

残留溶剤(VOC)簡易試験機

型式:RVA-03

VOCセンサー応用製品:循環式残留VOCモニター

2017年2月

有限会社オー・エス・ピー

資料概要

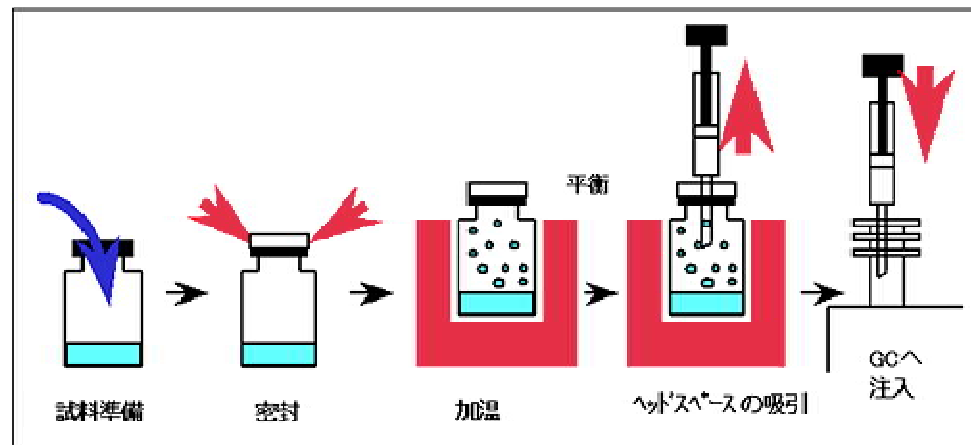
- はじめに
- 従来の方法：ヘッドスペースGC法
- 残留溶剤の簡易試験機(RVA-03)概要
 - 外観仕様と特徴
 - 測定方法と操作概要
- 用途・測定例：GC法との相関等
- GC法との違い・メリット
- その他：検出原理【IER法VOCセンサー】

はじめに

- 残留溶剤の簡易測定の必要性
 - 各種印刷物や粘着フィルム、食品包装材料や容器、ゴム・プラスチック等の石油化学製品は、その製造工程でインキや接着剤、モノマー、塗工液などの各種有機溶剤(主としてVOC)が多量に使用されます。
 - ほとんどの有機溶剤等は、乾燥工程等で揮発・除去されますが、僅かに製品内部に残留します。
 - 昨今、この残留有機溶剤(残留VOC)の品質管理が求められています。
 - これらのVOC成分は、従来ガスクロマトグラフ(GC)法や熱重量試験等で定量されてきましたが、機器操作の専門知識や、時間とコストに多大な労力が掛かっていました。
 - また、製造現場や試作開発の現場では、簡易迅速にその場で残留溶剤量を把握したいというニーズがありました。

