

# DB33

## 浙江省地方标准

DB 33/ XXXXX—XXXX

### 化学纤维工业大气污染物排放标准

Emission standard of air pollution for chemical fibers

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

浙江省人民政府

发布

# 目 次

前言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	2
4 大气污染物排放控制要求.....	5
5 大气污染物监控要求.....	10
6 达标判定.....	12
7 实施与监督.....	12
附录 A（规范性附录） 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式氢火焰离子化检测器法...	13
附录 B（规范性附录） 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式气相色谱质谱法.....	17
附录 C（规范性附录） 环境空气和废气 硫化氢等测定 亚甲基蓝分光光度法.....	23
附录 D（资料性附录） 常见合成纤维种类.....	27

## 前 言

**本标准为全文强制。**

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》《浙江省大气污染防治条例》等法律法规，保护环境，防治污染，保障人体健康，改善环境质量，加强浙江省化学纤维工业大气污染物的排放控制，促进企业生产工艺和污染治理技术的进步，结合浙江省的实际情况和特点，制订本标准。

本标准规定了化学纤维工业大气污染物的排放限值、监测和监控要求。

新建企业自本标准实施之日起，现有企业自20□□年□□月□□日起，其大气污染物排放控制按本标准的规定执行，不再执行《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）、《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）中的相关规定。本标准中已确定限值的恶臭污染物指标项目不再执行《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93）中的相关规定。各地可根据环境保护的需要、经济与技术条件，由设区市人民政府批准提前实施本标准。

本标准是化学纤维工业大气污染物排放控制的基本要求。本标准颁布实施后，国家出台相应行业污染物排放标准涉及本标准未作规定的污染物项目和排放标准严于本标准时，这些污染物项目执行国家标准要求。环境影响评价文件或排污许可证要求严于本标准时，按照批复的环境影响评价文件或排污许可证执行。

本标准由浙江省生态环境厅提出并归口。

本标准主要起草单位：浙江省环境保护科学设计研究院、浙江省环境监测中心。

本标准由浙江省生态环境厅解释。

本标准为首次发布。

# 化学纤维工业大气污染物排放标准

## 1 范围

本标准规定了化学纤维企业或生产设施的大气污染物排放限值、监测和监控要求，以及标准的实施与监督等相关规定。

本标准适用于现有化学纤维（不含无机纤维）企业或生产设施的大气污染物排放管理，以及新建、改建、扩建项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收、排污许可核发及其投产后的大气污染物排放管理。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 8017 石油产品蒸气压的测定 雷德法
- GB/T 14675 空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法
- GB/T 14678 空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法
- GB/T 14680 空气质量 二硫化碳的测定 二乙胺分光光度法
- GB/T 15432 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法
- GB/T 15516 空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法
- GB \*\*\* 挥发性有机物无组织排放控制标准
- GBZ/T300.86 工作场所空气有毒物质测定 第86部分：乙二醇
- HJ/T 35 固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法
- HJ/T 37 固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法
- HJ 38 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法
- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）
- HJ/T 397 固定源废气监测技术规范
- HJ 583 环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法
- HJ 584 环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法
- HJ 604 环境空气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 直接进样-气相色谱法
- HJ 644 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法
- HJ 683 环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法
- HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法
- HJ 734 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法

- HJ 759 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法
- HJ 801 环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法
- HJ 819 排污单位自行监测技术指南 总则
- HJ 836 固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法
- HJ 905 恶臭污染环境监测技术规范
- HJ 944 排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范 总则（试行）
- HJ \*\*\* 固定污染源废气 油烟/油雾的测定 红外分光光度法
- HJ 2000 大气污染治理工程技术导则
- HJ 2026 吸附法工业有机废气治理工程技术规范
- HJ 2027 催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范
- 《污染源自动监控管理办法》（国家环境保护总局令第28号）
- 《环境监测管理办法》（国家环境保护总局令第39号）

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1

**化学纤维** chemical fibers

除天然纤维以外的，由人工制造的纤维。可分为再生纤维、合成纤维和无机纤维。

#### 3.2

**再生纤维** regenerated fibers

以天然产物（纤维素、蛋白质等）为原料，经纺丝过程制成的化学纤维。可分为再生纤维素纤维和再生蛋白质纤维，如粘胶纤维。

#### 3.3

**合成纤维** synthetic fibers

以有机单体等化学原料合成的聚合物制成的化学纤维。  
常见的合成纤维种类参见附录D。

#### 3.4

**无机纤维** inorganic fibers

以矿物质等为原料制成的纤维。

#### 3.5

**粘胶纤维** viscose

是指由木材、棉短绒、竹、麻等天然纤维素纤维经制浆、通过纤维素黄酸酯制成胶粘液成纤的再生纤维素纤维。

## 3.6

**循环再利用化学纤维 recycled fibers**

采用回收的废旧聚合物材料和废旧纺织材料加工制成的纤维。

## 3.7

**标准状态 standard condition**

温度为273.15 K、压力为101325 Pa时的状态，简称“标态”。本标准中所规定的大气污染物浓度均为标准状态下的质量浓度。

## 3.8

**排气筒高度 stack height**

自排气筒（或主体建筑构造）所在的地平面至排气筒出口计的高度，单位为m。

## 3.9

**无组织排放 fugitive emission**

大气污染物不经过排气筒或烟囱的无规则排放，包括开放式作业产所逸散，以及通过缝隙、通风口、敞开门窗和类似开口（孔）的排放等。

## 3.10

**密闭 closed/close**

污染物不与环境空气接触，或通过密封材料、密封设备与环境空气隔离的状态或作业方式。

## 3.11

**密闭空间 closed space**

将污染源与周围空间隔离所形成的封闭区域或封闭式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备进出时，以及依法设立的排气筒、通风口外，门窗及其他开口（孔）部位 应随时保持关闭状态。

## 3.12

**挥发性有机物 volatile organic compounds (VOCs)**

参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据规定的方法测量或核算确定的有机化合物

在表征挥发性有机物（VOCs）总体排放情况时，根据行业特征和环境管理要求，可采用总挥发性有机物（以TVOC表示）、非甲烷总烃（以NMHC表示）作为污染物控制项目。

## 3.13

**总挥发性有机物 total volatile organic compounds (TVOC)**

采用规定的监测方法，对废气中挥发性有机物（VOCs）物质进行直接测量，以挥发性有机物（VOCs）物质的质量浓度计；或对废气中的单项挥发性有机物（VOCs）物质进行测量，加和得到挥发性有机物（VOCs）物质的总量，以单项挥发性有机物（VOCs）物质的质量浓度之和计，实际工作中，应按预期分析结果，对占总量90%以上的单项挥发性有机物（VOCs）物质进行测量，加和得出。

## 3.14

**非甲烷总烃** non-methane hydrocarbon (NMHC)

采用规定的监测方法，检测器有明显响应的除甲烷外的碳氢化合物的总称（以碳计）。

## 3.15

**VOCs物料** VOCs-containing materials

是指 VOCs质量占比大于等于10%的物料，以及有游离VOCs单体释放的有机聚合物材料。

本标准中的VOCs原（辅）材料、VOCs产品、VOCs废料（渣、液）等术语的含义与VOCs物料相同。

## 3.16

**苯系物** benzene homologues

除苯以外的其他单环芳烃，包括甲苯、二甲苯（间、对二甲苯和邻二甲苯）、三甲苯（1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯和1,3,5-三甲苯）、乙苯以及苯乙烯等浓度的算术之和。

