

# VOC监测相关的讲座

## FID法VOC连续监测

公益社团法人 日本环境技术协会  
大气部会 主任技术员 加贺 健一郎  
2017年10月26日

# ◆今天要讲的内容

- 关于采样
- 关于NMHC测定仪
- 关于GC-FID法
- 关于选择燃烧-FID法
- 关于测定的注意事项

# 关于采样

# ◆大气测定的采样①

## 个别采样管法

每个测定仪分别设置采样管的方法。由于在采集气体污染物时会出现**采样管吸附样品的问题**，因此个别采样管法适用于**从大气样品采样点到测定仪的采样管长度在5m以内**的情况。为了防止雨水等进入，采样管的前端装上漏斗等并使之向下弯曲。同时注意配管的弯曲度不要过大。

## 集中采样分配管法

用鼓风机（涡轮风扇等）将大气样品从采样点大量吸引采集到室内，在室内分配给各测定仪的方法。**在采集气体污染物时，从大气样品采样点到测定仪的采样管长度达到5m以上时，因大气样品与采样管的接触时间过长会出现吸附等问题，因此采用鼓风机强制吸引的方式。**

# ◆大气测定的采样②

## 采样管的材质

对于吸附性强的NMHC，使用**吸附性小的聚四氟乙烯管或硬质玻璃管**。

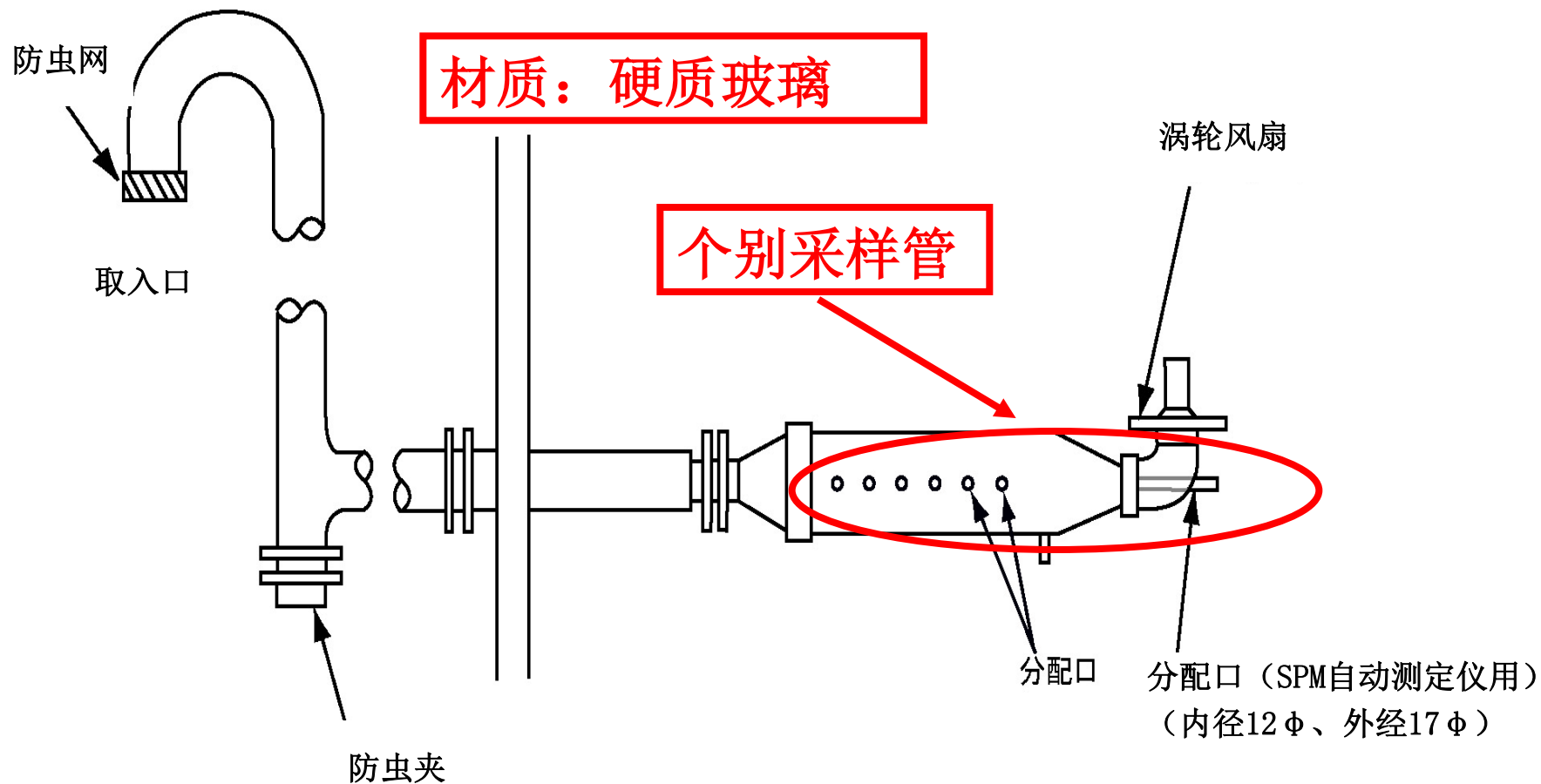
## 采样口的高度

基本理念：大气样品的采样位置应在人通常生活，呼吸的高度进行。

基于上述理念，设在**离地面1.5m以上10m以下**的位置。然而，如果存在高层住宅楼等高于地面10m以上的位置仍有众多人生活的情况，或用地难以确保等的情况，在设定采样口时应尽量满足以下条件。

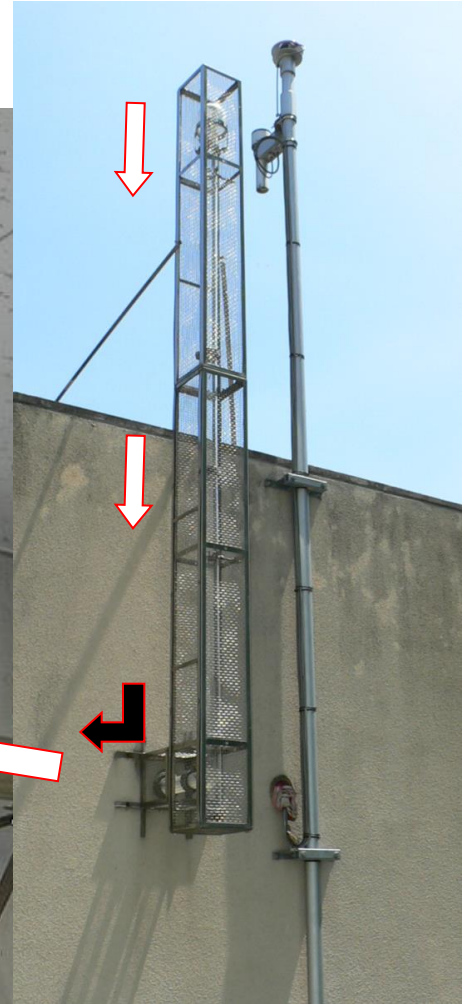
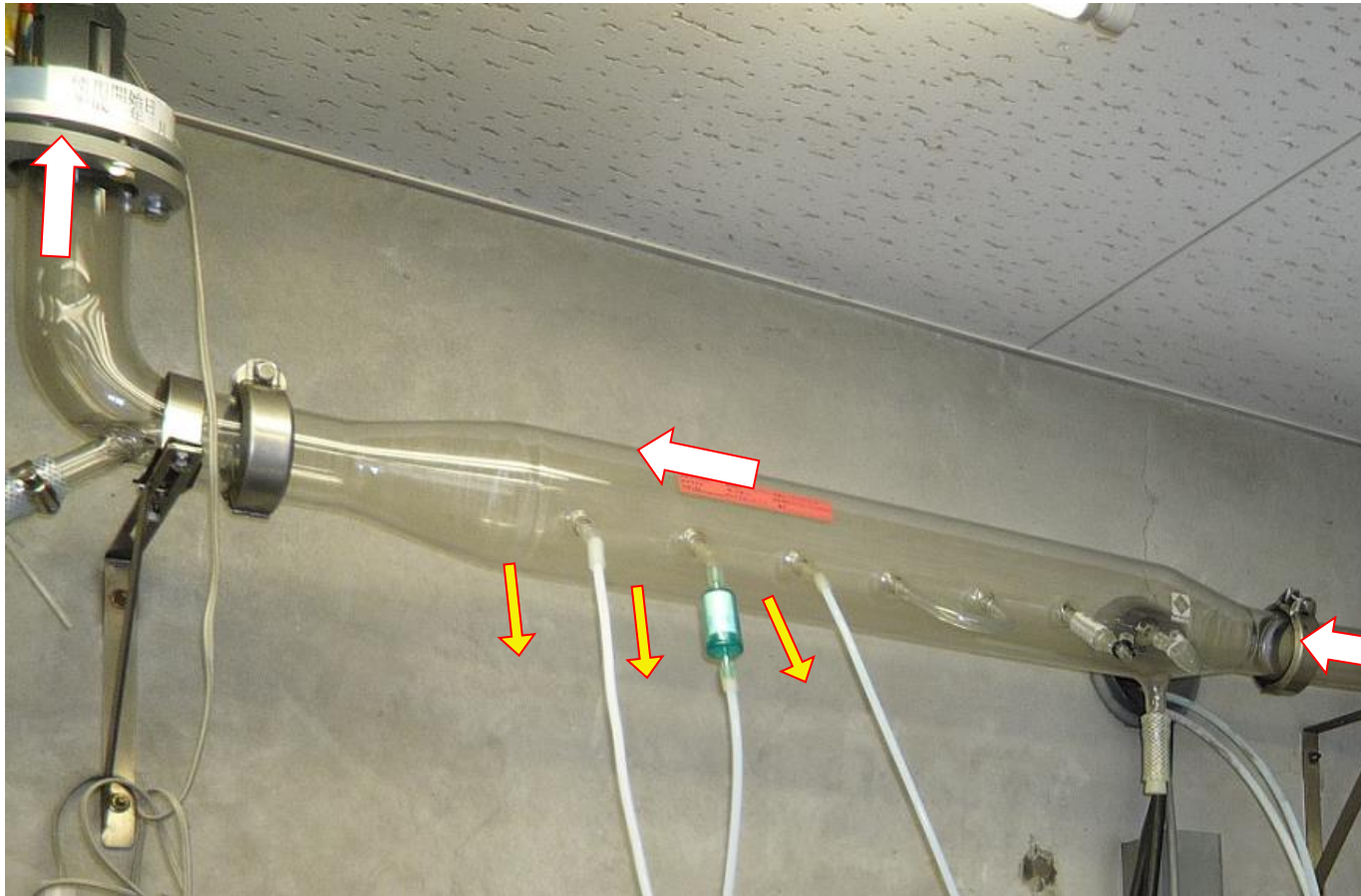
- i 采样口高度不超过30m。
- ii 在临近地点的离地面1.5m以上10m以下的采样口连续进行一个月以上的平行测定，将测定结果进行比较，小时值的日平均值的平均差应不超过大气环境标准下限值的1/10。另外，为掌握四季变化带来的影响，这样的平行测定按四个季节应1年进行4次以上。