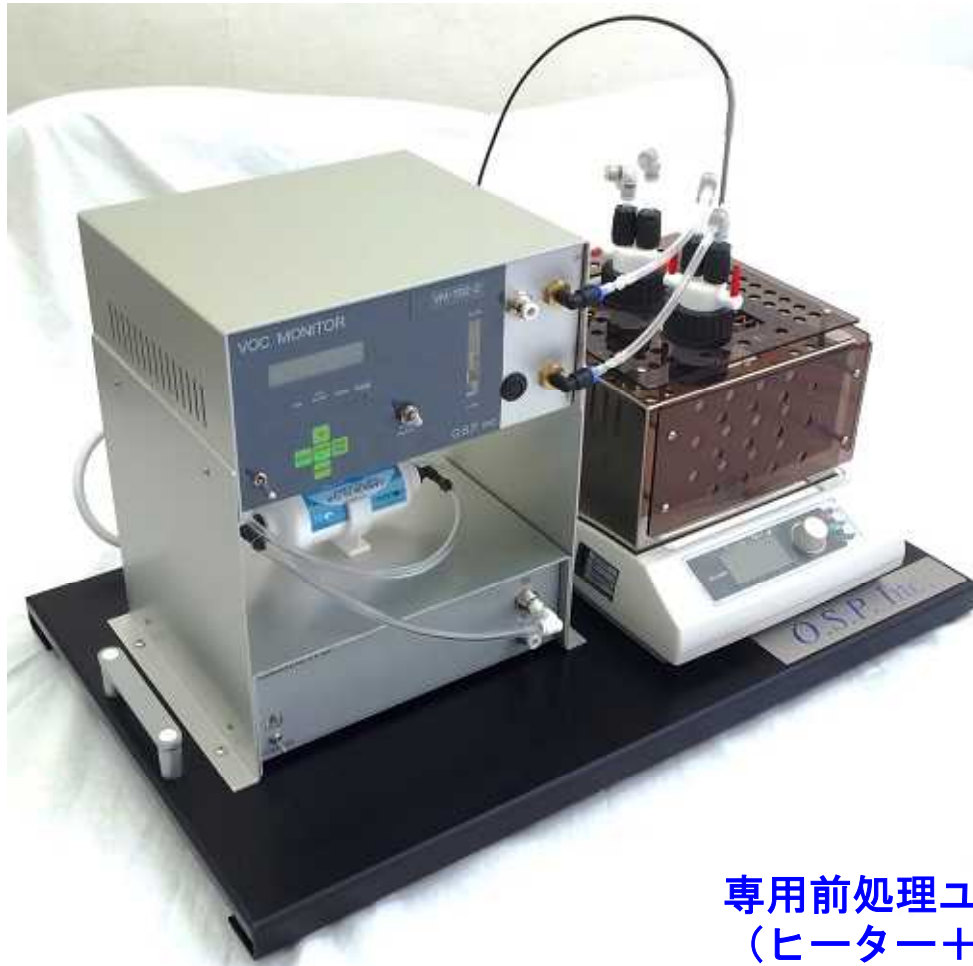
従来法：ヘッドスペースGC法

- ヘッドスペースGC法とは？
 - 試料をバイアルに封入，密封後一定温度で一定時間加温し，気相に追い出された揮発性成分を吸引し，GCに注入，分離検出する分析手法です。
 - ヘッドスペース法の分析手法の概念



残留溶剤(VOC)簡易試験機:品質管理用

型式:RVA-03



専用前処理ユニット・ステージ
(ヒーター+洗浄ポンプ含む)

残留溶剤(VOC)簡易試験機:構成



残留溶剤の簡易試験概要

■ 簡易試験の流れ

- ① サンプル紙片・フィルム等を専用測定瓶（又はアルミケース等）に封入し、フッ素樹脂キャップで密封する
- ② 専用測定瓶を一定温度（50～120℃等）で、一定時間（例えば5～30分程度）加温エージングする
- ③ 瓶内部の気相（ヘッドスペース）に追い出された揮発成分（VOC）を循環式VOCモニターで吸引測定する（1分程度）
- ④ VOCモニターと測定瓶を清浄空気で洗浄する

簡易試験の操作フロー例

- ① サンプル紙片を専用測定瓶に封入(サンプル面積や重量を事前に計測)
- ② 測定瓶をヒーターユニットにセット(エージング温度を設定)
- ③ 残留VOC濃度計を電源ON
- ④ 清浄空気でゼロ点校正(活性炭チューブ使用:通常20~30秒程度)
- ⑤ スタンバイ(設定した温度と時間でエージング・待機)
- ⑥ 自動測定開始(20~30秒程度): 吸引したガスは測定瓶へ循環される
- ⑦ 測定結果を表示&内部にメモリ
- ⑧ VOC濃度計内部を自動クリーニング
- ⑨ 測定瓶は、別途洗浄ポンプで洗浄

・測定自体に要する時間は1分程度です

・吸引測定したVOCガスは、測定瓶へ戻されるので、安定かつ再現性のよい測定が可能です

循環式VOCモニターの測定フロー

1. 電源ON
 - ・タイトル、日付時刻が表示され、ポンプが作動し、吸引を開始
 - ・MENU内で、エージング時間を設定する(又は変更する)
 - ・測定用専用サンプル瓶に電極フィルムを入れて、ヒーティングブロックにセットする
2. 暖機運転(初期ゼロ点校正)
 - ・活性炭チューブを通過した空気(=清浄空気)でゼロ点校正を実行
3. 待機
4. 測定スタート:STARTボタンをON
5. スタンバイ①
 - ・設定したエージング時間待機する(→カウントダウンを実施)
6. ゼロ点校正
 - ・(活性炭チューブを通過した)清浄空気ですべてゼロ点校正を実施
7. 自動測定
 - ・ゼロ点校正が終了後、GAS吸引側に切り替わり、サンプルガスを吸引開始
8. 測定終了&結果表示
 - ・測定中の最後の5秒間の最大値と平均値を表示し、同時にメモリーする
9. 自動クリーニング
 - ・センサー内部のVOCを除去・クリーニングする
10. スタンバイ②
 - ・測定用サンプルボトルからフィルムを取り外し、専用洗浄ポンプでクリーニングする
11. 計測ラインの連続クリーニングボタンをONする
12.
 - ・ゼロ点校正、測定、クリーニングを繰り返し、測定結果が予め設定した判定値以下(例えば5~10ppm等)に下がるまで、計測ラインの連続クリーニングを繰り返す
 - ・クリーニングが終了すると、待機に戻る
13. 電源OFF
 - ・待機中にのみ電源OFFすること

