

干渉増幅反射（IER）法式の VOC センサー

現場でトータル VOC を簡易・迅速測定できる新技術

セントラル科学株式会社

1. IER 法の VOC センサー

1-1 IER 法とは

高分子薄膜が VOC（被測定物質）に接することにより、VOC ガスを吸収し、その濃度に応じて膨潤する現象と、その膨潤の度合いが光の反射と干渉に変化をもたらす現象とを組み合わせ、VOC 濃度を測定する方法を干渉増幅反射法（Interference Enhanced Reflection Method；IER 法）と称します。

1-2 VOC 成分による高分子膜の膨潤

VOC 検出用にテーラーメイドされた高分子薄膜は大気中の種々の VOC 成分と接触すると、その化学的・物理的特性と濃度に比例して瞬時に効率良く吸収して膨潤し、平衡状態に達します。その結果薄膜の厚みが変わります（図 1 参照）。高分子膜は、ある特定の成分だけを吸収するのではなく、VOC 成分を区別なく吸収するので VOC 成分の総量（トータル）を検出します（VOC 成分の種類は特定できません）。また、成分の違いやその濃度によって高分子膜の膨潤の度合い（=感度）が異なります。膨潤した薄膜は、その後に清浄な空気で置換すると直ちに VOC 成分を放出して初期膜厚に戻るため、可逆性があり繰り返し使用することができます。

