

について比較すると全試料で  $r^2=0.744$  と良好な結果を示した。また粒子状物質とガス状物質を加えたフィルター法と加熱脱着法の結果を比較しても  $r^2=0.819$  と良好な結果であった。これに対して、粒子状物質と加熱脱着法を比較すると  $r^2=0.694$  と相関性はガス状物質に比較して低いものの、良好な結果であった。また、室外空気についても同様に検討するとガス状物質のみ及びガスと粒子状物質の合計量と加熱脱着法は、いずれの場合も  $r^2=0.680$  と  $r^2=0.929$  の相関性の高いことが認められた。さらに、室外及び室内の全データと比較すると、フィルター法によるガス状物質と加熱脱着法とは  $r^2=0.815$  ガスと粒子状物質の合計量とに比較では  $r^2=0.875$  と極めていよいよ相関が示された。しかしながら、粒子状物質と加熱脱着法とでは相関性は  $r^2=0.715$  と若干悪い結果であった。

さらに、ガス状物質における DBP と DEHP における相関の傾きを見ると DEP が  $y=0.672x$  であるのに対して  $y=0.671x$  と全く一致する結果を示した。しかしながら、ガス状物質と粒子状物質の合計量での傾きを加熱脱着法と比較すると DBP が  $y=0.556x$ 、DEHP が  $y=0.358$  と一致した傾きにはならなかった。また、粒子状物質との比較はほとんどできなかった。

#### D. 考察

フタル酸エステル類については、吸着管捕集/加熱脱着/GCMS 法とフィルター捕集/溶媒抽出/GCMS 法の 2 種について検討した。またフィルター捕集法はガス状物質と粒子状物質と分けて採取・測定を実施した。n-ジブチルフタレートにおいては、室内濃度をガス状物質について比較すると 0.804、粒子状物質とガス状物質の合計量のフィルター法と加熱脱着法の結果を比較しても  $r^2 = 0.736$  と良好な結果であった。さらに、室外及び室内の全データを比較すると、フィルター法によるガス状物質と加熱脱着法では  $r^2 = 0.951$ 、ガスと粒子状物質の合計量との比較では  $r^2 = 0.872$  と極めていよいよ相関が示された。これに対して、粒子状物質と加熱脱着法を比較すると相関性は極めて悪くなった。このことは、加熱脱着法はガス状 DEP に対して捕集効

果が高いことが示しているものと考えられた。粒子状物質に対しての捕集効率が少ないことが示された。

一方、フタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP) について、室内濃度あるいは室外及び室内のデータをガス状物質のみ及び合計量のフィルター法と加熱脱着法の相関性を比較すると  $r^2 = 0.744$ 、 $r^2 = 0.819$  と全試料では  $r^2 = 0.815$ 、 $r^2 = 0.875$  と良好な結果であった。このことから、DEHP はいずれの捕集・分析方法でも良好な相関性が得られることが示された。

さらに、ガス状物質における DBP と DEHP における相関の傾きを見ると DBP が  $y = 0.672x$  であるのに対して  $y = 0.671x$  と全く一致する結果を示した。しかしながら、合計量での傾きでは  $y = 0.556x$  と  $y = 0.358$  と一致しなかった。また、粒子状物質との比較はほとんどできなかった。

また、室外空気についても同様に検討すると DEP、DEHP のいずれの場合も相関性は認めることはできなかった。このことは、室外におけるこれら化学物質の濃度付近が測定方法も含めた定量限界値あるいはブランク値である可能性が示唆された。

また、室内濃度ではフタル酸エステル類濃度を TVOC に加えると仮定すると、単一物質で暫定目標値を超過する。

#### E. 結論

- (1) フィルター法と加熱脱着法では極めて良い相関関係が認められた。
- (2) フィルター法では、室内の DBP はガス状物質の平均値、中央値共に 0.41、粒子状物質としては 0.1 程度で合計は 0.5 程度が存在していることがみられた。
- (3) BP におけるガス状物質の粒子状物質の捕集される割合は、ガス状物質として捕捉されるものが 80 数%で、粒子状物質中には 16 ~ 18 %であることがみられた。
- (4) EHP では、ガス状物質中には 59 ~ 60 %で、残りの 40 %程度は粒子状物質中に存在していることが認められた。
- (5) フィルター法と加熱脱着法とにおいての課題は、加熱脱着法において DBP で 60 %、DEHP

で30数%にしかならないことが示された。  
(6)熱脱着法が粒子状物質の捕捉率が低いことに起因することが一因であると考えられるが、捕集量が極端に異なることによる課題が含まれている可能性が示唆され、今後の課題である。

別添 1

1	北海道立衛生研究所
2	札幌市衛生研究所
3	仙台市衛生研究所
4	福島県衛生公害研究所
5	新潟県保健環境科学研究所
6	群馬県衛生環境研究所
7	千葉県衛生研究所
8	東京都立衛生研究所
9	神奈川県衛生研究所
10	横浜市衛生研究所
11	川崎市衛生研究所
12	山梨県衛生公害研究所
13	長野県衛生公害研究所
14	石川県保健環境センター
15	愛知県衛生研究所
16	滋賀県立衛生環境センター
17	兵庫県立衛生研究所
18	尼崎市立衛生研究所
19	広島県保健環境センター
20	山口県環境保健研究センター
21	香川県衛生研究所
22	高知県衛生研究所
23	福岡市保健環境研究所
24	北九州市環境科学研究所
25	熊本市環境総合研究所

別添2 Minimum number of compounds to include in TVOC analysis

Chemical Compound	Cas No.	Boiling Point [°C]
AROMATIC HYDROCARBONS		
Benzene	71-43-2	80.1
Toluene	108-88-3	111
Ethylbenzene	100-41-4	136.2
m/p-Xylene	108-38-3 / 106-42-3	139.1 / 138.3
o-Xylene	95-47-6	144
n-propylbenzene	103-65-1	159
1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	169.4
1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	165
2-Ethyltoluene	611-14-3	165.2
Styrene	100-42-5	145.2
Naphtalene	91-20-3	218
4-Phenylcyclohexene	31017-40-0	251-3 <sup>1)</sup>
		<sup>1)</sup> value of 1-phenyl-cyclohexene
ALIPHATIC HYDROCARBONS		
n-C6 to n-C16		
n-Hexane	110-54-3	69
n-Heptane	142-82-5	98.4
n-Octane	111-65-9	125.7
n-Nonane	111-84-2	150.8
n-Decane	124-18-5	174.1
n-Undecane	1120-21-4	196
n-Dodecane	112-40-3	216.3
n-Tridecane	629-50-5	235.4
n-Tetradecan	64036-86-3	253.7
n-Pentadecane	629-62-9	270.6
n-Hexadecane	544-76-3	287
2-Methylpentane	107-83-5	60.3
3-Methylpentane	96-14-0	63.3
1-Octene	111-66-0	121.3
1-Decene	872-05-9	170.5