残留溶剤量の試算

フィルム・シート等の残留溶剤の簡易計算シート

オレンジ：入力セル

測定機の指示値
(トルエン換算) **10** ppm
アルミケース
円筒の容積 **0.1** L

サンプル片の面積 **0.01** m²
サンプル片の重量 **0.1** g

↓ サンプル片の放散量

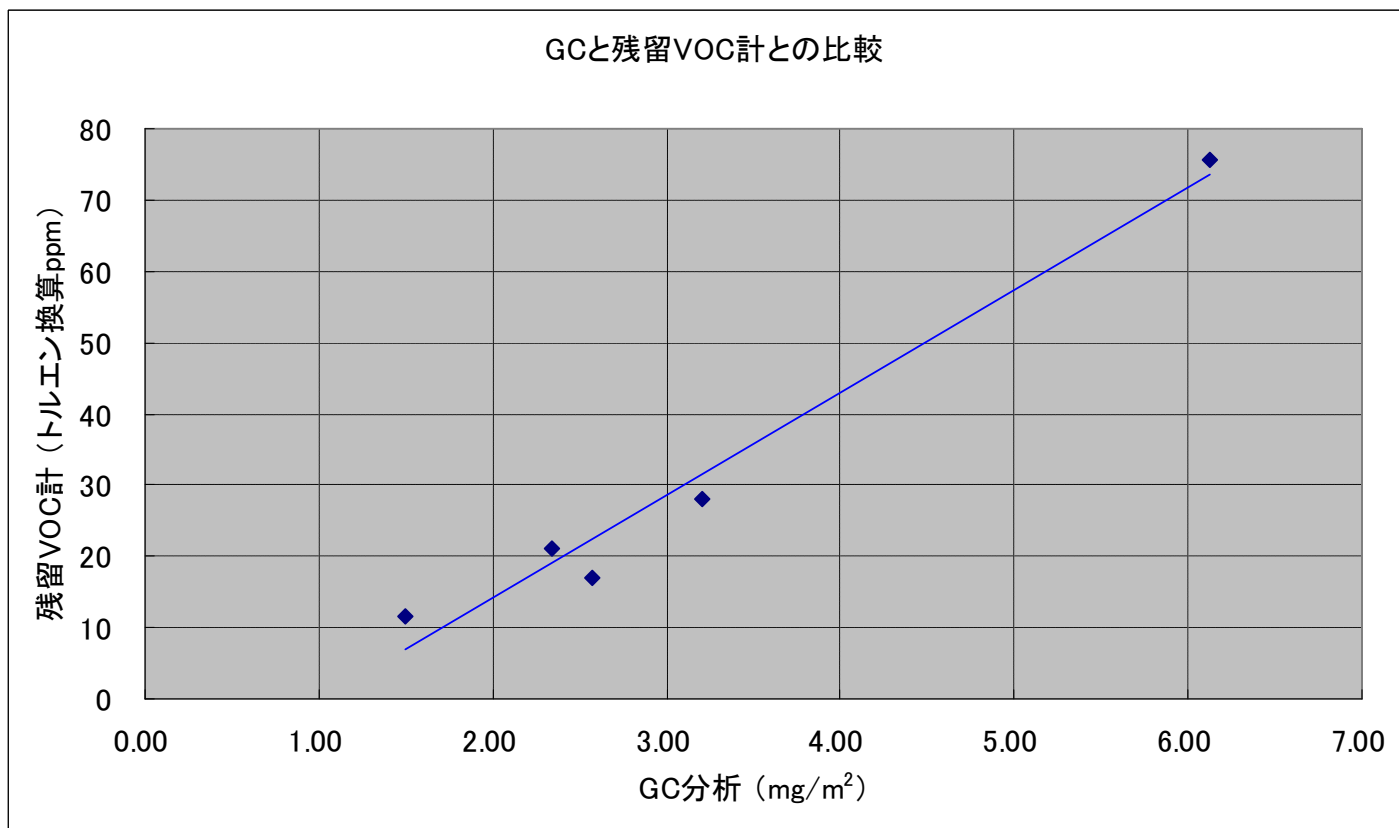
溶剤(VOC)成分例	沸点 (°C)	換算 係数	測定 温度 (°C)	分子量	比重	溶剤量 (重量比)	真値 (ppm)	残留 溶剤量 (μl)	残留 → 溶剤量 (μg)	⇒ m ² 当り (mg/m ²)	⇒ 重量%	ペーパー → 濃度 (mg/m ³)
トルエン(校正基準物質)	110.6	1.0	20	92.10	0.866	3	8	0.0035	3.03	0.303	3.0E-6	30.3
キシレン(異性体混合)	144	0.28	20	106.2	0.868		0	0.0000	0.00	0.000	0.0E+0	0.0
メタノール	64.7	100	20	32.04	0.791		0	0.0000	0.00	0.000	0.0E+0	0.0
エタノール	78.3	33.3	20	46.07	0.785		0	0.0000	0.00	0.000	0.0E+0	0.0
1-プロパノール(NPA)	97.15	5.2	20	60.1	0.805		0	0.0000	0.00	0.000	0.0E+0	0.0
2-プロパノール(IPA)	82.4	10.5	20	60.1	0.785		0	0.0000	0.00	0.000	0.0E+0	0.0
1-ブタノール	98	1.1	20	74.1	0.8		0	0.0000	0.00	0.000	0.0E+0	0.0
アセトン	56.2	23.1	20	58.08	0.792		0	0.0000	0.00	0.000	0.0E+0	0.0
メチルエチルケトン(MEK)	80	6	20	72.11	0.805	2	7	0.0025	2.02	0.202	2.0E-6	20.2
メチルイソブチルケトン(MIBK)	117.4	1	20	100.16	0.801		0	0.0000	0.00	0.000	0.0E+0	0.0
メチルセルソルブ	124.6	4	20	76.1	0.965		0	0.0000	0.00	0.000	0.0E+0	0.0
酢酸エチル	77	5.6	20	88.11	0.902	2	6	0.0022	2.02	0.202	2.0E-6	20.2
酢酸ブチル	126.3	0.7	20	116.1	0.88		0	0.0000	0.00	0.000	0.0E+0	0.0
シクロヘキサン	80.74	4.3	20	84.2	0.774		0	0.0000	0.00	0.000	0.0E+0	0.0
メチルシクロヘキサン	100.9	3.3	20	98.19	0.771		0	0.0000	0.00	0.000	0.0E+0	0.0
合計							20	0.0082	7.06	0.706	7.1E-6	70.6

