

平成 21 年度
環境技術実証事業
VOC 簡易測定技術分野

VOC 簡易測定システム
実証試験結果報告書
(光明理化学工業株式会社)

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	4
3.4 性能データ	5
3.5 申請時の区分と事業所で採取した試料の測定希望	6
4. 実証試験の内容	7
4.1 試験期間	7
4.2 実証対象試験機の台数	7
4.3 実証項目	7
4.4 実証試験実施場所	8
5. 実証試験実施方法	9
5.1 基本性能試験	9
5.2 事業所における実際の試料測定試験	14
6. 実証試験結果と検討	16
6.1 繰返し性試験	17
6.2 再現性（ドリフト）試験	19
6.3 応答時間試験	19
6.4 直線性試験	20
6.5 干渉影響試験	21
6.5.1 酸素影響試験	21
6.5.2 二酸化炭素影響試験	22
6.5.3 水分影響試験	23
6.6 事業所における実際の試料測定試験	24
6.7 実証試験結果まとめ	26
7. データの品質管理、監査	26

○ 実証試験結果の概要

実証対象技術／ 環境技術開発者	VOC 簡易測定システム（型番 VOC-1） 光明理化学工業株式会社
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

VOC を触媒酸化し（300 °C、白金触媒）、生じた二酸化炭素濃度を検知管で測定するので、炭素換算濃度（ppmC）が測定できる。試料ガス中の二酸化炭素は予め検知管で測定しておいて、差し引く。

ジクロロメタン等のハロゲン系 VOC の測定は出来ない。

2. 実証試験の概要

○ 実証対象技術の仕様

型式	VOC-1
測定原理	触媒酸化-検知管方式
測定対象ガス	ハロゲン系（ジクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン等）を除く VOC
測定範囲	200～4000 ppmC※（二酸化炭素 S F 型検知管使用） ※大気中の二酸化炭素を含む
ガスサンプリング法	ガス採取器（AP-20）を用いた VOC 捕集バッグ内への捕集（吸引用気密容器使用）。採取量：100 ml または 50 ml
装置電源	AC100 V

注 1) 二酸化炭素の濃度が著しく高い燃焼排ガスを含むサンプルなどは測定できない。

注 2) グラビア印刷などで使用されるシリコンコーティング剤を含むサンプルは触媒を劣化させる可能性がある。

○ 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。

○ 繰返し性試験

繰返し試験結果は、±5 %程度であった。ただし、模擬ガス（VOC 5 成分）の場合は、±10 %程度であった。

ガス濃度と指示値の偏差（%）は、トルエンの場合は最大で+15 %であったが、模擬ガスの場合は+85 %と高めの値を示した。

実証製品の精度は、200～700 ppmC では個々の指示値の±35 %以内、700～4000 ppmC では個々の指示値の±25 % 以内であると公表されている（3.4 性能データ）。本試験結果より、トルエン測定に関しては、環境技術開発者が公表する精度を満たす測定結果が得られた。

一方、模擬ガス（VOC 5 成分）で高い指示値が出たが、これは測定前に試料ガスでパージを実施したことが原因として考えられる。VOC 5 成分の中で触媒燃焼反応速度がトルエンに比較して遅いガス（例えばイソプロピルアルコール、酢酸エチルなど）がパージ操作時（吸引速度が速い）に VOC 触媒分解装置に残留し、測定時（吸引速度が遅い）に酸化燃焼して溶出した結果として、指示値が高くなったと推定できる。トルエン単成分ではこのような現象は見られなかった。

本実証試験ではパージを試料ガスで行ったが、大気（周辺空気）で行えば、このような問題は無いとのデータが実証申請機関より提出されている(参照：vi ページ（参考情報）○その他、実証申請機関からの情報)。

なお、トリクロロエチレンは触媒を劣化させるとのことで、試験を実施しなかった。

○ 再現性（ドリフト）試験

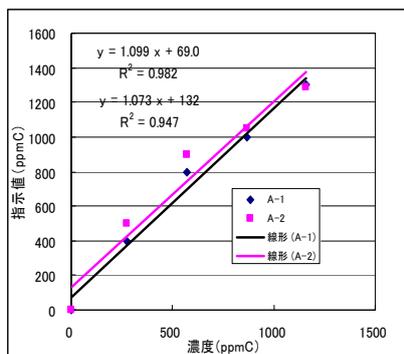
試験期間中（2 週間）に、275 ppm（1900 ppmC）付近の高圧容器詰めトルエンを 3 回導入した時の各々の指示値を読み、初回の指示値からの偏差を調べた結果は、3%以下と良好であった。

○ 直線性試験

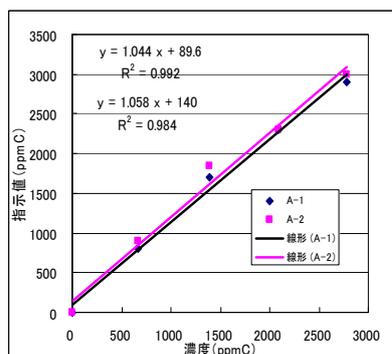
直線性試験結果は、-5 %～ +20 %程度であった。トルエンでは中間点（2 / 4）でプラス傾向を示したが、全体的には実証製品の精度内であった。

模擬ガス（VOC 5 成分）の場合は、2 台の試験機でばらつきが見られたが、繰返し試験時に記載したパージの方法によるものと推定できる。

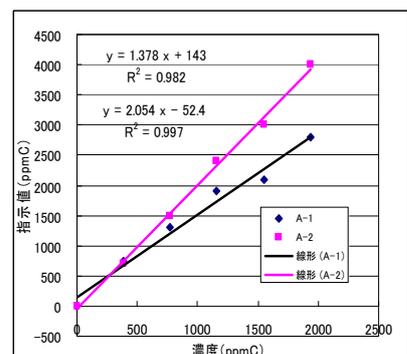
直線性試験結果として、相関散布図を示した。



トルエン 1,160 ppmC



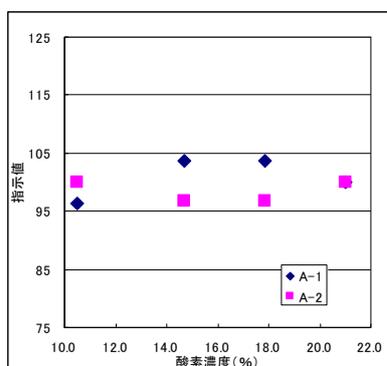
トルエン 2,800 ppmC



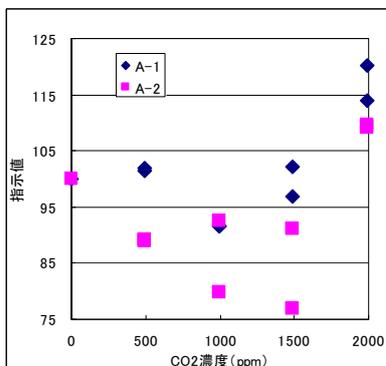
VOC 5 成分

○ 干渉影響試験

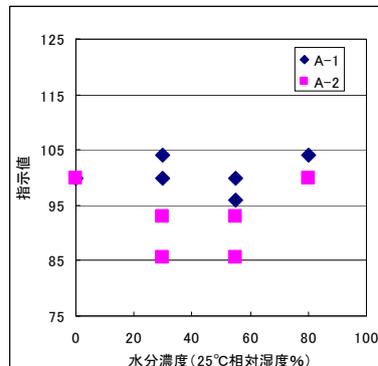
酸素影響、二酸化炭素影響、水分影響試験結果を示した。いずれも実証製品の精度内であり、顕著な影響としては、見られなかった。



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

バッグ繰返し測定結果は、 $-20 \sim +35$ %程度であり、少し大きなばらつきを示した。バックグラウンドのCO₂濃度とVOC濃度に差が小さかった(測定濃度が低かった)ためと推定する。詳細は本編表6-8を参照。

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。指示値は、 -25 %程度と少し低めの値を示した。

ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	比較機		試験機		
				HOR製	TD製	VOC-1		
				NDIR	FID	触媒酸化+検知管		
				比較機A	比較機B	A-1	A-2	
				ppmC	ppmC	ppmC	ppmC	
高圧容器詰	C7H8	273	1911	指示値	1911	1911	2000	2000
				偏差(%)	0.0	0.0	4.7	4.7
バッグ①	サンプル①	121	750	指示値	752	748	617	556
				偏差(%)	0.3	-0.3	-17.7	-25.9
バッグ②	サンプル②	127	845	指示値	856	834	626	649
				偏差(%)	1.3	-1.3	-25.9	-23.2

