

中日VOC等环境热点问题 监测技术研讨交流会

日本的重点污染源 VOC监测技术

公益社団法人 日本环境技术协会

海外部会长 小林刚士

2018年6月10日

目录

1. 日本的VOC在线监测技术
 - 大气中的VOC监测
 - 固定污染源 VOC在线监测技术
 - GC-FID法、选择燃烧FID法的特征
2. 确定VOC成分的检测方法
 - GC-MS测定法
3. 简易测定法
 - 日本正在实施的ETV的介绍

VOC⇒存在多种VOC

分类	名称	碳
碳氢化合物	丙烷	3
	丁烷	4
	戊烷	5
烷烃	己烷	6
	庚烷	7
	辛烷	8
	壬烷	9
	正癸烷	10
	烷烃	11-15
	碳氢化合物	丁烯
戊烯		5
己烯		6
烯烃	庚烯	7
	烯烃	10-16
碳氢化合物 环烷烃	环戊烷	5
	环己烷	6
	环烷烃	9-10

分类	名称	碳
碳氢化合物	苯	6
	甲苯	7
	二甲苯	8
芳香烃	乙苯	8
	三甲苯	9
	酯	乙酸甲酯
乙酸乙酯		4
乳酸乙酯		5
乙酸丁酯		6
乙酸乙烯酯		4
酮		丙酮
	环己酮	6
	异佛尔酮	9
醇	甲醇	1
	乙醇	2

分类	名称	碳
含氧有机物	环氧乙烷	6
	乙二醇醚类	4-8
	二甲苯	8
	乙苯	8
	三甲苯	9
	卤代烃	四氟乙烯
HFC清洗剂		
氯甲烷		1
氯仿		1
氯乙烷		2
氯乙烯		2
甲基溴		1
N-溴丙烷		3

分类	名称	碳
其他	2-氨基乙醇	2
	丙烯腈	3
	N-甲基吡咯烷酮	5
	二硫化碳	1
石油类混合溶剂	工业汽油	
	石脑油	
	煤油	
	天然气	
	混合用剂	

日本的大气中VOC的监测

①作为NMHC加以管理 (ppmC)

NMHC= THC (Total Hydro Carbon) - 甲烷

②作为有害物质进行成分检测 (每种分别检测, 以 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 计)

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

■ 设定了环境标准的物质 (4种物质)

苯、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯甲烷

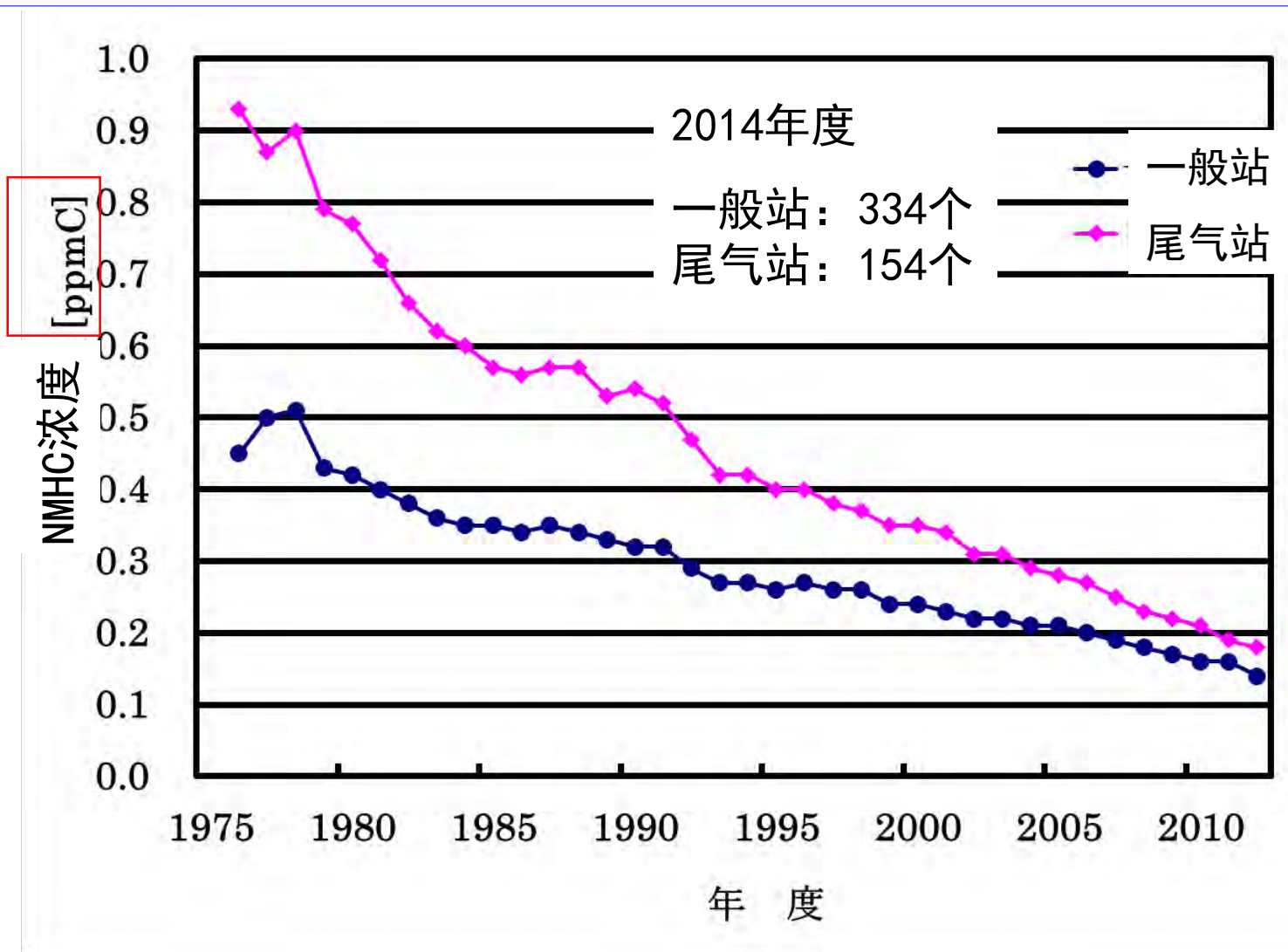
■ 设定了旨在降低健康风险的指针值的物质 (9种物质)

