

大气中VOC 连续监测技术

公益社团法人日本环境技术协会
大气分会 常务委员
藤原 雅彦

目 录

- VOC检测市场与测定原理
- NMHC以外的大气中VOC的连续检测
- 环境技术验证项目（VOC等简易检测）
- 有关VOC对策的连续检测
- 有关VOC的最近的连续监测
- 国际标准化（ISO）的动向

VOC检测市场与测定原理

测定原理	测定成分	测定周期	大气		固定排放源	
			大气环境	室内环境	燃烧排气	涂装·粘合 印刷·清洗
气相色谱-氢火焰离子化检测法 (GC-FID)	THC、CH ₄ 、n-CH ₄ 石油类VOC全部	连续 高感度	○	○	○	
选择燃烧式+氢火焰离子化检测法	THC、CH ₄ 、n-CH ₄	连续 高感度	○	○	○	
气相色谱+光离子化检测法 (GC-PID)	BTX、BTT	连续 高感度	○	○		
氢火焰离子化检测法 (FID)	TVOC	连续	×	×	○	○
催化氧化NDIR法	TVOC	连续	×	×	×	○
光离子检测法 (PID)	TVOC	连续 间歇			○	○
半导体传感器	TVOC	连续 间歇			○	○
接触燃烧式	TVOC、CH ₄	连续 间歇			○	○
气相色谱+半导体传感器	苯、甲苯、二甲苯、 乙基苯、苯乙烯	批处理	○	○		○
傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR)	单个成分	连续	×	×	○	○
气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)	单个成分	间歇	○	○	○	○

NMHC以外的大气中VOC的连续检测

有害大气污染物

● **有害大气污染物**：即使是低浓度，但长期暴露也会对人体健康带来危害的（以 21 种物质为对象）的物质。

■ **设定了环境标准的物质（4种）**

苯、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯甲烷

■ **为减少健康危害设定了指针值的物质（9种）**

丙烯腈、氯乙烯单体、氯仿

二氯乙烷、汞及其化合物、镍化合物、
砷及其化合物、丁二烯、锰及其化合物

■ **没有设定环境标准等的其他有害物质（8种）**

乙醛、氯甲烷、铬及其化合物、

环氧乙烷、甲苯、铍及其化合物、

苯并[a]芘、甲醛

大气环境标准与方法（有害大气污染物）

项目	环境上的条件 (环境标准)	测定方法（公定法）
苯	年平均值 0.003mg/m ³ 以下	标准法为利用气相色谱质谱仪对以采样罐或捕集管采集的样本进行测定。亦可使用经确认与标准法具有同等或以上性能的测定方法。
三氯乙烯	年平均值 0.2mg/m ³ 以下	
四氯乙烯	年平均值 0.2mg/m ³ 以下	
二氯甲烷	年平均值 0.15mg/m ³ 以下	
二噁英类	年平均值 0.6pg-TEQ/m ³ 以下	利用高分辨力的气相色谱质谱仪，对使用滤膜后段安有聚氨酯泡沫套筒的气体采样器采集的样本进行测定。

有害大气污染物监测（2015年）

地点属性	苯	三氯乙烯	四氯乙烯	二氯甲烷
环境标准值	3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
一般大气环境	216 (0.91)	248 (0.43)	253 (0.15)	235 (1.5)
固定发生源周边	83 (1.2)	43 (0.79)	38 (0.16)	58 (2.6)
路边	88 (1.1)	61 (0.47)	60 (0.12)	57 (1.5)
路边固定发生源周边	11 (1.3)	1 (0.71)	1 (0.19)	5 (1.3)
合计	398	353	352	355

● 数值为监测点数，（ ）的数值为平均浓度<单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ >

※ 没有超过环境标准的地点（2015年度）

※ 监测点为每月监测频度1次以上的，进行了1年监测的地点数

有害大气污染物监测（2015年）

地点属性	丙烯腈	氯乙烯单体	氯仿	二氯乙烷	丁二烯
指针值	2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
一般大气环境	222 (0.056)	227 (0.031)	230 (0.22)	225 (0.15)	226 (0.084)
固定发生源周边	51 (0.20)	47 (0.11)	50 (0.44)	55 (0.48)	44 (0.18)
路边	55 (0.076)	56 (0.028)	54 (0.24)	57 (0.14)	95 (0.14)
路边固定发生源周边	1 (0.24)	0	3 (0.15)	0	2 (0.25)
合计	329	330	337	337	367

