

平成 21 年度
環境技術実証事業
VOC 簡易測定技術分野

ハンディ TVOC モニター
実証試験結果報告書
(フィガロ技研株式会社)

平成 22 年 3 月
社団法人日本環境技術協会

— 目次 —

○ 実証試験結果の概要	i
○ 本編	1
1. 実証試験の概要と目的	1
2. 実証試験参加組織と実証試験参加者の責任分掌	1
3. 実証対象技術および実証対象機器の概要	3
3.1 機器の構成	3
3.2 原理及び特徴	3
3.3 製品データ	5
3.4 性能データ	6
3.5 申請時の区分と事業所で採取した試料の測定希望	7
4. 実証試験の内容	8
4.1 試験期間	8
4.2 実証対象試験機の台数	8
4.3 実証項目	9
4.4 実証試験実施場所	9
5. 実証試験実施方法	10
5.1 基本性能試験	10
5.2 事業所における実際の試料測定試験	15
6. 実証試験結果と検討	17
6.1 繰返し性試験	18
6.2 再現性（ドリフト）試験	21
6.3 応答時間試験	21
6.4 直線性試験	22
6.5 干渉影響試験	23
6.5.1 酸素影響試験	23
6.5.2 二酸化炭素影響試験	24
6.5.3 水分影響試験	25
6.6 事業所における実際の試料測定試験	26
6.7 実証試験結果まとめ	28
7. データの品質管理、監査	28

○ 実証試験結果の概要

実証対象技術／ 環境技術開発者*	ハンディ TVOC モニター（型番 FTVR-02） フィガロ技研株式会社
実証機関	社団法人日本環境技術協会
実証試験期間	平成 22 年 1 月 18 日～2 月 4 日
本技術の目的	VOC 排出削減の自主的取組みに利用できる VOC 簡易測定

1. 実証対象技術の概要



測定原理

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酸化半導体ガスセンサを用い、TVOC 濃度を測定する。

本器は各種 TVOC に対して均一な感度で広範囲の濃度領域を検出可能なセンサを用いている。

予め校正された校正曲線と機器に内蔵されている、温度および湿度センサによって補正された値により TVOC 濃度を算出する。

2. 実証試験の概要

○ 実証対象機器の仕様

型式	FTVR-02
測定原理	酸化半導体式ガスセンサ
測定対象ガス	TVOC（各種芳香族炭化水素および脂肪族炭化水素）
測定範囲	1～3,000 ppm（トルエン換算濃度）
ガスサンプリング法	内蔵の吸引ポンプによる。試料採取流量 0.8 L/min
装置電源	単 3 型アルカリ乾電池またはニッケル水素電池 ×4 本、または AC100 V（付属の AC アダプター使用）

○ 実証試験実施場所

基本性能試験：横浜市環境科学研究所 標準ガス試験室で実施。

事業所における実際の試料測定試験：東京都産業技術研究センターの塗装試験施設でバッグへの試料採取を実施し、横浜市環境科学研究所で測定を実施。

3. 実証試験結果

各試験方法は本編 5. 実証試験実施方法を参照。

本実証製品 (FTVR-02) は、試験用ガスに極度に乾燥したガスを使用した場合、検量線の範囲を外れてしまうために、調湿器 (加湿器) を接続し、試験した。

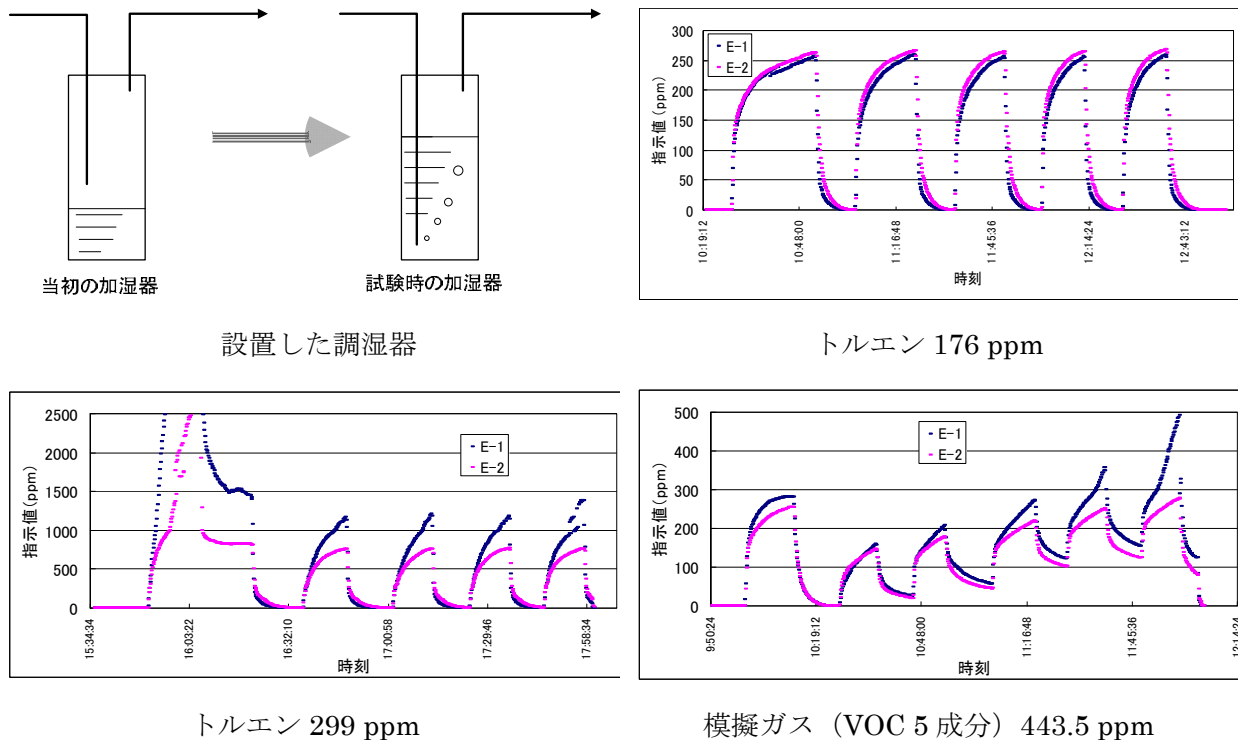
○ 繰返し性試験

繰返し試験結果は、トルエン 176 ppm の試験で $\pm 1\%$ と偏差が小さかったものの、濃度の高い領域などで大きな偏差を示した。

この原因として、センサそのものの応答時間の遅さと、前段に設置した調湿器による応答遅れが加算されたことによると推定できる。調湿器は当初、水の上部にガスを通す形を考えていたが、実証申請機関の要望により、試験時はバブリングさせて使用した。応答の状況を図 6-2、6-3、6-4 に示した。

トルエン 299 ppm の 1 回目のガスは高濃度のガスを導入し、濃度を下げるにより所定の濃度に調製したが、応答が追いついていないため、高めの指示値を示した。模擬ガス (VOC 5 成分) の場合は、水溶性のイソプロピルアルコール、酢酸エチル、メチルエチルケトンが含まれているために、ゼロ点を含めて徐々に指示値が上昇する傾向が顕著であった。

トリクロロエチレンの場合は、指示値が低く、E-1 では、ゼロであった。



○ 再現性 (ドリフト) 試験

再現性 (ドリフト) 試験は、275 ppm (1,900 ppmC) 付近の高圧容器詰めトルエンガス導入時の指示値を読み、初回の指示値からの偏差を調べることにした。しかし、濃度が高い領域のためか、検量線の範囲を超えてオーバースケール (3,000 ppm) となることもあり、指示値が不安定で、本試験の評価ができなかった。

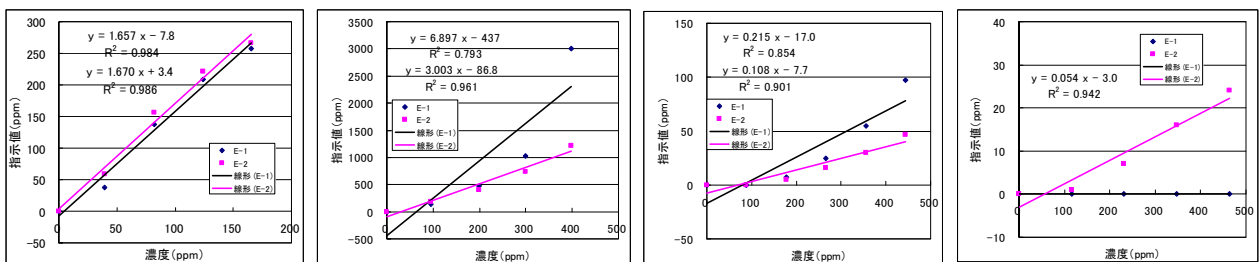
○ 応答時間試験

トルエン 176 ppm (1,230 ppmC)、模擬ガス (VOC 5 成分) を測定した場合の 90 %、98 % 応答時間を求めた。応答時間はガス導入後 10 分後の指示値を 100 として、指示変化が起こり始めてからの 90 %、98 % 応答時間を求めることとした。しかし、10 分経過後も指示値の上昇が見られた。なお、本試験は試験用ガス供給ラインを含んだ試験であり、機器単体でのものではない。

○ 直線性試験

直線性試験結果は、トルエン 166 ppm の領域では、±10 % 程度であった。濃度の比較的高いトルエン 399 ppm 及び模擬ガス (VOC 5 成分) では、-15 ~ -40 % の結果であった。半導体センサの両対数で直線という原理からくる校正の難しさと推定できる。なお、模擬ガス (VOC 5 成分) 試験では、繰返し性試験時に調湿器への溶解の問題があったために、調湿器を取り外して試験した。

直線性試験結果として、相関散布図を示した。



トルエン 166 ppm (1,160 ppmC)

トルエン 400 ppm (2,800 ppmC)

VOC 5 成分 444 ppm (1,933 ppmC)

トリクロロエチレン 464 ppm (927 ppmC)

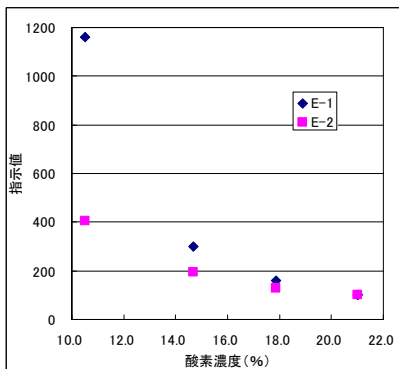
○ 干渉影響試験

酸素影響、二酸化炭素影響、水分影響試験結果を示した。

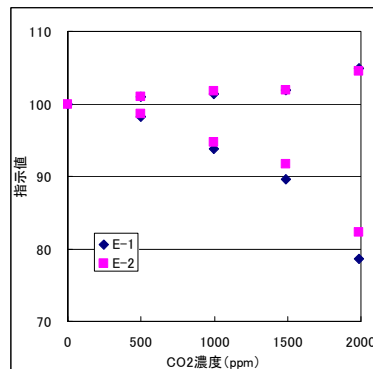
二酸化炭素の影響は、時間経過と共に指示値が増加しており、見かけ上おかしい結果を示した。

半導体センサは原理上二酸化炭素の影響がないため、繰返し性試験に記載した応答性の問題が原因であると考えられる。

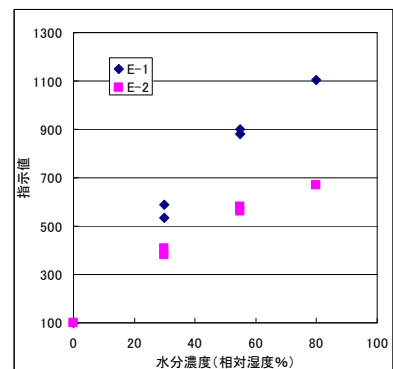
酸素影響、水分の影響はゼロに対する影響は見られなかったが、スパンに対する影響は非常に大きな値を示した。酸化物半導体式ガスセンサは、原理的に大きな水分の影響があり、水分影響の対策のために、本体部に湿度センサを搭載し、水分補正を行える構造となっているが、今回の試験のように、試料ガスライン (プローブ、半導体センサ部) の水分を変化させた場合、本体部の室内の水分は変化しないために、試料ガス中の水分補正は行えないという構造上の問題があった。



酸素影響試験結果



二酸化炭素影響試験結果



水分影響試験結果

○ 事業所における実際の試料測定試験

バッグ試験時のガス濃度と試験機の指示値の平均値の偏差 (%) を示した。

ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	比較機		試験機		
				HOR製	TD製	FTVR-02		
				NDIR	FID	酸化物半導体ガス		
				比較機A	比較機B	E-1	E-2	
				ppmC	ppmC	ppm	ppm	
高压容器詰	C7H8	273	1911	指示値	1911	1911	3000	716
				偏差 (%)	0.0	0.0	999	162
バッグ①	サンプル①	121	750	指示値	752	748	61	63
				偏差 (%)	0.3	-0.3	-49.8	-47.7
バッグ②	サンプル②	127	845	指示値	856	834	103	95
				偏差 (%)	1.3	-1.3	-18.8	-24.9

バッグ繰返し測定結果は、±20 %程度であった。バッグ測定の場合は、調湿器を設置しなかったが、時間経過と共に、指示値が上昇しており、センサの応答時間の遅さがその原因と推定できる。指示値は、-50~-20 %程度と少し低めの値を示した。トルエンと比較すると他の組成ガスの相対感度が低いためと推定されるが、キシレンが主成分のバッグ②の方が、より低めに測定されると予想されたが、結果は異なった。この原因もバッグ①、②の順番で測定したため、時間が経つほど指示値が上昇するという、応答の問題によると推定できる。