丙烯腈、氯乙烯单体、氯仿、1,2-二氯乙烷、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

日本的大气VOC (NMHC) 的浓度变化



来源: 根据环境省HP《平成26年度(2014)大气污染状况》编制

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 高灵敏度	○	○	○	
选择燃烧式+氢火焰离子化检测法	THC、CH ₄ 、n-CH ₄	连续 高灵敏度	○	○	○	
气相色谱+光离子化检测法 (GC-PID)	BTX、BTT	连续 高灵敏度	○	○		
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、 乙苯、苯乙烯	批处理	○	○		○
傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR)	部分成分	连续	×	×	○	○
气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)	部分成分	间歇	○	○	○	○

VOC检测技术和特征

目的	检测法	市场价格	特征
想知道都有哪些种VOC	<ul style="list-style-type: none"> GC-MS FTIR 	500万日元～	可判别单个成分
想在线监测	<ul style="list-style-type: none"> FID NDIR GC-PID 	150万～300万日元	最适合连续检测 日本的法定测量法采用的方式
想快速测定	<ul style="list-style-type: none"> PID 半导体传感器 接触燃烧式 高分子薄膜干涉增幅反射法 	30～100万日元 30～300万日元 75万日元～ 75万日元～	虽然根据成分不同灵敏度有差别，但作为快速检测用最适合。

日本的检测事例

固定发生源	大气环境
以TVOC计	以TVOC、NMHC计

中国

固定发生源
大气环境

以NMHC计

NMHC = TVOC - 甲烷
为分离甲烷
①GC ②选择燃烧
(可连续检测)

固定发生源VOC在线检测 日本进行的技术探讨

- 固定发生源VOC分析仪调查业务 (2003年~2005年)
 - 目的 建立能够统一测定固定排放源排放的VOC的方法。
 - 内容 研究FID法的精度评价及氧化催化NDIR法
 - 成果
 - ① 确立VOC的**法定测量法**。
 - ② 发表**JIS B7989** (使用废气中挥发性有机化合物自动测定仪的测定方法), 2008年。(利用验证结果及数据)
 - ③ 发表**ISO 13399**: 2012 (氧化催化NDIR法)。由于日本的建议成为ISO标准。



試験機G (燃焼法NDIR)



試験機C (FID)

試験設置状況写真④

评价了6个厂家
10种产品

VOC浓度表示：相对灵敏度

相对灵敏度：换算成以 C_3H_8 （1.00）为基准的ppmC表示

根据燃料气体（种类和流量）、样气（流量）、助燃气（流量）、喷嘴、检测器的构造不同相对灵敏度会有变化

表 相对灵敏度数据举例 根据（社）日本环境技术协会获得的数据编制

试验设备	相对灵敏度（以 C_3H_8 为标准，约350ppmC以空气为基体的气体）							
	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

