

揮発性有機化合物（VOC）の測定方法等について

平成17年3月30日

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

目 次

1 . 検討の経緯	3
2 . 排出ガス中のVOCの測定方法についての基本的考え方	4
(1) 分析計について	4
(2) 排出ガスの採取方法について	5
(3) その他留意事項	5
3 . 除外物質についての基本的考え方	6
(1) 除外物質の選定について	6
(2) 除外物質の補正方法について	6
(3) 除外物質の測定方法について	7
4 . 今後の課題	7
別紙1 排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法	9
別紙2 除外物質	17
別紙3 除外物質(メタンに限る。)の測定方法	19
別紙4 除外物質(メタンを除く。)の測定方法	23
参考資料1 VOCの分析計に係る調査結果	31
参考資料2 捕集バッグのVOC吸着特性に係る調査結果	34
参考資料3 試料採取時間に係る調査結果	35
参考資料4 VOCのオゾン生成能に係る調査結果	36

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名簿

(五十音順、敬称略)

委員長	岩崎 好陽	東京都環境科学研究所参事研究員
	指宿 堯嗣	(社)産業環境管理協会常務理事
	白石 寛明	国立環境研究所化学物質環境リスク研究センター長
	中杉 修身	横浜国立大学共同研究推進センター客員教授
	平野耕一郎	横浜市環境科学研究所基礎研究部門主任技術吏員
	本田 城二	共同印刷株式会社環境管理部長
	安田 憲二	元神奈川県横須賀三浦地区行政センター環境調整課長
	芳住 邦雄	共立女子大学大学院家政学研究科教授
	若松 伸司	国立環境研究所 PM2.5・DEP 研究プロジェクトリーダー

本専門委員会の開催状況

- | | |
|-------------|--|
| 平成16年7月21日 | 第1回専門委員会
(今後の検討の進め方及び検討の方向性についての審議) |
| 平成16年9月24日 | 第2回専門委員会
(揮発性有機化合物の測定方法及び分析計についての審議) |
| 平成16年11月22日 | 第3回専門委員会
(VOC分析計の規格及び試料採取方法についての審議) |
| 平成17年1月25日 | 第4回専門委員会
(揮発性有機化合物の測定方法及び除外物質についての審議) |
| 平成17年2月21日 | 第5回専門委員会
(除外物質の測定方法についての審議及び報告書案の取りまとめ) |
| 平成17年3月30日 | 第6回専門委員会
(報告書の取りまとめ) |

本専門委員会は、揮発性有機化合物の測定方法及び規制対象から除外する物質について、以下のように結論を得たので、報告する。

1. 検討の経緯

平成16年2月3日に中央環境審議会からなされた意見具申「揮発性有機化合物（VOC）の排出抑制のあり方について」（以下「意見具申」という。）を踏まえ、第159回国会に提出していた大気汚染防止法の一部を改正する法律案（平成16年法律第56号）が成立し、同年5月26日に公布された。この法律においては、揮発性有機化合物（VOC）の排出を抑制するために、法規制と自主的取組の双方の政策手法を適切に組み合わせること（ベスト・ミックス）を基本とし、法規制については、VOC排出事業者に対して、揮発性有機化合物排出施設の届出義務、排出基準の遵守義務、VOC濃度の測定義務等を課すこととしている。

これを受けて、同年7月1日、揮発性有機化合物排出施設の指定、排出基準値の設定等同法に規定するVOCの排出抑制制度の実施に当たって必要な事項について、環境大臣より中央環境審議会に対して諮問がなされた。そして同日、中央環境審議会大気環境部会の下に、規制の制度を中心に調査審議する揮発性有機化合物排出抑制専門委員会とともに、本専門委員会が設置された。本専門委員会においては、排出ガス中のVOCの測定方法及び規制対象から除外する物質（以下「除外物質」という。）について、これまでに6回の審議を行い、本報告書のとおり結論を得たものである。

2 排出ガス中のVOCの測定方法についての基本的考え方

排出ガス中のVOCの測定方法は、別紙1のとおり、捕集バッグを用いて採取した後、触媒酸化 - 非分散形赤外線分析計（以下「NDIR」という。）又は水素炎イオン化形分析計（以下「FID」という。）により測定する方法とすることが適当である。その基本的考え方は以下のとおりである。

（1）分析計について

大気汚染防止法においては、VOCは「大気中に排出され、又は飛散したときに気体である有機化合物（浮遊粒子状物質及びオキシダントの生成の原因とならない物質として政令で定める物質を除く。）」と包括的に定義されており、この定義に含まれるVOCが適切に測定できる方法とする必要がある。

また、VOCは非常に多種に及ぶことにかんがみ、排出抑制対策を行う事業者や地方公共団体がVOCの個別物質を全て測定するのは煩雑であり、かつ、コストが膨大になるということにも配慮する必要がある。

このため、VOCを測定する分析計は、個別の物質ごとに測定するものではなく、炭素数として包括的に測定できるものを採用することが適当である。

VOCを包括的に測定する分析計としては、測定原理から区分すると、NDIR、FID、光イオン化検出器（PID）の3種類の方法がある。これらの分析計について各種VOCに対する感度を調査した。その結果、ほぼ全ての有機化合物に感度を有し、かつ、炭素数に比例した感度が得られるNDIR及びFIDを採用することが適当である。ただし、測定対象とするVOCは非常に多種に及ぶことにかんがみ、主要なVOCに対する感度に関する性能を新たに設定する必要がある。なお、分析計の性能試験方法についても別途定めることが望ましい。

(a) NDIR

NDIRは、JIS K 0151（赤外線ガス分析計）に規定する赤外線分析計に、試料前処理部として酸化触媒を充填した燃焼炉等を備え付けた分析計である。全てのVOCに対して適正な相対感度を持っており、VOC分析計として高く評価できるが、現在のところ、市販機がないことから、要求性能を新たに設定する必要がある。また、試料ガス中の二酸化炭素濃度が高くなると測定精度が低下することから、燃焼過程を経たガスを含まない排出ガスの測定に限定する必要がある。

(b) FID

FIDによる測定方法については、JIS D 1030（自動車排出ガス中の一酸化炭素、二酸

化炭素、全炭化水素及び窒素酸化物の測定方法)において、FIDを用いた全炭化水素の測定方法を規定しているため、それを活用することができる。ただし、含酸素化合物など一部の物質に感度が低いものがあるため、要求する感度を適切に設定する必要がある。

(2) 排出ガスの採取方法について

VOCの多くは可燃性であり、排出ガス中のVOC濃度は発火点を超えるものもあることから、排出ガスの採取・分析は、防爆を前提として行う必要がある。このため、排出口に分析計を設置して直接測定を行うのではなく、排出ガスを容器で採取し、容器内の試料ガスを別の場所で分析することが適当である。容器の種類としては、分析計への試料導入が容易である、捕集バッグが適当である。

また、VOCが排出される工程では、バッチ式の操業が行われるなど、常に平均的な濃度でVOCが排出されるとは限らない状況が多いことにかんがみ、サンプリングの時間についても検討する必要がある。このため、実測調査によって得られた代表的なVOC排出パターンを抽出し、そのVOC排出パターンにおける移動平均値を算出することにより、サンプリングの平均化を行った場合の濃度変動を調べた。この結果、20分程度で比較的平均化した濃度把握ができることから、捕集バッグによる試料採取は、20分とすることが適当である。

さらに、捕集バッグにVOCが吸着することが考えられるため、試料採取から分析までの時間を検討する必要がある。このため、各種材質に対する捕集バッグの吸着特性を調査した結果から、ふっ素樹脂フィルム製及びポリエステル樹脂フィルム製の捕集バッグは8時間の保存で試料中のVOCの減衰が10%程度にとどまるため、捕集バッグによる試料採取後、分析までの時間については、原則8時間以内とし、8時間以内の分析が困難な場合であっても、24時間以内とすることが適当である。

(3) その他留意事項

環境省が実施した調査の結果では、排出ガス中のVOCの濃度は様々であり、試料によっては、分析計の測定レンジを超えることが考えられるため、その場合には、試料を希釈する方法を規定する必要がある。

また、同調査結果では、排出ガス中の水分濃度は一般に低く、湿りガスにおける濃度と乾きガスにおける濃度にはほとんど差がなかった。このため、測定方法を簡略化する観点から水分測定は行わず、湿りガスにおける濃度をVOCの濃度とすることが適当である。

3 除外物質についての基本的考え方

除外物質は、別紙2のとおり、メタン等の8種の物質とすることが適当である。これらの物質は、排出濃度が排出基準値を上回る場合のみ測定し補正することとし、その測定方法は、別紙3及び別紙4のとおり、排出ガスを捕集バッグで採取した後、水素炎イオン化検出器を用いるガスクロマトグラフ法、電子捕獲検出器を用いるガスクロマトグラフ法又は質量分析器を用いるガスクロマトグラフ法によることが適当である。その基本的考え方は以下のとおりである。

(1) 除外物質の選定について

大気汚染防止法において、VOCは、「大気中に排出され、又は飛散した時に気体である有機化合物（浮遊粒子状物質及びオキシダントの生成の原因とならない物質として政令で定める物質を除く。）」と定義されている。これは、排出規制の対象となるVOCを、排出口からガス状で排出される有機化合物と包括的に定義した場合、浮遊粒子状物質及び光化学オキシダント双方の生成能がないと認められる物質も含まれることから、このような物質は、個別に対象から除外していくこととしたものである。