○ 実証試験結果まとめ

視点	結果まとめ								
信頼性	<p>二酸化炭素用の検知管は技術的に確立されたものであり、信頼性は触媒酸化装置との組み合わせ上の問題になる。触媒の性能は、公定法 NDIR の酸化効率（メタンが 95 %以上酸化できること）と比較すると、測定ガス成分により酸化効率に違いが生じる場合があるので、事前に測定ガスの成分・組成を確認するなどの注意が必要である。簡単な触媒効率のチェック手法を確立することが望ましい。</p> <p>なお、測定前のパージは試料ガスによるパージではなく、環境大気によるパージで実施する必要がある。</p>								
実用性	<p>公定法と同様に、ppmC で測定が可能であり、測定結果を公表したり、評価する場合に有効である。試料ガス中には二酸化炭素がバックグラウンドとして、必ず存在するため、VOC 試料測定と同時に、バックグラウンドとなる空気の測定が必要であり、二酸化炭素濃度に対して、VOC 濃度が低い場合の精度の確保に注意が必要である。</p>								
簡便性	<p>一連の操作手順には慣れる必要があるが、特に問題はなかった。</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: 20px;"> <tbody> <tr> <td style="background-color: #fff9c4;">価格</td> <td>30 万円</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #fff9c4;">質量</td> <td>約 5 kg （アタッシュケースにセットした状態）</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #fff9c4;">電源</td> <td>AC 100 V</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #fff9c4;">暖気時間</td> <td>15 分間</td> </tr> </tbody> </table>	価格	30 万円	質量	約 5 kg （アタッシュケースにセットした状態）	電源	AC 100 V	暖気時間	15 分間
価格	30 万円								
質量	約 5 kg （アタッシュケースにセットした状態）								
電源	AC 100 V								
暖気時間	15 分間								

（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

※ 精度に関しては、JIS K0804 に規定されている検知管一般の基準に準ずる。

VOC-1 で使用する検知管においては、次のとおり。

200～700 ppmC：個々の指示値の±35 %以内、700～4000 ppmC：個々の指示値の±25 %以内。

項目	記入欄
企業名	光明理化学工業株式会社 URL http:// www.komyokk.co.jp
住 所	〒213-0006 神奈川県川崎市高津区下野毛 1 丁目 8 番 28 号
担当者所属・氏名	ケミカル部 川村幸嗣

連絡先	TEL/FAX	TEL : 044 (833) 1245 FAX : 044 (833) 3126
	E-mail	kawamura@komyokk.co.jp
製品名	VOC 簡易測定システム	
型番	VOC-1	
販売・製造元	光明理化学工業株式会社	
重量 (g)	約 5 kg (アタッシュケースにセットした状態)	
価格 (円)	300,000 円	
分析対象物質	ハロゲン系 (ジクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン等) を除く VOC	
利用用途 (想定される用途)	大気汚染防止法に基づく VOC 排出削減の自主的取組み時における VOC 簡易測定用	
校正用標準物質等の有無	有 (調製済/調製要) / (無)	
サンプリング方式	<p>ガス採取ケースと真空法ガス採取器を用いた、ガスバッグへの捕集法</p> <p>【詳細】: 内容積 1.2 L のガス採取ケースを固定容器として使い、これに容積 1 L のコック付きガスバッグ (ポリフッ化ビニル製) を入れ、この容器内の空気を真空法ガス採取器 (AP-20, 通常ガス検知管のガス採取器として使用しているもの) を用いて排気することで捕集する。なお、真空法ガス採取器による空気の排気は 700 mL 実施する (ガス採取器のハンドルを 7 回引く)。</p> <p>この方法により試料を捕集したガスバッグに、VOC 触媒分解装置および二酸化炭素検知管を接続して VOC 濃度の測定を実施する。</p>	
操作環境 (室温)	0 °C ~ 40 °C	
操作環境 (相対湿度)	10 % ~ 90 %	
操作環境 (その他) (その他使用できない環境)	ハロゲン系 VOC およびグラビア印刷などで使用されるシリコンコーティング剤を含む試料、二酸化炭素の濃度が著しく高い燃焼排ガスを含む試料は測定できない	
製品保管条件 (メンテナンス方法など)	<p>製品保管条件: 冷暗所 (0 - 25 °C) 保管 (二酸化炭素検知管)</p> <p>メンテナンス: 1800 ppmC 程度のエアベースのイソブタンを用いた触媒性能の確認を推奨している (半年に一度程度)。</p>	
製品保証期間	二酸化炭素検知管に関しては、製造後 2 年。その他の装置に関しては特になし。	
応答時間	二酸化炭素検知管の測定は 2 分間。装置の暖機時間として 15 分間必要。	

○ 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)

① 模擬ガス (VOC 5 成分) での試験に関して

模擬ガス (VOC 5 成分) で高い指示値がでたとの実証試験での結果を受けて、試料ガスによるパージ操作が測定値に及ぼす結果について確認した。濃度が 1,945 ppmC の模擬ガス (VOC 5 成分) をバッグ法により調製し (ガス成分は以下のとおり ; イソプロピルアルコール 471 ppmC, 酢酸エチル 246 ppmC, トルエン 398 ppmC, n-ヘキサン 293 ppmC, メチルエチルケトン 537 ppmC)、パージ操作を試料ガスおよび環境大気のいずれかで実施し、得られる指示値について比較した。試験は同一装置 (A-2) を用いて 2 回実施した (試験 I、II)。測定は連続的に 3 回実施したが、パージは 1 回目測定の直前に実施した。その結果、下表に示す様に、環境大気を用いてパージした場合は、ガス濃度 (1,945 ppmC) に近い指示値が得られたが、試料ガスを用いてパージした場合は 60 %程度高めめの指示値が得られた。

これは、試料ガスでパージ操作時を行うと、パージ操作は触媒通気速度が通常の VOC 分解時における速度 (約 100 mL/ 60 秒) に比べて著しく速く (約 100 mL/ 2 秒)、VOC 成分が完全酸化されずアルデヒド類などの吸着性の高い成分となって触媒分解装置に残留し、次回測定時に影響を及ぼしたと考えられる。

試料ガスでパージした後、連続的に 2 回目、3 回目の測定を実施した場合は、吸着していた VOC が徐々に分解するために、指示値も低く (真のガス濃度に近く) になったと思われる。

これから、実証試験での模擬ガス (VOC 5 成分) の試験で高い指示がでた理由としては、試料ガスを用いてパージしたことが原因で、環境大気にてパージすれば問題の無いことが確認できた。

(※VOC-1 の通常の使用方法としては、パージは環境大気を用いて実施することになっている。)

		VOC-1 パージ手法		
測定回数	ガス濃度 (ppmC)		試料ガス	環境大気
1回目測定	1945	指示値 (ppmC)	3180	1930
		偏差 (%)	63.5	-0.8
2回目測定	1945	指示値 (ppmC)	2380	1980
		偏差 (%)	22.4	1.8
3回目測定	1945	指示値 (ppmC)	2180	1980
		偏差 (%)	12.1	1.8

※パージは、1回目測定の前にもみ実施している。

		VOC-1 パージ手法		
測定回数	ガス濃度 (ppmC)		試料ガス	環境大気
1回目測定	1945	指示値 (ppmC)	3080	2020
		偏差 (%)	58.4	3.9
2回目測定	1945	指示値 (ppmC)	2380	2180
		偏差 (%)	22.4	12.1
3回目測定	1945	指示値 (ppmC)	2080	1980
		偏差 (%)	6.9	1.8

※パージは、1回目測定の前にもみ実施している。

② 触媒効率のチェックに関して

VOC-1 は仕様として半年に一度、1,800 ppmC 程度のエアベースのイソブタンを用いた触媒性能試験を推奨している。標準ガスの準備が困難なユーザーに対しては、標準ガスの供給も実施している。

○ 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。

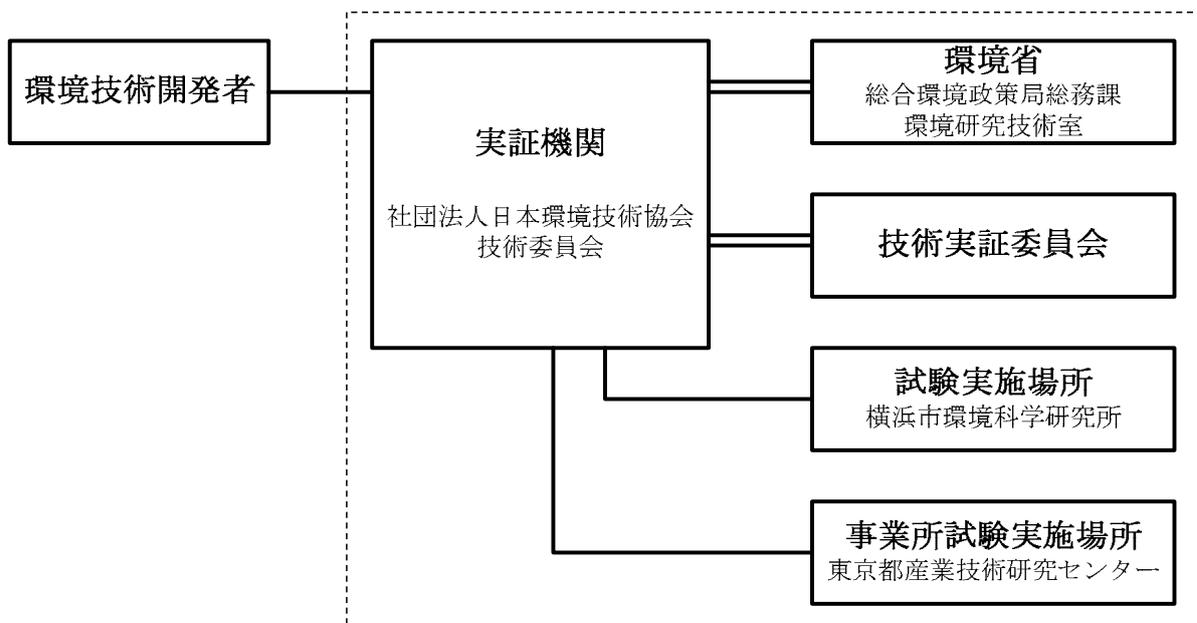


図 2 - 1 実証試験参加組織

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	光明理化学工業 株式会社	実証対象機器の準備	川村 幸嗣
		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：VOC簡易測定システム（型番 VOC-1）