● 数值为监测点数，（ ）的数值为平均浓度<单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ >

※ 没有超过环境标准的地点（2015年度）

※ 监测点为每月监测频度1次以上的，进行了1年监测的地点

数

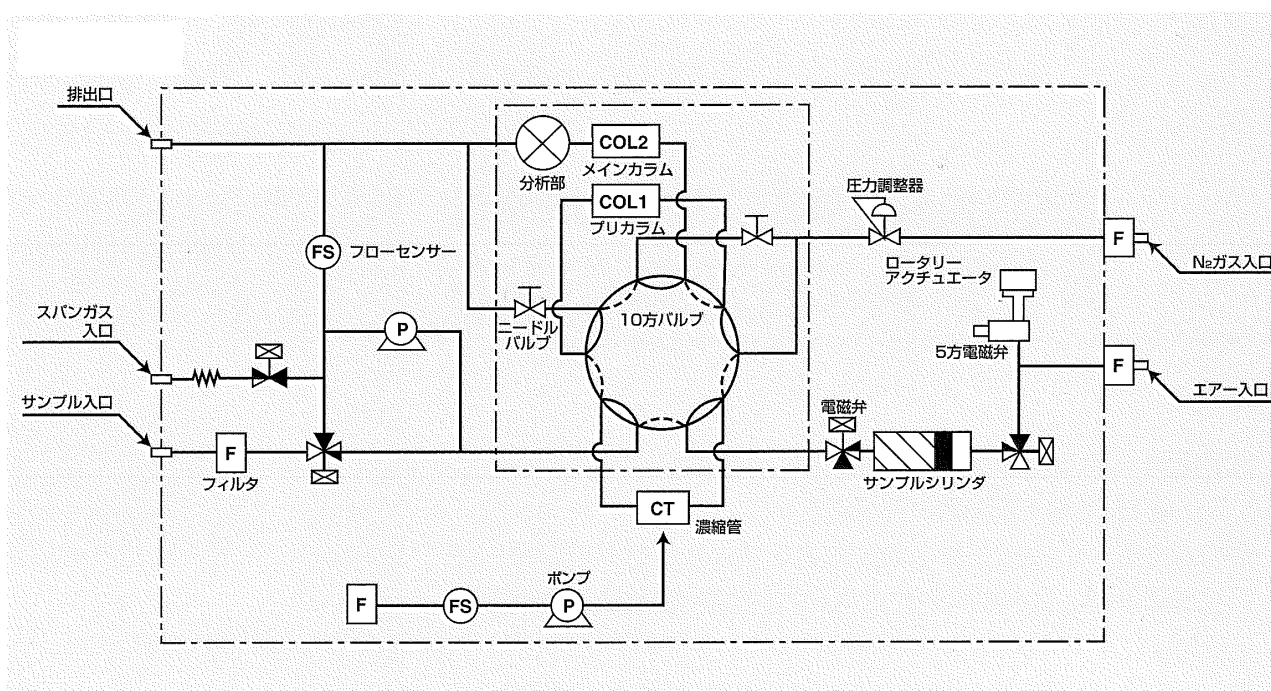
大气中BTX及BTT的连续检测

BTX: 苯、甲苯、二甲苯
BTT: 苯、三氯乙烯、四氯乙烯

- 测定对象: 大气中的苯、甲苯、二甲苯
或 苯、三氯乙烯、四氯乙烯
- 测定原理: 吸附捕集/热脱附试样导入、
气相色谱方式/光离子化检测法 (GC/PID)
- 测定范围: 0~50/100/250ppb (BTX)
0~20/50/100/200ppb (BTT)
- 最小检出感度 (2σ): 0.3 ppb以下
- 重复性: ±2.0%FS
- 测定周期: 10分钟

※EU⇒BTEX测定 (苯、甲苯、乙基苯、二甲苯)

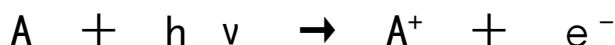
BTX及BTT的连续检测



光离子化检测法（PID法）

● 光离子化检测法（PID 法）

光离子化检测法（PID 法）是以紫外线（10.6eV）辐射将样本气体电离，通过测量其离子量（离子电流值），检测其有无相关成分及浓度。可检出的为**离子化能量在10.6eV 以下的VOC**。离子化能量因不同的样本气体（A）而不同。