除外物質を検討するに当たっては、従来から行われている大気中の炭化水素濃度の抑制対策において、光化学オキシダントの生成能が低い物質としてメタンを対象物質から除いている（昭和51年8月13日中央公害対策審議会答申参照）ことを踏まえる必要がある。

このため、VOCである各物質について、光化学オキシダントの大部分を占めるオゾンの生成能調査を行った結果、メタンと同等以下の光化学反応性を有するものとされた物質を除外物質とすることが適当である。

ただし、光化学反応性が低い物質であっても、我が国のVOC年間排出量に占める割合が極めて少ない物質（0.01%以下）や、生産中止になっている物質については、あえて除外する必要はないと考えられる。

なお、今後、メタンと同等以下の光化学反応性を有する物質が新たに開発されたり、生産量が増加することも想定される。その際には、当該物質を生産する事業者等から、当該物質の光化学反応性や測定方法に係る情報の提供を受けて、適宜、除外物質の追加の是非を検討することが適当である。

(2) 除外物質の補正方法について

揮発性有機化合物排出施設において除外物質を使用し、又は発生させている場合において、NDIR又はFIDで測定した排出ガス中の揮発性有機化合物の濃度から、個別に測定した当該除外物質の濃度を差し引くことを基本とする（いずれも炭素換算濃度）。

ただし、メタンについては大気中に 2ppmC 程度存在することから、当該施設でメタンを使用し、又は発生させていない場合であっても、NDIR又はFIDで測定した揮発性有機化合物の濃度から 2ppmC 差し引くこととする。

また、測定に係る負担の軽減の観点から、NDIR又はFIDで測定した揮発性有機化合物の濃度が排出基準値以下の場合には、除外物質の測定をする必要はないこととする。

(3) 除外物質の測定方法について

排出ガス中のメタンの測定は、排出ガスを捕集バッグで採取した後、水素炎イオン化検出器を用いるガスクロマトグラフ法によることが適当である。

また、メタン以外の除外物質の測定は、排出ガスを捕集バッグで採取した後、水素炎イオン化検出器を用いるガスクロマトグラフ法、電子捕獲検出器を用いるガスクロマトグラフ法又は質量分析器を用いるガスクロマトグラフ法によることが適当である。

なお、今回採用する質量分析器を用いるガスクロマトグラフ法では、対象とする除外物質の濃度が高く、かつ、安定した定量分析が可能であるため、内部標準を使用する相対検量線法を採用せず、対象物質で検量線を作成する絶対検量線法によることが適当である。

4. 今後の課題

測定技術は適正な環境規制の基盤であり、また環境産業の発展が我が国の重要な政策課題であることにかんがみ、新しい測定技術の開発が阻害されないよう、新規の測定技術の開発状況に絶えず留意し、これの有効性を検証する必要がある。有効性が認められた場合には、今回提案した公定法に追加し、又は修正することが必要である。

さらに、事業者における自主的取組を促すため、使用するVOCの種類が明らかである場合の日常的な測定等に用いる簡易な測定方法について、情報提供を行うことが適当である。

また、今回提案した施設からの排出ガス中のVOCの測定方法とは別に、VOCの環境モニタリングを行うために、一般大気中のVOCの測定方法も必要である。これについては、現在、JIS B 7956（大気中の炭化水素自動計測器）の中で示されているが、計測器の使用実態や問題点を把握し、必要に応じて改善を図ることが適当である。

排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法

1 測定方法の種類

(1) 揮発性有機化合物排出施設から排出される排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法としては、以下の 2 種類のものがある。

(a) 直接測定：分析計の測定レンジを超えない濃度の試料の場合に用いる。
排出ガスを採取した捕集バックから、直接分析計に導入する。

(b) 希釈測定：分析計の測定レンジを超える濃度の試料の場合に用いる。
排出ガスを採取した捕集バッグから、排出ガスの一部をシリンジを用いて採取し、一定量の高純度空気の入った捕集バッグに注入し、分析計の測定レンジ内の濃度になるよう希釈して、分析計に導入する。

(2) 排出ガス中の揮発性有機化合物の測定には、以下の 2 種類のいずれかの分析計を用いる。

(a) 触媒酸化 - 非分散形赤外線分析計（以下「NDIR」という。）

排出ガス中の揮発性有機化合物を加熱した触媒で二酸化炭素に酸化し、その濃度を赤外線の吸収強度から測定する分析計（別添参照）。ただし、燃焼過程を経たガスを含む排出ガス中の揮発性有機化合物の測定には不適當である。

(b) 水素炎イオン化形分析計（以下「FID」という。）

水素炎に試料を加えたときに生じるイオン電流を測定して、揮発性有機化合物の濃度を測定する分析計（加熱形水素炎イオン化形分析計を含む。）

2 装 置

(1) 試料採取装置

下図に掲げる構成のものであって、次の条件を具備しているものとする。

(a) 試料採取管は、排出ガスの温度及び流速に対して十分な耐熱性及び機械的強度を持ち、試料中の揮発性有機化合物の吸着及び変質が生じないものとする。

(b) フィルターは、ダストの除去率がよく、圧力損失の少ないものであって、揮発性有機化合物の吸着及び変質が生じないものとする。

(c) 導管は、内径4～25mm程度であって、揮発性有機化合物の吸着及び変

質が生じないものとする。導管の長さは、なるべく短くする。

- (d) ドレンポットは、捕集バッグ内に試料中の水分が凝縮しないよう冷却除湿を行うもので、必要に応じて用いることとする。
- (e) 捕集バッグは、ふっ素樹脂フィルム製又はポリエステル樹脂フィルム製で、揮発性有機化合物の吸着、透過及び変質が生じないもの又は同等以上の性能を有するものとする。容量は20リットル以上のものとする。捕集バッグは、再使用しないこととする。
- (f) 吸引用気密容器は、容器内の捕集バッグが外部から見え、気密が保たれる構造のものとする。
- (g) 流量調整バルブは、0.5～5リットル/分の流量の制御ができるもので、揮発性有機化合物の吸着及び変質が生じないものとする。
- (h) 吸引ポンプは、防爆上の必要がある場合は、手動ポンプ又は防爆型電動ポンプを用いることとする。
- (i) 流量計は、流量0.5～5リットル/分の計測が可能なものとする。

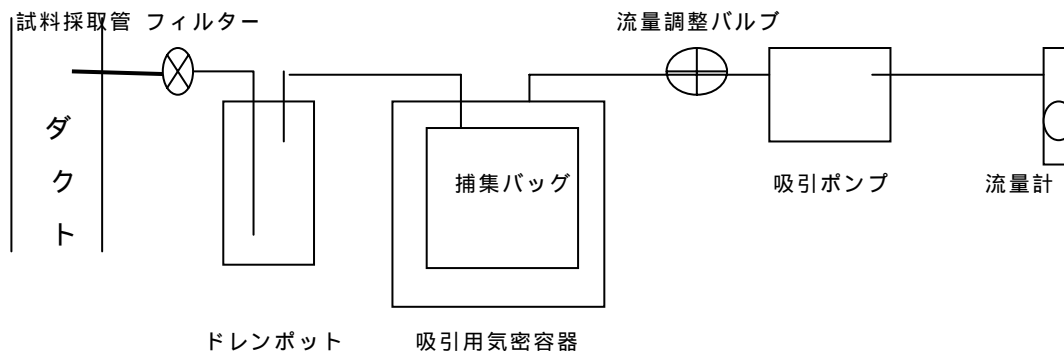


図 試料採取装置の構成

(2) 分析計

(a) 測定範囲

分析計が測定できる濃度の範囲は、10～5,000vol ppmC (炭素換算の体積百万分率) とする。

(b) 分析計の作動性能

分析計の作動性能は、試料導入部から校正ガスを導入した場合に、1,000vol ppmC 又はその付近の濃度において、表 - 1 又は表 - 2 を満足しなければならない。

表 - 1 N D I R 分析計の作動性能の基準値

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 / 2 4 時間 (注 1)
スバンドリフト	最大目盛値の ± 2 % 以内 / 2 4 時間 (注 2)
繰返し性	最大目盛値の ± 2 % 以内 (注 2)
指示誤差	最大目盛値の ± 2 % 以内 (注 2)
9 0 % 応答時間	1 2 0 秒以下 (注 2)
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 9 0 % 以上 (注 3)
無機体炭素の影響	最大目盛値の ± 6 % 以内 (注 4)

注) 1 . ゼロガスとして、高純度空気 (又は高純度窒素) (不純物として含まれる揮発性有機化合物、一酸化炭素及び二酸化炭素の許容濃度は 1 vol ppmC とする。) を用いた場合の値。

2 . JIS K 0007 (標準物質 - 標準ガス - プロパン) に規定するプロパン標準ガスを高純度空気 (又は高純度窒素) で薄めたものを用いた場合の値。

3 . それぞれの標準物質について、分析計で分析した値 (vol ppmC) を標準物質の濃度 (vol ppmC) で除して、100 を乗じた値。

4 . プロパン標準ガスを 1,000vol ppmC 程度に、二酸化炭素を 1,500vol ppmC 程度にそれぞれ調製した試料で試験をした場合の値。

表 - 2 F I D 分析計の作動性能の基準値

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
スバンドリフト	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
9 0 % 応答時間	6 0 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