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（VOC-1）の基本構成は、VOC 触媒分解装置、二酸化炭素検知管、ガス採取機を組み合わせたものとなる。また、今回の試験では使用しなかったが、ガスのバッグ採取ケースが準備されている。実機の写真を図3-1に示した。

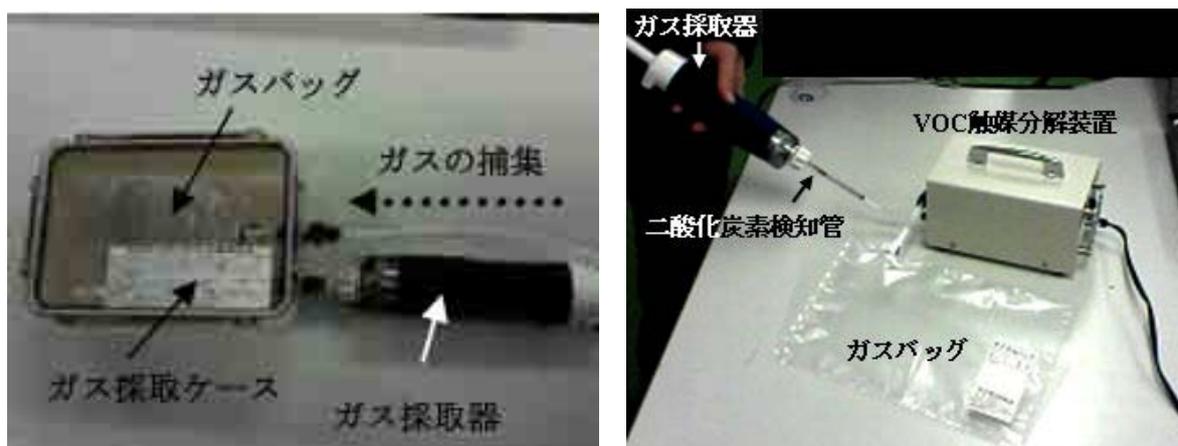


図3-1 VOC簡易測定システムの構成

3.2 原理及び特徴

試料ガスを触媒酸化装置に通過させ、試料中の VOC を二酸化炭素に酸化分解する。触媒には 300 °C に加熱させた白金触媒を用いている。この二酸化炭素濃度を二酸化炭素検知管にて測定することから、試料ガス中に含まれる VOC を炭素換算濃度（ppmC）として測定することができる（触媒酸化-検知管方式）。

試料ガス中には大気中に含まれている二酸化炭素が存在しているため、触媒酸化装置に通過させずに予め二酸化炭素濃度を検知管にて測定（バックグラウンドデータ）しておき、装置通過後の測定値から差し引くことで VOC 由来の二酸化炭素濃度を求める。

VOC を触媒で酸化分解し、検知管で二酸化炭素濃度として測定するため、公定法同様に VOC の包括的な定量（測定結果の単位を ppmC で求める）が可能となる。操作は VOC 触媒分解装置にガスバッグと検知管を接続した後、ガス採取器のハンドルを引くだけである。VOC 触媒分解装置は小型でケースにすべて収納することができ、持ち運びが容易である。また、事務机の上でも使用することも可能である。

ppmC の濃度目盛りは検知管製造時にロット毎に校正しているため、改めて校正をする必要はない。従って測定後すぐに濃度を読み取ることが可能である。

ただし、ジクロロメタン等のハロゲン系 VOC は、触媒毒となり得るため、測定が出来ない（これらのガスは単独で存在することが多いため、環境技術開発者は通常の各種ガス検知管の使用を推奨している）。

3.3 製品データ

※ 精度に関しては、JIS K0804 に規定されている検知管一般の基準に準ずる。

VOC-1 で使用する検知管については、次のとおり。

200～700 ppmC : 個々の指示値の± 35 %以内、700～4000 ppmC : 個々の指示値の± 25 %以内。

表 3 - 1 実証対象製品の製品データ

項目	記入欄
製品名	VOC 簡易測定システム
型番	VOC-1
販売・製造元	光明理化学工業株式会社
重量 (g)	約 5 kg (アタッシュケースにセットした状態)
価格 (円)	300,000 円
分析対象物質	3.4 性能データを参照
利用用途 (想定される用途)	大気汚染防止法に基づく VOC 排出削減の自主的取組み時における VOC 簡易測定用
校正用標準物質等の有無	有 (調製済/調製要) / (無)
校正方法	検知管製造時にロット毎に校正のため不要
サンプリング方式	<p>ガス採取ケースと真空法ガス採取器を用いた、ガスバッグへの捕集法</p> <p>【詳細】: 内容積 1.2 L のガス採取ケースを固定容器として使い、これに容積 1 L のコック付きガスバッグ (ポリフッ化ビニル製) を入れ、この容器内の空気を真空法ガス採取器 (AP-20, 通常ガス検知管のガス採取器として使用しているもの) を用いて排気することで捕集する。なお、真空法ガス採取器による空気の排気は 700 mL 実施する (ガス採取器のハンドルを 7 回引く)。</p> <p>この方法により試料を捕集したガスバッグに、VOC 触媒分解装置および二酸化炭素検知管を接続して VOC 濃度の測定を実施する。(写真 2)</p>
操作環境 (室温)	0 °C ~ 40 °C
操作環境 (相対湿度)	10 % ~ 90 %
操作環境 (その他) (その他使用できない環境)	ハロゲン系 VOC およびグラビア印刷などで使用されるシリコーンコーティング剤を含む試料、二酸化炭素の濃度が著しく高い燃焼排ガスを含む試料は測定できない
製品保管条件 (メンテナンス方法など)	<p>製品保管条件 : 冷暗所 (0 - 25 °C) 保管 (二酸化炭素検知管)</p> <p>メンテナンス : 1,800 ppmC 程度のエアベースのイソブタンを用いた触媒性能の確認を推奨している (半年に一度程度)。</p>
製品保証期間	二酸化炭素検知管に関しては、製造後 2 年。その他の装置に関しては特になし。
応答時間	二酸化炭素検知管の測定は 2 分間。装置の暖機時間として 15 分間必要。

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			
炭化水素系	100100	トルエン	○	○	○	○	○	○	測定範囲 に関して は、二酸化 炭素濃度 から、 200-4000 ppmC と している。	別に 記載
	100200	キシレン	○	○	○	○	○	○		
	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		○		○	○	○		
	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					○	△		
	110005	ベンゼン				○	○	△		
	110006	スチレン				○		△		
	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						-			

(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	化学品製造	工業用洗浄			
ケトン系	300100	アセトン		○	○			△	測定範囲 に関して は、二酸化 炭素濃度 から、 200-4000 ppmC と している。	別 に 記 載
	300200	メチルエチルケトン	○	○	○	○	○			
	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	○	○	○	○	○			
	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/テトラフルオ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剤					○	×		
	810015	N-プロモプロパン					○	×		
	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(ミネラルスピット)						○		
	1000500	工業ガソリン5号(クリーニングソルベント)						○		
	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	i-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		

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

事業所採取試料測定希望（ハロゲンを含まないガス）

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)	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 実証製品の台数

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 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
VOC-1	触媒酸化+検知管(CO ₂)	200~4,000 ppmC	100 mL	ハロゲン系不可
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、本実証試験では、VOC 触媒分解装置を接続した状態で、ガス採取器を用いて試料ガスでパージを 3 回実施した後に、検知管を取り付け採取した。指示値の読取りは 2 分後に実施した。