Chemical Compound	Cas No.	Boiling Point [°C]
<b>CYCLOALKANES</b>		
Methylcyclopentane	96-37-7	71.8
Cyclohexane	100-82-7	81
Methylcyclohexane	108-87-2	101
<b>TERPENES</b>		
3-Carene	13466-78-9	167
alpha-Pinene	80-56-8	156
beta-Pinene	181172-67-3	164
Limonene	138-86-3	170
<b>ALCOHOLS</b>		
2-Propanol	67-63-0	82.4
1-Butanol	71-36-3	118
2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	182
<b>GLYCOLS/GLYCOLETHERS</b>		
2-Methoxyethanol	109-86-4	124-25
2-Ethoxyethanol	110-80-5	135
2-Butoxyethanol	111-76-2	171
1-Methoxy-2-propanol	107-98-2	118
2-Butoxyethoxyethanol	112-34-5	231
<b>ALDEHYDES</b>		
Butanal	123-72-8	76
Pentanal	110-62-3	103
Hexanal	66-25-1	129
Nonanal	124-19-6	190-2
Benzaldehyde	100-52-7	179
<b>KETONES</b>		
Methylethylketone	78-93-3	80
Methylisobutylketone	108-10-1	116.8
Cyclohexanone	108-94-1	155.6
Acetophenone	98-86-2	202

Chemical Compound	Cas No.	Boiling Point [°C]
<b>HALOCARBONS</b>		
Trichloroethene	79-01-6	87
Tetrachloroethene	127-18-4	121
1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	74.1
1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	173
<b>ACIDS</b>		
Hexanoic acid	142-62-1	202.3
<b>ESTERS</b>		
Ethylacetate	141-78-6	77
Butylacetate	123-86-4	126.5
Isopropylacetate	108-21-4	85
2-Ethoxyethylacetate	111-15-9	156.4
TXIB (Texanolisobutyrate)	6846-50-0	
<b>OTHER</b>		
2-Pentylfuran	3777-69-3	>120 (2-tert-butylfuran)
THF (Tetrahydrofuran)	109-99-9	67
1,4-Dioxan	123-91-1	101
Methyl-t-butylether	1634-04-4	55.2

表 I - 1

	加熱脱離／溶媒抽出			Passive／加熱脱離			溶媒抽出／Passive					
	回帰線	例数	R2	P値	回帰線	例数	R2	P値	回帰線	例数	R2	P値
ジクロロメタン	$y=0.286x+4.94$	7	0.013	0.115	$y=-0.04x+6.428$	56	0.002	-0.046	$y=2.581x+79.91$	8	0.015	0.122
ベンゼン	$y=0.282x+2.073$	14	0.355	0.596	$y=1.391x-3.515$	14	0.355	0.596	$y=0.529x+2.699$	16	0.365	0.604
トルエン	$y=0.183x+17.166$	63	0.063	0.251	$y=0.509x+14.069$	61	0.062	0.249	$y=0.504x+7.227$	64	0.677	0.823
m,p-キシレン	$y=0.211x+3.95$	62	0.194	0.441	$y=0.472x+7.752$	56	0.031	0.177	$y=0.609x+2.989$	60	0.609	0.781
o-キシレン	$y=0.092x+2.708$	62	0.210	0.458	$y=2.177x+0.565$	40	0.042	0.206	$y=0.003x+4.574$	43	0.000	0.005
p-ジクロロベンゼン	$y=0.244x+2.617$	62	0.581	0.762	$y=1.079x+17.872$	32	0.101	0.318	$y=0.439x+7.435$	34	0.221	0.470

表II-1 フィルタ法と加熱脱着法の違いによる室内・室外空气中のDBP及びDEHP濃度の比 単位(μg/m<sup>3</sup>)

				DBP(μg/m <sup>3</sup> )				DEHP(μg/m <sup>3</sup> )				
				フィルター捕集/溶媒抽出法			加熱脱着法	フィルター捕集/溶媒抽出法			加熱脱着法	
室内	屋外	機関名	試料名	ガス状	粒子状	合計		ガス状	粒子状	合計		
○		1	T	7-1	0.41	0.24	0.65	0.732	0.4	0.47	0.87	0.280
○		2	T	7-3	0.35	0.13	0.48	0.182	0.36	0.35	0.71	0.198
○		3	T	7-5	0.33	0.1	0.43	0.065	0.079	0.051	0.13	0.010
○		4	H	18-1	0.44	0.087	0.53	0.273	0.3	0.21	0.51	0.139
○		5	H	18-3	0.37	0.12	0.49	0.221	0.2	0.072	0.27	0.059
○		6	H	18-7	0.18	0.024	0.20	欠測	0.082	tr(0.011)	0.093	欠測
○		7	H	18-9	0.089	0.013	0.10	0.053	0.044	<0.008	0.044	0.018
○		8	K	9-1	0.88	0.17	1.1	0.628	0.4	0.32	0.72	0.361
○		9	K	9-3	0.41	0.04	0.45	0.277	0.15	0.055	0.21	0.114
○		10	K	9-5	0.76	0.023	0.78	0.526	0.4	0.08	0.48	0.149
○		11	K	9-7	0.51	0.17	0.68	0.311	0.16	0.16	0.32	0.093
○		12	K	9-10	0.15	0.047	0.20	0.245	0.06	0.027	0.087	0.085
○		13	K	9-11	0.45	0.078	0.53	0.199	0.1	0.025	0.13	0.025
	○	1	T	7-2	0.1	0.021	0.12	0.020	0.12	0.067	0.19	0.002
	○	2	T	7-4	0.054	<0.002	0.054	0.022	0.12	0.079	0.20	0.062
	○	3	T	7-6	0.055	0.01	0.065	0.006	0.068	0.038	0.11	0.003
	○	4	H	18-2	0.055	<0.002	0.055	0.019	0.045	<0.008	0.045	0.005
	○	5	H	18-4	0.05	<0.002	0.050	0.013	0.049	<0.008	0.049	0.008
	○	6	H	18-8	0.031	<0.002	0.031	0.008	0.04	0.045	0.085	0.017
	○	7	H	18-10	0.029	<0.002	0.029	0.019	0.041	<0.008	0.041	0.009
	○	8	K	9-2	0.054	<0.0009	0.054	0.036	0.057	<0.004	0.057	0.017
	○	9	K	9-4	0.012	欠測	0.012	欠測	欠測	欠測	0.023	欠測
	○	10	K	9-6	0.066	欠測	0.066	0.012	0.069	欠測	0.069	0.015
	○	11	K	9-8	0.054	<0.0009	0.054	0.014	0.09	<0.004	0.090	0.017
	○	12	K	9-9	0.064	<0.0009	0.064	0.025	0.077	tr(0.015)	0.092	0.013
	○	13	K	9-12	0.055	<0.0009	0.055	0.024	0.057	<0.004	0.057	0.007