注) 用語の定義は、表 - 1 と同じ。

3 試 薬

(1) 校正ガス

N D I R 及び F I D の校正ガスは、以下のとおりとする。

- (a) ゼロガスは、高純度空気（又は高純度窒素）とする。不純物として含まれる揮発性有機化合物、一酸化炭素及び二酸化炭素の許容濃度は 1 vol ppmC とする。なお、F I D のゼロガスは、上記の他、通常空気を石英ガラス管等で加熱燃焼して炭化水素を除去したものでよい。
- (b) スパンガスは、校正する測定レンジのフルスケールの 80 ~ 100 % に相当する濃度とし、JIS K 0007(標準物質 - 標準ガス - プロパン)に規定するプロパン標準ガスを高純度空気（又は高純度窒素）で薄めたものを用いる。

(2) 燃料ガス

F I D の燃料ガスは、ヘリウムで薄められた 40 ± 2 vol % の水素又は純水素のうち分析計に指定されたガスを用いる。いずれも不純物として含まれる揮発性有機化合物の許容濃度は 1 vol ppmC とする。

(3) 助燃ガス

F I D の助燃ガスは、高純度空気又は通常空気を石英ガラス管等で加熱燃焼して炭化水素を除去したのものを用いる。不純物として含まれる揮発性有機化合物の許容濃度は 0.5 vol ppmC とする。

4 測定の手順

(1) 試料の採取

(a) 試料の採取位置

ダクトの試料採取位置は、JIS K 0095（排出ガス試料採取方法）に定める方法による。貯蔵施設の試料採取位置は、通気口とする。

(b) 捕集バッグの前処理

試料採取前に、捕集バッグに少量の排出ガスを採取し、押し出す。

(c) 試料採取回数及び時間

試料採取回数は 1 回とし、試料採取時間は 20 分とする。ただし、一工程の時間が 20 分に満たない場合は、一工程の時間で足りる。

(d) 捕集バッグの運搬

捕集バッグは、遮光して運搬する。

(e) 保存

試料の保存は、室温・暗所で行う。

(f) 採取から分析に供するまでの時間

捕集バッグによる試料採取後、分析までの時間は、8時間以内が望ましいが、それが困難な場合でも24時間以内とする。

(2) 測定

N D I R 及び F I D による揮発性有機化合物の測定は、以下により行う。

(a) ゼロ及びスパン調整

3(1)に示すゼロガス及びスパンガスを用いて、JIS D 1030(自動車-排気ガス中の一酸化炭素、二酸化炭素、全炭化水素及び窒素酸化物の測定方法)の7.3に規定する方法に準じて行う。

注) スパンガスにはプロパン標準ガスを用いるので、プロパンの vol ppm の値に、3を乗じた値が vol ppmC となる。

(b) 試料の測定

試料ガスを採取した捕集バッグを、分析計の試料導入部に直接接続し、試料ガスを分析計に吸引させ、測定し、得られた値を試料の濃度(vol ppmC)とする。

直接測定の場合の測定値が分析計の測定範囲を超えた場合には、希釈測定を行い、測定値に希釈倍率を乗じて、排出ガス中の揮発性有機化合物の濃度を求める。

備 考

1．試料採取の時期

試料の採取は、一工程で揮発性有機化合物の排出が安定した時期とする。ただし、貯蔵タンクの試料の採取は、揮発性有機化合物の注入時期とする。

2．一施設で複数の排出口を有する場合の測定方法

以下のいずれかの方法をとることもできる。

(1)施設の構造等から最高濃度の排出ガスを排出している排出口が特定できる場合は、当該排出口で測定する。

(2)各排出口からの排出ガス濃度を測定し、その値を排出ガス流量で加重平均する。この場合、排出ガス流量の測定は、JIS Z 8808（排ガス中のダストの測定方法）に規定する方法による。

なお、施設の構造等から、排出ガスの濃度をいくつかの排出口で代表させることができる場合には、当該排出口での排出ガス濃度の測定でよい。

3．フレアスタックにより排出ガスを処理している場合の測定

フレアスタック（グラントフレアを含む。）により排出ガスを燃焼処理している場合には、前述による測定が不可能であるため、測定は不要とする。

4．固定屋根式貯蔵タンクの場合の測定

固定屋根式貯蔵タンク（排出ガス処理装置を設置しているものを除く。）にあつては、災害防止のため、計算により求めた排出ガス濃度をもって測定に代えることができる。

5．その他

この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては、JIS K 0095（排ガス試料採取方法）、JIS D 1030（自動車 - 排気ガス中の一酸化炭素、二酸化炭素、全炭化水素及び窒素酸化物の測定方法）、JIS K 0151（赤外線ガス分析計）その他の日本工業規格の定めるところによる。

(別添)NDIRの構成

1. 構成

分析計は、下図に示す試料導入部、試料前処理部及び検出部で構成する。

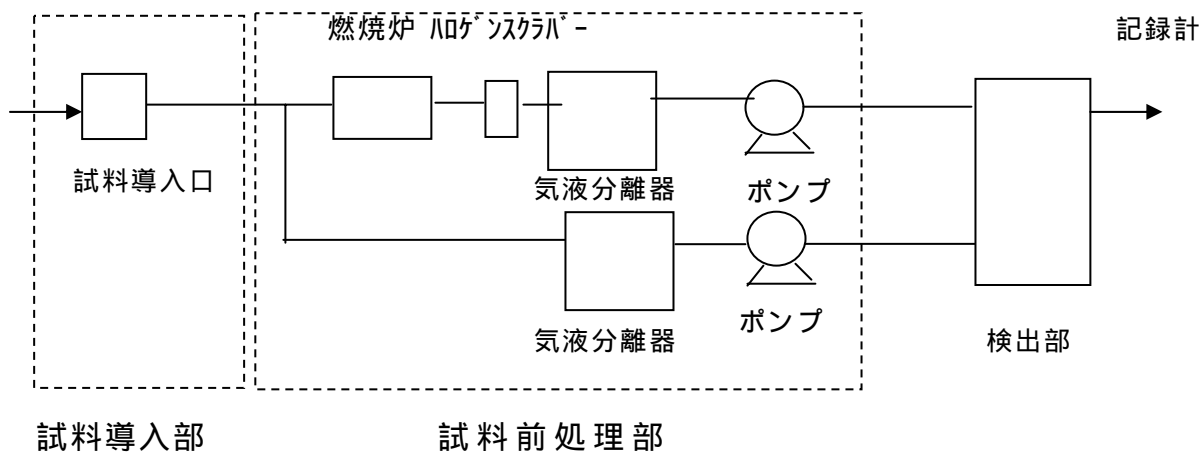


図 分析計の構成 (一例)

2. 試料導入部

試料導入口から試料導管を通じて試料前処理部に試料を導入する部分であって、捕集バックを接続できるもの。

3. 試料前処理部

(1) 燃焼炉

試料ガスを、白金などの酸化触媒を充填した燃焼管に連続して通気して、揮発性有機化合物を燃焼するもの。

(2) ハロゲンスクラバー

燃焼炉で生成するガスから、塩化水素、フッ化水素等のハロゲン化合物を除去し、二酸化炭素を通過させるもの。

(3) 気液分離器

試料ガス中の水分を除去する部分で、電子又は電気冷却器、凝縮管及びドレントラップで構成するもの。

4. 検出部

2(2)(b)に定めるNDIR分析計の作動性能の基準値その他 JIS K 0151 (赤外線ガス分析計) に定める二酸化炭素に係る性能規定に適合するもの。

除外物質

報告書に示す基本的考え方を踏まえて検討した結果、浮遊粒子状物質及びオキシダントの生成の原因とならない物質として揮発性有機化合物の定義から除外する物質は、以下のものとするのが適当である。

メタン

クロロジフルオロメタン (H C F C - 2 2)

2 - クロロ - 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロエタン (H C F C - 1 2 4)

1 , 1 - ジクロロ - 1 - フルオロエタン (H C F C - 1 4 1 b)

1 - クロロ - 1 , 1 - ジフルオロエタン (H C F C - 1 4 2 b)

3 , 3 - ジクロロ - 1 , 1 , 1 , 2 , 2 - ペンタフルオロプロパン (H C F C - 2 2 5 ca)

1 , 3 - ジクロロ - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 - ペンタフルオロプロパン (H C F C - 2 2 5 cb)

1 , 1 , 1 , 2 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 5 - デカフルオロペンタン

(H F C - 4 3 - 1 0 mee)

排出ガス中の除外物質（メタンに限る。）の測定方法

1 測定方法の種類

メタンについては、捕集バッグを用いて採取した後、水素炎イオン化検出器を用いるガスクロマトグラフ法（以下「GC - FID」という。）により測定する。

2 装置

（1）試料採取装置

試料採取装置は、別紙1の「排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法」の2（1）に規定する試料採取装置とする。

（2）分析計

排出ガス中のメタンの測定には、以下のGC - FIDを用いる。

表 - 1 GC - FIDの仕様

項目	仕様
検出器	水素炎イオン化検出器
キャリアガス	高純度窒素
燃料ガス	水素
助燃ガス	空気又は酸素
カラム用管	内径 3～5mm、長さ 1.5～3m のガラス管、ステンレス管又はふっ素樹脂管。
カラム充填剤	合成ゼオライト担体（粒径 170～250 μm）又はこれと同等以上の分離性能を有するもの。

