

# ポータブル型VOC分析計 FV-250 VOC規制の内容と製品紹介

水谷 浩, 松下 和也

大気汚染防止法の改正(2005年6月1日施行)により、新たな規制対象となる揮発性有機化合物(VOC)測定を目的として、屋内・屋外(現場)共に使用できる、水素炎イオン化検出法(FID:Flame Ionization Detection)を利用したポータブル型VOC分析計FV-250を開発した。本稿では、FIDの原理、FV-250の装置構成、特徴及び2006年4月より施行される特定施設へのVOC排出量規制内容について説明する。

## はじめに

揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds;以下VOC)は光化学オキシダントや浮遊粒子状物質(Suspended Particulate Matter;SPM)の二次生成粒子の主たる原因物質となり、大気環境や水質への影響などの地球環境に影響を及ぼすことが指摘されている。環境省では、VOCの排出量を2010年までに30%削減(2000年度排出量比)する目標を決定している。2004年5月に大気汚染防止法の改正法が公布され、規制対象となるVOC排出施設(特定施設)が政令で定められ、VOC排出量の許容限度が環境省令で定められて、2006年4月には施行となる。

このたび、HORIBAでは公定法のVOC測定用分析計作動性能基準値に適合するポータブル型VOC分析計FV-250(図1)を製品化した。

以下にVOC排出規制内容とFV-250の開発概要を報告する。



図1 FV-250

## 現在のVOC排出状況と 大気汚染防止法改正法の特徴

気候変動枠組条約に基づき、各国政府が条約事務局に報告する温室効果ガス排出・吸収目録(インベントリ)によれば、日本国内における2000年度のVOC総排出量は約185万トンである。発生源の内訳は、自動車等の移動発生源が10%と、過去の自動車排出ガス規制による抑制効果が表れているが、残りの90%が未規制の固定発生源である。この固定発生源のうち70%強は、溶剤関係であり、塗装、印刷溶剤、クリーニング等が挙げられている<sup>[1][2]</sup>。この割合は、日本国内におけるVOCの排出実態を特徴付けている。

大気汚染防止法改正法では、法規制と自主的取り組みを組み合わせた“ベスト・ミックス手法”を基本としている。これは、事業者による自主的取り組みを尊重する立場に立ち、それを評価しそれぞれの事情に応じて抑制を促進することを第一とし、法規制は排出量が多く大気環境への影響の大きい施設に対し適用するといった、従来の公害対策にない新しい考え方に基いて実施されることが特徴といえる。わが国における有害大気汚染物質の排出削減は、数多くの事業者が自主的に取り組み、自らの事業活動と整合した費用対効果の高い対策を実施してきた結果、排出量の削減と環境濃度の低減を実現したという実績を重視していることが、この背景にある<sup>[3]</sup>。

なお、法規制では、50トン/年レベルを排出し、地域における排出量の削減が特に求められる施設、すなわち

一施設あたりのVOC排出量が多く、地域環境への影響の大きい施設に法規制を適用し、シビルミニマム(最低限の環境条件)の観点から、以下9種類の特定施設を規制の対象施設として定めている。

- ①揮発性有機化合物を溶剤として使用する化学製品の製造の用に供する乾燥施設。
- ②塗装施設。
- ③塗装の用に供する乾燥施設。
- ④印刷回路用銅張積層板、粘着テープもしくは粘着シート、はく離紙または包装材料の製造にかかわる接着の用に供する乾燥施設。
- ⑤接着の用に供する乾燥施設(前項に挙げるもの及び木材又は木製品)。
- ⑥印刷の用に供する乾燥施設。
- ⑦印刷乾燥施設。
- ⑧工業の用に供する揮発性有機化合物による洗浄施設。
- ⑨ガソリン、原油、ナフサその他の温度37.8℃において蒸気圧が20 kPaを超える揮発性有機化合物の貯蔵タンク。

VOC濃度を測定するにはいくつかの測定原理があるが、大気汚染防止法でいわれるVOCを包括的に測定する分析計としては、ほぼすべての有機化合物に感度があり、またその炭素数に比例した感度が得られる水素炎イオン化検出法分析計(FID)及び酸化触媒を利用した差量式の非分散赤外線吸収法分析計(NDIR)が挙げられる。測定現場における設備及び設置状況に応じて、それぞれの特徴を活かした使い分けが必要となる。また固定発生源からのVOCの多くはその濃度によっては可燃性であり、排出ガス中に含まれるVOCの濃度は発火点を超えるものもあり、排出ガスのガス採取も防爆を前提として行う必要がある。このため、捕集バッグを使用して排出口より排出ガスを採取して、非防爆エリアで分析することが要求され、またVOCが排出されるプロセス上で、実測調査によって得られた代表的なVOC排出パターンから移動平均値を算出し、濃度変動を調べた結果、20分の試料採取が必要である。試料ガス採取方法を図2に示す。

