

技術論文

PID 式 VOCs センサーの快速現場検出方法とデータ解析 Rapid Field Inspection and Date Analysis of PID-VOCs Sensor



技術開発センター
第四開発室 技師
張 文皓
Wenhao Zhang

技術開発センター
第四開発室 室長
原賀 久人
Hisato Haraga

技術開発センター
第四開発室 顧問
道家 隆博
Takahiro Douke

要 旨

本文は、PID (Photoionization Detector, 光イオン化検出器) 式 VOCs (Volatile Organic Compounds, 揮発性有機化合物) センサーの快速現場検出方法、及びデータ解析、更に現場 VOCs の検出ニーズが高い、一点経時連続測定方法、多点経時連続測定方法と多点同時対照連続測定方法について研究結果を紹介する。

Synopsis:

In this thesis, 3 kinds of method for rapid field Inspection and date analysis of PID-VOCs sensor (Photoionization Detector- Volatile Organic Compounds sensor) is tested. The methods are 1) continuous inspection over time of single point, 2) Continuous inspection over time of multiple points and 3) Simultaneous continuous inspection of multiple points. The Environmental conditions of field Inspection and the attention to details of date analysis are arranged. What's more, it makes a conclusion of using the rapid field Inspection and date analysis method at suitable conditions.

1. 緒言

近年、環境市場の発展と共に、従来法の GC-FID 等の分析方法より速い現場 VOCs 検出方法が注目されている。光イオン化検出器 (PID) 式 VOCs センサーはより低コスト・小型・軽量の電池駆動ポータブルタイプで、操作ガスが不要なため持ち運びができ現場で簡単に測定することができる。成分分離機能はないが、操作が容易で保守性に優れているため、各種事業現場での固定発生源から排出される VOCs の高感度経時連続環境測定用に活用されている。^{1), 2)}

現場 VOCs 検出ニーズより、一点経時連続測定、多点経時連続測定、多点同時対照連続測定が区分されている。本文は以上三つの検出方法の使用環境、及び検出中の注意事項について研究結果を説明する。

2. 計測原理と計測方法

2.1 光イオン化検出器 (PID)

光イオン化検出器 (PID) とは、Photoionization Detector の略称で、多種多様な有機化合物や一部の無機化合物に反応するブロードバンドセンサーである。揮発性有機化合物 (VOCs) や炭水化合物 (HC) などの一般分類の化合物の検出に適用。PID は感度が優れ、ガス濃度 ppb レベル (ppb : parts per billion) の化合物でもすばやく検出することが可能である。

PID 測定は Fig.1 で示すように、ガスが導入されるイオン化室、光源である紫外線ランプ、イオン電流を検出する 2 つの電極から構成されている。測定原理は以下五つの段階で示す。

①対象ガスがイオン化室に注入。

- ②紫外線ランプから紫外光を照射。
- ③紫外線の光エネルギーによりガスが陽イオンと電子に分離し、イオン化する。
- ④生成した陽イオンと電子は正負各電極に引き寄せられて電流が発生。
- ⑤この電流はガス濃度に比例しているため、ガス濃度を検知できる。