此外，对于**各VOC 成分具有选择性**，不是对总VOC 进行检测，而是**特定的VOC测定**，不同的设施可以利用该选择性进行测定。

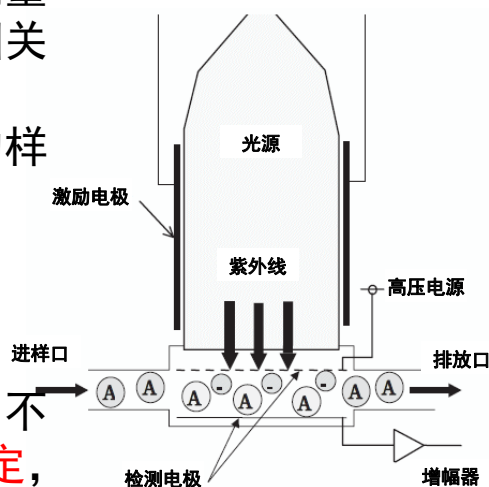
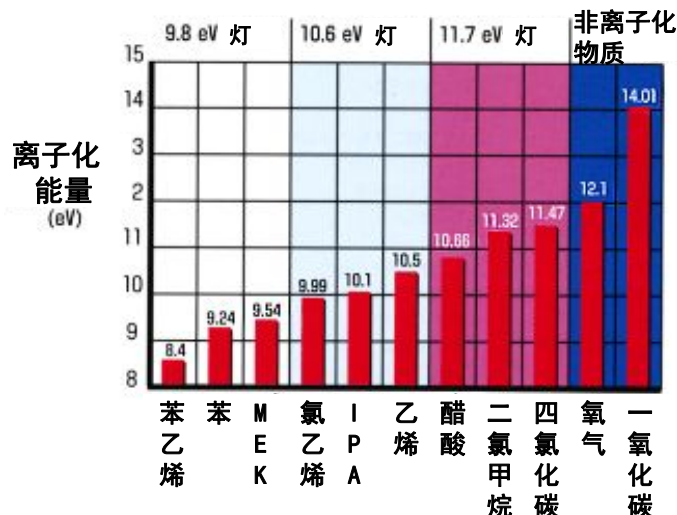