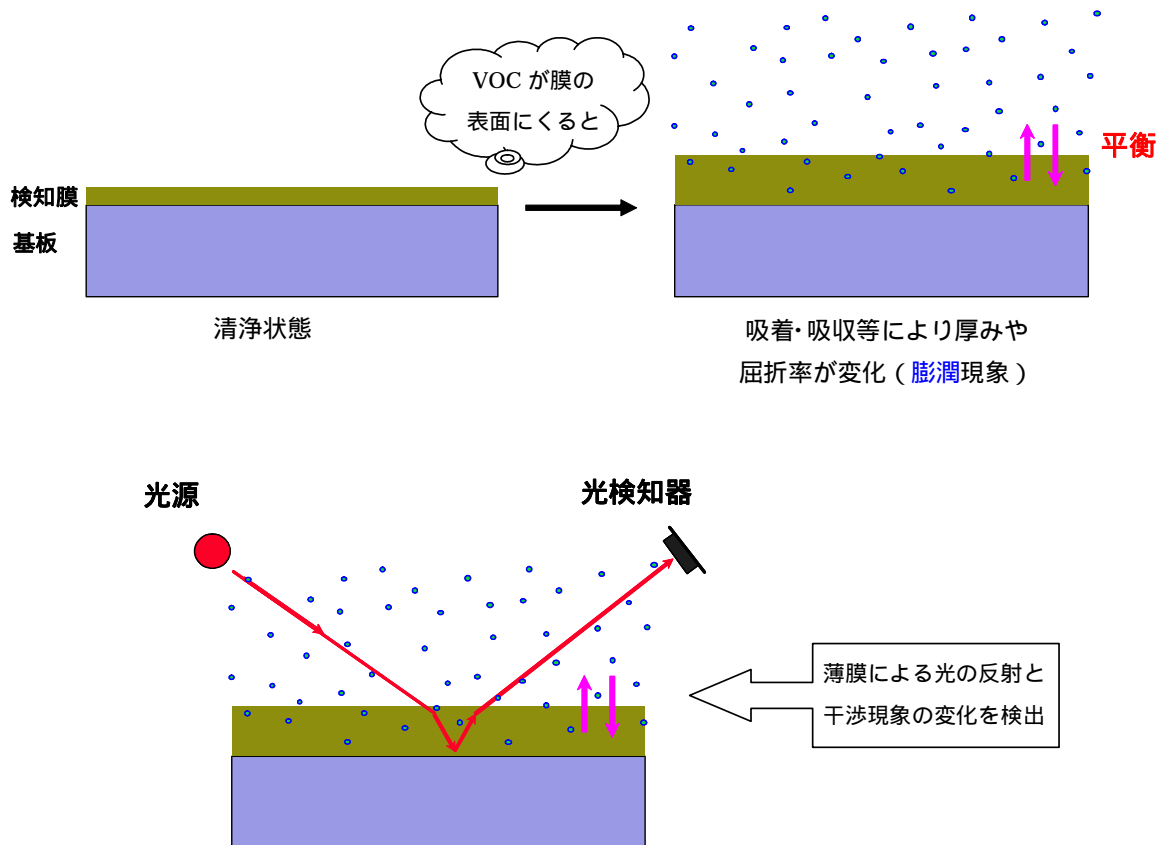


図 1 VOC 成分による高分子膜の膨潤イメージ

1-3 膨潤現象のイメージ

例えば、お風呂の水(=膜)の中に大きさの異なったボール(種類の異なる VOC 成分の分子)を沈めていく様子をイメージすることにより膨潤現象が理解できます。

ボールを次から次へと沈めていくと、水位が上昇します(これが膜の膨潤です)。

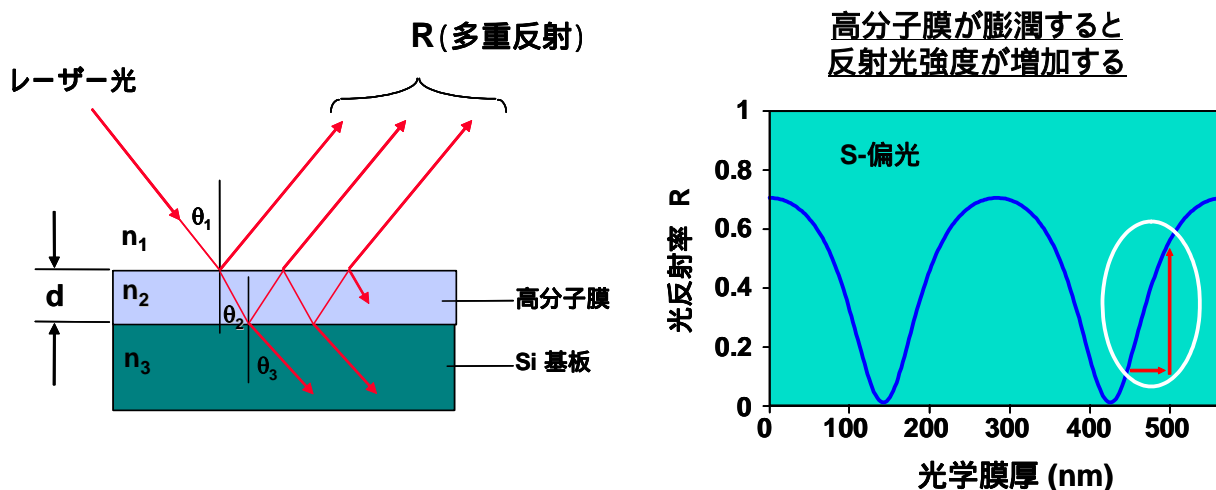
同じ数のボールを沈めても、ボールの大きさにより水位の上昇に差異が生じます(これが VOC 成分により感度が異なる理由です)。

ボールの大きさが特定されていることにより、水位の上昇をボールの数により特定できます(これが定量値の近似値を表示できる理由です)。

1-4 薄膜の光干渉を応用した化学センサー

図 2 のように、シリコン(Si)基板上的高分子薄膜(これをセンサーチップと称します)にレーザーのような光をある角度で入射させると、2つの界面による光の多重反射が生じます。VOC 成分により薄膜が膨潤すると、その厚みの変化と屈折率の状態に応じて、それぞれの光波の位相が強めあったり弱めあったりします(=光の干渉現象が起きます)。この現象は反射光強度をサインカーブ状に増加・減少させます(この曲線を IER 曲線と呼びます)。反射強度が増加する IER 曲線のうり部分を活用することにより、IER 法のセンサーとして機能します。つまり高分子薄膜が VOC 成分を吸収して膨潤すると反射光強度が増加し、VOC 成分を放出して膜厚が減少する(=元に戻る)と反射光強度が減少します。

IER 法の VOC センサーでは、上述のとおり VOC が高分子薄膜に接触した時の高分子膜の厚みの変化量(濃度ゼロの時との差)を高感度に検出し、トルエン等の検量線と比較して VOC 濃度(ppm 単位)として表示します。



1-5 VOC センサーの構造と応答

1) IER 法の原理図 2 のように、センサーチップに対して、レーザー光等の光源を照射し、反射光をフォトダイオード等の光検出器で計測する為に、フローセル構造のセンサーユニットを構成します(図 3 参照)。吸引ポンプ等でサンプルガスを吸引し、センサーチップ表面にガスを接触させます。