# ◆ 大气测定采样举例

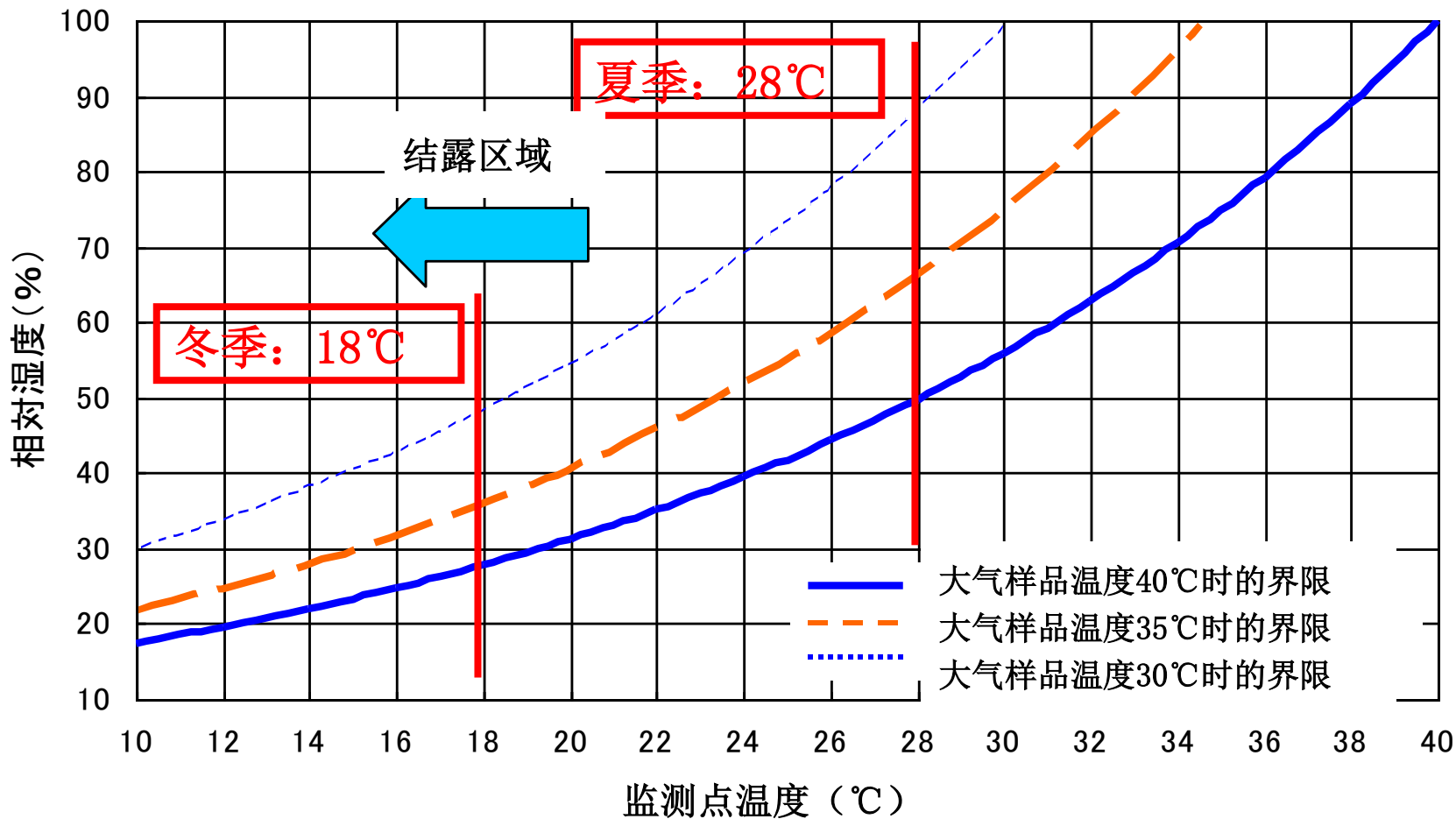


出处：环境大气连续监测实务推进手册 第三版

# ◆ 大气测定采样举例 ②

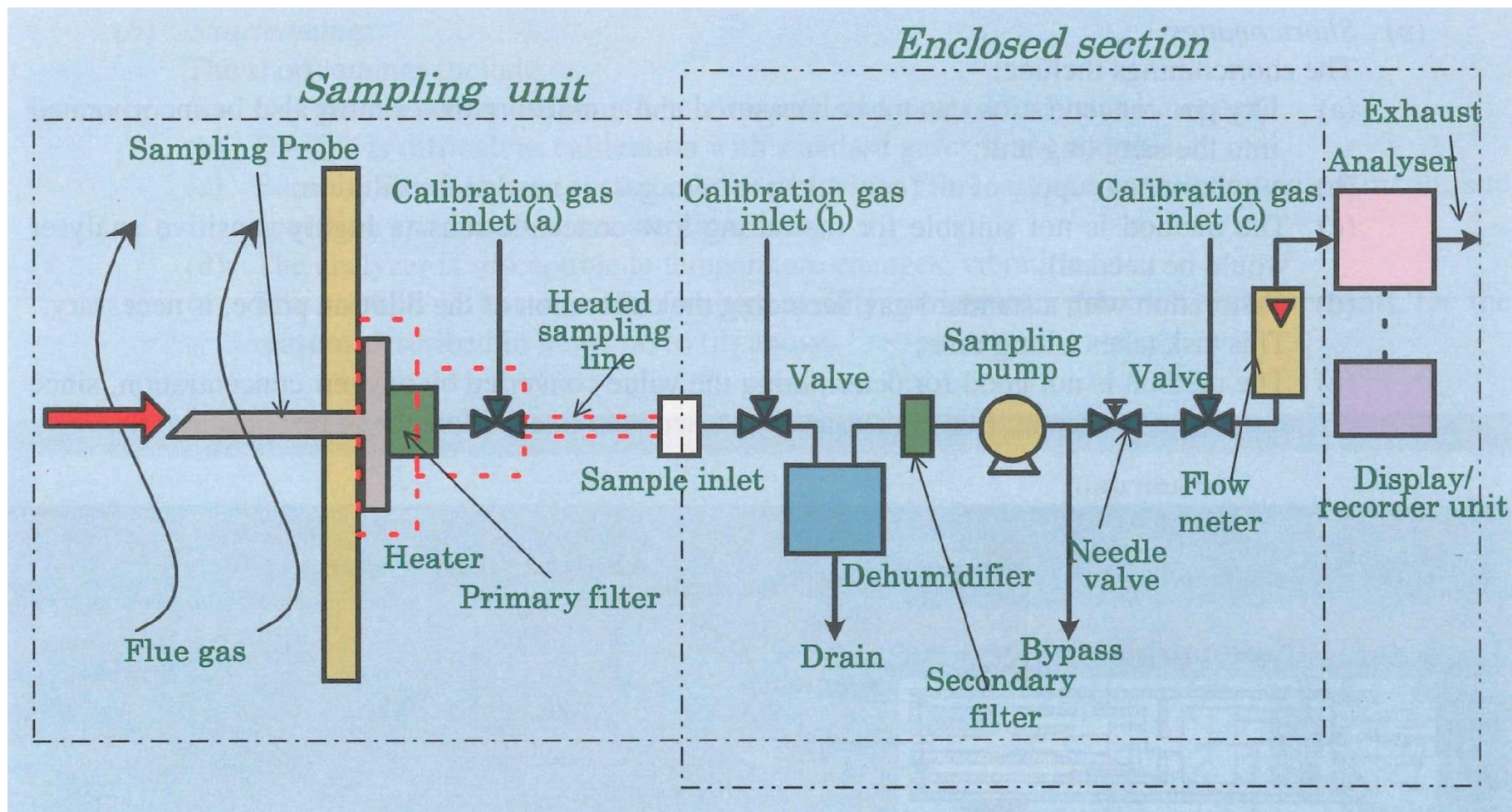


# ◆ 大气测定的采样③



出处：环境大气连续监测实务推进手册 第三版

# ◆ 排气测定的采样举例



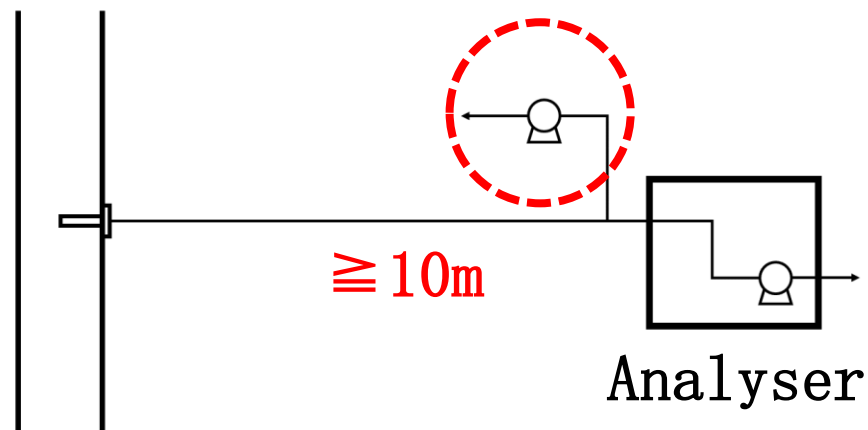
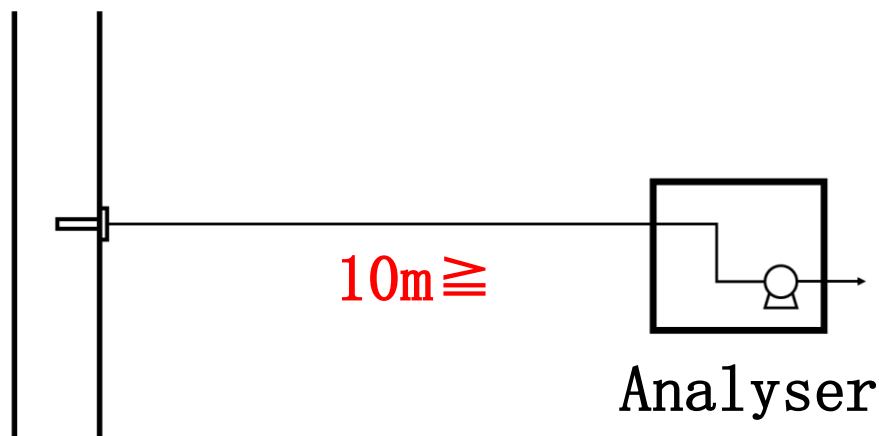
出处: RECOMMENDATIONS ON METHODOLOGIES OF MONITORING AIR POLLUTANT EMISSIONS

# ◆排气测定的采样

## 注意事项

### ①从采样点到分析仪的距离

- 应尽量缩短从采样点到分析仪的距离（10m以下）。
- 如距离较长（10m以上），可采取增加旁路泵等应对措施。

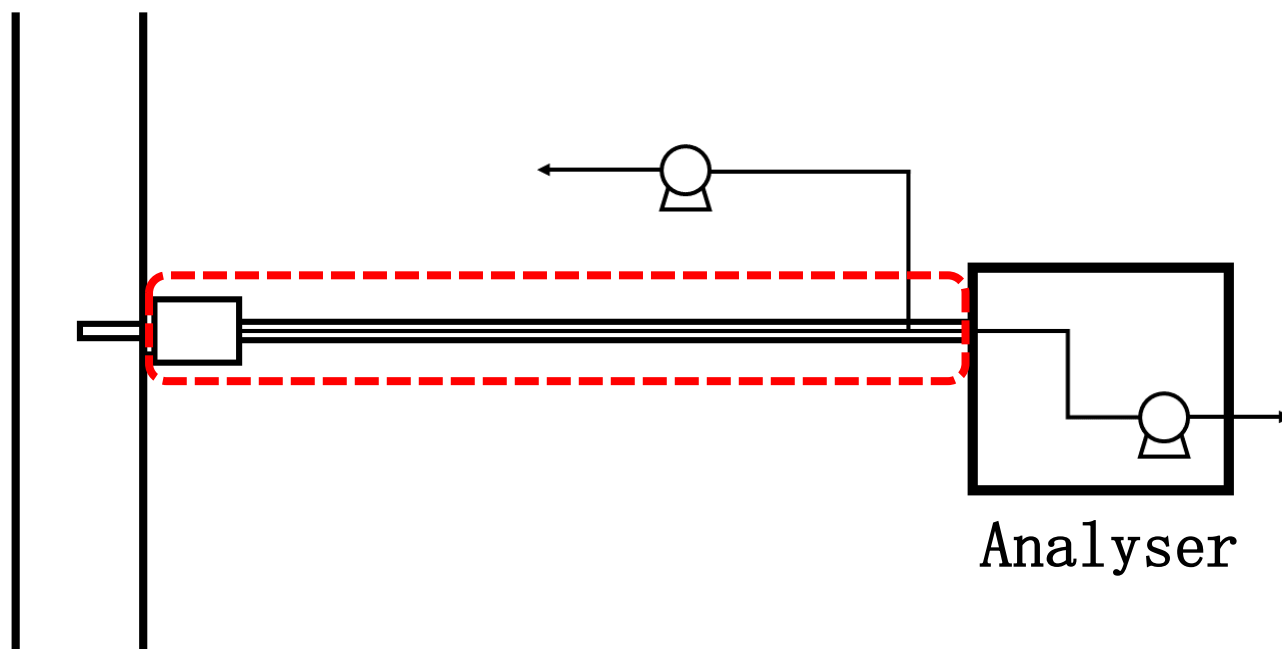


# ◆ 排气测定的采样

## 注意事项

### ② 样品的浓度和沸点

- 样品的浓度较高，或含有高沸点的VOC时，使用加热导管以降低吸附和液化带来的溶解损失。

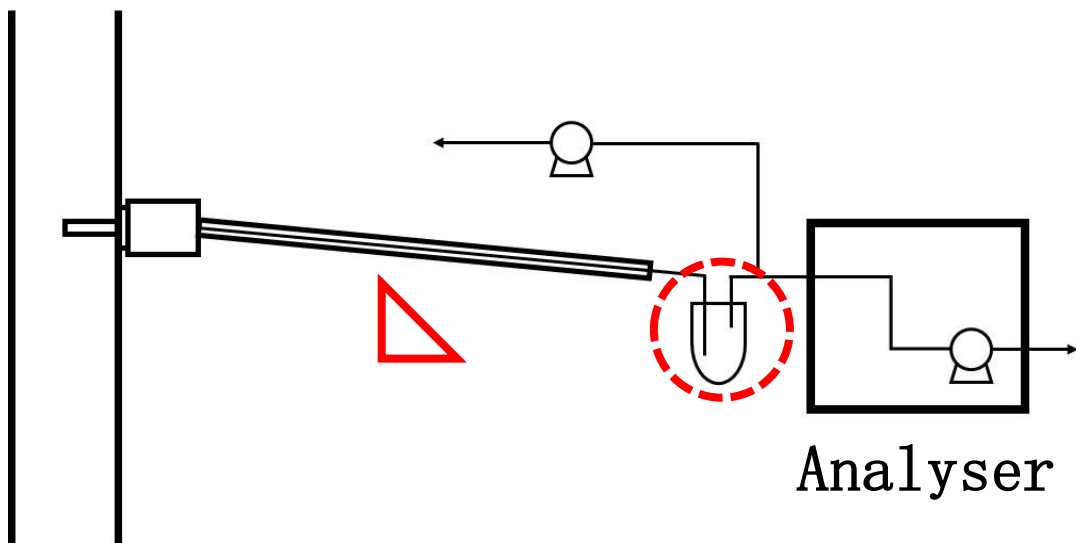


# ◆排气测定的采样

## 注意事项

### ③样品中水分的去除

- 如样品中含有环境温度以上的露点的水分时，可采取使用加热导管或适当去除采样线中的水分（使用电子冷却器等）等措施，防止VOC的溶解损失以及由于液化或结晶化造成的堵塞。
- 为防止中途水分发生时滞留在加热导管中，从导管到分析仪采样部为止应有一定斜度。