## 3.17

**挥发性有机液体** volatile organic liquid

任何能向大气释放挥发性有机物的，符合以下任一条件的有机液体：

（1）20℃时，挥发性有机液体的真实蒸气压大于0.3 kPa；

（2）20℃时，混合物中，真实蒸气压大于0.3 kPa的纯有机化合物的总浓度等于或者高于20%（重量比）。

## 3.18

**真实蒸气压** ture vapor pressure

有机液体气化率为零时的蒸气压，又称泡点蒸气压，根据GB/T 8017 测定的雷德蒸气压换算得到。

## 3.19

**泄漏检测值** leakage detection value

采用规定的监测方法，检测仪器探测到的设备（泵、压缩机等）或管线组件（阀门、法兰等）泄漏点的挥发性有机物浓度扣除环境本底值后的净值（以碳计）。

## 3.20

**现有企业** existing facility

本标准实施之日前已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的企业或生产设施。

## 3.21

**新建企业** new facility

自本标准实施之日起环境影响评价文件通过审批的新建、改建和扩建的企业或生产设施。

## 3.22

**企业边界** enterprise boundary

生产企业的法定边界。若无法定边界，则指企业或生产设施的实际占地边界。

#### 4 大气污染物排放控制要求

##### 4.1 有组织排放控制要求

4.1.1 现有企业自 20□□年□□月□□日前仍执行现行标准，自 20□□年□□月□□日起执行表 1 规定的大气污染物排放限值。

4.1.2 自本标准实施之日起，新建企业执行表 1 规定的大气污染物排放限值。

表1 大气污染物排放限值

单位：mg/m<sup>3</sup>

序号	污染物项目		适用条件	排放限值	污染物排放监控位置
1	颗粒物		所有企业	20	车间或生产设施排气筒
2	油烟 <sup>1,3</sup>			5	
3	臭气浓度 <sup>2</sup>			1000	
4	挥发性有机物	非甲烷总烃		60	
5		总挥发性有机物		120	
6	乙二醇		涤纶	40	
7	乙醛			20	
8	甲醛			4	
9	己内酰胺 <sup>3</sup>		锦纶	20	
10	己二胺 <sup>3</sup>			20	
11	己二酸 <sup>3</sup>			40	
12	丙烯腈		腈纶	0.5	
13	二硫化碳		粘胶纤维	20	
14	硫化氢			5	
15	二甲基乙酰胺		涉及使用的企业	40	
16	二甲基甲酰胺			20	
17	苯			1	
18	苯系物			40	
注1：纺丝工段。 注2：臭气浓度为无量纲，取一次最大监测值。 注3：待污染物监测方法标准发布后实施。					

4.1.3 根据环境保护工作的要求，在国土开发密度较高，环境承载能力开始减弱，或者大气环境容量小、生态环境脆弱，容易发生严重大气环境污染问题而需要严格控制大气污染物排放的地区，应严格控制污染物的排放。在上述地区的企业应执行表 2 中的特别排放限值。

执行特别排放限值的时间和地域范围由省级生态环境主管部门或设区市人民政府规定。



表2 大气污染物特别排放限值

单位：mg/m<sup>3</sup>

序号	污染物项目		适用条件	排放限值	污染物排放监控位置
1	颗粒物		所有企业	10	车间或生产设施排气筒
2	油烟 <sup>1,3</sup>			5	
3	臭气浓度 <sup>2</sup>			800	
4	挥发性有机物	非甲烷总烃		50	
5		总挥发性有机物		100	
6	乙二醇		涤纶	20	
7	乙醛			10	
8	甲醛			4	
9	己内酰胺 <sup>3</sup>		锦纶	10	
10	己二胺 <sup>3</sup>			10	
11	己二酸 <sup>3</sup>			20	
12	丙烯腈		腈纶	0.5	
13	二硫化碳		粘胶纤维	10	
14	硫化氢			3	
15	二甲基乙酰胺		涉及使用的企业	20	
16	二甲基甲酰胺			10	
17	苯			1	
18	苯系物			20	
注1：纺丝工段。 注2：臭气浓度为无量纲，取一次最大监测值。 注3：待污染物监测方法标准发布后实施。					

4.1.4 企业应根据使用的原辅材料、生产工艺过程等，结合环境影响评价文件，筛选并上报需要控制的VOCs 污染物项目。

4.1.5 循环再利用化学纤维生产企业或生产设施的大气污染物排放限值根据其涉及到的化学纤维种类，分别执行表1（或表2）和表3的要求。

4.1.6 废气收集处理系统应与生产工艺设备同步运行。废气收集处理系统发生故障或检修时，对应的生产工艺设备应停止运行，待检修完毕后同步投入使用；生产工艺设备不能停止运行或不能及时停止运行的，应设置废气应急处理设施或采取其他替代措施。

4.1.7 非焚烧类有机废气排放口以实测浓度判定排放是否达标。焚烧类有机废气排放口的实测大气污染物排放浓度，应按公式（1）折算为基准氧含量排放浓度，并与排放限值比较判定排放是否达标。利用锅炉、工业炉窑、固废焚烧炉焚烧处理有机废气的，烟气基准含氧量按其排放标准规定执行。

$$\rho_{\text{基}} = \frac{21 - O_{\text{基}}}{21 - O_{\text{实}}} \times \rho_{\text{实}} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- $\rho_{\text{基}}$ ——大气污染物基准排放浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
 $\rho_{\text{实}}$ ——实测大气污染物排放浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
 $O_{\text{基}}$ ——干烟气基准含氧量，%；  
 $O_{\text{实}}$ ——实测的干烟气含氧量，%。

进入 VOCs 燃烧（焚烧、氧化）装置中废气含氧量可满足自身燃烧、氧化反应，不需另外补充空气（燃料助燃需要补充空气的情况除外）的，以实测浓度作为达标判定依据，但装置出口烟气含氧量不得高于装置进口废气含氧量。

4.1.8 企业挥发性有机物和油烟的最低处理效率应满足表 3 规定的最低处理效率，并应同时执行表 1 或表 2 规定的排放浓度限值。

表3 污染物最低处理效率要求

污染物项目	最低处理效率	
	一般排放要求	特别排放要求
非甲烷总烃 <sup>1</sup>	90%	95%
油烟 <sup>2</sup>	60%	80%

注1：聚合物生产、熔体、溶液等工段，不含纺丝、污水处理厂；  
注2：油烟产生点位的浓度小于等于 $3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的可不执行最低处理效率要求。

4.1.9 处理效率，指污染物控制设施去除污染物的量与处理前污染物的量之比，可通过同时测定处理前后废气中污染物的排放浓度和排气量，以被去除的污染物与处理之前的污染物的质量百分比计，具体见（1）。

$$\eta = \frac{\sum C_{\text{前}} \times Q_{\text{前}} - \sum C_{\text{后}} \times Q_{\text{后}}}{\sum C_{\text{前}} \times Q_{\text{前}}} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $\eta$  ——处理设施的处理效率，%；  
 $C_{\text{前}}$  ——处理前的污染物浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
 $Q_{\text{前}}$  ——进入废气处理系统前的排气流量， $\text{m}^3/\text{h}$ ；  
 $C_{\text{后}}$  ——处理后的污染物浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
 $Q_{\text{后}}$  ——经最终处理后排入环境空气的排气流量， $\text{m}^3/\text{h}$ ；

当处理设施为多级串联处理工艺时，处理效率为多级处理的总效率，即以第一级进口为“处理前”，最后一级出口为“处理后”进行计算；当处理设施处理多个来源的废气时，应以各来源废气的污染物总量为“处理前”，以处理设施总出口为“处理后”进行计算。当污染物控制设施有多个排放出口，则以各排放口的污染物总量为“处理后”。

4.1.10 生产设施应采取合理的措施，不得稀释排放。在国家未规定生产设施单位产品基准排气量之前，以实测浓度作为判定大气污染物排放是否达标的依据。

4.1.11 企业的生产设施同时生产两种以上不同类型的产品，可适用不同行业国家或地方污染物排放标准，且生产设施产生的废气混合处理的情况下，应执行排放标准中规定最严格的浓度限值。