○ 実証試験結果まとめ

視点	結果まとめ								
信頼性	<p>測定濃度範囲、応答時間、干渉成分の影響（酸素、水分）など、測定値の信頼性に改善の余地が見られた。ただし、測定濃度範囲として、トルエン 200 ppm 以下 (1,400 ppmC) では、ある程度の信頼性は確保できそうであった。</p> <p>水分影響の対策のために、本体部に湿度センサを搭載し水分補正を行っているが、試料ガスライン（プローブ、半導体センサ部）の水分補正は行えない構造の問題がある。酸化物半導体ガスセンサは高感度化が容易であるため、例えば希釈法（環境大気 の VOC を活性炭等で除去したゼロガスで連続的に 1/10 ~1/100 程度に希釈）と組み合わせれば、現在の問題がかなり解消されるのではないかと考えられる。</p>								
実用性	<p>測定現場での VOC の組成が明確で変動しない場合や、単成分の場合には有効である。測定結果が、トルエン換算 ○○ ppm と表示されるため、トルエン以外の VOC の場合には、成分ごとに相対感度を用いて換算する必要がある。多成分や組成が変動する場合は、事前に測定ガスの成分・組成の確認を行い、表示特性を理解した上での測定が必要である。</p>								
簡便性	<p>操作手順は簡単かつ容易である。また、内蔵メモリにてデータ収集できるためトレンド管理などの連続モニタリングなどには有用である。</p> <p>簡便性の評価項目として、（参考情報）の一部をピックアップして示した。</p> <table border="1" data-bbox="427 1751 1370 1995"> <tbody> <tr> <td>価格</td> <td>19 万 8 千円</td> </tr> <tr> <td>質量</td> <td>約 400 g</td> </tr> <tr> <td>電源</td> <td>単 3 型アルカリ乾電池またはニッケル水素電池 ×4 本、または AC100 V（付属の AC アダプター使用）</td> </tr> <tr> <td>暖気時間</td> <td>特に必要なし</td> </tr> </tbody> </table>	価格	19 万 8 千円	質量	約 400 g	電源	単 3 型アルカリ乾電池またはニッケル水素電池 ×4 本、または AC100 V（付属の AC アダプター使用）	暖気時間	特に必要なし
価格	19 万 8 千円								
質量	約 400 g								
電源	単 3 型アルカリ乾電池またはニッケル水素電池 ×4 本、または AC100 V（付属の AC アダプター使用）								
暖気時間	特に必要なし								

(参考情報)

以下の参考情報は、全て環境技術開発者が自らの責任において申請した内容であり、環境省及び実証機関は、内容に関して一切の責任を負いません。

○製品データ

項目	記入欄
企業名	フィガロ技研株式会社 印
	URL http://www.figaro.co.jp
住 所	〒562-8505 大阪府箕面市船場西 1-5-11
担当者所属・氏名	ユニット開発部 瀬戸口泰弘
連絡先	TEL/FAX TEL : 072 (728) 2562 FAX : 072 (728) 2275
	E-mail setoguchi@figaro.co.jp
製品名	ハンディ TVOC モニター
型番	FTVR-02
販売・製造元	フィガロ技研(株)
重量 (g)	約 400 g (電池含む)
価格 (円)	198,000 円
分析対象物質	排ガス中の TVOC
利用用途 (想定される用途)	<ul style="list-style-type: none">工場作業での健康障害防止のための現場環境管理工場排ガス濃度などの日常管理VOC 除去フィルター等の劣化診断
校正用標準物質等の有無	○有 (調製済/調製要) ゼロ点校正 / 無
校正方法	ゼロ点の校正に簡易ゼロ調整セットにてユーザー校正可能 スパン校正は交換用センサプローブと交換
サンプリング方式	アクティブサンプリング (吸引量 約 1 l/min)
操作環境 (室温)	0 °C ~ 40 °C
操作環境 (相対湿度)	5 % ~ 95 %
操作環境 (その他) (その他使用できない環境)	作業環境および工場排気ガス計測用 (数 ppm ~ 数 1,000 ppm) * 高濃度の溶剤ガスでの長時間曝露は不可
製品保管条件 (メンテナンス方法など)	センサプローブ部を付属のアルミ袋に入れて密閉保管
製品保証期間	製造後 12 ヶ月間
応答時間	約 1 分

○ その他、実証申請機関からの情報

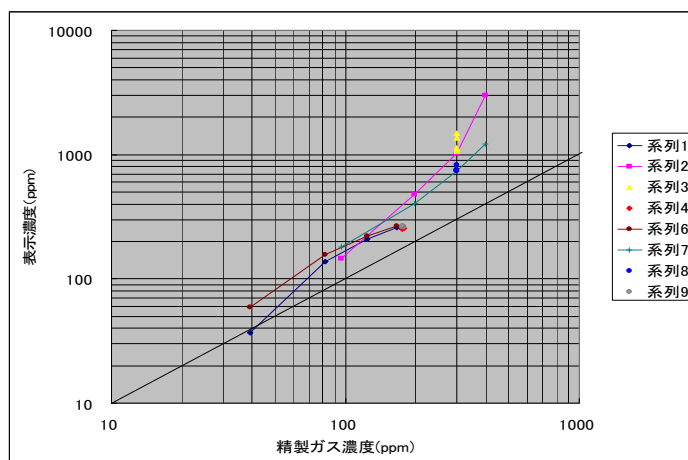
(実証試験結果に対するコメント、実証申請機関における追加試験の結果などを記載)

VOC 簡易測定器としての公的な規格などがなく、試験法についてもメーカー自身の方法であったため、今回の試験結果を基に、今後改良すべき点など改善に繋げていきたい。

○ 繰り返し性&直線性結果に対して

半導体センサの挙動としてセンサ信号（センサ抵抗）とガス濃度の間において対数的な変化を示す。このため、当初問題となったゼロ調整時が高純度精製空気の場合、通常の大気中の空気よりも半導体センサにとっては清浄度が高すぎ、結果的に表示濃度値がかなり高い値を示したと考えております。このため大気中で付属のゼロ校正キットを用いて試験を行っていただきました。

トルエンに対して全体的に高めの表示値が出ている結果になっています。



模擬ガス（VOC 5成分）の指示値が低めに出た点についてですが、弊社社内データの感度データからすると感度が小さいガスは見受けられませんでした。今回の応答波形を見ているとブロードな波形になっており、このあたりも結果として低い結果が出た一因かと感じてます。

トリクロロエチレンでは、元々塩素系 VOC は全体的に感度が小さいことは判っていましたが、ここまで結果表示が低いという点についての原因は考察出来ておりません。

○ 干渉影響試験結果に対して

酸素および湿度に依存性があること、また CO₂には依存性がほとんど無いことは原理上からも頷ける結果かと思えます。

湿度に対してはドライ（0%）は非常に低く結果が出ているが、通常環境での湿度がある状態では依存性の挙動も小さいことなどが再現されていると思われます。

また本体に湿度センサを入れて補正機能を入れておりますので、作業環境などの使用用途などの雰囲気中のガスサンプリングする場合には補正が出来るような機器構成になっております。

○ 事業所における試験結果に対して

2つの試験の組成物質だけを見ていると弊社社内データからすると少量のホルムアルデヒドは感度が小さいですが、他のガスはトルエンとあまり変わらないデータになっております。

○ 本編

1. 実証試験の概要と目的

本実証試験は、VOC 簡易測定技術実証試験要領において対象となる機器について、以下に示す内容等を客観的に実証するものである。

- ・ 製品性能の信頼性
- ・ VOC 取扱事業所において、対象となる VOC の測定の際の実用性
- ・ 製品操作等の簡便性

表 1 - 1 実証試験の視点

視点	内容
信頼性	本要領で述べる VOC について、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。
実用性	製品仕様や測定性能等が、事業所等の VOC 排出現場での利用に適しているかどうか。
簡便性	製品仕様や操作手順等が、簡単かつ容易かどうか。

2. 実証試験参加組織と実証試験参加者の責任分掌

実証試験に参加する組織は、図 2 - 1 に示すとおりである。また、実証試験参加者の責任分掌は表 2 - 1 に示すとおりである。

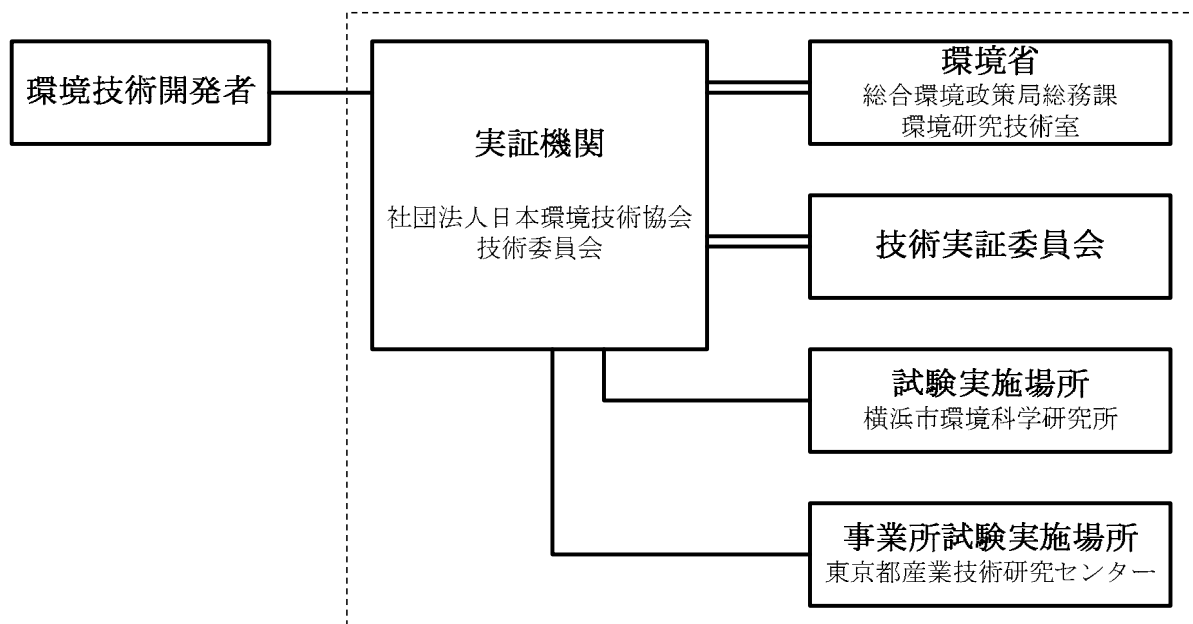


図 2 - 1 実証試験参加組織

表 2 - 1 実証試験参加者の責任分掌

区分	実証試験参加機関	責任分掌	参加者名
実証機関	社団法人 日本環境技術協会	実証試験の運営管理	(実証グループ) 三笠 元 (責任者) 平野 耕一郎 市岡 耕二 水谷 浩 加賀 健一郎
		実証試験対象技術の公募・審査	
		技術実証委員会の設置・運営	
		実証試験計画の策定	
		実証試験の実施	
		実証試験結果報告書の作成	
		品質管理システムの構築、実施、維持	(品質管理グループ) 賢持 省吾 角 心吾
		データの検証	
		実証試験の監査	
環境技術 開発者	フィガロ技研 株式会社	実証対象機器の準備	瀬戸口 泰弘
		必要に応じ、実証試験中の実証対象 機器の運転や測定等の補助	

実証技術・製品の名称・型番：ハンディ TVOC モニター (型番 FTVR-02)

3. 実証対象技術および実証対象機器の概要（環境技術開発者からの情報より）

本章の情報は、環境技術開発者が自らの責任において申請した内容及びその情報を参考に整理したものであり、環境省及び実証機関は、内容に関して一切の責任を負いません。

3.1 機器の構成

実証製品（FTVR-02）は、本体部とセンサプローブ部から構成され、センサプローブには「ガスセンサ」およびガスセンサ信号補正用の「温度センサ」と吸引用のポンプが内蔵されている。また、本体部には各種制御回路と液晶表示部の他、雰囲気計測用の温度センサと湿度センサ（ガスセンサの信号補正用も兼ねる）が内蔵されている。吸引ポンプでアクティブサンプリングにより連続測定が可能で、予め校正された校正曲線と機器に内蔵されている、温度および湿度センサによって補正された値により TVOC 濃度を算出し、液晶ディスプレイに表示させ、また内部メモリーに記憶させてパーソナルコンピュータにデータを転送させる機能を有している。なお、内蔵している温度および湿度センサは本体側にあるので、センサプローブと本体は同一環境にあるのが望ましい。

実機の写真を図 3-1 に示した。



図 3-1 ハンディ TVOC モニター

3.2 原理及び特徴

半導体式ガスセンサの材料には n 型半導体特性を示す金属酸化物材料を用い、この材料の電気抵抗が雰囲気中の可燃性ガス濃度に応じて変化する特性を利用して、ガスを検知する。動作原理は以下のとおりである。

- ① センサ周辺の雰囲気に酸素が存在しない状態では、センサを例えば 400℃ といった高温に保つと、自由電子が酸化スズ($\text{SnO}_2\text{-x}$)粒子の粒界を流れる。清浄な大気中では、酸化スズの表面に酸素が吸着し、酸素は電子親和力があるため酸化スズ中の自由電子をトラップして粒界にポテンシャル障壁を形成する。このポテンシャル障壁 (eVs 空気中) は、電子の流れを妨げ、その結果として電気抵抗が増大する。
- ② 還元性ガスである可燃性ガス (例では CO) にセンサが暴露されると、酸化スズの表面でこれらのガスと吸着酸素との酸化反応が起こる。
- ③ その結果、酸化スズの表面に吸着していた酸素は減少してポテンシャル障壁が低下し電子は動きやすくなる。つまり、電気抵抗が低下することになり、このようなメカニズムで、大気中に含まれる