# ◆ 烟尘滤膜

## 烟尘滤膜的材质

吸附性强的NMHC，使用吸附性小的**四氟乙烯树脂膜**。

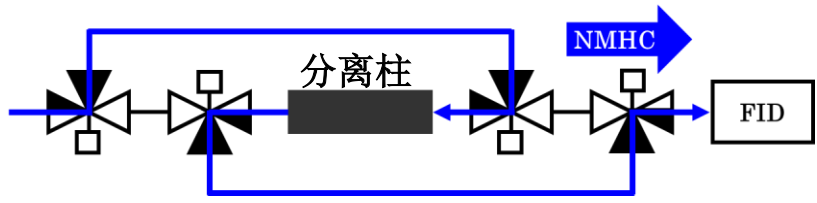
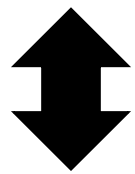
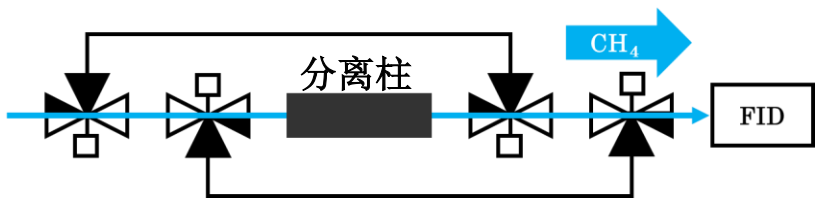
## 选择烟尘滤膜时的注意事项

- ① 对于粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ 的颗粒，选择捕集效率95%以上的。
- ② 因压力损失的增加与通风速度成正比，应选择初期压力损失小、由于粉尘堆积带来的压力损失增加较少的滤膜。
- ③ 强度能适应粉尘捕集的。
- ④ 吸湿性小。吸湿性大的滤膜，在测定对水的亲和性强的污染物等时会带来负的测量误差。

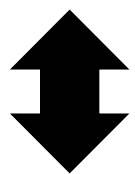
# 关于NMHC测定仪

# ◆NMHC的测定方法

## GC-FID法 (直接法)

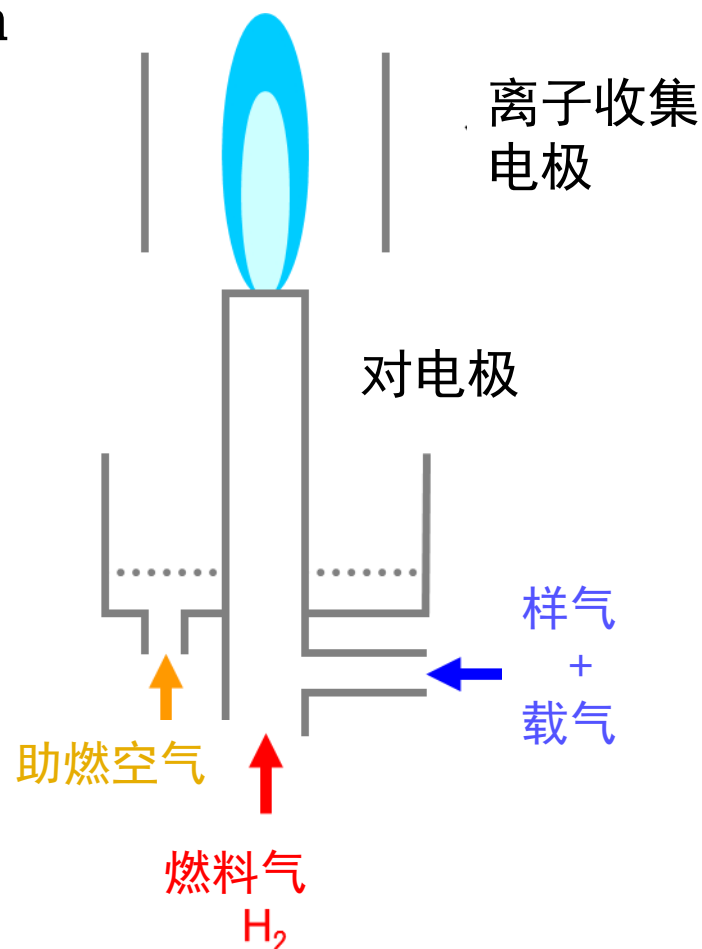


## 选择燃烧-FID法 (差量法)



# FID的测定原理

- **FID**是取英文**F**lame **I**onization **D**etector的第一个字母的缩写。
- 将被测气体和燃料气按一定流量导入检测部使其燃烧，**通过收集极间的火焰中生成的碳离子测定离子电流。电流强度与碳氢化合物中的碳数成比例。**
- **几乎对所有的有机物均有响应，虽然不能进行高精度的测定，但可用来进行VOC的总量测定。**
- **浓度用碳换算浓度ppmC表示。**



# ◆FID的相对灵敏度举例①

相对灵敏度：换算成以 $C_3H_8$ 为标准（1.00）的ppmC表示

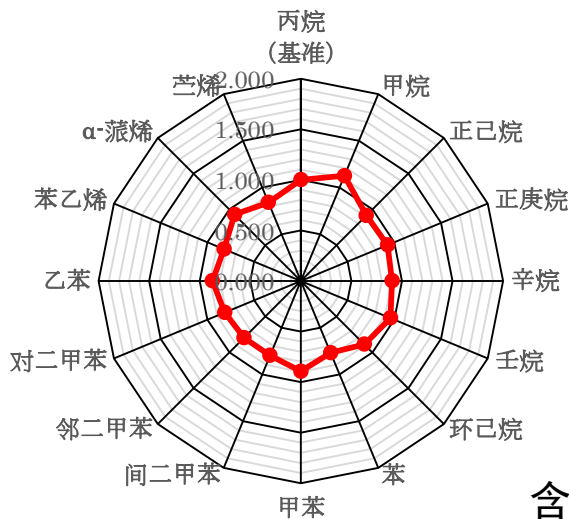
根据燃料气（种类和流量）、被测气体（流量）、助燃空气（流量）、喷嘴、检测器结构不同相对灵敏度会有变化。

表 相对灵敏度数据举例 引用（社）日本环境技术协会获取的数据

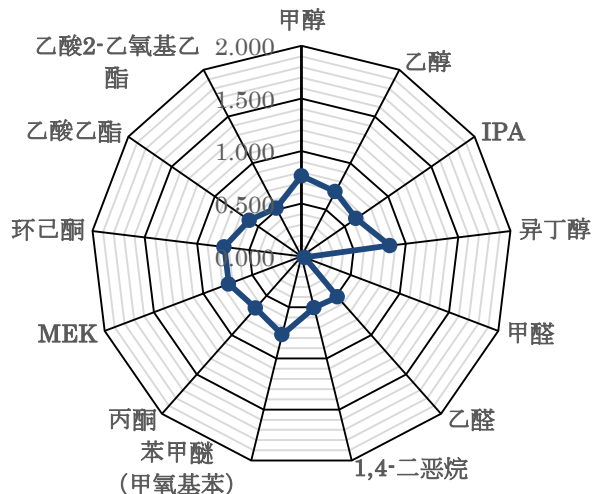
试验设备	相对灵敏度（以 $C_3H_8$ 为标准，约350ppmC空气基底气体）							
	$CH_4$	$C_2H_2$	$C_3H_6$	i- $C_4H_8$	n- $C_6H_{12}$	$C_7H_8$	$CH_3OH$	$C_2H_5OH$
机型A	1.150	1.280	0.945	0.930	0.980	0.950	0.755	0.683
机型B	1.077	1.085	0.960	0.923	0.980	0.997	0.647	0.731