## 4.2 无组织排放控制要求

4.2.1 新建企业自本标准实施之日起，现有企业自 20□□年□□月□□日起，无组织排放控制要求按照本标准的规定执行。

4.2.2 挥发性有机物物料储存控制要求

4.2.2.1 VOCs 物料储存

4.2.2.1.1 VOCs 物料应储存于密闭的容器、包装袋、储罐、储库、料仓中。

4.2.2.1.2 盛装 VOCs 物料的容器或包装袋应存放于室内，或存放于设置有雨棚、遮阳和防渗设施的专用场地。盛装 VOCs 物料的容器或包装袋在非取用状态时应加盖、封口，保持密闭。

4.2.2.1.3 VOCs 物料储罐应密封良好，其中挥发性有机液体储罐应符合 4.2.2.2 条规定。

4.2.2.1.4 VOCs 物料储库、料仓应满足 3.10 条对密闭空间的要求。

4.2.2.2 挥发性有机液体储罐

4.2.2.2.1 储罐控制要求

4.2.2.2.1.1 储存真实蒸气压 $\geq 76.6$  kPa 且储罐容积 $\geq 75$  m<sup>3</sup>的挥发性有机液体储罐，应采用低压罐、压力罐或其他等效措施。排放的废气应收集处理并满足表 1 或表 2 的要求，或者处理效率不低于 90%。

4.2.2.2.1.2 储存真实蒸气压 $\geq 0.7$  kPa 但 $< 10.3$  kPa 且储罐容积 $\geq 100$  m<sup>3</sup>的挥发性有机液体储罐，以及储存真实蒸气压 $\geq 10.3$  kPa 但 $< 76.6$  kPa 且储罐容积 $\geq 75$  m<sup>3</sup>的挥发性有机液体储罐，应符合下列规定之一：

a) 采用浮顶罐。对于内浮顶罐，浮顶与罐壁之间应采用浸液式密封、机械式鞋形密封等高效密封方式；对于外浮顶罐，浮顶与罐壁之间应采用双重密封，且一次密封应采用浸液式密封、机械式鞋形密封等高效密封方式。

b) 采用固定顶罐，排放的废气应收集处理并满足表 1 或表 2 的要求，或者处理效率不低于 90%。

c) 采用气相平衡系统。

d) 采取其他等效措施。

4.2.2.2.2 储罐运行维护要求

4.2.2.2.2.1 浮顶罐

a) 浮顶罐罐体应保持完好，不应有孔洞、缝隙。浮顶边缘密封不应有破损。

b) 储罐附件开口（孔），除采样、计量、例行检查、维护和其它正常活动外，应密闭。

c) 支柱、导向装置等储罐附件穿过浮顶时，应采取密封措施。

d) 除储罐排空作业外，浮顶应始终漂浮于储存物料的表面。

e) 自动通气阀在浮顶处于漂浮状态时应关闭且密封良好，仅在浮顶处于支撑状态时开启。

f) 边缘呼吸阀在浮顶处于漂浮状态时应密封良好，并定期检查定压是否符合设定要求。

g) 除自动通气阀、边缘呼吸阀外，浮顶的外边缘板及所有通过浮顶的开孔接管均应浸入液面下。

4.2.2.2.2.2 固定顶罐

a) 固定顶罐罐体应保持完好，不应有孔洞、缝隙。

b) 储罐附件开口（孔），除采样、计量、例行检查、维护和其它正常活动外，应密闭。

c) 定期检查呼吸阀的定压是否符合设定要求。

#### 4.2.2.2.3 维护与记录

挥发性有机液体储罐若不符合4.2.2.2.1和4.2.2.2.2条规定,应记录并在90 日内修复或排空储罐停止使用。如延迟修复或排空储罐,应将相关方案报生态环境主管部门确定。

#### 4.2.2.3 工艺过程 VOCs 无组织排放

##### 4.2.2.3.1 VOCs 投加和卸放

a) VOCs液体物料应采用密闭管道输送自动投加或高位槽(罐)计量泵等给料方式密闭投加。无法密闭投加的,应在密闭空间内操作,或采取局部气体收集,废气应排至 VOCs 废气收集处理系统。投加方式应采用底部给料或顶部浸没管给料、导管贴壁给料(清洗除外)。

b) VOCs的粉状、粒状物料应采用气力输送方式或采用密闭固体投料器等给料方式密闭投加。无法密闭投加的,应在密闭空间内操作,或采取局部气体收集,废气应排至除尘设施、VOCs废气收集处理系统。

c) VOCs物料卸(出、放)料过程应密闭,卸料废气应排至VOCs废气收集处理系统;无法密闭的,应采取局部气体收集处理措施。

##### 4.2.2.3.2 VOCs 物料的反应单元

a) 反应设备进料置换废气、挥发排气、反应尾气等应排至VOCs废气收集处理系统。

b) 在反应期间,反应设备的进料口、出料口、检修口、搅拌口、观察孔等开口(孔)在不操作时应保持密闭。

##### 4.2.2.3.3 洗涤、干燥等单元

a) 干燥单元操作应采用密闭干燥设备,设备排气孔排放的废气应排至VOCs废气收集处理系统。未采用密闭设备的,应在密闭空间内操作,或采取局部气体收集,废气应排至VOCs废气收集处理系统。

c) 洗涤、汽提等单元操作排放的废气,冷凝单元操作排放的不凝尾气等应排至VOCs废气收集处理系统。

##### 4.2.2.3.4 真空系统

真空系统应采用干式真空泵,真空排气应排至VOCs废气收集处理系统。若使用液环(水环)真空泵、水(水蒸汽)喷射真空泵等,工作介质的循环槽(罐)应密闭,真空排气、循环槽(罐)的排气应排至 VOCs 废气收集处理系统。

##### 4.2.2.3.5 配料加工

VOCs物料混合、搅拌过程应密闭,废气应排至 VOCs 废气收集处理系统;无法密闭的,应采取局部气体收集处理措施。

#### 4.2.2.4 敞开液面 VOCs 逸散控制

##### 4.2.2.4.1 废水收集

合成纤维正常生产排放的废水应采用密闭管道输送;如采用沟渠输送的,应加盖密闭。废水集输系统的接入口和排出口应采取与环境空气隔离的措施。

##### 4.2.2.4.2 废水储存、处理设施

合成纤维正常生产排放废水的储存、处理设施，在曝气池或气浮池及其之前的敞开液面，应符合下列规定之一：

- a) 采用浮动顶盖（曝气池和气浮池除外）；
- b) 采用固定顶盖，应安装VOCs废气收集处理系统；
- c) 采用其它等效措施。

#### 4.2.3 其他污染控制要求

4.2.3.1 VOCs 物料转移和输送控制要求、设备与管线组件 VOCs 泄漏控制要求、VOCs 废气收集处理系统要求，按照《挥发性有机物无组织排放控制标准》的规定执行。

4.2.3.2 企业应按照 HJ 944 要求建立台帐，记录 VOCs 产生、控制和排放等信息。台帐保存期限不少于三年。

4.2.3.3 产生大气污染物的生产工艺和装置应设局部或整体废气收集系统和净化处理装置。排气筒高度应按环境影响评价要求确定，且至少不低于 15 m（储罐呼吸废气排气筒高度除外）。

4.2.3.4 废气收集和处理系统应符合 HJ 2000、HJ 2026、HJ 2027 等相关国家和地方技术规范、导则的要求。

4.2.3.5 企业内部废水处理设施重点恶臭污染物排放工艺单元应设置废气收集和处理设施，其大气污染物排放应符合表 1（或表 2）的规定。

4.2.4 现有企业自 20□□年□□月□□日起，新建企业自本标准实施之日起，执行表 4 规定的企业边界大气污染物监控点浓度限值。

表4 企业边界大气污染物排放限值

单位：mg/m<sup>3</sup>

序号	污染物项目	适用条件	浓度限值
1	颗粒物	所有企业	1
2	臭气浓度 <sup>1</sup>		20
3	非甲烷总烃		4
4	乙醛	涤纶	0.01
5	甲醛		0.05
6	丙烯腈	腈纶	0.05
7	二硫化碳	粘胶	0.5
8	硫化氢		0.02
9	二甲基乙酰胺	涉及使用的企业	0.3
10	二甲基甲酰胺		0.3
11	苯		0.1
12	苯系物		2
13	甲苯		0.8
14	二甲苯		0.8