ガスの濃度を抵抗変化によって検出することができる。

これらのガスと酸化スズの表面酸素との反応は、センサ素子の温度とセンサ材料の活性によって変化する。

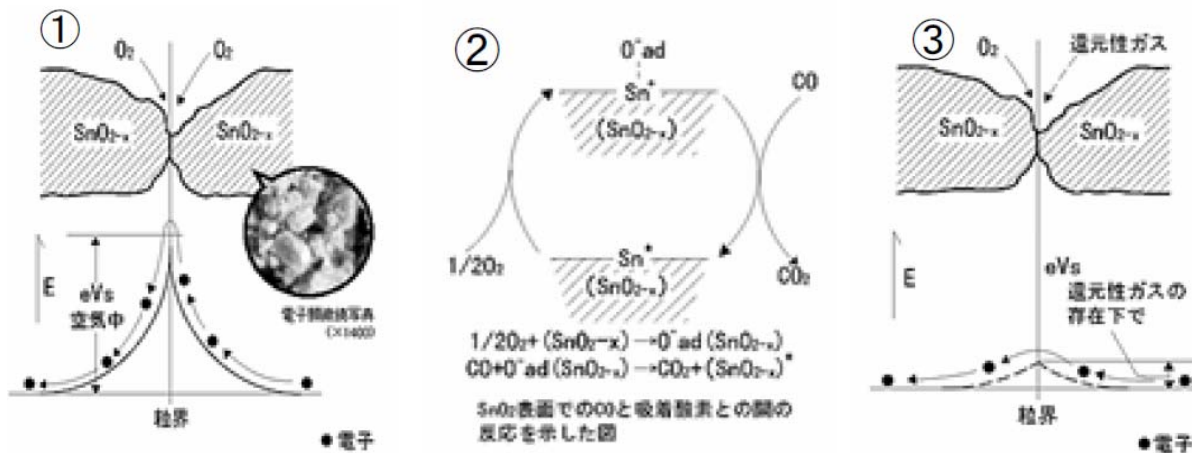


図 3-2 半導体式ガスセンサの基本原理

④ 特徴

- ・ "ppm"単位での TVOC 濃度（トルエン換算濃度）表示が可能
- ・ 1～3,000 ppm の TVOC をリアルタイム測定可能
- ・ VOC ガスにバランス良く感度を保有するセンサを採用
- ・ 小型・長寿命な半導体式ガスセンサを搭載
- ・ 吸引ポンプ搭載により現場計測の他、バッグおよびダクト計測が可能
- ・ 付属ソフトウェアにより、記録データの吸出しや、PC への保存が可能、計測結果をリアルタイムにグラフ表示（PC 接続測定時）可能（最大 8 台分の計測結果を同一グラフに表示可能）
- ・ センサプローブの交換により、新品状態での連続使用が可能

⑤ 各種 VOC ガス検出特性

FTVR-02 の各種 VOC ガス (30ppm) に対するトルエン相対感度を図 3-3 に示した。

FTVR-02 に搭載されているガスセンサはトルエンだけでなく、キシレン、スチレン、オクタンなど VOC ガス全般的に感度を有しており、メタンやプロパンに対してはほとんど応答せず、また塩素系 VOC ガスに対して感度がやや小さい応答を示す。

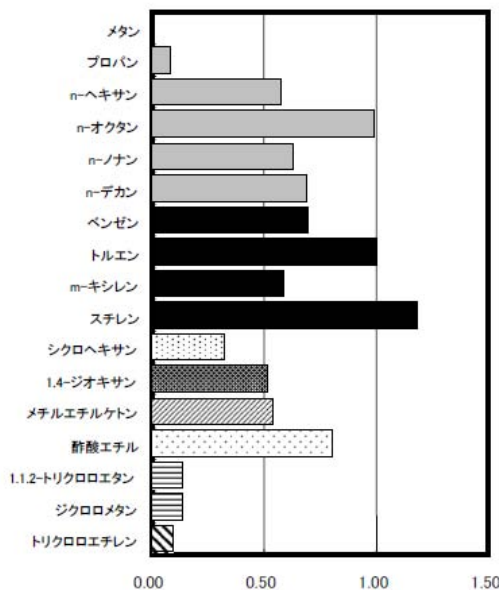


図 3-3 FTVR-02 の各種ガスに対するトルエン相対感度

3.3 製品データ

表 3-1 実証対象製品の製品データ

項目	記入欄
製品名	ハンディ TVOC モニター
型番	FTVR-02
販売・製造元	フィガロ技研(株)
重量 (g)	約 400 g (電池含む)
価格 (円)	198,000 円
分析対象物質	排ガス中の TVOC 3.4 性能データを参照のこと
利用用途 (想定される用途)	<ul style="list-style-type: none"> ・工場作業での健康障害防止のための現場環境管理 ・工場排ガス濃度などの日常管理 ・VOC 除去フィルター等の劣化診断
校正用標準物質等の有無	○有 (調製済/調製要) ゼロ点校正 / 無
校正方法	ゼロ点の校正に簡易ゼロ調整セットにてユーザー校正可能 スパン校正は交換用センサプローブと交換
サンプリング方式	アクティブサンプリング (吸引量 約 1 l/min)
操作環境 (室温)	0 °C ~ 40 °C
操作環境 (相対湿度)	5 % ~ 95 %
操作環境 (その他) (その他使用できない環境)	作業環境および工場排気ガス計測用 (数 ppm ~ 数 1,000 ppm) * 高濃度の溶剤ガスでの長時間曝露は不可
製品保管条件 (メンテナンス方法など)	センサプローブ部を付属のアルミ袋に入れて密閉保管
製品保証期間	製造後 12 ヶ月間
応答時間	約 1 分

3.4 性能データ

表3-2 実証対象製品の性能データ

物質グループ	物質詳細コード	物質詳細名	対象事業所					測定能力 ○:測定可 △:測定可 (データなし) ×:測定不可 -:データなし	測定範囲 (ppm)	精度 (指示誤差等)
			塗装	接着	印刷	化学製品製造	工業用洗浄 貯蔵			
炭化水素系	100100	トルエン	○	○	○	○	○	○	1 ~ 3000	
	100200	キシレン	○	○	○	○	○	○	1 ~ 3000	
	100300	エチルベンゼン	○		○	○	○	△	~	
	100400	1,3,5-トリメチルベンゼン				○	○	△	~	
	100500	n-ヘキサン		○		○	○	○	1 ~ 3000	
	100600	イソヘキサン						△	~	
	100700	シクロヘキサン		○		○	○	○	~	
	100800	n-ヘプタン					○	△	~	
	110002	オクタン					○	○	1 ~ 3000	
	110005	ベンゼン				○	○	○	1 ~ 3000	
	110006	スチレン				○		○	1 ~ 3000	
	110007	イソプロピルベンゼン				○		△	~	
	110008	1,2,3-トリメチルベンゼン					○	△	~	
	110009	1,2,4-トリメチルベンゼン					○	△	~	
	110010	1,4-ジエチルベンゼン					○	△	~	
	110011	1-ヘキセン					○	-	~	
	110012	1-ヘプテン					○	△	~	
	110013	2,2,4-トリメチルペンタン					○	△	~	
	110014	2,2-ジメチルブタン					○	△	~	
	110015	2,3,4-トリメチルペンタン					○	△	~	
	110016	2,3-ジメチルブタン					○	△	~	
	110017	2,4-ジメチルペンタン					○	△	~	
	110018	2-メチル-1,3-ブタジエン					○	△	~	
	110019	2-メチル-1-ブテン					○	△	~	
	110020	2-メチル-2-ブテン					○	△	~	
	110021	2-メチルペンタン					○	△	~	
	110022	3-メチルヘキサン					○	△	~	
	110023	3-メチルヘプタン					○	△	~	
	110024	cis-2-ブテン					○	△	~	
	110025	cis-2-ペンテン					○	△	~	
	110026	n-ブタン					○	△	~	
	110027	n-プロピルベンゼン					○	△	~	
	110028	n-ペンタン					○	△	~	
110029	trans-2-ブテン					○	△	~		
110030	trans-2-ペンテン					○	△	~		
110031	イソブタン					○	○	~		
110032	メチルシクロヘキサン			○	○	○	△	~		
110033	メチルシクロペンタン					○	△	~		
110034	ヘキサン(構造不明)						△	~		
110035	天然ガス成分(エタン、プロパン、ブタン等)						△	~		
110099	その他炭化水素系(物質不明)						-	~		
アルコール系	200100	メチルアルコール		○	○	○		○	~	
	200200	エチルアルコール			○	○		○	~	
	200300	イソプロピルアルコール	○		○	○		○	~	
	200400	n-ブチルアルコール			○			○	~	
	200500	イソブチルアルコール						○	~	
	210002	n-プロピルアルコール			○	○		○	~	
	210004	ブタノール(構造不明)	○			○		△	~	
	210006	2-アミノエタノール						△	~	
210007	クレゾール						△	~		

○はセンサとしてデータのある物質

(測定能力○:対象物質を定量できることを示す性能試験結果がある。△:性能試験結果はないが、類似物質が測定可能であることから、測定可能と判断できる(要科学的根拠)。×:対象物質を測定不可能である。 -:対象物質の測定能力が不明である。)

物質グループ	物質詳細コード	物質詳細名	対象事業所					測定能力 ○:測定可 △:測定可 (データなし) ×:測定不可 -:データなし	測定範囲 (ppm)	精度 (指示誤差等)
			塗装	接着	印刷	化学用品製造	工業用洗浄			
ケトン系	300100	アセトン		○		○		○	~	
	300200	メチルエチルケトン	○	○	○	○		○	1 ~ 3000	
	300300	メチルイソブチルケトン	○		○	○		△	~	
	310001	シクロヘキサノン			○	○		△	~	
	310006	イソホロン			○	○		-	~	
エステル系	400100	酢酸エチル	○	○	○	○		○	1 ~ 3000	
	400200	酢酸ブチル	○		○	○		△	~	
	410003	酢酸ノルマルプロピル			○	○		△	~	
	410004	酢酸イソブチル			○			△	~	
	410010	乳酸エチル						△	~	
	410011	酢酸ビニル				○		△	~	
	410099	その他エステル系(物質不明)						-	~	
グリコール系	500100	エチレングリコール			○	○		△	~	
エーテル/ グリコールエーテル系	600100	エチレングリコールモノメチルエーテル						△	~	
	600300	エチレングリコールモノブチルエーテル			○	○		△	~	
	600400	プロピレングリコールモノメチルエーテル			○	○		-	~	
	600500	ジメチルエーテル						△	~	
	610003	プロピレングリコールジメチルエーテル						-	~	
	610011	エチレンオキシド						△	~	
	610099	その他エーテル系/グリコールエーテル系(物質不明)						-	~	
ハロゲン系	800100	ジクロロメタン				○	○	○	~	
	800200	クロロホルム						○	~	
	800300	トリクロロエチレン					○	○	~	
	800400	テトラクロロエチレン					○	○	~	
	810007	クロロメタン				○		○	~	
	810008	1,2-ジクロロエタン						○	~	
	810009	クロロエチレン						-	~	
	810010	テトラフルオロエチレン						×	~	
	810011	クロロエタン						○	~	
	810012	ジクロロメタン/トリクロロエチレン/トリクロロエチレン以外の塩素系溶剤					○	-	~	
	810013	HFC系の工業用洗浄剤					○	△	~	
	810014	その他のフッ素系工業用洗浄溶剤					○	△	~	
	810015	N-ブロモプロパン					○	-	~	
	810017	臭化メチル						-	~	
	810018	トリクロロエタン(構造不明)						-	~	
その他の単体溶剤	900400	N,N-ジメチルホルムアミド				○		△	~	
	910002	ホルムアルデヒド				○		-	~	
	910003	二硫化炭素				○		-	~	
	910004	アクリロニトリル				○		△	~	
	910099	別記以外の単体溶剤(物質不明)						-	~	
	石油系混合溶剤	1000200	工業ガソリン2号(ゴム揮発油)		○		○		-	~
1000400		工業ガソリン4号(ミネラルスピリット)						△	~	
1000500		工業ガソリン5号(クリーニングソルバント)						△	~	
1000900		ソルベントナフサ(コールタールナフサ)						-	~	
1010001		n-パラフィン系					○	-	~	
1010002		トパラフィン系					○	-	~	
1010004		高沸点溶剤			○			-	~	
1010005		ナフテン系					○	-	~	
1110001		石油系炭化水素類	○					△	~	
1110002		炭素数が4~8までの鎖状炭化水素				○		△	~	
1110003		n-パラフィン系/iso-パラフィン系/ナフテン系以外の炭化水素系溶剤					○	△	~	
1110004		灯油等						△	~	
1110005		原油						-	~	
1110006	シンナー等の混合溶剤						△	~		
1110007	ナフサ					○	-	~		
特定できない物質	9910000	特定できない物質	○	○	○	○		-	~	
物質数			6	4	13	24	12	1		

○はセンサとしてデータのある物質

注：上記項目等について、次のことが確認できる性能試験結果等の参考資料（データ類）を提出すること。

- ・ 性能試験方法の妥当性
- ・ 性能試験結果の解釈の妥当性
- ・ 実証対象製品の実用面での妥当性など

3.5 申請時の区分と事業所で採取した試料の測定希望

区分：一般的な規制対象施設、その他

事業所採取試料測定希望

4. 実証試験の内容

4.1 試験期間

実証試験は平成 22 年 1 月 18 日から 2 月 4 日の期間において、以下の表 4-1 に示す試験スケジュールに基づき実施した。また、実証試験に関しては「平成 21 年度 環境技術実証事業 実施要領」に従い実施した。