2) はじめにきれいな空気を導入して、ゼロ点の信号を安定化させます。

3) 次にトルエン等の VOC を導入すると、高分子膜が VOC を吸収することにより瞬時に反射光強度が増加し、5 秒程度で平衡状態に達して信号が安定します。

4) 次に、きれいな空気でセンサーチップ表面をクリーニングすると、高分子膜が VOC を放出し、5～10 秒程度で元の状態に戻ります。

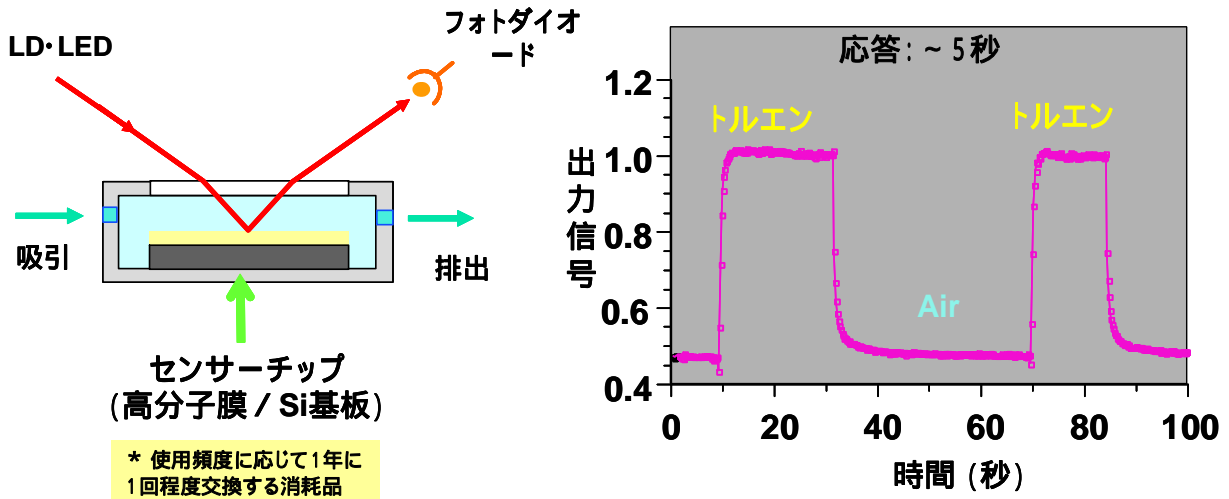


図3 VOC センサー構成図と応答信号

1-6 VOC センサーの検出対象 VOC 成分

VOC センサーは、沸点が 40～50 より高く、揮発性があるアルコール等の一般有機溶剤類、塩化メチレン（ジクロロメタン）やトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の塩素系洗浄剤、ガソリンやトルエン、キシレン等の石油系溶剤の VOC 成分等に対して感度を有し、数 ppm～数十 ppm 程度の検出下限濃度で測定が可能です。

沸点が室温以下の、いわゆる常温常圧下においてガス状の VOC（メタンやプロパン等）は膜に吸収されにくく、感度が悪くなります。

一部のオイル類（沸点が存在しない機械油等、動植物油等の実質揮発性の無い物質）は、ほとんど空気中に VOC 成分が存在せず、VOC センサーでは検出できません。

また、二酸化炭素やアンモニア等の VOC 以外の無機系のガス類にも VOC センサーは応答しません。

2. ハンディ VOC センサーの概要

2-1 測定手順

ハンディ VOC センサーは、ガスを吸引するポンプを内蔵し、VOC の総量を最短 10 秒程度で測定できる簡易測定器です。個々の成分特定はできませんが、トータル VOC を即座に検出してトルエン換算値（ppm）等で出力表示することができます。VOC センサー独自に設計された測定手順に従い、ON/OFF ボタンと START ボタンのみで簡単操作・スピード測定を実現しています。通常の測定手順は以下のとおりです。

電源 ON

清浄空気でゼロ点校正（通常 20～30 秒程度）

スタンバイ（ 3 分後オートオフ）

START ボタンで測定開始（10～30 秒程度；自動延長機能搭載）

結果表示（日付時刻、最大値・平均値をメモリー）

クリーニング（START ボタンで繰り返し）

電源 OFF

この手順による一測定に要する時間は 1 分程度です。1 測定毎にゼロ点校正とクリーニングを実施することにより、ゼロ点のドリフトを回避でき、高精度で繰り返し再現性が良い安定した測定が長期間に渡って可能になります。