注1：臭气浓度为无量纲。

## 5 大气污染物监控要求

### 5.1 一般要求

5.1.1 企业应按照有关法律、《环境监测管理办法》和 HJ 819 等规定，建立企业监测制度，制定监测方案，对污染物排放状况及其对周边环境质量的影响开展自行监测，保存原始监测记录。

5.1.2 新建企业和现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求，按有关法律和《污染源自动监控管理办法》的规定执行。

5.1.3 企业应按照环境监测管理规定和技术规范的要求，设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

5.1.4 对企业排放废气的采样，应根据监测污染物的种类，在规定的污染物排放监控位置进行，有废气处理设施的，应在设施前、后进行污染物监控，以便于核算处理设施的处理效率。根据企业使用的原料、生产工艺过程、生产的产品、副产品等，确定需要监测的污染物项目。

5.1.5 大气污染物排放监测的频次、采样时间等，应按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

5.1.6 实施监督性监测期间的工况应与实际运行工况相同，企业应提供工况数据的证明材料。

### 5.2 监测与分析

5.2.1 排气筒中大气污染物的监测采样按 GB/T 16157、HJ/T 397、HJ/T 373 和 HJ/T 732 的规定执行。恶臭污染物监测应符合 HJ 905 的相关规定。

5.2.2 企业边界大气污染物监控点监测按 HJ/T 55 规定执行。

5.2.3 对大气污染物排放浓度的测定采用表 5 所列的监测方法或国家主管部门认定的等效方法。

表5 大气污染物浓度测定方法

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
1	颗粒物	固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法	HJ 836
		环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法	GB/T 15432
2	油烟/油雾	固定污染源废气 油烟和油雾的测定 红外分光光度法	待颁布
3	臭气浓度	空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法	GB/T 14675
4	非甲烷总烃	固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法	HJ 38
		环境空气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 直接进样-气相色谱法	HJ 604
5	总挥发性有机物	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式氢火焰离子化检测器法	附录 A <sup>1</sup>
		固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式气相色谱质谱法	附录 B <sup>1</sup>
		固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 734
		固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法	HJ 732
6	乙二醇	工作场所空气有毒物质测定 第 86 部分：乙二醇	GBZ/T 300.86
7	乙醛	环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683
		固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法	HJ/T 35
8	甲醛	空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	GB/T 15516

		环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683
9	丙烯腈	固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法	HJ 37
10	二硫化碳	空气质量 二硫化碳的测定 二乙胺分光光度法	GB/T 14680
11	硫化氢	环境空气和废气 亚甲基蓝分光光度法	附录 C <sup>1</sup>
		空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法	GB/T 14678
12	二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺	环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法	HJ 801
13	苯、苯系物	环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法	HJ 583
		环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	HJ 584
		环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 644
		环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759
		固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 734
注1：暂采用附录所列方法，待国家发布相应的测定方法标准并实施后执行国家标准。			

5.2.4 本标准实施后国家发布的污染物监测方法标准，如适用性满足要求，同样适用于本标准相应污染物的测定。

## 6 达标判定

6.1 对于有组织排放，采用手工监测时，按照监测规范要求测得的任意 1 小时平均浓度值超过本标准规定的限值，判定为不达标；采用在线监测时，每一整点时刻后的连续 1 小时平均浓度值超过本标准规定的限值，判定为不达标。

6.2 对于企业边界及周边地区，采用手工监测时，按照监测规范要求测得的任意 1 小时平均浓度值超过本标准规定的限值（臭气浓度除外），判定为不达标；采用在线监测时，每一整点时刻后的连续 1 小时平均浓度值超过本标准规定的限值（臭气浓度除外），判定为不达标。

6.3 企业未遵守本标准规定的措施性控制要求，则判定为不达标。

## 7 实施与监督

7.1 本标准由县级以上人民政府生态环境主管部门负责监督实施。

7.2 在任何情况下，企业应遵守本标准规定的污染物排放控制要求（控制措施和排放限值），采取必要措施保证污染防治设施正常运行。

## 附录 A (规范性附录)

### 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式氢火焰离子化检测器法

#### A.1 范围

本方法规定了固定污染源废气中挥发性有机物的便携式氢火焰离子化检测器法。

本方法适用于检测主要构成为烷烃，烯烃和/或芳香烃的蒸汽中的气态挥发性有机物的浓度。浓度以碳的形式表示。

本方法的测定下限与检测器的灵敏度有关，要求检测器的检出限在 $10^{-6}$ （体积分数）以下。

#### A.2 方法原理

废气样品经加热杆直接进入挥发性有机物测定单位，氢火焰离子化检测器（以下简称FID）测定挥发性有机物的含量（以丙烷计）。

#### A.3 试剂和材料

##### A.3.1 零气

小于检出限或小于 $10^{-6}$ （体积分数）。

##### A.3.2 标准气体

甲烷标准气：有证环境标准气体，不确定度不大于2%，浓度按需要而定，平衡气为合成空气（氧气21%+氮气79%）。

##### A.3.3 燃烧气

氢气：纯度 $\geq 99.999\%$ ，可采用压缩钢瓶气或固体氢气。

##### A.3.4 气袋

用于气袋法校准仪器和废气采集。气袋材质为符合HJ 732要求的聚四氟乙烯材质。

##### A.3.5 样品加热箱

用于气袋样品的加热，温度控制范围为 $120 \pm 10$  °C。

#### A.4 仪器和设备

##### A.4.1 便携式氢火焰离子化检测器

由采样系统和仪器主机两部份组成。其中，采样系统包括具有滤尘与全程加热及保温装置的采样管线、流量计及其它导气管线等。采样管内衬及导气管线为惰性材料（如钝化的不锈钢、硬质玻璃或聚四



氟乙烯材质等)。仪器主机包括流量控制单元、FID检测器、氢气及相关功能测试气体与抽气泵等。仪器性能指标基本要求如下：

- 示值误差绝对值： $\leq 5\%$ （浓度 $<40 \text{ mg/m}^3$ 时， $\leq 10\%$ ，以碳计）
- 系统偏差绝对值： $\leq 5\%$ （浓度 $<40 \text{ mg/m}^3$ 时， $\leq 10\%$ ，以碳计）
- 仪器响应时间不大于30 s
- 工作条件：环境温度， $-10 \text{ }^\circ\text{C} \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$ ，相对湿度小于95%。

## A.5 采样和分析

### A.5.1 测试准备

A.5.1.1 按照GB/T 16157的要求，设置采样位置和采样点。连接仪器测试系统。接通电源进行仪器预热，并将测试系统加热至 $160 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。按照GB/T 16157的规定检查测试仪器系统的气密性，合格后方可进行测试。

A.5.1.2 零点校准 通入零气，待示数稳定后开始零点校准，校准结束保存零点值。再次进行零点验证，示值误差绝对值满足4.1要求为合格。

A.5.1.3 标准气体校准 通入标准气体，待示数稳定后开始标准气体校准，保存校准值。校准完毕后再通入标准气体，示值误差绝对值满足A.4.1要求为合格。

### A.5.2 样品测定

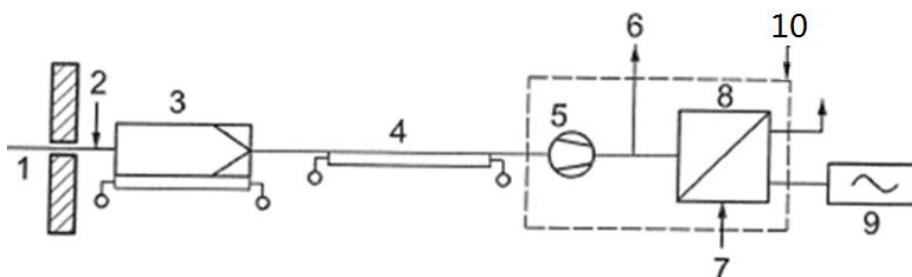
#### A.5.2.1 有组织排放废气的直接测定

A.5.2.1.1 将便携式检测仪器采样管前端尽量插入到排气筒的中心位置（图A.1），启动抽气泵，抽取排气筒中的样品气体清洗采样管线2分钟~3分钟，待仪器运行正常后即可读数。每分钟至少记录一次测试数据，取5分钟~10分钟平均值作为一次测定值。