VOC连续检测装置的灵敏度

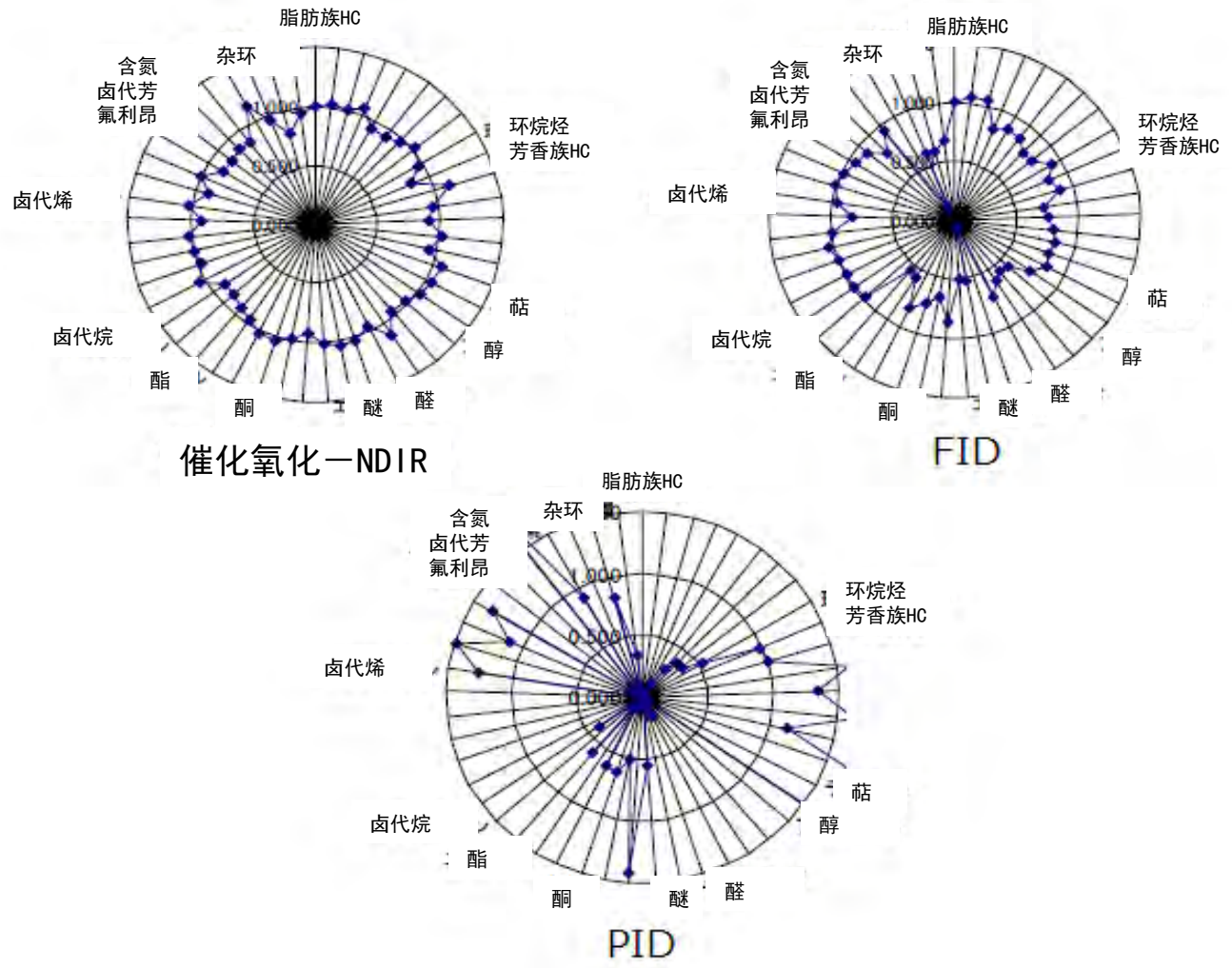
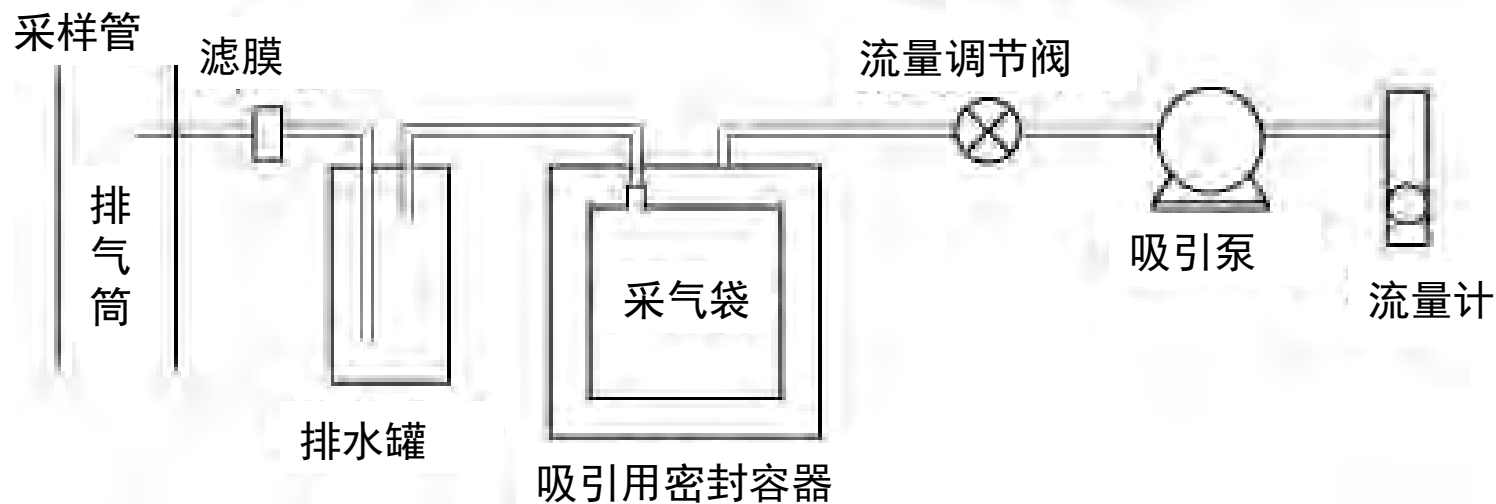