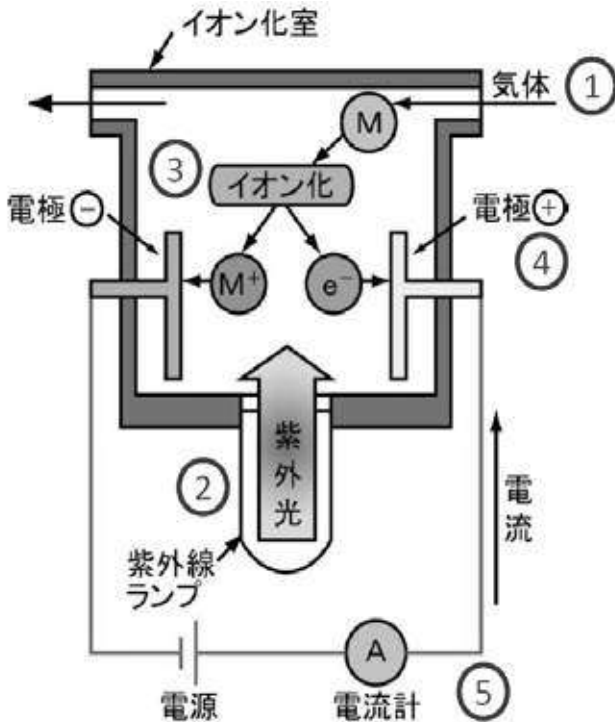


Fig.1 Construction of Photoionization Detector.³⁾

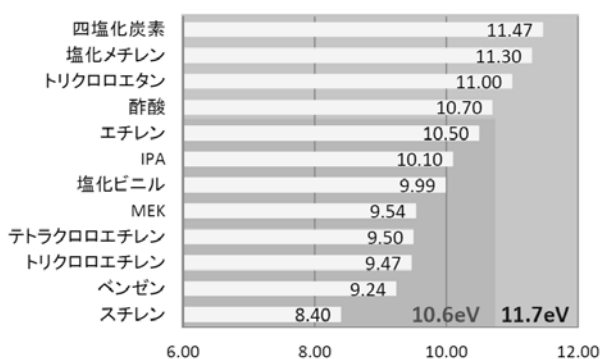


Fig.2 Ionization potential of representative compounds.³⁾

PID ランプは 10.6eV (標準) と 11.7eV (オプション) の二種類が使用可能である。ランプから放射された光子エネルギーよりも小さいイオン化エネルギーを持つガスがイオン化されるので、検知したいガスによってランプを選択することが必要である。代表的な物質の

イオン化レベルは Fig.2 で示す。本文の実験は 10.6eV ランプ仕様の PID センサーを使用している。

2.2 PID 式 VOCs センサー

現在市販されている PID 式 VOCs センサーのメーカー情報を Table 1 に示す。本文の実験は理研計器株式会社製 GX6000 と RVOC 二種類の PID 式 VOCs センサーを使用し、検測実証データの採集を行なった。

Table1 Production information of PID gas detector²⁾

会社名	製品名・形式名
理研計器株式会社	ポータブルマルチガスモニター GX-6000 PID 式定置型 VOC モニター RVOC
横河電機株式会社	ポータブル VOC モニター PGM7600、VM30
東亜ディーケーケー株式会社	ポータブル VOC 計 TG-5300VP
Ion Science Ltd	TIGER
RAE Systems, Inc.	Mini RAE、Ultra RAE

2.3 PID 式 VOCs センサーの検測方法

PID 式 VOCs センサーの検測方法には一点経時連続測定検測方法、多点経時連続測定検測方法、多点同時対照連続測定検測方法の三種類がある。

各検測方法の条件詳細を Table 2 に示す。

Table2 Inspection methods of PID gas detector

検測方法	測定ガス源数量	センサー数量	測定順位間隔時間	センサー相性確認
一点経時	1 点	1 台	なし	不要
多点経時	2 点以上	1 台	あり	不要
多点同時対照	2 点以上	同ガス源数量	なし	必要

2.3.1 一点経時連続測定検測方法

一点経時連続測定検測方法は一つの測定ガス源を一つのセンサーでフリーに測定する検測方法である。使用頻度が一番高い、シンプルな検測方法である。検測精度向上のため、検測する前後に標準ガスでセンサー精度の同定をすることを推奨する。

2.3.2 多点経時連続測定検測方法

多点経時連続測定検測方法は二つ以上の測定ガス源を一つのセンサーで測定順位間隔時間ありの検測方法である。複数の測定ガス源の長時間データ測定に対し

て、適用性が高い検測方法である。検測精度向上のため、検測する前後標準ガスでセンサー精度の同定を行うことをお勧めする。一つのセンサーで多点のガス源測定するため、ガス分岐装置の使用が必要となる。本文の実験中使用しているガス分岐装置は理研計器株式会社製 Rikenkeiki Gas Selector SM-6D であり、最大 6 点の測定が可能となる。Fig.3 でガス分岐検測方法の構造を示し、Fig.4 に分岐装置の稼働原理を示す。稼働原理の通り、各測定ポイントのデータ採集通気時間 T1 以外の時間、データ採集を行っていない。(また洗浄通気時間 T2 の時間、データ記録を実施していない。) このことから多点経時連続測定検測方法は短時間のガス濃度変動測定に対して適用性が低いと考えられる。多点経時連続測定検測方法は測定ポイントのガス濃度変化が緩い、時間単位の長時間データ測定に対して、便利性とコスト性が高い検測方法と注目されている。

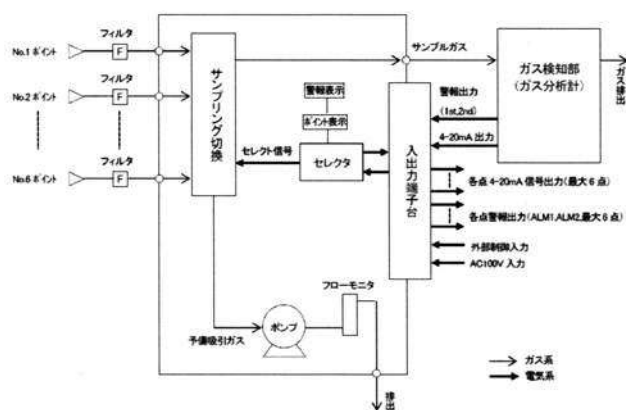


Fig.3 Construction image of Gas Selector SM-6D. 4)

