

揮発性有機化合物測定器に関する調査結果

1 . 調査の概要

(1) 相対感度特性調査

揮発性有機化合物計の主要VOC成分に対する相対感度特性を測定する。

・対象物質 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 等のVOC成分

・対象測定機

国内で市販されているまたは本調査のために試作した、直接導入方式・配管加熱型水素炎イオン化検出機 (FID1)、直接導入方式・配管非加熱型水素炎イオン化検出機 (FID2)、カラム分離方式水素炎イオン化検出機 (FID3)、酸化燃焼方式・非分散型赤外線分析機 (NDIR)、光イオン化検出機 (PID) を対象に試験を行う。

・調査方法

各物質に対する乾燥空気希釈での相対感度を測定する。相対感度はFID1、FID2、FID3及びNDIRについてはプロパン (C_3H_8) を基準 (1.00) としたppmC換算、PIDについてはトルエン (C_7H_8) を基準 (1.00) としたppm濃度にて計算する。

(2) 酸素干渉影響調査

代表的なVOCを対象として希釈ガス中の酸素濃度を変化させ、その影響を調査する。

・対象物質 (1)の化合物群から選択する。

・測定対象機器 (1)と同じ

・調査方法 酸素濃度の変化が相対感度に与える影響を調査する。

(3) 水分影響調査

代表的なVOCを対象として、希釈ガス中の水分を変化させた場合の測定値への影響を把握する。

・対象物質 (1)の化合物群から選択する。

・測定対象機器 (1)と同じ

・調査方法 水分の変化が相対感度に与える影響を調査する。

(4) 燃料組成変更調査

FIDへ導入する燃焼ガスの組成を変更し、相対感度、酸素干渉の変化を把握する。

・対象物質 (1)の化合物群から選択する。

・測定対象機器 直接導入方式・配管加熱型水素炎イオン化検出機加熱型全炭化水素計(H/FID)

・調査方法 燃焼ガスの組成の変更が、相対感度及び酸素干渉影響下の相対感度に与える影響を調査する。

2 . 試験用ガスの調製

本調査に使用した試験用ガスは、試験濃度は約 100ppmC とし、空気希釈のガスを調製した。

基準用ガスのプロパンとメタン試験用ガスは高濃度の容器詰め標準ガスを流量比混合法で約 100分の 1 に空気希釈して調製した。

大部分の試験用ガスは蒸気拡散管法で発生したガスを空気希釈して調製した。濃度は試験前後に拡散管の質量を測定することにより拡散量を算出し、希釈ガスとの流量比混合法にて計算した。なお、試験用ガス中に不純物が存在しないことをガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) により確認を行った。

NDIR では希釈ガス中に含まれる CO₂ 濃度が VOC 測定感度 (検量線の変化) に影響を与える場合があるため、ゼロガス及び希釈ガスは NO_x、SO₂、HC、H₂O、CO₂ を除去精製した精製空気を使用した。

100ppmC レベルで空気希釈の容器詰め標準ガスが製作可能な VOC についてはメーカーで作成したものを購入した。

調製装置の概要を図 2 . 1 に示した。

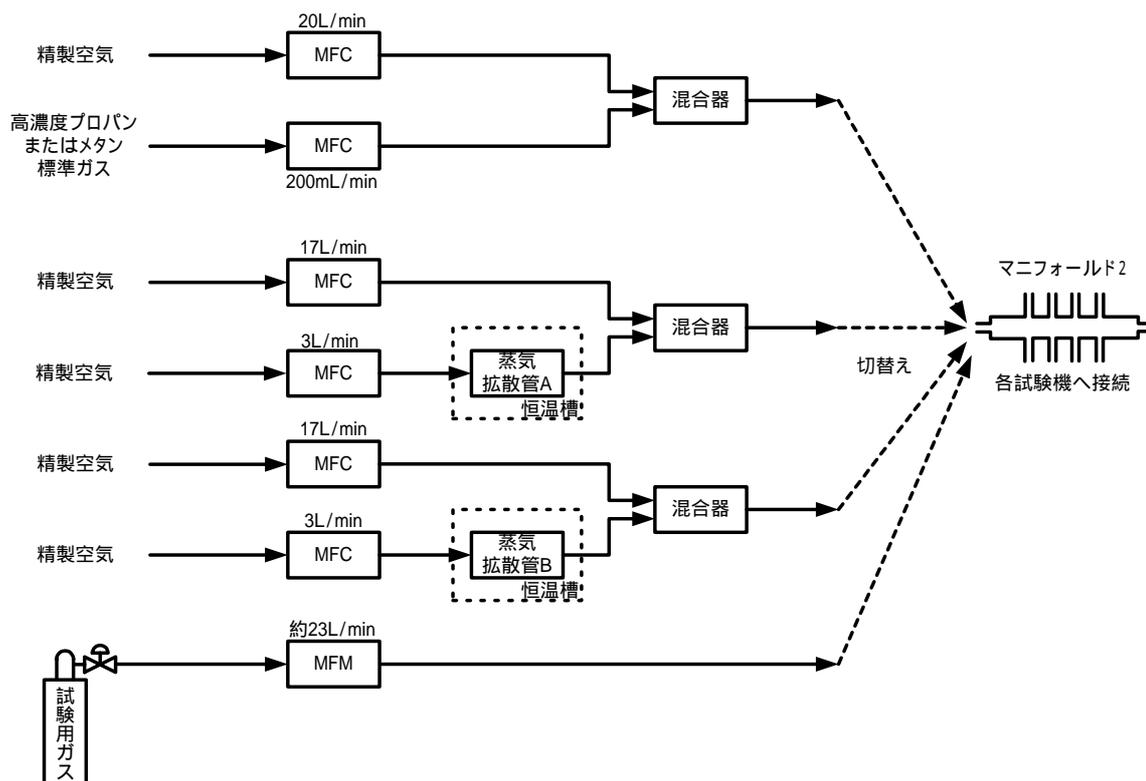


図 2 . 1 試験用ガス調製装置概要

3 . 試験機

3 . 1 試験機の仕様

試験機の仕様一覧を表3 . 1 に示した。

FID1(FID1-1,FID1-2)は検出部を含む全測定ラインが加熱された(約120)タイプ、FID2(FID2-1, FID2-2,FID2-3)は配管非加熱型タイプ、FID3はカラム分離方式で高濃度測定用、NDIR-1、NDIR-2はVOCを触媒酸化した前後でCO₂濃度を比較測定する方式(差量法)、PID-1,PID-2は光イオン化検出機である。

表3 . 1 試験機の仕様一覧

測定方式	FID1-1	FID1-2	FID2-1	FID2-2	FID2-3	FID3	NDIR-1	NDIR-2	PID-1	PID-2
測定レンジ	0 ~ 50 - 10000ppmC	0 ~ 50 - 10000ppmC 最大10レンジ	0 ~ 10 - 30000ppmC 最大12レンジ	0 ~ 10、50、100、500、1000、5000、10000ppmC	0 ~ 200ppmC	0 ~ 500ppmC	0 ~ 100 - 1000ppmC	0 ~ 100ppmC	0 ~ 10000ppm	
応答速度 (T90)	10sec	1.5sec	30sec	2sec	20min	6min	60sec	20sec	3sec	
試料採取流量	約2 ~ 3L/min	約2L/min	約2L/min	約2L/min	約3L/min	約0.4L/min	約1.5L/min	約1L/min	約500ml/min	約2L/min
試料導入口の形状他	6/ 4mm	6/ 4mm	6/ 4mm	6mm	6/ 4mm	8/ 6mm	6/ 4mm(サンプルライン、比較ラインの2ライン有り)	6/ 4mm(サンプルライン、比較ラインの2ライン有り)	外形 4mmフレキシブルチューブ	6/ 4mm
燃料ガス種	H2又は40% H2/He	H2又は40% H2/He	H2又は40% H2/He	H2	H2	H2	不要	不要	不要	不要
燃料ガス消費量	約20mL/min (H2)	約25mL/min (H2) 約120mL/min(40% H2/He)	約25mL/min (H2) 約120mL/min(40% H2/He)	約50mL/min	約60mL/min	約60mL/min	不要	不要	不要	不要
燃料ガス供給圧	150KPa	100KPa	100KPa	200KPa	300KPa	300KPa	不要	不要	不要	不要
燃料ガス導入口の形状他	4/ 3mmステンレス管	3/ 2mmステンレス管	3/ 2mmステンレス管	3/ 2mmステンレス管	1/8インチステンレス管	1/8インチステンレス管	不要	不要	不要	不要
助燃空気	大気精製(内蔵)	供給圧100KPa(約180mL/min)	大気精製(内蔵)*1 供給圧100KPa(約180mL/min)	大気精製(内蔵)	大気精製(内蔵) 供給圧300KPa(約400mL/min)	大気精製(内蔵) 供給圧300KPa(約400mL/min)	不要	不要	不要	不要
出力形式	アナログ0 ~ 1V/ 0 ~ 10mV	アナログ0 ~ 1/10V又は4 ~ 20mA	アナログ0 ~ 1/10V	アナログ0 ~ 1mV/ 0 ~ 10mV	アナログ0 ~ 1V	アナログ0 ~ 1V	アナログ0 ~ 1V	アナログ0 ~ 1V	アナログ0 ~ 2.5V	
消費電力	最大約700VA	400VA	400VA	500VA	最大550VA	最大550VA	350VA以下	500VA	(*)	
形状	W400 × D400 × H415	W430 × D651 × H177	W430 × D550 × H132	W215 × D410 × H332	W399 × D530 × H986	W399 × D530 × H986	W430 × D550 × H221		218 × 76.2 × 50.8mm	W430 × D550 × H221
質量	約35Kg	約25Kg	約25Kg	約20Kg	約55Kg	約55Kg	約20Kg		553g	

