

VOC モニタによる混合有機溶剤測定値から 各成分濃度の推算に関する検討

吉栄康城¹⁾, 伊藤達也¹⁾, 中山綾香¹⁾, 山田憲一²⁾, 岡村真吾²⁾

The study of concentration estimation method for multi-component
organic vapors using VOC monitor

Yasuki Yoshie¹⁾, Tatsuya Ito¹⁾, Ayaka Nakayama¹⁾, Kenichi Yamada²⁾, Shingo Okamura²⁾

¹⁾ New Cosmos Electric Co., Ltd

²⁾ Japan Industrial Safety and Health Association

Abstract

Long-term exposure to Volatile Organic Compounds (VOCs) exceeding the TLV-TWA is hazardous to humans, thus, workplace vapor concentrations must be monitored and hazard levels harmful to humans must be immediately identified. In this study, the main emphasis was placed on an analytics methodology of multi-component organic vapor using a hot-wire semiconductor gas sensor. If the vapor composition ratio of the vapor mixture and sensor's sensitivity ratio to individual components are known, individual component concentrations can be estimated from the indicated value of the VOC monitor (TVOC value). In this study, we prepared liquid mixtures of a binary system and ternary system to establish (verify) an estimation method. The thermodynamic description of vapor-liquid equilibrium was applicable to obtain the vapor composition ratio. An ideal system of multi-component liquids is described as one in which each constituent obeys Raoult's Law over the whole range of concentrations and all temperatures. In contrast, non-ideal liquid mixtures containing polar species, Wilson's model was applicable in determining activity coefficient. The estimated values in the above-mentioned methodology showed good agreement with the experimental values.

Key Words : analytics methodology, hot-wire semiconductor gas sensor, VOC monitor, vapor-liquid equilibrium, Wilson's model

1) 新コスモス電機(株)

2) 中央労働災害防止協会

原稿受付 平成 31 年 4 月 24 日

作業環境において、時間加重平均許容濃度を超えるような揮発性有機化合物の長時間ばく露は、人体の健康に対して影響を及ぼすことから、その成分蒸気の濃度を把握して、作業場における作業者に対するリスクを逸早く認識する必要がある。本研究の要点は、一個の熱線型半導体式ガスセンサを利用するための多成分有機混合蒸気の解析手法である。混合蒸気の組成比とそれぞれの蒸気に対するセンサの感度比が既知であれば、各成分蒸気の濃度は VOC モニタの指示値を使って推算することができる。ここで、本研究において、一つの推算手法を確立するために二成分系と三成分系の混合溶液を扱う。成分比は気液平衡論に適用して、多成分混合溶液を理想溶液として扱う場合はラウールの法則に従う。一方で、極性成分を含む非理想混合溶液の場合は、活量係数を求めるためにウィルソンモデルに適用した。本手法により得られた推算値は実測に近い結果が得られた。

キーワード：解析方法，熱線型半導体式ガスセンサ，VOC モニタ，気液平衡論，ウィルソンモデル

1. 緒 言

労働安全衛生法（安衛法）における有機溶剤中毒予防規則や特定化学物質障害予防規則の対象物質として、ベンゼン、トルエンやキシレン等を含む有機溶剤に対して、作業環境の評価指標としての管理濃度が規定されており、揮発性有機化合物（VOC）に関連する法規定は多岐にわたる。その VOC の中には、製品に対して付加価値を高めるために必要な化学物質が含まれており、それらは、ものづくりの基盤技術に必要である。室内環境や作業環境のリスクアセスメントにおける必要な情報の要素として、このような環境中で作業等を行っている人の呼吸域近傍に存在する VOC の各成分濃度である。そこで VOC の代表的な測定方法としては、ガスクロマトグラフ等を挙げることができるが、いずれの機器も非常に高価であり、簡単に結果を得ることができない。

リスクアセスメントの一環として、まずは、多少精度が劣っても室内環境や作業環境のリスクを逸早く把握することが望まれる。また、精度の高い公定法による測定を行う場合においても、事前にある程度成分濃度を把握したうえで、分析を行うことにより、さらなる分析精度の向上が期待される。

直読式の簡易測定器を用いて有機溶剤蒸気を測定する場合、単一成分であればその濃度を測定することが可能であるが、混合有機溶剤蒸気（以下、「混合蒸気」という。）の測定では各成分濃度を測定することがで

きない。しかし、混合成分とその空気中の体積組成比（以下、「組成比」という。）、さらに感度比が既知の場合、条件が整えば各成分の濃度をある程度推算できる。

数田は¹⁾、単位作業場所内の各物質の組成比の変動係数が 10% 以下の割合は 41.0%、10～25% の割合が 28.8% と比較的安定しており、この組成比と各物質の検知管の相対感度（感度比）を用いて、混合溶剤に対するトルエン検知管指示値から各成分の濃度を推定したところ、推定値のほぼ 90% は実際の濃度の $\pm 10\%$ の範囲内であったと報告している。

分析によらず、混合蒸気の空気中の組成比を求めるには、混合溶液の組成から、気液平衡論を適用する必要がある。気液平衡論において、混合溶液の組成から混合蒸気の空気中の組成比を求めるには活量係数が必要となる。活量係数の推算式には、UNIFAC 式²⁾やウィルソン式³⁾などがある。

屋内作業場における VOC 発生源は、塗料、印刷インキ、接着剤等の有機溶剤であるが、事業所で利用される製品としての混合有機溶剤は、安衛法により、化学物質またはそれを含有する製品を他事業者に譲渡または提供する場合、安全データシート（SDS）を事前に提供することが義務づけられており、混合有機溶剤（以下、「混合溶液」という。）の主要成分とその組成は SDS に記載されている。このことから、その成分と組成はある程度既知である。