A.5.2.1.2 正常生产周期内，若排气筒排放时间大于1小时的，在1小时内以等时间间隔测试3次~4次，取多次测定值的平均值作为测试结果；或者连续测试1小时，以1小时测试的平均值作为测试结果。

A.5.2.1.3 正常生产周期内，若排气筒的排放为间歇性排放，排放时间大于10分钟且小于1小时的，可以在排放时段内以等时间间隔测试2次~4次，取多次测定值的平均值作为测试结果；或者在排放时段内连续测试，以测试的平均值作为测试结果。

A.5.2.1.4 正常生产周期内，若排气筒的排放为间歇性排放，排放时间小于等于10分钟的，应在排放时段内连续测试，以测试的平均值作为测试结果。



1. 采样探头 2. 零气和标气入口 3. 滤尘器（烟道内或烟道外） 4. 采样管 5. 采样泵 6. 旁路（可选） 7. 功能测试用测试气体入口 8. FID检测器 9. 数据处理系统 10. 加热室

图A.1 有组织排放废气现场测试示意图

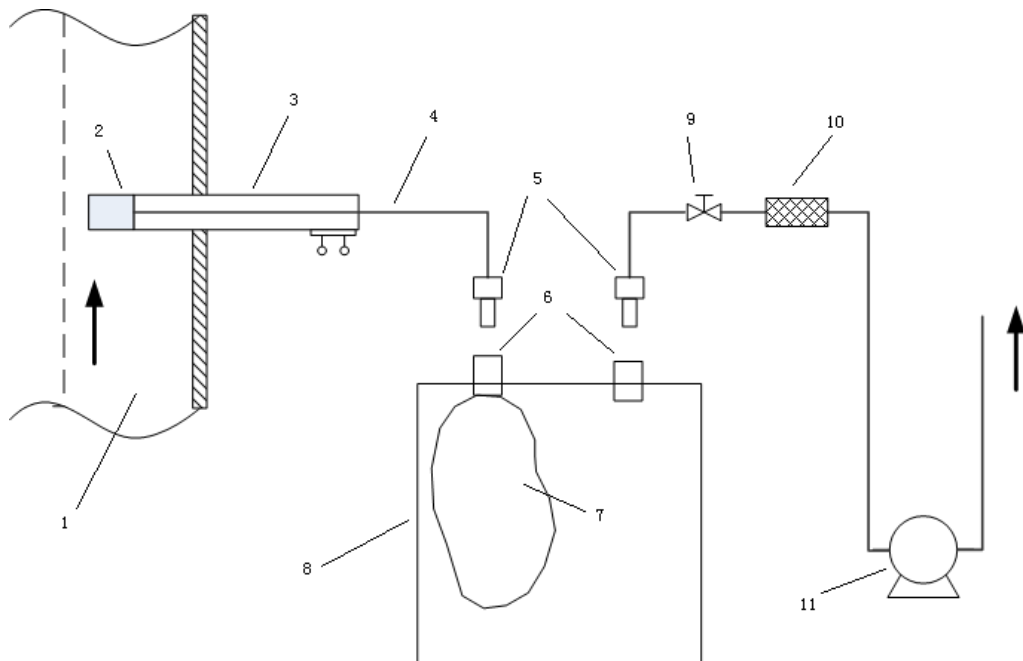
### A.5.2.2 无组织排放废气直接测定

按照HJ/T 55的要求设置采样点，将仪器进气口置于距离地面1.5 m高处，参照A.5.2.1规定对无组织废气浓度进行直接测定。

### A.5.2.3 气袋采样法现场测定

对于不适宜使用便携式FID检测仪器直接测定的固定污染源废气，可按照HJ 732规定用气袋采集样品（见图A.2），采样频次参照A.5.2.1规定执行。

在采样前先抽取样品气体清洗聚四氟乙烯内衬气袋2次~3次后再采集样品，样品采集后避光保存，置于样品加热箱加热至120℃，于就近安全场所连接便携式FID检测仪进行现场测试。



1. 排气筒 2. 玻璃棉过滤头 3. 加热采样管 4. 连接管路 5. 快速接头阳头 6. 快速接头阴头 7. 采样气袋 8. 真空箱 9. 阀门 10. 活性炭过滤器 11. 抽气泵

图A.2 真空箱气袋法采样装置示意图

### A.5.3 仪器性能再验证

测试结束后，需通入标准气体再次验证便携式FID检测仪器性能，若示值误差绝对值不符合A.4.1要求，则废气现场测试结果不可用，需重新对仪器进行校准测试。

## A.6 计算和结果表示

### A.6.1 排放浓度的计算

若仪器示值以质量浓度表示时，直接报出数据（以丙烷计），单位为 $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

若仪器示值以摩尔分数表示时，样品中挥发性有机物质量浓度 $\rho$ （以丙烷计）按照式（A.1）进行计算。

$$\rho = C \times \frac{44}{22.4} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中： $\rho$ ——样品中挥发性有机物的质量浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
 $C$ ——样品中挥发性有机物的摩尔分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

#### A.6.2 结果表示

当测定结果小于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留至小数点后1位；当测定结果大于等于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留两位有效数值。

#### A.7 质量保证与质量控制

A.7.1 应选择抗负压能力大于排气筒负压的仪器或采取措施降低负压的影响，以避免仪器采样流量减少，导致测定结果偏低或者无法测出。

A.7.2 仪器的各组成部分应连接牢靠，测定前后应按要求检查仪器的气密性。

A.7.3 测试系统在测试过程中应全程伴热，保证样品在管路中无冷凝。

A.7.4 测定前后应按要求进行零气检验和校准气体检验，计算测定的示值误差，并定期检查仪器的系统偏差，若示值误差和/或系统偏差不符合A.4.1要求，应查找原因，并进行相应的修复维护，直至满足要求后方可开展监测。

A.7.5 至少每个月进行一次仪器零点校准，在使用频率高的情况下或标准气体测定示值误差超过10%时，应增减零点校准次数。

A.7.6 气袋法采集样品前，应抽取20%的采样容器进行空白检验，当采样数量少于10个时，应至少抽取2个检验。

A.7.7 现场测试时，应每批次样品至少采集10%以上的平行样品，要求平行样相对偏差不大于20%。

#### A.8 注意事项

A.8.1 测定前应检查采气管路，并清洁颗粒物过滤装置，必要时更换滤料。

A.8.2 测定前应检查采样管加热系统是否正常。

A.8.3 测试现场应做好个人防护。

## 附 录 B

### (规范性附录)

#### 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式气相色谱质谱法

##### B.1 范围

本方法规定了固定污染源废气中挥发性有机物的便携式气相色谱质谱法。

本方法适用于挥发性有机物排放成分较为复杂的固定污染源、无组织排放源中挥发性有机物单体及其总量的测定。含且不限于下列物质：丙酮、异丙醇、溴乙烷、二氯甲烷、丁酮、乙酸乙酯、正己烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、苯、四氯化碳、1,2-二氯丙烷、三氯乙烯、甲基异丁酮、甲苯、乙酸异丁酯、乙酸丁酯、四氯乙烯、氯苯、乙苯、间二甲苯、对二甲苯、环己酮、苯乙烯、邻二甲苯、异丙苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯、邻二氯苯以及挥发性有机物（VOCs）总量的测定。但对于高分子量的聚合物、在分析之前会聚合的物质以及在排气筒或仪器条件下蒸气压过低的物质无法测定。