3.2 試験機の構造

試験機の基本的な構成の例を図3.2、図3.3、図3.4に示した。

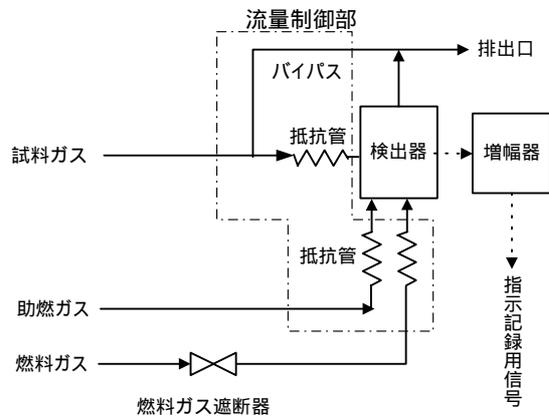


図3.2 FID1, FID2の構成例

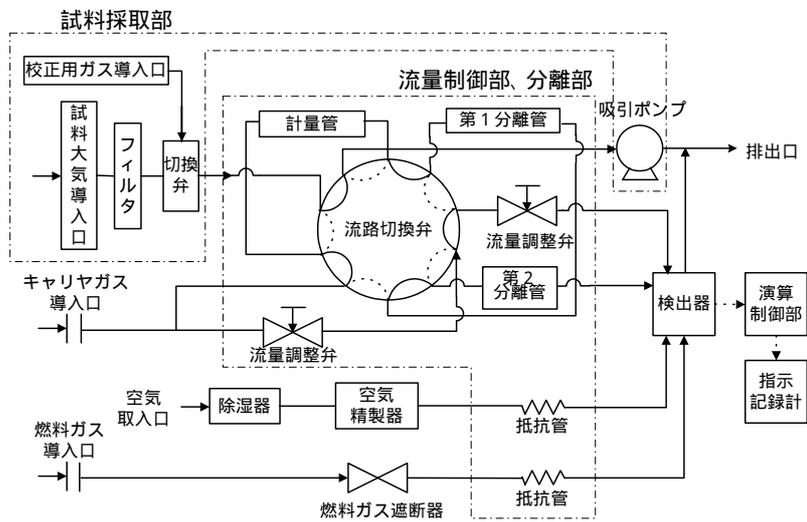


図3.3 FID3の構成例

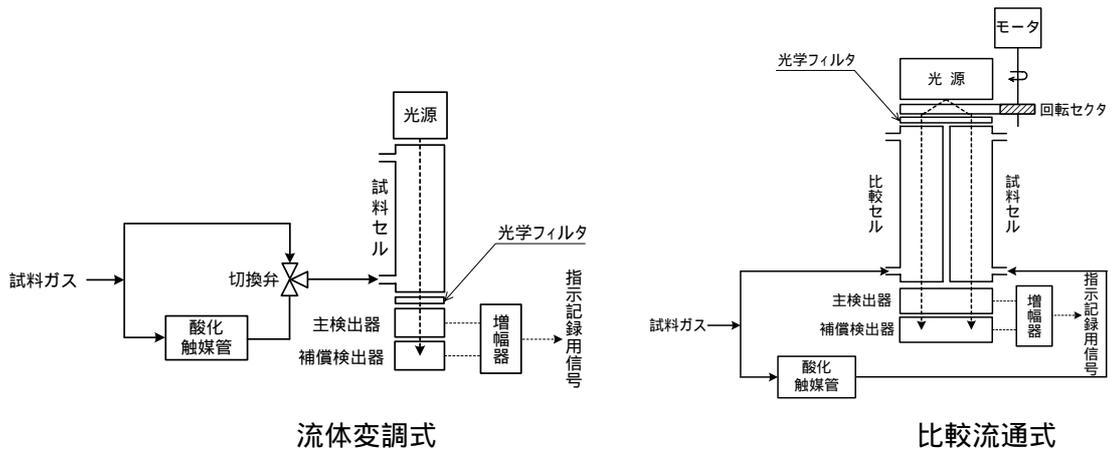


図3.4 NDIRの構成例

4. 相対感度特性調査

相対感度は測定レンジとして100ppmCを基本とし、希釈ガスは乾燥空気を使用して試験用ガスを調製し、試験を行った。試験工程の概略を図4.1、図4.2に示した。

各試験機の指示値はCPU（データロガー）に10秒毎にサンプリングしデータを収録した。収録データから3分間の移動平均値を計算し、適切と考えられる時間帯のデータをピックアップし相対感度試験結果を取りまとめた。なお、試験機の操作、ガス導入の手順、データのメモ、データロガーの取扱等については、SOPs（標準作業手順書）を作成して試験した。

相対感度はFID1、FID2、FID3及びNDIRについてはプロパン（ C_3H_8 ）を基準（1.00）としたppmC換算にて、PIDについてはトルエン（ C_7H_8 ）を基準（1.00）としたppm濃度にて、次式により計算した。

$$\text{FID1、FID2、FID3 及び NDIR の相対感度} = \{ (\text{試験ガス指示値} - \text{ゼロ指示値}) \div \text{試験ガス濃度 (ppmC 換算)} \} \times \{ C_3H_8 \text{ 濃度 (ppmC 換算)} \div (C_3H_8 \text{ 指示値} - \text{ゼロ指示値}) \}$$

ただし、試験ガス濃度 (ppmC 換算) = 試験ガス濃度 (ppm) × 試験ガスの炭素原子数

$$\text{PID の相対感度} = \{ (\text{試験ガス指示値} - \text{ゼロ指示値}) \div \text{試験ガス濃度 (ppm)} \}$$

$$\times \{ C_7H_8 \text{ 濃度 (ppm)} \div (C_7H_8 \text{ 指示値} - \text{ゼロ指示値}) \}$$

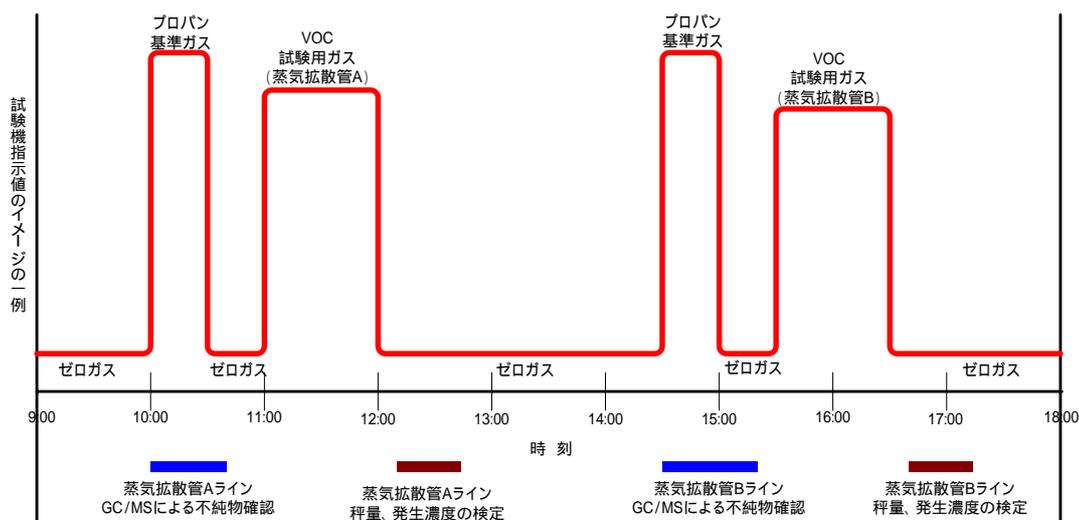


図4.1 相対感度試験工程（蒸気拡散管法）

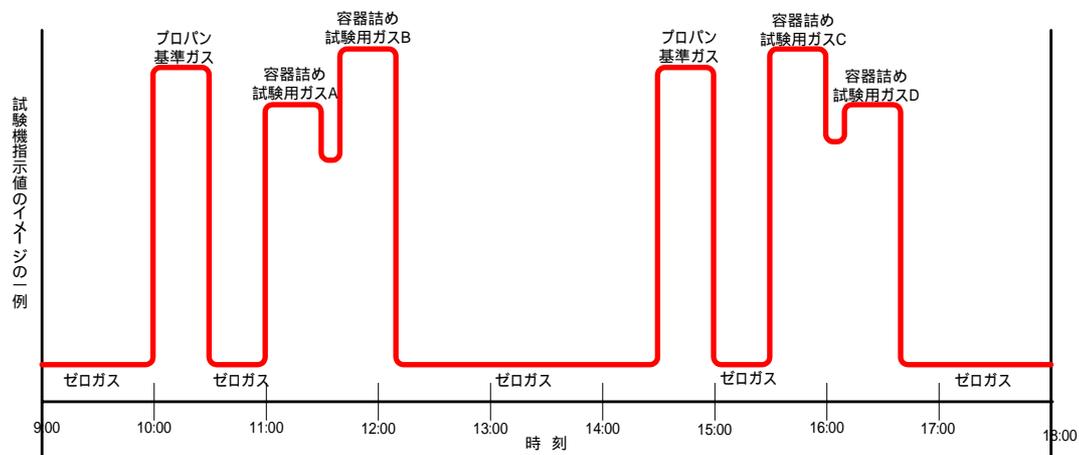


図4.2 相対感度試験工程（容器詰め試験用ガス）

4 . 1 相対感度試験結果

試験結果を表 4 . 1、表 4 . 2 に一覧表として示した。

表4.1 相対感度試験結果(その1)

分類	物質名	分子式	試験ガス調製法	炭素数	ガス濃度 ppm	ガス濃度 ppmC	FID1-1	FID1-2	FID2-1	FID2-2	FID2-3	FID3	NDIR-1	NDIR-2	PID-1
脂肪族炭化水素	プロパン(基準)	C3H8	容+希釈	3	25.2	75.7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.000
	メタン	CH4	容+希釈	1	76.6	76.6	1.056	1.198	1.187	1.390	1.125	1.043	1.021		0.000
			容+希釈	1	76.6	76.6	1.054	1.195	1.161	1.379	1.118	0.975	0.988		0.000
	n-ヘキサン	n-C6H14	蒸拡散	6	9.5	57.0	0.826	0.854	0.852	0.841	0.864	0.451	1.056		0.038
			蒸拡散	6	15.6	93.8	0.881	0.921	0.931	0.893	0.914	0.479	0.922		0.132
	ヘプタン	C7H16	蒸拡散	7	14.1	98.8	0.858	0.939	0.956	0.907	0.927	0.321	0.922		0.278
	オクタン	C8H18	蒸拡散	8	9.6	76.5	0.794	0.920	0.893	0.893	0.902	0.276	0.971		0.380
ノナン	C9H20	蒸拡散	9	7.5	67.5	0.791	0.972	0.971	0.937	0.959	0.990	1.017	1.026	0.376	
環状アルカン	シクロヘキサン	C6H12	蒸拡散	6	13.1	78.5	0.923	0.922	0.940	0.873	0.887	0.426	0.949		0.537
芳香族炭化水素	ベンゼン	C6H6	蒸拡散	6	13.7	82.1	0.821	0.922	0.976	0.915	0.770	0.799	0.830		0.971
	トルエン	C7H8	蒸拡散	7	3.1	21.5	0.897	1.008	0.969	0.991	0.894	0.950	1.108		1.000
	m-キシレン	C8H10	蒸拡散	8	10.0	80.2	0.732	0.893	0.906	0.872	0.799	0.908	0.954		1.587
	o-キシレン	C8H10	蒸拡散	8	8.3	66.4	0.762	0.901	0.899	0.882	0.796	0.901	0.903		1.341
	p-キシレン	C8H10	蒸拡散	8	10.0	80.2	0.799	0.905	0.919	0.892	0.816	0.929	1.006		1.635
	エチルベンゼン	C8H10	蒸拡散	8	12.0	95.7	0.835	0.976	0.987	0.953	0.876	0.989	0.941	0.929	1.135
	スチレン	C6H5-CH=CH2	蒸拡散	8	4.6	37.1	0.812	0.919	0.897	0.872	0.823	1.022	1.061		1.632
アルコール	メタノール	CH3-OH	蒸拡散	1	106.5	106.5	0.576	0.733	0.755	0.742	0.765	0.061	0.971	0.932	0.000
	エタノール	CH3-CH2-OH	蒸拡散	2	39.0	77.9	0.566	0.681	0.683	0.670	0.693	0.170	0.952		0.054
	イソプロピルアルコール	CH3-CH(OH)-CH3	蒸拡散	3	7.6	22.8	0.610	0.642	0.579	0.665	0.631	0.329	1.125		0.036
	イソブタノール	C4H10O	蒸拡散	4	18.9	75.5	0.721	0.788	0.876	0.840	0.846	0.068	0.964		0.172
アルデヒド	ホルムアルデヒド	HCHO	蒸拡散	1	6.0	6.0	0.050	0.014	0.019	0.017	0.032	0.000	1.041	1.048	0.000
	アセトアルデヒド	CH3CHO	蒸拡散	2	20.0	40.0	0.528	0.493	0.462	0.500	0.516	0.407	1.034	1.055	0.092
エーテル	1,4-ジオキサン	C4H8O2	蒸拡散	4	13.7	54.7	0.494	0.493	0.474	0.477	0.502	0.345	1.003		0.555
	アニソール(メトキシベンゼン)	C7H8O	蒸拡散	7	8.1	56.4	0.861	0.832	0.804	0.827	0.768	0.939	0.926	0.992	1.423
ケトン	アセトン	C3H6O	蒸拡散	3	22.4	67.2	0.656	0.642	0.604	0.684	0.658	0.563	0.988		0.511
	メチルエチルケトン	C4H8O	蒸拡散	4	11.9	47.7	0.746	0.740	0.711	0.782	0.740	0.703	1.030		0.635
	シクロヘキサノン	C6H10O	蒸拡散	6	5.1	30.5	0.830	0.797	0.761	0.795	0.739	0.048	1.024		0.620
エステル	酢酸エチル	C4H8O2	蒸拡散	4	11.4	45.6	0.585	0.640	0.613	0.694	0.601	0.495	0.961		0.098
	2-エトキシエチルアセテート	C6H12O3	蒸拡散	6	3.7	22.4	0.537	0.569	0.545	0.474	0.517	0.000	0.926	0.934	0.598