# ◆FID的相对灵敏度举例②

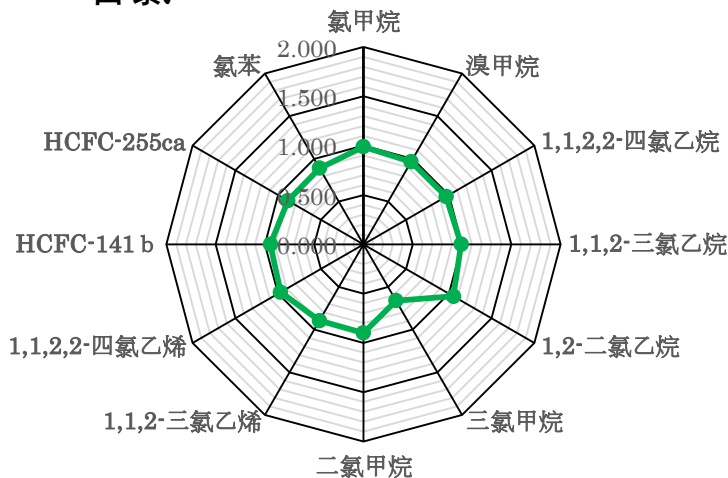
烃



含氧



含氯



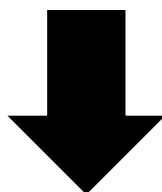
出处：根据《关于固定发生源挥发性有机化合物测定仪的调查业务》编制

# ◆FID的相对灵敏度举例④

日本的排气测定规定了相对灵敏度的规格。

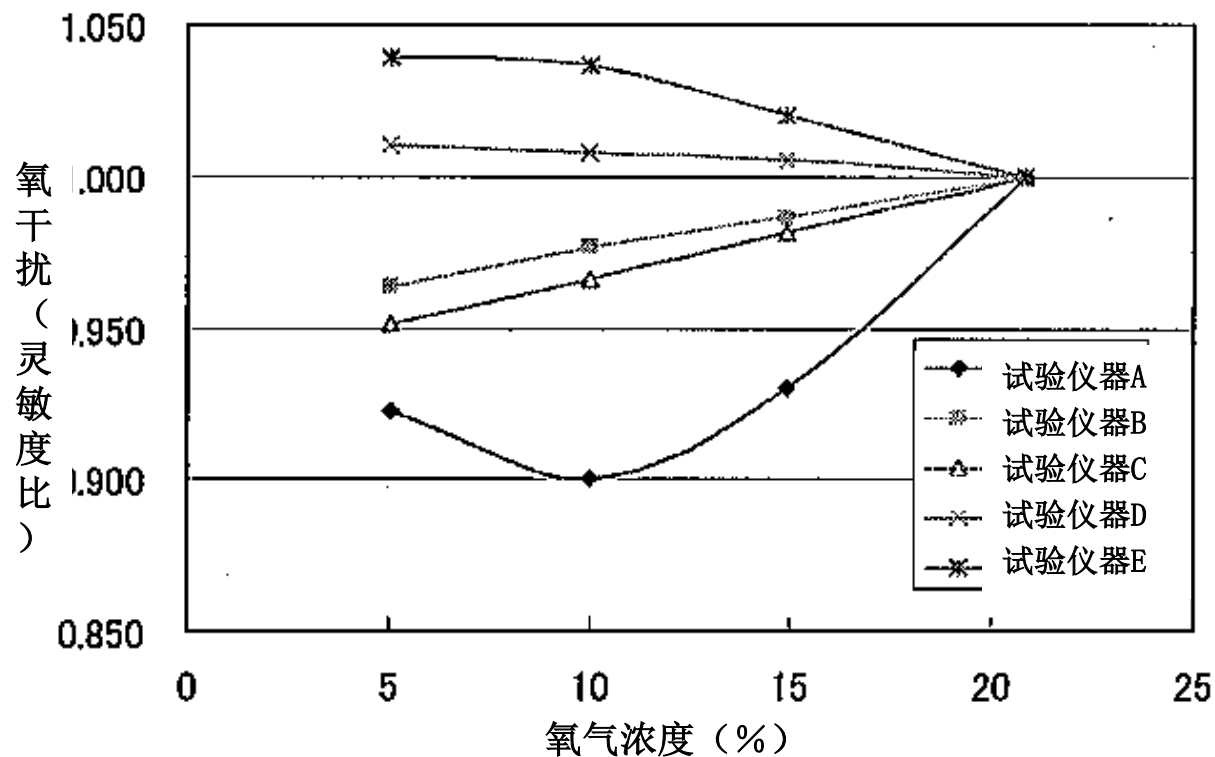
## 试验方法

进行零点校准、量程校准之后，分别导入灵敏度试验用气体（甲苯、乙酸乙酯及三氯乙烯），得出此时的示值与灵敏度试验用气体的指示浓度的百分比。



甲苯	90~105%
乙酸乙酯	70%以上
三氯乙烯	95~110%

# ◆FID的氧干扰①



图：氧干扰数据举例

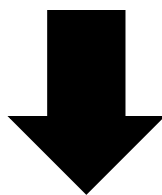
根据 (社) 日本环境技术协会获得数据

## ◆FID的氧干扰②

日本的排气测定规定了氧干扰的规格。

### 试验方法

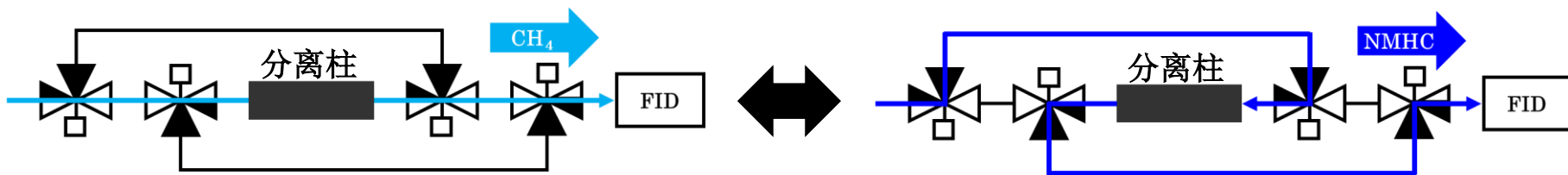
进行零点校准、量程校准后，导入5种（氧气浓度在0、5、10、15、21 vol%区域的5种）丙烷和氧气混合气体，分别求出各示值和与丙烷指示浓度的最大偏差的指示浓度的百分比。