图1. 3. 1. 6 分析仪对于不同种类的VOC其灵敏度的差异
 (转载: 环境省 《中央环境审议会大气环境部会挥发性有机化合物测定方法专门委员会 (第2次) 会议议程 / 资料 (2004年9月24日) 挥发性有机化合物相关调查结果》, 环境省网站)

a. 检测方法： 用采样袋采集废气检测。

- ① 直接测定：将采气袋中的样品气体直接导入分析仪中进行检测的方法。
- ② 稀释测定：用注射器从采气袋中采集一部分样气，注入装有高纯度空气的采样袋进行检测的方法。

b. 采样方法



采样管，滤膜，导管(内径4~25mm左右)，排水罐(去除水分用的冷却除湿器。必要时使用)，采样用密封容器，流量调节阀(0.5~5 L/min的流量控制)，采样泵，流量计(0.5~5L/min) 采气袋(20L以上。氟树脂或聚酯树脂制。不可重复使用)

VOC的浓度表示 (ppmC)

VOC的浓度换算成总碳浓度 (TVOC) ppmC测定。
即：丙烷 1 ppm以TVOC计为 3 ppmC。

VOC浓度测定用分析仪

分析仪	①催化氧化-非分散型红外线分析仪 (NDIR)*)	②氢火焰离子化分析仪 (FID)
测定原理	通过加热催化剂将VOC氧化成CO ₂ ，根据对红外线的吸收强度测定其浓度的分析仪。	样气导入时测定氢焰中的离子电流的分析仪
短处	在测含有卤代烃的VOC气体时，会有催化剂活性降低的可能。不可测定燃烧排气。	根据VOC种类不同灵敏度不一样。测含氧VOC时灵敏度较低、氯系较高。因使用氢气，需注意安全。
长处	灵敏度是一定的，不会因VOC的种类而变化。90%以上	燃烧排气也可测定

*) I S O 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 日本的方式被定为ISO标准。

对于检测器的要求（环境省告示1）

必须使用通过了规定的试验并满足以下标准的装置。

FID检测器的性能标准

测量范围：10~5000volppmC
量程：500/1000/2000volppmC

项目	工作性能的标准值
零点漂移	最大量程值的±1%以内/8小时
量程漂移	最大量程值的±1%以内/8小时
重复性	最大量程值的±1%以内
示值误差	最大量程值的±1%以内
90%响应时间	60秒以下
灵敏度	甲苯 90~105%，乙酸乙酯 70%以上，三氯乙烯 95~110%
氧气干扰	最大限度减少
最低检出限	最大量程值的1%以下

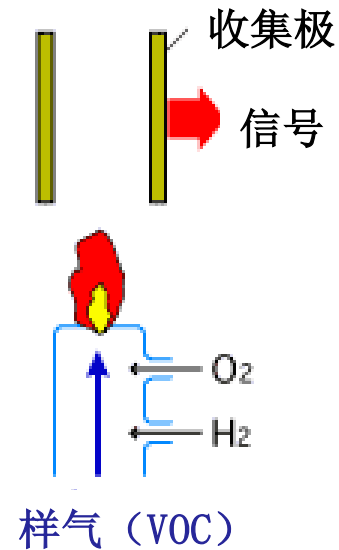


图 1 FID 测定原理

对于检测器的要求（环境省告示2）

NDIR检测器的性能标准

项目	工作性能的标准值
零点漂移	最大量程值的±2%以内/24小时
量程漂移	最大量程值的±2%以内/24小时
重复性	最大量程值的±2%以内
示值误差	最大量程值的±2%以内
90%响应时间	120秒以下
灵敏度	甲苯, 乙酸乙酯, 丁酮, 异丙醇, 二氯甲烷及氯苯 90%以上
无机碳的影响	最大量程值的±6%以内
最低检出值	最大量程值的1%以下

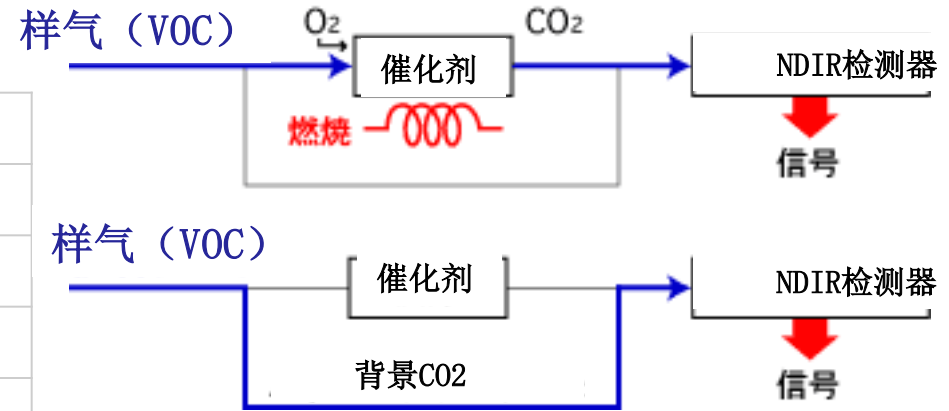
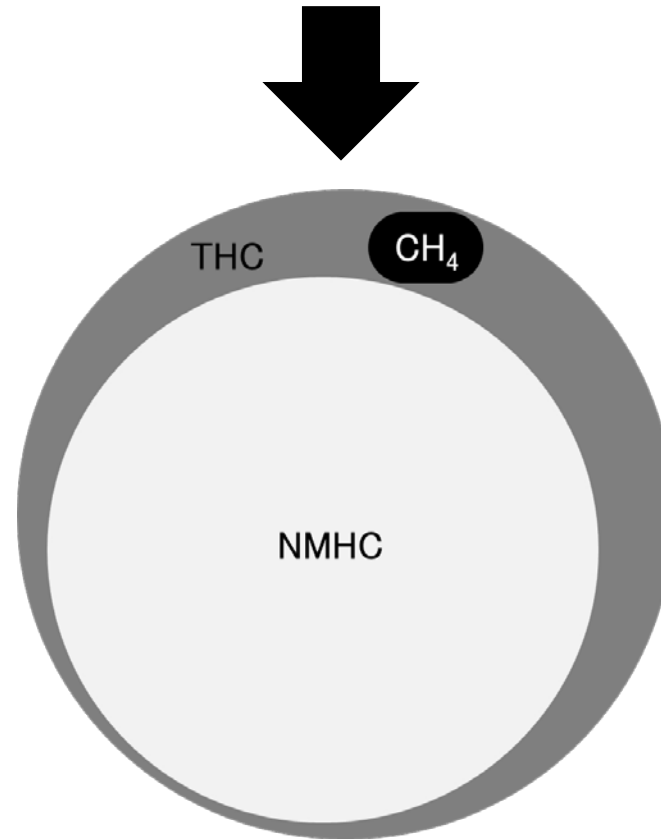