表4.2 相対感度試験結果(その2)

分類	物質名	分子式	試験ガス調製法	炭素数	ガス濃度 ppm	ガス濃度 ppmC	FID1-1	FID1-2	FID2-1	FID2-2	FID2-3	FID3	NDIR-1	NDIR-2	PID-1	PID-2
ハロアルカン	塩化メチル	CH ₃ Cl	容器	1	99.1	99.1	0.960	1.111	1.063	1.283	0.990	0.887	0.875	0.901	0.001	0.001
	臭化メチル	CH ₃ Br	容器	1	97.4	97.4	0.982	0.948	0.951	0.965	0.967	0.956	0.876	0.905	0.406	0.130
	1,1,2-テトラクロロエタン	CHCl ₂ CHCl ₂	蒸拡散	2	10.5	21.1	0.974	1.166	1.061	1.279	0.968	1.103	1.050	1.102	0.000	0.005
	1,1,2-トリクロロエタン	CCl ₃ CH ₃	蒸拡散	2	38.0	76.1	0.987	1.160	1.136	1.260	0.991	1.010	0.961		0.002	0.007
	1,2-ジクロロエタン	C ₂ H ₄ Cl ₂	蒸拡散	2	31.6	63.2	1.042	1.190	1.152	1.296	1.055	1.009	1.002	1.051	0.000	0.000
	クロロホルム	CHCl ₃	蒸拡散	1	39.7	39.7	0.982	0.660	0.599	0.776	0.661	0.448	1.002		0.000	0.006
	ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	容器	1	101.0	101.0	0.828	1.026	0.971	1.224	0.900	0.770	0.908	0.902	0.007	0.011
ハロアルケン	1,1,2-トリクロロエチレン	C ₂ HCl ₃	蒸拡散	2	26.5	53.1	0.957	1.065	1.051	1.085	0.895	0.392	1.018		1.264	0.822
	1,1,2-トリクロロエチレン	C ₂ HCl ₃	容器	2	47.8	95.6	0.996	1.111	1.124	1.100	0.917	0.512	0.895	0.940	1.493	1.038
	1,1,2,2-テトラクロロエチレン	C ₂ Cl ₄	蒸拡散	2	30.5	60.9	0.975	1.283	1.254	1.391	0.971	0.341	1.001	0.995	1.111	0.780
	1,1,2,2-テトラクロロエチレン	C ₂ Cl ₄	容器	2	51.0	102.0	0.934	1.248	1.226	1.331	0.914	0.312	0.862	0.885	1.337	0.897
フロン	HCFC-141b	C ₂ FH ₃ Cl ₂	容器	2	52.5	105.0	0.904	1.280	1.250	1.478	0.943	0.742	0.849	0.865	0.000	0.001
	HCFC-225ca	C ₃ F ₅ HCl ₂	容器	3	34.5	103.5	0.790	1.213	1.124	1.564	0.885	0.402	0.883	0.893	0.000	0.000
ハロ芳香族	クロロベンゼン	C ₆ H ₅ Cl	蒸拡散	6	13.5	80.8	0.943	1.086	1.085	1.093	0.891	0.982	0.871		2.005	1.323
含窒素化合物	N,N-ジメチルホルムアミド	C ₃ H ₇ NO	蒸拡散	3	9.1	27.4	0.128	0.539	0.480	0.546	0.431	0.000	1.140		0.926	
	アセトニトリル	CH ₃ CN	蒸拡散	2	53.2	106.4	0.606	0.721	0.683	0.760	0.634	0.223	0.948	0.908	0.000	
	トリエチルアミン	(C ₂ H ₅) ₃ N	蒸拡散	6	7.7	46.1	0.612	0.770	0.763	0.732	0.686	0.000	0.791	1.011	0.832	
複素環化合物	テトラヒドロフラン	C ₄ H ₈ O	蒸拡散	4	21.8	87.4	0.676	0.667	0.669	0.635	0.660	0.673	0.932		0.348	0.231
テルペン	-ピネン(モノテルペン類)	C ₁₀ H ₁₆	蒸拡散	10	6.8	68.4	0.842	0.975	0.983	0.922	0.927	0.721	1.038	1.054	2.200	1.725
	リモネン(モノテルペン類)	C ₁₀ H ₁₆	蒸拡散	10	3.0	29.6	0.742	0.888	0.842	0.829	0.839	0.923	1.021	1.105	1.640	1.423

(1) 炭化水素類

炭化水素類の試験結果を表4.3に示した。

表4.3 炭化水素類相対感度試験結果

分類	物質名	炭素数	ガス濃度 ppmC	FID1-1	FID1-2	FID2-1	FID2-2	FID2-3	FID3	NDIR-1	NDIR-2	PID-1	PID-2
脂肪族 炭化水素	プロパン (基準)	3	75.7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.000	0.000
	メタン	1	76.6	1.056	1.198	1.187	1.390	1.125	1.043	1.021		0.000	0.000
		1	76.6	1.054	1.195	1.161	1.379	1.118	0.975	0.988		0.000	0.000
	n-ヘキサン	6	57.0	0.826	0.854	0.852	0.841	0.864	0.451	1.056		0.038	0.058
		6	93.8	0.881	0.921	0.931	0.893	0.914	0.479	0.922		0.132	0.059
	ヘプタン	7	98.8	0.858	0.939	0.956	0.907	0.927	0.321	0.922		0.278	0.103
	オクタン	8	76.5	0.794	0.920	0.893	0.893	0.902	0.276	0.971		0.380	0.153
ノナン	9	67.5	0.791	0.972	0.971	0.937	0.959	0.990	1.017	1.026	0.376	0.208	
環状アル カン	シクロヘキサン	6	78.5	0.923	0.922	0.940	0.873	0.887	0.426	0.949		0.537	0.276
芳香族 炭化水素	ベンゼン	6	82.1	0.821	0.922	0.976	0.915	0.770	0.799	0.830		0.971	0.973
	トルエン	7	21.5	0.897	1.008	0.969	0.991	0.894	0.950	1.108		1.000	1.000
	m-キシレン	8	80.2	0.732	0.893	0.906	0.872	0.799	0.908	0.954		1.587	1.070
	o-キシレン	8	66.4	0.762	0.901	0.899	0.882	0.796	0.901	0.903		1.341	0.942
	p-キシレン	8	80.2	0.799	0.905	0.919	0.892	0.816	0.929	1.006		1.635	1.070
	エチルベンゼン	8	95.7	0.835	0.976	0.987	0.953	0.876	0.989	0.941	0.929	1.135	0.707
	スチレン	8	37.1	0.812	0.919	0.897	0.872	0.823	1.022	1.061		1.632	1.249
テルペン	-ピネン(モノテル ペン類)	10	68.4	0.842	0.975	0.983	0.922	0.927	0.721	1.038	1.054	2.200	1.725
	リモネン(モノテル ペン類)	10	29.6	0.742	0.888	0.842	0.829	0.839	0.923	1.021	1.105	1.640	1.423

FID1-1は他のFID試験機と比較すると全般的に相対感度が低めの結果であった。

FID1-2,FID2-1,FID2-2はメタンを除く炭化水素について相対感度が概ね0.9~1.0であった。FID2-3はメタンの相対感度が約1.4と大きな値を示した。

FID3はメタンを除く脂肪族炭化水素の相対感度は概ね0.9~1.0であったが、芳香族炭化水素の相対感度が0.8~0.9と低めの値を示した。

PIDは芳香族炭化水素の相対感度は良好な結果であったが、脂肪族炭化水素で非常に低い値を示した。この結果は検出器(FID)の特性よりも、GCカラムの特性によるものと考えられる。

NDIR-1、NDIR-2はベンゼンを除く相対感度は、概ね0.9~1.0と良好な値を示した。

PID-1、PID-2は脂肪族炭化水素が感度が低く、その他の炭化水素類には感度が高かった。

(2) 含酸素化合物類

含酸素化合物類の試験結果を表4.4に示した。

表4.4 含酸素化合物類相対感度試験結果

分類	物質名	炭素数	ガス濃度 ppmC	FID1-1	FID1-2	FID2-1	FID2-2	FID2-3	FID3	NDIR-1	NDIR-2	PID-1	PID-2
アルコール	メタノール	1	106.5	0.576	0.733	0.755	0.742	0.765	0.061	0.971	0.932	0.000	0.000
	エタノール	2	77.9	0.566	0.681	0.683	0.670	0.693	0.170	0.952		0.054	0.017
	イソプロピルアルコール	3	22.8	0.610	0.642	0.579	0.665	0.631	0.329	1.125		0.036	0.072
	イソブタノール	4	75.5	0.721	0.788	0.876	0.840	0.846	0.068	0.964		0.172	0.074
アルデヒド	ホルムアルデヒド	1	6.0	0.050	0.014	0.019	0.017	0.032	0.000	1.041	1.048	0.000	
	アセトアルデヒド	2	40.0	0.528	0.493	0.462	0.500	0.516	0.407	1.034	1.055	0.092	0.226
エーテル	1,4-ジオキサン	4	54.7	0.494	0.493	0.474	0.477	0.502	0.345	1.003		0.555	0.342
	アニソール (メトキシベンゼン)	7	56.4	0.861	0.832	0.804	0.827	0.768	0.939	0.926	0.992	1.423	1.050
ケトン	アセトン	3	67.2	0.656	0.642	0.604	0.684	0.658	0.563	0.988		0.511	0.632
	メチルエチルケトン	4	47.7	0.746	0.740	0.711	0.782	0.740	0.703	1.030		0.635	0.567
	シクロヘキサノン	6	30.5	0.830	0.797	0.761	0.795	0.739	0.048	1.024		0.620	0.441
エステル	酢酸エチル	4	45.6	0.585	0.640	0.613	0.694	0.601	0.495	0.961		0.098	0.055
	2-エトキシエチルアセテート	6	22.4	0.537	0.569	0.545	0.474	0.517	0.000	0.926	0.934	0.598	