化学プラント設計分野では活量係数を推算するソフ

トが市販されているが、労働現場で使用されている混合有機溶剤の成分の組み合わせでの活量係数のデータ、特に、実在溶液（非理想溶液）の活量係数が不足している。小堀ら⁴⁾は、ウィルソンモデルを用いた活量係数の推算に必要なウィルソン定数の値を得る手法として、比較的労力のかからない自動分析法を開発した。岡村ら⁵⁾は、混合有機溶剤を用いた溶液組成に著しい変化のない模擬洗浄作業について、小堀らの開発した自動分析法により求めたウィルソン定数を用いて気液平衡論によって推算した空气中濃度と実測濃度との比較を行った結果、かなり良い一致が見られたと報告している。また、岡村ら⁶⁾は、有機溶剤取扱作業場で使用されている混合有機溶剤の成分の組み合わせを調査し、使用実態の多い混合有機溶剤の成分の組み合わせとともに、ウィルソン定数が文献などに明記されていない成分の組み合わせを明らかにしている。

本研究では、以上のことを鑑みて、直読式の簡易測定器を用いて、混合溶液を取り扱う作業場におけるリスクアセスメントへの適用を検討した。

各種ガスセンサを利用した直読式の簡易測定器のような小型な検知器は、屋内外の作業場において簡易に測定できる優位性がある。基本的にはこのようなタイプのガス検知器は用途に応じてセンサ1個を搭載している。金属酸化物半導体式ガスセンサ（以下、「MOSセンサ」という。）の場合は、VOC成分において法律で規定される管理濃度および許容濃度域のほとんどが検知可能である。しかしながら、VOC蒸気に対して半導体表面の化学吸着種との反応による抵抗変化を検知原理としていることから、半導体材料の種類、添加材料やコーティング材等によりある程度選択性を持たせることは可能であるが、検知対象であるVOCそれぞれの成分に対して検知管ほどの選択性を持たせることはできない。

そこで、本研究において要求される検出器は、法律に係る主要なVOC成分種に対して要求される濃度域の検知が可能で、成分ごとの感度比に優位性があることが要求される。これを満たす検出器の一つが熱線型のMOSセンサ⁷⁾であり、優位性のある成分濃度の推定が可能である。混合溶液中で静電的な相互作用が比較的強い場合と弱い場合を考慮した組み合わせの溶液をあらかじめ調製し、この混合溶液から揮発する混合蒸気を気液平衡論に従い理想溶液とした場合と実在溶

液とした場合から得られる蒸気の組成と直読式の簡易測定器から得られる情報を多成分濃度推算式に適用して比較検討した結果を報告する。

なお、実在溶液（非理想溶液）としての推算は、ウィルソン式を用いることとした。

2. 方 法

2.1 測 定 方 法

まず、飽和混合蒸気の採取は、測定環境温度20℃±2℃において、既知の混合溶液を調製して、図1に示すように飽和混合蒸気約3mL採取できるように、U字管に入れた。飽和混合蒸気は②側から採取するが、気相空間中に正圧または負圧が加わらないように、②の採取量と同量の空気を①側から供給することにより採取した。ここで、本研究で使用した溶剤は、トルエン、ベンゼン、*m*-キシレン、アセトン及び2-プロパノール（IPA）がキシダ化学製特級、*o*-キシレンが東京化成製98.0%以上（GC）、酢酸エチルが林純薬製特級である。

次に、図2に実験装置を示す。ライン①から乾燥空気を導入して、ガラスチャンバー内を置換し、次にライン②から、チャンバー内の空気の湿度が60～65%RHになるように調製した。その後、U字管より定量採取した飽和混合蒸気を注入して測定ライン④に切り替えて測定開始した。なお、ライン②にはチャンバー内に結露水が入らないようにドレインを設けた。

測定には、熱線型のMOSセンサを搭載した吸引式VOCモニタ（新コスモス電機製、型式：XP-3120-V、以下、「VOCモニタ」という。）を2台利用した。VOCモニタとガラスチャンバー間は、常に蒸気が循環するように構成されており、2台のVOCモニタは、一定時間間隔で交互に測定できるように構成した。なお、多成分濃度推算式の検証においては、図2のシス