图2 比较气体流通式NDIR原理

使用条件：如排气中的CO₂浓度高则会出现误差，因此不适用于燃烧排气。

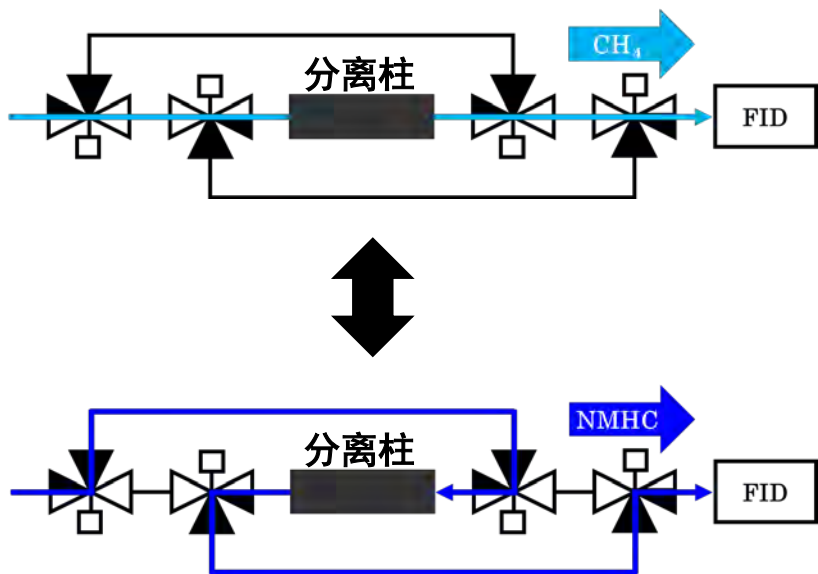
VOC定义 = 非甲烷总烃 (NMHC)