応用例

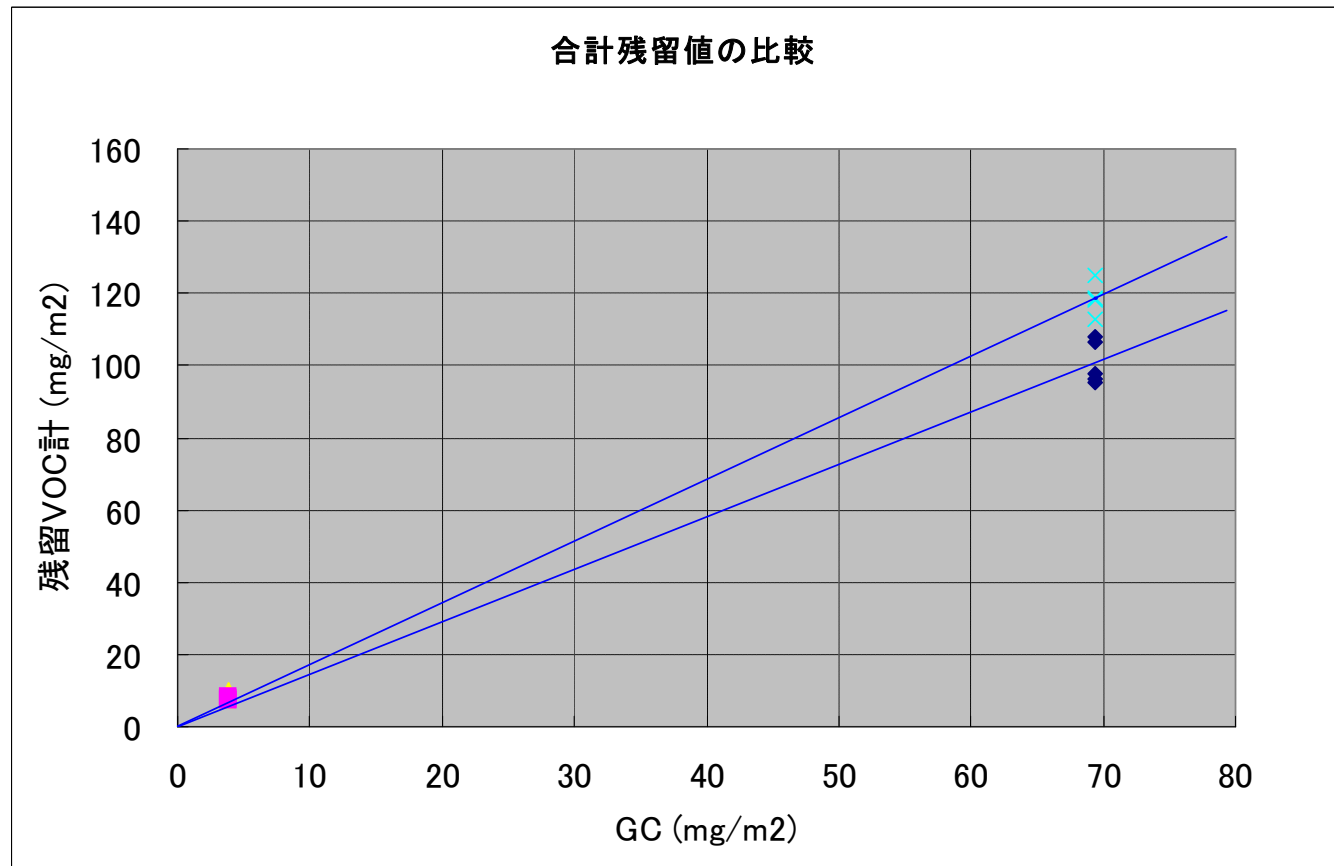
- 食品包装フィルム
- ラミネートフィルム
- 光学フィルム
- ゴム製品
- 樹脂コーティングされた粉体
- 成型プラスチック品
- Liイオン電極フィルム
- 水中溶存NMP(排水中の溶存VOC)