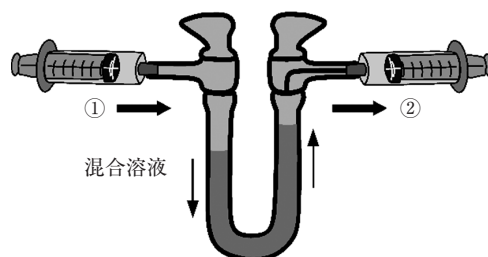


図1 飽和混合蒸気のサンプリング概略図

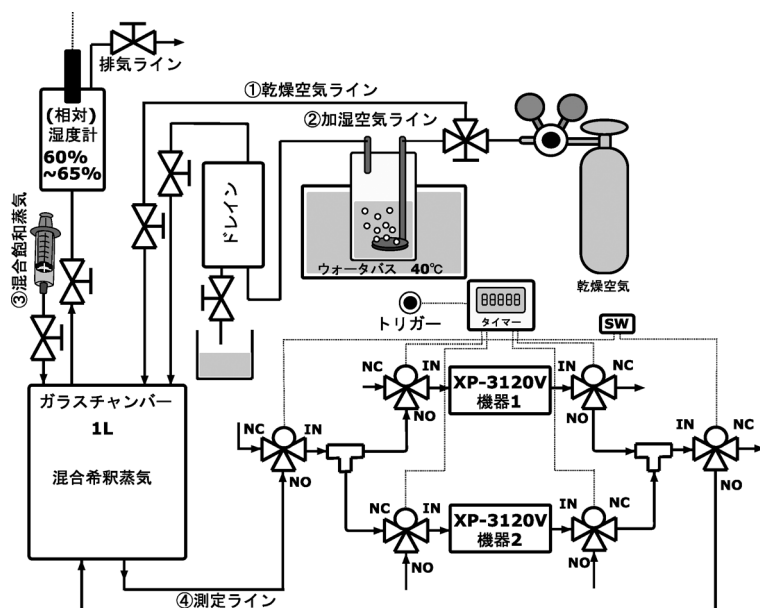


図2 実験装置の概略図

表1 VOC モニタの各成分に対する感度比 S_i

成分ガス名	感度比
トルエン	1.00
ベンゼン	0.42
<i>o</i> -キシレン	2.70
<i>m</i> -キシレン	2.13
アセトン	20.00
IPA (2-プロパノール)	14.29
酢酸エチル	12.50

テム構築のための検証も含んでおり、20℃、50% RH の室内環境で、任意の混合蒸気をテドラーバッグ 10 L に調製して、約 2 時間放置後に測定を行った。

2.2 多成分濃度推算式

混合蒸気の各成分濃度は式(1)に示す多成分濃度推算式⁸⁾に適用した。

$$C_i = \frac{V \cdot M_i}{\sum_{i=1} M_i \cdot S_i} \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 C_i は成分 i の推定濃度 (ppm)、 V は VOC モニタの指示値、 M_i は成分 i の組成比、 S_i は成分 i の感度比をそれぞれ示す。また、本研究において使用した各成分に対する VOC モニタの感度比⁹⁾を表 1 に示

す。

混合蒸気の成分 i の組成比 M_i は、一定温度における混合溶液から一定の組成比で揮発する条件の下、気液平衡の式 (式(2)) に適用して、各成分の蒸気圧から推算した。ここで、混合溶液成分のそれぞれの蒸気圧はアントワンの式から求めた。

この推算において、混合溶液を理想溶液とした場合の活量係数 γ_i は 1 として、実在溶液とした場合の活量係数 γ_i はウィルソン式 (式(3)) より求めた。ウィルソン定数は、小堀らや岡村らが開発した自動分析法による実験値などを用いた。

$$P \cdot y_i = \gamma_i \cdot p_i \cdot x_i \dots\dots\dots(2)$$

$$\ln(\gamma_i) = -\ln\left(\sum_j x_j \Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_k \left(\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}}\right) \dots (3)$$

ここで、P は全圧、 y_i は気相のモル分率、 p_i は蒸気圧、 γ_i は活量係数、 x_i は液相のモル分率および Λ はウィルソン定数をそれぞれ示す。

2.3 ガスクロマトグラフ (GC) による定量測定

VOC モニタより得られた値を利用して推算した成分濃度の妥当性を確かめるために、図 1 より採取した飽和混合蒸気を希釈して、高感度 MOS センサを検出器としたガスクロマトグラフ (新コスモス電機製 型式: XG-100-V, 以下, 「GC」という.) により, 組成の定量測定を行った。

2.4 混合蒸気の各成分理論濃度の算出方法

混合溶液から混合蒸気の成分濃度の算出について, 気液平衡の式(2)に基づいて, 理想溶液の場合は活量係数 (γ) を 1 とし, 実在溶液の場合の活量係数は, ウィルソン式(3)から算出した。これによって, 理想溶液と実在溶液とした場合の成分分圧が得られ, この値から, 混合蒸気の成分飽和蒸気濃度を算出することで, 組成比が得られる。

2.5 VOC モニタを利用した混合蒸気の各成分濃度推算方法

2.4 の手法から算出された理想溶液と実在溶液とし

た場合の混合蒸気の組成比, VOC モニタの指示値と対象成分の感度比 (表 1 参照) の各数値を使って多成分濃度を推算することができる。なお, 式(1)~(3)は, 一般化された式であり, ガスを検出する検出器の種類によらず, 多成分混合系に応用することができる。

3. 結 果

3.1 混合蒸気を用いた多成分濃度推算式の検証

あらかじめ調製された混合蒸気の各成分濃度を表 2 (a)に示す。これらの混合蒸気を VOC モニタで測定し, 得られた指示値を(1)式に適用した結果を表 2 (b)に示す。ここで, 本検証では, トルエンで校正された VOC モニタを準備して, あらかじめ酢酸エチル, トルエンと *o*-キシレンに対する測定を行い, そこから得られた感度比を利用した。ここで, 表 2 (b)の相対値は, (推算濃度) / (あらかじめ調製された混合蒸気の成分濃度) で算出した値である。

3.2 二成分混合系の気液平衡曲線

気液平衡論において, 分子間の静電的な相互作用の強さが重要になる。まず, 比較的双極子モーメントの大きい極性成分としてのアセトンと IPA, 無極性成分のベンゼンの三種を選定した。

ここで, アセトン-ベンゼンの気液平衡曲線を図 3 の(a)に, ベンゼン-IPA の気液平衡曲線を図 3 の(b)に, そしてアセトン-IPA の気液平衡曲線を図 3 の

表 2 (a) 混合蒸気の各成分濃度

No.	酢酸エチル	トルエン	<i>o</i> -キシレン
①	20 ppm	50 ppm	30 ppm
②	10 ppm	70 ppm	20 ppm
③	50 ppm	10 ppm	40 ppm