图5 PID法的测定原理

出处：日本电气检测器工业会环境检测器指南

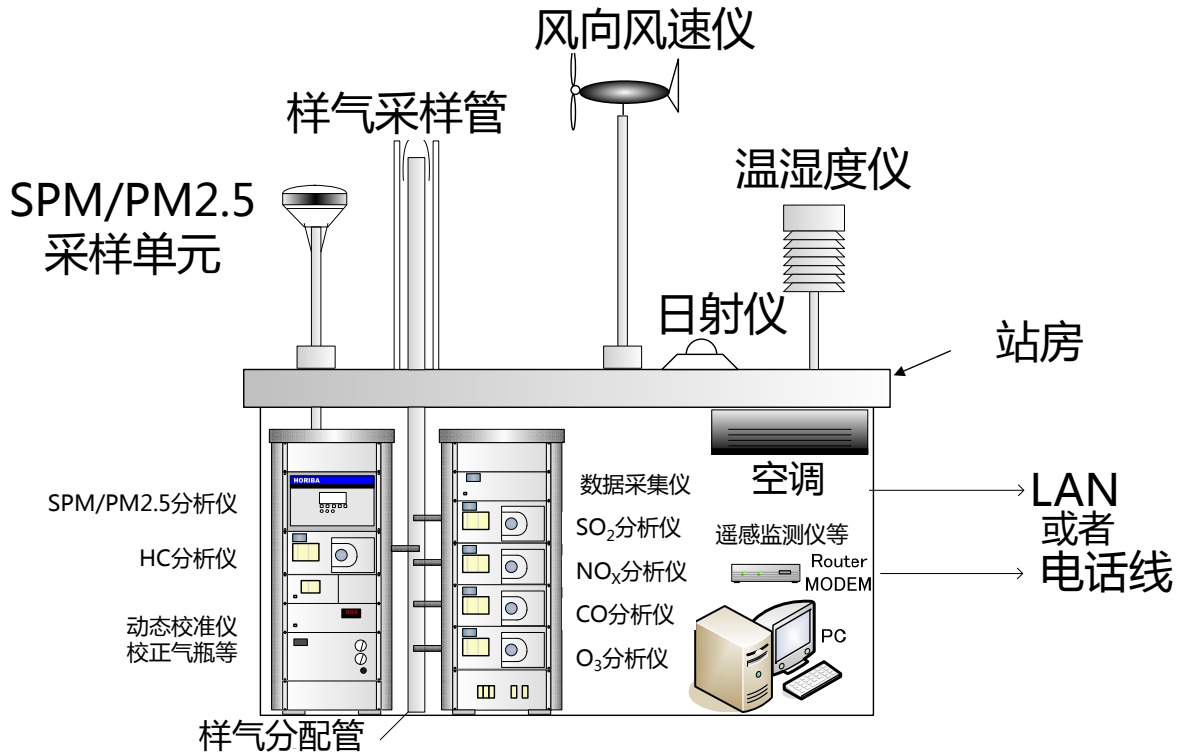
光离子化能量

光离子化检测器PID，因离子化能量不同，可测定的VOC也不同。通常使用10.6eV灯。根据测定对象不同，也会选择11.7eV灯。



出处：环境省 环境技术验证项目网页

大气监测系统现状例（固定站房型）



VOC测定仪 总结

	GC/MS法	FID法	NDIR法*	PID法
	Gas Chromatography	氢火焰离子化检测器	红外线检测法	光离子化检测器
特点	多种VOC的测定: VOCs	TVOC的测定	TVOC的测定	TVOC的测定
	不适合连续测定	可连续测定 需要燃料(氢)	可连续测定 不需燃料	仪器的成本低、适合简便测定
	测定TVOC需加上各成分的计算	有可测成分和不可测成分	通过氧化触媒转换为CO2进行测定。不容易出现因成分不同的差异。	有可测成分和不可测成分
		仪器测定误差较小	需在装置上下功夫, 以避免CO2的影响	

在日本的公定法

ISO 13199:2012 Stationary source emissions — Determination of total volatile organic compounds (TVOCs) in waste gases from non-combustion processes — Non-dispersive infrared analyzer equipped with catalytic converter



FID法



NDIR法

ETV（环境技术验证项目）

Environmental Technology Verification

环境技术验证项目（ETV）

■ 何谓环境技术验证项目？



出处：环境省 环境技术验证项目网页

验证试验的观点

观点	内容
可靠性	<ul style="list-style-type: none"> ○是否能在各实证对象技术用途所需的精度范围内，做出具有可靠性的测定。 <ul style="list-style-type: none"> • 个别气体的测定结果（重复性、干扰成分的影响等测定结果的可靠性）。 • 模拟气体的测定结果（重复性、线性等测定结果的可靠性）。
实用性	<ul style="list-style-type: none"> ○产品规格和测定性能等，是否适合现场的使用。 <ul style="list-style-type: none"> • 从模拟气体的测定结果进行实用性(用途范例)研究。 • 对于是否能够按照技术规格书或操作说明书，实现正常的操作、校正进行确认和评估。
便捷性	<ul style="list-style-type: none"> ○产品规格和操作规程等是否简单易行。

出处：环境省 环境技术验证项目宣传资料

验证试验项目及其观点

项目	指标	观点			方法	
		可靠性	实用性	便捷性	文件	试验
1. 个别气体测定的评估项目（文件确认+实测）						
① 测定范围			○		○	—
② 重复性	偏差等	○			○	◎
③ 线性	相关等	○			○	◎
④ 干扰影响试验	比率等	○			○	◎
⑤ 应答时间	时间	○	○		○	◎
⑥ 相对灵敏度	比率等		○		○	—
⑦ 再现性	偏差等	○			—	◎
2. 模拟气体测定的评估项目（实测）						
① 测定范围			○		○	—
② 重复性	偏差等	○			○	◎
③ 线性	相关等	○			○	◎
④ 干扰影响试验	比率等	○			○	—
⑤ 应答时间	时间	○	○		○	◎
3. 现场实测气体测定的评估项目（选项）						
① 重复性	偏差等	○			—	◎
② 与公定法的比较	相关等		○		—	◎