表II-2 加熱脱着法に対するフィルター捕集法の相関係数

	ガス状				粒子状				合計			
	回帰線	例数	R2	P値	回帰線	例数	R2	P値	回帰線	例数	R2	P値
室内DBP	$y=0.656x+0.028$	12	0.463	0.680	$y=1.756x+0.131$	12	0.319	0.565	$y=0.641x-0.031$	12	0.569	0.755
(補正後)	$y=0.673x-0.019$	11	0.804	0.897	$y=0.86x+0.194$	11	0.075	0.273	$y=0.574x-0.027$	11	0.736	0.858
室外DBP	$y=0.092x+0.013$	12	0.041	0.201	—	—	—	—	$y=0.043x+0.016$	12	0.015	0.121
(補正後)	$y=0.098x+0.012$	10	0.119	0.345	—	—	—	—	$y=0.07x+0.014$	10	0.099	0.315
全DBP	$y=0.672x-0.019$	21	0.905	0.951	$y=1.206x+0.15$	12	0.140	0.375	$y=0.556x-0.017$	21	0.872	0.934
室内DEHP	$y=0.664x-0.022$	13	0.744	0.863	$y=0.584x+0.041$	11	0.694	0.833	$y=0.354x-0.006$	13	0.819	0.905
室外DEHP	$y=0.275x-0.005$	12	0.233	0.483	—	—	—	—	$y=0.169x-0.001$	13	0.329	0.573
(補正後)	$y=0.535x-0.018$	10	0.680	0.825	—	—	—	—	$y=0.337x-0.009$	11	0.929	0.964
全DEHP	$y=0.671x-0.025$	23	0.815	0.903	$y=0.612x+0.031$	13	0.715	0.846	$y=0.358x-0.009$	24	0.875	0.935