2-2 バルブヘッドによる簡易測定とモニタリング測定

バルブヘッドとは、活性炭チューブと電磁バルブを内蔵したアタッチメントで、センサーヘッド部に装着することによりゼロ点校正を自動化するユニットです（右写真）。

ゼロ点校正とクリーニングをする時はバルブが OFF 状態であり、活性炭チューブを通過した清浄空気を吸引します。測定時にはバルブが ON 状態になり、テフロンチューブ側から直接 VOC を吸引測定します。

バルブヘッドを使用した測定には、Point 測定モードと Interval 測定モードの 2 つの測定モードがあります。

Point 測定モードは、測定開始とクリーニング開始を START ボタン操作で行う手動測定モードになります。

Interval 測定モードは、メニュー内モニタリング周期を選択することにより、一定間隔でゼロ点校正 測定 クリーニングを繰り返す間欠連続運転を行う自動測定モードになります。



2-3 ガスクロマトグラフィー（GC）法との比較

標準ガスによる VOC センサーの測定値と GC 分析法による相関性データを図 4 に示します。このデータは、埼玉県産業技術総合センターによる試験結果です。

典型的な VOC のベンゼン、トルエン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、およびトルエンとトリクロロエチレンの 1：1 混合蒸気、トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの 0.8：1 混合蒸気について評価した結果、VOC センサー出力と GC 法との相関性はいずれの場合も大変良好でした。

単成分ガスの場合には、各成分に対応する換算係数（図 4 の各直線の傾き）をトルエン換算値に乘じることにより定量できます。また、複合 VOC 成分では、センサーの応答に加成性が成り立つので、混合成分と混合比率が既知の場合には各 VOC 成分濃度を算出できます。

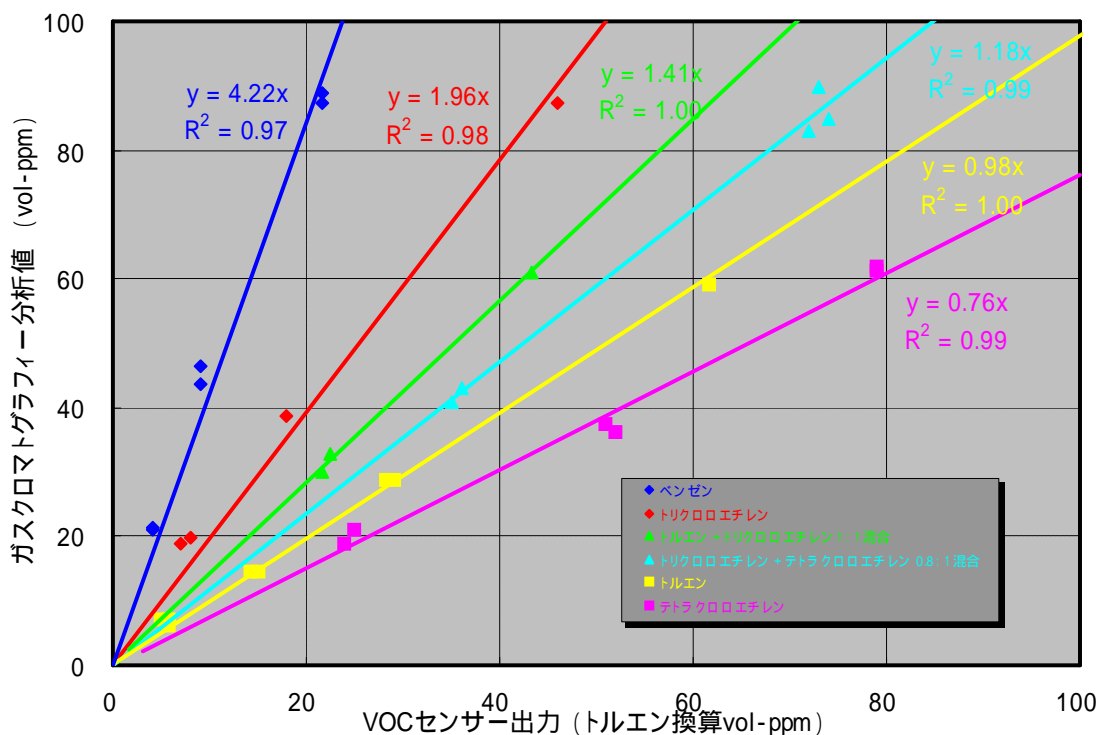


図4 VOC センサー出力と GC 分析値との相関

3. 測定事例

ハンディ VOC センサーは片手での操作性に優れているので、現場での簡易調査や作業環境濃度の簡易チェック、製造工程における排出ガス濃度の簡易モニタリング等に最適です。