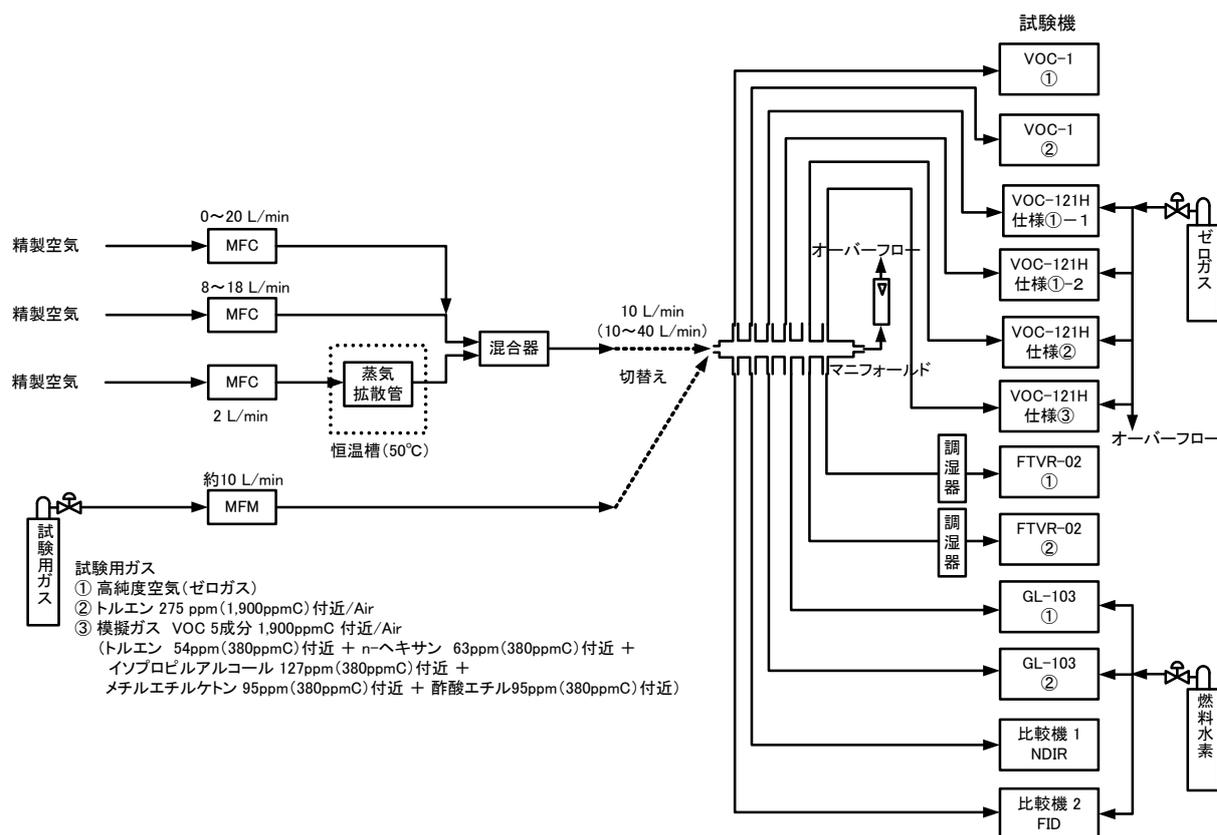


図 5-1 実証試験における測定等の基本流路系統図

- * トルエンは蒸気圧が低く、高濃度では高圧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) 付近の高圧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。

なお、トリクロロエチレンの試験は、VOC-1 については実施しなかった。

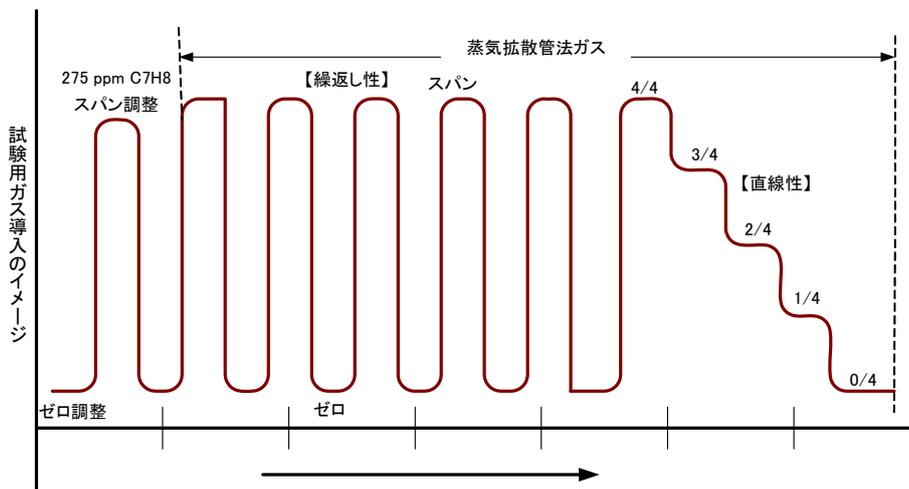


図 5 - 2 繰返し性、直線性試験パターン

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)

