

DB31

ICS: 13.040.40

Z60

上海市地方标准

DB31/881—2015

涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准

Air Emission Standard for manufacture of Paint, Ink and allied products

(发布稿)

2015-03-17 发布

2015-05-01 实施

上海市环境保护局
上海市质量技术监督局

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 排放控制要求	4
5 监测要求	6
6 实施与监督	8
附录 A（规范性附录）等效排气筒有关参数计算方法	9
附录 B（资料性附录）企业建立 VOCs 排放和控制台帐的基本要求	10
附录 C（规范性附录）固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样-气相色谱法	11

前 言

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》、《上海市环境保护条例》、《上海市大气污染防治条例》等法律法规，保护环境，防治污染，促进涂料、油墨及其类似产品制造工业生产技术和污染治理技术的进步，制定本标准。

本标准规定了涂料、油墨及其类似产品制造企业或生产设施大气污染物排放限值、监测和监督管理要求。

涂料、油墨及其类似产品制造企业或生产设施排放水污染物、环境噪声适用相应的国家或地方污染物排放标准，产生固体废物的鉴别、处理和处置适用国家或地方固体废物污染控制标准。

本标准是涂料、油墨及其类似产品制造企业或生产设施大气污染物排放控制的基本要求。本标准未规定的项目执行相应的国家或地方大气污染物排放标准。除了苯乙烯外，其他恶臭污染物执行GB14554。环境影响评价文件或排污许可证要求严于本标准或地方标准时，按照批复的环境影响评价文件或排污许可证执行。

本标准为首次发布。

本标准由上海市环境保护局组织制订。

本标准起草单位：华东理工大学、上海市环境监测中心、上海市环境科学研究院、上海市松江区环境监测站、上海华谊集团

本标准主要起草人：修光利、王芳芳、王向明、何校初、应诚威、侯丽敏、尚玉梅、李建伟

本标准由上海市人民政府2015年03月17日批准。

本标准自2015年05月01日起实施。

本标准由上海市环境保护局解释。

涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准

1 范围

本标准规定了涂料、油墨及其类似产品制造企业或生产设施的大气污染物排放限值、监测和监督管理要求。

本标准适用于现有涂料、油墨及其类似产品制造企业或生产设施的大气污染物排放管理,以及涂料、油墨及其类似产品制造企业或生产设施建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工验收及其投产后的大气污染物排放管理。

通过非化学转化过程生产染料、颜料的制造企业或生产设施适用于本标准。涂料、油墨及其类似产品制造企业内合成树脂生产装置执行相应的国家或地方大气污染物排放标准。

本标准适用于法律允许的污染物排放行为。新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理,按照《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》、《中华人民共和国环境影响评价法》等法律、法规和规章的相关规定执行。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件,其最新有效版本(包括修改单)适用于本标准。

GB 14554	恶臭污染物排放标准
GB/T 15432	环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法
GB/T 15502	空气质量 苯胺类的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法
GB/T 15516	空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法
GB/T 16157	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
HJ 548	固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法(暂行)
HJ 549	环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法(暂行)
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 638	环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法
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 645	环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法
HJ 657	空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
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/T 27	固定污染源排气中氯化氢的测定 硫氰酸汞分光光度法
HJ/T 32	固定污染源排气中酚类化合物的测定 4-氨基安替比林分光光度法
HJ/T 38	固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 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 68	大气固定污染源 苯胺类的测定 气相色谱法
HJ/T 75	固定源烟气排放连续监测技术规范
HJ/T 194	环境空气质量手工监测技术规范
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
	《污染源自动监测管理办法》（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 涂料油墨及其类似产品制造业 manufacturer of paint, ink and allied products

指涂料制造、油墨及类似产品制造、密封用填料及类似品制造、胶黏剂制造业。

3.2 涂料制造 paint manufacture

指在天然树脂或合成树脂中加入颜料、溶剂和辅助材料，经过加工后制成覆盖材料的生产活动，包括涂料及其稀释剂、脱漆剂等辅助材料的制备环节。

3.3 油墨及其类似产品制造业 manufacture of ink and allied products

指由颜料、连接料（树脂、溶剂等辅助材料）和填充料经过混合、研磨调制而制备用于印刷的有色胶浆状物质或液体，以及用于计算机打印、复印机用墨等的生产活动。

3.4 胶黏剂制造 Manufacture of adhesive

指以黏料为主剂，配合各种固化剂、增塑剂、填料、溶剂、防腐剂、稳定剂和偶联剂等助剂配制制备胶黏剂（也称黏合剂）的生产活动。

3.5 密封用填料及类似品制造业 manufacture of filling and similar products for sealing

指用于建筑涂料、密封和漆工用的填充料，以及其他类似化学材料的制造。

3.6 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。

- a) 用于核算或者备案的VOCs指20℃时蒸汽压不小于10Pa或者101.325kPa标准大气压下，沸点不高于260℃的有机化合物或者实际生产条件下具有以上相应挥发性的有机化合物的统称，但是不包括甲烷。
- b) 以非甲烷总烃（NMHC）作为排气筒、厂界大气污染物监控、厂区内大气污染物监控点以及污染物回收净化设施去除效率的挥发性有机物的综合性控制指标。