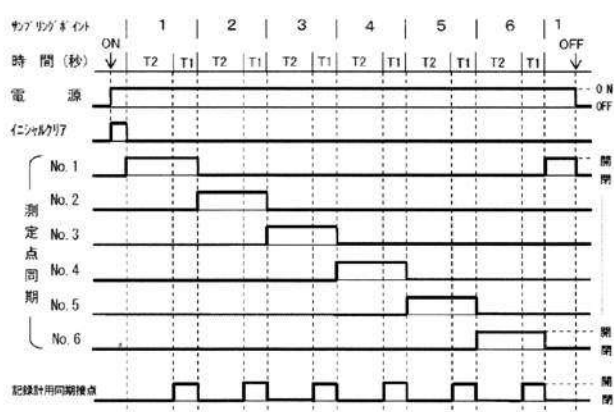


Fig.4 Operating principle of Gas Selector SM-6D. 4)

2.3.3 多点同時対照連続測定検測方法

多点同時対照連続測定検測方法は二つ以上の測定ガス源を同じ数量のセンサーで測定順位間隔時間なしの検測方法である。各測定ガス源に一点経時連続測定を使用しているが、全測定ガス源の検測データを統一するため、センサーの相性確認が必要となる。センサー

の相性確認の一般的な方法は各センサーの標準ガス検測値により、標準センサー一台を設定し、他のセンサーの対照感度修正係数Kを計算する。サンプルガスを検測する際、各センサーの測定値を対照感度修正係数より校正し、標準センサーの測定値へ変換された値を統一し、全測定ガス源の相性データとして解析処理を行う。

3. 測定実験及びデータ解析

3.1 一点経時連続測定

一点の対象ガス源に対して、理研計器株式会社製 GX6000 を使用し、検測実験を行った。データ記録間隔時間(Interval Time)は 20s と設定し、約 7H の測定を実施した。実験データは Fig.5 に示す。

実験開始段階 A と終了段階 B で標準ガス(乾燥空気)を使用し、センサー校正確認を行った。センサー表示数値は約 150ppb で安定していたため、感度維持していることを確認できた。データ記録間隔時間は 20s に設定されていたため、瞬間脈動のピーク値を均一化処理されている。しかし、C 点のように、タイミングで瞬間脈動のピーク値を記録された場合もある。一点のデータとして、全体データへの影響が低いため、データ解析のトラブルにならないと考えられる。約 7H のデータで解析すると、ガス源の濃度変化傾向は Fig.5 中矢印線の示すように、最初の 1000ppb から一度 1600ppb まで上昇し、この後また 1000ppb へ戻った。

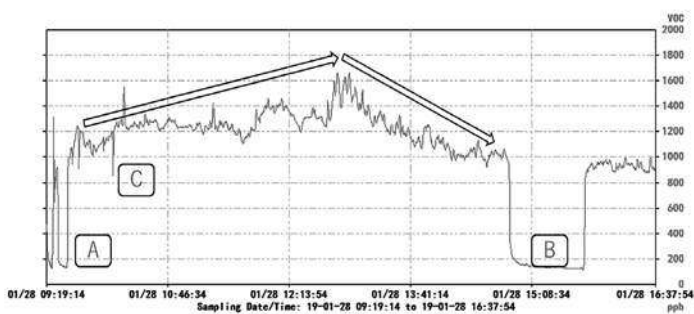


Fig.5 Continuous inspection over time of single point.

3.2 多点経時連続測定

6 点の対象ガス源に対して、理研計器株式会社製 RVOC と Rikenkeiki Gas Selector SM-6D を使用し、検測実験を行った。データ記録間隔時間(Interval Time)は 4s と設定し、約 10 日間の測定を実施した。ガス分岐装置の設定について、6 点測定で、各点洗浄通気時間 T2 は 80s、データ採集通気時間 T1 は 40s と設定する。実験データは Fig.6 に示す。

10 日間のデータの採集中、6 点の各測定ポイントは測定順位間隔時間 680s で 40s のデータ記録を実施した。記録データ解析の通り、10 日間のデータの全体変化傾

