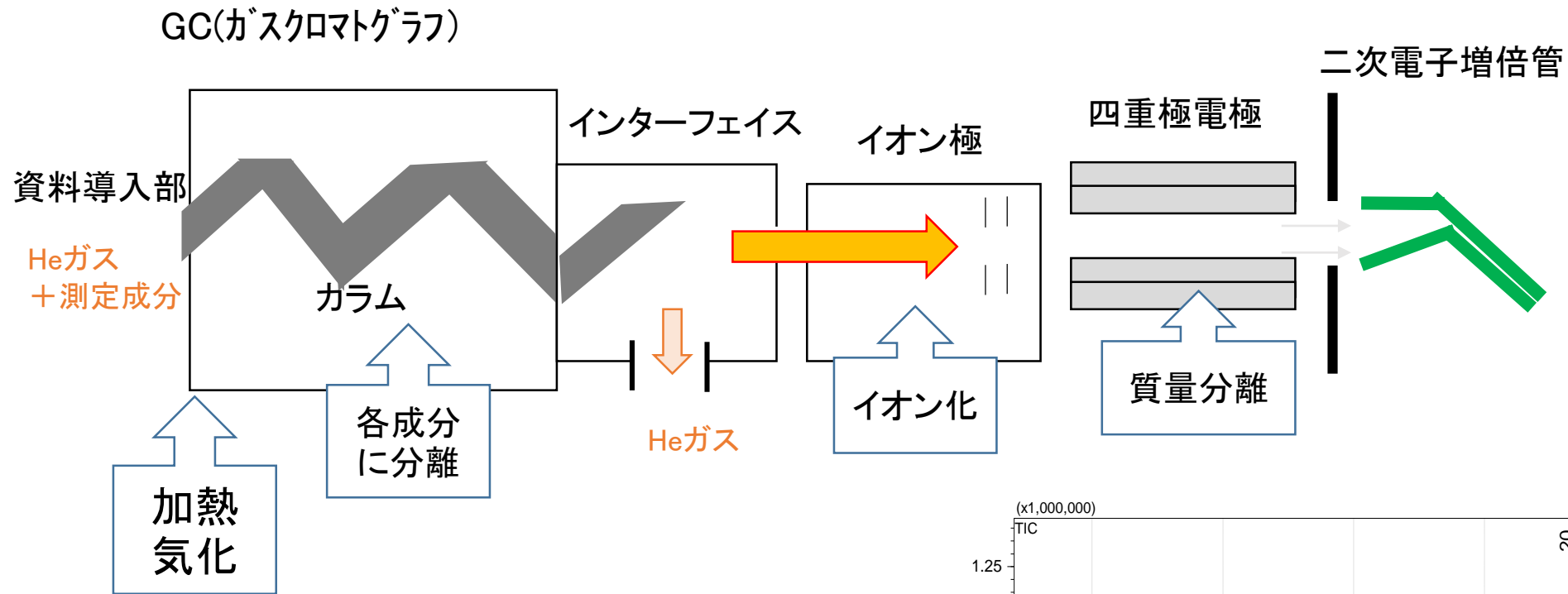
上海に100台販売実績



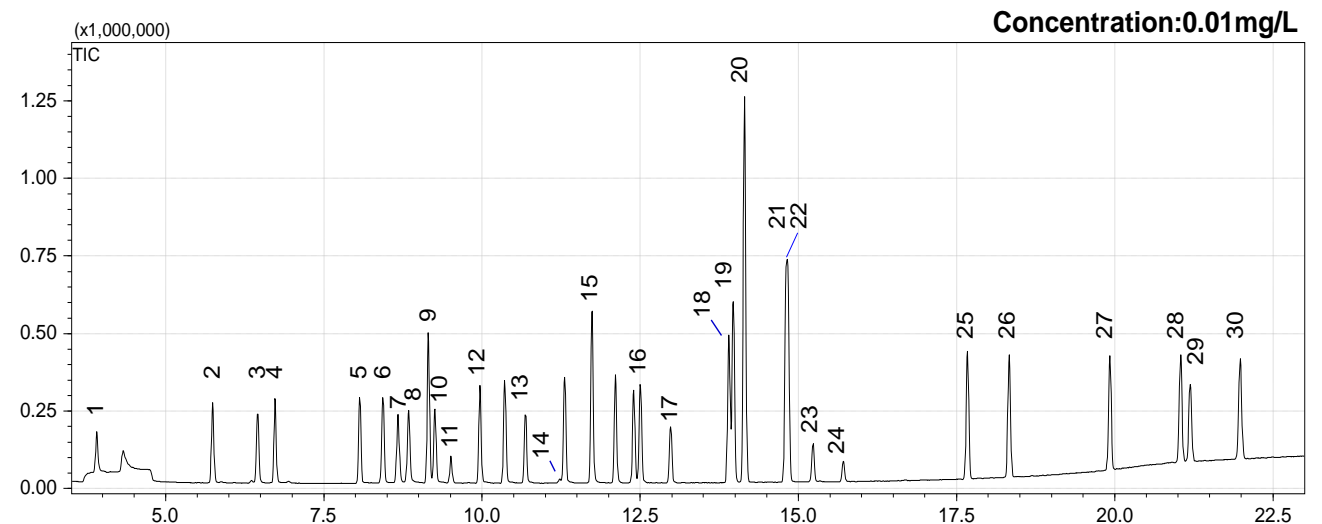
# 目次

1. 日本でのオンラインVOC計測技術
  - ・大気中のVOC計測
  - ・固定発生源 VOCオンライン計測技術
  - ・GC-FID法、選択燃焼式FID法の特徴
2. VOCを特定するための計測方法
  - ・GC-MS測定法
3. 簡易測定法
  - ・日本で実施しているETV紹介

# ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) 原理

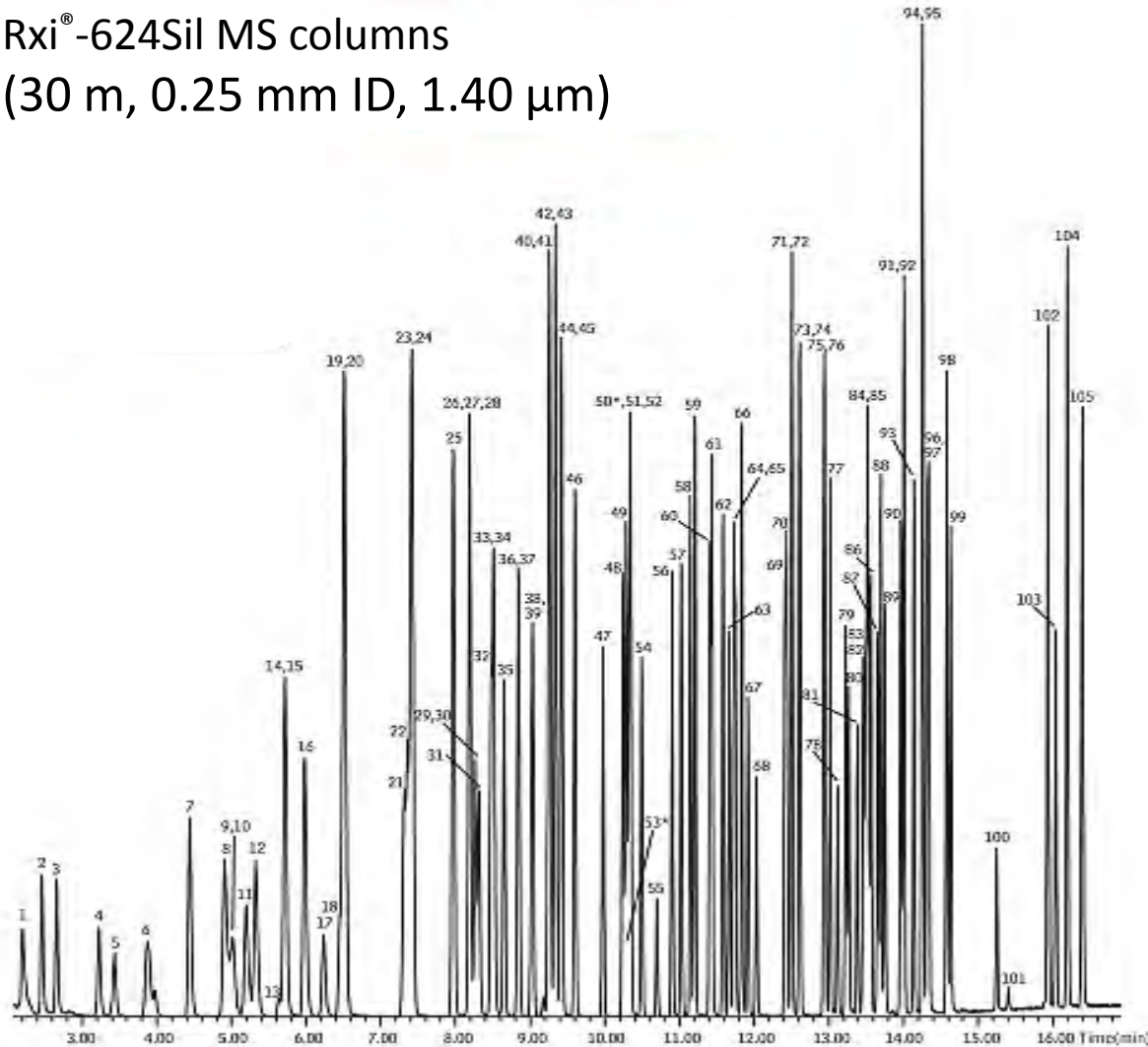


- ・カラムで分離して測定するため、各成分の特定が可能
- ・カラムの分離時間が必要なため、**連続での測定は困難**



# VOC分析のための624キャピラリーカラム

Rxi®-624Sil MS columns  
(30 m, 0.25 mm ID, 1.40 µm)



Oven Temp.:

35 ° C (hold 5 min) to 60 ° C at  
11 ° C/min to 220 ° C at 20 ° C/min  
(hold 2 min)

Carrier Gas: He

Flow Rate: 1.0 mL/min

Injection: purge and trap split  
(split ratio 30:1)

Inj. Temp.: 225 ° C

Sample: 25 ppb (5 mL)

Mode: Scan (m/z 36-260)

Transfer Line Temp.: 230 ° C

Electron Energy: 70 eV

Ionization Mode: EI

# 目次

1. 日本でのオンラインVOC計測技術
  - ・大気中のVOC計測
  - ・固定発生源 VOCオンライン計測技術
  - ・GC-FID法、選択燃焼式FID法の特徴
2. VOCを特定するための計測方法
  - ・GC-MS測定法
3. 簡易測定法
  - ・日本で実施しているETV紹介

# 環境省告示法以外のVOC計測装置

## 簡易計測法

各種原理のVOCガスセンサが販売されている。

例)

- ・高分子薄膜センサ

高分子薄膜の膨潤に基づく干渉増幅反射法 (IER 法)

- ・酸化物半導体式ガスセンサ

貴金属等が添加された金属酸化物を感ガス材料に使用し、所定の温度に加熱すると VOC ガスと反応し、電気抵抗値が急激に減少する性質を利用



環境省が、**環境装置実証事業**で性能を評価している。

環境省の指定機関が、VOC簡易測定器の性能評価試験を行い、環境省のHPで実証を行った装置が公開されている。<http://www.env.go.jp/policy/etv/field/f07/p3.html>

## 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"><li>○ 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"><li>▪ <b>個別ガス</b>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)。