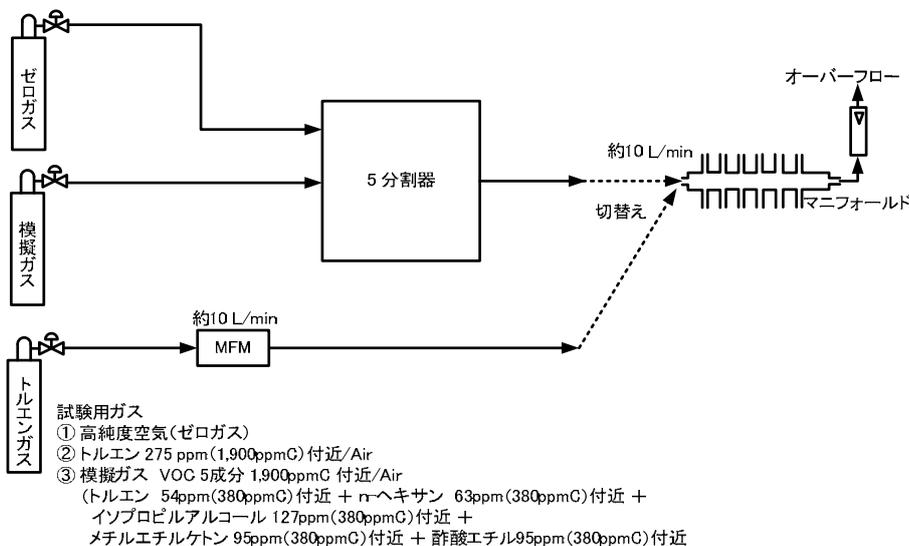


図 5 - 3 模擬ガスの繰返し性、直線性試験の試験用ガスの調製

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。

なお、ゼロガスの試験結果に有意な影響が見られた場合、トルエン（スパン）の試験結果は、補正（ゼロガスの影響分を差し引く）した場合の評価も実施した。

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。

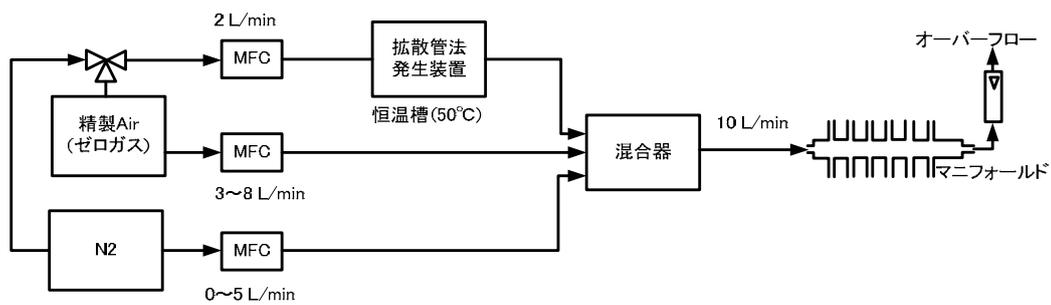


図 5-4 酸素影響試験の試験用ガスの調製

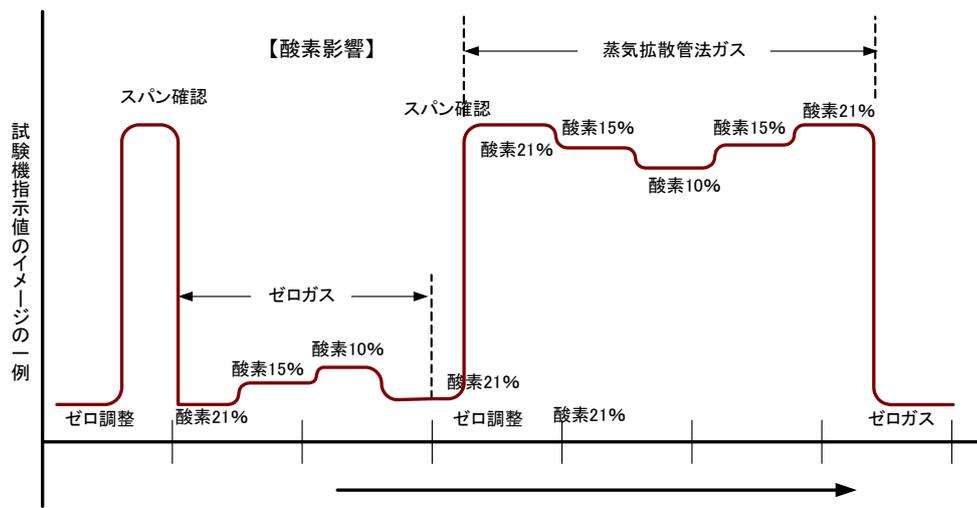


図 5-5 酸素影響試験のパターン

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。

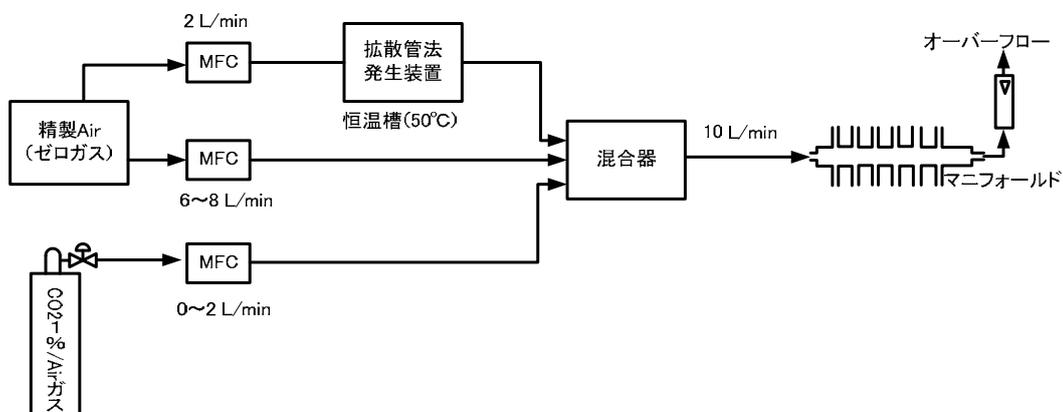


図 5-6 二酸化炭素影響試験の試験用ガスの調製

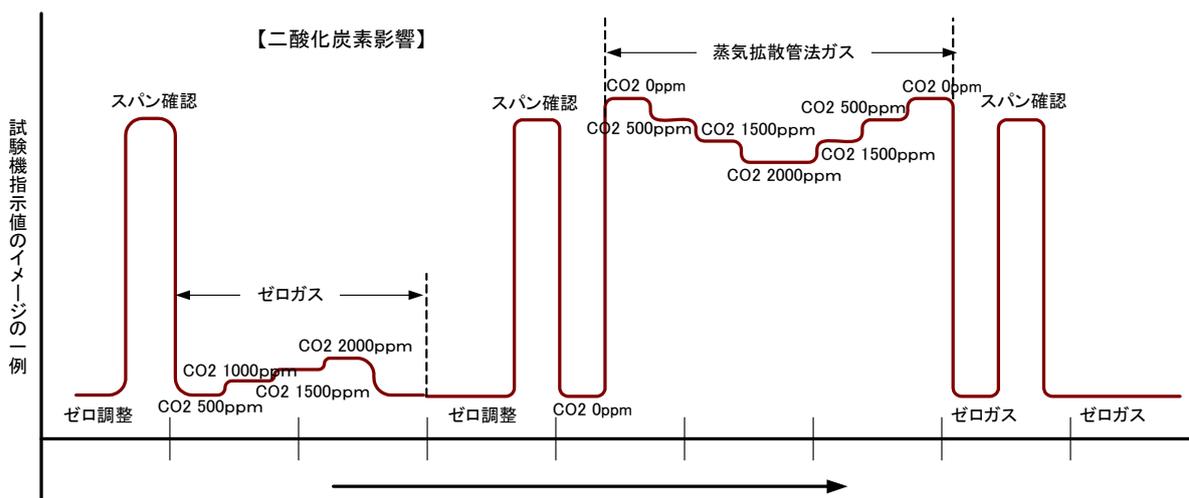


図 5-7 二酸化炭素影響試験のパターン

③ 水分影響試験

水分影響試験の水分濃度は 25℃ 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。

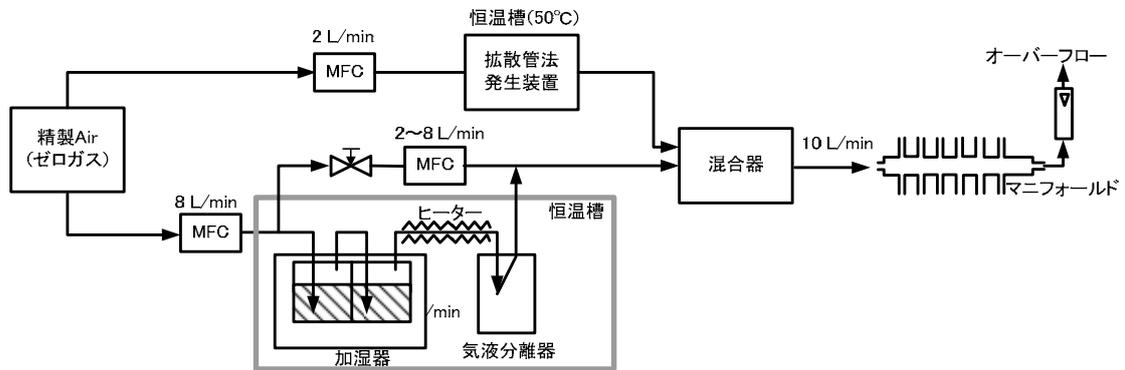


図 5-8 水分影響試験の試験用ガスの調製

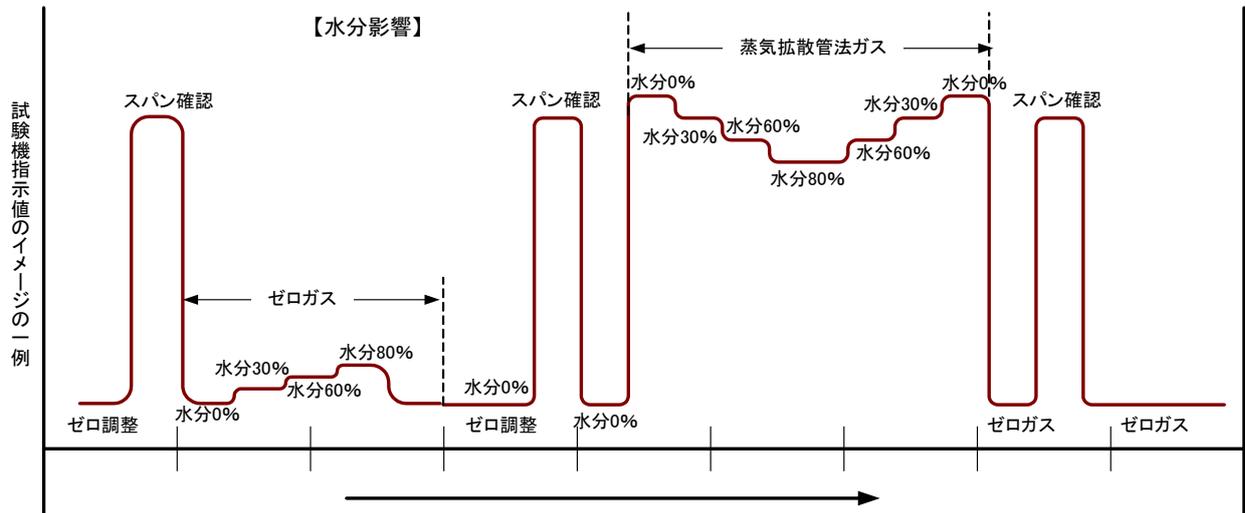


図 5-9 水分影響試験のパターン

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 mmφ、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

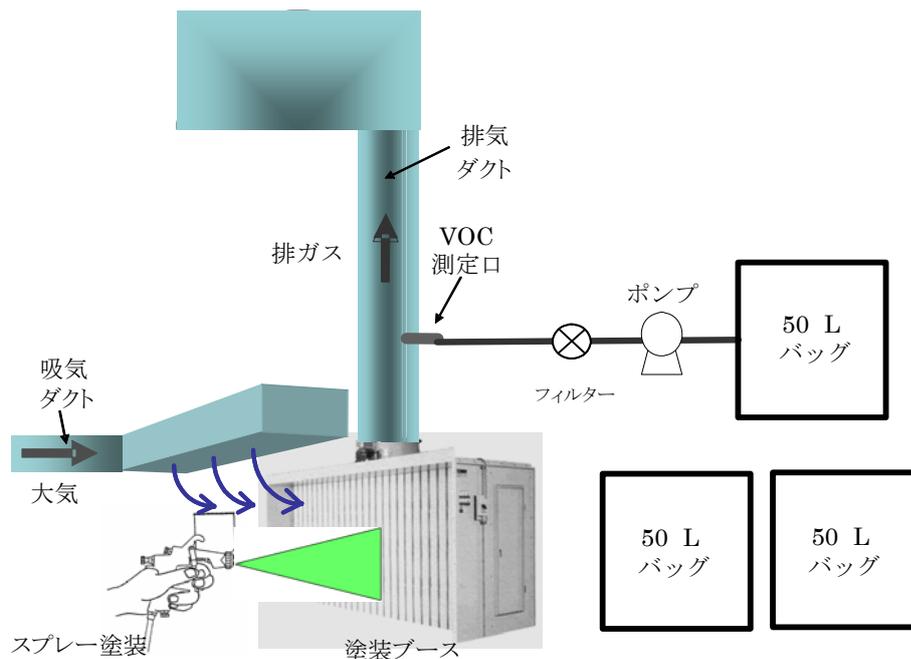


図 5 - 1 0 塗布工程における試料採取の概要

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、濃度が変動するので、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。