表 4-1 試験スケジュール

1月18日(月)	1月19日(火)	1月20日(水)	1月21日(木)	1月22日(金)
比較機、試験機 据付調整、準備	予備試験	→	トルエンの繰返し 性、直線性、応答 時間	→ 干渉影響試験 準備・予備試験
1月25日(月)	1月26日(火)	1月27日(水)	1月28日(木)	1月29日(金)
干渉影響試験 (酸素、二酸化炭 素、水分)	トリクロロエチレ ンの繰返し性、直 線性、応答時間	模擬ガス (VOC 5 成分) の繰返し性、 直線性、応答時間		
2月1日(月)	2月2日(火)	2月3日(水)	2月4日(木)	2月5日(金)
		事業所における実 際の試料測定試験 GL-103 の缶ボン ベ (水素) 試験	→ 撤去作業	

4.2 実証対象試験機の台数

表 4-2 に実証製品、及び比較用として使用した公定法測定機の仕様の一部を示した。

試験に供する実証製品の台数は、性能のばらつき等を加味して各 2 台とした。

なお、比較用として使用の公定法測定機は NDIR 及び FID 各 1 台とした。

表 4-2 実証製品、公定法比較機の仕様の一部

型番	測定原理	測定範囲	試料採取流量	備考
FTVR-02	酸化物半導体ガスセンサ	1~3,000 ppm(C ₇ H ₈ 換算)	0.8 L/min	
NV-370	触媒酸化+NDIR(CO ₂)	0~1,000/2,000/5,000 ppmC	1 L/min	公定法(堀場製)
GHT-200	FID	0~10 から 10,000 ppmC	0.5 L/min	〃(東亜 DKK 製)

4.3 実証項目

本実証試験では、実証製品の個別の物質の測定能力は、原則として申請者が提出する書類を参考にしている。ただし、今年度試験を実施する簡易測定機の基本的な測定物質と考えられるトルエンについては、本実証試験でも測定した。また、一般に、VOC取扱事業所(工程)では、複数の種類のVOCが同時に存在しており、本実証試験ではこれらを模した混合ガス(模擬ガス)を包括的に測定した。表4-3に実証項目別の視点と方法について示した。

表4-3 実証項目別の視点と方法

項目	指標	視点			方法	
		信頼性	実用性	簡便性	書類	実証試験
1. 個別の物質測定に係る基本性能 評価項目 (書類確認+実測)						
①測定範囲		○			○	—
②繰返し性、再現性	偏差等	○			○	◎
③直線性	偏差等	○			○	◎
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	○			○	—
2. 混合物質測定に係る基本性能 評価項目 (実測)						
①測定範囲		○	○		—	—
②繰返し性	偏差等	○	○		—	◎
③直線性	偏差等	○	○		—	◎
④干渉影響試験	比率等	○	○		—	—
⑤応答時間	時間	○	○		—	◎
⑥ppmC換算		○	○		—	◎
3. 事業所における実際の試料測定に係る評価項目 (オプション)						
①繰返し性	偏差等	○	○		—	◎
②他分析法(公定法)との比較	相関等	○	○		—	◎

注：方法の◎印は、実証に当たって重視される項目で、実測等によってデータを取得する。

1及び2は分析対象物質又は類似物質の市販標準品で調製した試料、3は事業所における実際の試料を測定する。

4.4 実証試験実施場所

基本性能試験は、横浜市環境科学研究所 標準ガス試験室で実施した。

事業所における実際の試料測定試験は、東京都産業技術研究センターの塗装試験施設でバッグへの試料採取を実施し、横浜市環境科学研究所で測定を実施した。

5 実証試験実施方法

5.1 基本性能試験

試験は、今年度の実証対象技術として選定された4件（本実証対象技術を含む）及び比較機（公定法測定機）に、試験用ガスをマニフォールドに導入し、同時に測定する方法で実施した。図5-1に実証試験における測定等の基本流路系統図を示した。

なお、本実証製品（FTVR-02）では、試験用ガスに極度に乾燥したガスを使用した場合、検量線の範囲を外れてしまうために、図5-1に示すように調湿器を接続し、試験した。また、デジタル指示値を読み取るとともに、付属ソフトウェアにより、測定データをリアルタイム（10秒ごと）でパソコンに取り込んで確認した。

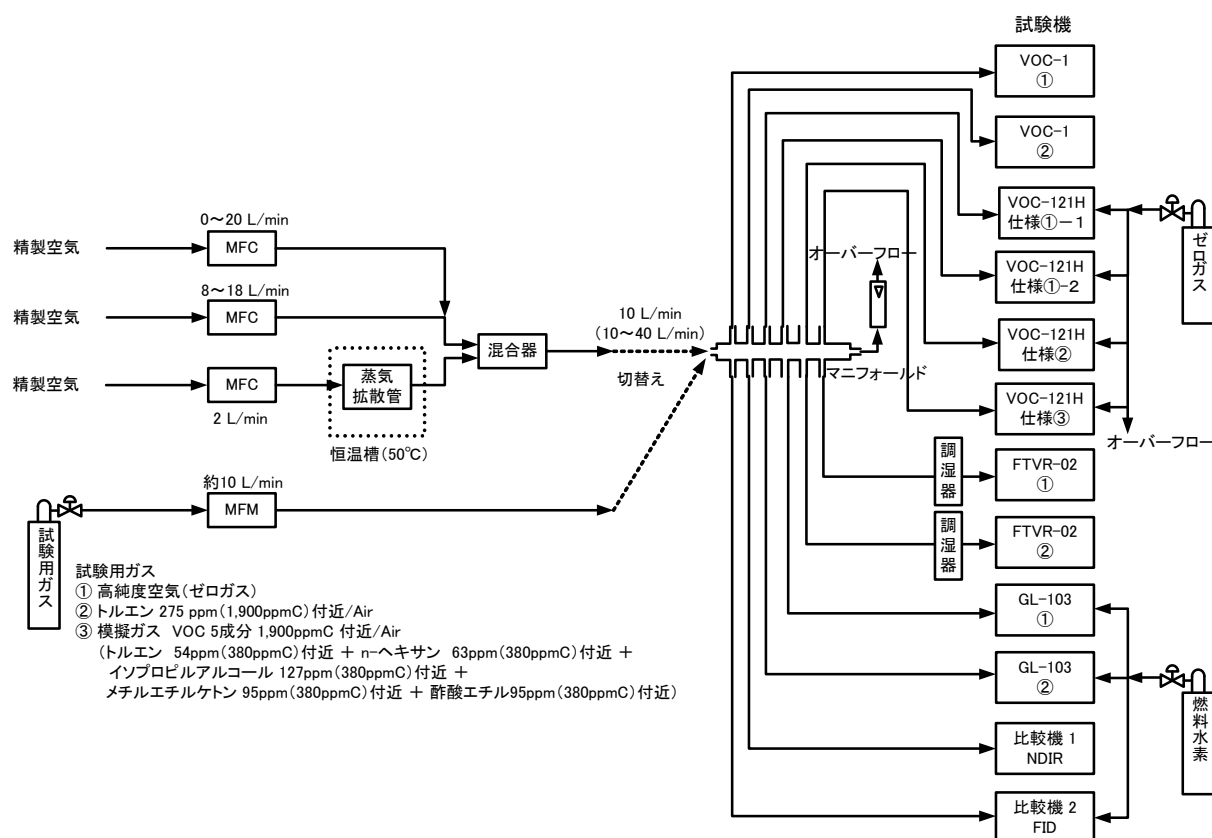


図5-1 実証試験における測定等の基本流路系統図

- * トルエンは蒸気圧が低く、高濃度では高压容器詰めガスとして充填できない。また、数百 ppm でも、充填圧が低い。そこで、原則として蒸気拡散管法にて調製したガスを用いて試験した。蒸気拡散管法の調製濃度は 275 ppm (1,900 ppmC) 付近の高压容器詰めトルエンガスで値付けした。
- * 各試験ガスは原則として各 10 分間程度導入して、その指示値を読んだ。

(1) 繰返し性、再現性、直線性、応答時間 試験

① トルエン、トリクロロエチレンの繰返し性、直線性、応答時間 試験

蒸気拡散管法でトルエン 180 ppm (1,260 ppmC) 付近、300 ppm (2,100 ppmC) 付近、トリクロロエチレン 500 ppm (1,000 ppmC) 付近のガスを調製し、繰返し性、直線性試験を実施した。

直線性試験は希釈用の精製空気の流量を変化させガス濃度を調製し、試験を実施した。

応答時間は繰返し性試験時に、トルエン 176 ppm (1,230 ppmC)、模擬ガス (VOC 5 成分) を導入してから 10 分後の指示値を 100 として、90 %、98 % 応答時間を求めた。

試験パターンを図 5-2 に示した。

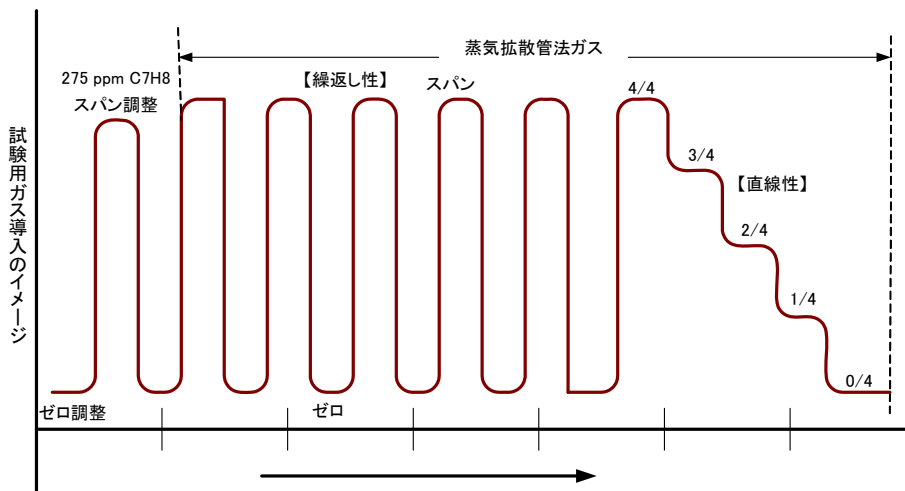


図 5-2 繰返し性、直線性試験パターン

② 模擬ガスの繰返し性、直線性、応答時間 試験

模擬ガス (VOC 5 成分 : 1,900 ppmC 付近) の試験は、標準ガス分割器 (5 分割器) を用いて分割調製し、繰返し性、直線性試験を実施した。応答時間は繰返し性試験時に測定した。試験用ガスの調製方法を図 5-3 に示した。なお、試験パターンは図 5-2 と同じとした。

試験に用いた高圧容器詰め模擬ガスの各成分、各濃度は以下のとおりである。

イソプロピルアルコール : 124 ppm (372 ppmC)、n-ヘキサン : 62.6 ppm (376 ppmC)、酢酸エチル : 94.2 ppm (377 ppmC)、メチルエチルケトン : 110 ppm (440 ppmC)、トルエン : 52.7 ppm (369 ppmC)、VOC トータルとして 444 ppm (1,933 ppmC)

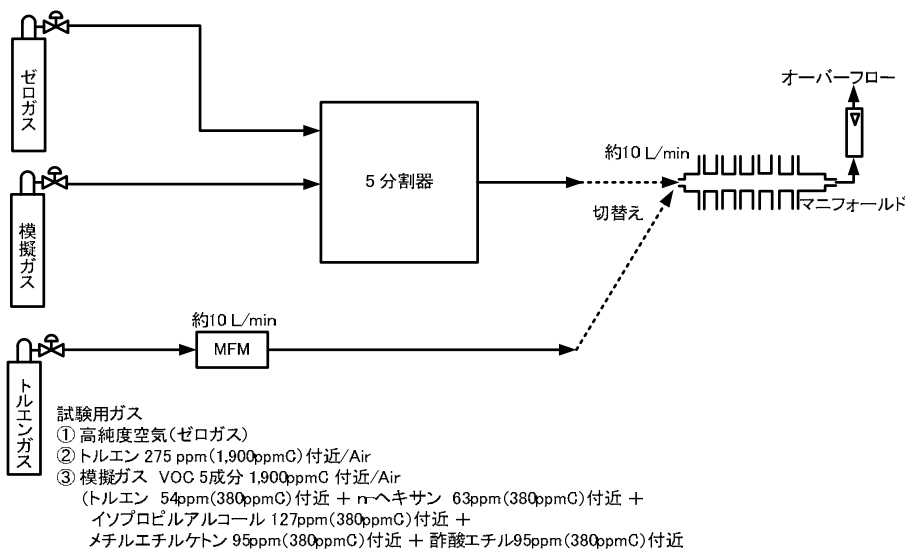


図 5-3 模擬ガスの繰返し性、直線性試験の試験用ガスの調製

③ 再現性（ドリフト）試験

試験期間中（2週間）に、275 ppm（1,900 ppmC）付近の高圧容器詰めトルエンを3回導入した時の各々の指示値を読み、初回の指示値からの偏差を調べた。

(2) 干渉影響試験

干渉影響試験は酸素、二酸化炭素、水分について実施した。

試験はゼロガスにそれぞれ、窒素、二酸化炭素、水分を添加調製して実施すると共に、蒸気拡散管法でトルエン 180 ppm（1,260 ppmC）付近に調製する希釈ガスにそれぞれ、窒素、二酸化炭素、水分を添加調製して実施した。