等

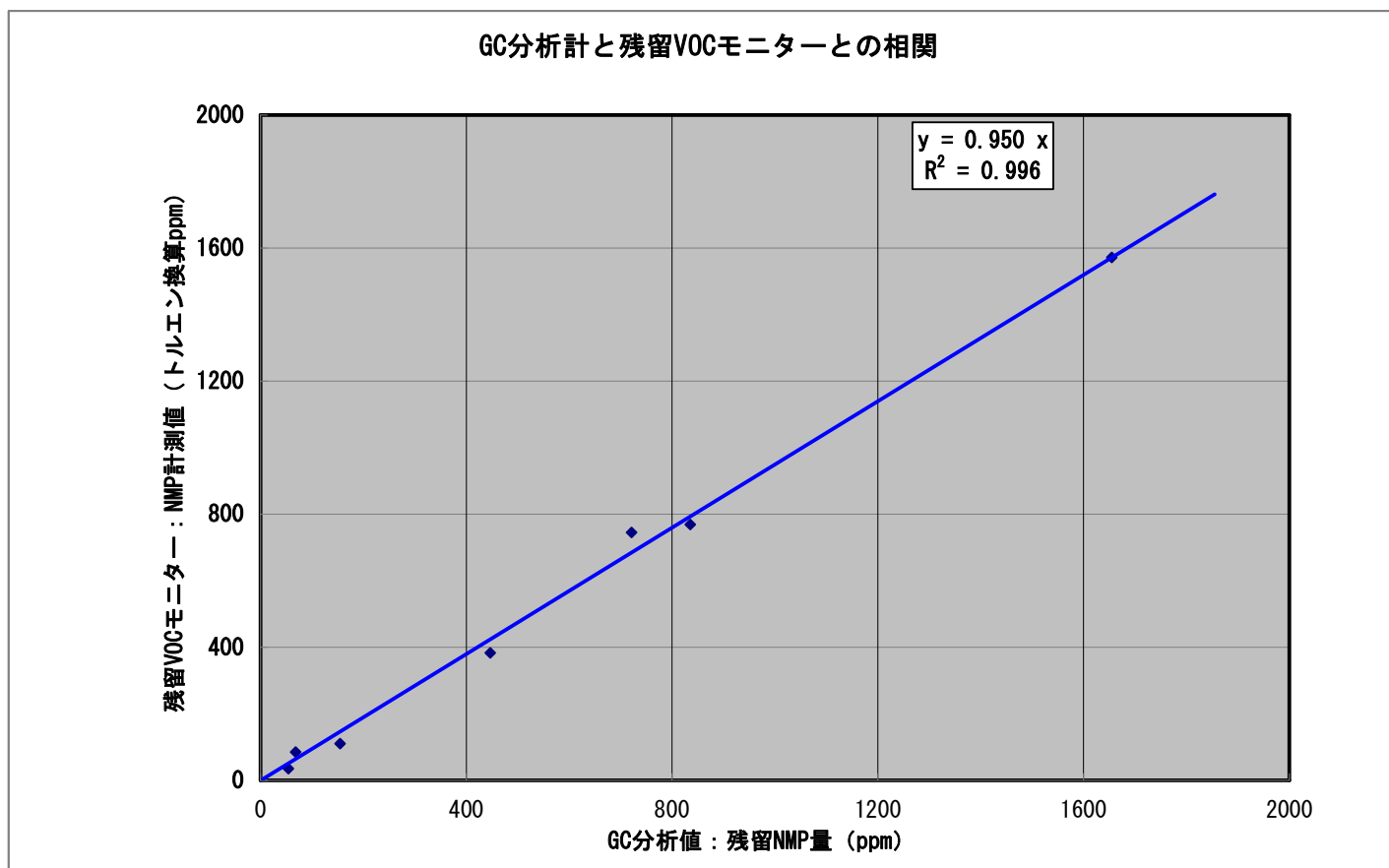
測定例：包装フィルム



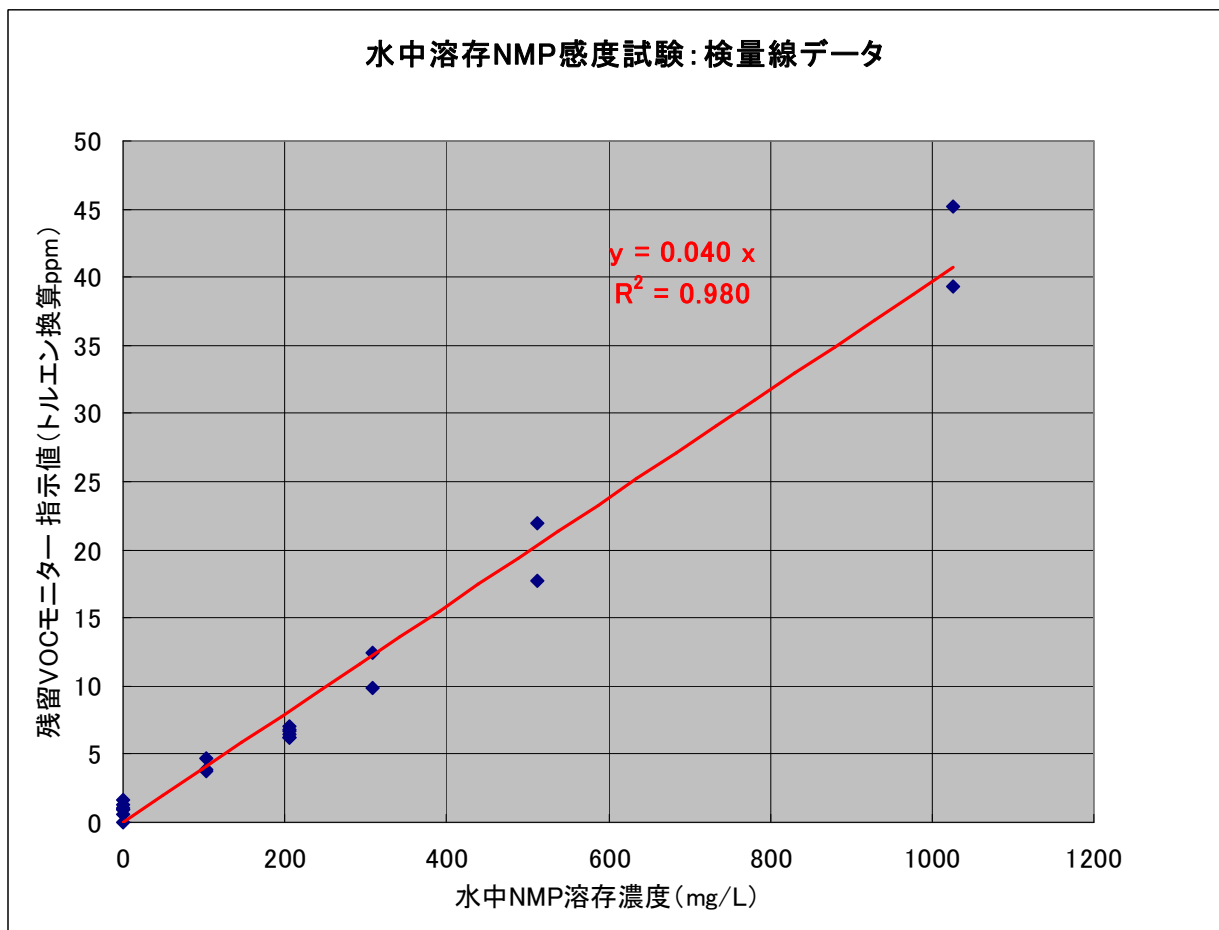
測定例：光学フィルム



測定例：Liイオン電極フィルム



測定例：水中溶存NMP



分析計との違い1:GC法

- ヘッドスペースGC法: 定性定量分析
 - ガスクロマトグラフィーでVOC成分を分離した後に、成分ごとに検出器で計測
 - VOC成分ごと(定性)の濃度が分かる(定量)
 - 残留溶剤中の各々の濃度(ppm)、及び総量(ppm)が分かる
- ⇒ 自主基準値を超えているか、いないか等を判断しやすい

しかし、・・・分析機器が高価、専門知識とスキル(例えば専任のオペレーター)が必要、時間とコストが掛かるなどの利便性に難点がある

分析計との違い2: VOCセンサー

- VOCセンサー方式の特徴・メリット
 - VOC成分を分離せずに、検出器(センサー)で計測
 - 総VOC濃度が分かる(定量)
 - 但し、VOC成分と混合比が既知の場合
 - 簡易、迅速、低コストで計測できる
 - 専門知識が不要
 - 維持メンテナンスが容易: 年1回校正等
 - 自主基準値以上か以下かの判断に利用するには、GC法等との相関性を事前にクロスチェックしておく事が望ましい