- 非甲烷总烃 (NMHC)
除甲烷以外的碳氢化合物的总称。



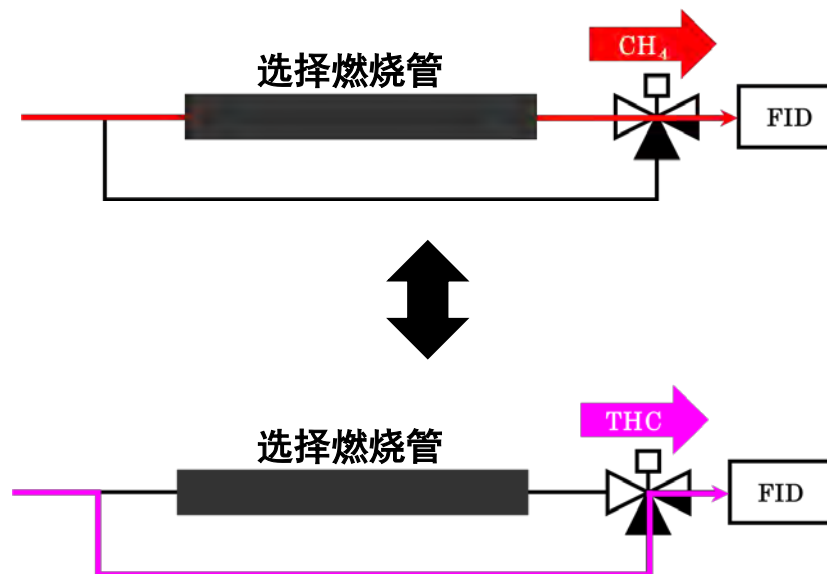
分离检测NMHC的方法

色谱柱法（5分钟间隔）



通过色谱仪分离，分别直接测定CH₄和NMHC

差量法（15秒间隔）



■向燃烧除CH₄以外的THC的选择燃烧管里分别用通气和不通气两种方式测定CH₄和THC，通过计算其差间接测定NMHC。

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

HORIBA 安装业绩

- 上海塑料瓶厂



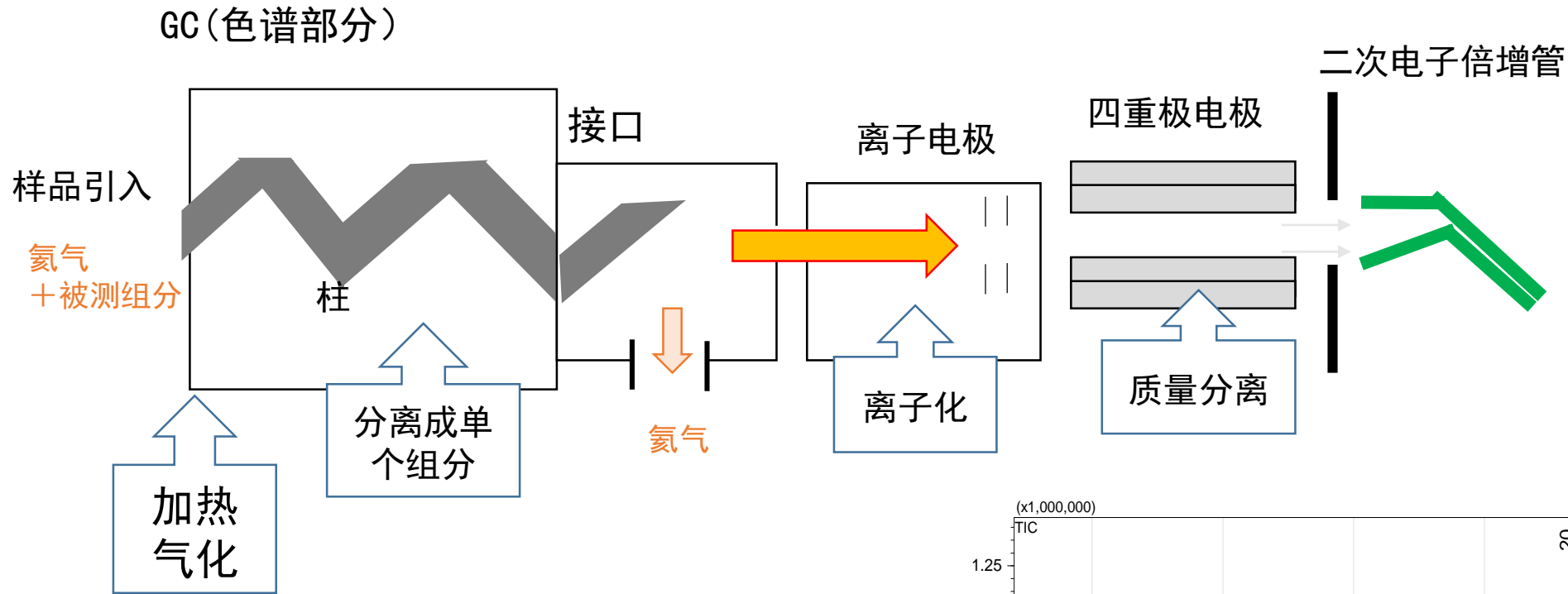
在上海有100台的销售业绩



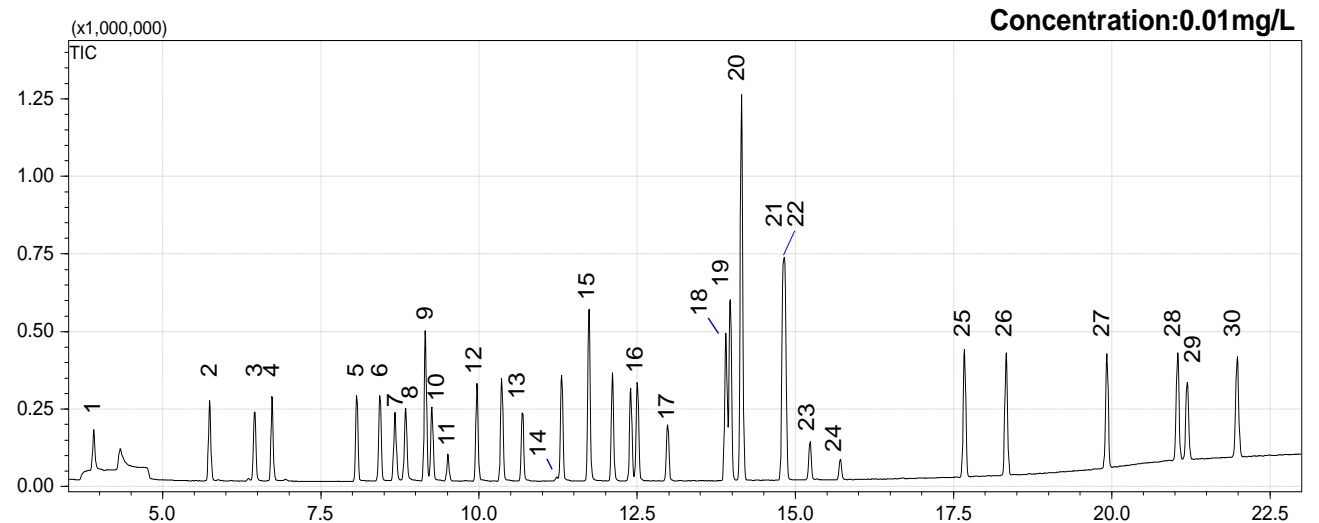
目录

1. 日本的在线VOC监测技术
 - 大气中的VOC监测
 - 固定污染源 VOC在线监测技术
 - GC-FID法、选择燃烧FID法的特征
2. 确定VOC成分的检测方法
 - GC-MS测定法
3. 简易测定法
 - 日本正在实施的ETV的介绍