全てのFIDはホルムアルデヒドに感度がなかった。FIDのアセトアルデヒドの相対感度は概ね0.5であった。

FID1-1はアルコールが他のFIDと比較すると全般的に相対感度が低めの結果であった。1,4-ジオキサンを除くその他の含酸素化合物類の相対感度は概ね0.6～0.9であった。

FID1-2,FID2-2,FID2-3は1,4-ジオキサンを除く含酸素化合物類の相対感度は概ね0.6～0.9であった。FID2-1はイソプロピルアルコール、アセトンが約0.6と他のFIDと比較すると相対感度が低めの結果であった。

FID-3は相対感度が非常に低い物質が見られたが、基本的なFIDの応答特性、GCカラムの特性によるものに加えて、試験ガスが実際の試料条件に比べてはるかに乾燥状態であったためと考えられる。後に記載の7.水分影響試験では試験機Eのイソプロピルアルコールの相対湿度80%での水分影響(相対感度)が乾燥状態に比べて約120%になっていることでも、この乾燥の影響が推定できる。

NDIR-1、NDIR-2の相対感度は、概ね0.9～1.0であった。

PID-1、PID-2はアルコール、アルデヒドに感度が低く、エーテル、ケトンには感度があった。

(3) 含塩素化合物類

含塩素化合物類の試験結果を表4.5に示した。

表4.5 含塩素化合物類相対感度試験結果

分類	物質名	炭素数	ガス濃度 ppmC	FID1-1	FID1-2	FID2-1	FID2-2	FID2-3	FID3	NDIR-1	NDIR-2	PID-1	PID-2
ハロアルカン	塩化メチル	1	99.1	0.960	1.111	1.063	1.283	0.990	0.887	0.875	0.901	0.001	0.001
	臭化メチル	1	97.4	0.982	0.948	0.951	0.965	0.967	0.956	0.876	0.905	0.406	0.130
	1,1,2,2-テトラクロロエタン	2	21.1	0.974	1.166	1.061	1.279	0.968	1.103	1.050	1.102	0.000	0.005
	1,1,2-トリクロロエタン	2	76.1	0.987	1.160	1.136	1.260	0.991	1.010	0.961		0.002	0.007
	1,2-ジクロロエタン	2	63.2	1.042	1.190	1.152	1.296	1.055	1.009	1.002	1.051	0.000	0.000
	クロロホルム	1	39.7	0.982	0.660	0.599	0.776	0.661	0.448	1.002		0.000	0.006
ハロアルケン	ジクロロメタン	1	101.0	0.828	1.026	0.971	1.224	0.900	0.770	0.908	0.902	0.007	0.011
	1,1,2-トリクロロエチレン	2	53.1	0.957	1.065	1.051	1.085	0.895	0.392	1.018		1.264	0.822
	1,1,2-トリクロロエチレン	2	95.6	0.996	1.111	1.124	1.100	0.917	0.512	0.895	0.940	1.493	1.038
	1,1,2,2-テトラクロロエチレン	2	60.9	0.975	1.283	1.254	1.391	0.971	0.341	1.001	0.995	1.111	0.780
フロン	1,1,2,2-テトラクロロエチレン	2	102.0	0.934	1.248	1.226	1.331	0.914	0.312	0.862	0.885	1.337	0.897
	HCFC-141b	2	105.0	0.904	1.280	1.250	1.478	0.943	0.742	0.849	0.865	0.000	0.001
	HCFC-225ca	3	103.5	0.790	1.213	1.124	1.564	0.885	0.402	0.883	0.893	0.000	0.000
ハロ芳香族	クロロベンゼン	6	80.8	0.943	1.086	1.085	1.093	0.891	0.982	0.871		2.005	1.323

FID1-1の含塩素化合物類の相対感度は概ね0.8~1.0と良好な結果を示した。

FID1-2、FID2-1はクロロホルムを除く含塩素化合物類の相対感度は概ね1.0~1.3と高めの値を示した。

FID2-2はクロロホルムを除く含塩素化合物類の相対感度は概ね1.0~1.6と高めの値を示した。

FID2-3はクロロホルムを除く含塩素化合物類の相対感度は概ね0.9~1.0と良好な結果を示した。

FID3は相対感度が低い物質が見られたが、この結果は検出器(FID)の特性よりも、GCカラムの特性によるものと考えられる。

NDIR-1、NDIR-2の相対感度は、概ね0.85~1.0であった。

PID-1、PID-2はハロアルカン、フロンに感度が低く、ハロアルケン、ハロ芳香族に感度が高かった。

(4) 含窒素化合物類、複素環化合物類

含窒素化合物類、複素環化合物類の試験結果を表4.6に示した。

表4.6 含窒素化合物類、複素環化合物類相対感度試験結果

分類	物質名	炭素数	ガス濃度 ppmC	FID1-1	FID1-2	FID2-1	FID2-2	FID2-3	FID3	NDIR-1	NDIR-2	PID-1	PID-2
含窒素化合物	N,N-ジメチルホルムアミド	3	27.4	0.128	0.539	0.480	0.546	0.431	0.000	1.140		0.926	
	アセトニトリル	2	106.4	0.606	0.721	0.683	0.760	0.634	0.223	0.948	0.908	0.000	
	トリエチルアミン	6	46.1	0.612	0.770	0.763	0.732	0.686	0.000	0.791	1.011	0.832	
複素環化合物	テトラヒドロフラン	4	87.4	0.676	0.667	0.669	0.635	0.660	0.673	0.932		0.348	0.231

FID1-1、FID1-2、FID2-1、FID2-2、FID2-3はN,N-ジメチルホルムアミドが0.55以下と相対感度が低かった。その他は0.7~0.8と低めの値を示した。

FID3は相対感度が非常に低い物質が見られたが、この結果は検出器(FID)の特性よりも、GCカラムの特性によるものと考えられる。

NDIR-1,NDIR-2の相対感度は、概ね0.8～1.1であった。
PID-1は感度のばらつきがみられた。

4.2 各測定機別試験結果

各測定機別に試験結果を図4.3から図4.12に示した。

(1) FID1-1

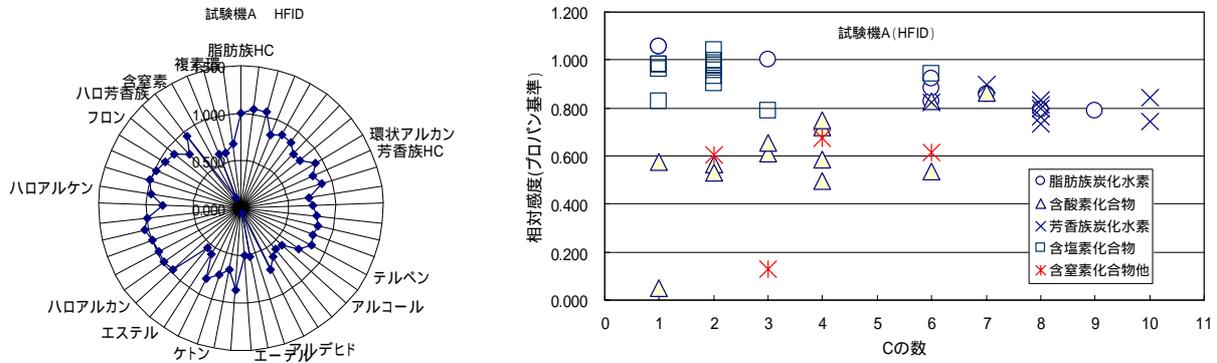


図4.3 FID1-1相対感度試験結果

(2) FID1-2

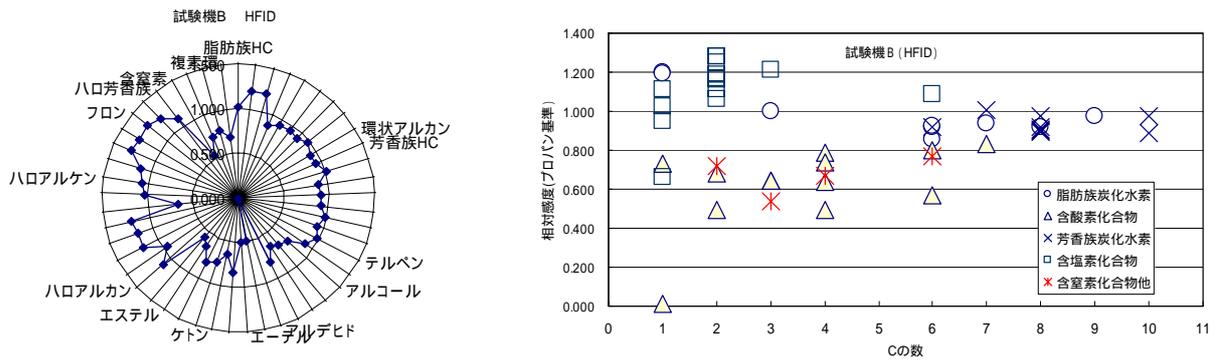


図4.4 FID1-2相対感度試験結果

(3) FID2-1

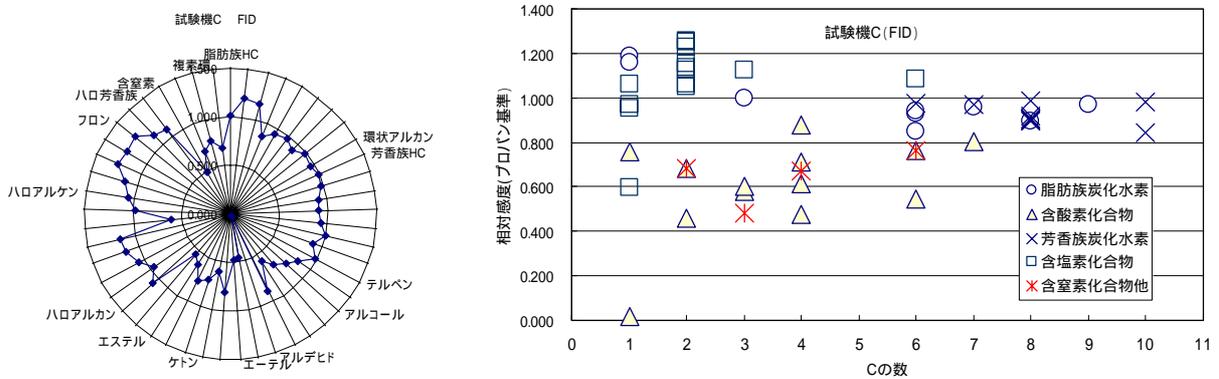


図4.5 FID2-1相対感度試験結果

(4) FID2-2

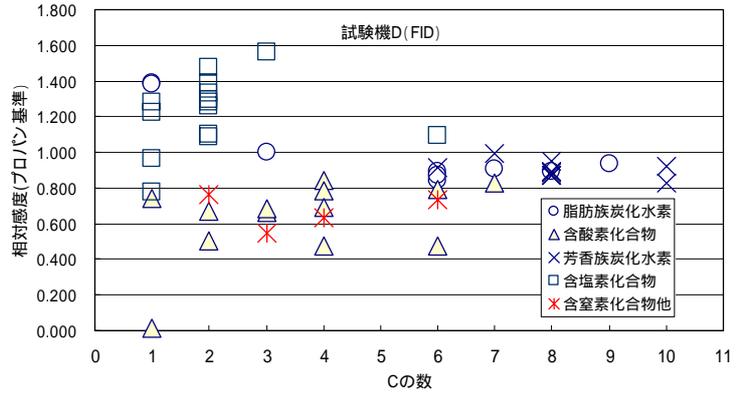
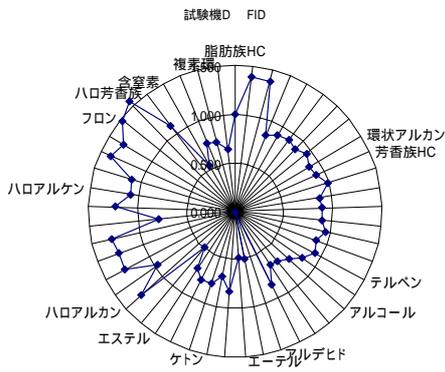


