

「VOC測定法の基本的考え方」

千葉県環境生活部大気保全課
大気・特殊公害指導室
技師 久保田 吉 昭

概 要

VOC測定方法について

平成18年1月

千葉県 大気保全課

1. VOC測定方法の基本的考え方
(1) VOC測定方法
(2) 除外物質
2. VOC測定の手順
(1) 試料採取方法
(2) 分析方法

VOCの定義

1. VOC測定方法の基本的考え方

(1) VOC測定方法

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)

(大気汚染防止法第二条第4項)

VOC 分 析 計

1. 包括的な測定

VOCを測定する分析計は、個別の物質ごとに測定するのではなく、包括的に測定する。

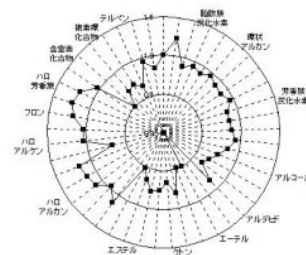
2. 分析計

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分析計を使用する。

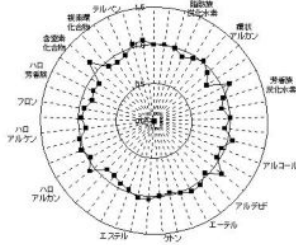
水素炎イオン化形分析計(FID)

触媒酸化-非分散形赤外線分析計(NDIR)

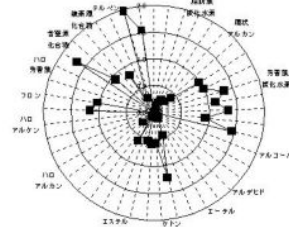
FID分析計の感度特性



NDIR分析計の感度特性



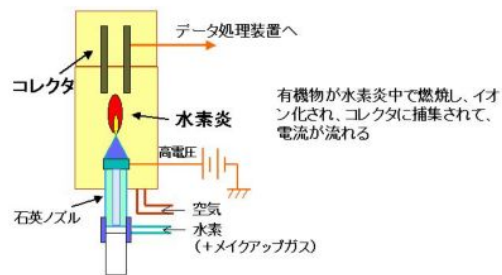
PID分析計の感度特性



FID分析計

- **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。
- 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、要求する感度を設定する必要がある。

水素炎イオン化検出器 (Flame Ionization Detector)



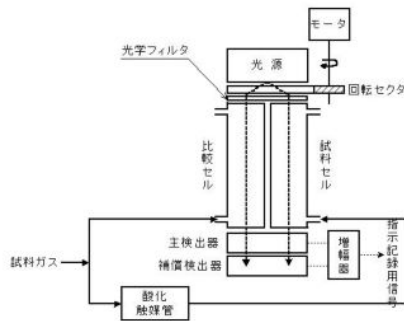
FID分析計の作動性能

項目	作動性能
ゼロドリフト	最大目盛値の±1%以内
スパンドリフト	最大目盛値の±1%以内
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
90%応答時間	60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	変化幅が10%以下

NDIR分析計

- **JIS K 0151**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。
- 全てのVOCに対して適正な相対感度を持っている。
- 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。

NDIR分析計の構成例



NDIR分析計の作動性能

項目	作動性能
ゼロドリフト	最大目盛値の±2%以内
スパンドリフト	最大目盛値の±2%以内
繰返し性	最大目盛値の±2%以内
指示誤差	最大目盛値の±2%以内
90%応答時間	120秒以下
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ブクロロベンゼンに対して90%以上
無機体炭素の影響	最大目盛値の±6%以内

除外物質の選定について

1. VOC測定方法の基本的考え方

(2) 除外物質

除外物質：メタンと同等以下の光化学反応性を有するもの

- あえて除外する必要はないと考えられる物質
- ・ 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)
 - ・ 生産中止になっている物質

(注)メタンと同等以下の光化学反応性を有する新たに開発される物質等について、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、除外物質の追加の定非を検討することが適当である。

除外物質

SPM及びオキシダントの生成の原因とならない物質としてVOCの定義から除外する物質(8物質)

メタン
 HCFC-22 HCFC-124
 HCFC-141b HCFC-142b
 HCFC-225ca HCFC-225cb
 HFC-43-10mee

除外物質の補正方法について

1. VOC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

(測定)