向を示している。しかし、記録時間の占める割合は5.6%と低いため、瞬間的な激しい脈動変化等微挙動の観察は困難である。

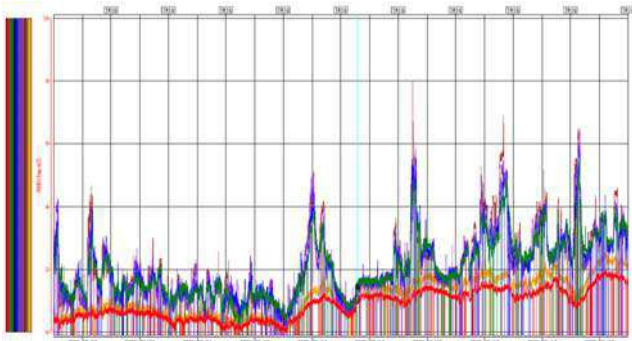


Fig.6 Continuous inspection over time of multiple points.

3.3 多点同時対照連続測定

一点の対象ガス源に対して、理研計器株式会社製 GX6000 二台を使用し、二点同時対照連続測定検測実験を行った。データ記録間隔時間(Interval Time)は 20s と設定し、約 17H の測定を実施した。実験データは Fig.7 で示す。



Fig.7 Simultaneous continuous inspection of multiple points.

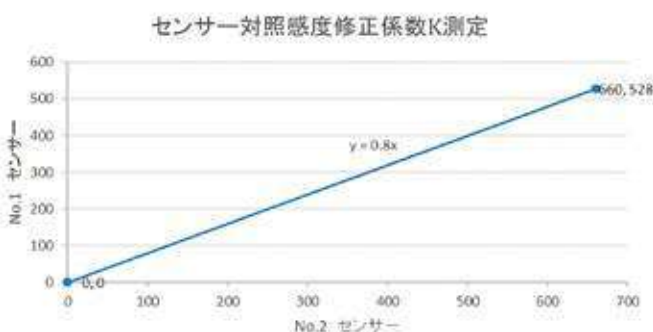


Fig.8 Contrast sensitivity testing of correction factor K.

実験開始前、乾燥空気標準ガスと同標準校正用ガスを各センサーで計測をして、センサー対照感度修正係数Kを測定した。(二点検量線) Fig.8 の示すように、No.2 センサー (0,660) は No.1 センサー (0,528) に対して、照感度修正係数Kは 0.8 であった。

照感度修正係数 $K=0.8$ を使用し、No.2 センサー校正データを作成した。No.2 センサー校正データ合わせて、No.1 センサーデータと No.2 センサーデータは Fig.7 で示すように、同対象ガス源に対して、No.2 センサー校正データと No.1 センサーデータの線形は非常に近い。この意味で、二つのセンサーは非常に近い感度を持っていることを確認できた。この方法で、二台、或は複数台のセンサーの感度校正することが可能である。

しかし、センサーの再起動等電流リセットする場合、感度校正值の変動があるため、再度対照感度修正係数Kの測定が必要となる。

4. まとめと結論

これまでに得られた試験結果を要約すると、次の通りである。

- 1) 一点経時連続測定検測方法は単一ガス源の測定に適用性が高い。検測精度向上のため、検測する前後二回で標準ガスのセンサー精度校正を薦める。
- 2) 多点経時連続測定検測方法は測定順位間隔時間があるため、短時間内のデータ変動測定に対して、適用性が低い。しかし、長期間の濃度変化が緩い多点連続測定に対して、適用性は非常に高い。
- 3) 多点同時対照連続測定検測方法は複数の測定位置に対して、一つずつ一点経時連続測定検測方法を測定したデータを対照感度修正係数Kで校正し、多点同時対照のデータを得る方法である。理論上測定点の数限界がないというメリットがあるが、一方実際測定する時、各センサーの対照感度修正係数Kの測定確認時間が必要のため、操作上複雑な課題が残っている。

現場検測を実施する時、各現場の現状と所有センサー器具の状況により、最適な検測方法を選定すべきである。同じ測定現場でも、測定ニーズによって最適な検測方法が変わることがあるので、実態に合った検測方法で事前分析の実施を薦める。

PID 式 VOCs センサー快速現場検測方法は現場測定源の VOC 複合ガスを測定することを目標とし、操作上の便利性と装置投資のコスト性を重視する検測方法なので、精密分析必要な場合、実験室 GC-MS 分析方法等併用することを薦める。

参考文献

- 1) VOC 簡易測定技術について(環境省)
- 2) 現在市販されている VOC 測定機について(環境省)
- 3) Tiger PID 式 VOCs 濃度計取扱説明書
- 4) サンプルガスセレクター SM-6D, SM-6DS 取扱説明書