出处：环境省 环境技术验证项目宣传资料

试验用气体的种类

- 个别气体的测定（必须）

使用验证对象产品可测定的、**具有代表性的一种气体**（个别气体：例如**甲苯**、二氯甲烷等），进行重复性、干扰成分影响等基本性能试验。

- 模拟气体的测定（必须）

对实际现场（工程）中预想的**复数气体成分的混合样本**（模拟气体）进行测定。考虑**干扰影响因素**进行气体的选择。

- 现场实际样气的测定（任意验证项目）

现场测定相关的项目为任意验证项目（**选项**）。对于申请者的要求，验证机构如认为可进行样本气体即实际样气的采集或测定，并可完善验证试验的即可实施。

出处：环境省 环境技术验证项目宣传资料

验证试验实际业绩（1）

产品名称	测定成分	测定范围	测定原理
VOC简易测定系统 (型号: VOC-1)	VOC	200-400ppmC	检测管式
便携式VOC传感器 (型号: VOC-121H)	TVOC	1-2500ppm 10-25000ppm	IER法
便携式TVOC监视器 (FTVR-02)	各种VOC (甲苯换算)	1-3000ppm	半导体传感器
气体泄漏探测器 (GL-103)	VOC	0-100/1000/ 10000ppmC	氢火焰离子化 检测法 (FID)
VOC监视器 (VM-501)	各种VOC (甲苯换算)	1-2500ppm 10-25000ppm	IER法



VOC-1



VOC-121



FTVR-02



GL-103



VM-501

※ IER法：基于高分子薄膜膨润的干涉增幅反射法

出处：环境省 环境技术验证项目网页

验证试验实际业绩 (2)

产品名称	测定成分	测定范围	测定原理
PGM-7340	各种VOC	1ppb-10000ppm 0.01-2000ppm	光离子化 (PID法)
ToxiRAE ProPID	各种VOC	0.1-99.9ppm 100-2000ppm	光离子化 (PID法)
个人用TVOC监视器 (FTVR-01)	各种VOC (甲苯换算)	0-1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0-10 mg/m^3	半导体传感器
VOC成分浓度监视器 (FTVR-06)	苯、甲苯、乙基苯 二甲苯、苯乙烯	10-100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 100-1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	GC+ 半导体传感器



PGM-7340



PGM-1800



FTVR-01



FTVR-06

出处: 环境省 环境技术验证项目网页

验证试验实际业绩 (3)

产品名称	测定成分	测定范围	测定原理
便携式气体分析装置 (XG-100V: 低浓度用)	苯、甲苯、乙基苯、 二甲苯、苯乙烯	1-1000ppb	GC+ 半导体传感器
便携式气体分析装置 (XG-100V: 高浓度用)	苯、甲苯、乙基苯、 二甲苯、苯乙烯	0.5-250ppm	GC+ 半导体传感器
简易VOC监视器 (VM-603)	VOC	5-100ppm 25-2500ppm	IER法
传感气相色谱仪 (SGVA-P2)	苯、甲苯、乙基苯、 二甲苯、苯乙烯	5-1000ppb	GC+ 半导体传感器



XG-100V



VM-603

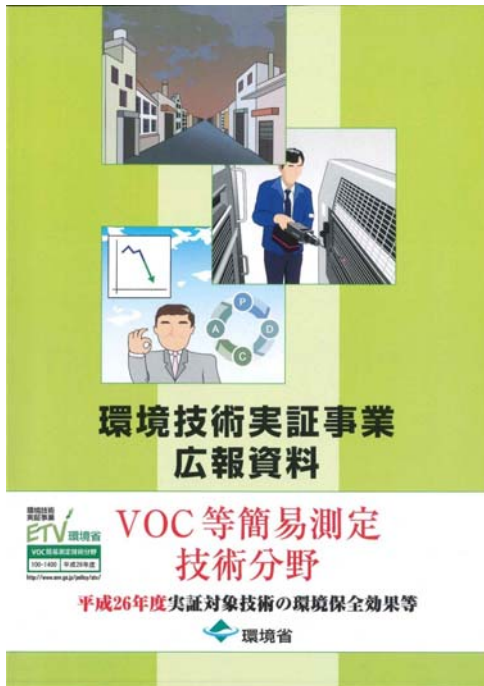


SGVA-P2

※ IER法: 基于高分子薄膜膨润的干涉增幅反射法

出处: 环境省 环境技术验证项目网页

环境技术验证项目宣传杂志及报告书



环境技术验证项目宣传资料



验证试验结果报告书<详细版>

ETV的国际动向

ETV相关的国际动向

■ 背景

- 环境技术验证 (ETV) 制度始于加拿大和美国。
- 美国、加拿大、EU、日本、韩国、丹麦、菲律宾等已实施
- 由各个国家分别建立起来的，因而不具备互换性。
- 需要开展国际合作和相互认证。