GCとの比較

	特長	メリット	デメリット
GC分析計	ガスクロマトグラフィーでVOC成分を分離した後に、成分ごとに検出器で計測	自主基準値を超えているか、いないか等を正確に判断出来る	分析機器が高価 維持費が高い
	残留溶剤中のVOC成分毎(定性)の濃度が分かる(定量)		専門知識とスキル(例えば専任のオペレーター)が必要 結果を得るまでに時間とコストが掛かる
残留VOCの簡易試験機	VOC成分を分離せずに、検出器(センサー)で計測	簡易、迅速、低コストで計測できる 専門知識が不要	混合VOC成分の場合、成分毎の正確な残留濃度を把握するには成分比率データが必要
	総VOC濃度が分かる(定量) ※但し、VOC成分と混合比が既知の場合	維持メンテナンスコストが低い:年1回の感度校正等	基準値以上か以下かの判断に利用するには、GC法との相関性をクロスチェックしておく必要がある

VOCセンサー関連製品：環境測定用

ハンディVOCセンサー：VOC-121H



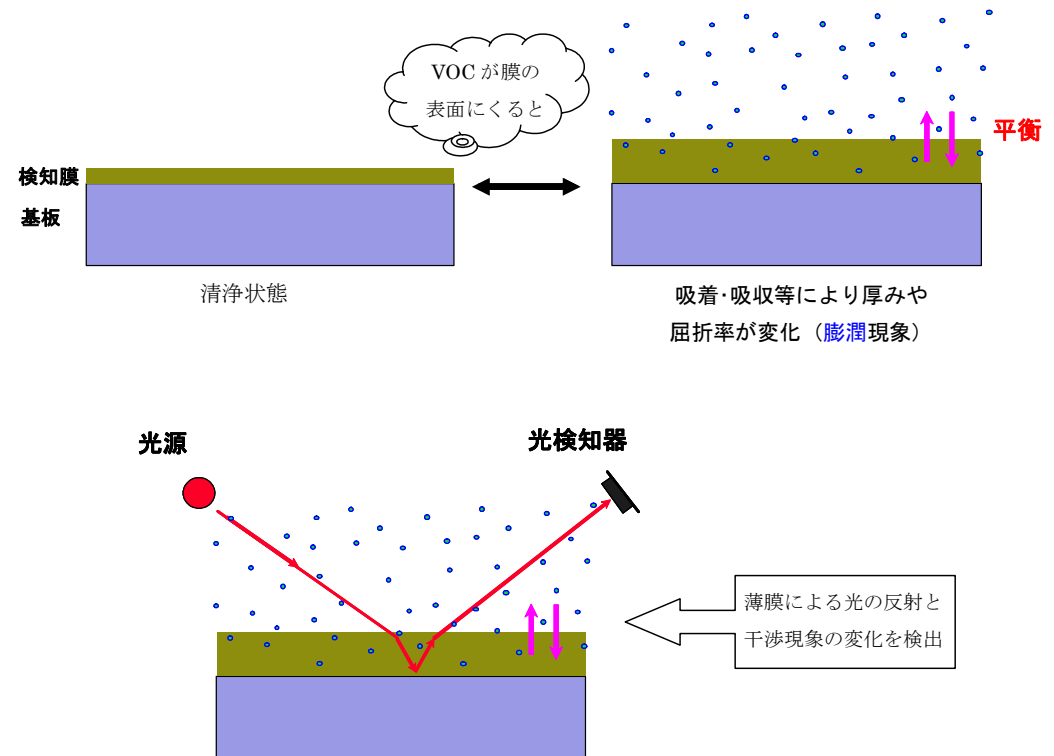
VOCモニター：VM-524R



IER法VOCセンサーの原理説明

IER法: VOC成分による高分子膜の膨潤

- 高分子薄膜がVOC(被測定物質)に接する
- 膜がVOCを吸収し、その濃度に応じて膨潤する(平衡状態)
- 膨潤の度合いが光の反射と干渉に変化をもたらす
- 上記の現象を組み合わせることでVOC濃度を測定する方法
- これを干渉増幅反射法(IER法)と称します