变化幅度 10%以下

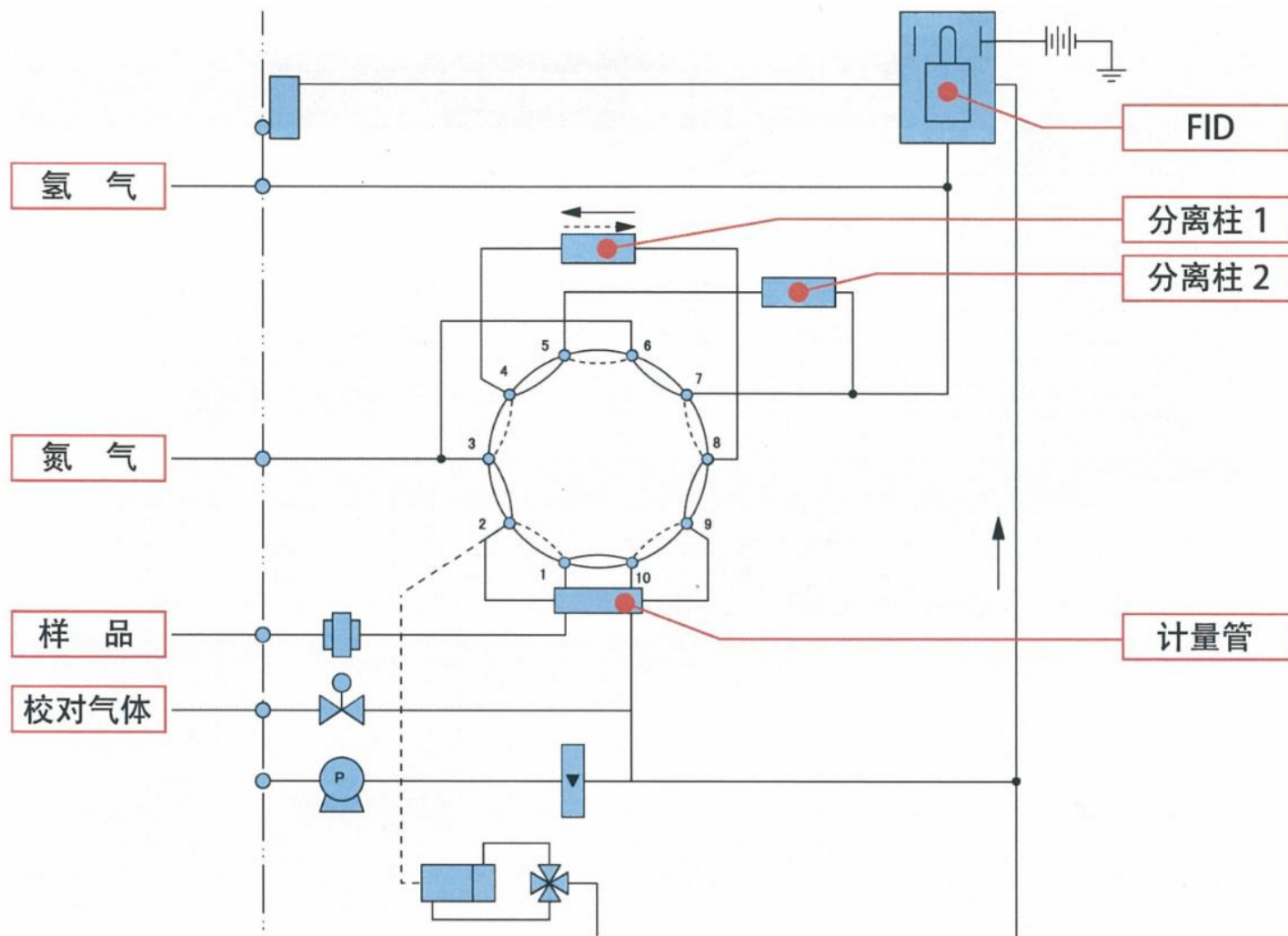
# 关于GC-FID法

# ◆ GC-FID法的测定原理

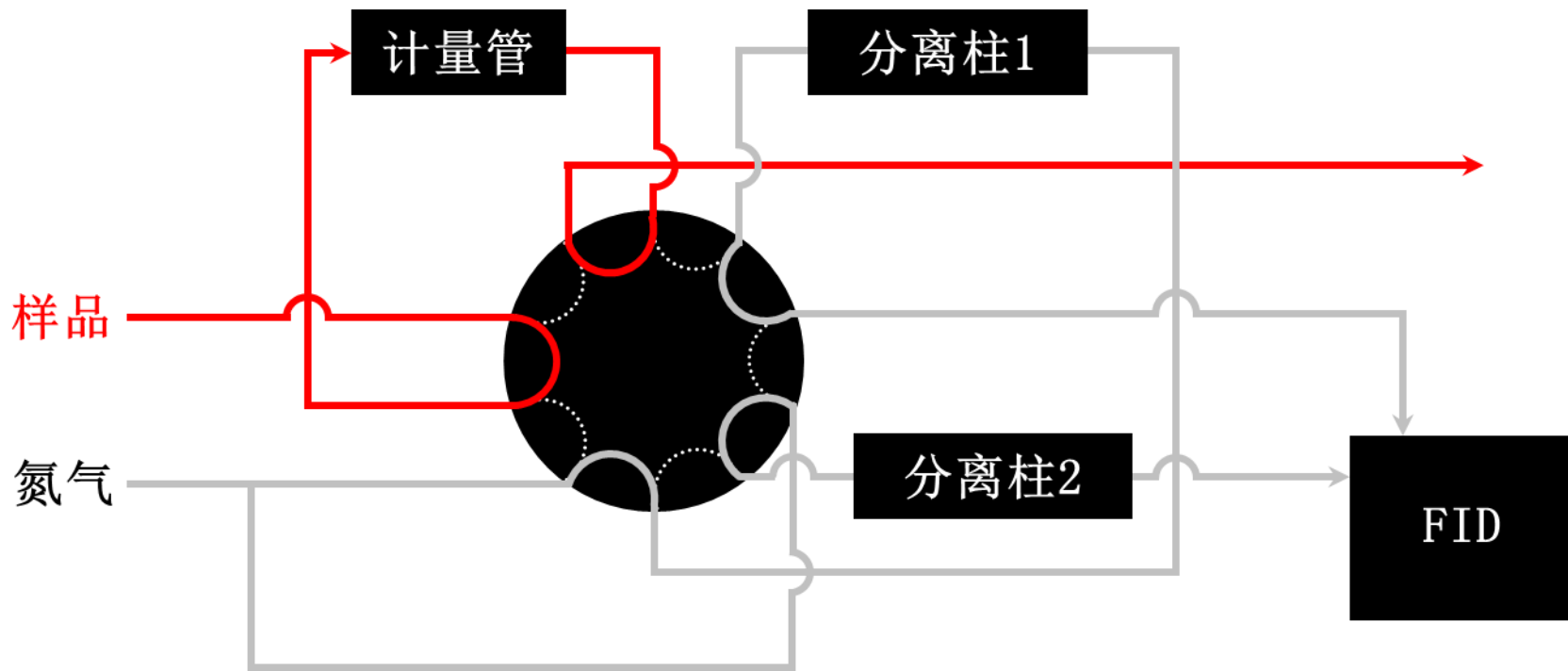


让 $\text{CH}_4$ 从分离柱流出，用FID测定。之后再通过反向冲洗让柱中残留的NMHC流出，用FID测定。

# ◆ GC-FID法测定流程举例

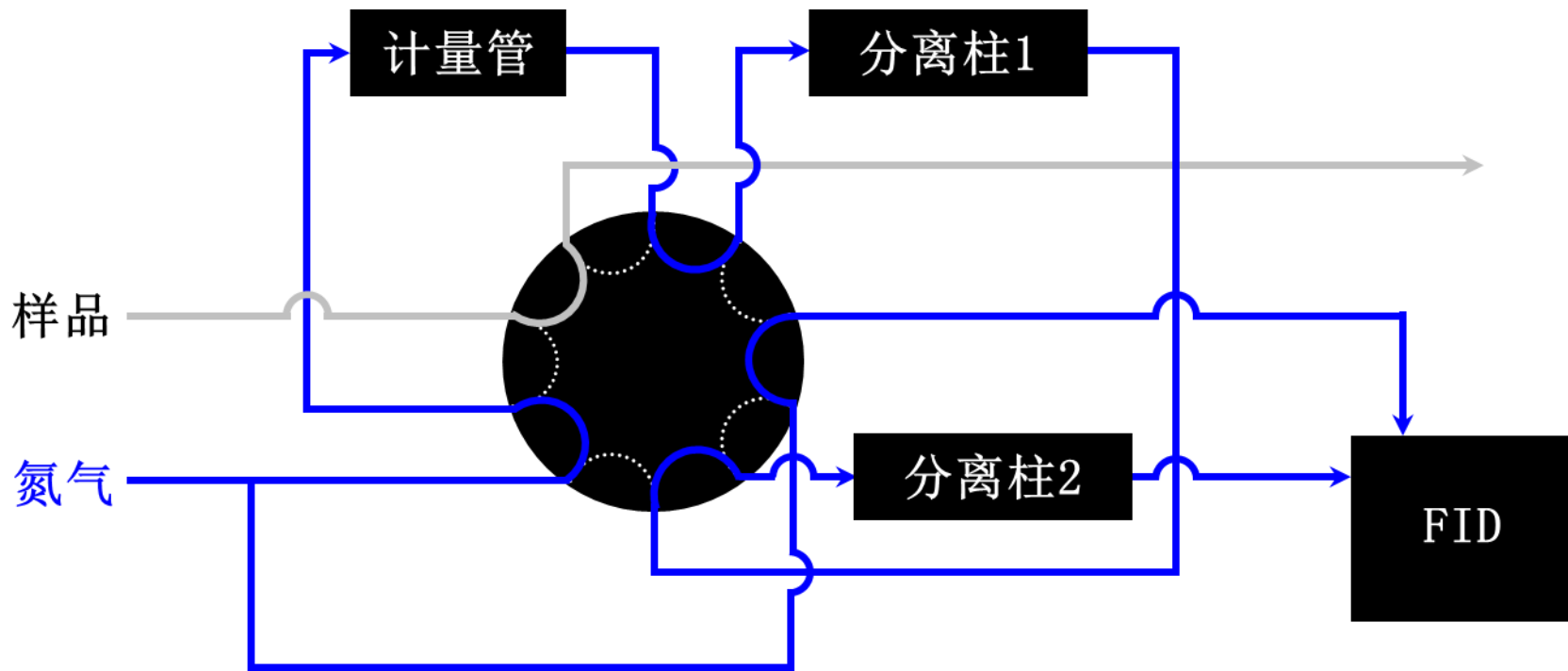


# ◆GC-FID法的测定顺序①



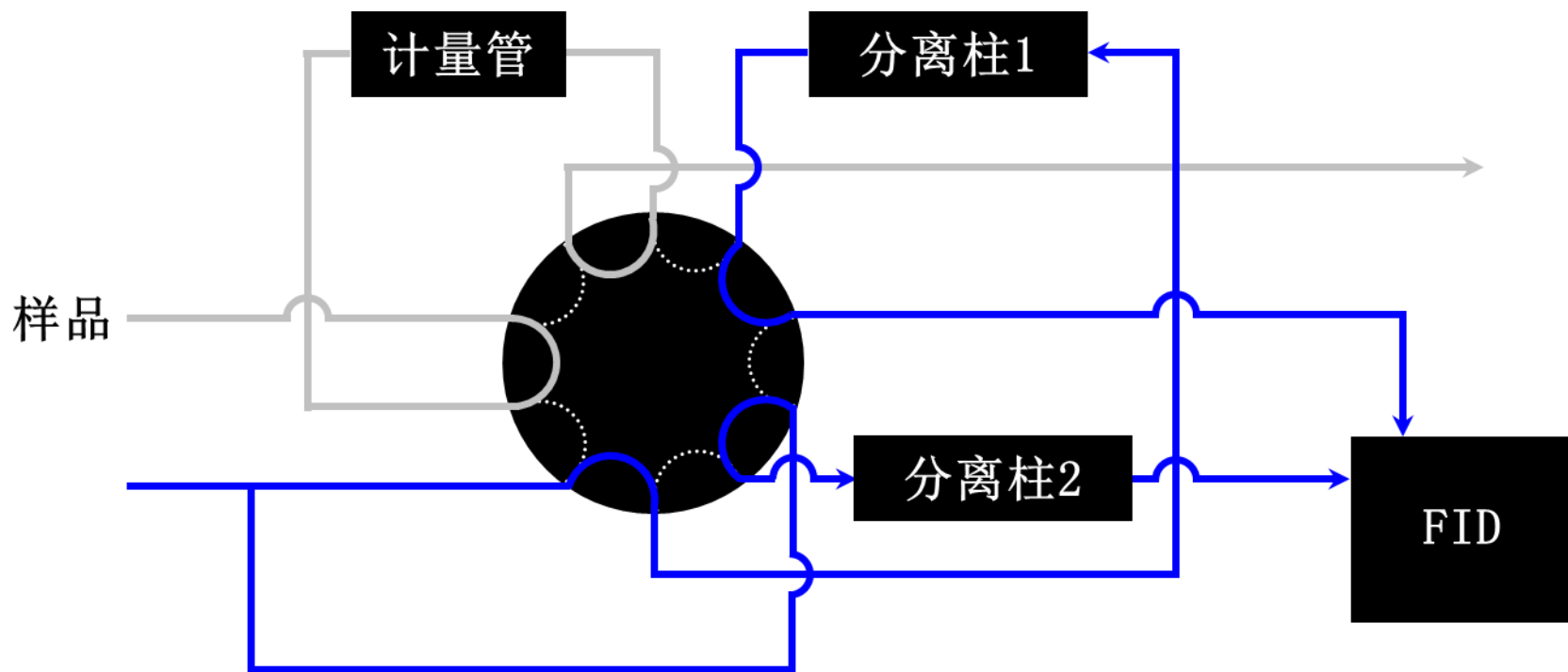
将气体样品用计量管计量一定量后，导入分离柱。

# ◆GC-FID法的测定顺序②



切换流路，导入到分离柱，用色谱法使分离的 $O_2$ 和 $CH_4$ 顺序流出。用FID测定流出的 $CH_4$ ，得到 $CH_4$ 浓度。

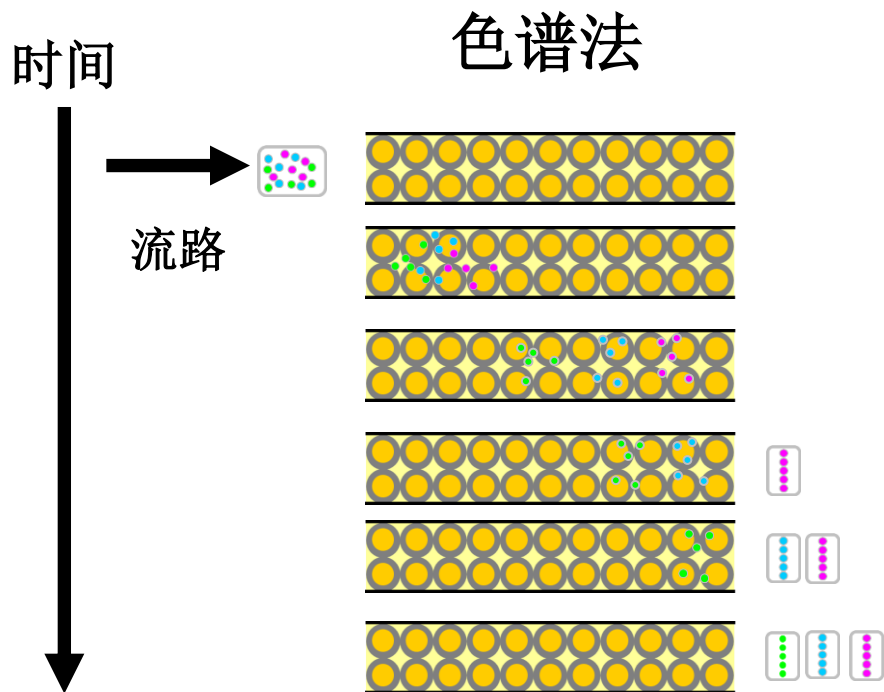
## ◆ GC-FID法的测定顺序③



$O_2$ 和 $CH_4$ 流出后立即切换成反向冲洗流路，使残留在分离柱的NMHC流出。用FID测定流出的NMHC，得到NMHC浓度。

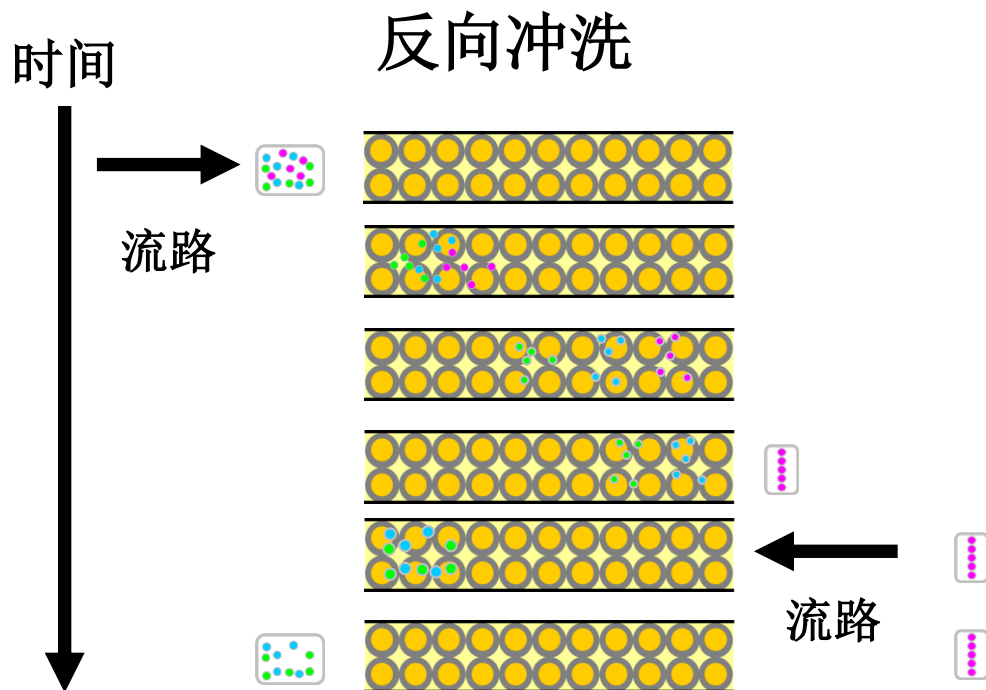
# ◆GC-FID法的测定原理①

色谱法是利用物质的大小、吸附力、电荷、质量及疏水性等差异将物质按组分分离的方法，在被称为流动相的物质通过被称为固定相的物质的表面或内部的过程中物质被分离。反向冲洗是指分离某个组分后切换流路，使残留的组分一次流出的方法。

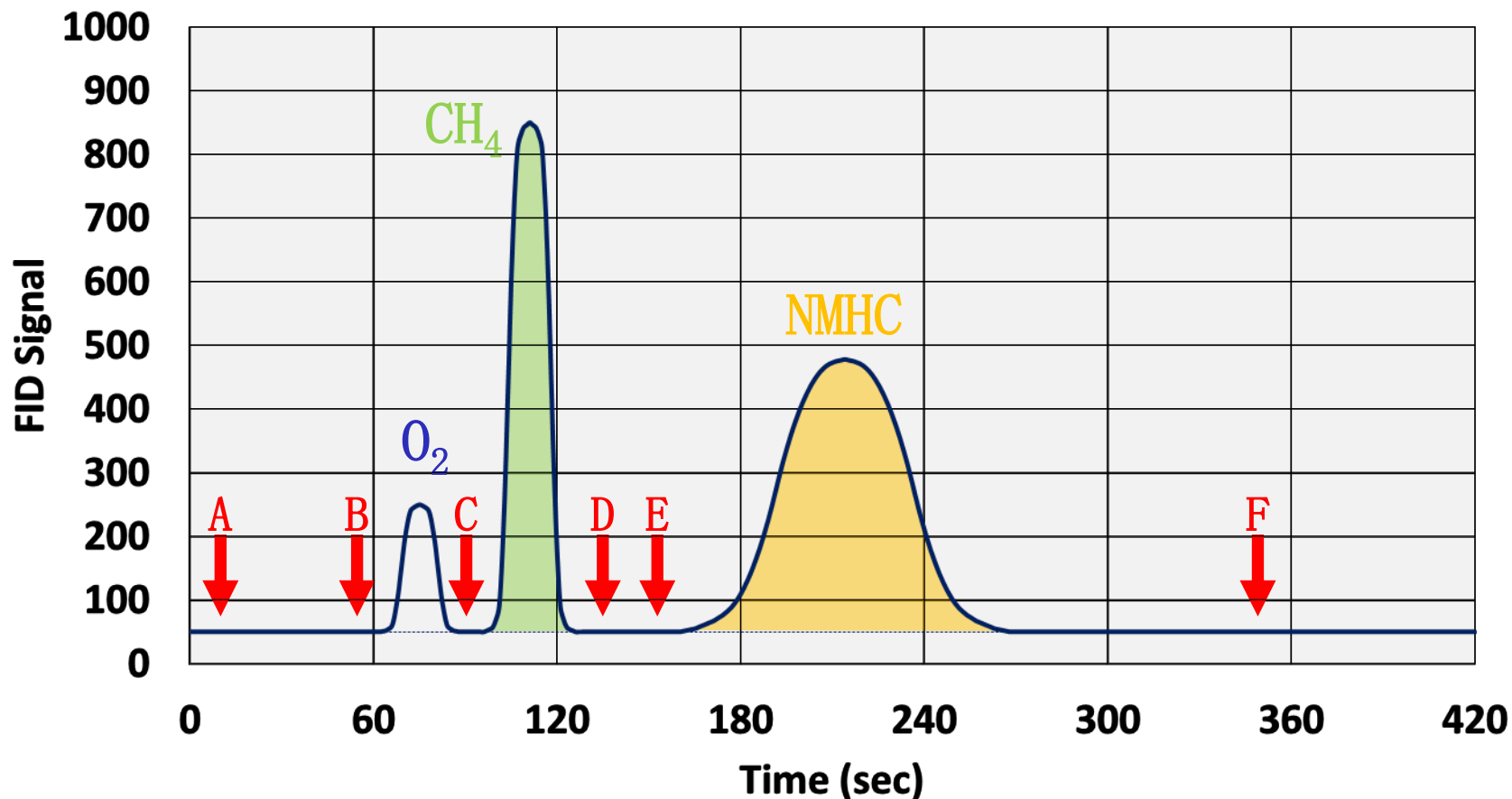


# ◆ GC-FID法的测定原理②

色谱法是利用物质的大小、吸附力、电荷、质量及疏水性等差异将物质按组分分离的方法，在被称为流动相的物质通过被称为固定相的物质的表面或内部的过程中物质被分离。反向冲洗是指分离某个组分后切换流路，使残留的组分一次流出的方法。