表 2 (b) 酢酸エチル-トルエン-*o*-キシレン三成分混合系に対する多成分濃度推算式の検証結果 (相対値は調製混合比に対する値)

No.	VOC モニタ 指示値 (N=2)	各成分濃度推算値 (ppm)		
		酢酸エチル	トルエン	<i>o</i> -キシレン
①	498 ppm	21.33	53.32	31.99
		相対値: 1.07		
②	376 ppm	12.70	88.92	25.41
		相対値: 1.27		
③	876 ppm	47.10	9.40	37.70
		相対値: 0.94		

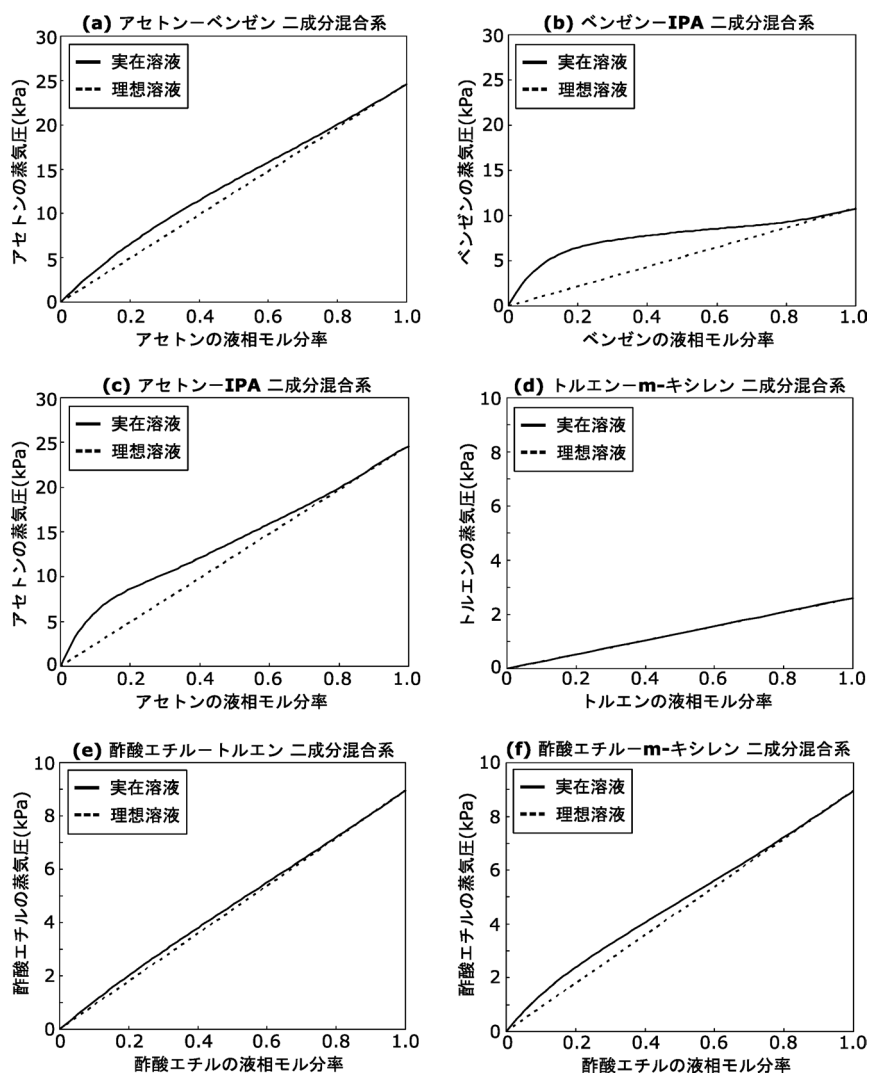


図3 二成分混合系の気液平衡曲線 ((a)~(f))

(c)にそれぞれ示す。

測定を行った各混合溶液の液中組成は、理想溶液とした場合からの差が比較的大きい領域とし、アセトン-ベンゼン二成分混合系はアセトンが25 wt%でベンゼンが75 wt%でありアセトンの液相モル分率で0.31に相当する。ベンゼン-IPA二成分混合系はベンゼンが40 wt%でIPAが60 wt%でありベンゼンの液相モル分率で0.34に相当する。アセトン-IPA二成分混合系はアセトン15 wt%でIPAが85 wt%でありアセトンの液相モル分率で0.15に相当する。

次に、各成分間の分子間相互作用が弱い混合系とし

て、酢酸エチル、トルエン及び *m*-キシレンを選定した。図3の(d)~(f)にそれぞれの組み合わせに対する二成分混合系の気液平衡曲線を示す。

3.3 二成分混合系の混合溶液を用いた各成分濃度推算

アセトンとベンゼンの混合溶液は、それぞれ、液中組成25 wt%および75 wt%として調製し、その飽和混合蒸気の1/20希釈蒸気1 mLを1 Lチャンバーに注入して測定を行った。

表3の(a)は、アセトン-ベンゼン二成分混合溶液の蒸気濃度をGCにより測定した結果を示す。

表3の(b)は、アセトン－ベンゼン二成分混合系における各成分の蒸気濃度と組成比の理論値を示す。この表について、まず、理論値は、理想溶液とした場合と実在溶液とした場合から算出される成分の分圧に測定時の希釈倍率を乗じて得られた値から計算された成分濃度、およびその組成比を示す。表3の(c)の推算値は、理想溶液の場合と実在溶液とした場合から得られる成