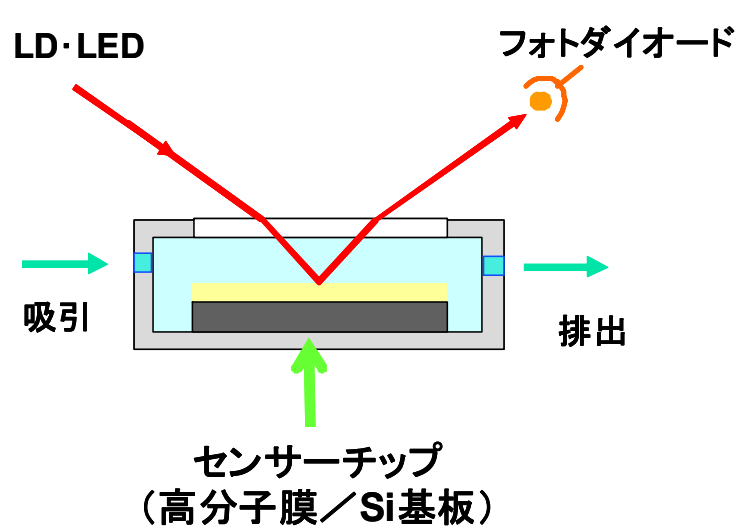


IER: Interference Enhanced Reflection

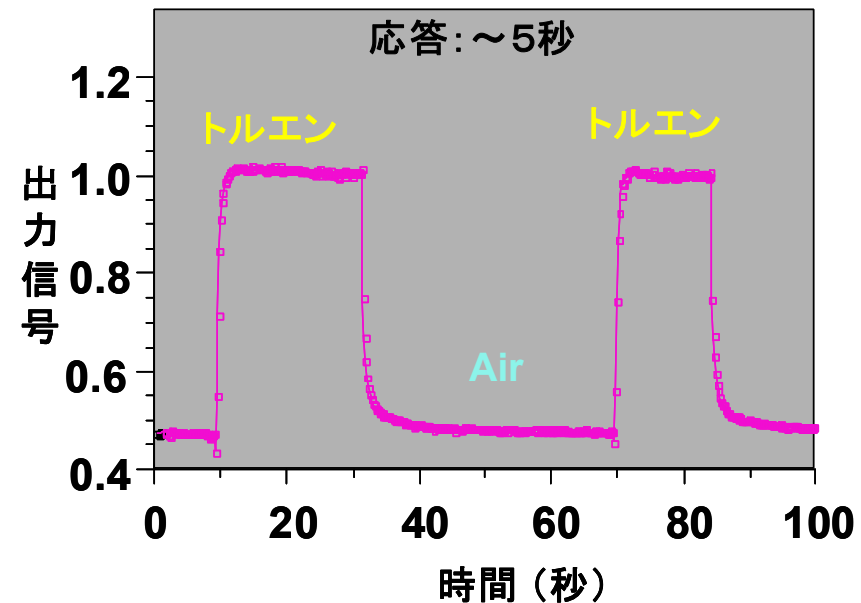
IER法VOCセンサー：環境省ETVで技術実証済み

VOCセンサーの構造と応答

- 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
- 吸引ポンプ等でガスを吸引し、センサーチップ表面にガスを接触させます
- 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
- 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、10～15秒程度で平衡状態に近づき信号が安定します
- 次に、きれいな空気です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、10～20秒程度で元の状態に戻ります

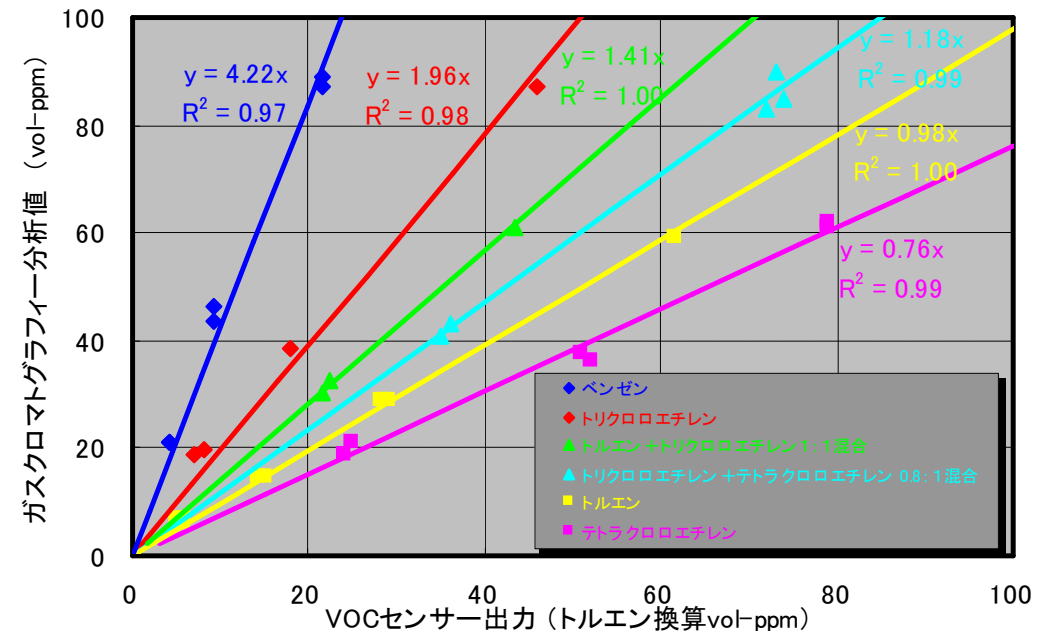


* 使用頻度に応じて1年に
1回程度交換する消耗品



ガスクロマトグラフィー(GC)法との比較

- 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ました
- 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
- 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



試験機関：埼玉県産業技術総合センター
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