図II-1 室内空气中DBP及びDEHPにおけるフィルター捕集法と加熱脱着法による濃度の相関図

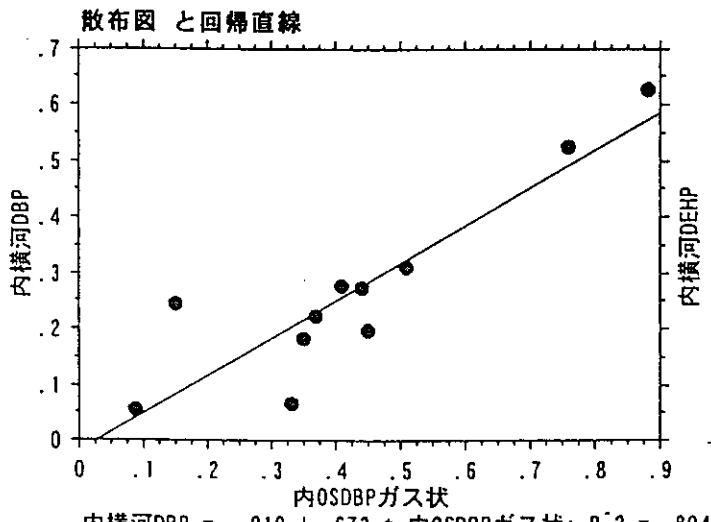


図2A ガス状のDBPと加熱脱着法のDBP

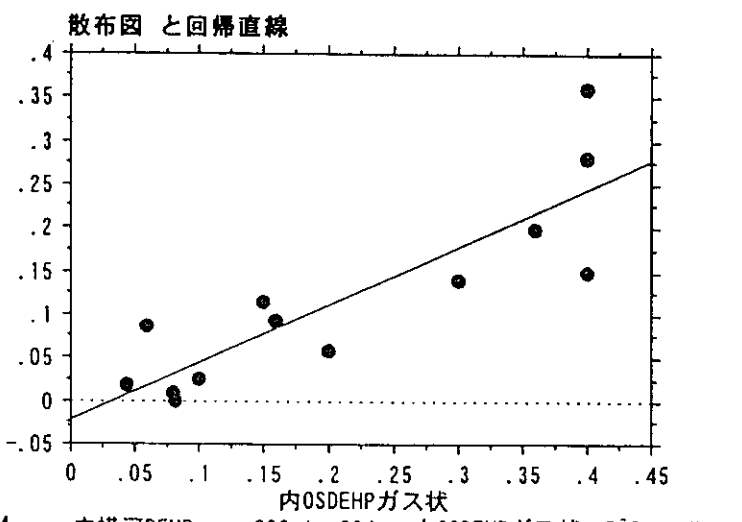


図2D ガス状のDEHPと加熱脱着法のDEHP

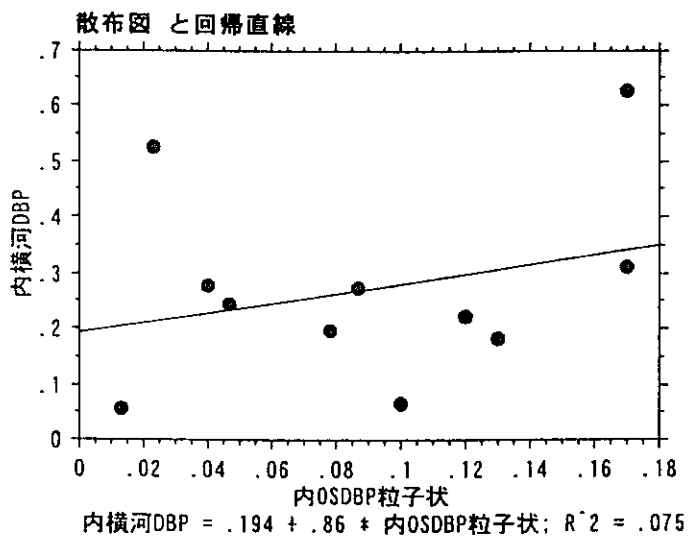


図2B 粒子状のDBPと加熱脱着法のDBP

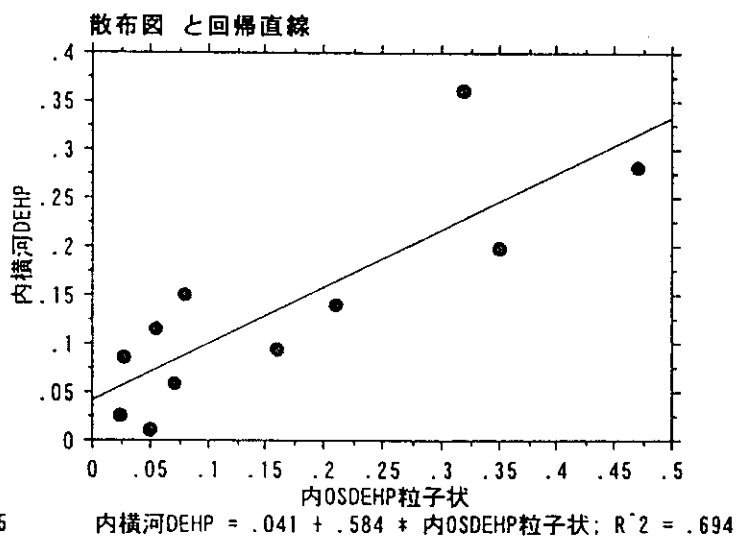


図2E 粒子状のDEHPと加熱脱着法のDEHP

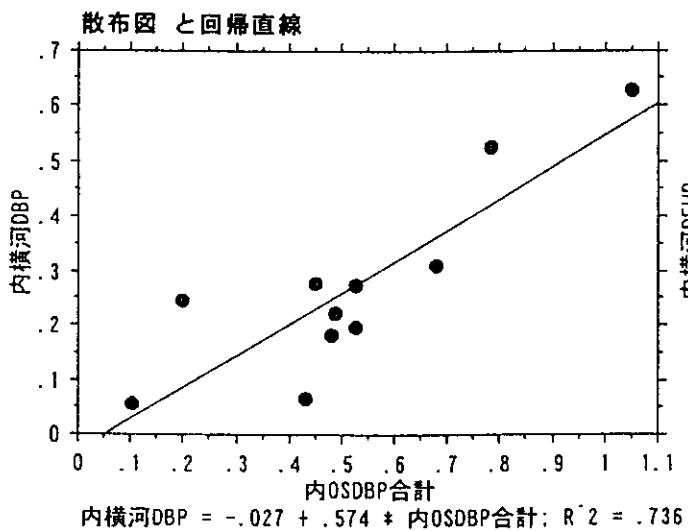


図2C 全フィルタ法のDBPと加熱脱着法のDBP

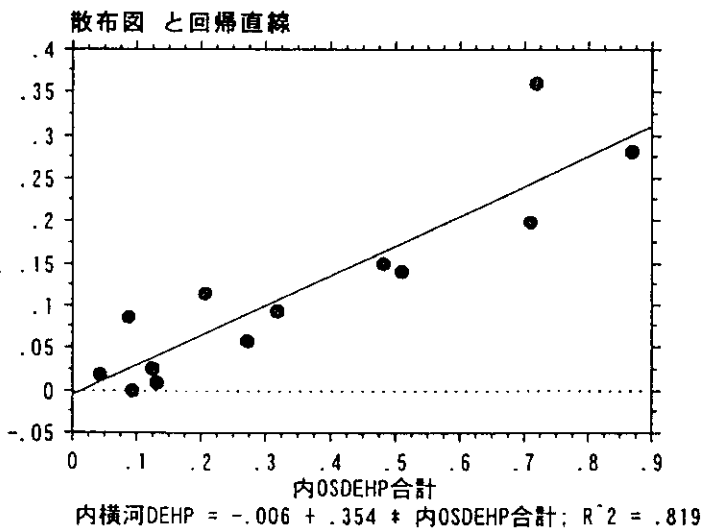


図2F 全フィルタ法のDEHPと加熱脱着法のDEHP

図II-2 室外空气中DBP及びDEHPにおけるフィルター捕集法と加熱脱着法による濃度の相関図

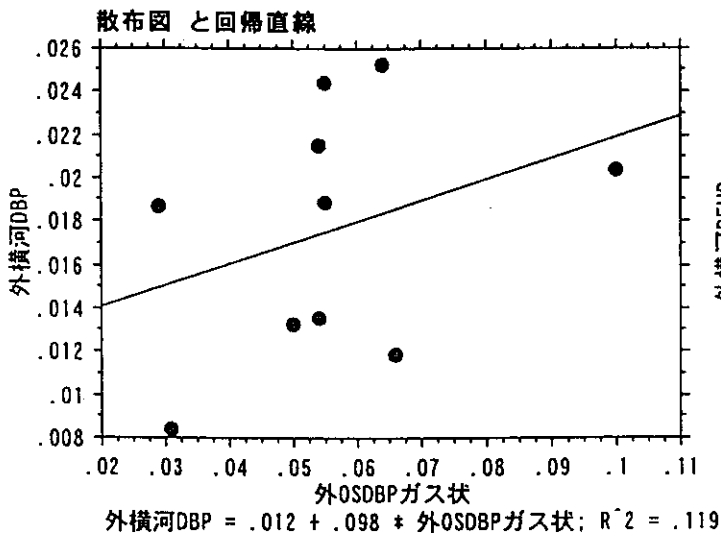


図3A ガス状のDBPと加熱脱着法のDBP

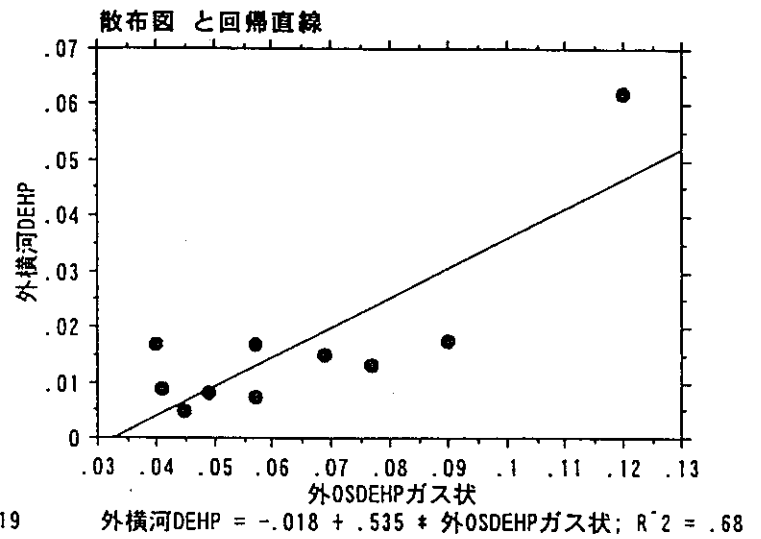


図3C ガス状のDEHPと加熱脱着法のDEHP

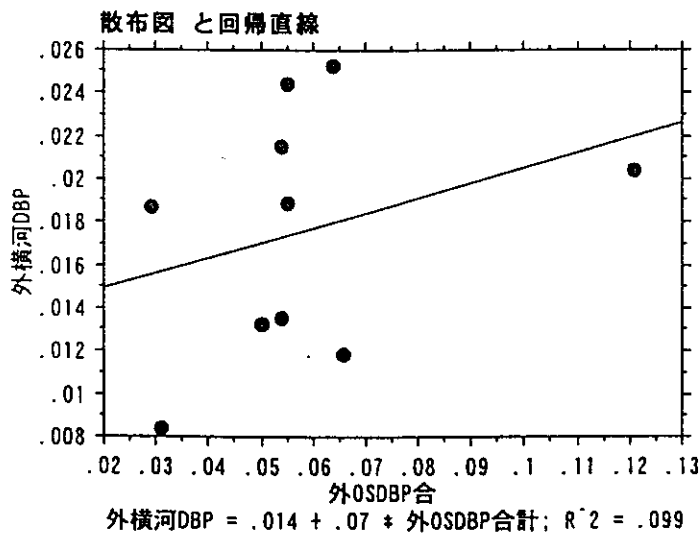


図3B 全フィルタ法のDBPと加熱脱着のDBI

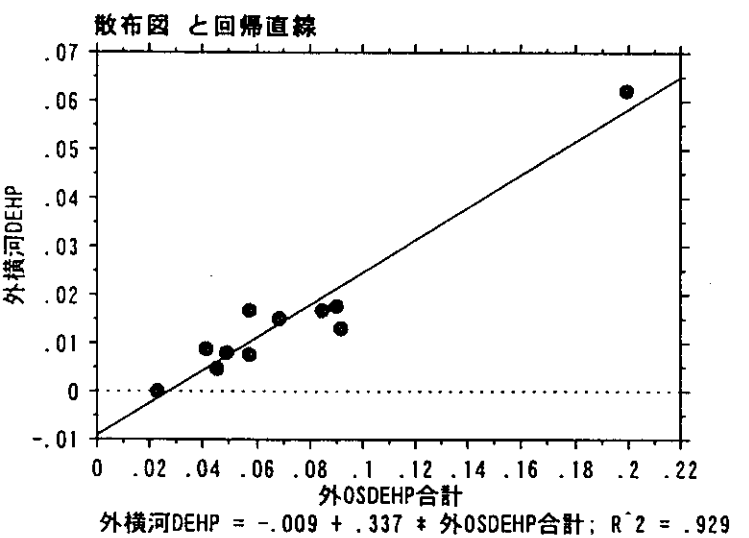


図3D 全フィルタ法のDEHPと加熱脱着のDEHP

生活科学安全総合研究事業  
分担 研究報告書

室内空気中の化学物質の測定方法の開発に関する研究（２）

分担研究者 松村年郎 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部第一室長

近年、Sick Building Syndrome (SBS) に関連して、室内空気中の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) が注目されている。厚生労働省においては、現在、8 物質についてガイドラインを設定し SBS 発症の低減化に取り組んでいる。その中で、TVOC (Total VOC, 総揮発性有機化合物) については健康影響とは全く異なる視点から、すなわち、VOCs 汚染の指標と言う観点から暫定値として  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を提案している。今後、健康影響と TVOC 濃度との関連性解明に向けて調査研究を実施するとしている。

Ⅲ. 携帯型 TVOC 計の開発に関する研究では、この TVOC 濃度を誰もが (専門的な知識を必要としない)、簡単に住宅内やオフィス内で測定できることを目的として、水素炎イオン化検出器を原理とした瞬間連続の携帯型自動計測器 (重量約 5Kg) を開発すると共にその性能評価試験を実施し、実用性を検証した。

#### A. 研究目的

TVOC と健康影響との関連性を解明する為には、瞬間連続型で、しかも、携帯可能な TVOC 計が必要不可欠である。すなわち、SBS 患者予備群宅或いは SBS 患者宅で TVOC 濃度を常時モニターし、症状発症と TVOC 濃度との関連性を追究する必要がある。本研究においては、上述のような観点から、水素炎イオン化検出器を原理とした瞬間連続の携帯型自動計測器の開発を行う。