本方法的测定下限与采样方式及仪器检测器的灵敏度有关。当使用定量环采样时，方法的检出限应不低于 $1.0 \text{ mg/m}^3$ ，采用吸附浓缩方式样品采集可以降低方法的检出限至 $10 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 以下。

##### B.2 方法原理

废气样品直接进入或者稀释后进入便携式气相色谱质谱仪定量环或吸附管中，被定量导入气相色谱分离单元进行样品分离，再进入质谱检测器测定目标化合物及挥发性有机物的总量。

##### B.3 定义

挥发性有机物：本标准的挥发性有机物质量浓度是指所有挥发性有机物的质量浓度的算术和，其中未识别物质以甲苯计。

##### B.4 试剂和材料

B.4.1 高纯氮气： $\geq 99.999\%$ 。也可以根据仪器说明购买合适的气体。

B.4.2 高纯氦气： $\geq 99.999\%$ 。也可以根据仪器说明购买合适的气体。

B.4.3 高纯空气： $\geq 99.999\%$ 。也可以根据仪器说明购买合适的气体。

B.4.4 校准标准气体（市售有证标准物质）：挥发性有机物校准标准气体系列，各组分浓度分别为 $1.0 \text{ mg/m}^3$ 、 $10.0 \text{ mg/m}^3$ 、 $20.0 \text{ mg/m}^3$ 、 $40.0 \text{ mg/m}^3$ 、 $80.0 \text{ mg/m}^3$ （或者其他合适浓度）。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 $1.0 \text{ MPa}$ 。

B.4.5 内标气体（市售有证标准物质）：1,3,5-三（三氟甲基）苯（ $10 \text{ }\mu\text{mol/mol}$ ），溴五氟苯（ $50 \text{ }\mu\text{mol/mol}$ ）（或4-溴氟苯（ $10 \text{ }\mu\text{mol/mol}$ ））。在满足方法要求且不干扰目标化合物测定的前提下，也可使用其他种类内标和其他浓度。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 $1.0 \text{ MPa}$ 。

B.4.6 样品定量环：惰性化不锈钢材质，或者使用仪器自配样品定量环。体积为 $400 \text{ }\mu\text{L}$ （或其他要求的尺寸）。

B.4.7 吸附管：内装Tenax GR或者Tri-Bed，或者等效吸附剂，长度为20 mm。或使用其他具有相同功能的产品。

B.4.8 气袋 用于气袋法校准仪器和废气采集。气袋材质为符合HJ 732要求的聚四氟乙烯材质。

## B.5 仪器和设备

B.5.1 便携式气相色谱-质谱联用仪：气相部分具有电子流量控制器，毛细管色谱柱模块具有程序升温 and 冷却功能。质谱部分具有70eV电子轰击（EI）离子源，有全扫描（FullScan）/选择离子（SIM）扫描、NIST质谱图库、自动/手动调谐、数据采集、谱库检索及定量分析等功能。预处理部分具有样品预抽功能，配无油采样泵（采样流量应能达到50 mL/min~200 mL/min）、样品吸附管和/或样品定量环。当采用样品吸附管富集有机物时，需配置至少能在100 °C~350 °C范围内加热的热脱附模块。

B.5.2 毛细管色谱柱：可以根据需要选择内径为0.1 mm、0.25 mm、0.32 mm，膜厚1.0 μm，5 m~25 m长的100%甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱，或其他等效毛细管色谱柱。

B.5.3 校准流量计：在5.0 mL/min~500 mL/min范围精确测定流量，流量精度2%。可采用电子质量流量计。

B.5.4 动态气体稀释装置：最大稀释倍数不低于100倍。要求采样流路及稀释空气流路的隔膜泵流量计调节范围均在0.1 L/min~1.2 L/min内可调，精度±2%。连接管线采用带加热保护套的不锈钢管线或者聚四氟乙烯管线，加热温度大于110 °C。

B.5.5 过滤器：加装在采样管前端，可填装实验室用清洁玻璃棉，或者使用装置自带的专用过滤器，过滤排气中颗粒物的装置。

B.5.6 加热采样管：内壁应为不锈钢或内衬聚四氟乙烯材料（Teflon）或石英玻璃的采样管，有加热功能，加热温度大于110 °C。

B.5.7 连接管路：足够长度的不锈钢管线或聚四氟乙烯材料（Teflon）管，能加热至110 °C以上。

B.5.8 真空箱：透明或有观察孔，具备足够强度的有机玻璃或者不锈钢材质的密封容器，真空箱上盖可开启，盖底四边有密封条。

B.5.9 样品加热箱：用于气袋样品的加热，温度控制范围为120±10 °C。

B.5.10 阀门：控制和开关采样气流。

B.5.11 抽气泵：至少提供0.21 L/min流量的隔膜泵或其它类型的泵，抽气能力应能克服烟道及采样系统阻力。如果采样现场有防爆安全要求，抽气泵须具有经过防爆安全认证的防爆功能。

## B.6 采样和分析

### B.6.1 测试准备

B.6.1.1 按照GB/T 16157的要求，设置采样位置和采样点。连接采样杆，接通电源，将采样杆加热至110 °C。按照GB/T 16157的规定检查采样系统的气密性。同时接通便携式气相色谱质谱电源，进行设备预热自检，自检调谐通过后方可开展下一步工作。

B.6.1.2 通入高纯氮气或高纯空气，进行空白样品分析，目标物应小于方法的检出限。

**B.6.1.3 标准气体校准** 利用内部定量环吸入校准标准气体及内标气体进行气相色谱质谱定量分析，建立校准曲线。或者利用仪器自带的校准曲线，现场测定校准标准的中间标，要求校准曲线相对响应因子偏差不得大于原校准曲线响应因子的±30%。否则，重新进行标准气体校准。

## **B.6.2 样品测定**

### **B.6.2.1 有组织排放废气的直接采样测定**

**B.6.2.1.1** 该操作适用于排放废气含湿量较低且预计挥发性有机物排放浓度不高的固定排放源。

**B.6.2.1.2** 将加热采样管前端尽量插入到排气筒的中心位置，利用快速连接头连接采样杆和便携式气相色谱质谱仪。

**B.6.2.1.3** 启动便携式气相色谱质谱采样泵，利用排气筒中的样品气清洗采样杆及连接管道和定量环，彻底冲洗后，利用定量环定量截取一定体积的样品气体，与内标气体一起进入便携式气相色谱质谱分离测定系统进行样品测定。

**B.6.2.1.4** 一般一个正常生产周期内测试3次~5次，取平均值作为测试结果。

**B.6.2.1.5** 断开气体连接头，抽取清洁空气或者惰性气体清洗便携式气相色谱质谱仪器定量环及连接管道。

**B.6.2.1.6** 在分析完所有样品后，再一次利用校准气体中间标对仪器进行校核。比较每种化合物的测试前和测试后平均响应因子（RF）。如果两个校准RF值相对偏差小于30%，则可直接使用该校准曲线来产生浓度值。否则应重新测定。

### **B.6.2.2 有组织排放废气的稀释采样法测定**

**B.6.2.2.1** 含有高浓度有机物质的源样品可能需要在分析前进行稀释，以防止检测器污染。该采样步骤所需的设备基本上与5.2.1节所述相同，但在加热的采样杆和检测仪器定量环之间添加了动态气体稀释系统。该装置可以利用清洁气体对污染源气体进行10:1、100:1、或更高的的倍率进行稀释后再导入到气相色谱分离系统。