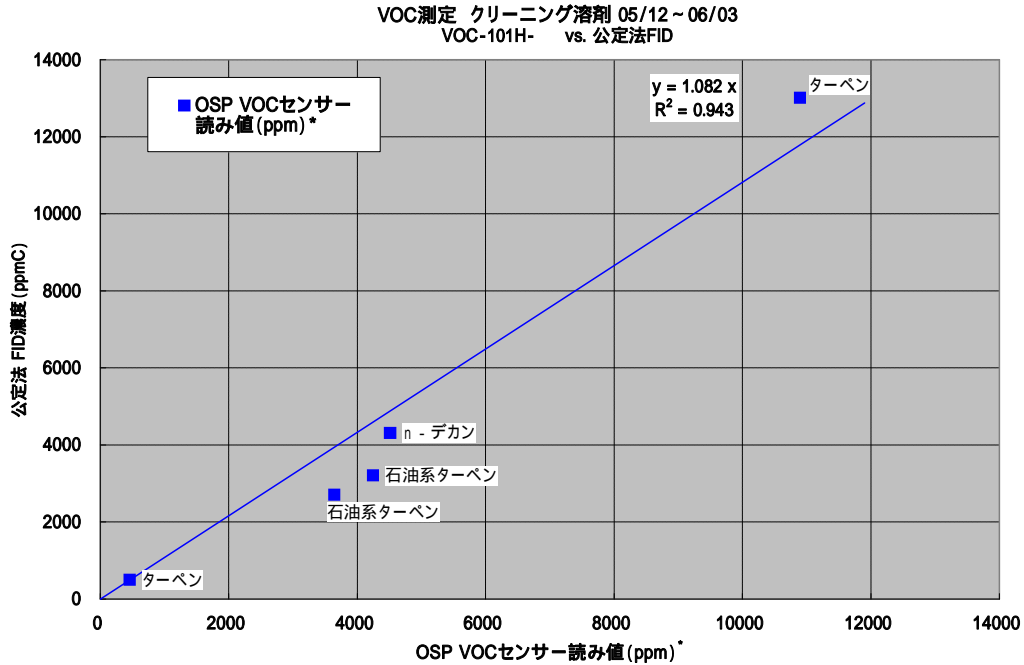
下記に典型的な VOC 排出事業施設における測定事例をまとめました。

3-1 洗浄業界

工業洗浄やドライクリーニング等で使用される溶剤としては、塩素系(トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、塩化メチレン等)、石油系(デカン、ターペン、ミネラルスピリッツ等)、シリコーン系(シロキサン類)があり、いずれも VOC センサーで検出ができます。

このうち塩素系とシリコーン系溶剤は単一溶剤で利用されるので、VOC センサーに当該溶剤に対する換算係数を設定して測定すれば、その成分の濃度 (ppm) として直読できます。

一方石油系溶剤は複数の石油系炭化水素類の混合溶剤ですので、明確な換算係数はありません。これらの石油系溶剤に対する VOC センサーと FID 分析計との相関を図 5 に示します。このデータは、社団法人におい・かおり環境協会による試験結果です。図 5 より、VOC センサーは FID 法と比較的良好な相関関係を持つことが分かります。



*トルエンを標準ガスとして、スパン校正されたセンサーの読み値

図5 クリーニング溶剤に対する VOC センサーと FID 分析計との相関

3-2 印刷業界

印刷業の中でも特に VOC 排出量が多いのはグラビア印刷の工場です。主要な排出 VOC 成分はトルエン、酢酸エチル、MEK、IPA 等であり、VOC センサーで検出可能です。

某グラビア印刷工場で測定戴いたモニタリングデータ例を図6に示します。このデータは、排気ダクトのサンプリング孔にテフロンチューブを差込み、約1分間隔で日中モニタリング測定を実施して得られたものです。工場の稼働条件が異なるプロセスごとにガスバッグにサンプリングし GC 分析した結果、酢酸エチル、トルエン、MEK 等が検出されました。GC 分析した各成分の濃度 (ppm) に炭素数を乗じて総 VOC 量 (ppmC) を計算し、その時の VOC センサー出力との相関をプロットした結果、相関係数は 0.95 と大変良好でした。