</li><li>▪ <b>模擬ガス</b>の測定結果 (繰返し性、直線性等測定結果の信頼性)。</li></ul></li></ul>
実用性	<ul style="list-style-type: none"><li>○ 製品仕様や測定性能等が、<b>現場利用に適している</b>かどうか。<ul style="list-style-type: none"><li>▪ 模擬ガスの測定結果から、<b>実用性</b>(用途例)を検討する。</li><li>▪ 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。</li></ul></li></ul>
簡便性	<ul style="list-style-type: none"><li>○ 製品仕様や<b>操作手順</b>等が、<b>簡単かつ容易</b>かどうか。</li></ul>

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
<b>1. 個別ガス測定に係る評価項目(書類確認+実測)</b>						
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	○			—	◎
<b>2. 模擬ガス測定に係る評価項目(実測)</b>						
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	○	○		○	◎
<b>3. 現場における実ガス測定に係る評価項目(オプション)</b>						
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)

出典: 環境省 環境技術実証事業ホームページ

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
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)

※ IER法: 高分子薄膜の膨潤に基づく干渉増幅反射法

VOC-1



VOC-121



FTVR-02



GL-103



VM-501



PGM-7340



PGM-1800



# 実証試験実績(2)

出典: 環境省 環境技術実証事業ホームページ

製品名	測定成分	レンジ	測定原理
パーソナルTVOCモニタ (FTVR-01)	各種VOC (トルエン換算)	0-1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0-10 $\text{mg}/\text{m}^3$	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
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