3 試薬

（1）標準ガス

JIS K 0006（メタン標準ガス）に規定するメタン標準ガス又は JIS K 0055（ガス分析装置校正方法通則）の4に準拠する方法で調製されたメタン標準ガス。

（2）検量線用ガス

高純度窒素の入った検量線用ガス瓶（JIS K 0095（排出ガス採取方法）の6.8に定める真空捕集瓶。以下同じ。）に、メタン標準ガスを段階的に注入したもの。

4 測定の手順

(1) 試料の採取

試料の採取方法は、別紙1の「排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法」に規定する試料の採取方法による。

(2) 測定

(a) 分析条件の設定

GC - FIDの分析条件は、以下に示すとおりとする。

表 - 2 GC - FIDの分析条件

項目	条件
カラム温度	常温～70
試料気化室温度	常温～70
キャリアガス流量	30～60ml/min
燃料ガス流量	30～50ml/min
助燃ガス流量	300～500ml/min

(b) 検量線の作成

3(2)で調整した検量線用ガスを、検量線用ガス瓶から気体用シリンジを用いて正確にとり、GC - FIDに導入してクロマトグラムを記録する。メタン濃度とピーク面積（又はピーク高さ）との関係線を作成する。

(c) 試料の測定

4(1)によって捕集バッグに採取した試料ガスの一定量を、捕集バッグのシリコーンゴム栓を通して気体用シリンジで正確にとり、GC - FIDに導入してクロマトグラムを記録する。試料導入量は0.1～3mlとし、あらかじめ作成した検量線の範囲内に入るよう試料の量を調整する。

クロマトグラムからメタンのピーク面積（又はピーク高さ）を測定し、あらかじめ作成した検量線から試料ガス中のメタン濃度を求める。

(注) この測定方法の測定範囲は1～5,000vol ppmCである。測定範囲を超える場合には、高純度窒素の入った検量線用ガス瓶に、試料ガスの一部を気体用シリンジを用いて注入し希釈して測定する。

(3) 濃度の算出

試料ガス中のメタンの炭素換算濃度を、次の式によって算出する。

$$C = (V - V_c) / V_s \times 10^3 \times D \times F$$

C : 排ガス中のメタン濃度 (vol ppmC)

V : 検量線から求めた採取容器中のメタン (ガス) 量 (μl)

V_c : 検量線から求めた空試験用採取容器中メタン (ガス) 量 (μl)

V_s : ガスクロマトグラフへのガス注入量 (ml)

D : 希釈率

F : 炭素換算係数 (メタンは 1)

備考

この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては、別紙 1 の「排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法」、JIS K 0050 (化学分析方法通則)、JIS K 0114 (ガスクロマトグラフ分析通則) その他の日本工業規格の定めるところによる。

排出ガス中の除外物質（メタンを除く。）の測定方法

1 測定方法の種類

以下の除外物質（以下単に「除外物質」という。）については、捕集バッグを用いて採取した後、水素炎イオン化検出器を用いるガスクロマトグラフ法（以下「GC-FID」という。）電子捕獲検出器を用いるガスクロマトグラフ法（以下「GC-ECD」という。）又は質量分析器を用いるガスクロマトグラフ法（以下「GC-MS」という。）により測定する。

表 - 1 除外物質（メタンを除く。）

名 称	別 名
クロロフルオロメタン	HCFC-22
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	HCFC-124
1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン	HCFC-141b
1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン	HCFC-142b
3,3-ジクロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン	HCFC-225ca
1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン	HCFC-225cb
1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン	HFC-43-10mee

2 装置

(1) 試料採取装置

試料採取装置は、別紙1の「排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法」の2(1)に規定する試料採取装置とする。

(2) 分析計

排出ガス中の除外物質の測定には、以下の分析計を用いる。

当該除外物質や共存する物質の特性を踏まえ、分析計を適切に選択する。

表 - 2 分析計の仕様

項 目	GC-FIDの仕様	GC-ECDの仕様	GC-MSの仕様
検出器	水素炎イオン化検出器	電子捕獲検出器	四重極方式又は二重収束方式の質量分析器（イオン化方法は、電子衝撃イオン化法によるものとする。）

キャリアガス	高純度窒素	同左	ヘリウム (99.999vol%以上)
燃料ガス	水素	-	-
助燃ガス	空気又は酸素	-	-
カラム	内径 0.25 ~ 0.32mm、長さ 25 ~ 60mの熔融シリカ製の毛管カラムであって、内壁にジフェニールを 25%、ジメチルポリシロキサンを 75%の割合で混合したものを膜厚 0.1 ~ 3 μm 程度で被覆したもの又はこれと同等の分離性能をもつもの。	同左	同左
カラム恒温槽	温度制御範囲が 35 ~ 350 であり、測定対象物質の最適分析条件の温度にできるような昇温プログラムの可能なもの	同左	同左

3 試薬

(1) 標準ガス

JIS K 0055 (ガス分析装置校正方法通則) に準拠する方法で調製された除外物質の標準ガス。

(2) 検量線用ガス

高純度窒素の入った検量線用ガス瓶 (JIS K 0095 (排出ガス採取方法) の 6.8 に定める真空捕集瓶。以下同じ。) に、除外物質の標準ガスを段階的に注入したもの。

4 測定の手順

(1) 試料の採取

試料ガスの採取方法は、別紙 1 の「排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法」に規定する試料の採取方法による。

(2) 測定

(a) G C - F I D

i) 分析条件の設定

G C - F I Dの分析条件は、測定対象の除外物質のクロマトグラム上でのピークが他の除外物質及び試料排出ガス中に共存する揮発性有機化合物と良好な分離が得られ、測定対象除外物質の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるように、カラム温度、試料気化室温度、キャリアガス流量などを設定する。

表 - 3 G C - F I Dの分析条件の例

項 目	条 件
試料注入法	スプリット注入法 (スプリット比 2 0 : 1)
カラム温度	昇温条件の例 40 (5 / min) 90 (20 / min) 200
試料気化室温度	100
キャリアガス流量	1.0ml/min
燃料ガス流量	30 ~ 50ml/min
助燃ガス流量	300 ~ 500ml/min

ii) 検量線の作成

3 (2) で調整した検量線用ガスを、検量線用ガス瓶から気体用シリンジを用いて正確にとり、G C - F I Dに導入してクロマトグラムを記録する。除外物質の濃度とピーク面積 (又はピーク高さ) との関係線を作成する。

iii) 試料の測定

4 (1) によって捕集バッグに採取した試料ガスの一定量を、捕集バッグのシリコーンゴム栓を通して気体用シリンジで正確にとり、G C - F I Dに導入してクロマトグラムを記録する。試料導入量は 0.1 ~ 0.5ml とし、あらかじめ作成した検量線の範囲内に入るよう試料の量を調整する。

クロマトグラムから除外物質のピーク面積 (又はピーク高さ) を測定し、あらかじめ作成した検量線から試料ガス中の除外物質の濃度を求める。

(注) この測定方法の測定範囲は表 - 4 のとおりである。測定範囲を超える場合には、高純度窒素の入った検量線用ガス瓶に、試料ガスの一部を気体用シリンジを用いて注入し希釈して測定する。

表 - 4 GC - F I Dの測定範囲

除外物質	測定範囲(vol ppmC)
HCFC-22	20 ~ 1,000
HCFC-124	10 ~ 2,000
HCFC-141b	20 ~ 2,000
HCFC-142b	20 ~ 2,000
HCFC-225ca	30 ~ 3,000
HCFC-225cb	30 ~ 3,000
HFC-43-10mee	20 ~ 5,000

(b) GC - E C D

i) 分析条件の設定

GC - E C Dの分析条件は、測定対象の除外物質のクロマトグラム上でのピークが他の除外物質及び試料排出ガス中に共存する揮発性有機化合物と良好な分離が得られ、測定対象除外物質の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるように、カラム温度、試料気化室温度、キャリアガス流量などを設定する。

表 - 5 GC - E C Dの分析条件の例

項目	条件
試料注入法	スプリット注入法 (スプリット比 20 : 1)
カラム温度	昇温条件の例 40 (5 /min) 100 (20 /min) 200
試料気化室温度	100
キャリアガス流量	0.5ml/min

ii) 検量線の作成

3 (2) で調整した検量線用ガスを、検量線用ガス瓶から気体用シリンジを用いて正確にとり、GC - E C Dに導入してクロマトグラムを記録する。除外物質の濃度とピーク面積 (又はピーク高さ) との関係線を作成する。

iii) 試料の測定

4 (1) によって捕集バッグに採取した試料ガスの一定量を、捕集バッグのシリコーンゴム栓を通して気体用シリンジで正確にとり、GC - E C Dに導入してクロマトグラムを記録する。試料導入量は 0.1 ~ 0.5ml とし、あらかじめ作成した検量線の範囲内に入るよう試料の量を調整する。

クロマトグラムから除外物質のピーク面積 (又はピーク高さ) を測定し、あらかじめ作成した検量線から試料ガス中の除外物質の濃度を求める。

(注) この測定方法の測定範囲は表 - 6 のとおりである。測定範囲を超える場合には、高純度窒素の入った検量線用ガス瓶に、試料ガスの一部を気体用シリンジを用いて注入し希釈して測定する。

表 - 6 G C - E C D の測定範囲

除外物質	測定範囲 (vol ppmC)
HCFC-22	10 ~ 100,000
HCFC-124	1 ~ 5,000
HCFC-141b	1 ~ 10,000
HCFC-142b	10 ~ 100,000
HCFC-225ca	1 ~ 1,000
HCFC-225cb	1 ~ 1,000
HFC-43-10mee	1 ~ 5,000