図 4 . 6 FID2-2相対感度試験結果

(5) FID2-3

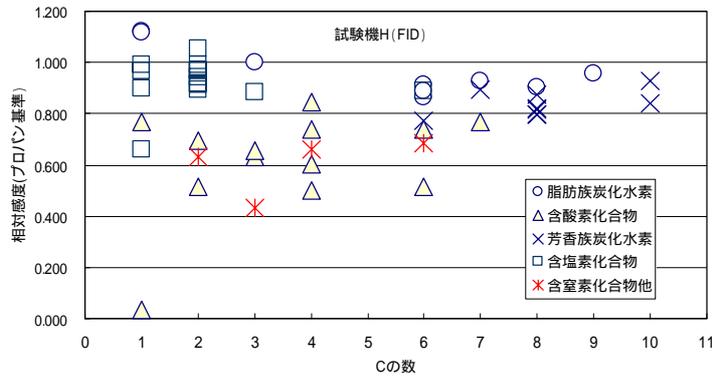
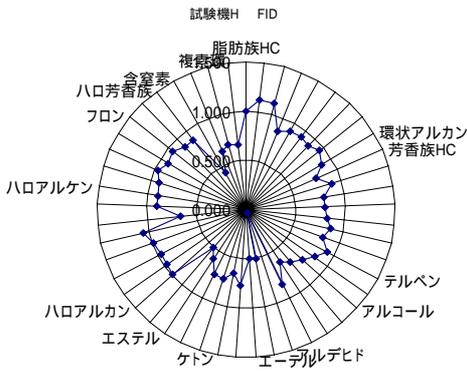


図 4 . 7 FID2-3相対感度試験結果

(6) FID3

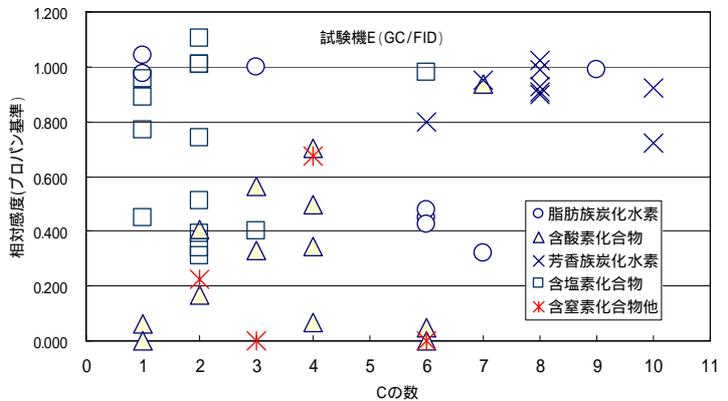
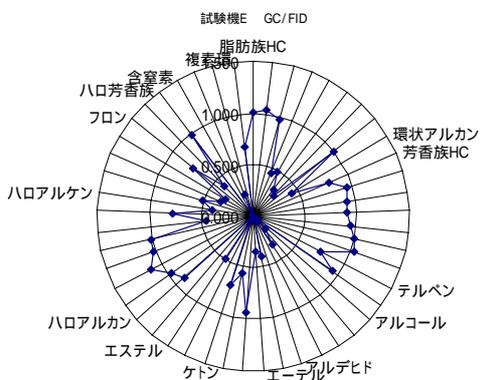


図 4 . 8 FID3相対感度試験結果

(7) NDIR-1

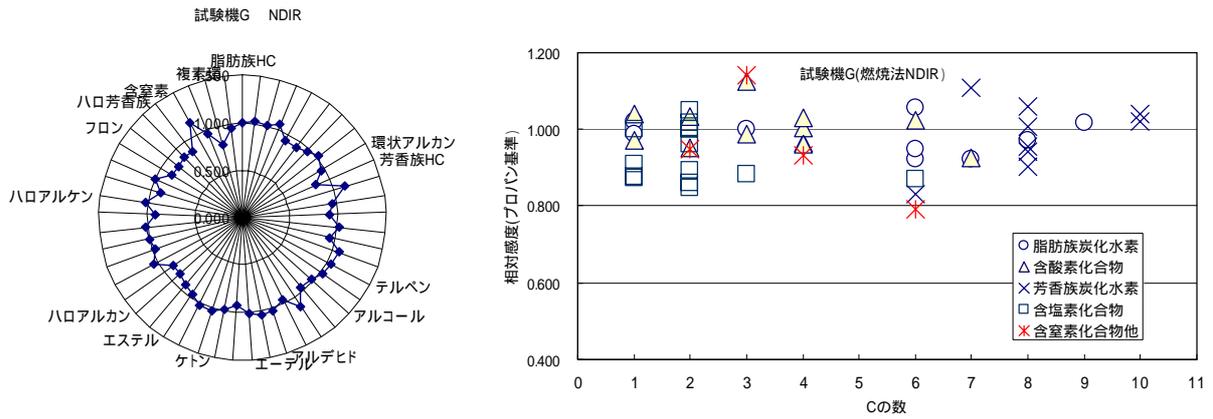


図 4 . 9 NDIR-1相対感度試験結果

(8) NDIR-2

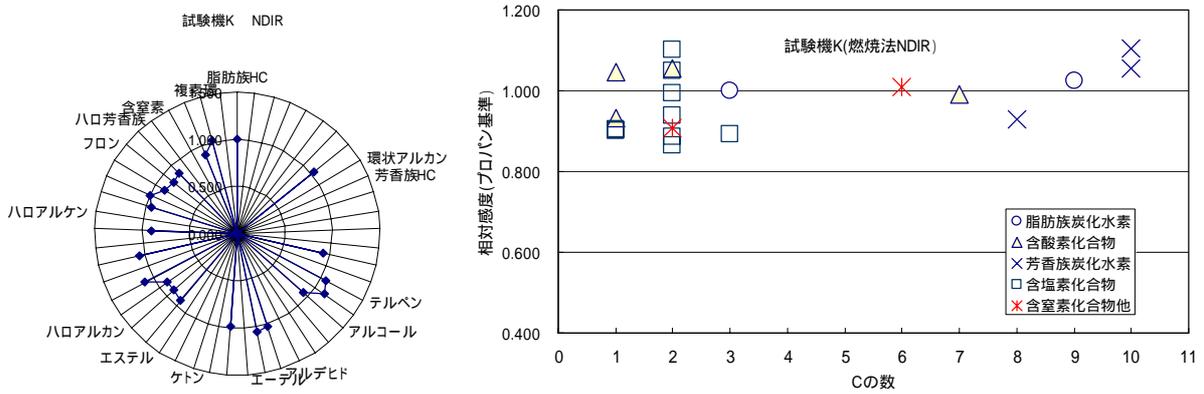


図 4 . 10 NDIR-2相対感度試験結果

(9) PID-1

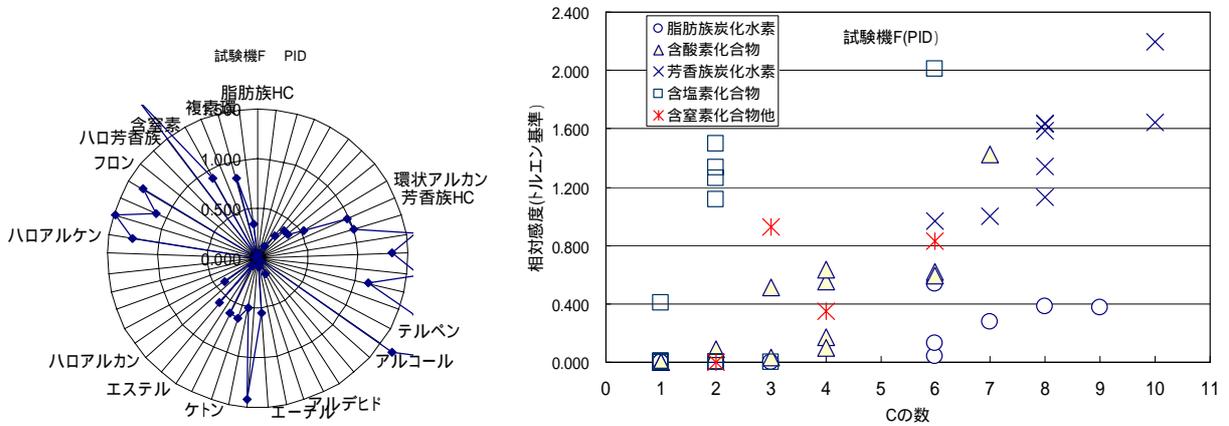


図 4 . 11 PID-1相対感度試験結果

(10) PID-2

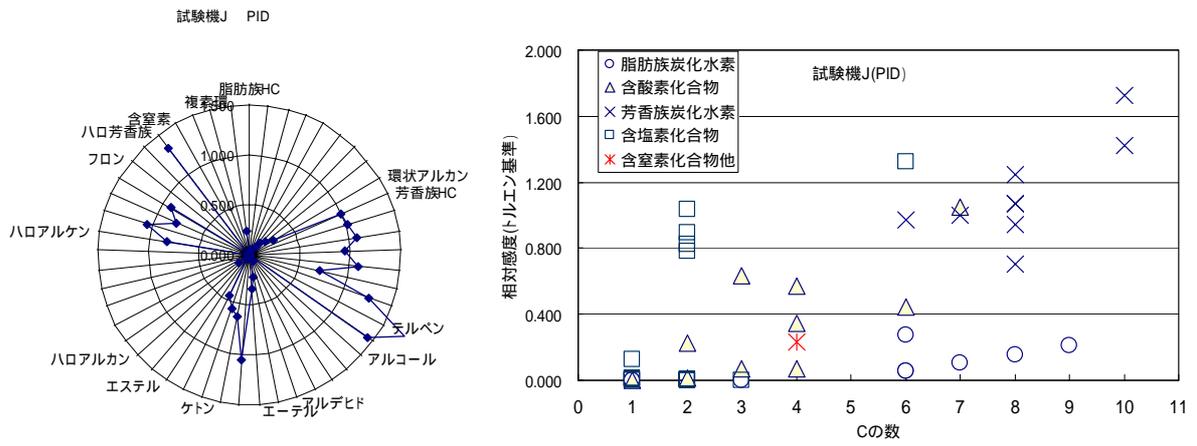


図4.12 PID-2相対感度試験結果

5 . 酸素干渉影響調査

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 種のガスについて、希釈ガスの酸素濃度を 20.9%、10%、5%、0%と変化させ、希釈ガスの酸素濃度変化に対する影響を調査した。