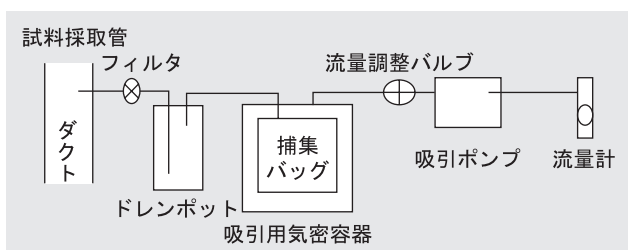


図2 試料ガス採取方法<sup>4)</sup>

捕集バッグにはVOCが吸着することが考えられるため、その材質と試料採取から分析までの時間は限定される。VOCの減衰試験結果より、試料採取後分析までの時間を原則8時間以内、それが困難な場合でも24時間以内となっている。捕集バッグ材質には、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を使用し、容量は20 L以上のものが必要で、使用後の捕集バッグは再使用できないとしている。

## 測定方法とポータブル型VOC分析計FV-250の特徴

FV-250は、公定法の作動性能基準値を満足し、「かづベスト・ミックス手法」での自主的取り組みで考慮されると考えられる簡易測定にも適用できるよう開発を行った。これにより、簡易測定においても精度の良い試料ガスの測定が可能となった。

### 測定原理

FV-250のVOC測定に使用されるFIDは、試料ガス中の炭化水素が燃料ガスと混合され水素炎に導入されると、ノズルの先端にて燃焼している水素炎が高温環境下(1500 K以上)では、その熱エネルギーによって試料ガス中の炭化水素分子の一部にイオン化が起こることを利用している。ここでノズルと電極との間に直流電圧を印加することで、炭素数に比例した微小イオン電流を捕集することができ、濃度信号に変換することができる。FIDの模式図を図3に示す。原理的に測定中においては、燃料ガスとしての水素及び助燃ガスとしての空気(酸素)を持続的に供給しなければならない。

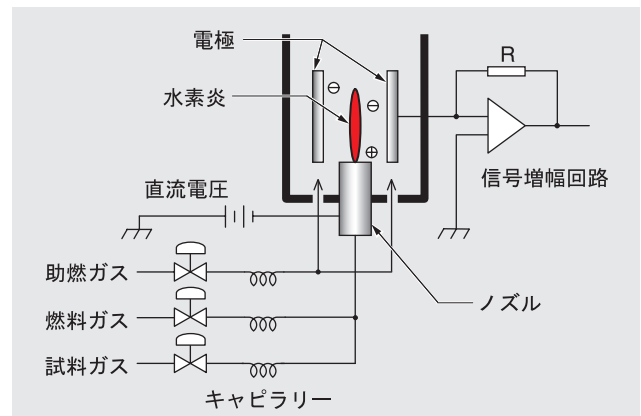


図3 FIDの模式図

### 水素吸蔵合金を使用した純水素ポンベの採用

FV-250では、水素吸蔵合金を使用した純水素ポンベの搭載を可能とした。従来の小型ガスカートリッジや小型ガスポンベとの違いは、その容積と充填圧にあり、同寸法の高圧小型ガスカートリッジと比較し1/10程度の充填圧(約1 MPa)にて3倍以上の純水素を合金に吸蔵することができる。これにより、従来分析計以外にユーティリティとして準備・運搬が必要であった高圧水素ポンベは必要なく、分析計内に水素吸蔵合金ポンベをセットするだけでオペレーションが可能となり、可搬性に優れた分析計となった。

### ヒータレス化と周囲温度影響の低減

従来のFIDは、試料ガス、燃料ガス、助燃ガスの流量制御用キャピラリー部をヒータを用いて周囲温度以上に加熱し一定温度にコントロールすることで、周囲温度に対する影響値を低減していた。FV-250では、検出器及び流量制御用キャピラリーを含む検出部ブロックを小型化し、かつそれらを熱発生源である水素炎の近くに集中化させた構造にすることで、温度影響勾配(温度変化に対する検出器感度の変化量)を小さくしている。更に分析計内に温度センサを搭載し、演算による温度補償で周囲温度影響を低減している。その結果、検出部ブロックのヒータの廃止(ヒータレス化)を実現できた。図4に、演算による温度補償前のFV-250周囲温度影響を示す。