#### B. 研究方法

TVOC 計としては、現在、光イオン化法 (PID)、光音響法 (PAS)、定電位電解法、熱線半導体法等の計測器が市販されている。しかし、どの計測器も炭素数に比例した応答が得られない欠点がある。一方、水

素炎イオン化検出器法は炭素数に比例した

イオン化電流が測定できるので、ガスクロマトグラフ等の検出器として汎用されている。本研究においては、この水素炎イオン化検出器を 2 個使用し、一方の検出器で総炭化水素、他方の検出器でメタンのみを検出し、両者の差から non-CH<sub>4</sub> 炭化水素濃度 (TVOC) を測定する自動計測器の開発を行う。本計測器について、種々の基礎実験を行うと共に性能評価試験を実施し、実用性を明らかにする。

#### C. 研究結果

##### 1. 本計測器の測定原理

図 1 に測定原理を示した。本計測器は FID の検出器 2 個 (THC 検出器及びメタン検出器) を備えたダブルバーナー方式を採用した TVOC 計で、THC (総炭化水素)

とメタンを同時に測定し、THC からメタンを差し引いた残りを non-CH<sub>4</sub> 炭化水素 (TVOC) として連続測定する計測器である。測定値はトルエン換算値として表示する。但し、1 個のバーナーはメタンのみに応答 (メタン検出器) し、他の炭化水素には応答しない特殊検出器を使用している。

## 2. 本計測器の基本設計

本計測器は一般の住宅やオフィス内で TVOC を簡単に測定すると言う基本理念を基に計測器を開発した。すなわち、FID 検出器、インテグレータ、スプレー缶方式のガスボンベ等から構成させ、重量を約 5kg に抑さえ、携帯性を持たせた。図 2 に本計測器の外観を示した。

## 3. FID 相対感度の比較

水素炎イオン化検出器は炭化水素の Carbon 数に比例したイオン化電流が得られるのが大きな特徴である。図 3 に本計測器の FID に各種炭化水素 (メタン、エタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、アセチレン) を導入した時の相対感度比を示した。Carbon 数に比例したイオン電流が得られていることが判る。

## 4. メタン検出器の応答感度

通常の FID 検出器は、FID のノズル先端で燃焼している水素炎中に炭化水素類が導入されると、水素炎中で複雑なイオン化を起し、炎の導電性が変化する。炎を挟んで対向した電極を設け、適当な電場をかけると炭化水素濃度及び炭素数に比例した微小電流が得られるので、これをエレクトロメーターで増幅し出力させる原理である。

一方、メタン検出器は水素炎の外炎に炭化水素を供給した時、他の炭化水素より難燃性のメタンはイオン化電流として取り出すことができるが、燃焼性の炭化水素は外炎で燃焼され、イオン化電流として取り出すことができない。すなわち、メタン以外の炭化水素類は応答感度が極端に低いこと

になる。図 4 にメタン検出器に対する各炭化水素類の応答感度を示した。濃度 20ppm 程度以下の炭化水素類に対する相対感度は平均で 11% であった。よって、本検出器はメタン以外の炭化水素類は殆ど検出しないことが確認できた。

## 5. 応答感度に対する試料流量の影響

水素炎イオン化検出器の応答感度 (電流) は炭化水素濃度、炭素数及び試料流量によって影響を受ける。本項では試料流量の応答感度に及ぼす影響を検討した。その結果、図 5 に示すように検出器に導入する試料流量は 250-600ml/min の範囲で殆ど影響のないことが明らかとなった。