**B.6.2.2.2** 将加热采样管前端尽量插入到排气筒的中心位置，连接加热采样杆、动态气体稀释装置及便携式气相色谱质谱仪，并启动电源。

**B.6.2.2.3** 待采样杆、气体连接管道和动态气体稀释系统温度恒定在110℃后，启动动态稀释系统采样泵及稀释气体采样泵（调节至合适的稀释比），利用排气筒中的样品气及稀释气体清洗管道，稳定10分钟以上。

**B.6.2.2.4** 启动便携式气相色谱质谱采样泵，利用稀释后的样品气清洗气体连接管道和定量环。稳定后，利用定量环定量截取一定体积的样品气体，与内标气体一起进入便携式气相色谱质谱分离测定系统进行样品测定。

**B.6.2.2.5** 一般一个正常生产周期内测试3次~5次，取平均值作为测试结果。

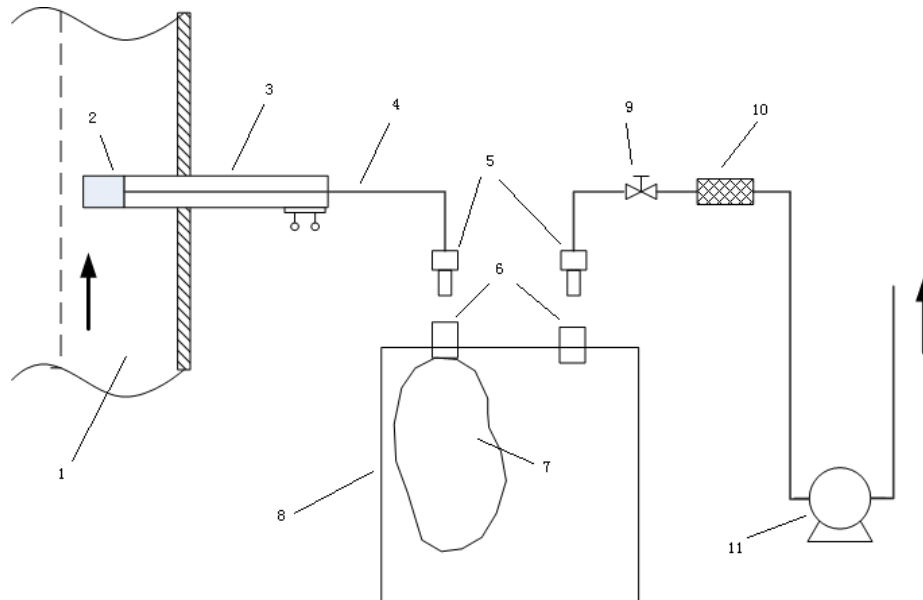
**B.6.2.2.6** 断开气体连接头，抽取清洁空气或者惰性气体清洗便携式气相色谱质谱仪器定量环及连接管道。

**B.6.2.2.7** 在测试完所有样品后，再一次利用校准气体中间标对仪器进行校核。比较每种化合物的测试前和测试后平均响应因子（RF）。如果两个校准RF值相对偏差小于30%，则可直接使用该校准曲线来产生浓度值。否则应重新测定。

### **B.6.2.3 有组织排放废气气袋采样法现场测定**

对于不适宜使用便携式气相色谱质谱仪直接测定的固定污染源废气，可按照HJ 732规定用气袋采集样品（见图B.1）。

在采样前先抽取样品气清洗聚四氟乙烯内衬气袋2次~3次后再采集样品，样品采集后避光保存，置于样品加热箱加热至120℃，于就近安全场所连接便携式气相色谱质谱检测仪进行现场测试。



1. 排气筒 2. 玻璃棉过滤头 3. 加热采样管 4. 连接管路 5. 快速接头阳头 6. 快速接头阴头 7. 采样气袋 8. 真空箱 9. 阀门 10. 活性炭过滤器 11. 抽气泵

图B.1 真空箱气袋采样装置示意图

#### B.6.2.4 无组织排放废气直接测定

按照HJ/T 55的要求设置采样点，利用便携式气相色谱质谱仪内部样品吸附管采集现场气体或者气袋中气体，按照仪器设定条件进行直接测定。

### B.7 计算和结果表示

#### B.7.1 目标化合物浓度的计算

$$\rho_i = \frac{\rho_{xi} V_x}{V_{nd}} \times D = \rho_{xi} \times \frac{273 + t_f}{273} \times \frac{101300}{B_a + B_f} \times D \dots\dots\dots (B.1)$$

- 式中： $\rho_i$ ——样品中目标化合物的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
 $\rho_{xi}$ ——标准曲线中计算得到的目标化合物的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
 $V_x$ ——样品气体体积， $\text{mL}$ ；  
 $V_{nd}$ ——标准状态下的干采气体积， $\text{mL}$ ；  
 $t_f$ ——采样时样品气体温度， $^{\circ}\text{C}$ ；  
 $B_a$ ——大气压力， $\text{Pa}$ ；  
 $B_f$ ——在 $t_f$ 时饱和水蒸汽压力， $\text{Pa}$ ；  
 $D$ ——稀释比例。

### B.7.2 未知化合物的浓度计算

$$\rho_N = \frac{\sum A_N \rho_T V_x}{A_T V_{nd}} \times D = \frac{\sum A_N \rho_T}{A_T} \times \frac{273+t_f}{273} \times \frac{101300}{B_a + P_f} \times D \dots\dots\dots (B.2)$$

式中： $\rho_N$ ——样品中所有非目标化合物的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
 $\rho_T$ ——标准曲线中甲苯的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
 $\sum A_N$ ——样品中所有未知组分的峰面积和， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
 $A_T$ ——标准曲线中甲苯的峰面积， $\text{mL}$ ；  
 $V_x$ ——样品气体体积， $\text{mL}$ ；  
 $V_{nd}$ ——标准状态下的干采气体积， $\text{mL}$ ；  
 $t_f$ ——采样时样品气体温度， $^{\circ}\text{C}$ ；  
 $B_a$ ——大气压力， $\text{Pa}$ ；  
 $P_f$ ——在 $t_f$ 时饱和水蒸汽压力， $\text{Pa}$ ；  
 $D$ ——稀释比例。

### B.7.3 挥发性有机物浓度的计算

$$\rho_{VOCs} = \sum \rho_i + \rho_N \dots\dots\dots (B.3)$$

式中： $\rho_{VOCs}$ ——样品中挥发性有机物的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

## B.8 质量保证与质量控制

B.8.1 应选择抗负压能力大于排气筒负压的仪器或采取措施降低负压的影响，以避免仪器采样流量减少，导致测定结果偏低或者无法测出。

B.8.2 仪器的各组成部分应连接牢靠，测定前后应按要求检查仪器的气密性。

B.8.3 测试系统在测试过程中应全程伴热，保证样品在管路中无冷凝。

B.8.4 采集样品前，应抽取20%的采样容器进行空白检验，当采样数量少于10个时，应至少抽取2个检验。

B.8.5 每次分析样品前应采用一个空白采样容器替代样品采样容器，用于测定系统空白，系统空白小于检出限后才能分析样品。

B.8.6 现场空白样品中单个目标物的检出量应小于样品中相应检出量的10%或者与空白采样容器检出量相当。

B.8.7 采样器或流量计应按规定校准。采样后流量变化大于5%，但不大于20%，应进行修正；流量变化大于20%，应重新采样。

B.8.8 样品采集分析前后，校准气体中间标平均响应因子与其平均值差异不得大于30%，否则应重新测定。

B.8.9 现场测试时，应每批次样品至少采集10%以上的平行样品，要求平行样相对偏差不大于20%。

## B.9 注意事项



- B.9.1 测定前应检查采气管路，并清洁颗粒物过滤装置，必要时更换滤料。
- B.9.2 测定前应检查采样管加热系统是否正常。
- B.9.3 测试现场应做好个人安全防护及仪器设备的安全。

## 附 录 C

(规范性附录)

## 环境空气和废气 硫化氢等测定 亚甲基蓝分光光度法

## C.1 范围

本标准规定了测定环境空气和废气中硫化氢的亚甲基蓝分光光度法。

本标准适用于环境空气及废气中硫化氢的测定。

对于环境空气，当采样体积为60 L，定容体积为10 mL时，方法检出限为0.001 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为0.004 mg/m<sup>3</sup>；对于有组织排放的废气，当采样体积为10 L，定容体积为10 mL时，方法检出限为0.007 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为0.028 mg/m<sup>3</sup>。