① 酸素影響試験

酸素影響試験の酸素濃度は 21、15、10 %について試験を実施した。試験用ガスの調製方法を図 5-4 に、試験パターンを図 5-5 に示した。

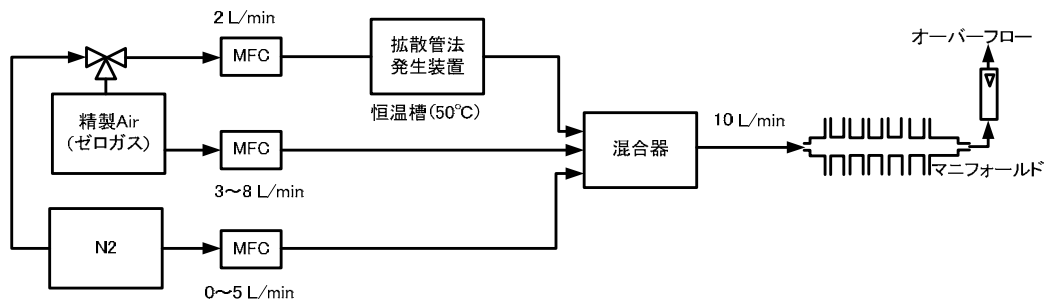


図 5-4 酸素影響試験の試験用ガスの調製

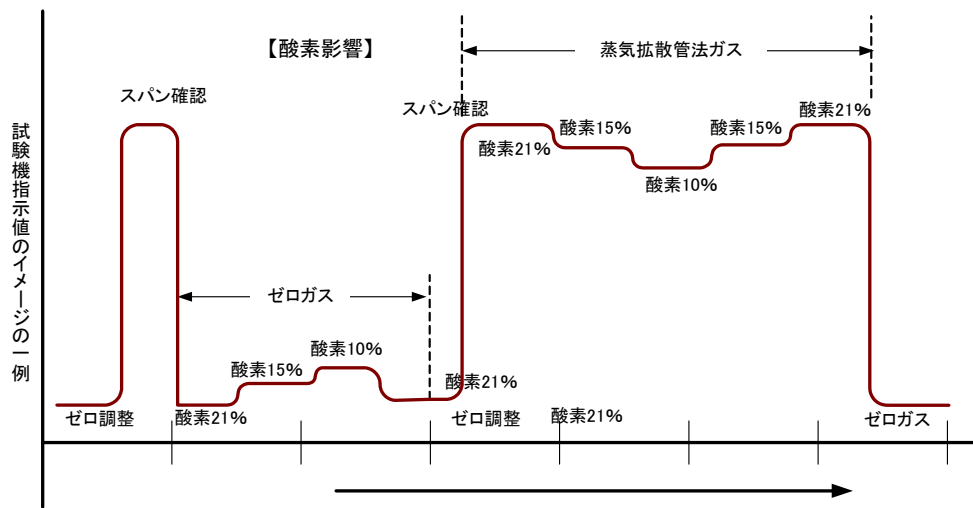


図 5-5 酸素影響試験のパターン

② 二酸化炭素影響試験

二酸化炭素影響試験の二酸化炭素濃度は 2,000、1,500、1,000、500 ppm について試験を実施した。試験用ガスの調製方法を図 5-6 に、試験パターンを図 5-7 に示した。

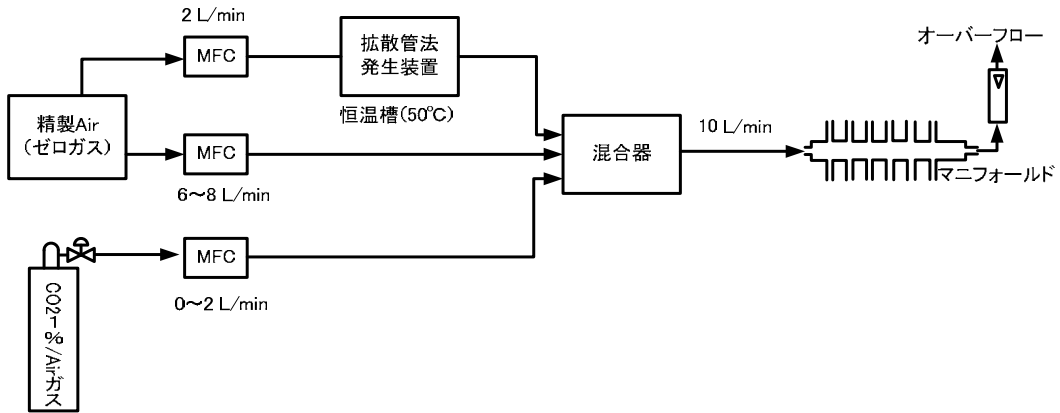


図 5-6 二酸化炭素影響試験の試験用ガスの調製

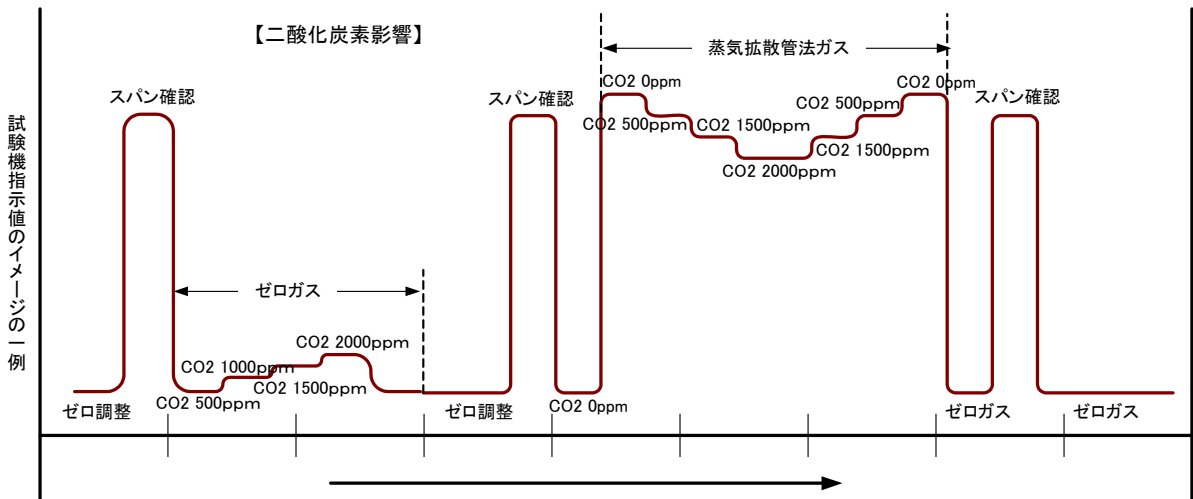


図 5-7 二酸化炭素影響試験のパターン

③ 水分影響試験

水分影響試験の水分濃度は 25 °C 付近における相対湿度 80、60、30 % について試験を実施した。試験用ガスの調製方法を図 5-8 に、試験パターンを図 5-9 に示した。

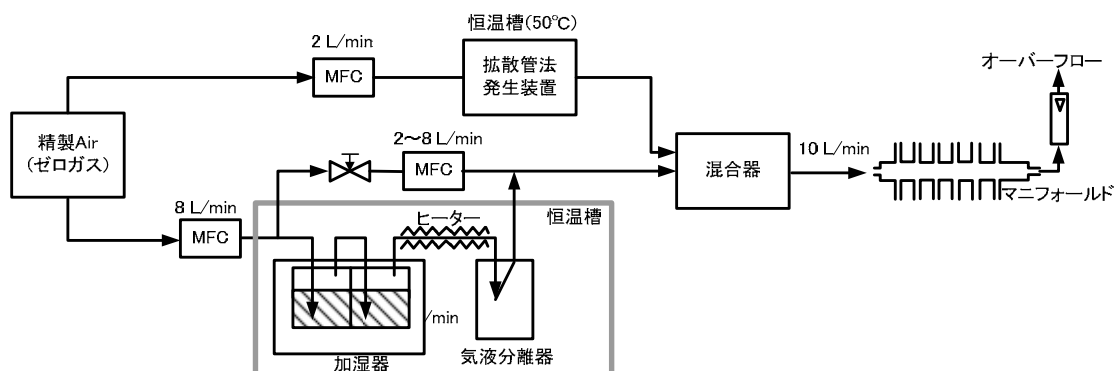


図 5-8 水分影響試験の試験用ガスの調製

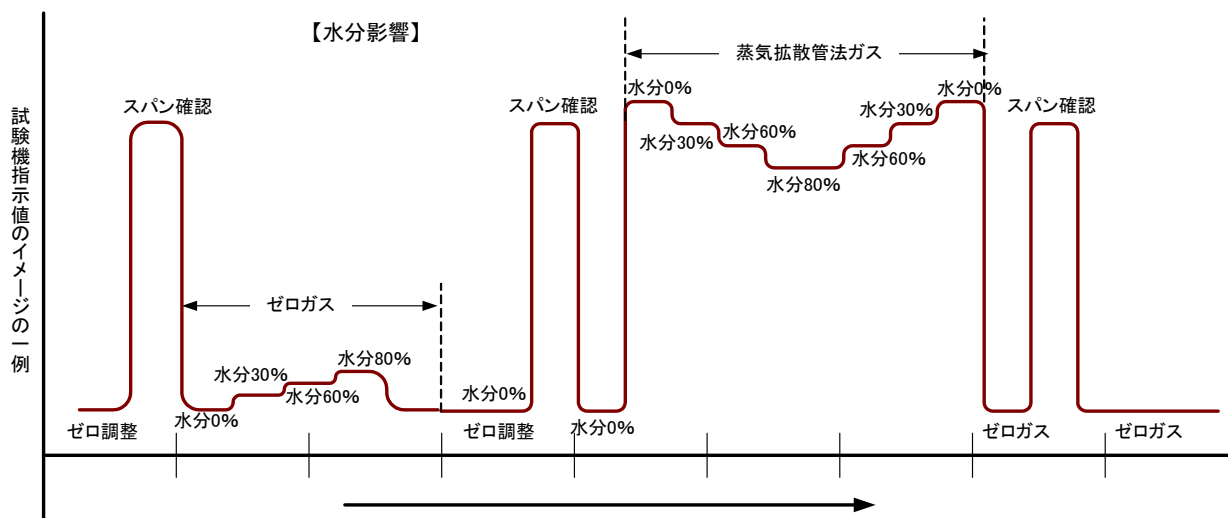


図 5-9 水分影響試験のパターン

5.2 事業所における実際の試料測定試験

塗料を霧状に噴霧して被塗物に塗り付けるスプレー塗布工程において、塗料塗布時の排出ガスを 50 L のバッグに採取した。使用した塗料は、工場内塗装において最も使用されるメラミン樹脂塗料を、スプレー塗布に適した粘度にメラミンシンナー2 種（表 5-1）で希釈して使用した。

表 5-2 に示す 2 種の組成の塗料を噴霧中、排気ダクトからの VOC 濃度が各々 1,000 ppmC 程度となるように調製した。2 種の塗料について、バックグラウンド測定用各 1 個、試料ガス測定用各 4 個を 50 L バッグに採取した（合計 10 個）。

なお、使用したバッグの仕様は以下のとおりである。

- ・ テドラー R バッグ 50 L（1 ヶロ、キャップ付）A タイプ
- ・ 容量（L）：50、大きさ（mm）：600×750、ノズル径：8 mm φ、フッ化ビニル樹脂製

表 5-1 MSDS による希釈前の塗料、希釈溶剤の組成と割合

メラミン樹脂塗料組成(希釈前)(%)		メラミンシンナーNo.1組成(%)		メラミンシンナーNo.2組成(%)	
キシレン	9.9	トルエン	95	キシレン	67
エチルベンゼン	4.3	n-ブチルアルコール	5	エチルベンゼン	29
n-ブチルアルコール	10~15			n-ブチルアルコール	4
ホルムアルデヒド	0.5				

塗料：メラミン樹脂塗料（エミーラック 050-1205 白色 ロックペイント（株）製）

メラミン樹脂塗料不揮発分（希釈前）（%）：69.7 %

希釈溶剤：メラミン樹脂塗料用シンナーNo.1（エミーシンナー016-1134 ロックペイント（株）製）

メラミン樹脂塗料用シンナーNo.2（エミーシンナー016-1137 ロックペイント（株）製）

希釈割合 塗料：希釈溶剤=100：35

メラミン樹脂塗料不揮発分（希釈後）（%）：51.6 %

表 5-2 MSDS による希釈後の塗料、希釈溶剤の組成と割合

メラミン樹脂塗料No.1 組成(希釈後)(%)		メラミン樹脂塗料No.2 組成(希釈後)(%)	
トルエン	24.6	トルエン	—
キシレン	7.3	キシレン	24.7
エチルベンゼン	3.2	エチルベンゼン	10.7
n-ブチルアルコール	8.7~12.4	n-ブチルアルコール	8.4~12.1
ホルムアルデヒド	0.4	ホルムアルデヒド	0.4

表 5-2 の塗料の組成（%）から、VOC の見かけ上の C 数（測定したトータル VOC 濃度 ppmC から、ppm 値を算出する係数に利用）は以下とした（表の質量%からモル%を計算して算出）。