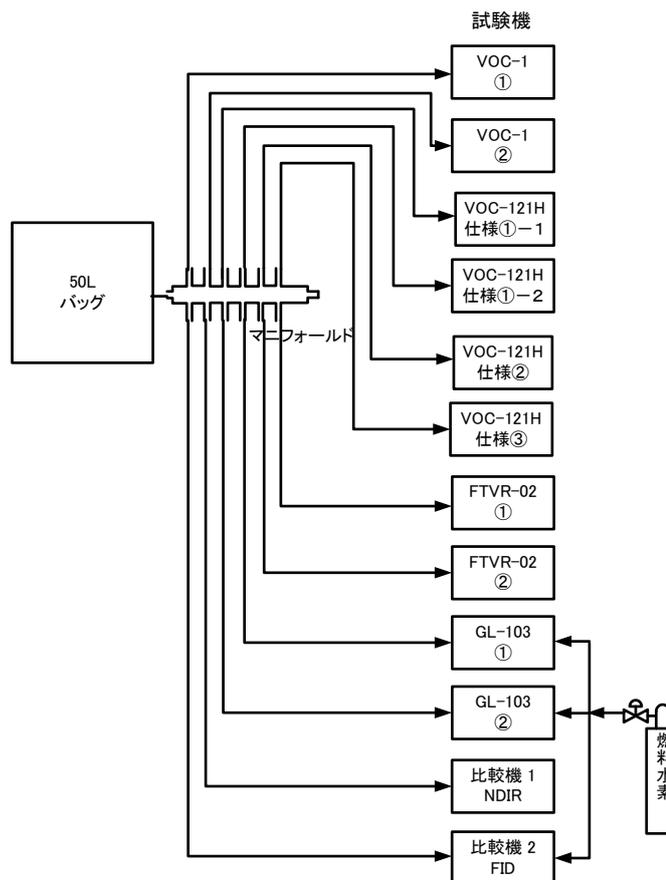
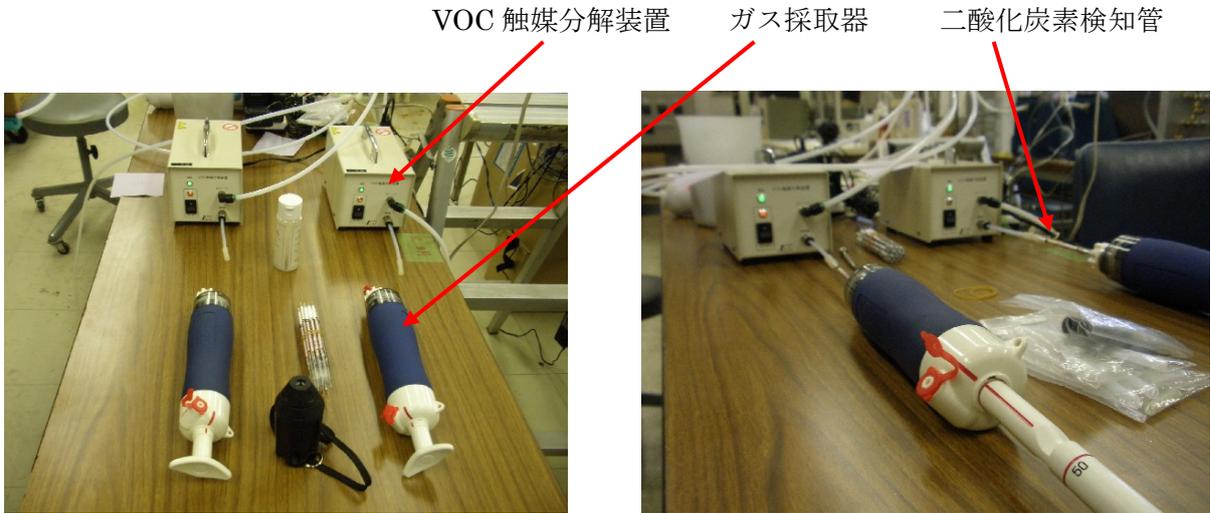


図 5 - 1 1 実際の試料測定試験の流路系統図

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A-1、1台をA-2とした。



VOC-1

VOC-1



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

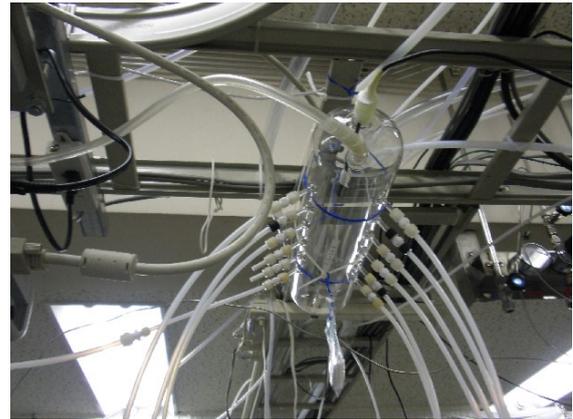
加湿器



試験用ガス調製装置



蒸気拡散管用恒温槽



マニフォールド

試験用ガス調製装置

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)	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	VOC-1	
						NDIR	FID	触媒酸化 + 検知管	
						比較機A	比較機B	A-1	A-2
						ppmC	ppmC	ppmC	ppmC
	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	1950	2000
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	2300	2400
	ゼロ	Air	1	7	16:35	7	6	0	0
	スパン	C7H8	299	2093	16:45	2107	2080	2300	2200
	ゼロ	Air	1	6	17:00	7	6	0	0
	スパン	C7H8	299	2094	17:10	2109	2079	2200	2400
	ゼロ	Air	1	7	17:25	8	7	0	0
	スパン	C7H8	299	2093	17:33	2108	2078	2300	2300
	ゼロ	Air	1	8	17:43	9	8	0	0
	スパン	C7H8	299	2094	17:55	2108	2079	2200	2200
	繰返し性			ZERO平均値		7.0	5.7	0.0	0.0
	(平均値からの偏差): %			最大値偏差		0.1	0.1	0.0	0.0
				最小値偏差		-0.1	-0.2	0.0	0.0
				SPAN平均値		2107	2081	2260	2300
				最大値偏差		0.1	0.3	1.8	4.3
				最小値偏差		-0.2	-0.1	-2.7	-4.3

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	VOC-1	
					NDIR	FID	触媒酸化+検知管	
					比較機A	比較機B	A-1	A-2
					ppmC	ppmC	ppmC	ppmC
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	1400	1450
ゼロ	Air	1	5	11:02	6	4	0	0
スパン	C7H8	176	1230	11:20	1244	1217	1400	1400
ゼロ	Air	0	3	11:32	2	5	0	0
スパン	C7H8	175	1228	11:45	1244	1213	1400	1400
ゼロ	Air	1	4	11:58	2	5	0	0
スパン	C7H8	175	1227	12:10	1242	1212	1400	1400
ゼロ	Air	0	3	12:22	1	5	0	0
スパン	C7H8	175	1227	12:35	1241	1213	1400	1450
繰返し性			ZERO平均値		2.2	3.7	0.0	0.0
(平均値からの偏差):%			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	1400	1420
			最大値偏差		1.4	0.2	0.0	2.1
			最小値偏差		-0.5	-0.2	0.0	-1.4
試験日:2010年 1月27日(水)								
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	2000	2000
ゼロ	Air	0	0	10:23	6	4	0	0
スパン	VOC 5成分	444	1933	10:34	1879	1593	2600	3500
ゼロ	Air	0	0	10:45	7	5	200	200
スパン	VOC 5成分	444	1933	10:53	1879	1604	2800	3600
ゼロ	Air	0	0	11:06	5	4	250	150
スパン	VOC 5成分	444	1933	11:17	1877	1604	2800	3800
ゼロ	Air	0	0	11:26	9	5	300	150
スパン	VOC 5成分	444	1933	11:37	1875	1602	2600	3600
ゼロ	Air	0	0	11:47	8	5	250	100
スパン	VOC 5成分	444	1933	11:58	1872	1601	3000	3400
繰返し性			ZERO平均値		7.0	4.7	200.0	120.0
(平均値からの偏差):%			最大値偏差		0.1	0.0	3.6	2.2
			最小値偏差		-0.1	0.0	-7.2	-3.4
			SPAN平均値		1876	1601	2760	3580
			最大値偏差		0.1	0.2	8.7	6.1
			最小値偏差		-0.2	-0.5	-5.8	-5.0

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)	VOC-1	
				触媒酸化+検知管	
				A-1	A-2
高圧容器詰	C7H8	273	1911	2.0	4.7
スパン	C7H8	299	2094	7.9	9.8
スパン	C7H8	176	1230	13.8	15.4
高圧容器詰	VOC 5成分	444	1933	42.8	85.2
スパン	トリクロエチレ	484	969	--	--

(2) 結果の考察

繰返し試験結果は、±5 %程度であった。ただし、模擬ガス（VOC 5成分）の場合は、±10 %程度であった。

ガス濃度と指示値の偏差（%）は、トルエンの場合は最大で+15 %であったが、模擬ガスの場合は+85 %と高めの値を示した。

実証製品の精度は、200～700 ppmC では個々の指示値の±35 %以内、700～4000 ppmC では個々の指示値の±25 % 以内であると公表されている（3.4 性能データ）。本試験結果より、トルエン測定に関しては、環境技術開発者が公表する精度を満たす測定結果が得られた。