分の分圧の比を式(1)の組成比 M_i に、採取した飽和混合蒸気を希釈して VOC モニタで測定した値である 107 ppm ($N=30$) を式(1)の V に、そして、表1から対象となる混合成分の VOC モニタの感度比を式(1)の S_i に適用して得られる濃度を示す。ここで、表3の(b)の理論値の濃度の括弧内および表3の(c)の推算濃度の括弧内は、表3の(a)の GC による測定結果に対する相

表3 アセトン－ベンゼン二成分混合系（溶液組成：アセトン＝25 wt%，ベンゼン＝75 wt%）

飽和混合蒸気の 1/20000 希釈蒸気に対する(a)GC による分析結果、(b)気液平衡論に基づく理論濃度、括弧は GC の結果に対する相対値（推算値／分析値）、(c) VOC モニタに基づく各成分濃度推算値、括弧は GC の結果に対する相対値

(a) GC による分析結果				
成分	気中濃度 (ppm)		気中組成比	
アセトン	5.10		0.55	
ベンゼン	4.23		0.45	
(b) 理論値				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)	気中組成比	気中濃度 (ppm)	気中組成比
アセトン	3.76 (0.74)	0.51	4.63 (0.91)	0.55
ベンゼン	3.67 (0.87)	0.49	3.85 (0.91)	0.45
(c) 推算値 (VOC モニタ指示値 = 107 ppm, N = 30)				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)		気中濃度 (ppm)	
アセトン	5.25 (1.03)		5.26 (1.03)	
ベンゼン	5.12 (1.21)		4.37 (1.03)	

表4 ベンゼン－IPA 二成分混合系（溶液組成：ベンゼン＝40 wt%，IPA＝60 wt%）

飽和混合蒸気の 1/5000 希釈蒸気に対する(a)GC による分析結果、(b)気液平衡論に基づく理論濃度、括弧は GC の結果に対する相対値（推算値／分析値）、(c) VOC モニタに基づく各成分濃度推算値、括弧は GC の結果に対する相対値

(a) GC による分析結果				
成分	気中濃度 (ppm)		気中組成比	
ベンゼン	14.61		0.69	
IPA	6.58		0.31	
(b) 理論値				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)	気中組成比	気中濃度 (ppm)	気中組成比
ベンゼン	7.21 (0.49)	0.57	14.83 (1.02)	0.69
IPA	5.38 (0.82)	0.43	6.75 (1.03)	0.31
(c) 推算値 (VOC モニタ指示値 = 116 ppm, N = 24)				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)		気中濃度 (ppm)	
ベンゼン	10.47 (0.72)		16.73 (1.15)	
IPA	7.85 (1.19)		7.62 (1.16)	

対値を示す。この各表における(b)と(c)について、これ以降の表4～10において同様である。

ベンゼンとIPAの混合溶液は、それぞれ、液中組成40 wt%および60 wt%として調製し、その飽和混合蒸気の1/5希釈蒸気1 mLを1 Lチャンバーに注入して測定を行った。

表4の(a)～(c)は、ベンゼン－IPA二成分混合溶液の蒸気濃度を測定した結果、理論値と推算した結果を示す。

アセトンとIPAの混合溶液は、それぞれ、液中組成15 wt%および85 wt%として調製し、その飽和混合蒸気の1/20希釈蒸気1 mLを1 Lチャンバーに注入して測定を行った。

表5の(a)～(c)は、アセトン－IPA二成分混合溶液の蒸気濃度を測定した結果、理論値と推算した結果を示す。

3.4 三成分混合系の混合溶液を用いた各成分濃度推算

本項では、静電的な相互作用を考慮して、双極子モーメントが比較的大きい成分を1種類含む三成分混合系と2種類含む三成分混合系の結果について述べる。

双極子モーメントが比較的大きい成分を1種類含む系として、酢酸エチル、トルエンおよび*m*-キシレン

の三成分混合系は2種類の組成の混合溶液を調製して測定を行った。

まず、酢酸エチル、トルエンおよび*m*-キシレンの混合溶液を、それぞれ、液中組成3 wt%、30 wt%および67 wt%として調製し、その飽和混合蒸気の1 mLを1 Lチャンバーに注入して測定を行った。

表6の(a)～(c)は、酢酸エチル－トルエン－*m*-キシレン三成分混合溶液の蒸気濃度を測定した結果、理論値と推算した結果を示す。

次に、酢酸エチル、トルエンおよび*m*-キシレンの混合溶液を、それぞれ、液中組成25 wt%、25 wt%および50 wt%として調製し、その飽和混合蒸気の1/2希釈蒸気1 mLを1 Lチャンバーに注入して測定を行った。

表7の(a)～(c)は、酢酸エチル－トルエン－*m*-キシレン三成分混合溶液の蒸気濃度を測定した結果、理論値と推算した結果を示す。

双極子モーメントが比較的大きい成分を2種類含む系として、アセトン、ベンゼンおよびIPAの三成分混合系は3種類の組成の混合溶液を調製して測定を行った。

まず、アセトン、ベンゼンおよびIPAの混合溶液を、それぞれ、液中組成3 wt%、30 wt%および67 wt%として調製し、その飽和混合蒸気の1/10希釈

表5 アセトン－IPA二成分混合系（溶液成分：アセトン＝15 wt%，IPA＝85 wt%）
飽和混合蒸気の1/20000希釈蒸気に対する(a)GCによる分析結果、(b)気液平衡論に基づく理論濃度、括弧はGCの結果に対する相対値（推算値／分析値）、(c)VOCモニタに基づく各成分濃度推算値、括弧はGCの結果に対する相対値