酸素干渉影響試験の概略流路を図 5 . 1 に、試験工程の概略を図 5 . 2 に示した。

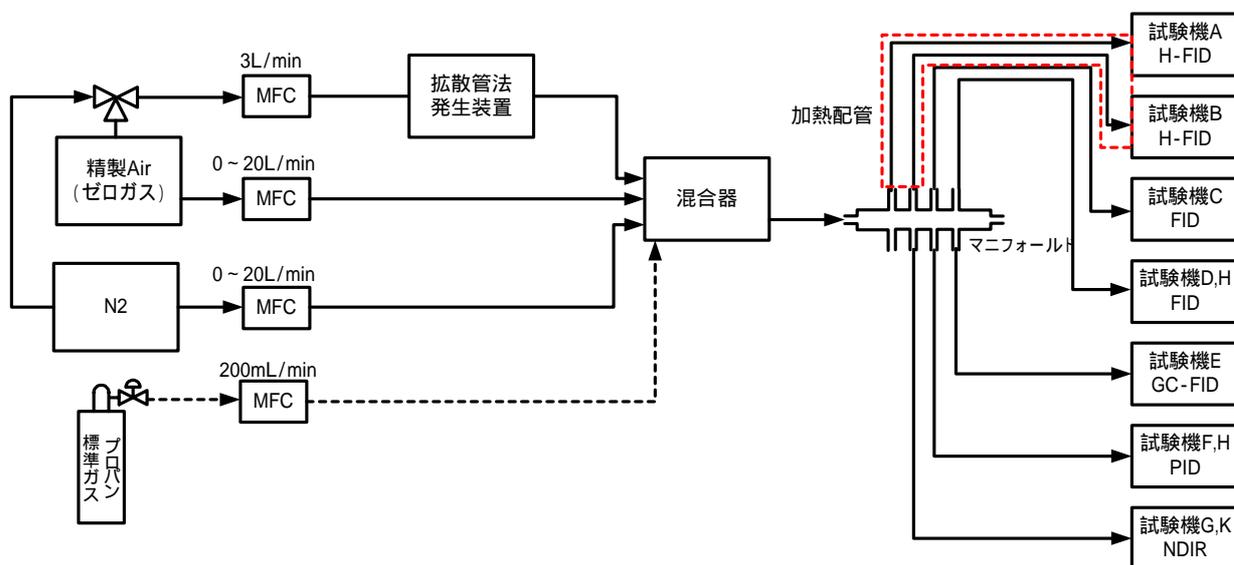


図 5 . 1 酸素干渉影響試験

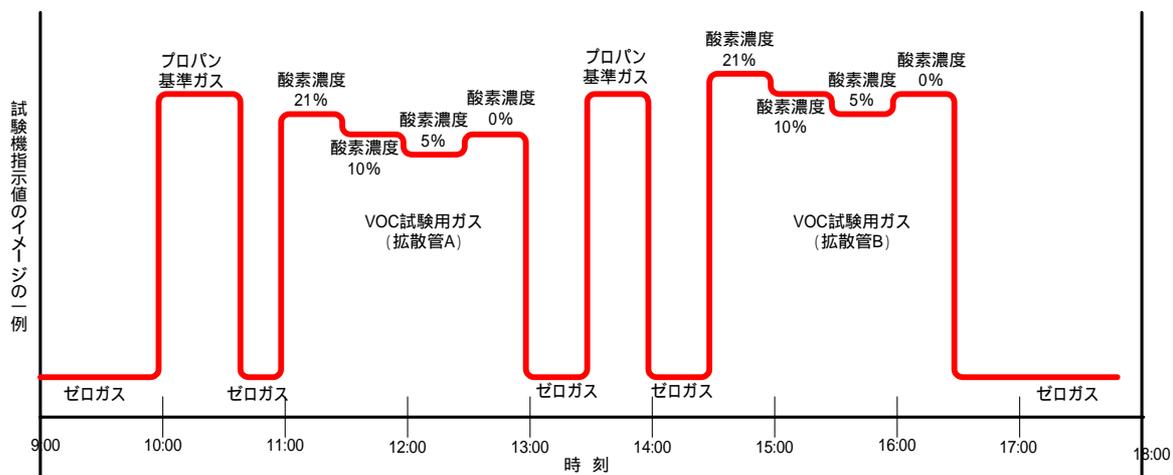


図 5 . 2 酸素影響試験工程

5.1 酸素干渉影響試験結果

酸素干渉影響試験結果を表5.1に示した。各試験ガスの窒素希釈（酸素濃度0%）の時の指示値を100とした。ただし、NDIR-1,2については、空気希釈（酸素濃度20.9%）の時の指示値を100とした。

表5.1 酸素干渉影響試験結果

物質名	分子式	濃度 (ppmC)	酸素濃度 (%)	FID1-1	FID1-2	FID2-1	FID2-2	FID2-3	FID3	NDIR-1	NDIR-2	PID-1
プロパン	C3H8	75.7	20.9	78.9	95.7	100.4	106.3	88.7	99.5	100.0	100.0	
			15.7	82.0	92.9	98.9	92.0	91.0	100.0	98.9	100.3	
			10.5	85.8	91.9	97.9	81.8	93.3	99.8	99.2	100.1	
			5.2	91.7	94.2	98.5	83.1	96.8	99.1	97.6	100.5	
			0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	86.9	73.3	
イソプロピルアルコール	I-C3H7OH	30.1	20.9	76.8	103.2	108.3	121.1	98.1	179.3	100.0	100.0	55.0
			10.5	83.7	94.7	101.2	86.7	101.0	140.2	88.7	98.7	70.0
			5.2	88.6	94.7	98.8	84.3	101.9	117.1	87.4	97.3	85.0
			0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	70.1	90.7	100.0
アセトン	C3H6O	79.6	20.9	81.6	100.3	104.0	117.2	98.2	100.2	100.0	100.0	76.7
			10.5	87.8	94.2	99.7	89.1	100.9	97.1	92.7	99.3	86.1
			5.2	92.4	95.0	98.4	87.4	102.7	88.3	90.1	99.2	91.1
			0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	81.2	80.8	100.0
トルエン	C7H8	27.6	20.9	75.1	104.8	111.9	119.9	86.3	97.5	100.0	100.0	75.3
			10.5	82.0	91.6	100.0	79.6	90.6	98.6	83.8	98.6	85.9
			5.2	89.3	90.8	100.0	76.9	95.0	100.4	76.9	97.6	91.8
			0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	53.4	94.4	100.0
テトラクロロエチレン	C2Cl4	43.3	20.9	78.4	112.4	110.9	148.8	86.1	90.9	100.0	100.0	68.1
			10.5	87.6	93.8	100.0	86.0	90.7	98.1	91.1	99.3	79.4
			5.2	92.0	91.8	98.4	78.7	94.9	95.5	90.8	98.8	87.2
			0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	77.9	97.4	100.0

FID1-1、NDIR-1は酸素濃度が高くなると指示値が低くなる特性であった。

FID1-2、FID2-1、FID2-2は酸素濃度が5~10%付近で谷となる特性であった。FID2-2の谷の落ち込みが大きかった。

FID3はGCカラムで酸素とVOCを分離しているため、原理的には影響を受けないはずであるが、プロパン、トルエンでは影響が見られなかったが、それ以外は影響が見られた。

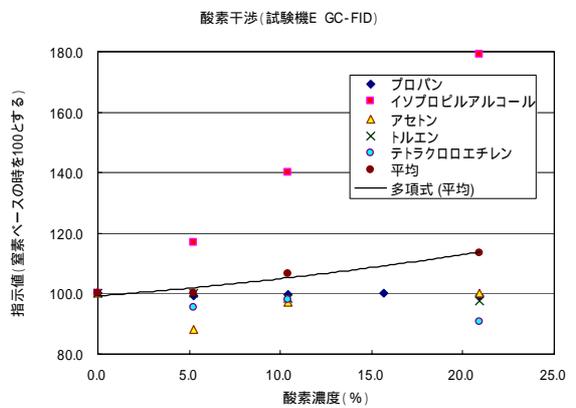
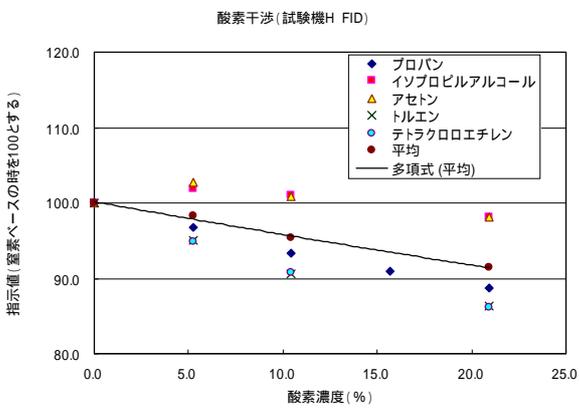
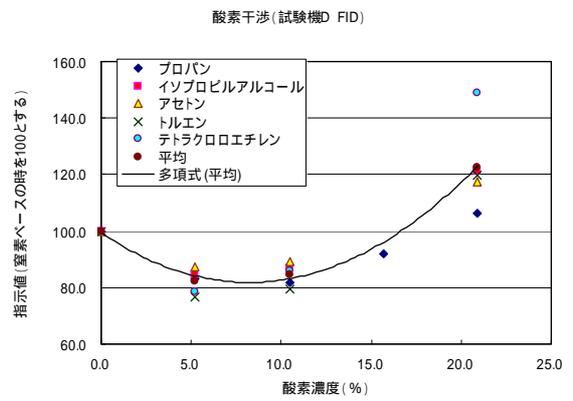
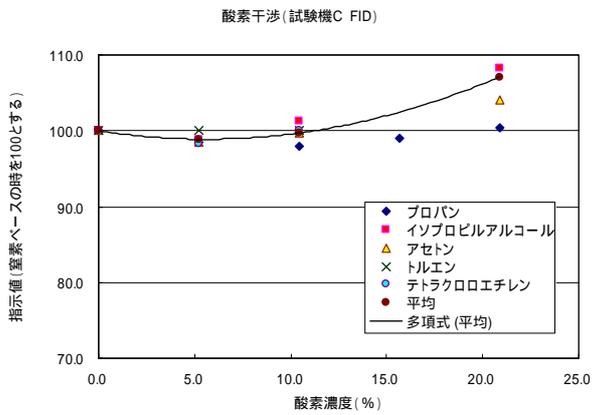
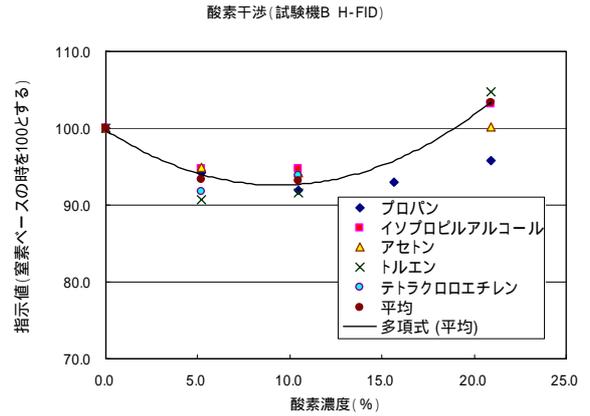
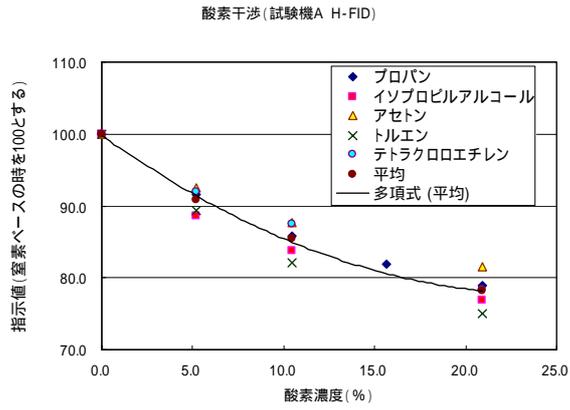
NDIR-1、NDIR-2は酸素濃度が低くなると指示値が低くなる特性であった。酸素濃度が低くなると、触媒管による燃焼効率が落ちるためであると考えられる。