排出ガス中のVOCの濃度 - 除外物質の濃度

2. VOC排出施設でメタンを使用し、又は発生させていない場合

VOCの濃度 - 2ppmC

3. FID又はNDIRで測定したVOC濃度が排出基準値以下の場合、除外物質の測定をする必要はない。

排出ガスの採取方法について

2. VOC測定の手順

(1) 試料採取方法

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。

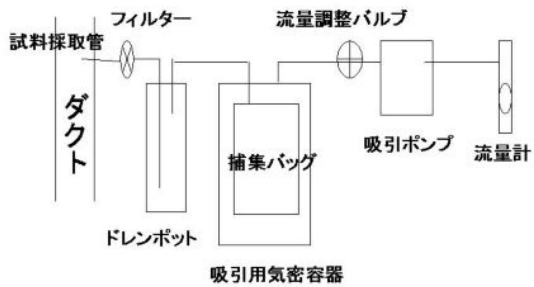
排出ガスを捕集バッグで採取し、捕集バッグ内の試料ガスを別の場所で分析することが適当である。

また、採取に当たっては、防爆型の機器の使用を求められる場合もある。

VOC測定方法

試料採取方法	捕集バッグ	材質：ふっ素樹脂フィルム製 ポリエステル樹脂フィルム製 採取時間：20分
VOC測定方法	FID NDIR	検査済みの場合に、原則8時間以内 直接測定又は希釈測定
除外物質測定方法	GC-FID GC-ECD GC-MS	対象物質：メタン等8物質 試料注入法：気体用シリンジ 絶対検量線法

試料採取装置



試料採取の手順(1)

1. 試料の採取位置
ダクト JIS K 0095(排出ガス試料採取方法)
貯蔵施設 通気口
2. 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。
3. 試料採取回数及び時間
試料採取回数 1回
試料採取時間 20分
(一工程が20分に満たない場合は、一工程の時間)

試料採取の手順(2)

4. 捕集バッグの運搬 遮光して運搬
5. 保存 室温・暗所
6. 採取から分析に供するまでの時間
試料採取後、分析までの時間：8時間以内
困難な場合：24時間以内

(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。

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。

(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(グラウンドフレアを含む。)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。

2. VOC測定の手順

(2)分析方法

(2)一施設で複数の排出口を有する場合の測定

以下の方法も可能

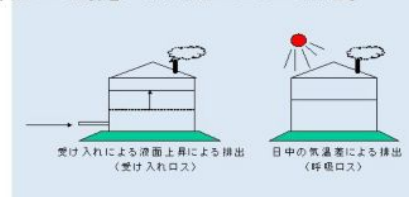
1. 施設の構造等から最高濃度の排出ガスを排出している排出口が特定できる場合は、当該排出口で測定する。

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(測定:JIS Z 8808)で加重平均する。

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。

(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。



FID, NDIRによるVOC測定方法(1)

- 校正ガス(FID,NDIR)
ゼロガス 高純度空気又は高純度窒素 (VOC許容濃度 1 vol ppmC)
通常空気を石英ガラス管等で加熱燃焼して炭化水を除去したものでよい。
スパンガス フロパン標準ガス(JIS K 0007)を高純度空気(又は高純度窒素)で薄めたもの。
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。
- 燃料ガス(FID) ヘリウムで薄められた40±2vol%の水素又は純水素 (VOC許容濃度 1 vol ppmC)
- 助燃ガス(FID) FIDの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を除去したもの (VOC許容濃度 0.5vol ppmC)

FID, NDIRによるVOC測定方法(2)

1. ゼロ及びスパン調整

JIS D 1030(自動車一掃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。

2. 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。

除外物質(メタンに限る。)の測定方法(1)

分析計GC-FIDの仕様

- 検出器 水素炎イオン化検出器
- キャリアガス 高純度窒素
- 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170~250μm)又はこれと同等以上の分離性能を有するもの。

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
- 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。

検量線用ガス

- 高純度窒素の入った検量線用ガス瓶に、メタン標準ガスを段階的に注入したもの。

除外物質(メタンを除く。)の測定方法(1)

分析計GCの仕様

- 検出器 水素炎イオン化検出器
電子捕獲検出器
質量分析器(四重極方式又は二重取束方式)
- キャリアガス 高純度窒素、ヘリウム
- カラム用管 キャピラリーカラム
ジフェニールを25%、ジメチルポリシロキサンを75%を膜厚0.1~3μm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。
- カラム恒温槽の 温度制御範囲が35~350℃で、昇温プログラム可能なもの

その他留意事項

1. 希釈測定

分析計の測定レンジを超える場合は、試料を希釈して測定する。

2. 湿りガス濃度

排出ガス中の水分濃度は一般に低い
ため、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。

参考

環境省 揮発性有機化合物(VOC)対策 HP (総合)
<http://www.env.go.jp/air/osen/voc/voc.html>

環境省HP VOC濃度の測定法 (測定方法)
<http://www.env.go.jp/air/osen/voc/sokuteiho.html>

千葉県 大気保全課 HP (届出等)
http://www.pref.chiba.jp/syozoku/e_taiki/index.html