(a) GC による分析結果				
成分	気中濃度 (ppm)		気中組成比	
アセトン	3.76		0.65	
IPA	2.05		0.35	
(b) 理論値				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)	気中組成比	気中濃度 (ppm)	気中組成比
アセトン	1.87 (0.50)	0.52	3.72 (0.99)	0.67
IPA	1.72 (0.84)	0.48	1.83 (0.89)	0.33
(c) 推算値 (VOC モニタ指示値 = 121 ppm, N = 30)				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)		気中濃度 (ppm)	
アセトン	3.55 (0.94)		4.29 (1.14)	
IPA	3.50 (1.71)		2.11 (1.03)	

表6 酢酸エチル-トルエン-*m*-キシレン三成分混合系（溶液組成：酢酸エチル=3 wt%，トルエン=30 wt%，*m*-キシレン=67 wt%）

飽和混合蒸気の1/1000希釈蒸気に対する(a)GCによる分析結果，(b)気液平衡論に基づく理論濃度，括弧はGCの結果に対する相対値（推算値／分析値），(c) VOC モニタに基づく各成分濃度推算値，括弧はGCの結果に対する相対値

(a) GC による分析結果				
成分	気中濃度 (ppm)		気中組成比	
酢酸エチル	4.75		0.25	
トルエン	8.75		0.47	
<i>m</i> -キシレン	5.19		0.28	
(b) 理論値				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)	気中組成比	気中濃度 (ppm)	気中組成比
酢酸エチル	3.04 (0.64)	0.19	4.47 (0.94)	0.25
トルエン	8.47 (0.97)	0.53	8.63 (0.99)	0.49
<i>m</i> -キシレン	4.59 (0.88)	0.29	4.62 (0.89)	0.26
(c) 推算値 (VOC モニタ指示値 = 56 ppm, N = 24)				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)		気中濃度 (ppm)	
酢酸エチル	3.00 (0.63)		3.36 (0.71)	
トルエン	8.49 (0.97)		6.49 (0.74)	
<i>m</i> -キシレン	4.69 (0.90)		3.48 (0.67)	

表7 酢酸エチル-トルエン-*m*-キシレン三成分混合系（溶液組成：酢酸エチル=25 wt%，トルエン=25 wt%，*m*-キシレン=50 wt%）

飽和混合蒸気の1/2000希釈蒸気に対する(a)GCによる分析結果，(b)気液平衡論に基づく理論濃度，括弧はGCの結果に対する相対値（推算値／分析値），(c) VOC モニタに基づく各成分濃度推算値，括弧はGCの結果に対する相対値

(a) GCによる分析結果				
成分	気中濃度 (ppm)		気中組成比	
酢酸エチル	14.79		0.77	
トルエン	2.99		0.16	
<i>m</i> -キシレン	1.44		0.07	
(b) 理論値				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)	気中組成比	気中濃度 (ppm)	気中組成比
酢酸エチル	12.22 (0.83)	0.71	14.38 (0.97)	0.72
トルエン	3.41 (1.14)	0.20	3.72 (1.24)	0.19
<i>m</i> -キシレン	1.65 (1.15)	0.10	1.78 (1.24)	0.09
(c) 推算値 (VOC モニタ指示値 = 213 ppm, N = 15)				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)		気中濃度 (ppm)	
酢酸エチル	16.28 (1.10)		16.31 (1.10)	
トルエン	4.60 (1.54)		4.21 (1.41)	
<i>m</i> -キシレン	2.28 (1.58)		2.02 (1.40)	

表8 アセトン－ベンゼン－IPA 三成分混合系（溶液成分：アセトン＝3 wt%，ベンゼン＝30 wt%，IPA＝67 wt%）

飽和混合蒸気の1/10000希釈蒸気に対する(a)GCによる分析結果，(b)気液平衡論に基づく理論濃度，括弧はGCの結果に対する相対値（推算値／分析値），(c)VOCモニタに基づく各成分濃度推算値，括弧はGCの結果に対する相対値

(a) GCによる分析結果				
成分	気中濃度 (ppm)		気中組成比	
アセトン	1.12		0.10	
ベンゼン	6.48		0.58	
IPA	3.55		0.32	
(b) 理論値				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)	気中組成比	気中濃度 (ppm)	気中組成比
アセトン	0.81 (0.72)	0.13	1.32 (1.18)	0.12
ベンゼン	2.64 (0.41)	0.41	6.61 (1.02)	0.58
IPA	2.93 (0.83)	0.46	3.44 (0.97)	0.30
(c) 推算値 (VOC モニタ指示値=81 ppm, N=24)				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)		気中濃度 (ppm)	
アセトン	1.06 (0.95)		1.37 (1.22)	
ベンゼン	3.61 (0.56)		6.88 (1.06)	
IPA	4.10 (1.15)		3.57 (1.01)	

表9 アセトン－ベンゼン－IPA 三成分混合系（溶液組成：アセトン＝10 wt%，ベンゼン＝30 wt%，IPA＝60 wt%）

飽和混合蒸気の1/10000希釈蒸気に対する(a)GCによる分析結果，(b)気液平衡論に基づく理論濃度，括弧はGCの結果に対する相対値（推算値／分析値），(c)VOCモニタに基づく各成分濃度推算値，括弧はGCの結果に対する相対値

(a) GCによる分析結果				
成分	気中濃度 (ppm)		気中組成比	
アセトン	3.52		0.27	
ベンゼン	6.00		0.46	
IPA	3.50		0.27	
(b) 理論値				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)	気中組成比	気中濃度 (ppm)	気中組成比
アセトン	2.69 (0.76)	0.34	3.65 (1.04)	0.28
ベンゼン	2.63 (0.44)	0.33	6.16 (1.03)	0.47
IPA	2.61 (0.75)	0.33	3.29 (0.94)	0.25
(c) 推算値 (XP-3120-V 指示値 = 125 ppm, N = 24)				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)		気中濃度 (ppm)	
アセトン	3.54 (1.01)		3.72 (1.06)	
ベンゼン	3.56 (0.59)		6.28 (1.05)	
IPA	3.70 (1.06)		3.25 (0.93)	