气相色谱质谱分析仪 (GC-MS) 原理

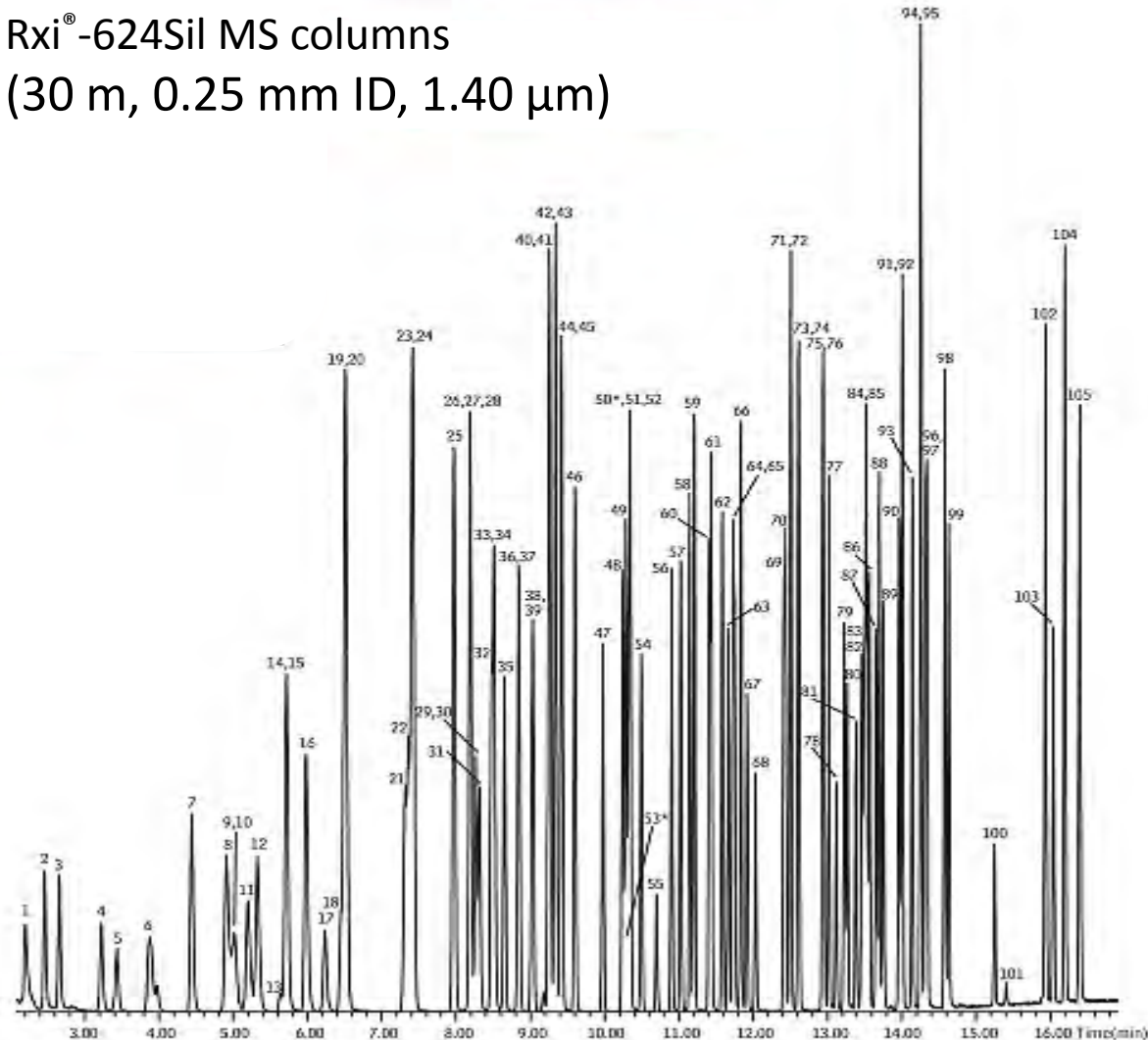


- 因使用柱分离后测定，因此可鉴别出各组分
- 因需要柱的分离时间，**难以进行连续测定**



进行VOC分析所用的624种毛细管柱

Rxi®-624Sil MS columns
(30 m, 0.25 mm ID, 1.40 µm)



Oven Temp.:

35 ° C (hold 5 min) to 60 ° C at
11 ° C/min to 220 ° C at 20 ° C/min
(hold 2 min)

Carrier Gas: He

Flow Rate: 1.0 mL/min

Injection: purge and trap split
(split ratio 30:1)

Inj. Temp.: 225 ° C

Sample: 25 ppb (5 mL)

Mode: Scan (m/z 36-260)