(c) G C - M S

i) 分析条件の設定

G C - M S の分析条件は、測定対象の除外物質のクロマトグラム上でのピークが他の除外物質及び試料排出ガス中に共存する揮発性有機化合物と良好な分離が得られ、測定対象除外物質の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるように、カラム温度、試料気化室温度、キャリアガス流量などを設定する。

表 - 7 G C - M S の分析条件の例

区分	項目	条件
ガスクロマトグラフ	試料注入法	スプリット注入法(スプリット比 20:1)
	カラム温度	昇温条件の例 40 (5 /min) 90 (20 /min) 200
	試料気化室温度	100
	キャリアガス流量	1.0ml/min
	インターフェイス温度	200
質量分析器	イオン源温度	200
	電子加速電圧	70eV

ii) 検量線の作成

3 (2) で調整した検量線用ガスを、検量線用ガス瓶から気体用シリンジを用いて 0.1ml 正確にとり、G C - M S に導入してマスクロマトグラム

を記録する。除外物質の濃度とピーク面積（又はピーク高さ）との関係線を作成する。

iii) 試料の測定

4 (1) によって捕集バッグに採取した試料ガスを、気体用シリンジを用いてGC - MSに導入する。測定対象の除外物質の測定用質量数に対してマスクロマトグラムを作成し記録する。試料導入量は0.1mlとする。

マスクロマトグラムから除外物質のピーク面積(又はピーク高さ)を測定し、あらかじめ作成した検量線から試料ガス中の除外物質の濃度を求める。

表 - 8 測定イオンの質量数の例

除外物質	測定イオンの質量数	
	定量用	確認用
HCFC-22	5 1	6 7
HCFC-124	6 7	6 9
HCFC-141b	8 1	8 3
HCFC-142b	6 5	8 5
HCFC-225ca	8 3	8 5
HCFC-225cb	6 9	1 0 0
HFC-43-10mee	6 9	9 5

(注) この測定方法の測定範囲は表 - 9 のとおりである。測定範囲を超える場合には、高純度窒素の入った検量線用ガス瓶に、試料ガスの一部を気体用シリンジを用いて注入し希釈して測定する。

表 - 9 GC - MS の測定範囲

除外物質	測定範囲(vol ppmC)
HCFC-22	1 ~ 1,000
HCFC-124	1 ~ 2,000
HCFC-141b	1 ~ 2,000
HCFC-142b	1 ~ 2,000
HCFC-225ca	1 ~ 3,000
HCFC-225cb	3 ~ 3,000
HFC-43-10mee	2 ~ 5,000

(3) 濃度の算出

試料ガス中の除外物質の炭素換算濃度を、次の式によって算出する。

$$C = (V - V_c) / V_s \times 10^3 \times D \times F$$

- C : 排ガス中の除外物質濃度 (vol ppmC)
 V : 検量線から求めた採取容器中の除外物質 (ガス) 量 (μl)
 V_c : 検量線から求めた空試験用採取容器中除外物質 (ガス) 量 (μl)
 V_s : ガスクロマトグラフへのガス注入量 (ml)
 D : 希釈率
 F : 炭素換算係数

HCFC-22	;	1
HCFC-124	;	2
HCFC-141b	;	2
HCFC-142b	;	2
HCFC-225ca	;	3
HCFC-225cb	;	3
HFC-43-10mee	;	5

備 考

この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては、別紙 1 の「排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法」、JIS K 0050(化学分析方法通則)、JIS K 0114(ガスクロマトグラフ分析通則)、JIS K 0123(ガスクロマトグラフ質量分析通則)その他の日本工業規格の定めるところによる。

VOCの分析計に係る調査結果

1 調査方法

(1) 調査対象機器

機種区分	測定原理	調査対象数
FID1 FID2	試料ガスを直接FID（水素炎イオン化検出器） によって測定する方法	5機種 ・配管加熱方式(FID1) 2機種 ・配管非加熱方式(FID2) 3機種
FID3	試料ガスからメタンを除き、残ったガスをFID によって測定する方法	1機種
NDIR	試料ガスを、酸化して二酸化炭素としNDIR(非 分散形赤外線分析計)で測定する方法	2機種(試作機)
PID	試料ガスをPID(光イオン化検出器)によって 測定する方法	2機種

(2) 調査対象物質

については、芳香族炭化水素、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、エステル類、エーテル類、含塩素化合物、含窒素化合物、フロン類等。

、については、プロパン、トルエン、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラクロロエチレンの5種類。

(3) 調査内容

試料ガス調整装置を用いて調整した(2)の物質の濃度が既知のガスを、それぞれの調査対象機種で測定して(a)から(c)の調査を行い、分析計の特性を把握する。

(a) 感度特性調査

濃度が既知のVOC成分ガスを測定し、各分析計がVOC成分に対してどの程度の感度を有するかを調査する。

(b) 酸素干渉の調査

酸素濃度の異なるVOC成分ガスを測定し、VOCの測定に与える酸素の影響(酸素干渉)を調査する。

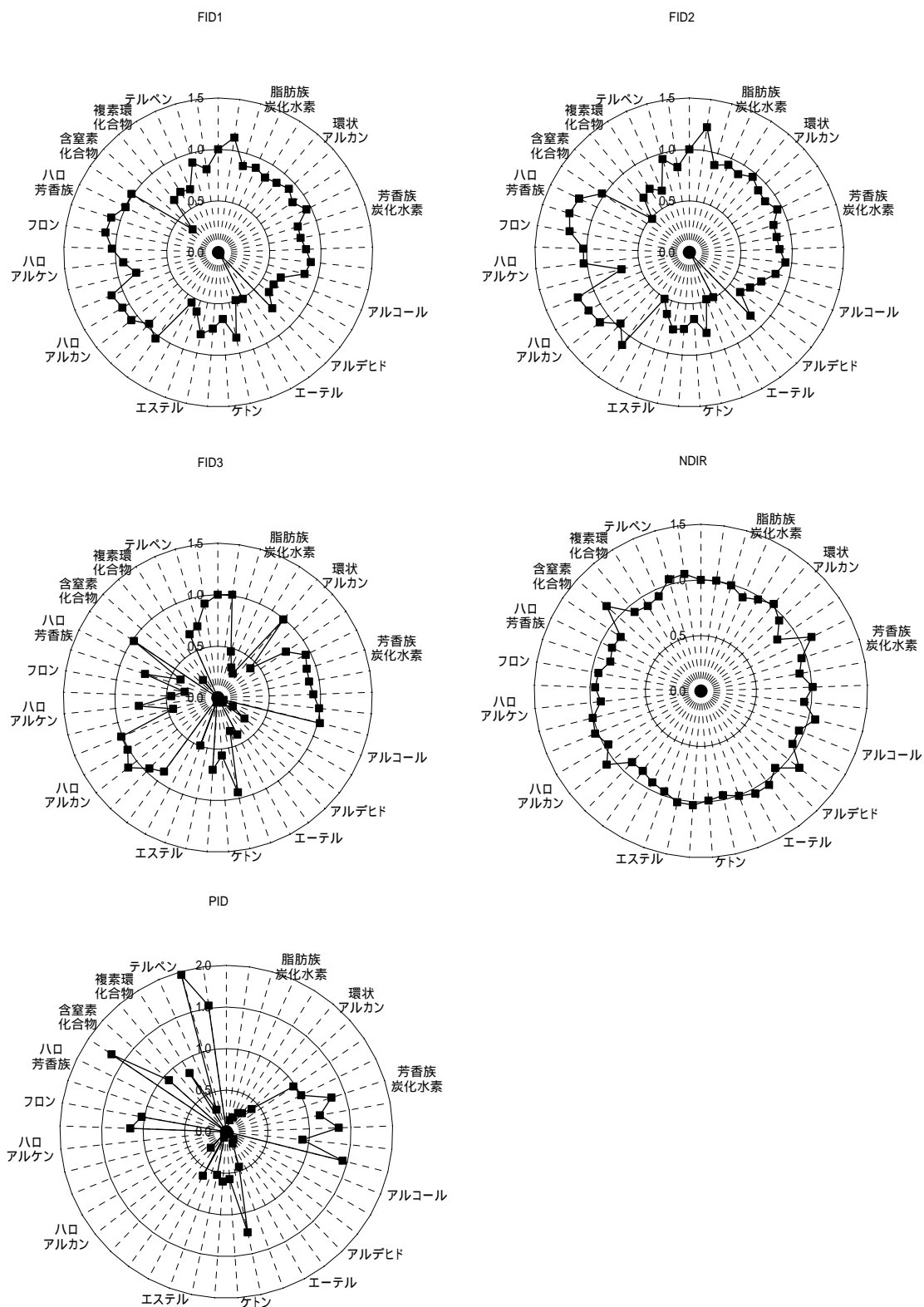
(c) 水分影響調査

水分濃度の異なるVOC試料ガスを測定し、VOC測定に与える水分濃度の影響を調査する。

2 調査結果

図 - 1、図 - 2 及び図 - 3 のとおり。

図 - 1 感度特性調査結果



(既知VOC濃度を1.0としたときの各分析計における相対感度)