■ ISO化动向

- 2012. 10 ISO化建议书 (加拿大) 已获ISO秘书处正式受理。
- 2013. 2 TC207 (SC4) 确定将开展ISO化探讨工作。
- 2015. 6 DIS 14034 (Draft International Standard)
- 2016. 8 FDIS 1034 (Final Draft International Standard)

[Environmental management--Environmental technology verification\(ETV\)](#)

各国的ETV体制与实际业绩（案例）

■美国

- 美国国家环保局研究开发室（USEPA）
- 始于1997年，已有260多项验证成果

■加拿大

- ETV加拿大环保技术推广中心（OCETA投资）、与加拿大环境部签订验证许可合同
- 始于1997年，已有60多项验证成果

※OCETA : Ontario Centre for Environmental Technology Advancement



有关VOC对策的连续检测

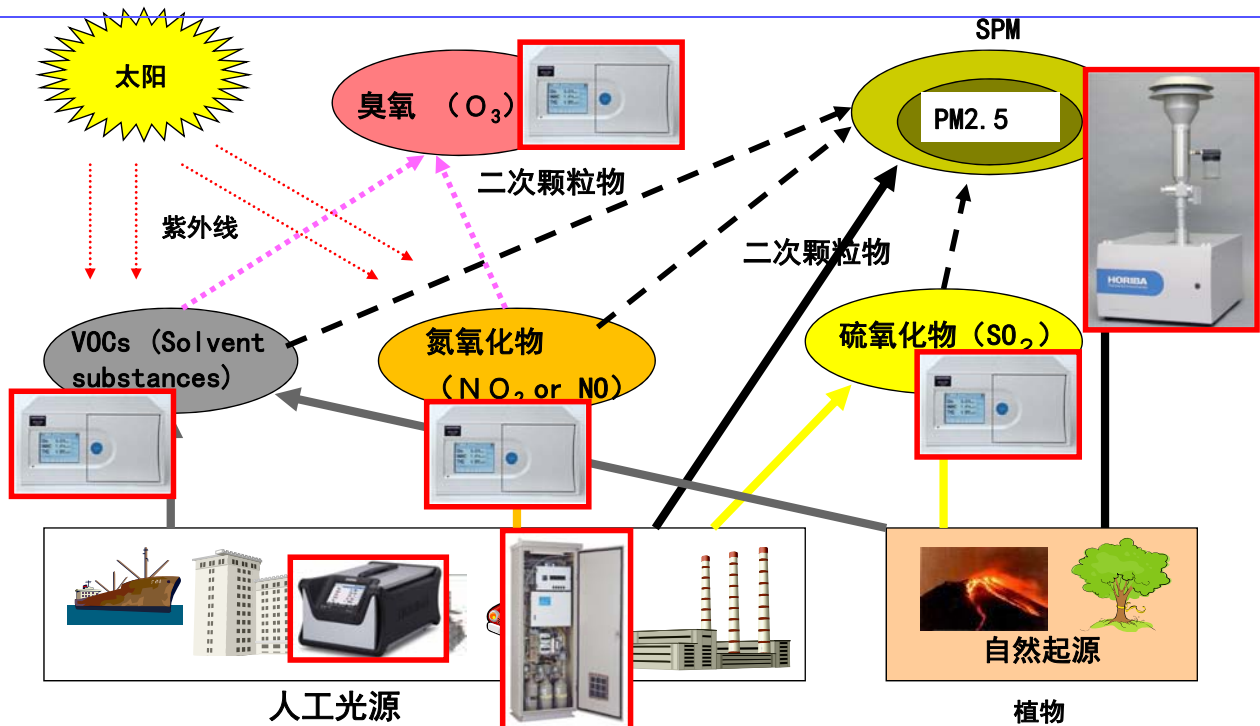
光化学氧化剂与VOC的关系及管控

VOC（挥发性有机物）是大气中经光化学反应、物理反应等，生成光化学氧化剂和悬浮颗粒物（SPM）的原因物质之一。

鉴于大气污染防治法中基于对于VOC排放量多，对于大气环境影响大的设施适用排放口的排放浓度限制，并通过与企业自行开展排放控制的自主措施相结合的制度（最佳组合）的理念对控制VOC的排放量做出了规定，因而需要为进一步促进企业开展自主措施提供支持。