メラミン樹脂塗料 No.1：6.22

メラミン樹脂塗料 No.2：6.65

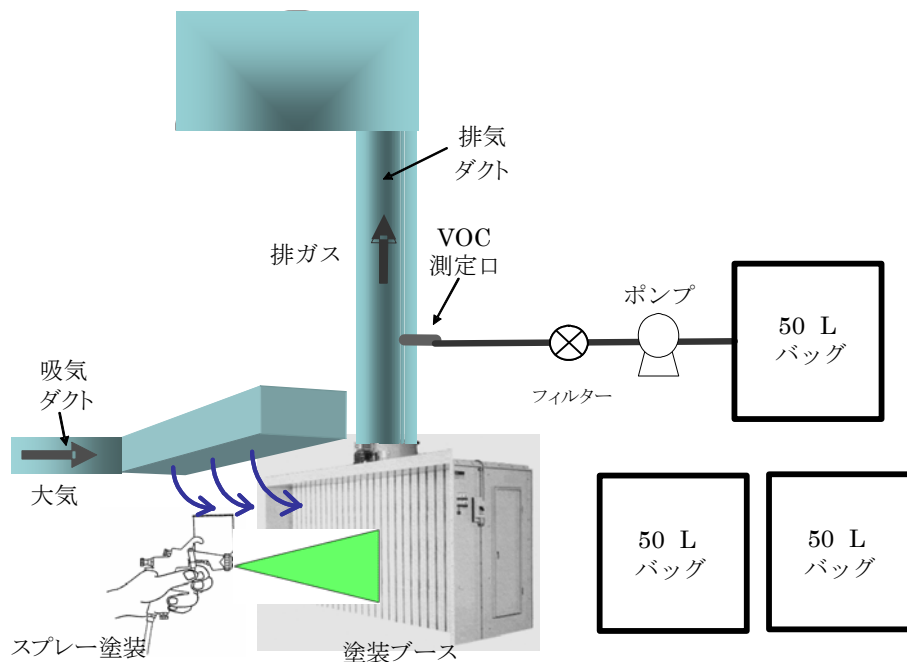


図 5 - 1 0 塗布工程における試料採取の概要

東京都産業技術研究センターで採取した 50 L バッグ 10 個を、横浜市環境科学研究所に運び、測定を実施した。

実際の試料測定試験の流路系統図を図 5 - 1 1 に示した。

試験は繰返し性及び公定法比較機 (NDIR 及び FID) の指示値から算出した VOC 濃度と測定値との比較とした。繰返し性については、塗料塗布時やバッグへの試料採取時の状況により、濃度の変動するので、公定法比較機の測定値を用いた補正を実施して評価した。

なお、測定値は塗料を噴霧していない状態で同様に 50 L バッグに採取し測定した値を、バックグラウンド値として補正した。

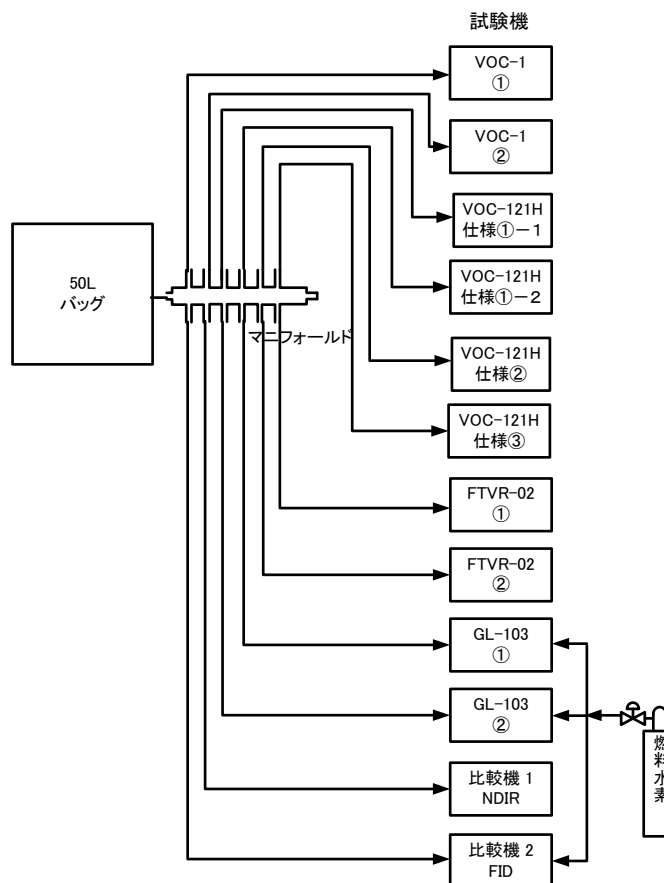


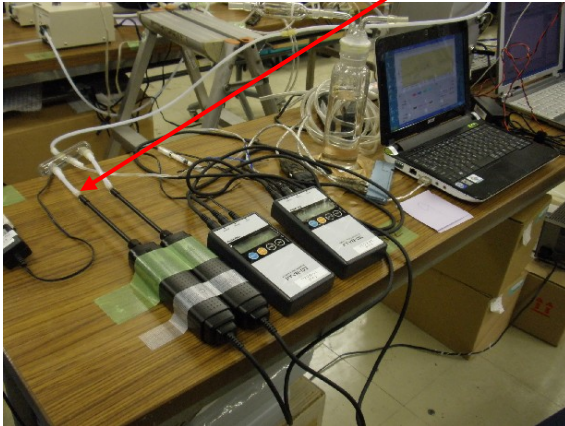
図 5 - 1 1 実際の試料測定試験の流路系統図

6. 実証試験結果と検討

試験実施状況の写真を示した。

使用した試験機2台のうち、1台をE-1、1台をE-2とした。

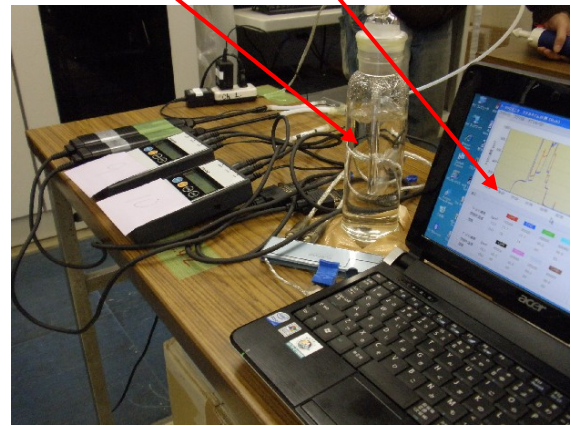
試料ガス供給ライン



FTVR-02

調湿器

データロガー



FTVR-02



試験全体の状況



比較機 (NDIR、FID)



試験用ガス調製装置

精製用スクラバー

加湿器

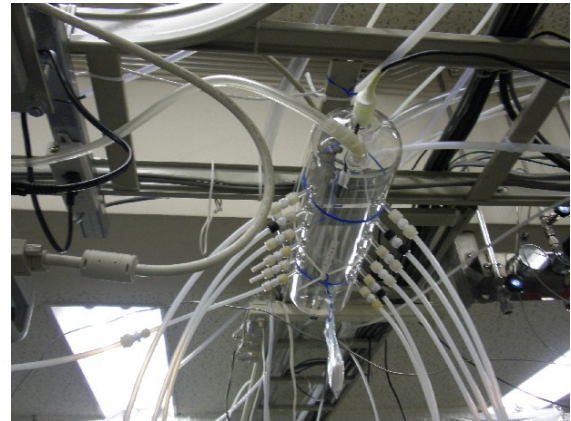


試験用ガス調製装置



試験用ガス調製装置

蒸気拡散管用恒温槽



マニフォールド

6.1 繰返し性試験

(1) 試験結果

試験結果を表6-1に示した。

なお、偏差 (%) = (指示値 - 平均値) ÷ スパン平均値 × 100 とした。

表6-1 繰返し性試験結果 (1)

試験日: 2010年 1月20日(水)					比較機		試験機	
					HOR製	TD製	FTVR-02	
ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	時刻	比較機A	比較機B	E-1	E-2
ゼロ調整	Air	0	0	10:18	0	0	0	0
スパン調整	C7H8	273	1911	10:32	1911	1911	3000	3000
							↑ゼロAirでゼロ校正 ↓大気精製でゼロ校	
試験日: 2010年 1月21日(木)								
ゼロ	Air	0	3	15:50	4	2	0	0
スパン	C7H8	299	2095	16:15	2103	2087	1480	821
ゼロ	Air	1	7	16:35	7	6	0	0
スパン	C7H8	299	2093	16:45	2107	2080	1076	737
ゼロ	Air	1	6	17:00	7	6	0	1
スパン	C7H8	299	2094	17:10	2109	2079	1139	752
ゼロ	Air	1	7	17:25	8	7	0	2
スパン	C7H8	299	2093	17:33	2108	2078	1094	749
ゼロ	Air	1	8	17:43	9	8	0	5
スパン	C7H8	299	2094	17:55	2108	2079	1367	760
繰返し性			ZERO平均値		7.0	5.7	0.0	1.6
(平均値からの偏差): %			最大値偏差		0.1	0.1	0.0	0.4
			最小値偏差		-0.1	-0.2	0.0	-0.2
			SPAN平均値		2107	2081	1231	764
			最大値偏差		0.1	0.3	20.2	7.5
			最小値偏差		-0.2	-0.1	-12.6	-3.5

表6-1 繰返し性試験結果(2)

ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	時刻	比較機		試験機	
					HOR製	TD製	FTVR-02	
					NDIR	FID	酸化物半導体ガス	
					比較機A	比較機B	E-1	E-2
					ppmC	ppmC	ppm	ppm
試験日:2010年 1月22日(金)								
ゼロ	Air	0	0	10:25	0	0	0	0
スパン	C7H8	177	1241	10:50	1265	1217	255	262
ゼロ	Air	1	5	11:02	6	4	0	0
スパン	C7H8	176	1230	11:20	1244	1217	258	266
ゼロ	Air	0	3	11:32	2	5	0	0
スパン	C7H8	175	1228	11:45	1244	1213	254	263
ゼロ	Air	1	4	11:58	2	5	0	0
スパン	C7H8	175	1227	12:10	1242	1212	253	263
ゼロ	Air	0	3	12:22	1	5	0	0
スパン	C7H8	175	1227	12:35	1241	1213	256	266
繰返し性 (平均値からの偏差):%			ZERO平均値		2.2	3.7	0.0	0.0
			最大値偏差		0.3	0.1	0.0	0.0
			最小値偏差		-0.2	-0.3	0.0	0.0
			SPAN平均値		1247	1214	255	264
			最大値偏差		1.4	0.2	1.1	0.8
			最小値偏差		-0.5	-0.2	-0.9	-0.8
試験日:2010年 1月27日(水) ↑加湿器あり								
ゼロ調整	Air	0	0	10:00	0	0	0	0
スパン調整	C7H8	273	1911	10:12	1911	1911	282	255
ゼロ	Air	0	0	10:23	6	4	0	0
スパン	VOC 5成分	444	1933	10:34	1879	1593	159	147
ゼロ	Air	0	0	10:45	7	5	25	20
スパン	VOC 5成分	444	1933	10:53	1879	1604	207	179
ゼロ	Air	0	0	11:06	5	4	57	44
スパン	VOC 5成分	444	1933	11:17	1877	1604	270	220
ゼロ	Air	0	0	11:26	9	5	121	102
スパン	VOC 5成分	444	1933	11:37	1875	1602	348	251
ゼロ	Air	0	0	11:47	8	5	154	123
スパン	VOC 5成分	444	1933	11:58	1872	1601	492	277
繰返し性 (平均値からの偏差):%			ZERO平均値		7.0	4.7	71.4	57.8
			最大値偏差		0.1	0.0	28.0	30.4
			最小値偏差		-0.1	0.0	-24.2	-26.9
			SPAN平均値		1876	1601	295	215
			最大値偏差		0.1	0.2	66.7	29.0
			最小値偏差		-0.2	-0.5	-46.1	-31.6
試験日:2010年 1月26日(火) ↑加湿器あり								
ゼロ	Air			10:18	0	2	0	0
スパン	トリクロエチレン	484	969	10:30	975	1021	0	29
ゼロ	Air			10:40	4	4	0	0
スパン	トリクロエチレン	484	969	10:50	970	1020	0	27
ゼロ	Air			11:00	5	4	0	0
スパン	トリクロエチレン	484	969	11:09	971	1021	0	27
ゼロ	Air			11:18	5	4	0	0
スパン	トリクロエチレン	484	969	11:27	968	1019	0	26
ゼロ	Air			11:35	7	5	0	0
スパン	トリクロエチレン	484	969	11:43	960	1019	0	25
繰返し性 (平均値からの偏差):%			ZERO平均値		4.2	3.7		0.0
			最大値偏差		0.3	0.1		0.0
			最小値偏差		-0.4	-0.2		0.0
			SPAN平均値		969	1020		27
			最大値偏差		0.6	0.1		8.2
			最小値偏差		-0.9	-0.1		-6.7

繰返し試験時のスパン指示値の平均値とガス濃度との偏差 (%) を表 6-2 に示した。

表 6-2 スパン指示値の平均値とガス濃度との偏差 (%)

ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	試験機	
				FTVR-02	
				酸化物半導体ガスセンサ	
				E-1	E-2
高圧容器詰	C7H8	273	1911		
スパン	C7H8	299	2094	311.8	155.5
スパン	C7H8	176	1230	45.0	50.0
高圧容器詰	VOC 5成分	444	1933	-33.4	-51.6
スパン	トリクロロエチレン	484	969	-100.0	-94.5

(2) 結果の考察

繰返し試験結果は、トルエン 176 ppm の試験で ±1 % と偏差が小さかったものの、濃度の高い領域などで大きな偏差を示した。

この原因として、センサそのものの応答時間の遅さと、前段に設置した調湿器による応答遅れが加算されたことによると推定できる。調湿器は当初、水の上部にガスを通す形を考えていたが、実証申請機関の要望により、試験時は図 6-1 のようにバブリングさせて使用した。