## C.2 方法原理

硫化氢被氢氧化镉—聚乙烯醇磷酸铵溶液吸收，生成硫化镉胶状沉淀。氢氧化镉—聚乙烯醇磷酸铵能保护硫化镉胶体，使其隔绝空气和阳光，以减少硫化物的氧化和光分解作用。在硫酸溶液中，硫离子与对氨基二甲基苯胺溶液和三氯化铁溶液作用，生成亚甲基蓝，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

## C.3 干扰和消除

二氧化硫浓度在0.8 mg/m<sup>3</sup>以下、氮氧化物浓度在0.08 mg/m<sup>3</sup>以下对硫化氢测定不干扰。若样品溶液中二氧化硫浓度超过10 μg/mL时，需要多加几滴磷酸氢二铵溶液以去除干扰。

## C.4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准规定的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

C.4.1 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): ρ=1.84g/mL。

C.4.2 硫酸溶液 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 1+1。

C.4.3 吸收液。

称取4.3 g硫酸镉 (3CdSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O)、0.30 g氢氧化钠和10.0 g聚乙烯醇磷酸铵，分别溶解于少量水后，将三种溶液混合在一起，强烈振摇，混匀，用水稀释至1000 mL。此溶液为乳白色悬浊液。在冰箱中可保存一周。

C.4.4 三氯化铁溶液，C (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) =1g/mL。

称取50 g三氯化铁，溶解于水中，稀释至50mL。

C.4.5 磷酸氢二铵溶液，C[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>]=0.4g/mL。

称取20 g磷酸氢二铵，溶解于水中，稀释至50 mL。

#### C.4.6 对氨基二甲基苯胺贮备液 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。

量取浓硫酸（A.4.1）25.0mL，边搅拌边倒入15.0mL水中，待冷。称取6.0g对氨基二甲基苯胺盐酸盐，溶解于上述硫酸溶液（A.4.6.1）中，在冰箱中可长期保存。

#### C.4.7 对氨基二甲基苯胺使用液 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。

吸取2.5mL对氨基二甲基苯胺贮备液（A.4.6），用硫酸溶液（A.4.2）稀释至100mL。

#### C.4.8 混合显色剂。

临用时，按1.00mL对氨基二甲基苯胺使用液（A.4.7）和1滴（约0.04mL）三氯化铁溶液（A.4.4）的比例相混合。若溶液呈现浑浊，应弃之，重新配制。

#### C.4.9 硫化物标准溶液， $C(\text{S}^{2-})=100\mu\text{g/mL}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液。

#### C.4.10 硫化物标准使用液， $C(\text{S}^{2-})=5\mu\text{g/mL}$ 。

吸取硫化物标准溶液（A.4.9）10.00mL于200mL容量瓶中，用水稀释至标线。临用前现配。

### C.5 仪器和设备

C.5.1 空气采样器：流量范围0~1L/min。

C.5.2 烟气采样器：流量范围0~1L/min。

C.5.3 大型气泡吸收管：10mL。

C.5.4 具塞比色管：10mL。

C.5.5 分光光度计。

### C.6 样品

#### C.6.1 样品采集

吸取摇匀后的吸收液10mL于大型气泡吸收管中，对于环境空气和无组织排放样品，以1.0L/min的流量，避光采样30~60min；对于有组织排放的废气样品，以1.0L/min的流量，避光采样10~15min。

#### C.6.2 样品保存

采集的样品应在避光环境中运输及保存。现场加显色剂，8~14h内测定完毕。

注：加显色剂时操作要迅速，防止在酸性条件下，硫化氢溢出，造成测定误差。

### C.7 分析步骤

#### C.7.1 标准曲线的绘制

取七支10.0mL具塞比色管，按下表配制标准系列。

管号	0	1	2	3	4	5	6
吸收液 (mL)	10.0	9.90	9.80	9.60	9.40	9.20	9.00
硫化氢标准溶液 (mL)	0	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
硫化氢含量 (μg)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

向各管加入混合显色剂 (A.4.8) 1.00mL，立即加盖，倒转缓慢混匀，放置30min。加1滴磷酸氢二铵溶液 (A.4.5)，以消除三价铁离子的颜色，混匀。在波长665nm处，用1cm比色皿，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对硫化氢含量 (μg)，绘制标准曲线。

### C.7.2 样品的测定

采样后，取一定量样品加入吸收液，定容至10.0mL，以下步骤同标准曲线 (A.7.1) 的绘制。

### C.7.3 空白试验

取10.0mL吸收液作为空白样品，分析步骤同标准曲线 (A.7.1) 的绘制。

## C.8 结果计算与表示

### C.8.1 结果计算

$$\text{硫化氢 (H}_2\text{S, mg/m}^3\text{)} = \frac{W}{V_n} \times \frac{34.08}{32.06} \dots\dots\dots \text{(C.1)}$$

式中：

W——样品溶液中硫化氢等含量，μg；

V<sub>n</sub>——标准状态 (273.15 K, 101.325 kPa)，mL；

### C.8.2 结果表示

当测定结果小于1.00mg/m<sup>3</sup>时，保留小数点后三位；当测定结果大于1.00mg/m<sup>3</sup>时，保留三位有效数字。

## C.9 结果计算与表示

### C.9.1 方法精密度

6家实验室分别对含硫化物浓度0.50μg，2.00μg和4.00μg的统一样品验证，结果表明，实验室内相对标准偏差为：2.2~6.2%，0.7~4.0%，0.3~2.9%；实验室间相对标准偏差为：3.2%，2.0%，0.9%；重复性限r为：0.048μg，0.127μg，0.146μg；再现性限R为：0.061μg，0.16μg，0.164μg。

### C.9.2 方法准确度

6家验证单位对3种不同浓度批号为205524 (1.23±0.12mg/L)、205525 (1.67±0.15mg/L)、205526 (3.95±0.29mg/L)的硫化物标准溶液进行了方法准确度验证工作，实验室相对误差为：0~2.4%，0.9~4.2%，0.3~2.0%；相对误差最终值为：(1.2±1.6)%，(2.2±2.4)%，(1.0±1.4)%。

6家实验室的有证标准物质 205524 ( $1.23 \pm 0.12 \text{mg/L}$ )、205525 ( $1.67 \pm 0.15 \text{mg/L}$ )、205526 ( $3.95 \pm 0.29 \text{mg/L}$ ) 的加标回收率为: 97.6~101%, 97.0~104%, 98.0~101%; 加标回收率最终值为: ( $99.4 \pm 3.0$ )%, ( $99.8 \pm 3.4$ )%, ( $99.4 \pm 3.4$ )%。

## C.10 质量保证与质量控制

### C.10.1 空白实验

每次采样至少测定两个实验室空白和全程序空白, 实验室空白测定结果应低于本方法检出限。全程序空白测定结果应小于测定下限, 当测定结果高时, 应对本批试样进行核实和检查, 必要时重新采集样品。

### C.10.2 校准曲线

由于实验环境温度、试剂纯度和贮存时间等因素的不稳定性, 每批样品测定前要做好校准曲线的绘制, 其相关系数要保证0.999以上, 每次实验应带一个标准曲线中间浓度校核点, 中间校核点测量值与其标准溶液浓度值的相对误差不应超过10%。若不能满足上述要求, 应重新绘制校准曲线。

### C.10.3 仪器设备

应使用在有效检定或校准期内的仪器, 以保证检出限、灵敏度、定量测定范围满足方法要求。如有需要, 应进行仪器期间核查, 以保证仪器的准确度、精密度等指标持续符合计量要求。

附 录 D  
(资料性附录)  
常见合成纤维种类

序号	合成纤维名称	序号	合成纤维名称
1	(再生)涤纶	4	维纶
2	锦纶	5	丙纶
3	腈纶	6	氨纶

---