## 6. 検量線

トルエンの標準ガス (6.48ppm-Air バランス) を標準ガス希釈装置 (分割器) を用いて 1-10 倍に希釈し、スパンガス導入口に導入し、計測器の指示値を記録した。その結果、図 6 に示したように THC 検出器及び CH<sub>4</sub> 検出器とも直線性 ( $R^2=0.999$  以上) が得られた。

## 7. ボンベ圧力の指示値に及ぼす影響

本計測器は携帯性を考慮し、ゼロ及びスパンガスボンベはスプレー缶タイプを使用しており、充填圧力は 0.5kg/cm<sup>2</sup> 程度に抑えている。本項では充填圧力が低下した時に指示値が一定値を示すか否かについて検討した。その結果、図 7 に示したようにボンベ圧力が 0.1kg/cm<sup>2</sup> 程度まで低下しても指示値に変化は認められなかった。

## 8. 性能評価試験

### (1) 繰り返し測定

トルエンの標準ガス (1mg/m<sup>3</sup>) を 5 回繰り返し測定を行った時の再現性試験はフルスケール (2mg/m<sup>3</sup>) の ± 2% 以下であった。

### (2) ゼロドリフト試験

合成空気 (N<sub>2</sub>: 80%, O<sub>2</sub>: 20%) を 1 時間連続的に測定した時のドリフト試験はフルスケール (2mg/m<sup>3</sup>) の ± 3%/hr 以下であった。

### (3) スパンドリフト試験

トルエン標準ガス(1mg/m<sup>3</sup>)を1時間連続的に測定した時のスパンドリフトはフルスケール(2mg/m<sup>3</sup>)の±2%/hr以下であった。

### 9. 本計測器と non-CH<sub>4</sub> 計との比較測定

大気汚染関係で使用している non-CH<sub>4</sub> 自動計測器(ガスクロマトグラフ方式、メタンと non-CH<sub>4</sub> の分離方式)と本計測器の比較測定を行った。その結果、図8に示したように両者の測定値には高い相関が認められた。

#### 10. 実測試験への適用

本計測器を実際の居住環境内に持ち込み実測試験を行った。その結果、表1に示したように居住環境内の TVOC 濃度は 470-3700 μg/m<sup>3</sup> の範囲で検出された。

#### 11. 基本仕様

上述した各種基礎実験を基に以下の如く基本仕様を作成した。

##### (1) 測定方法

水素炎イオン化方式 TVOC 計(ダブルバーナー方式)

##### (2) 測定濃度範囲

0 - 2mg/m<sup>3</sup>(トルエン換算)

0 - 5mg/m<sup>3</sup>(トルエン換算)

0 - 10mg/m<sup>3</sup>(トルエン換算)

0 - 50mg/m<sup>3</sup>(トルエン換算)

##### (3) ゼロ及びスパンドリフト

ゼロ及びスパンドリフトはフルスケール(2mg/m<sup>3</sup>)の±3%/hr以下

##### (4) 応答時間

計測器入り口からの90%応答は30秒以内

##### (5) 試料採取流量

約2L/min

##### (6) 周囲温度

5 - 40℃の範囲で支障なし

##### (7) 出力

0 - 20 mV/fs, 0 - 1 V/fs

##### (8) 電源

AC 100V ± 10v, 50&60Hz

##### (9) ゼロ及びスパン校正

ゼロ: 合成空気(N<sub>2</sub>: 80%, O<sub>2</sub>: 20%)

スパン校正: プロパンガス-空気混合  
(トルエン換算)

##### (10) 重量

約5kg

##### (11) 濃度出力

瞬間連続値が常時表示される。平均値は5分、10分、30分、60分間の平均値が選択できる。

## D. 考察

水素炎イオン化検出器は I.G.Mcwilliam, や R.A.Dewar によってガスクロマトグラフ用の検出器として開発されたものである。

この検出器のイオン化機構及びイオンの挙動については炭素凝集説や化学イオン化説の二つの仮説が提案されている。しかし、この説明も水素炎中(内炎)に炭化水素が導入された時の理論である。炭化水素が外炎に導入された時の理論は検討されていない。西村らは炭化水素が外炎に導入された時にメタン以外の炭化水素の応答が少ないことを発見した(メタン検出器の開発、特許出願中)。本研究ではこのメタン検出器と通常の FID 検出器のダブルバーナー方式を採用し、THC 検出器の信号値からメタン検出器の信号値を差し引いた non-CH<sub>4</sub> 信号値から TVOC を算出する計測器の開発を行った。一般の居住環境内及びオフィス内の VOCs はエタン、アセチレン等、本計測器に応答を示すガス状物質は少ないと考えられるため、本計測器によって得られる測定値は TVOC として評価しても良いと考える。

炭化水素類を検出する場合、FID 検出器の他に光イオン検出器、光音響検出器、熱線半導体検出器等が報告されているが、こ

これらの検出器は脂肪族炭化水素に応答感度が高いもの、或いは芳香族炭化水素に感度が高いもの等、一長一短がある。しかし、FID 検出器は Carbon 数に比例した応答感度が得られるため、TVOC 計としては理想の検出器である。しかし、従来より FID 検出器を用いた場合、小型軽量の TVOC 計を開発する場合、検出器、カラムの有無、燃料ガス容器（ボンベ）の問題等、様々な制約があった。今回は、ダブルバーナー方式の採用により、カラム無しでメタンと non-CH<sub>4</sub> の測定が可能となり、かつ、燃料の水素ガスはスプレー缶を使用することにより携帯が可能となり、高圧ガス取り締まり法の適用外となった。また、同様にゼロガス及びスパンガスもスプレー缶を採用したことにより、重量約 5kg という小型で、しかも、瞬間連続型の自動計測器を開発することができた。

本計測器は燃料の水素スプレー缶を常時 2 本をセットしている。従って、本計測器は 5 時間の連続稼働に耐え得る。

本計測器によって得られる測定値は、我が国で使用されている non-CH<sub>4</sub> 自動計測器（環境基準の標準測定法）と高い相関が認められ、十分その実用性が検証された。

## F. 結論

- (1) メタン検出器は、メタン以外の炭化水素に対する応答は約 10%程度であった。
- (2) 本計測器は THC 検出器とメタン検出器を使用したことにより、メタンと non-CH<sub>4</sub> の分離にカラムを必要としない、小型で携帯可能な TVOC 計を開発することができた。
- (3) 本計測器の測定濃度範囲は 0-2, 0-5, 0-10 及び 0-50mg/m<sup>3</sup> である。
- (4) ゼロ及びスパンドリフトはフルスケール(2mg/m<sup>3</sup>)の± 3%以下であった。