※ IER法: 高分子薄膜の膨潤に基づく干渉増幅反射法

FTVR-01



FTVR-06



XG-100V



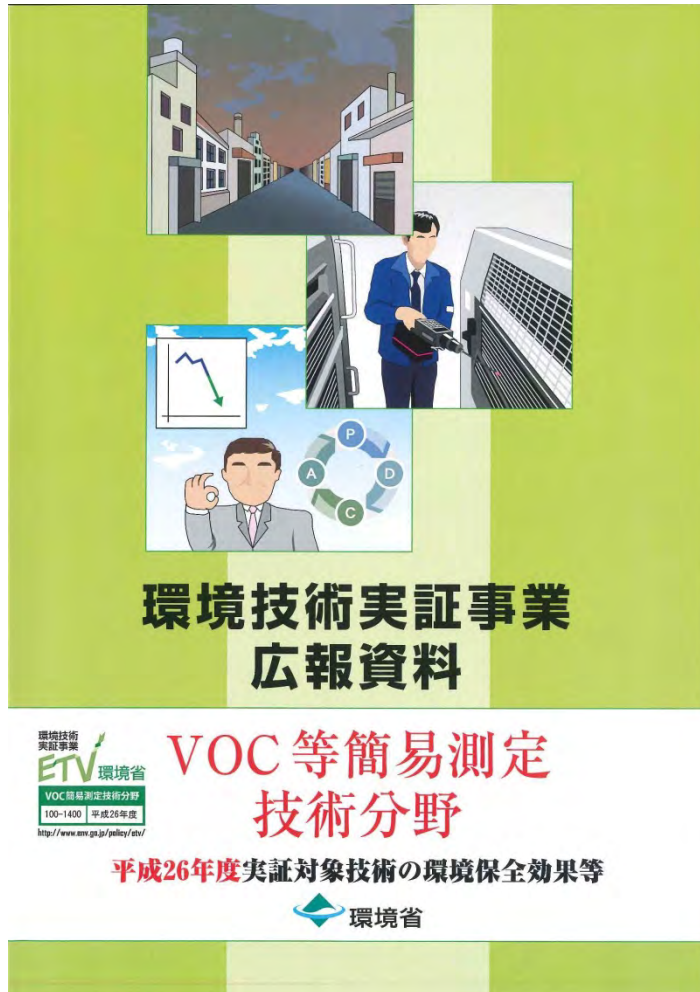
VM-603



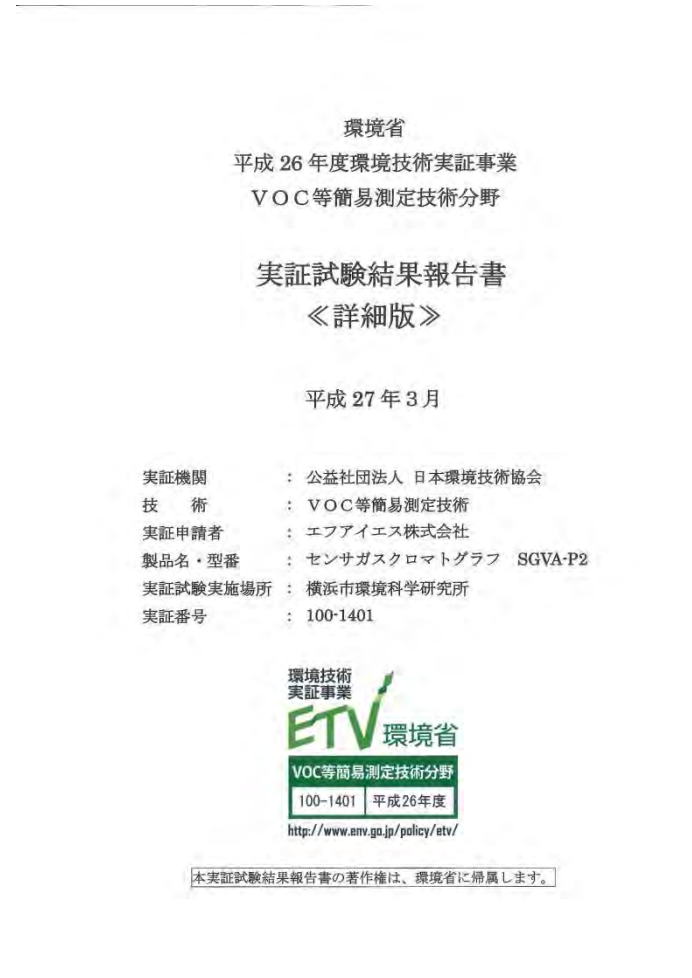
SGVA-P2



# 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



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\(ETV\)](#)

# 環境技術実証事業(ETV)の国際動向

## ETV関連の国際的動向

- ISO 14034 Environmental management--Environmental technology verification(ETV) が2016年11月に発行された。

- ETV事業について

ETV事業は米国環境省が発祥(1995年)その後カナダ及び韓国(1997年)日本(2003年)、フィリピン(2007年)、一部のEU加盟国(2011年)が追従し、米国と類似したETVプログラムが行われた。

- 目的

各国において、革新的で新規の環境技術の性能を第3者が実証することにより、信頼性の高い情報を提供する事は共通の目的であるが、共同実施や相互認証等を目的としてISO化された。日本国環境省も2017年度より対応を開始している。

# 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