PID-1、PID-2は酸素濃度が高くなると、指示値が低くなる特性であった。酸素と励起されたVOCが衝突してエネルギーを失うクエンチングのような現象と推定される。

5.2 各測定機別試験結果

各測定機別に試験結果を図5.3に示した。図の多項式は各試験ガス結果の平均値に対して示した。

酸素干渉影響の値は試験物質によりばらつきが見られるが、これは希釈ガス中の酸素濃度が変化した場合に相対感度が変化していることを示している。



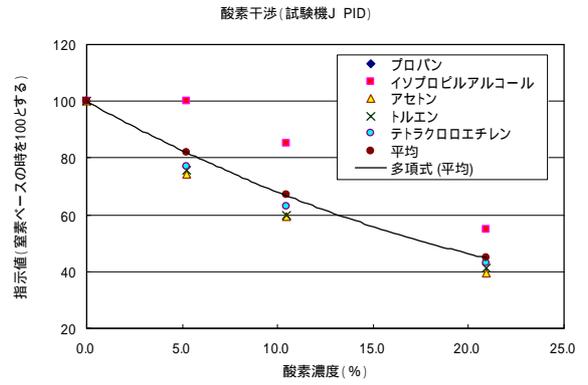
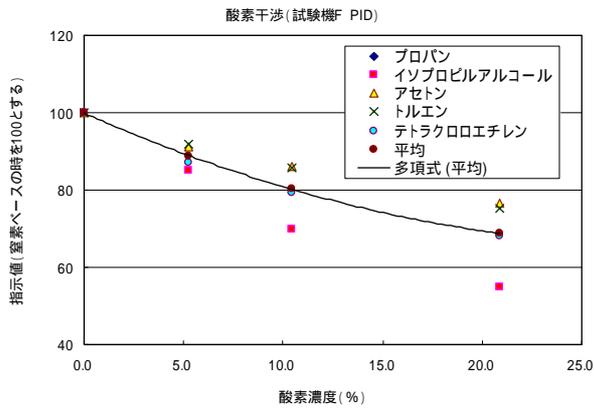
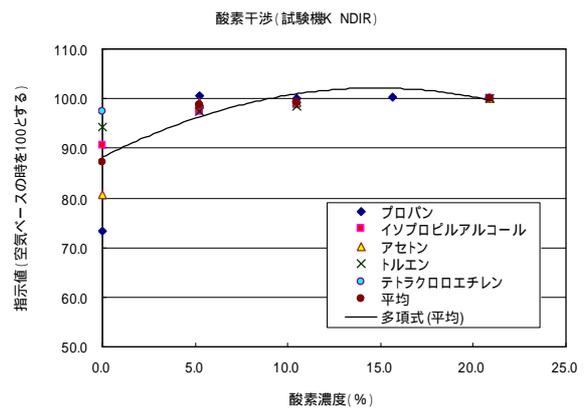
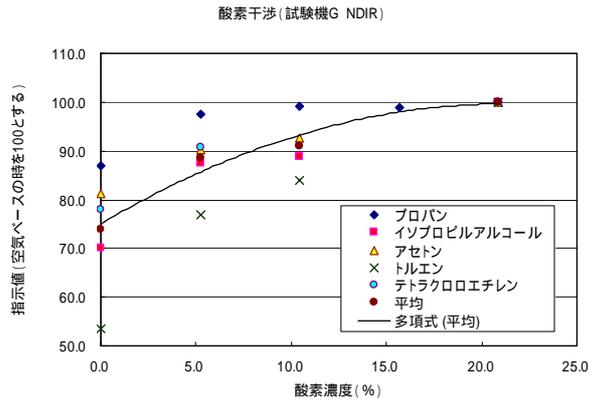


図 6 . 3 酸素干渉影響試験結果

6 . 水分影響調査

空気希釈のプロパン、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種のガスについて、相対湿度(約25%)を0%、30%、60%、80%と変化させ、水分濃度変化に対する影響を調査した。マニフォールドは約80℃に加熱した。FID1-1,FID1-2には加熱導管を使用した。加熱温度は115℃程度とした。水分影響試験の概略流路を図6.1に、試験工程の概略を図6.2に示した。

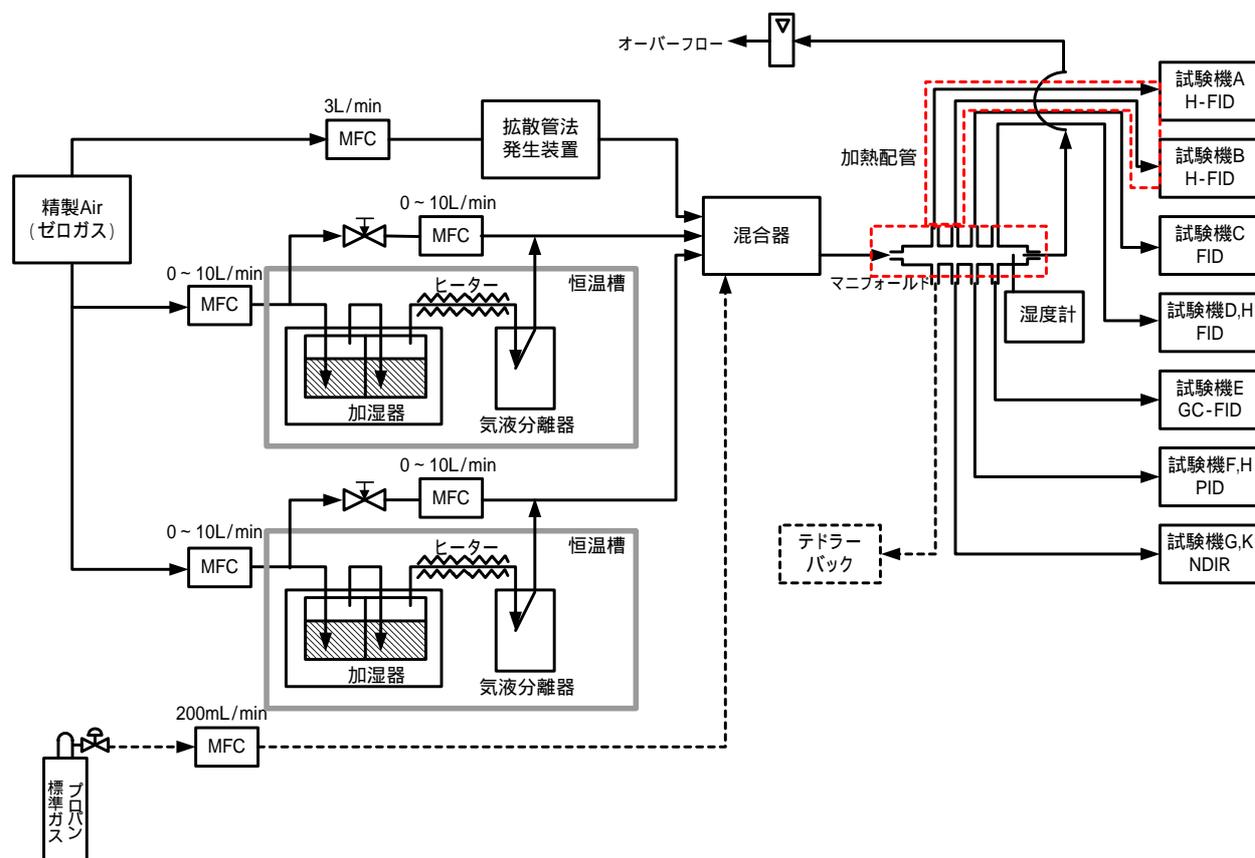


図6.1 水分影響試験

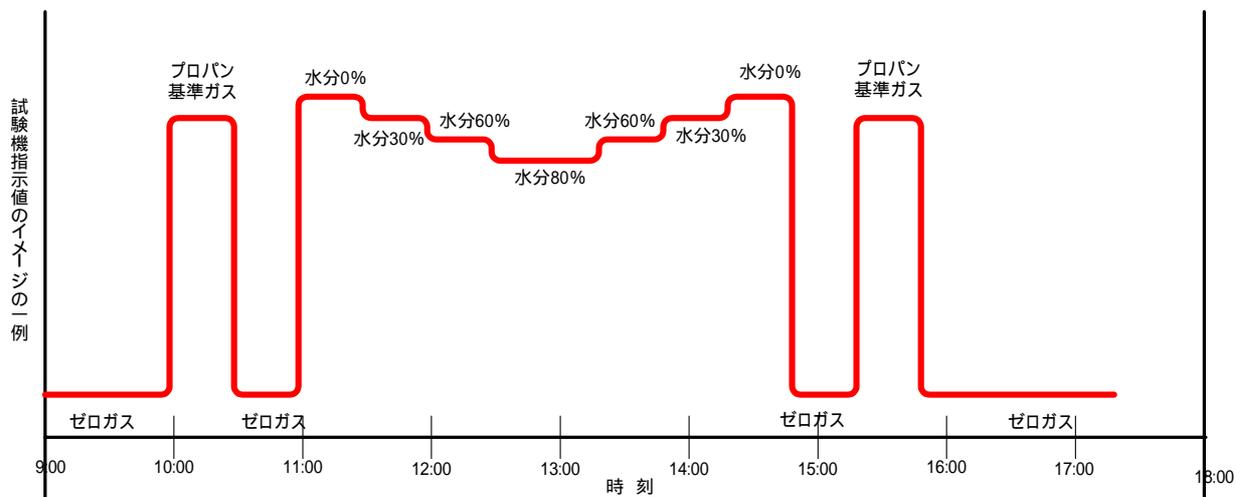


図6.2 水分影響試験工程

水分影響試験結果を表6.1に示した。試験工程における各試験ガスの最終的な乾燥ガス希釈(水分0%)の時の指示値を100とし、水分を減少させる過程でのデータを使用した。相対湿度(RH)は水分計の指示値(温度は約25℃)で記載した。