出处：环境省 环境技术验证项目网页

大气中臭氧以及细颗粒物的生成



VOC与大气中OH自由基或氮氧化物反应后产生臭氧、变化成蒸汽压低的物质，在大气中以颗粒状态存在。

固定发生源排放的VOC检测方法

固定排放源排放的CH₄以外的VOC气体的检测方法（FID法）

■ 氢火焰离子化检测法（FID法）

- 使用大气污染监测用分析仪，用稀释器将样品稀释。
- 样品稀释倍率为10倍~100倍左右
- 测定原理 选择燃烧式+氢火焰离子化检测法（FID法）

※选择燃烧式：使VOC气体中CH₄以外的所有气体燃烧，通过计算经过燃烧催化的样气和未燃烧催化的样气的差量浓度，检测CH₄以外VOC气体浓度的方法。

■ 氢火焰离子化检测法（FID法）+CH₄分析仪（NDIR法）

- THC（FID法）的分析仪和CH₄分析仪（NDIR法）组合使用。
- 从THC分析仪的浓度输出减去CH₄分析仪的浓度输出，计算出浓度。

固定发生源排放的VOC检测方法

固定排放源排放的CH₄以外的VOC气体的检测方法（NDIR法）

■ 催化氧化NDIR法+CH₄分析仪

- ISO13199 (Stationary source emission-Determination of total volatile organic compounds(TVOC) in waste gases from non-combustion process-Non dispersive infrared analyser equipped with catalytic converter)定义的VOC氧化催化+NDIR法装置上安装CH₄分析仪（NDIR法），通过两个分析仪的演算，计算得出CH₄以外的VOC浓度。

■ 红外线吸收（NDIR法）

- 使用HC的红外线吸收波长3.4 μ 进行检测。
- CH₄的红外线吸收为3.3 μ，可实现分离。
- 固定发生源用分析装置即可应对。

※CH₄和HC的红外线吸收波长相近，因各物质浓度的平衡受到干扰影响，故可能会出现测定误差。

固定发生源排放的VOC检测方法

固定排放源排放的CH₄以外的VOC气体的检测方法（其他）

■ FTIR法

・使用傅立叶变换红外光谱仪（FTIR）分别检测个别VOC成分，经合计得出CH₄以外的VOC浓度。

※ISO正在探讨将FTIR用作个别VOC的检测手法

大气细颗粒物成分连续分析

PM_{2.5}由复数成分构成，其组成因场所和时间等而变化，因此，要解析污染原因和采取有效对策，必须对构成PM_{2.5}的成分进行分析。

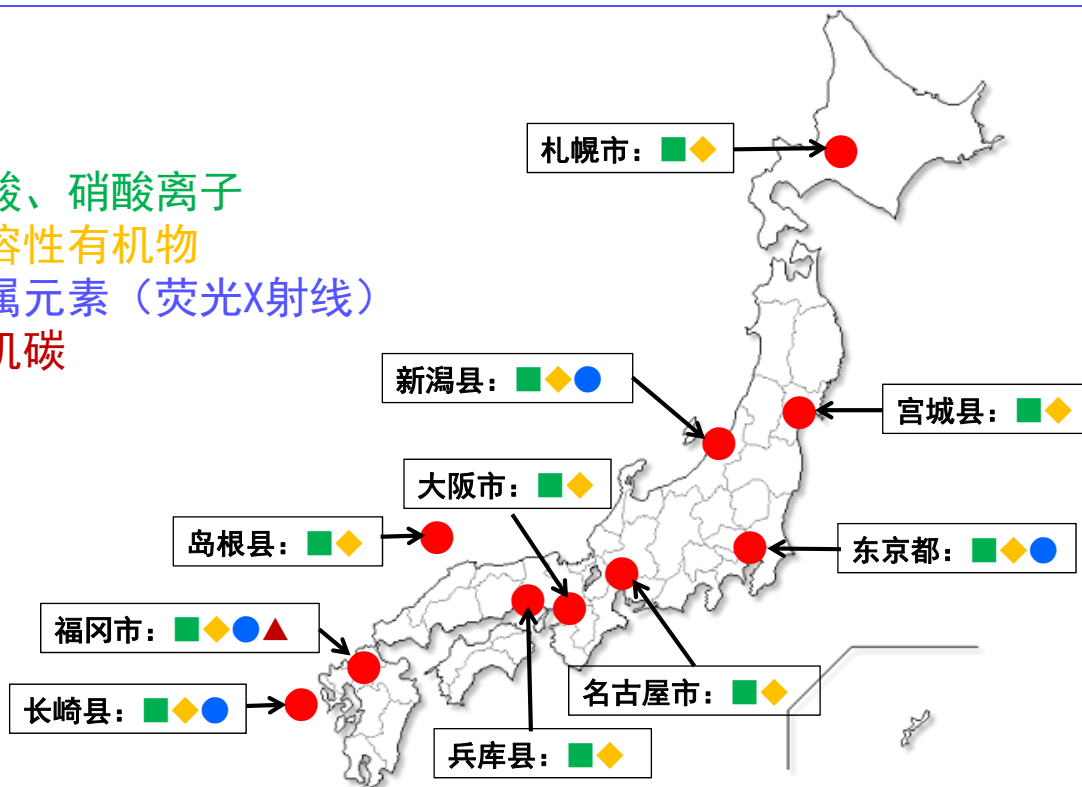
- 每个季节（春夏秋冬）分别进行两周测定（全国180个地点）
⇒测定期间以外无法掌握PM_{2.5}的成分。
- 解析原因，实施相关对策需要连续性的数据