- (5) 90%応答時間は約 30 秒以内であった。
- (6) 本計測器の重量は約 5kg である。
- (7) 濃度出力は瞬間連続値が常時得られる方式とした。更に、5 分、10 分、30 分、60 分平均値がプリントアウト出来る機構とした。
- (5) 本計測器によって得られる測定値は環境基準の標準測定法である non-CH<sub>4</sub> 自動計測器の測定値と高い相関が得られた。
- (6) 本計測器を居住環境内に持ち込み、実態調査を行った。その結果、TVOC 濃度は 470-3700 μ g/m<sup>3</sup> の範囲で検出された。
- (7) 上述した結果から、本計測器は十分実用性があると判断された。

## 参考文献

1. JIS B 7956(1996):大気中の炭化水素自動計測器
2. 松村年郎、他:TVOC 計の検討とそのアプリケーションについて、第 38 回大気環境学会講演要旨集、p. 478(1997)
3. 第 1 回室内空気質計測シンポジウム講演要旨集 p.18-24(1998)

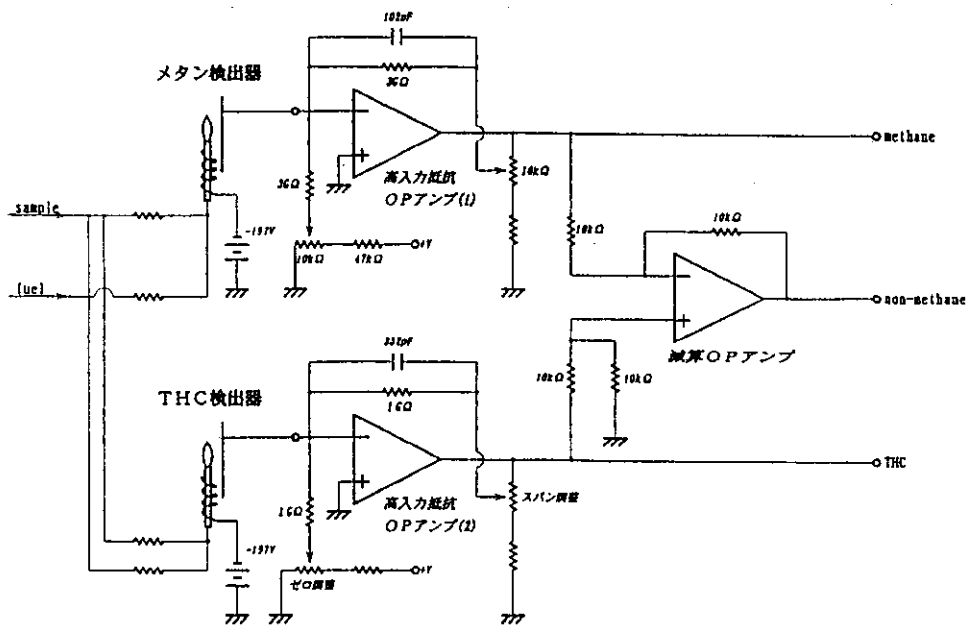


図1 TVOC計の測定原理



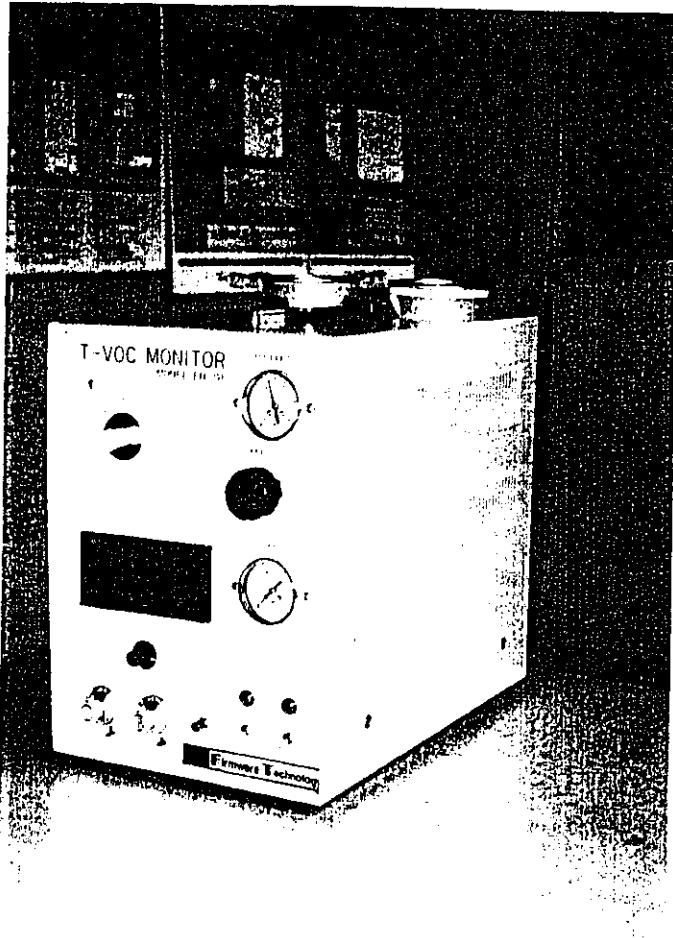


図2 TVOC計の外観

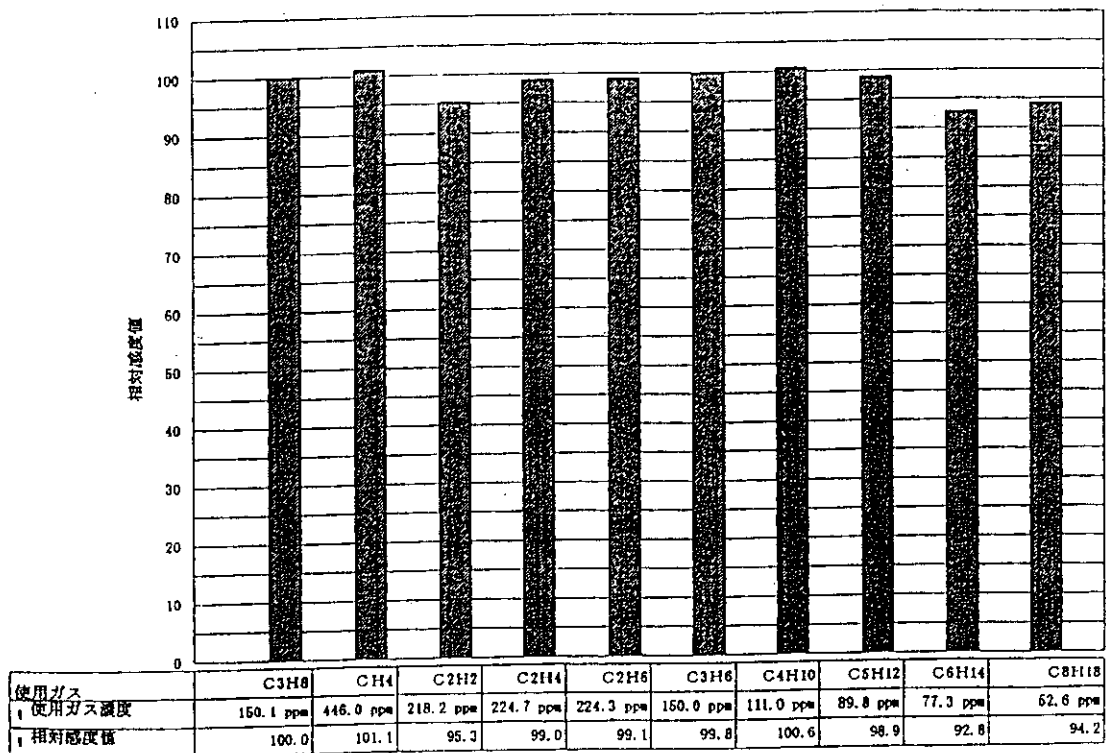


図3 水素炎イオン化検出器に対する炭化水素類の相対感度比

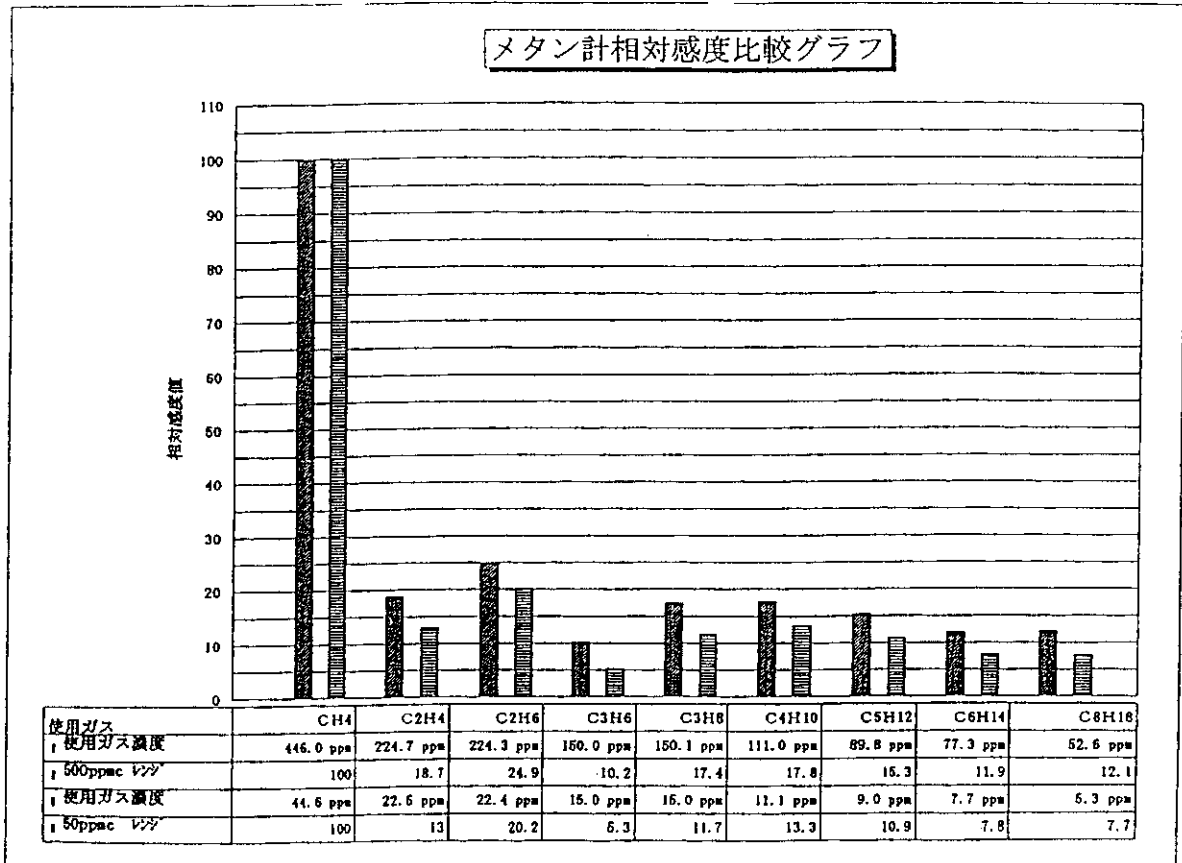


図4 メタン検出器に対する炭化水素類の相対感度比

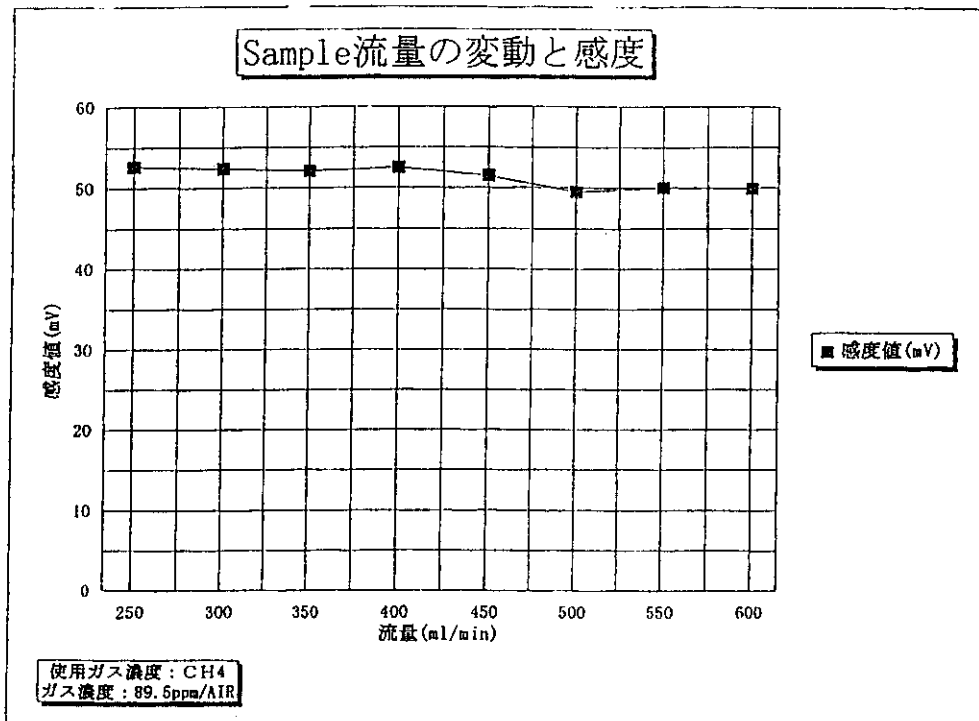


図5 応答感度に及ぼす試料流量の影響