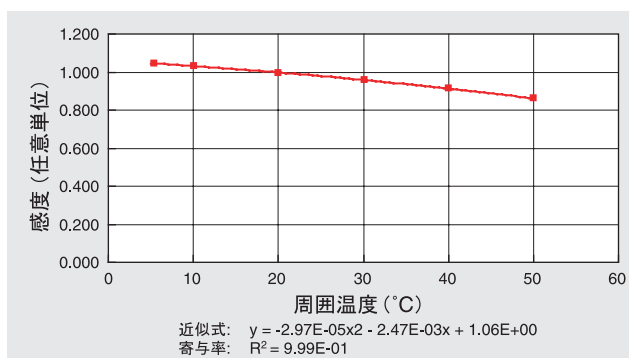


図4 FV-250の周囲温度影響(演算による温度補償前) N<sub>2</sub>中のプロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)感度

また、検出部ブロックの小型化と軽量化、及びヒータ部品、ヒータ温度制御部品等の廃止等により、分析計トータルの軽量化(当社従来比約1/2)と省電力化(当社従来比約1/10)に成功し、分析計としての可搬性を向上させている。

### 相対感度及び酸素干渉の改善

FIDによるVOCを含む炭化水素の感度は、原理的に炭素原子数として同種の炭化水素にはほぼ比例するが、異種の炭化水素には厳密には比例しない。この差異は、炭化水素の相対感度と呼ばれ、試料ガスと燃料ガス(H<sub>2</sub>100%、あるいはHe混合H<sub>2</sub>)及び助燃ガス(Air)の各

流量混合比、燃料ガスの燃料組成比、更に検出器部の材質と構造やディメンジョンによって変化する。特にエステル類の含酸素化合物(酢酸エチル:C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)やアルコール類の感度は、プロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)基準で30%から40%低い値となる。これは、ガス成分の物理的・化学的性状により、水素炎によるイオン化の過程が影響を受けるためと考えられている。

FV-250では、VOC排出規制に特化した相対感度特性を持たせるため、ノズルの材質及び形状を見直し、試料ガスと燃料ガス及び助燃ガスの流量混合比を最適化することにより、公定法に謳われているトルエン(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)、酢酸エチル、トリクロロエチレン(C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>)に対して規定値内の相対感度をクリアしている。

また、試料ガス中の酸素濃度の違いによってもFIDの感度は変化する。これは酸素干渉と呼ばれ、炭化水素の相対感度と同じく各ガスの流量混合比、燃料ガスの燃料組成比、及び検出器部の材質とノズル形状などの構造やディメンジョン、あるいは水素炎の形状や温度分布によって変化するが、FV-250では相対感度特性と同様の手法で最適化を行った結果、酸素影響がフルスケール10%以下の性能を実現している(図5)。

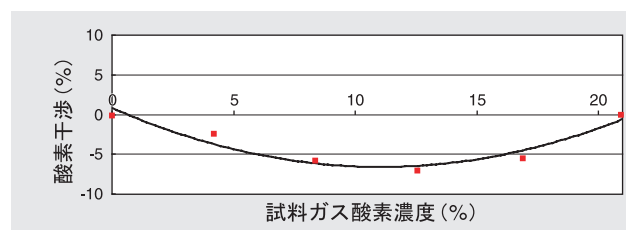


図5 FV-250酸素干渉影響 測定試料:プロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

各種の条件によって変化する相対感度特性について、以下にその一部を紹介する。

図6に検討した2種類のノズル形状を示す。それぞれのノズル形状で大小2種類のノズル孔径を用意し、計4種類のノズル構造で相対感度特性を確認した例を図7に示す。試料ガスと助燃ガスの流量を一定にして、燃料ガス(H<sub>2</sub>100%)の流量を変化させた時の、空気中の酢酸エチルとトリクロロエチレンのプロパンに対する相対感度を示している。FV-250には、酢酸エチルの相対感度が0.70以上、トリクロロエチレンの相対感度が0.95以上で1.1以下の規定値を適切な流量条件で満足する条件として、先端部が平坦でノズル口径の大きいノズル構造を採用した。