応答の状況を図 6-2、6-3、6-4 に示した。

トルエン 299 ppm の 1 回目のガスは高濃度のガスを導入し、濃度を下げることで所定の濃度に調製したが、応答が追いついていないため、高めの指示値を示した。模擬ガス (VOC 5 成分) の場合は、水溶性のイソプロピルアルコール、酢酸エチル、メチルエチルケトンが含まれているために、ゼロ点を含めて徐々に指示値が上昇する傾向が顕著であった。

トリクロロエチレンの場合は、指示値が低く、E-1 では、ゼロであった。

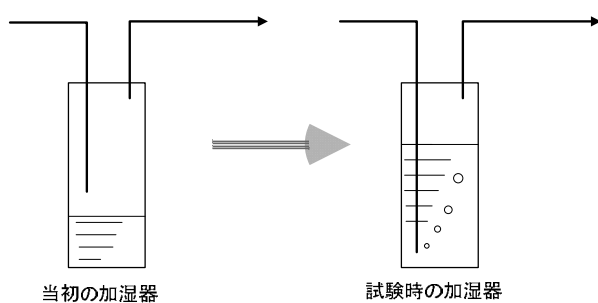


図 6-1 設置した調湿器

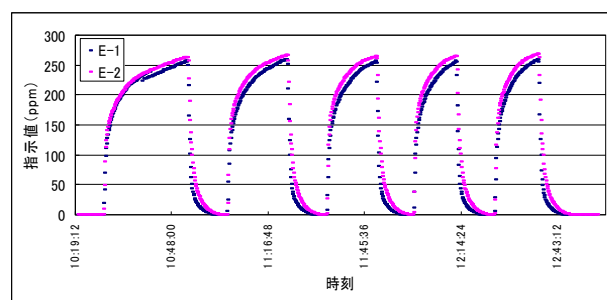


図 6-2 トルエン 176 ppm

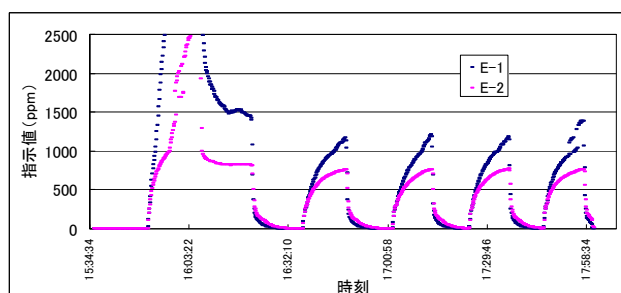


図 6-3 トルエン 299 ppm

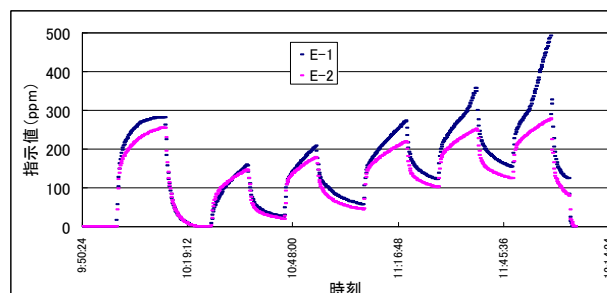


図 6-4 模擬ガス (VOC 5 成分) 443.5 ppm

6.2 再現性（ドリフト）試験

結果を表6-3に示した。再現性（ドリフト）試験は、275 ppm（1,900 ppmC）付近の高圧容器詰めトルエンガス導入時の指示値を読み、初回の指示値からの偏差を調べることにした。しかし、濃度が高い領域のためか、検量線の範囲を超えてオーバースケール（3,000 ppm）となることもあり、指示値が不安定で、本試験の評価ができなかった。

表6-3 再現性（ドリフト）試験結果

					試験機	
					FTVR-02	
					酸化物半導体ガス	
ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	時刻	E-1 ppm	E-2 ppm
試験日:2010年 1月20日(水)						
ゼロ調整	Air	0	0	10:18	0	0
スパン調整	C7H8	273	1911	10:32	3000	3000
試験日:2010年 1月27日(水)						
ゼロ調整	Air	0.0	0.0	10:00	0	0
スパン調整	C7H8	273	1911	10:12	282	255
試験日:2010年 2月3日(水)					偏差(%)	
ゼロ調整	Air	0	0.0	14:18	0	0
スパン調整	C7H8	273	1911	14:35	3000	716
					偏差(%)	
					0.0	-76.1

6.3 応答時間試験

繰り返し性試験時に、トルエン 176 ppm（1,230 ppmC）、模擬ガス（VOC 5 成分）を導入してから 10 分後の指示値を 100 として、90 %、98 % 応答時間を求めた。

しかし、10 分経過後も指示値の上昇が見られた。なお、本試験は試験用ガス供給ラインを含んだ試験であり、機器単体でのものではない。

表6-4 応答時間試験結果

		FTVR-02	
		酸化物半導体ガスセン	
		E-1	E-2
C7H8	90%応答時間(秒)	360	320
176ppm	98%応答時間(秒)	550	530
VOC 5成	90%応答時間(秒)	280	340
分	98%応答時間(秒)	480	530

6.4 直線性試験

(1) 試験結果

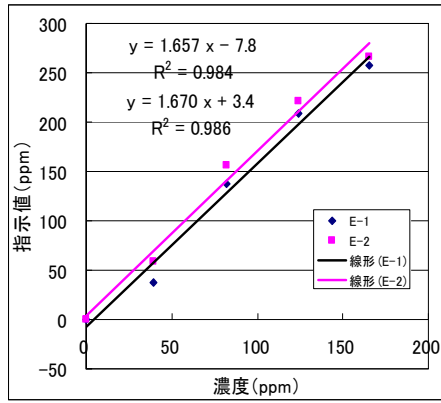
試験結果を表6-5に示した。

表6-5 直線性試験結果

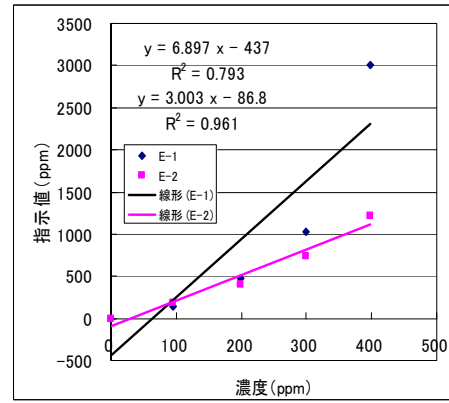
ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	時刻	比較機		試験機	
					HOR製	TD製	FTVR-02	
					NDIR	FID	酸化物半導体ガス	
					比較機A	比較機B	E-1	E-2
					ppmC	ppmC	ppm	ppm
試験日: 2010年 1月21日(木) ↓大気精製でゼロ校正								
ゼロ調整	Air			12:15	5	2	0	0
スパン(4/4)	C7H8	166	1159	12:25	1175	1143	258	266
スパン(3/4)	C7H8	124	866	12:40	872	860	209	221
スパン(2/4)	C7H8	82	572	12:50	579	566	137	156
スパン(1/4)	C7H8	39	274	13:00	278	269	37	59
ゼロ(0/4)	Air	0	1	13:20	2	0	0	0
直線性(4/4値からの偏差): %				3/4	-0.8	0.3	6.0	8.1
				2/4	-0.7	-0.5	3.1	8.6
				1/4	-1.3	-1.4	-10.7	-2.8
				0/4	0.2	0.0	0	0
試験日: 2010年 1月27日(水) ↑加湿器あり								
スパン(4/4)	C7H8	398	2786	14:42	2792	2781	3000	1219
スパン(3/4)	C7H8	299	2093	14:55	2099	2088	1028	741
スパン(2/4)	C7H8	199	1390	15:05	1402	1378	479	403
スパン(1/4)	C7H8	96	671	15:25	680	662	146	182
ゼロ(0/4)	Air	0	3	15:45	4	2	0	0
直線性(4/4値からの偏差): %				3/4	0.2	0.1	-40.7	-14.2
				2/4	0.2	-0.5	-34.0	-16.9
				1/4	-0.6	-1.2	-20.1	-10.1
				0/4	0.1	0.1	0	0
試験日: 2010年 1月26日(火) ↑加湿器なし								
ゼロ(0/5)	Air	0	0	12:48	1	2	0	0
スパン(5/5)	VOC 5成分	444	1933	13:00	1866	1592	97	47
スパン(4/5)	VOC 5成分	355	1547	13:10	1495	1275	55	30
スパン(3/5)	VOC 5成分	266	1160	13:18	1126	960	25	16
スパン(2/5)	VOC 5成分	177	773	13:28	753	640	7	5
スパン(1/5)	VOC 5成分	89	387	13:35	379	321	0	0
ゼロ(0/5)	Air	0	0	13:44	5	3	0	0
直線性(5/5値からの偏差): %				4/5	0.1	0.1	-23.3	-16.2
				3/5	0.3	0.3	-34.2	-26.0
				2/5	0.4	0.2	-32.8	-29.4
				1/5	0.3	0.2	-20.0	-20.0
				0/5	0.2	0.1	0.0	0.0
試験日: 2010年 1月26日(火) ↑加湿器あり								
スパン(4/4)	トリクロロエチレン	464	927	13:35	927	1069	0	24
スパン(3/4)	トリクロロエチレン	348	695	13:42	695	810	0	16
スパン(2/4)	トリクロロエチレン	232	464	13:50	466	536	0	7
スパン(1/4)	トリクロロエチレン	116	232	14:00	239	257	0	1
ゼロ(0/4)	Air	0	0	12:45	-1	1	0	0
直線性(4/4値からの偏差): %				3/4	0.0	0.8	-	-8.3
				2/4	0.3	0.2	-	-20.8
				1/4	0.8	-0.9	-	-20.8
				0/4	-0.1	0.0	-	0.0

(2) 結果の考察

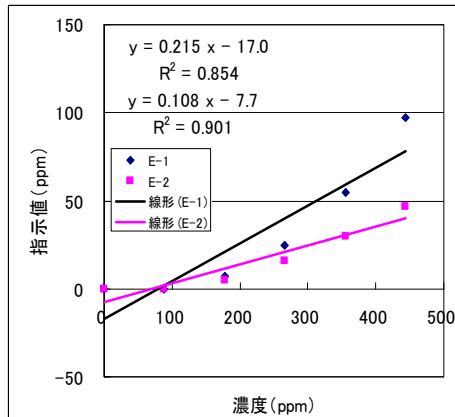
直線性試験結果は、トルエン 166 ppm の試験では、±10 %程度であった。濃度の比較的高いトルエン 399 ppm 及び模擬ガス (VOC 5成分) では、-15 ~ -40 %の結果であった。半導体センサの両対数で直線という原理からくる校正の難しさと推定できる。なお、模擬ガス (VOC 5成分) 試験の場合は、6.1 繰返し性試験 時に調湿器への溶解の問題があったために、調湿器を取り外して試験した。直線性試験結果として、相関散布図を図6-5に示した。



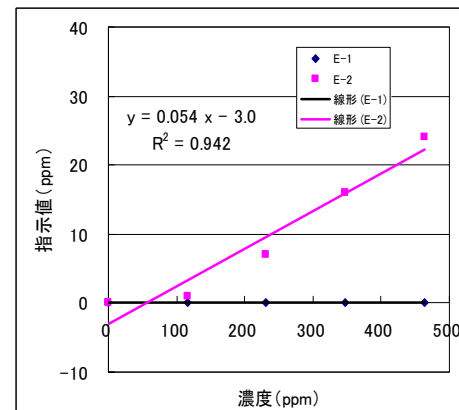
トルエン 166 ppm (1,160 ppmC)



トルエン 400 ppm (2,800 ppmC)



VOC 5成分 444 ppm (1,933 ppmC)



トリクロロエチレン 464 ppm (927 ppmC)

図 6-5 直線性試験結果

6.5 干渉影響試験

6.5.1 酸素影響試験

試験結果を表 6-6、図 6-6 に示した。

ゼロに対する影響は見られなかった。スパンに対する影響は非常に大きな値を示した。酸化物半導体式ガスセンサは、原理的に大きな酸素の影響があると考えられる。

表 6-6 酸素影響試験結果

試験日: 2010年 1月25日(月)

ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	酸素濃度 (%)	時刻	比較機		試験機	
						HOR製	TD製	FTVR-02	
						NDIR	FID	酸化物半導体ガスセン	
						比較機A	比較機B	E-1	E-2
						ppmC	ppmC	ppm	ppm
ゼロ	Air	0	0	21.0	11:35	5	1	0	0
ゼロ	Air			17.9	11:43	3	-1	0	0
ゼロ	Air			14.7	11:50	1	-3	0	0
ゼロ	Air			10.5	11:58	1	-5	0	0
スパン	C7H8	190	1333	21.0	10:20	1353	1314	259	253
スパン	C7H8			17.9	10:35	1331	1280	370	303
スパン	C7H8			14.7	10:48	1318	1255	752	478
スパン	C7H8			10.5	10:58	1305	1222	3000	1047
スパン	C7H8			14.7	11:03	1321	1258	823	526
スパン	C7H8			17.9	11:08	1333	1286	475	370
スパン	C7H8			21.0	11:13	1337	1301	273	277
↓酸素濃度 21%の時の指示値を100として計算。									
スパン	C7H8	190	1333	21.0		100	100	100	100
				17.9		100.0	99.1	160.3	128.2
				14.7		100.0	98.0	301.7	193.0
				10.5		100.0	96.4	1162.2	407.1