図 - 2 酸素干渉調査結果

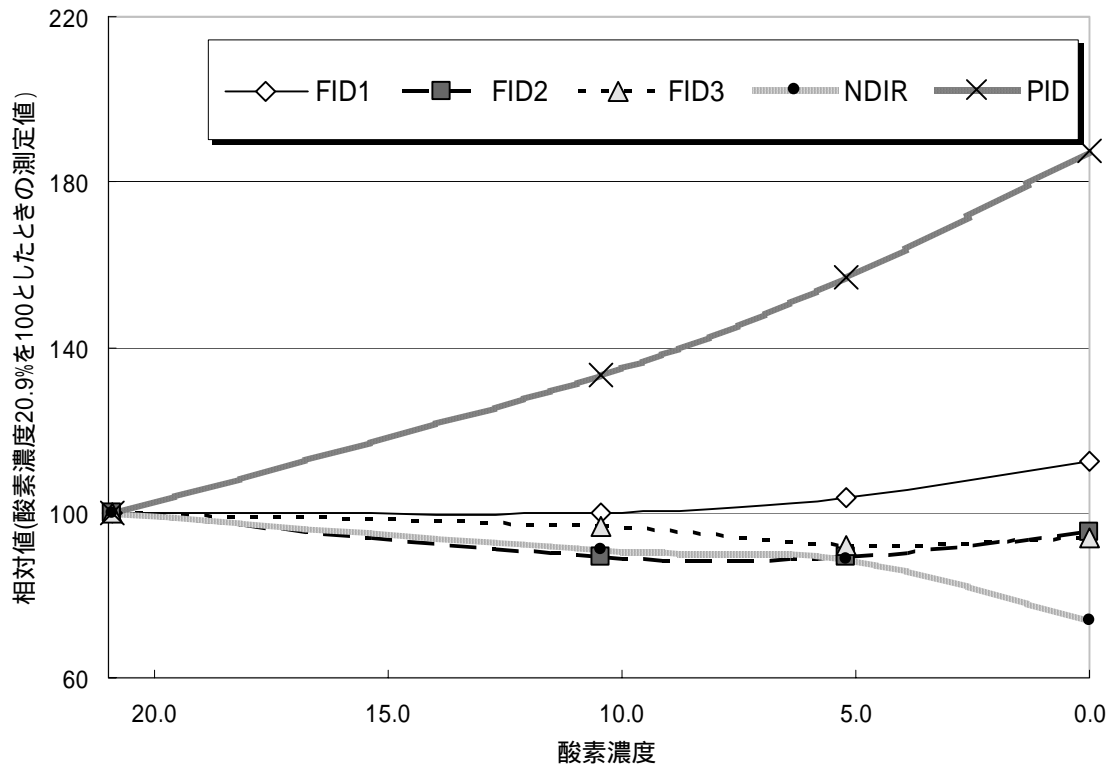
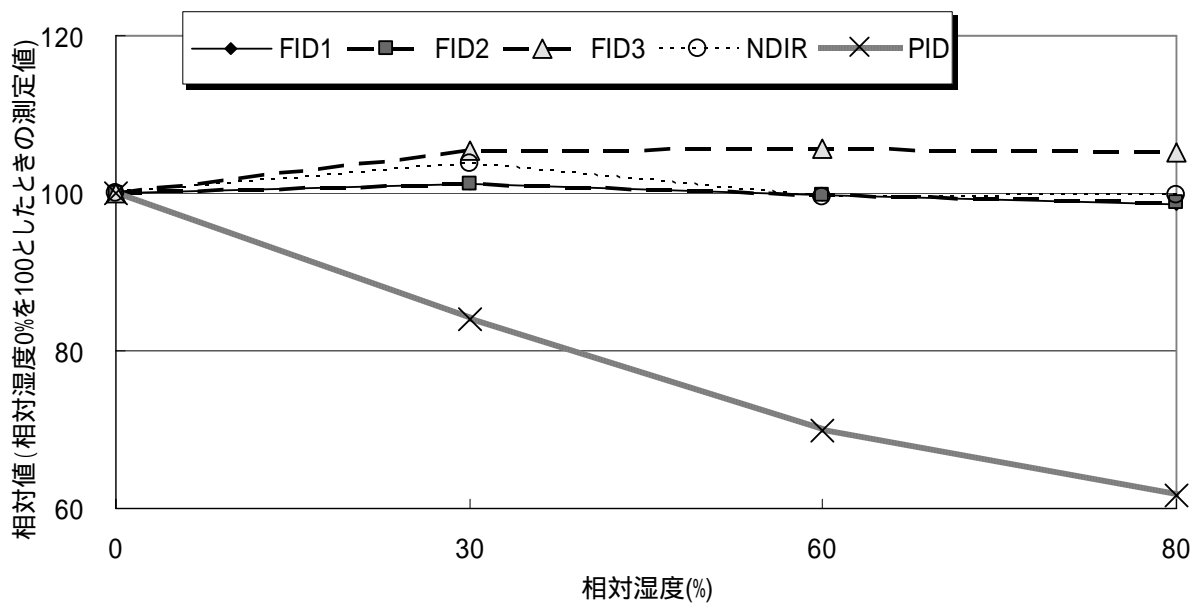


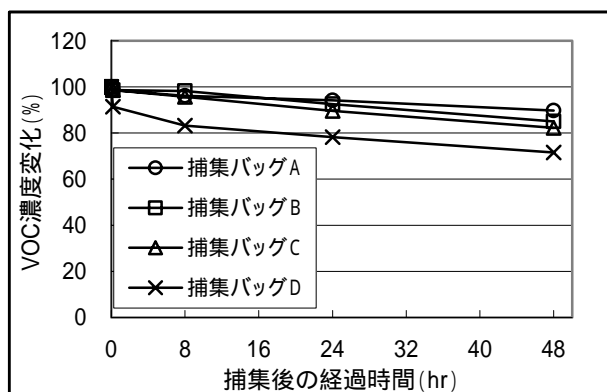
図 - 3 水分影響調査結果



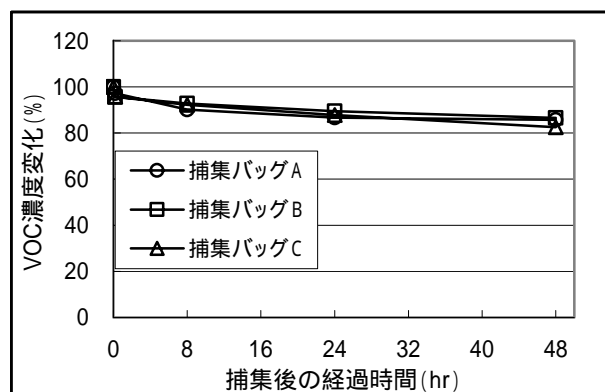
捕集バッグのVOC吸着特性に係る調査結果

濃度既知のVOC試料ガスを材質の異なる捕集バッグ内に保存し、一定時間経過後に濃度を測定して、各種捕集バッグのVOC濃度減衰率を表すことにより、捕集バッグによるVOC吸着特性を比較した。

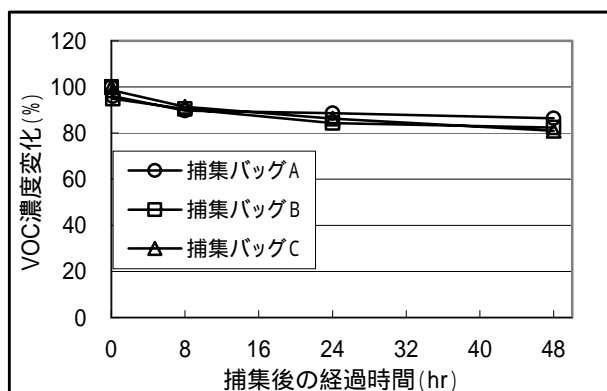
(25、0分後の濃度を100としたときの濃度変化。数値は14物質の平均)