一方、模擬ガス（VOC 5成分）で高い指示値が出たが、これは測定前に試料ガスでパージを実施したことが原因として考えられる。VOC 5成分の中で触媒燃焼反応速度がトルエンに比較して遅いガス（例えばイソプロピルアルコール、酢酸エチルなど）がパージ操作時（吸引速度が速い）に VOC 触媒分解装置に残留し、測定時（吸引速度が遅い）に酸化燃焼して溶出した結果として、指示値が高くなったと推定できる。トルエン単成分ではこのような現象は見られなかった。

なお、トリクロロエチレンは触媒を劣化させるとのことで、試験を実施しなかった。

* 追加情報：実証申請機関で追加試験を実施した結果、試料ガスではなく、大気（周辺空気）でパージ操作を実施すれば、このような現象が無くなることが判った。本試験ではマニフォールドから装置までを配管接続を行ったため、配管内を試料ガスにてパージした。VOC-1 の製品使用方法としては付属のガスバッグでサンプリングし、これを直接装置に接続して測定する。このため通常の使用方法では試料ガスでのパージが必要な配管は存在せず、試料ガスによるパージは実施しない。（詳細は、概要 vi ページ（参考情報）○その他、実証申請機関からの情報を参照）。

6.2 再現性（ドリフト）試験

結果を表6-3に示した。試験期間中（2週間）に、275 ppm（1900 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結果は、3 %以下と良好であった。

表6-3 再現性（ドリフト）試験結果

					比較機		試験機	
					HOR製	TD製	VOC-1	
試験日：2010年 1月20日(水)					NDIR	FID	触媒酸化+検知管	
ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	時刻	比較機A	比較機B	A-1	A-2
					ppmC	ppmC	ppmC	ppmC
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	1950	2000
試験日：2010年 1月27日(水)								
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	2000	2000
試験日：2010年 2月3日(水)								
				偏差(%)	0.0	0.0	2.6	0.0
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	2000	2000
				偏差(%)	0.0	0.0	2.6	0.0

6.3 応答時間試験

検知管に試料ガスを吸引してから2分（120秒）後に指示値を読んだが、VOC-1には、応答時間という概念はない。

6.4 直線性試験

(1) 試験結果

試験結果を表6-4に示した。

表6-4 直線性試験結果

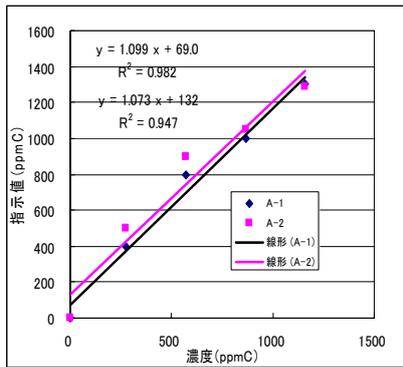
ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	時刻	比較機		試験機	
					HOR製	TD製	VOC-1	
					NDIR	FID	触媒酸化+検知管	
					比較機A	比較機B	A-1	A-2
					ppmC	ppmC	ppmC	ppmC
試験日:2010年 1月21日(木)								
ゼロ調整	Air			12:15	5	2	0	0
スパン(4/4)	C7H8	166	1159	12:25	1175	1143	1300	1290
スパン(3/4)	C7H8	124	866	12:40	872	860	1000	1050
スパン(2/4)	C7H8	82	572	12:50	579	566	800	900
スパン(1/4)	C7H8	39	274	13:00	278	269	400	500
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	1.9	6.4
				2/4	-0.7	-0.5	11.5	19.8
				1/4	-1.3	-1.4	5.8	13.8
				0/4	0.2	0.0	0	0
試験日:2010年 1月27日(水)								
スパン(4/4)	C7H8	398	2786	14:42	2792	2781	2900	3000
スパン(3/4)	C7H8	299	2093	14:55	2099	2088	2300	2300
スパン(2/4)	C7H8	199	1390	15:05	1402	1378	1700	1850
スパン(1/4)	C7H8	96	671	15:25	680	662	800	900
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	4.3	1.7
				2/4	0.2	-0.5	8.6	11.7
				1/4	-0.6	-1.2	2.6	5.0
				0/4	0.1	0.1	0	0
試験日:2010年 1月27日(水)								
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	2800	4000
スパン(4/5)	VOC 5成分	355	1547	13:10	1495	1275	2100	3000
スパン(3/5)	VOC 5成分	266	1160	13:18	1126	960	1900	2400
スパン(2/5)	VOC 5成分	177	773	13:28	753	640	1300	1500
スパン(1/5)	VOC 5成分	89	387	13:35	379	321	750	700
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	-5.0	-5.0
				3/5	0.3	0.3	7.9	0.0
				2/5	0.4	0.2	6.4	-2.5
				1/5	0.3	0.2	6.8	-2.5
				0/5	0.2	0.1	0.0	0.0

(2) 結果の考察

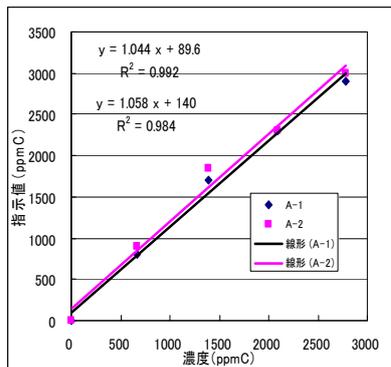
直線性試験結果は、-5 ~ +20 %程度であった。トルエンでは中間点(2/4)でプラス傾向を示したが、全体的には実証製品の精度内であった。

模擬ガス(VOC 5成分)の場合は、2台の試験機でばらつきが見られたが、繰返し試験時に記載したパーセントの方法によるものと推定できる。

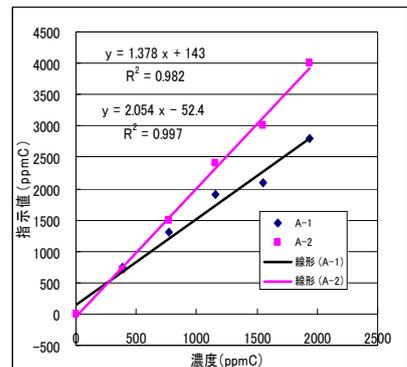
相関散布図を図6-1に示した。



トルエン 1,160 ppmC



トルエン 2,800 ppmC



VOC 5 成分

図 6-1 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 6-5、図 6-2 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±4 %程度で、繰返し性の範囲内であり、酸素の影響は見られなかった。

表 6-5 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	VOC-1	
						NDIR	FID	触媒酸化+検知管	
						比較機A	比較機B	A-1	A-2
						ppmC	ppmC	ppmC	ppmC
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	1400	1500
スパン	C7H8			17.9	10:35	1331	1280	1450	1450
スパン	C7H8			14.7	10:48	1318	1255	1450	1450
スパン	C7H8			10.5	10:58	1305	1222	1350	1500
スパン	C7H8			14.7	11:03	1321	1258	-	-
スパン	C7H8			17.9	11:08	1333	1286	-	-
スパン	C7H8			21.0	11:13	1337	1301	-	-
↓ 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	103.6	96.7
				14.7		100.0	98.0	103.6	96.7
				10.5		100.0	96.4	96.4	100.0

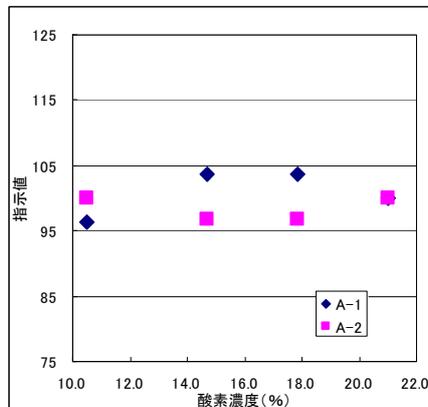


図 6-2 酸素影響試験結果

6.5.2 二酸化炭素影響試験

試験結果を表6-6、図6-3に示した。

VOC-1は原理的に二酸化炭素の影響はあるが、スパンに対する影響は、ベースガス中の二酸化炭素の測定結果を補正すると、±25%とやや大きな値を示したが、実証製品の精度範囲内であり、顕著な影響としては、見られなかった。

表6-6 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	VOC-1	
ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	CO2濃度	時刻	NDIR	FID	触媒酸化+検知管	
						比較機A	比較機B	A-1	A-2
						ppmC	ppmC	ppmC	ppmC
ゼロ	Air	0	0	0	12:45	0	0	0	0
ゼロ	Air			500	12:55	-8	0	550	600
ゼロ	Air			995	13:07	-12	0	1100	1150
ゼロ	Air			1490	13:15	-14	0	1650	1800
ゼロ	Air			1990	13:22	-19	-1	2000	2000
スパン	C7H8			1990	13:30	1177	1274	3650	3650
スパン	C7H8			1490	13:40	1212	1284	3000	3200
スパン	C7H8			995	13:48	1247	1292	2400	2400
スパン	C7H8			500	13:55	1279	1289	2000	2000
スパン	C7H8	188	1314	0	14:05	1329	1300	1450	1600
スパン	C7H8			500	14:11	1279	1286	2000	2000
スパン	C7H8			995	14:16	1248	1290	2400	2600
スパン	C7H8			1490	14:22	1214	1294	3100	3000
スパン	C7H8			1990	14:30	1182	1288	3600	3700