表 10 アセトン－ベンゼン－IPA 三成分混合系（溶液組成：アセトン＝5 wt%，ベンゼン＝90 wt%，IPA＝5 wt%）

飽和混合蒸気の 1/10000 希釈蒸気に対する(a)GC による分析結果，(b)気液平衡論に基づく理論濃度，括弧は GC の結果に対する相対値（推算値／分析値），(c) VOC モニタに基づく各成分濃度推算値，括弧は GC の結果に対する相対値

(a) GC による分析結果				
成分	気中濃度 (ppm)		気中組成比	
アセトン	1.56		0.12	
ベンゼン	9.53		0.76	
IPA	1.49		0.12	
(b) 理論値				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)	気中組成比	気中濃度 (ppm)	気中組成比
アセトン	1.58 (1.01)	0.14	2.09 (1.34)	0.17
ベンゼン	9.28 (0.97)	0.83	9.48 (0.99)	0.75
IPA	0.26 (0.17)	0.02	1.07 (0.72)	0.08
(c) 推算値 (XP-3120-V 指示値 = 65 ppm, N = 15)				
成分	理想溶液		実在溶液	
	気中濃度 (ppm)		気中濃度 (ppm)	
アセトン	2.62 (1.68)		2.20 (1.41)	
ベンゼン	15.42 (1.62)		9.95 (1.04)	
IPA	0.46 (0.31)		1.12 (0.75)	

蒸気 1 mL を 1 L チャンバーに注入して測定を行った。

表 8 の(a)～(c)は，アセトン－ベンゼン－IPA 三成分混合溶液の蒸気濃度を測定した結果，理論値と推算した結果を示す。

次に，アセトン，ベンゼンおよび IPA の混合溶液を，それぞれ，液中組成 10 wt%，30 wt% および 60 wt% として調製し，その飽和混合蒸気の 1/10 希釈蒸気 1 mL を 1 L チャンバーに注入して測定を行った。

表 9 の(a)～(c)は，アセトン－ベンゼン－IPA 三成分混合溶液の蒸気濃度を測定した結果，理論値と推算した結果を示す。

更に，アセトン，ベンゼンおよび IPA の混合溶液を，それぞれ，液中組成 5 wt%，90 wt% および 5 wt% として調製し，その飽和混合蒸気の 1/10 希釈蒸気 1 mL を 1 L チャンバーに注入して測定を行った。

表 10 の(a)～(c)は，アセトン－ベンゼン－IPA 三成分混合溶液の蒸気濃度を測定した結果，理論値と推算した結果を示す。

4. 考 察

4.1 多成分濃度推算式の検証

3.1 において，成分と組成比が既知である混合蒸気による多成分濃度推算式の検証結果を示したが，いずれの組成比においても誤差±30%以内で妥当性のある結果が得られた。表 2 (b)に示す相対値を比較すると，②の混合蒸気において若干大きい。混合蒸気は，テドラバッグを利用して，大体の所望の濃度になるように各液体を清浄空気 10 L 中にマイクロシリンジで滴下して調製した。誤差が生じた原因を特定することは難しいが，一つの要因として，この混合蒸気調製工程における各調製に必要な液体の滴下量が少量のために誤差を生じたと考えられる。

4.2 二成分混合系の各成分濃度推算

基礎的な測定として現場において利用される混合溶液を想定して，発生源の直近に相当する飽和混合蒸気を気液平衡論に適用して推算した結果（3.3 参照）に対して考察する。

各混合溶液に対して気液平衡論に適用した理論値と推算値を表 3～5 の(b)と(c)にそれぞれ示し，何れも理

論値と推算値の比較から実在溶液として推算したほうが良い結果が得られた。更に GC による測定結果を、表 3～5 の(a)に示すが、これに対して各成分推算濃度の相対値は、いずれの二成分混合系も実在溶液として推算したほうが 1 に近い。ただし、アセトン-ベンゼン系は、理想溶液と実在溶液の値が比較的近いが、これは、気液平衡曲線図 3 の(a)～(c)を比較すると、(a)のアセトン-ベンゼンの気液平衡曲線の理想と実在の差が小さいことから、これら三種の二成分混合系の中で、最も相互作用が弱いことによるものである。

また、アセトン-ベンゼンの二成分混合系とベンゼン-IPA の二成分混合系は、極性分子と無極性分子の組み合わせであり、異種間相互作用としては双極子-誘起双極子相互作用で、一般的に双極子-双極子相互作用よりも静電的には弱い相互作用であるが、経験的に得られるウィルソン定数に基づいて算出した活量係数を適用した気液平衡曲線（実線）との傾向は良く一致している。混合成分として、永久双極子モーメントの大きい成分を含有する場合、双極子-誘起双極子相互作用の誘起力は大きくなるので、注意して推算する必要がある。今回の二成分混合系においては実在溶液として推算したほうが良好な結果が得られる。