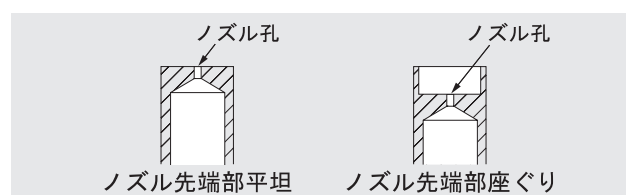


図6 ノズル形状

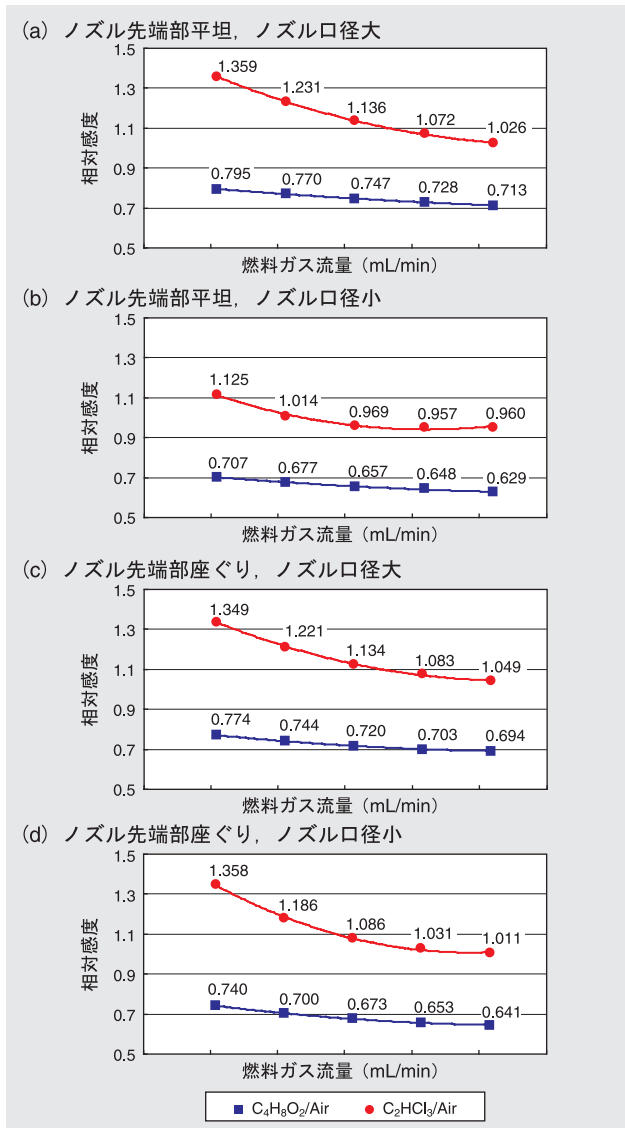


図7 空気中の酢酸エチル( $C_4H_8O_2$ )とトリクロロエチレン( $C_2HCl_3$ )の相対感度  
 試料ガス流量:一定 助燃ガス流量:一定 燃料ガス: $H_2$ 100%

## おわりに

分析計は、その測定原理と装置の仕様によって使用範囲が限定される。今回報告した分析計についても同様で、VOC濃度総量を測定するのか、特定成分に限定するのかによって選択肢が異なる。

固定発生源からの排出VOCガスについて規制の条件下で最適化された分析計は、公定法に準拠した製品仕様を有しているが、自主規制での使用を前提とした場合には、捕集バッグの使用による非防爆エリアでの採取ガス測定のみならず、分析計を採取点まで持ち込んでの直接ガス測定やあるいは規制で謳われていない連続ガス測定なども考慮しなければならず、以下に示す装置仕様を有していることが重要と考えている。

装置暖機時間の短縮 直接ガス測定の場合、現場への持ち込みから分析計への通電を行い暖機運転終了

後、測定開始となるため濃度表示が安定するまでの時間は極力短くする。

小型軽量化/省電力化 直接ガス測定での採取点の取り合い条件の柔軟性を考慮すれば、可搬性の向上は必須となり、また供給電源の容量や安定性を考慮し、分析計の消費電力を抑える必要が出てくる。

連続測定と長期安定性 連続的に直接ガス測定を考慮した場合、分析計濃度表示の長期安定性や校正周期の延長が必要となる。

更にFIDを使用したFV-250と共に、同じく大気汚染防止法で定められるVOCを包括的に測定する分析計として、酸化触媒を利用した差量式のNDIR分析計NV-370(図8)も製品化しており、お客様のニーズに合わせて最適な分析計の提供が可能である。今後展開されるVOC排出抑制に、HORIBAは大いに貢献できるものと確信している。



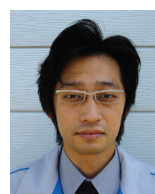
図8 NV-370

## 参考文献

- [1] 中央環境審議会揮発性有機化合物(VOC)排出抑制検討会(2003.9.29)配布資料、日本のVOC排出量、(2003)。
- [2] 中野雅夫、VOCの排出抑制対策について、*かんぎきょう* 94 3-6(2004)。
- [3] 中央環境審議会 揮発性有機化合物(VOC)の排出抑制のあり方について(意見具申)平成16年2月3日、(2004)。
- [4] 環境省告示第61号 揮発性有機化合物濃度の測定法(2005)



水谷 浩  
 Hiroshi Mizutani  
 ガス計測開発部  
 Combustion チーム  
 チームリーダー



松下 和也  
 Kazuya Matsushita  
 ガス計測開発部  
 Combustion チーム