Transfer Line Temp.: 230 ° C

Electron Energy: 70 eV

Ionization Mode: EI

目次

1. 日本的在线VOC监测技术

- 大气中的VOC监测
- 固定污染源 VOC在线监测技术
- GC-FID法、选择燃烧FID法的特征

2. VOC定性检测方法

- GC-MS测定法

3. 简易测定法

- 日本实施的ETV的介绍

环境省告示法以外的VOC检测装置

简易测定法

现在市面上有各种原理的VOC气体传感器出售。

例)

- 高分子薄膜传感器

基于高分子薄膜膨润的干涉增幅反射法 (IER 法)

- 氧化物半导体式气体传感器

使用添加了贵金属等的金属氧化物作为敏感材料，利用其加热到一定的温度会与VOC气体反应，电阻值急剧降低的性质



环境省通过环保技术验证项目对性能进行评估。

环境省指定的机构开展VOC简易测定仪的性能评估试验，得到验证的设备在环境省的网站公布。<http://www.env.go.jp/policy/etv/field/f07/p3.html>

E T V (环保技术验证项目)

Environmental Technology Verification

环保技术验证项目 (ETV)

- 何谓环保技术验证项目？



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">○ 是否能在各验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。· 确认和评估能否按照技术规格书或操作说明书实现正常的操作、校正。
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. 现场实际样气测定的评估项目（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**几种气体的混合**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)

出处：环境省 环境技术验证项目网页

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
气体泄漏检测器 (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
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)

※ IER法：基于高分子薄膜膨润的干涉增幅反射法

VOC-1



VOC-121



FTVR-02



GL-103



VM-501



PGM-7340



PGM-1800



验证试验实际业绩 (2)

出处：环境省 环境技术验证项目网页

产品名称	测定成分	测定范围	测定原理
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
便携式气体分析装置 (XG-100V: 低浓度 用)	苯、甲苯、乙苯、 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、乙苯、 二甲苯、苯乙烯	5-1000ppb	GC+ 半导体传感器

FTVR-01



FTVR-06



XG-100V



VM-603

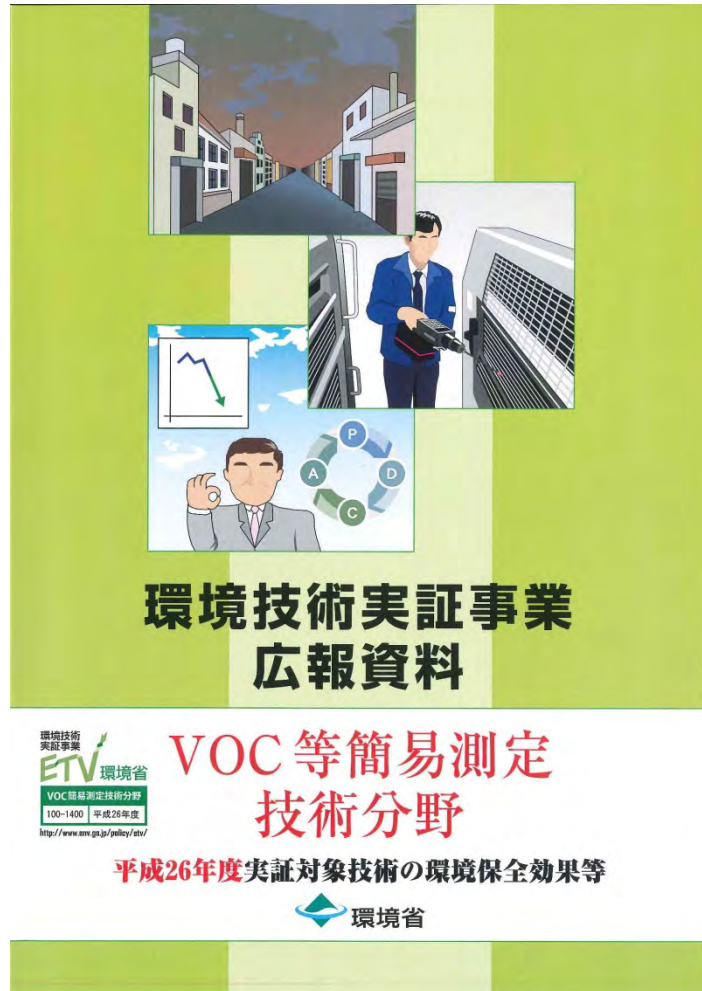


SGVA-P2



※ IER法：基于高分子薄膜膨润的干涉增幅反射法

环保技术验证项目宣传杂志及报告书



环保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

- 环保技术验证（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\(ETV\)](#)

环保技术验证评价（ETV）的国际动向

ETV相关的国际动向

- ISO 14034 Environmental management—Environmental technology verification (ETV) 于2016年11月发布。

- 有关ETV

ETV由美国环保署发起（1995年），之后加拿大及韩国（1997年）、日本（2003年）、菲律宾（2007年）、一部分EU成员国（2011年）也随着建立起与美国类似的ETV制度。

- 目的

各国建立ETV的共通的目的，是通过第三方对于创新性的环保新技术性能的验证评价提供可信度高的信息，并以推动共同实施和相互认证为目的建立ISO制度。日本环境省也从2017年度开始开展应对措施。

日本环境技术协会（JETA）

在环境检测技术领域为保护地球环境做贡献。

謝謝

Thank you very much