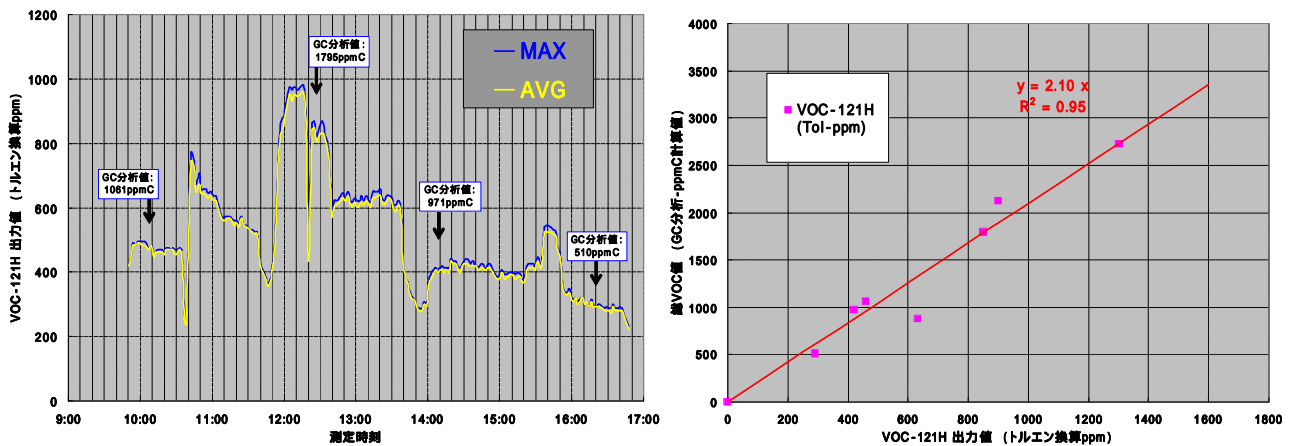


図6 グラビア印刷工業でのモニタリング測定例

3-3 塗装業界

自動車部品類の製造工場の塗装ブースや自動車修理・整備工場等から排出される主要な VOC としてはトルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられ、VOC センサーで容易に検出できます。

4. まとめ

上述した VOC センサーの特長を含め、ハンディ VOC センサーの主な機能と特長を下記にまとめます。

- 高精度：公定法（ガスクロ等）との相関性がよい
 - VOC 成分が既知の場合：相関係数 95% 以上でリニアリティに優れる
 - 混合 VOC 成分の場合：加性があり、VOC 成分名と混合比率が既知の場合には、各成分濃度を計算により推測可能
- 測定濃度レンジが広い：下記の 3 つの測定レンジから導入時に 1 つを選択
 - 仕様チップ：1 ~ 2500ppm（トルエン換算値）
 - 仕様チップ：3 ~ 7500ppm（トルエン換算値）
 - 仕様チップ：10 ~ 25000ppm（トルエン換算値）
- 測定可能な VOC 成分が多い
 - 沸点が室温以上のほぼ全ての VOC（主として有機溶剤）を検出可能
- ドリフトを回避し測定値の再現性が良い：毎回ゼロ点校正とクリーニング機構を採用
- モニタリング測定機能を具備：約 1 分間隔 ~ 60 分間隔の自動測定機能搭載
- 操作が簡単でスキル不要：ON/OFF ボタンと START ボタンのみのシンプル操作
- スピード測定：起動から測定までの時間が短い（1 分程度）
- 内蔵データメモリ 1000 点：USB 接続により PC へのデータ転送が可能
- 電源種を選ばない：単 3 アルカリ乾電池、ニッケル水素充電電池、AC100V
- 堅牢でトラブルが少ない：各種アラーム機能付
- 様々な測定環境・使用条件に対応可能：大気、土壌、水中の VOC 測定が可能
- ランニングコストが安く、消耗品が少ない：消耗品として乾電池、活性炭チューブ、フィルター類、センサーチップ等
- 低メンテナンス：消耗品の交換が容易

ハンディ VOC センサーは、ガスクロマトグラフィー法、FID 法等の高精度分析法（公定法）を補完する簡易測定手段であり、低コスト、簡便性、迅速性といった市場ニーズに応えるように設計されています。分析分野の高度な専門知識が不要であり、現場で簡易に VOC 濃度の測定ができるので、VOC 濃度の現状把握や各種排出削減対策の効果の評価、モニタリングといった自主管理用途に最適なセンサーです。

資料提供：有限会社 オー・エス・ピー