# ◆ GC-FID法的测定原理③



A: 导入样品    B ~ C: O<sub>2</sub>峰

C ~ D: CH<sub>4</sub>峰积分区间    E ~ F: NMHC峰积分区间

# ◆ GC-FID法测定使用的气体

## ■ 载气

N<sub>2</sub>纯度 99.995%以上

HC含有量 0.1ppmC以下

## ■ 助燃气 (空气)、零气 (空气)

HC含有量 0.1ppmC以下

## ■ 燃料气 (氢)

氢气发生器 测定周期内的变动在0.05ppmC以下

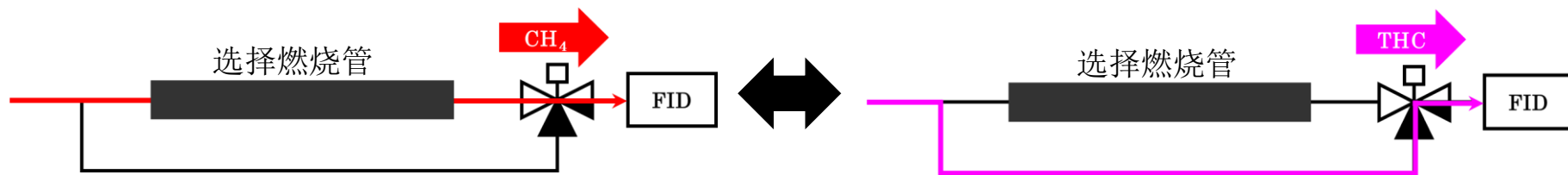
气瓶 HC含有量 1ppmC以下

## ■ 校准气体

甲烷和丙烷的混合气

# 关于选择燃烧-FID法

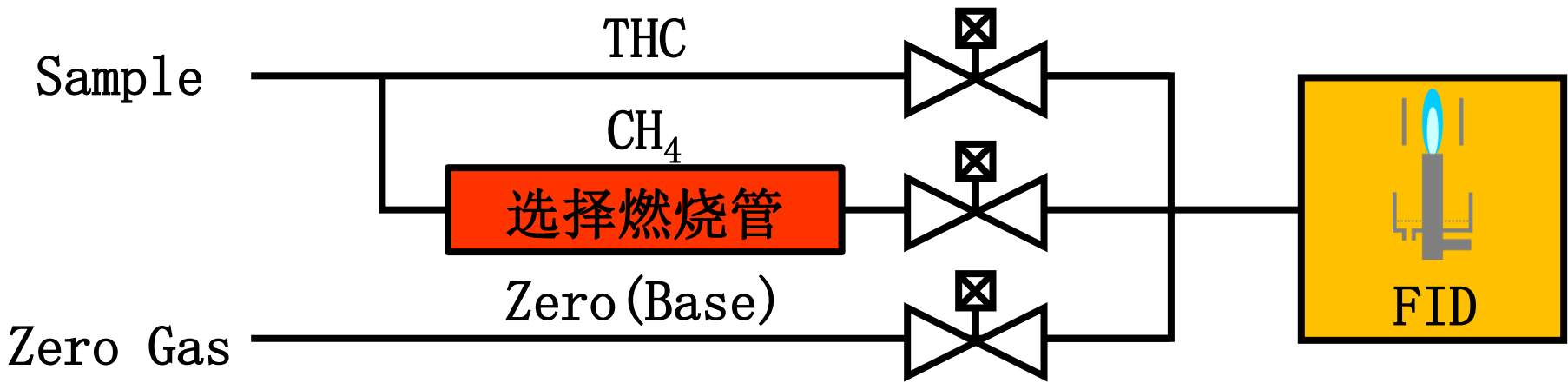
# ◆选择燃烧-FID法的测定原理



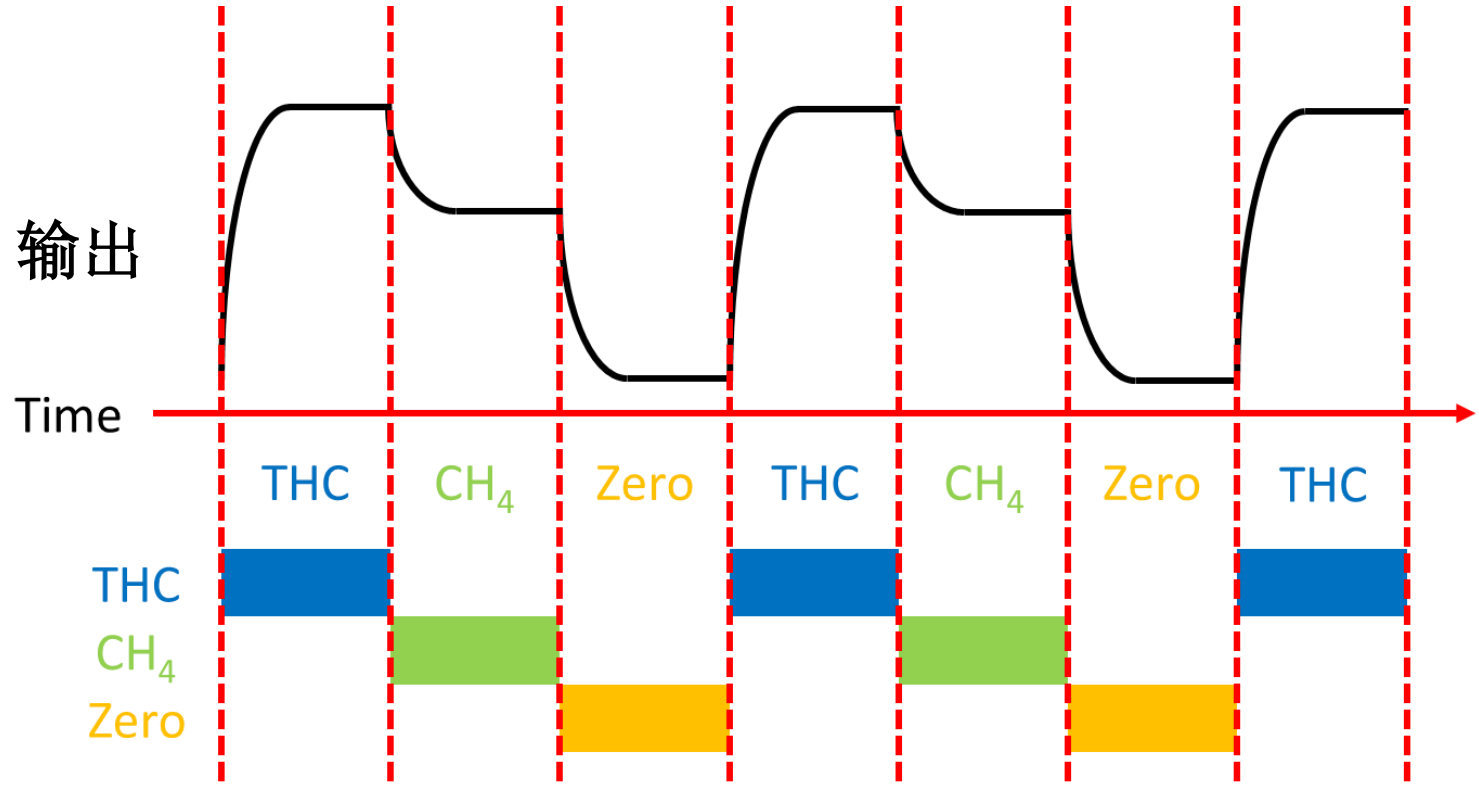
向燃烧除 $\text{CH}_4$ 以外的THC（总碳氢）的选择燃烧管里分别用通气和不通气两种方式测定 $\text{CH}_4$ 和THC，通过计算其差测定NMHC。

$$\text{THC} - \text{CH}_4 = \text{NMHC}$$

# ◆选择燃烧-FID法的测定流程举例①



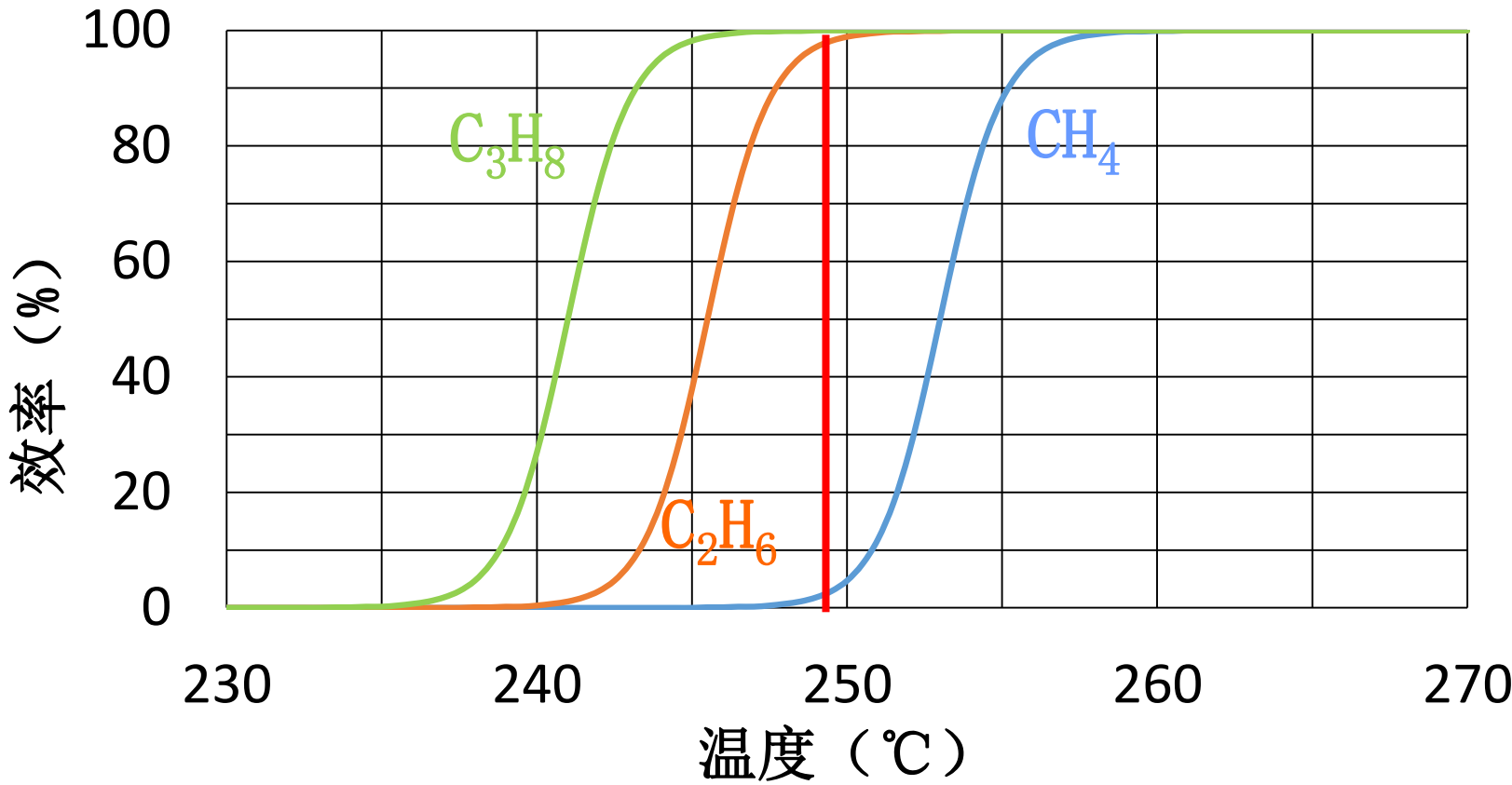
# ◆选择燃烧-FID法的测定流程举例②



$$\text{THC} - \text{CH}_4 = \text{NMHC}$$

零气用作本底修正

# ◆选择燃烧-FID法的选择燃烧温度特性



通过将催化剂控制在一定温度可以使除CH<sub>4</sub>以外的碳氢化合物几乎达到完全燃烧。

# ◆选择燃烧-FID法测定时使用的气体

## ■助燃气 (空气)、零气 (空气)

HC含有量 0.1ppmC以下

## ■燃料气 (氢)

氢气发生器 测定周期内的变动在0.05ppmC以下

气瓶 HC含有量 1ppmC以下

## ■校准气体

甲烷和丙烷的混合气

# 有关测定的注意事项

# ◆共通的注意事项①

## 气体流路的确认

### ■ 载气流路的气体泄露确认 (GCFID)

在配管连接部位涂上检查泄露用的液体来确认是否有气体泄露。

### ■ 燃料气、量程气流路的气体泄露确认

检查量程气流路的气体泄露，首先打开气瓶总开关，确认调压器数值上升后，向量程气流路导入0.5L/min左右的气体。下一步，关闭流路，确认流量计读数为零后，关上气瓶总开关，记录压力计的读数。在此状态下放置20~30分钟，如果压力计的读数出现下降则表示有泄露，在连接部位涂上检查泄露用的液体检查气体泄露点。