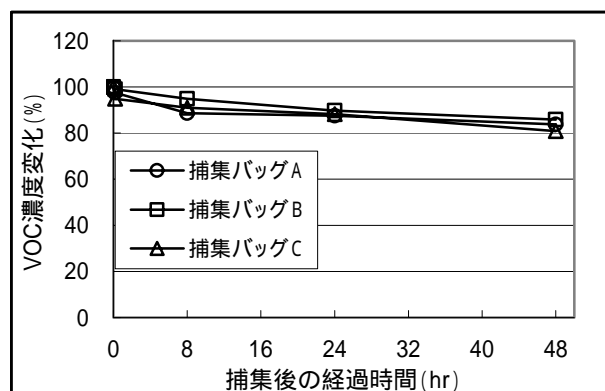
湿度0%



湿度30%



湿度60%



湿度80%

(注1) 調査対象物質

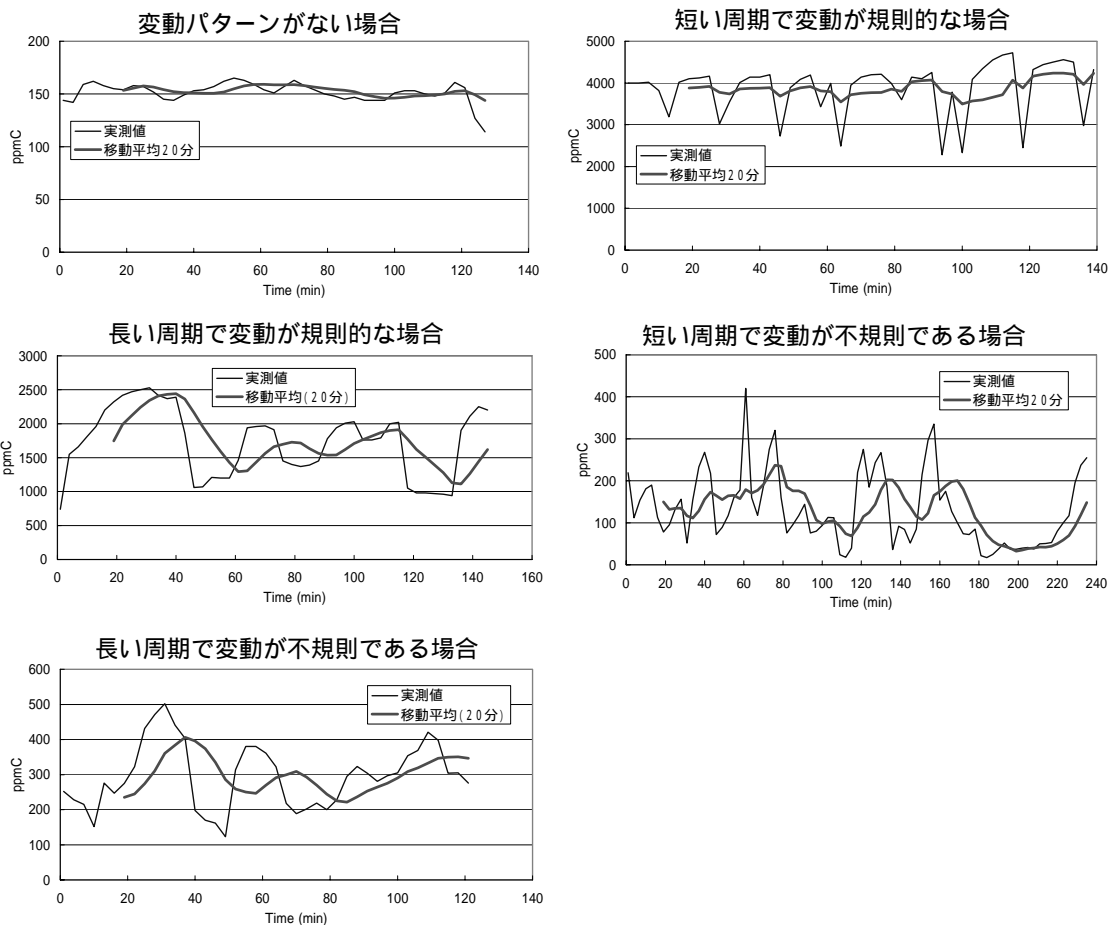
メタン、プロパン、シクロヘキサン、トルエン、m - キシレン、クロロベンゼン、メタノール、イソプロパノール、ホルムアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジクロロメタン、トリクロロエチレン

(注2) 捕集バッグの材質

- 捕集バッグA：ポリフッ化ビニル製
- 捕集バッグB：ポリエチレンテレフタレート製
- 捕集バッグC：ポリテトラフルオロエチレン製
- 捕集バッグD：アルミニウム製

試料採取時間に係る調査結果

VOCが排出される工程では、バッチ式の作業が行われるなど、常に平均的な濃度でVOCが排出されるとは限らない状況がある。そのため、実測調査によって得られた代表的なVOC排出パターンについて、サンプリングの平均化時間について検討を行った。



実測値は3分ごとの測定値を示す

移動平均は、前20分間の平均値を示す

VOC のオゾン生成能に係る調査結果

1. 調査内容

日本国内の大気環境条件下でのシミュレーションを行い、個別 VOC 毎のオゾン生成能を計算した。具体的には、米国 EPA で MIR(Maximum Incremental Reactivity)の計算に使われているシミュレーションモデル SAPRC-99 を用いて、米国と同一の方法で MIR の算出を行った。

2. シミュレーションモデルの概要

SAPRC-99 は光化学反応モデルを含むボックスモデルであり、チャンバー実験を数値的に行うものである。VOC・NOx の初期濃度・排出量、気象条件等を設定し、基本となるケースに対して対象となる物質の排出量をわずかに増加させた際に、生成されるオゾンの変化量を計算し、両者の割合をもってオゾン生成能とするものである。

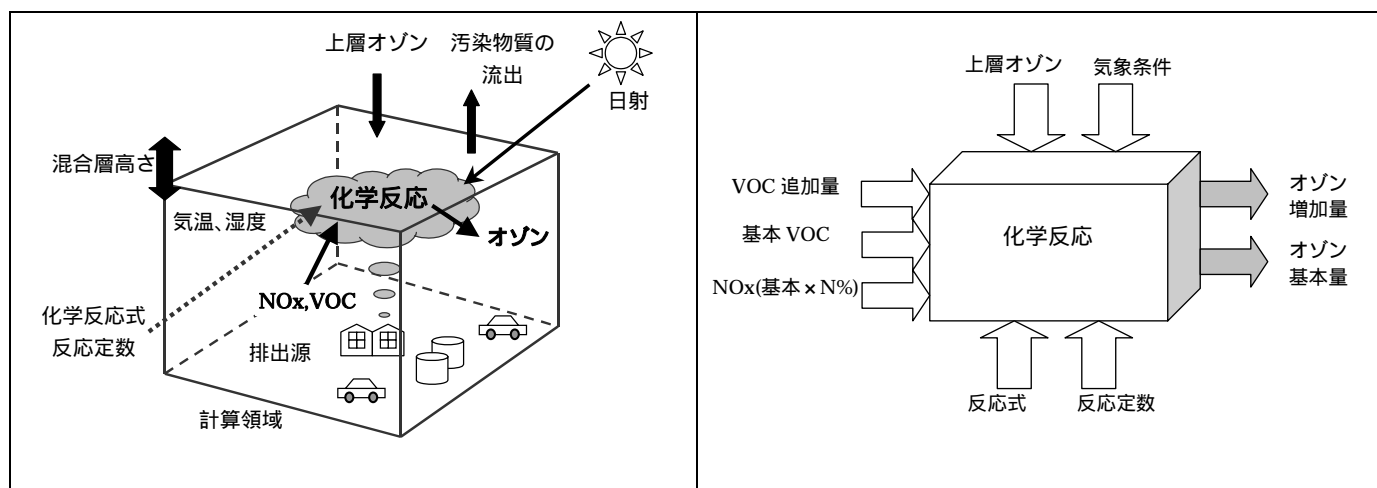


図 - 1 SAPRC-99 の計算イメージ

MIR の評価手順は以下のように NOx 濃度について感度解析を行い、基本ケースに追加した VOC に対するオゾンの最大増加割合を見るものとなっている。

- (1) 基本ケースに対して VOC/NOx 比が 4~40 となるよう、NOx 初期濃度および排出量を変化させ、それぞれのケースでボックス内の最大オゾン存在量を計算する。
- (2) 調査対象となる個別 VOC を、全ての VOC の初期濃度および排出量に対し 5%追加した上で、基本ケースと同様に NOx 初期濃度および排出量を変化させ、それぞれのケースでボックス内の最大オゾン存在量を計算する。
- (3) (1)と(2)のオゾン存在量の差を VOC/NOx 比ごとに求め、このうちの最大量を(2)の VOC 追加量で除した値が MIR となる。