6.5.2 二酸化炭素影響試験

試験結果を表6-7、図6-7に示した。

二酸化炭素の影響は、時間経過と共に指示値が増加しており、見かけ上おかしい結果を示した。

半導体センサは原理上二酸化炭素の影響がないため、繰返し性試験に記載した応答性の問題が原因であると考えられる。

表6-7 二酸化炭素影響試験結果

試験日:2010年 1月25日(月)						比較機		試験機	
						HOR製	TD製	FTVR-02	
ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	CO2濃度	時刻	NDIR	FID	酸化半導体ガスセン	
						比較機A	比較機B	E-1	E-2
						ppmC	ppmC	ppm	ppm
ゼロ	Air	0	0	0	12:45	0	0	0	0
ゼロ	Air			500	12:55	-8	0	0	0
ゼロ	Air			995	13:07	-12	0	0	0
ゼロ	Air			1490	13:15	-14	0	0	0
ゼロ	Air			1990	13:22	-19	-1	0	0
スパン	C7H8			1990	13:30	1177	1274	215	222
スパン	C7H8			1490	13:40	1212	1284	247	249
スパン	C7H8			995	13:48	1247	1292	260	259
スパン	C7H8			500	13:55	1279	1289	272	269
スパン	C7H8	188	1314	0	14:05	1329	1300	279	275
スパン	C7H8			500	14:11	1279	1286	279	275
スパン	C7H8			995	14:16	1248	1290	281	278
スパン	C7H8			1490	14:22	1214	1294	283	279
スパン	C7H8			1990	14:30	1182	1288	290	285

↓CO2濃度 0ppmの時の指示値を100として計算。

濃度 (ppm)	時刻	比較機A	比較機B	E-1	E-2
0	14:05	100	100	100	100
500	13:55	97.0	100.0	98.3	98.6
500	14:11	97.2	100.0	101.0	101.0
995	13:48	94.4	100.0	93.8	94.8
995	14:16	94.6	100.0	101.4	101.8
1490	13:40	92.3	100.0	89.6	91.7
1490	14:22	91.7	100.0	101.9	101.9
1990	13:30	90.3	100.0	78.6	82.3
1990	14:30	89.7	100.0	104.8	104.5

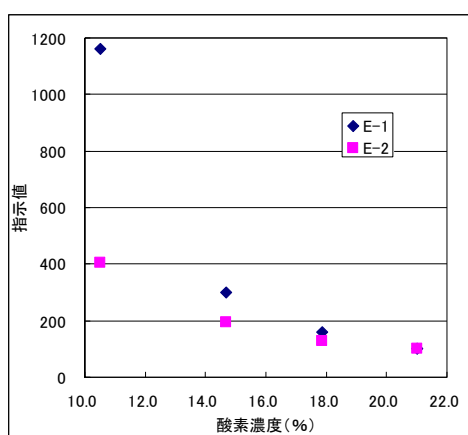


図6-6 酸素影響試験結果

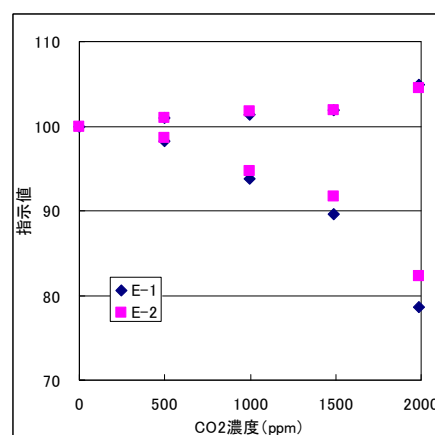


図6-7 二酸化炭素影響試験結果

6.5.3 水分影響試験

試験結果を表6-8、図6-8に示した。なお、本試験では調湿器を取り外して試験した。

ゼロに対する影響は見られなかった。スパンに対する影響は非常に大きな値を示した。

酸化物半導体式ガスセンサは、原理的に大きな水分の影響があり、水分影響の対策のために、本体部に湿度センサを搭載し、水分補正を行える構造となっているが、今回の試験のように、試料ガスライン（プローブ、半導体センサ部）の水分を変化させた場合、本体部の室内の水分は変化しないために、試料ガス中の水分補正は行えないという構造上の問題があった。

表6-8 水分影響試験結果

試験日:2010年 1月25日(月)

ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	水分濃度 (%)	時刻	比較機		試験機	
						HOR製	TD製	FTVR-02	
						NDIR	FID	酸化物半導体ガスセン	
						比較機A	比較機B	E-1	E-2
						ppmC	ppmC	ppm	ppm
ゼロ	Air	0	0	0	16:30	7	6	0	0
ゼロ	Air			30	16:40	5	4	0	0
ゼロ	Air			55	16:50	3	3	0	0
ゼロ	Air			80	17:00	2	2	0	0
ゼロ	Air			0	17:15	4	2	0	0
スパン	C7H8	169	1185	0	17:27	1195	1176	24	38
スパン	C7H8			30	17:40	1188	1157	128	144
スパン	C7H8			55	17:50	1196	1152	211	214
スパン	C7H8			80	18:02	1200	1152	265	255
スパン	C7H8			55	18:13	1198	1150	216	221
スパン	C7H8			30	18:20	1189	1156	141	155
↓水分濃度(25℃相対湿度 0%の時の指示値を100として計算。									
スパン	C7H8	169	1185	0	17:27	100	100	100	100
スパン	C7H8			30	17:40	99.4	98.4	533	379
スパン	C7H8			30	18:20	99.5	98.3	588	408
スパン	C7H8			55	17:50	100.1	98.0	879	563
スパン	C7H8			55	18:13	100.3	97.8	900	582
スパン	C7H8			80	18:02	100.4	98.0	1104	671

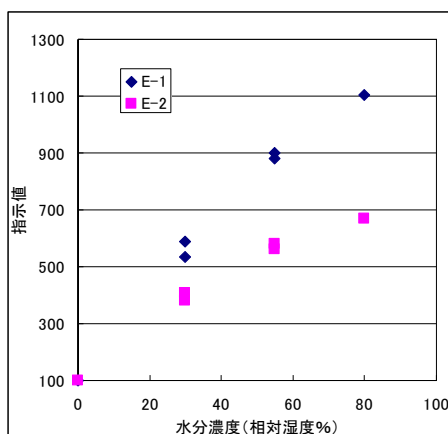


図6-8 水分影響試験結果

6.6 事業所における実際の試料測定試験

試験実施状況の写真を示した。



塗料塗布中



試料採取口



バッグ採取中



バッグ測定中

試験結果を表6-9に、バッグ試験時の各ガス濃度と試験機の指示値の平均値の偏差(%)を表6-9に示した。

表6-9 事業所における実際の試料測定試験結果

試験日:2010年 2月3日(水)					比較機		試験機		
					HOR製	TD製	FTVR-02		
ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	時刻	NDIR	FID	酸化物半導体ガス		
					比較機A	比較機B	E-1	E-2	
					ppmC	ppmC	ppm	ppm	
ゼロ調整	Air	0	0	14:18	0	0	0	0	
スパン調整	C7H8	273	1911	14:35	1911	1911	3000	716	
バッグ①-1	BG	1	7	14:53	6	9	0	0	
バッグ①-2	サンプル	121	749	15:00	750	748	47	52	
バッグ①-3	サンプル	122	756	15:08	759	752	60	63	
バッグ①-4	サンプル	118	731	15:15	733	730	62	64	
バッグ①-5	サンプル	118	733	15:20	737	730	71	71	
↓補正後(バッグ濃度が750ppmCとなるように補正、VOC-1はBG補正も実施)									
バッグ①-2	サンプル	121	750	15:00	751	749	47	52	
バッグ①-3	サンプル	121	750	15:08	753	747	60	63	
バッグ①-4	サンプル	121	750	15:15	752	748	64	66	
バッグ①-5	サンプル	121	750	15:20	754	746	73	73	
バッグ①平均値					752	748	61	63	
メラミン樹脂塗料No.① のC数は6.22とした					最大値偏差(%)	0.2	0.2	19.6	14.9
					最小値偏差(%)	-0.2	-0.2	-22.5	-17.6

↑加湿器なし

試験日:2010年 2月3日(水)					比較機		試験機		
					HOR製	TD製	FTVR-02		
ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	時刻	NDIR	FID	酸化物半導体ガス		
					比較機A	比較機B	E-1	E-2	
					ppmC	ppmC	ppm	ppm	
バッグ②-1	BG	2	17	15:35	15	18	0	0	
バッグ②-2	サンプル	129	858	15:45	870	845	84	84	
バッグ②-3	サンプル	124	821	15:50	833	808	96	90	
バッグ②-4	サンプル	125	829	15:56	838	820	111	101	
バッグ②-5	サンプル	130	865	16:02	876	855	121	106	
↓補正後(バッグ濃度が845ppmCとなるように補正、VOC-1はBG補正も実施)									
バッグ②-2	サンプル	127	845	15:45	857	833	83	83	
バッグ②-3	サンプル	127	845	15:50	858	832	99	93	
バッグ②-4	サンプル	127	845	15:56	854	836	113	103	
バッグ②-5	サンプル	127	845	16:02	855	835	118	104	
メラミン樹脂塗料No.② のC数は6.65とした					バッグ②平均値	856	834	103	95
					最大値偏差(%)	0.2	0.2	14.5	8.4
					最小値偏差(%)	-0.2	-0.2	-19.8	-13.3

↑加湿器なし

表6-10 バッグ試験時のガス濃度と試験機の指示値の偏差(%)

					比較機		試験機	
					HOR製	TD製	FTVR-02	
ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)		NDIR	FID	酸化物半導体ガス	
					比較機A	比較機B	E-1	E-2
					ppmC	ppmC	ppm	ppm
高圧容器詰	C7H8	273	1911	指示値	1911	1911	3000	716
				偏差(%)	0.0	0.0	999	162
バッグ①	サンプル①	121	750	指示値	752	748	61	63
				偏差(%)	0.3	-0.3	-49.8	-47.7
バッグ②	サンプル②	127	845	指示値	856	834	103	95
				偏差(%)	1.3	-1.3	-18.8	-24.9

バッグ①、バッグ②の比較機の測定値(ppmC)と塗料の組成(%)から、それぞれの濃度を計算した結果を表6-11に示した。

表6-11 バッグ①、バッグ②のそれぞれの組成の濃度を計算した結果

バッグ①			バッグ②		
物質名	ppm	ppmC	物質名	ppm	ppmC
トルエン	62	432	トルエン	0	0
キシレン	16	127	キシレン	60	484
エチルベンゼン	7	56	エチルベンゼン	26	210
n-ブチルアルコール	33	132	n-ブチルアルコール	37	148
ホルムアルデヒド	3	3	ホルムアルデヒド	3	3
合計	121	750	合計	127	845

バッグ繰返し測定結果は、±20%程度であった。バッグ測定の場合は、調湿器を設置しなかったが、時間経過と共に、指示値が上昇しており、センサの応答時間の遅さがその原因と推定できる。

指示値は、-50~-20%程度と少し低めの値を示した。トルエンと比較すると他の組成ガスの相対感度が低いためと推定されるが、キシレンが主成分のバッグ②の方が、より低めに測定されると予想されたが、結果は異なった。この原因もバッグ①、②の順番で測定したため、時間が経つほど指示値が上昇するという、応答の問題によると推定できる。

6.7 実証試験結果まとめ

表 6 - 1 2 実証試験結果まとめ

視点	結果まとめ								
信頼性	<p>測定濃度範囲、応答時間、干渉成分の影響（酸素、水分）など、測定値の信頼性に改善の余地が見られた。ただし、測定濃度範囲として、トルエン 200 ppm 以下 (1,400 ppmC) では、ある程度の信頼性は確保できそうであった。</p> <p>水分影響の対策のために、本体部に湿度センサを搭載し水分補正を行っているが、試料ガスライン（プローブ、半導体センサ部）の水分補正は行えない構造の問題がある。酸化半導体ガスセンサは高感度化が容易であるため、例えば希釈法（環境大気 の VOC を活性炭等で除去したゼロガスで連続的に 1/10 ~ 1/100 程度に希釈）と組み合わせれば、現在の問題がかなり解消されるのではないかと考えられる。</p>								
実用性	<p>測定現場での VOC の組成が明確で変動しない場合や、単成分の場合には有効である。測定結果が、トルエン換算 ○○ ppm と表示されるため、トルエン以外の VOC の場合には、成分ごとに相対感度を用いて換算する必要がある。多成分や組成が変動する場合は、事前に測定ガスの成分・組成の確認を行い、表示特性を理解した上での測定が必要である。</p>								
簡便性	<p>操作手順は簡単かつ容易である。また、内蔵メモリにてデータ収集できるためトレンド管理などの連続モニタリングなどには有用である。</p> <p>簡便性の評価項目として、（参考情報）の一部をピックアップして示した。</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td style="background-color: #fff9c4;">価格</td> <td>19 万 8 千円</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #fff9c4;">質量</td> <td>約 400 g</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #fff9c4;">電源</td> <td>単 3 型アルカリ乾電池またはニッケル水素電池 ×4 本、 または AC100 V（付属の AC アダプター使用）</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #fff9c4;">暖気時間</td> <td>特に必要なし</td> </tr> </tbody> </table>	価格	19 万 8 千円	質量	約 400 g	電源	単 3 型アルカリ乾電池またはニッケル水素電池 ×4 本、 または AC100 V（付属の AC アダプター使用）	暖気時間	特に必要なし
価格	19 万 8 千円								
質量	約 400 g								
電源	単 3 型アルカリ乾電池またはニッケル水素電池 ×4 本、 または AC100 V（付属の AC アダプター使用）								
暖気時間	特に必要なし								

7. データの品質管理、監査

実証試験の実施にあたっては、実証試験計画及び品質管理マニュアルに基づきデータの品質管理を行った。また、実証試験終了後に、品質管理グループによる監査を実施し、現場にて指示値を読み取り Excel File に記入した値と、データロガーに保存したデータの値とのクロスチェックを実施すると共に、実証試験が適切に行われていたことを確認した。