4.3 三成分混合系の各成分濃度推算

本項では、3.4 の結果に対して考察する。まずは、酢酸エチル-トルエン-*m*-キシレンの三成分混合系については、双極子モーメントが大きい酢酸エチル、双極子モーメントが同程度で非常に小さいトルエンと *m*-キシレンの組み合わせで、酢酸エチルの含有量が結果を左右することが予想される。この三成分混合系で、酢酸エチル、トルエンおよび *m*-キシレンの混合溶液の液中組成が、それぞれ 3 wt%，30 wt% および 67 wt%（表 6 参照）と、酢酸エチルの含有量を増やした 25 wt%，25 wt% および 50 wt%（表 7 参照）の二種類の三成分混合溶液の場合の結果を比較すると、表 6 の(a)に示す酢酸エチル 3 wt% の含有量の少ない三成分混合系は理想溶液として扱っても誤差が小さいが、表 7 に示す酢酸エチル含有量を増やして 25 wt% とした三成分混合系は、実在溶液として扱ったほうが誤差は小さい結果が得られた。GC による測定では、いずれの混合溶液からの混合蒸気の濃度と組成比は、実在溶液としての推算値に近い結果であった。しかしながら、実用上においては、いずれの混合溶液の組成

で、理想溶液としても実在溶液として推算しても誤差の値から問題ないと考える。

ここで、それぞれの成分に対する二成分混合系の組み合わせの気液平衡曲線を図 3 の(d)～(f)にそれぞれ示すが、これらの二成分混合系の組み合わせの気液平衡曲線の結果からも、図 3 の(d)に示す極性が非常に小さいトルエンと *m*-キシレンの組み合わせは理想溶液として扱っても問題ないが、この三成分混合系の場合、図 3 の(e)および(f)の気液平衡曲線の結果より、極性の大きい酢酸エチルの含有量に依存することが想定され、このことが結果に反映したものと考えている。

次に、アセトン-ベンゼン-IPA の三成分混合系については、3.3 と 4.2 の二成分混合系の各成分濃度推算の結果と考察したことを踏まえて、アセトン、ベンゼンおよび IPA の混合溶液の液中組成が、それぞれ 3 wt%，30 wt%，および 67 wt%（表 8 参照）と 10 wt%，30 wt% および 60 wt%（表 9 参照）と 5 wt%，90 wt% および 5 wt%（表 10 参照）の 3 種の混合系について比較する。いずれの組成も、実在溶液として推算したほうが GC による測定結果に対して、各成分の相対値は 1 に近い結果となった。この系は、極性の大きいアセトンと IPA の二成分を含んでいることから、この成分の含有量が著しく少ない場合を除いて、双極子-誘起双極子相互作用と双極子-双極子相互作用が組成によらず結果に反映した。また、GC による測定結果についても、表 8～10 の(a)に示すが、実在溶液としての理論値に近い結果である。多成分混合系の成分濃度を推算する場合は、比較的大きい永久双極子モーメントを持つ成分が複数含有する場合は、実在溶液を想定して活量係数を算出して推算したほうが精度の高い結果が得られる。

5. 結 論

有機溶剤を扱う現場では、混合有機溶剤の蒸気として存在することが多いが、熱線型の MOS センサを搭載した VOC モニタを用いた気中濃度測定の基礎的な検討として、あらかじめ調整された混合蒸気を利用して、多成分濃度推算式に妥当性があることを確認した。次に、あらかじめ調製された混合溶液から一定の組成比で揮発する条件のもと、気液平衡論に基づくウィルソン式を利用することに問題ないことが確認できた。これらのことから、熱線型の MOS センサを搭

載した VOC モニタで測定された値から混合有機溶剤の組成を基に各成分別の気中濃度の推算が可能となり、有機溶剤を取り扱う作業環境において、よりきめ細やかなリスク評価が可能となるものと考ええる。

参 考 文 献

- 1) 戴田十司. 混合有機溶剤取扱作業場における検知管の活用に関する検討. 作業環境 2018 ; 39(4) : 37-46.
- 2) Fredenslund A, Jones RL, Prausnitz JM. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. AIChE Journal 1975 ; 21(6) : 1086-1099.
- 3) Wilson GM. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. J. Am. Chem. Soc. 1964 ; 86(2) : 127-130.
- 4) 小堀衛, 西野入修, 戸上善夫, 工藤光弘, 大江修三. 労働衛生における気液平衡の活用 (第1報: 気液平衡データを得るための自動分析法の検討). 第36回日本労働衛生工学会抄録集 1996 : 75-76.
- 5) 岡村慎吾, 小堀衛, 斎藤秀弥, 荒井久美子, 山田憲一, 工藤光弘, 大江修造. 労働衛生における気液平衡の活用 (第2報: 液相組成に著しい変化のない有機溶剤取扱作業の気中有機溶剤濃度比). 第36回日本労働衛生工学会抄録集 1996 : 77-78.
- 6) 岡村慎吾, 小堀衛, 山田憲一, 大江修造. 労働衛生における気液平衡の活用 (第3報: 溶剤製品に含有する成分の組み合わせと気液平衡データ). 第37回日本労働衛生工学会抄録集 1997 : 39-40.
- 7) Ohishi T, Kitagawa Y, Mitsunashi H, Nakatani M. Development of Hot Wire Semiconductor Type High Sensitive VOC Sensors. Proceedings of the 64th Chemical Sensor symposium 2018 ; 34 (Supplement B) : 76-78.
- 8) 吉栄康城, 伊藤達也, 中山綾香, 山田憲一, 岡村慎吾. 熱線型半導体式 VOC モニタを用いた混合有機溶剤を取り扱う作業場での成分毎の蒸気濃度推定に関する検討 (その1). 第58回日本労働衛生工学会講演抄録集 2018 : 152-153.
- 9) 新コスモス電機(株). 混合有機溶剤蒸気の成分濃度推定シート ダウンロードページ. VOC リアルタイムモニタ「XP-3129-V」各種化学物質 対応表.
https://www.new-cosmos.co.jp/product/ra_download/