对于燃料气流路，熄灭氢火焰，待氢气遮断阀关闭后，与流程气流路用同样的方法确认。

氢气为爆炸性气体，需要频繁确认有无泄露。另外还需确认换气扇、气体报警器等安全装置是否正常运行。

# ◆共通的注意事项②

## 采样部

附着的污垢可能引起被测物质的吸附，降低测定精度，应定期清洁，或更换为清洁后的大气样品采样管。清洁时注意不要损伤大气样品采样管的内壁等，总使用时间约1年左右后应更换成新的采样管。

测定仪的样品流路容易受到吸附和污染等影响，需注意在进行滤膜等气体接触部的操作时不要直接用手触碰。

确认大气采样系统的污垢，将量程气从标准气体导入口及样气导入口导入，通过观察两者的示值是否有差异来确认。如从样气导入口的值偏高则说明采样系统有污垢，需清洗或更换。

# ◆共通的注意事项③

## 氢气发生器

### ■ 固体高分子电解质膜法

水电解时的电解质以及氢的提纯使用电解质膜

⇒ 电解槽需定期更换

### ■ 钯合金膜透过法

氢的提纯使用钯合金膜

水电解时的电解质使用 NaOH

## 注意事项 → 供给水

0.02mS/m 以下的水，在每次补给时都要调整。另外，为防止不纯物的浓缩，应定期清洗水槽的内部。

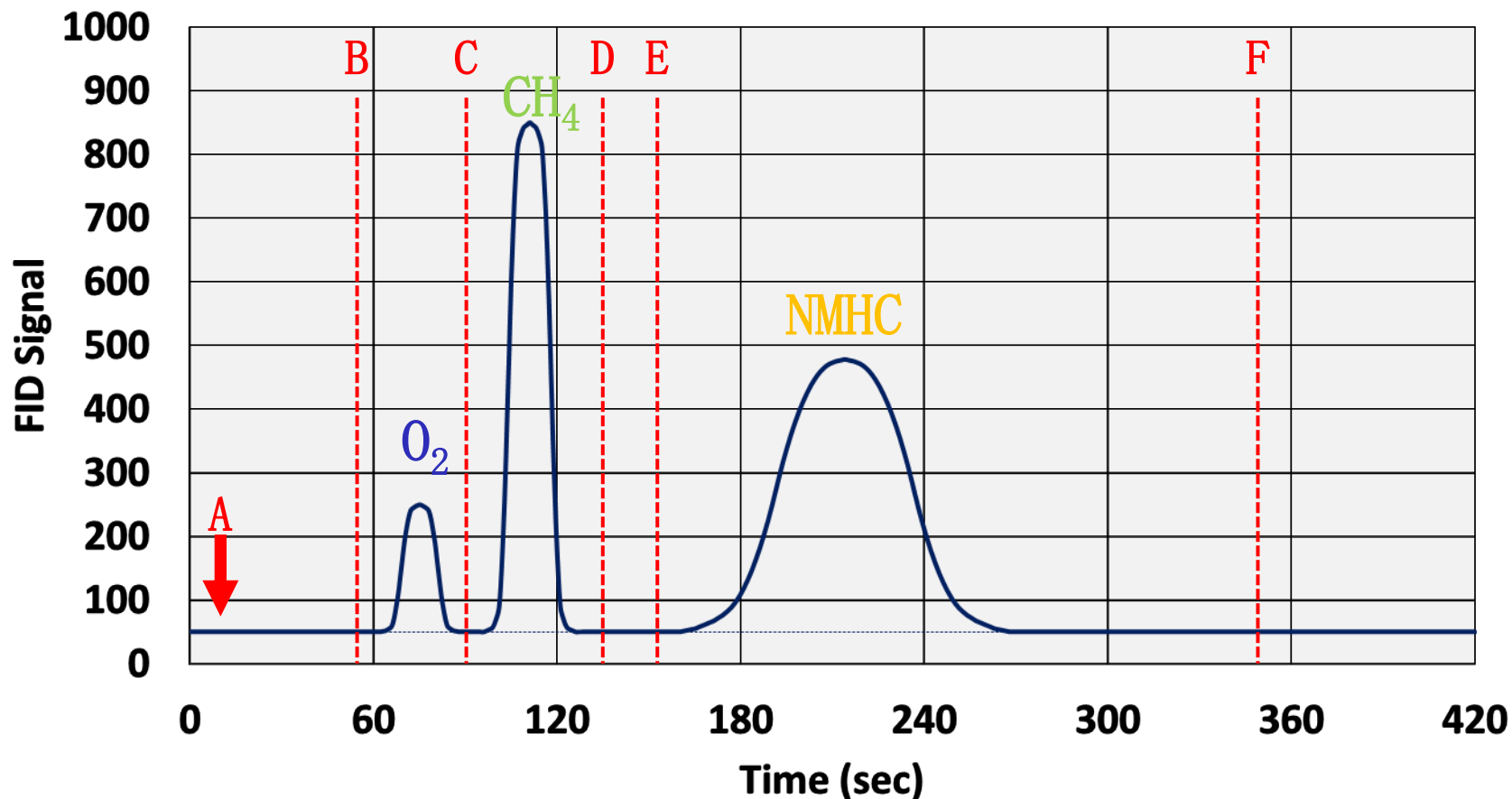
# ◆GC-FID法的注意事项①

## 色谱的确认

在GC-FID法中，**不仅可以通过确认测定值，还可以通过确认色谱来检查和推定测定仪有无异常。**

通过日常管理中定期确认色谱，可实现稳定的测量以及做到异常情况的早发现。

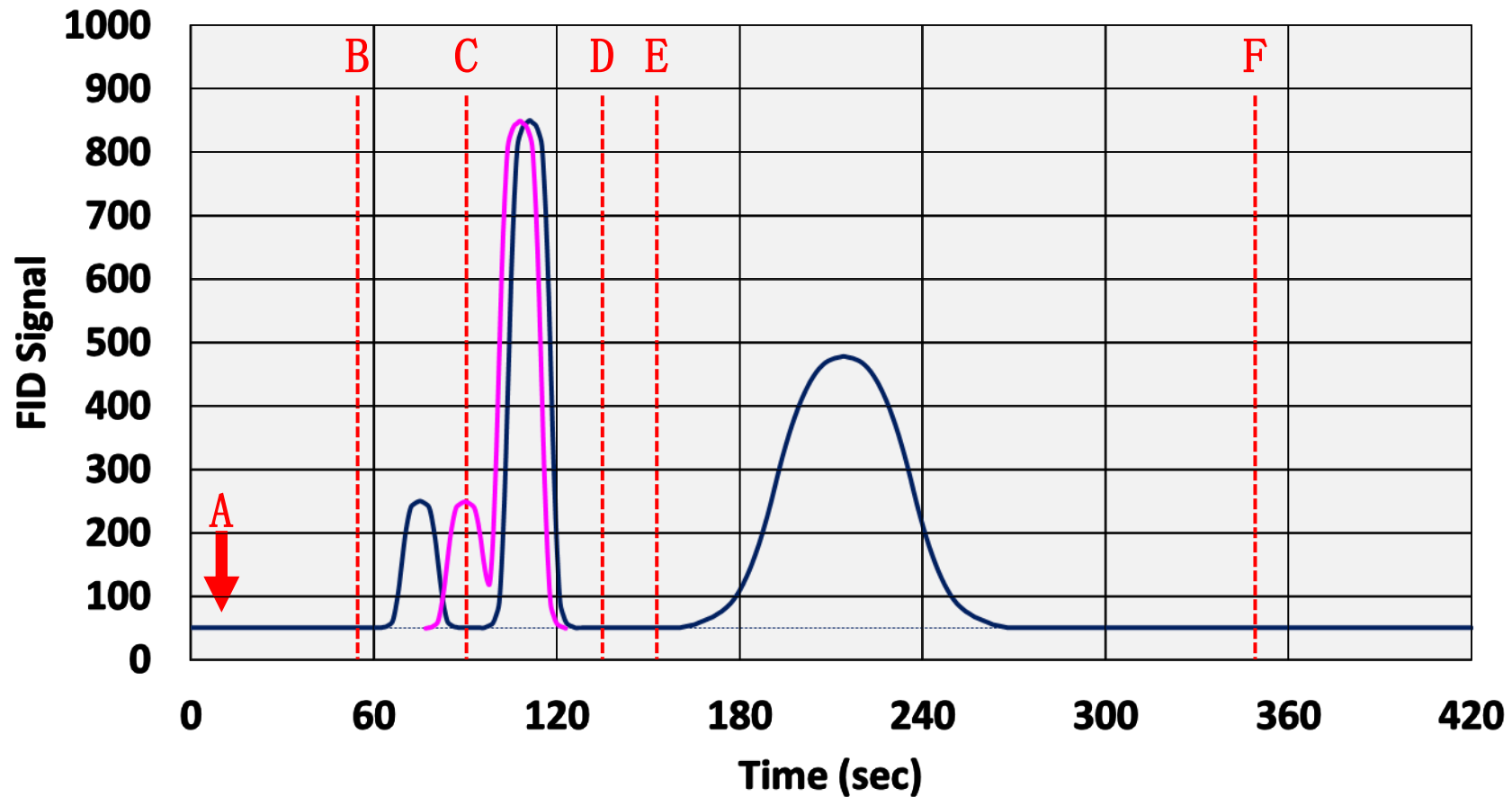
# ◆ GC-FID法の注意事項①



A: 样品导入    B ~ C: O<sub>2</sub>峰

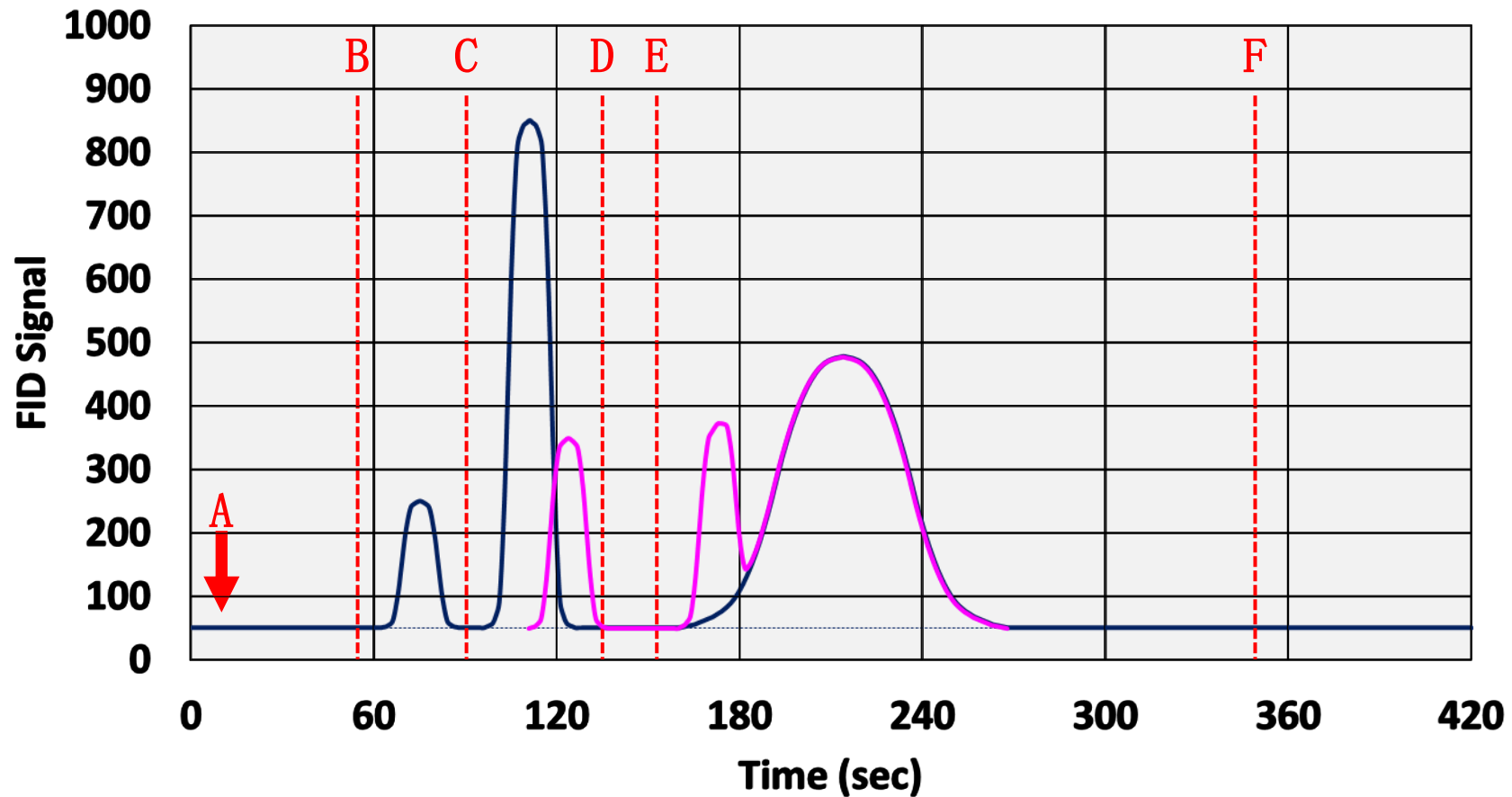
C ~ D: CH<sub>4</sub>峰积分区间    E ~ F: NMHC峰积分区间