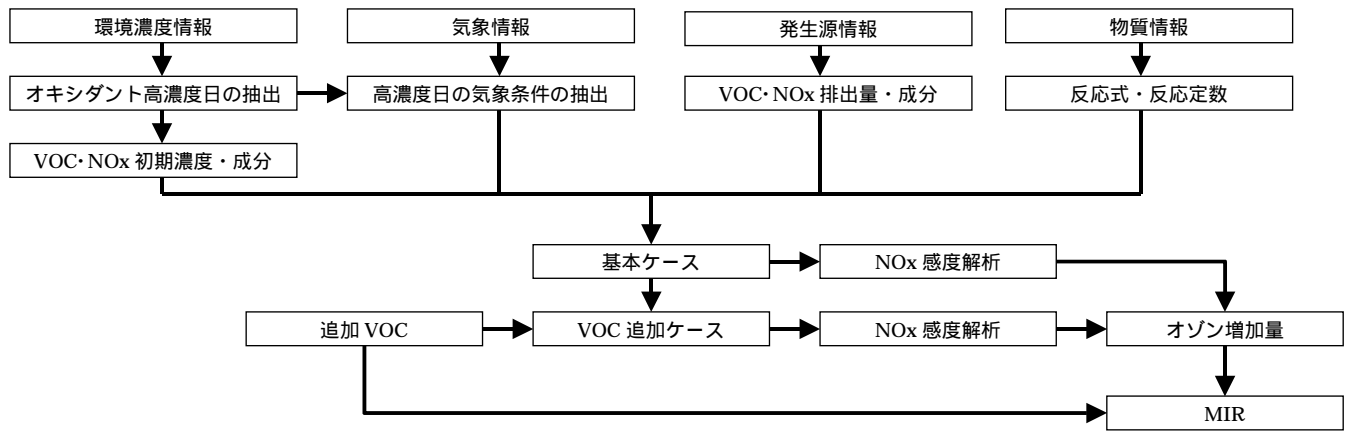


図 - 2 MIR の評価手順

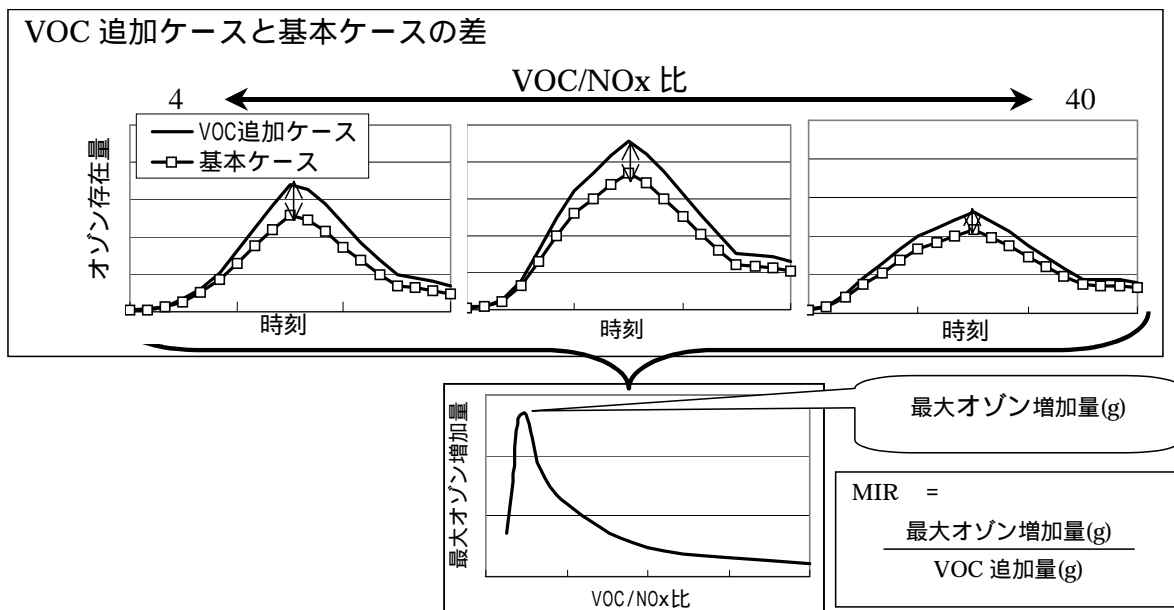


図 - 3 MIR の算出方法 (概念図)

3 . 計算結果

日本国内において関東地区及び関西地区を選定し、オゾン高濃度日を表すような環境条件・気象条件を定め、計算結果がオゾン高濃度をもたらすことを確認した上で基本ケースとし、個別 VOC について計算を行い、MIR を求めた。

計算対象とした VOC は、日本国内において排出量の多い代表的な VOC と、文献調査等から光化学反応性が低いと考えられる VOC であり、結果は表のとおりとなった。

計算結果として得られた日本国内における MIR は、図 - 4 に示すように、米国での MIR と類似したものとなった。

表 VOC のオゾン生成能調査結果

物 質	日本(関東・関西平均)		(参考)米 国	
	MIR	メタン比	MIR	メタン比
trans-2-ブテン	13.28	907.6	13.90	1,000.00
cis-2-ブテン	13.00	888.5	13.22	951.1
1,3,5-トリメチルベンゼン	12.54	857.3	11.22	807.2
m-キシレン	11.71	800.4	10.61	763.3
o-キシレン	7.45	509.5	7.48	538.1
トルエン	4.66	318.6	3.97	285.6
p-キシレン	4.04	275.9	4.24	305.0
エチルセロソルブ(エチルグリコール)	3.69	252.5	3.76	270.5
ブチルセロソルブ	2.34	160.2	2.88	207.2
メチルエチルケトン	2.10	143.5	1.48	106.5
シクロヘキサン	1.42	96.9	1.44	103.6
n-ペンタン	1.40	95.9	1.53	110.1
イソブタン	1.29	88.2	1.34	96.4
n-ブタン	1.25	85.5	1.32	95.0
n-ヘキサン	1.21	83.0	1.43	102.9
メタノール	1.10	75.3	0.69	49.6
酢酸エチル	0.60	41.0	0.64	46.0
トリクロロエチレン	0.59	40.2	0.60	43.2
アセトン	0.50	34.0	0.43	30.9
イソプロピルアルコール	0.47	32.2	0.71	51.1
デカン	0.46	31.4	0.81	58.3
ウンデカン	0.32	22.0	0.72	51.8
エタン	0.30	20.3	0.31	22.3
クロロエタン(塩化エチル)	0.25	17.1	0.25	18.0
酢酸 tert-ブチル	0.20	13.6	0.20	14.4
1,2-ジクロロエタン(二塩化エチレン)	0.106	7.3	0.098	7.1
ジクロロメタン	0.070	4.8	0.066	4.7
ギ酸メチル	0.067	4.6	0.064	4.6
1,1,2-トリクロロエタン	0.064	4.3	0.058	4.2
テトラクロロエチレン	0.046	3.2	0.040	2.9
エチレンオキシド(酸化エチレン)	0.045	3.1	0.044	3.2
クロロホルム	0.038	2.6	0.034	2.4
クロロメタン(塩化メチル)	0.036	2.5	0.034	2.4
メタン	0.0146	1.0	0.0139	1.0
HCFC-225ca	0.0058	0.4	-	-
HFC-43-10mee	0.0040	0.3	-	-
HCFC-22	0.0039	0.3	-	-
HCFC-142b	0.0035	0.2	-	-
HCFC-141b	0.0031	0.2	-	-
HCFC-225cb	0.0029	0.2	-	-
HCFC-124	0.0027	0.2	-	-

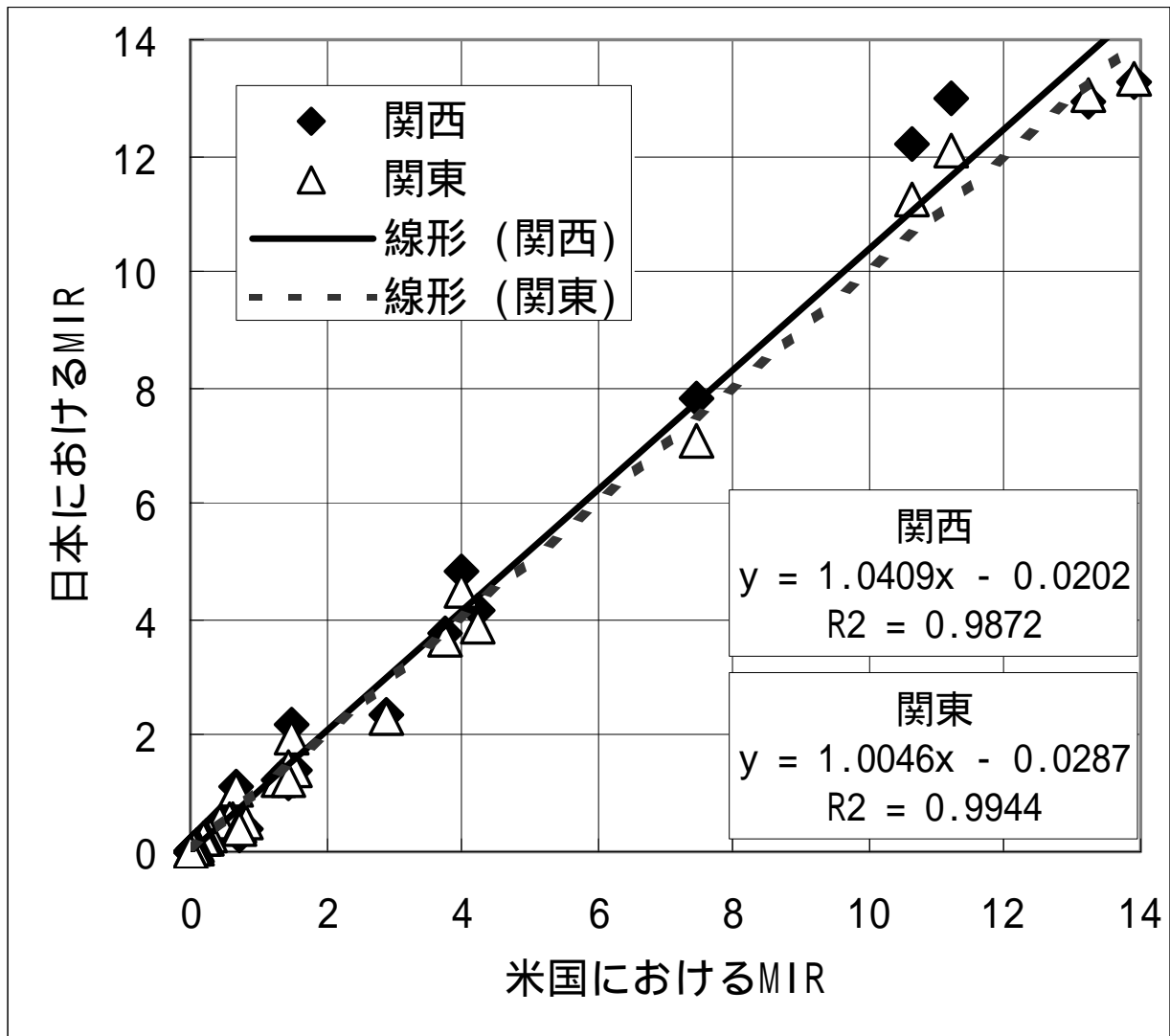


図 - 4 日本と米国のMIRの比較