2017年度开始连续监测

2017年度监测点和测定对象

- 硫酸、硝酸离子
- ◆ 水溶性有机物
- 金属元素（荧光X射线）
- ▲ 有机碳



PM2.5自动成分分析仪的开发



质量浓度测定
元素浓度测定
采样滤膜成分

测定对象	PM2.5 质量浓度计元素浓度
测定原理	β射线法 (质量浓度) 能量分散型荧光X射线 (元素浓度)
采样时间	1小时 (测定时间可变更)
测定元素	Al(13) ~ U (92)
颗粒图像	CCD相机 (彩色)
尺寸	430mm(W) X 550mm(D) X 285mm(H)

■ : 検出可能元素

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Ha	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
ランタノイド		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
アクチノイド		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

出处: 堀场制作所

发生源与指标成分

无机元素

质量浓度小，但能确定发生源的信息丰富

成分名	海塩粒子	土壤	道路粉じん	自動車排気	ブレーキ粉じん	タイヤ粉じん	鉄鋼工業	石油燃焼	廃棄物焼却	野焼き
Na	○								○	
Al		○	○							
Si										
K									○	○
Ca		○	○				○			
Sc		○	○							
Ti		○	○		○		○	○		
V										
Cr							○		○	
Mn							○			
Fe			○		○		○			
Ia										
Th										
Pb										
...										

主要发生源	物质名称
土壤	铝、钙 等
石油燃烧	钒、镍 等
煤炭燃烧	铁、铝、砷 等
水泥工业	钙 等

出处：摘自环境省、无机元素测定法

离子浓度连续分析

●测定原理与测定范围

- 质量浓度：β射线吸收法 0~1mg/m³
- 酸碱度：使用pH指示剂的分光光度法
[H⁺] 10~1000 nmol/m³
- 硫酸离子：使用光散射检测器的比浊法 0~300 nmol/m³
- 硝酸离子：紫外分光光度法 0~200 nmol/m³
- 水溶性有机化合物：紫外分光光度法 0~5 μg-C/m³
- 元素碳：近红外光散射法 0~5 μg/m³

空气中离子监测

- 测定原理
离子色谱
- 测定成分
硝酸盐、硫酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、氯化物、铵、
钠、钙、钾、镁、氯化氢、
硝酸、二氧化硫、氨
- 检出限：0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (小时)
- 时间分辨率：1小时

国际标准化 (ISO) 动向

国际标准化动向

溶剂工艺排放的废气中的挥发性有机化合物 (VOC) 的个别成分浓度测定法相关的标准化

■ FTIR法

- 使用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 对个别VOC进行检测。

下述ISO中, 使用TC146 (Air Quality) /SC1 (Stationary Source Emissions) 应对。

BS ISO 20264 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of individual volatile organic compounds (VOCs) in waste gases from non-combustion processes

日本环保技术协会 (JETA)

用环境检测技术为保护地球环境做出贡献

谢谢

Thank you very much