# ◆ GC-FID法的注意事项①



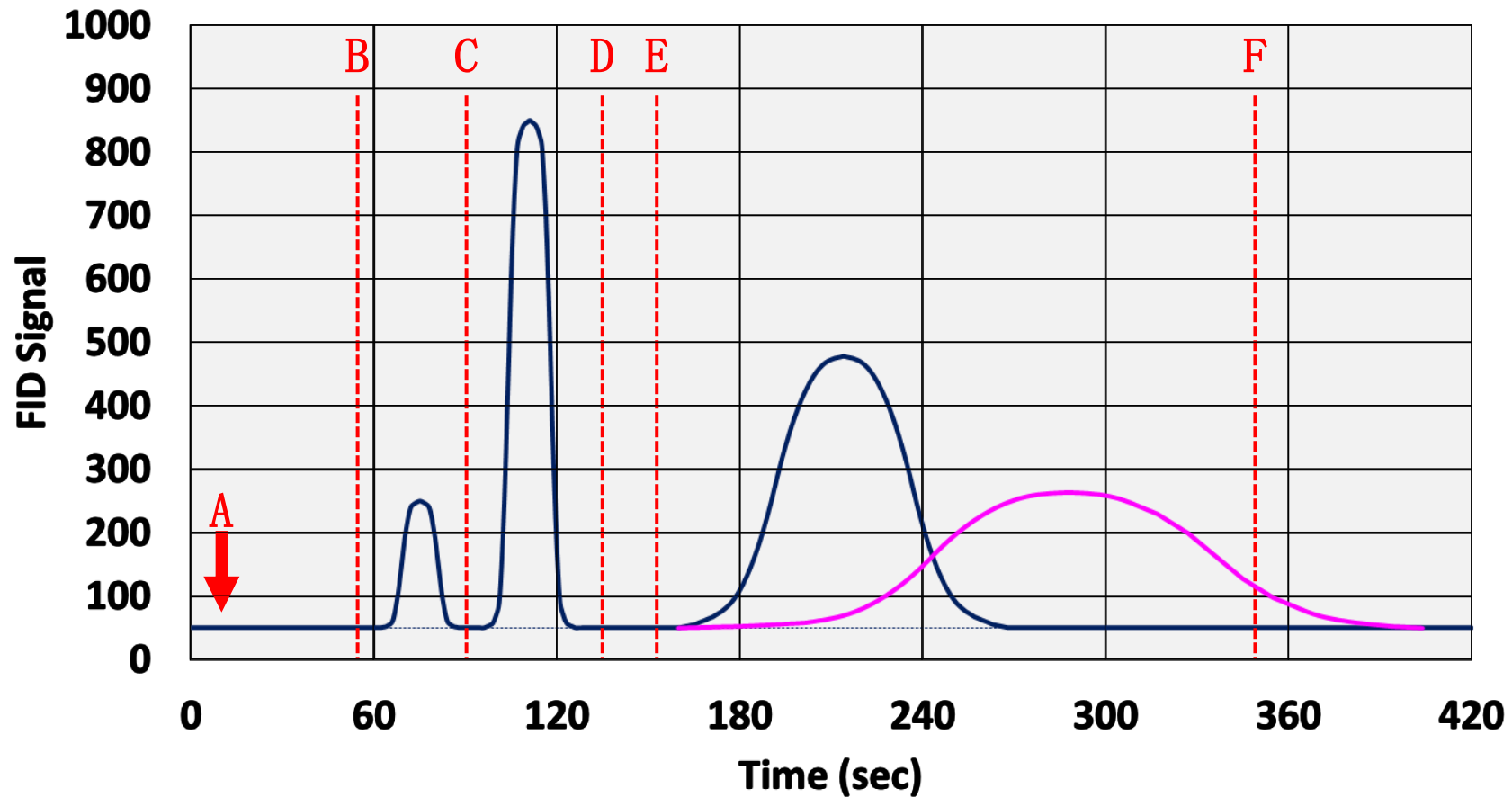
因流量异常造成分离的不好。

# ◆ GC-FID法的注意事项①



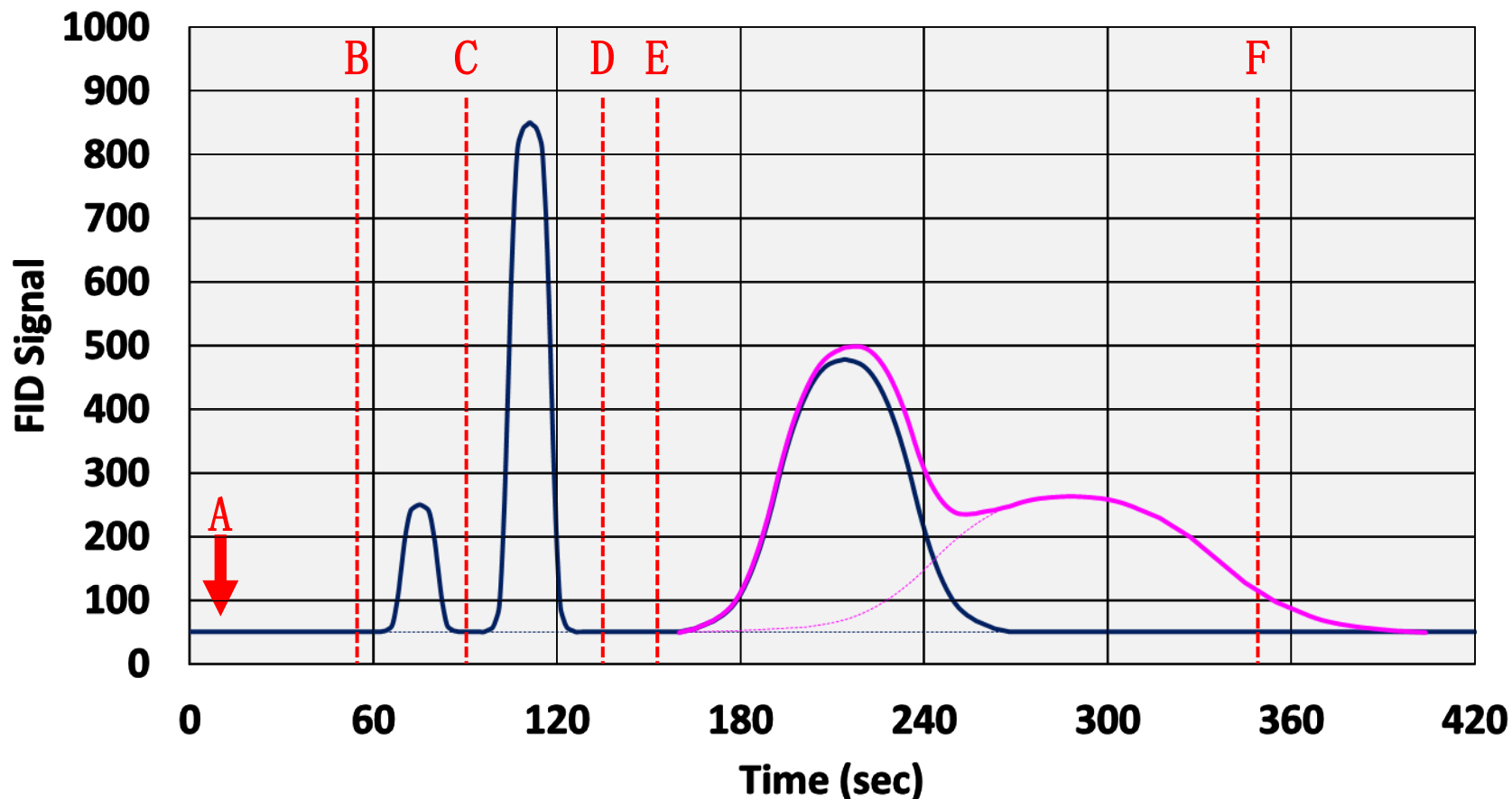
流量过低分离不好，可造成甲烷的一部分偏向NMHC一边。

# ◆ GC-FID法的注意事项①



由于高沸点成分等使色谱峰形状变缓。

# ◆ GC-FID法的注意事项①



由于柱的污垢使基线发生变化，NMHC的色谱峰形状也出现变化。

# ◆GC-FID法的注意事项②

## 柱的老化

色谱柱如果长期使用，或由于使用来自道路施工、涂装等、以及监测点周边作业的高浓度样气等，会吸附载气或样气中的高沸点成分以及水分，造成色谱基线紊乱或氧气的分离变差等。出现这些情况时需要进行柱的老化或更换。

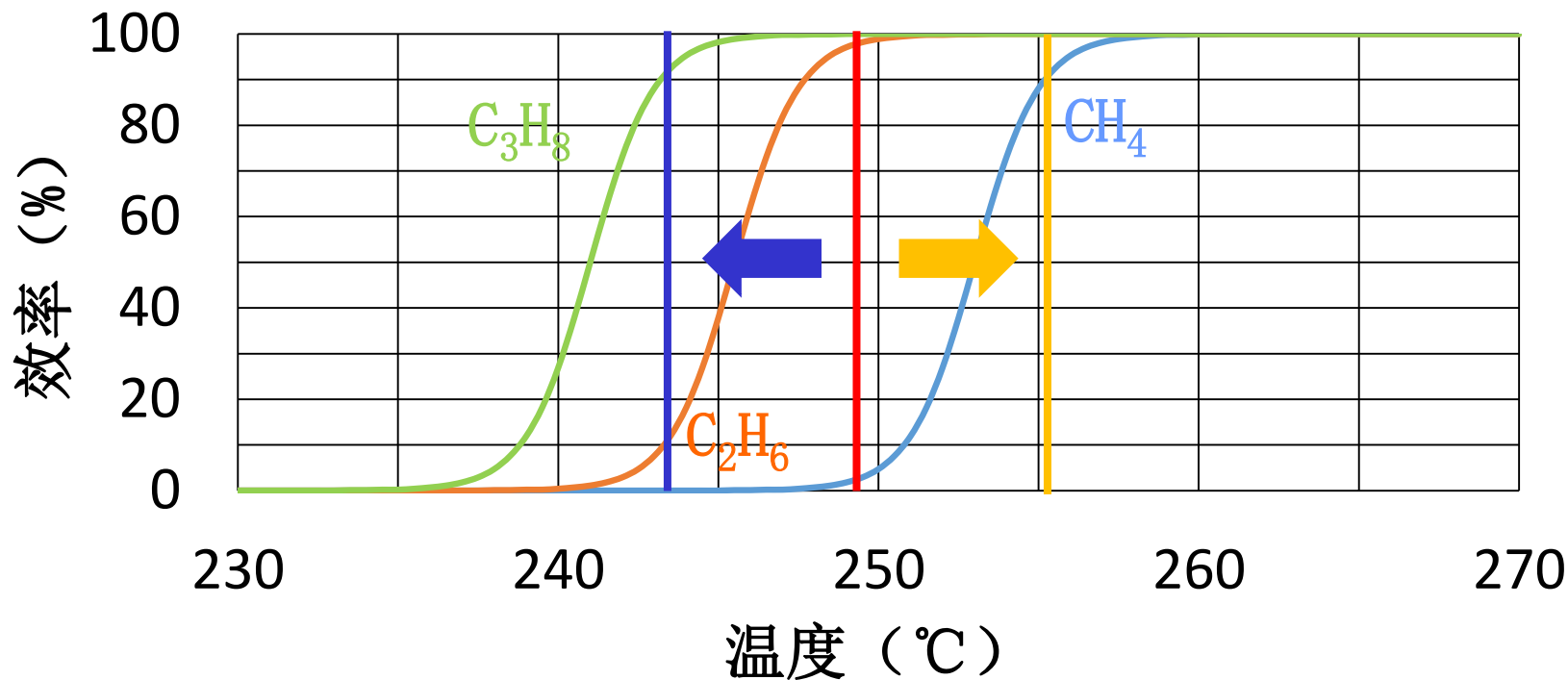
柱的老化，需要一边导入载气，一边将柱的恒温槽温度设定成比测定时的温度高一些进行。因根据机型的不同使用的填充剂种类不一样，有时恒温槽的设定温度会不一样，或者使用其他的恒温槽。老化应按照各自指定的保养方法进行。

# ◆选择燃烧-FID法的注意事项

## 选择燃烧效率的确认

选择燃烧管会因长时间使用或温度控制等原因出现选择燃烧效率的变化。出现这种情况需更换选择燃烧管。

# ◆选择燃烧-FID法的注意事项



燃烧效率降低



NMHC不燃烧



甲烷浓度上升、NMHC浓度下降

燃烧效率提高



甲烷燃烧



甲烷浓度下降、NMHC浓度上升

# END