なお、表の結果は水分圧(25℃ RH80%の時の水分濃度2.5%)の補正は行っていない値である。

表6.1 水分影響試験結果

ガスの種類	化学式他	濃度 (ppmC)	湿度 (%RH)	ガス温度 (℃)	FID1-1	FID1-2	FID2-1	FID2-2	FID2-3	FID3	NDIR-1	NDIR-2	PID-1	PID-2
プロパン	C3H8	75.7	0	25.8	100	100	100	100	100	100		100		
			30	25.6	103.3	101.9	103.2	103.6	103.9	104.0		104.4		
			61	25.8	101.6	100.3	101.8	101.5	102.3	102.5		103.6		
			84	25.7	100.4	98.9	100.5	99.6	101.0	101.3		102.9		
トルエン	C6H5CH3	54.0	0	25.7	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
			31	25.6	102.2	100.2	100.2	100.0	100.9	100.4	104.5	100.0	90.7	67.7
			60	25.7	100.2	99.2	100.0	99.2	99.6	99.5	94.6	98.7	79.5	47.8
			81	25.6	99.6	98.2	99.2	97.9	99.1	98.2	88.5	97.3	73.5	38.9
イソプロピルアルコール	I-C3H7OH	30.0	0	25.8	100	100	100	100	100	100			100	100
			31	25.7	101.1	100.5	100.6	101.5	102.0	117.2			100.0	100.0
			60	25.7	99.5	99.5	99.4	98.5	100.0	121.7			90.9	87.5
			82	25.7	98.4	97.8	98.3	97.5	100.0	123.6			72.7	83.3
アセトン	C3H6O	70.5	0	25.5	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
			30	25.6	100.0	99.5	99.7	99.5	100.0	103.4	96.4	103.3	88.7	66.8
			60	25.6	98.5	98.4	98.1	97.9	98.6	102.7	99.4	95.4	78.5	47.4
			83	25.6	97.5	97.4	97.3	97.4	98.1	102.2	99.6	96.2	72.3	39.2
テトラクロロエチレン	C2Cl4	39.8	0	25.7	100	100	100	100	100	100		100	100	100
			31	25.7	101.6	101.2	101.1	100.5	102.0	102.0		107.1	89.4	68.8
			60	25.8	101.3	100.2	99.6	98.0	102.0	101.3		100.2	78.6	49.4
			81	25.8	99.0	98.6	98.3	97.0	101.5	100.0		102.5	71.8	41.6

PIDに水分影響が見られたが、その他については影響は無視できる結果であった。水分と励起されたVOCが衝突してエネルギーを失うクエンチングのような現象と推定される。

NDIR-1は分析器が不調となったため、通常タイプのNDIRに除湿器を付加した時の値で、参考値である。

7. 燃料組成変更試験

FID1-1、FID1-2の燃料ガスを純水素から40%水素/ヘリウムに改造、変更（流量制御部、FIDのノズル等の変更を実施）した後、相対感度（メタン、トルエン、イソプロピルアルコール、アセトンの4種のガス+高圧容器詰め標準ガス7種のガスについて）酸素干渉影響（プロパン、トルエン、イソプロピルアルコールの3種のガスについて）の試験を実施した。

7.1 相対感度試験結果（燃料組成変更）

燃料組成変更後と変更前の相対感度試験結果を表7.1に示した（C₃H₈を100とする）。

表7.1 相対感度試験結果（燃料組成変更）

ガスの種類	化学式他	試験ガス調製法	濃度 (ppmC)	40%H ₂ /He		純H ₂	
				FID1-1	FID1-2	FID1-1	FID1-2
メタン	CH ₄	容+希釈	76.6	1.129	1.127	1.054	1.195
トルエン	C ₇ H ₈	蒸拡散	28.6	0.819	0.861	0.897	1.008
イソプロピルアルコール	I-C ₃ H ₇ OH	蒸拡散	31.9	0.620	0.637	0.610	0.642
アセトン	(CH ₃) ₂ CO	蒸拡散	80.6	0.527	0.519	0.656	0.642
イソプロピルアルコール+アセトン	i-C ₃ H ₇ OH+(CH ₃) ₂ CO	蒸拡散	31.0+80.6=111.6	0.532	0.537		
アセトアルデヒド	CH ₃ CHO	蒸拡散	31.8	0.487	0.465	0.528	0.493
塩化メチル	CH ₃ Cl	容器	99.1	1.058	1.011	0.960	1.111
臭化メチル	CH ₃ Br	容器	97.4	0.994	0.949	0.982	0.948
ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	容器	101.0	0.991	0.923	0.828	1.026
トリクロロエチレン	C ₂ HCl ₃	容器	95.6	0.987	0.966	0.996	1.111
テトラクロロエチレン	C ₂ Cl ₄	容器	102.0	0.927	0.968	0.934	1.248
HCFC-141b	C ₂ FH ₃ Cl ₂	容器	105.0	1.016	0.984	0.904	1.280
HCFC-225ca	C ₃ F ₅ HCl ₂	容器	103.5	1.146	0.962	0.790	1.213

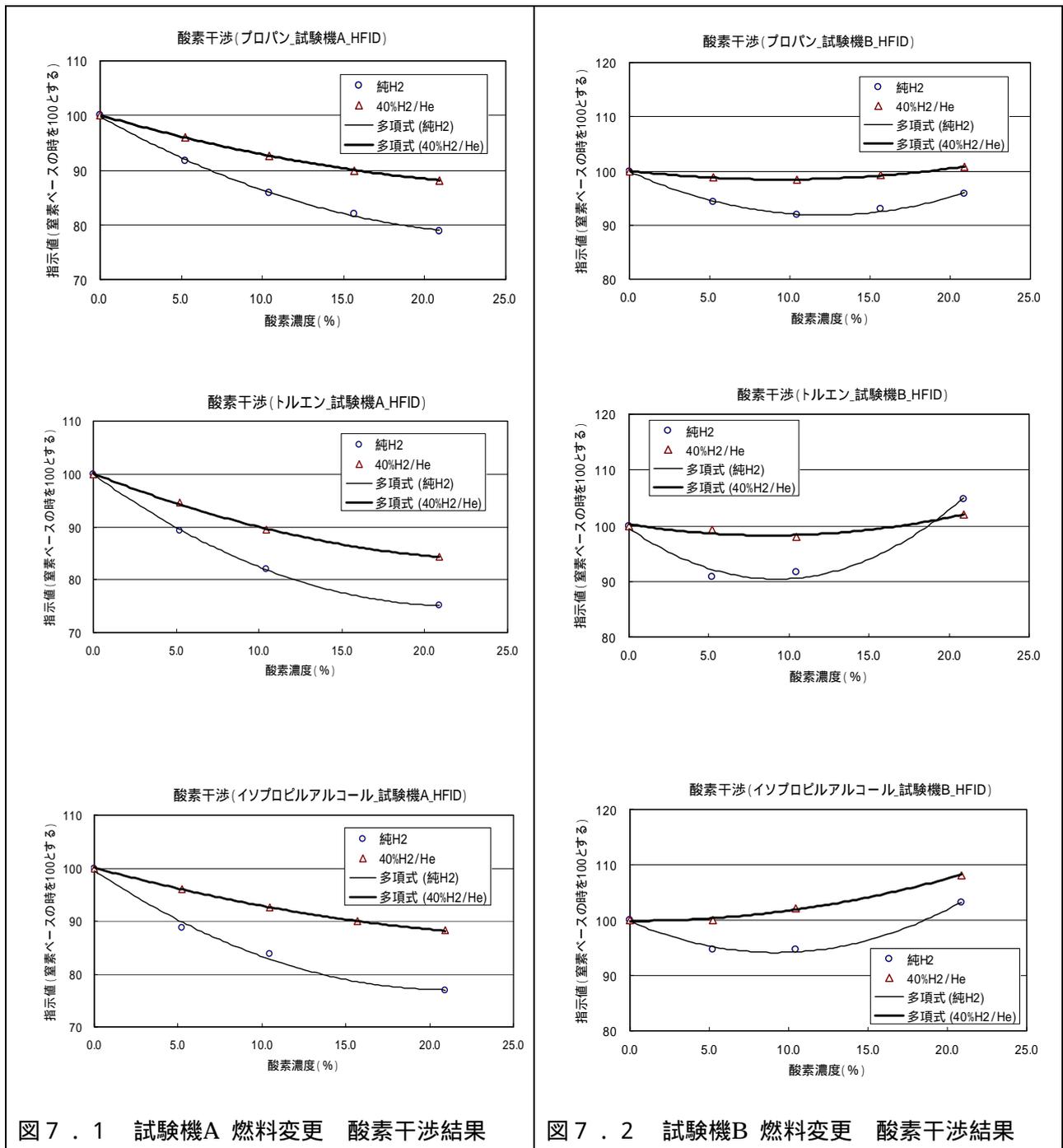
FID1-1、FID1-2ともに、含塩素化合物については相対感度が概ね1.00に近づき、改善された結果であった。炭化水素、含酸素化合物については差が認められなかった。

7.2 酸素干渉影響試験結果（燃料組成変更）

燃料組成変更前後の酸素干渉影響試験結果を表7.2、図7.1、図7.2に示した。

表7.2 酸素干渉影響試験結果（燃料組成変更前後、窒素希釈の時の指示値を100とする）

ガスの種類	化学式他	試験ガス調製法	濃度 (ppmC)	FID1-1		FID1-2	
				40%H ₂ /He	純H ₂	40%H ₂ /He	純H ₂
メタン	CH ₄	容+希釈	76.6	1.129	1.054	1.127	1.195
トルエン	C ₇ H ₈	蒸拡散	28.6	0.819	0.897	0.861	1.008
イソプロピルアルコール	I-C ₃ H ₇ OH	蒸拡散	31.9	0.620	0.610	0.637	0.642
アセトン	(CH ₃) ₂ CO	蒸拡散	80.6	0.527	0.656	0.519	0.642
イソプロピルアルコール+アセトン	i-C ₃ H ₇ OH+(CH ₃) ₂ CO	蒸拡散	31.0+80.6=111.6	0.532		0.537	
アセトアルデヒド	CH ₃ CHO	蒸拡散	31.8	0.487	0.528	0.465	0.493
塩化メチル	CH ₃ Cl	容器	99.1	1.058	0.960	1.011	1.111
臭化メチル	CH ₃ Br	容器	97.4	0.994	0.982	0.949	0.948
ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	容器	101.0	0.991	0.828	0.923	1.026
トリクロロエチレン	C ₂ HCl ₃	容器	95.6	0.987	0.996	0.966	1.111
テトラクロロエチレン	C ₂ Cl ₄	容器	102.0	0.927	0.934	0.968	1.248
HCFC-141b	C ₂ FH ₃ Cl ₂	容器	105.0	1.016	0.904	0.984	1.280
HCFC-225ca	C ₃ F ₅ HCl ₂	容器	103.5	1.146	0.790	0.962	1.213



酸素干渉影響試験結果は40%H2/Heに燃料組成変更後、FID1-1は酸素濃度20.9%のところで約10%の改善、FID1-2では酸素濃度10%のところで約10%の改善が見られた。