↓CO2濃度 0ppmの時の指示値を100として計算。VOC-1はZERO点での影響を補正した。

CO2濃度 (ppm)	時刻	比較機A (ppmC)	比較機B (ppmC)	A-1 (ppmC)	A-2 (ppmC)
0	14:05	100	100	100	100
500	13:55	97.0	100.0	101.6	88.9
500	14:11	97.2	100.0	101.8	89.2
995	13:48	94.4	100.0	91.5	79.8
995	14:16	94.6	100.0	91.7	92.6
1490	13:40	92.3	100.0	96.9	91.2
1490	14:22	91.7	100.0	102.1	77.0
1990	13:30	90.3	100.0	120.3	109.0
1990	14:30	89.7	100.0	114.0	109.6

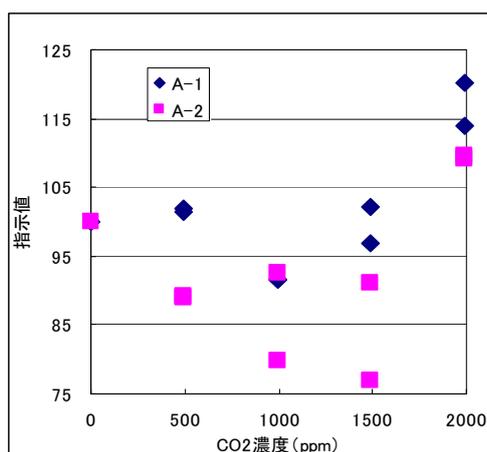


図6-3 二酸化炭素影響試験結果

6.5.3 水分影響試験

試験結果を表6-7、図6-4に示した。

スパンに対する影響は、最大で-15 %程度と低目となる傾向を示したが、実証製品の精度範囲内であり、顕著な影響としては、見られなかった。

表6-7 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	VOC-1	
						NDIR	FID	触媒酸化+検知管	
						比較機A	比較機B	A-1	A-2
						ppmC	ppmC	ppmC	ppmC
ゼロ	Air	0	0	0	16:30	7	6	5	5
ゼロ	Air			30	16:40	5	4	5	5
ゼロ	Air			55	16:50	3	3	5	5
ゼロ	Air			80	17:00	2	2	5	5
ゼロ	Air			0	17:15	4	2	0	0
スパン	C7H8	169	1185	0	17:27	1195	1176	1250	1400
スパン	C7H8			30	17:40	1188	1157	1250	1200
スパン	C7H8			55	17:50	1196	1152	1200	1200
スパン	C7H8			80	18:02	1200	1152	1300	1400
スパン	C7H8			55	18:13	1198	1150	1250	1300
スパン	C7H8			30	18:20	1189	1156	1300	1300

↓水分濃度(25°C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	100.0	85.7
スパン	C7H8			30	18:20	99.5	98.3	104.0	92.9
スパン	C7H8			55	17:50	100.1	98.0	96.0	85.7
スパン	C7H8			55	18:13	100.3	97.8	100.0	92.9
スパン	C7H8			80	18:02	100.4	98.0	104.0	100.0

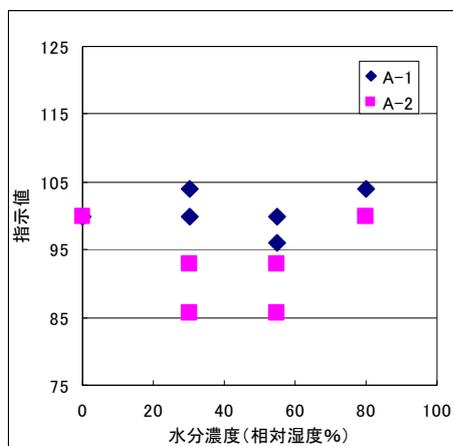


図6-4 水分影響試験結果

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6-8に、バッグ試験時の各ガス濃度と試験機の指示値の偏差(%)を表6-9に示した。

表6-8 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	VOC-1		
ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	時刻	比較機A	比較機B	A-1	A-2	
					ppmC	ppmC	ppmC	ppmC	
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	2000	2000	
バッグ①-1	BG	1	7	14:53	6	9	550	500	
バッグ①-2	サンプル	121	749	15:00	750	748	1100	1000	
バッグ①-3	サンプル	122	756	15:08	759	752	1400	1050	
バッグ①-4	サンプル	118	731	15:15	733	730	1050	1100	
バッグ①-5	サンプル	118	733	15:20	737	730	1100	1050	
↓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	551	501	
バッグ①-3	サンプル	121	750	15:08	753	747	844	546	
バッグ①-4	サンプル	121	750	15:15	752	748	513	615	
バッグ①-5	サンプル	121	750	15:20	754	746	563	563	
					バッグ①平均値	752	748	617	556
					最大値偏差(%)	0.2	0.2	36.6	10.7
					最小値偏差(%)	-0.2	-0.2	-16.9	-10.0

メラミン樹脂塗料No.①
のC数は6.22とした

試験日:2010年 2月3日(水)					比較機		試験機		
					HOR製	TD製	VOC-1		
ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)	時刻	NDIR	FID	触媒酸化+検知管		
					比較機A	比較機B	A-1	A-2	
					ppmC	ppmC	ppmC	ppmC	
バッグ②-1	BG	2	17	15:35	15	18	550	550	
バッグ②-2	サンプル	129	858	15:45	870	845	1200	1350	
バッグ②-3	サンプル	124	821	15:50	833	808	1100	1100	
バッグ②-4	サンプル	125	829	15:56	838	820	1200	1050	
バッグ②-5	サンプル	130	865	16:02	876	855	1200	1300	
↓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	640	788	
バッグ②-3	サンプル	127	845	15:50	858	832	566	566	
バッグ②-4	サンプル	127	845	15:56	854	836	662	510	
バッグ②-5	サンプル	127	845	16:02	855	835	635	732	
バッグ②平均値					856	834	626	649	
マリン樹脂塗料No.② のC数は6.65とした					最大値偏差 (%)	0.2	0.2	5.8	21.4
					最小値偏差 (%)	-0.2	-0.2	-9.5	-21.5

表6-9 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	VOC-1	
ガスの種類	ガス名	濃度 (ppm)	濃度 (ppmC)		NDIR	FID	触媒酸化+検知管	
					比較機A	比較機B	A-1	A-2
					ppmC	ppmC	ppmC	ppmC
高圧容器詰	C7H8	273	1911	指示値	1911	1911	2000	2000
				偏差 (%)	0.0	0.0	4.7	4.7
バッグ①	サンプル①	121	750	指示値	752	748	617	556
				偏差 (%)	0.3	-0.3	-17.7	-25.9
バッグ②	サンプル②	127	845	指示値	856	834	626	649
				偏差 (%)	1.3	-1.3	-25.9	-23.2

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6-10に示した。

表6-10 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 ~ +35 %程度であり、少し大ききばらつきを示した。バックグラウンドのCO₂濃度とVOC濃度に差が小さかった(測定濃度が低かった)ためと推定する。

また、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 (%) は、-25 %程度と少し低めの値を示した。

6.7 実証試験結果まとめ

表 6 - 1 1 実証試験結果まとめ

視点	結果まとめ								
信頼性	<p>二酸化炭素用の検知管は技術的に確立されたものであり、信頼性は触媒酸化装置との組み合わせ上の問題になる。触媒の性能は、公定法 NDIR の酸化効率（メタンが 95 % 以上酸化できること）と比較すると、測定ガス成分により酸化効率に違いが生じる場合があるので、事前に測定ガスの成分・組成を確認するなどの注意が必要である。簡単な触媒効率のチェック手法を確立することが望ましい。</p> <p>なお、測定前のパージは試料ガスによるパージではなく、環境大气によるパージで実施する必要がある。</p>								
実用性	<p>公定法と同様に、ppmC で測定が可能であり、測定結果を公表したり、評価する場合に有効である。試料ガス中には二酸化炭素がバックグラウンドとして、必ず存在するため、VOC 試料測定と同時に、バックグラウンドとなる空気の測定が必要であり、二酸化炭素濃度に対して、VOC 濃度が低い場合の精度の確保に注意が必要である。</p>								
簡便性	<p>一連の操作手順には慣れる必要があるが、特に問題はなかった。</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="395 1061 1353 1256"> <tbody> <tr> <td>価格</td> <td>30 万円</td> </tr> <tr> <td>質量</td> <td>約 5 kg （アタッシュケースにセットした状態）</td> </tr> <tr> <td>電源</td> <td>AC 100 V</td> </tr> <tr> <td>暖気時間</td> <td>15 分間</td> </tr> </tbody> </table>	価格	30 万円	質量	約 5 kg （アタッシュケースにセットした状態）	電源	AC 100 V	暖気時間	15 分間
価格	30 万円								
質量	約 5 kg （アタッシュケースにセットした状態）								
電源	AC 100 V								
暖気時間	15 分間								

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。ただし、VOC-1 についてはクロスチェックは実施できないので、検知管の指示読み取りの時に 2 名で値を確認した。