3.7 苯系物 benzene homologues

指苯、甲苯、二甲苯（对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯）、三甲苯（1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯）、乙苯及苯乙烯合计。

3.8 醛酮类 Aldehydes and ketones

指根据HJ 683测量的醛、酮类化合物的合计。

3.9 乙酸酯类 acetates

指乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计。

3.10 丙烯酸酯类 acrylates

指丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯的合计。

3.11 异氰酸酯类 isocyanate

指甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯的合计。

3.12 挥发性卤代烃 volatile halogenated hydrocarbons

指根据HJ 645测量的卤代烃类有机化合物的合计。

3.13 标准状态 standard state

温度为 273.15K，压力为 101.325kPa 时的气体状态，简称“标态”。本标准规定的大气污染物排放浓度限值均以标准状态下的干气体为基准。

3.14 最高允许排放浓度 maximum acceptable emission concentration

指处理设施后排气筒中污染物任何一小时浓度平均值不得超过的限值；或指无处理设施排气筒中污染物任何一小时浓度平均值不得超过的限值，单位为 mg/m^3 。

3.15 最高允许排放速率 maximum acceptable emission rate

指排气筒高度处任何一小时所排放的污染物的质量不得超过的限值，单位 kg/h 。

3.16 排气筒高度 emission height of stack

自排气筒（或其主体建筑构造）所在的地平面至排气筒出口计的高度，单位为 m 。

3.17 厂界 enterprise boundary

指生产企业的法定边界，若无法定边界，则指实际占地边界。

3.18 厂界大气污染物监控点 boundary air pollutants reference point

指为判别厂界大气污染物是否超过标准而设立的监测点。

3.19 厂界大气污染物监控点浓度限值 concentration limit at boundary air pollutants reference point

指标准状态下厂界大气污染物监控点的大气污染物浓度在任何一小时的平均值不得超过的值，单位为 mg/m^3 。

3.20 厂区内大气污染物监控点 factory air pollutants reference point

指为判别厂界内车间外大气污染物是否超过标准而设立的监测点。

3.21 厂区内大气污染物监控点浓度限值 concentration limit at factory air pollutants reference point

指标准状态下厂区内大气污染物监控点的大气污染物浓度在任何一小时的平均值不得超过的值，单位为 mg/m^3 。

3.22 回收净化设施的去除效率 Removal efficiency of recovery and purification facilities

指净化设施捕获污染物的量与处理前污染物的量之比，以百分数表示。计算公式如下：

$$\eta = \frac{C_{1i}Q_{1i} - C_{2i}Q_{2i}}{C_{1i}Q_{1i}}$$

式中：

η ：设施净化效率，%。

C_{1i} 、 C_{2i} ：设施进口和出口各排气管污染物浓度， mg/m^3 。

Q_{1i} 、 Q_{2i} ：设施进口和出口各排气管标准状态下干气体流量， m^3/h 。

3.23 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涂料、油墨及其类似产品制造工业企业或生产设施。

3.24 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、改建和扩建涂料、油墨及其类似产品制造工业建设项目。

4 排放控制要求

4.1 有组织排放源大气污染物排放限值

4.1.1 现有企业 2016 年 10 月 1 日前仍执行现行标准，自 2016 年 10 月 1 日起，现有企业执行表 1 和表 2 中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 和表 2 中规定的大气污染物排放限值。

4.1.3 表 2 中大气污染物选择控制项目根据批复的环境影响评价文件或者环境保护主管部门的要求确定。

表 1 大气污染物基本控制项目排放限值

序号	污染物	适用工艺	最高允许排放浓度 mg/m^3	最高允许排放速率 kg/h	污染物排放监控位置
1	颗粒物	染料尘、颜料尘、炭黑尘、钛白尘	10	0.30	车间或生产设施的排气筒
		其他颗粒物	20	0.45	
2	铬及其化合物	所有企业	1.0	0.009	
3	苯	所有企业	1.0	0.05	
4	甲苯	所有企业	10	0.2	
5	二甲苯	所有企业	20	0.8	
6	苯系物	所有企业	40	1.6	
7	非甲烷总烃 (NMHC)	所有企业	50	2.0 ^a	

a: 当 NMHC 回收净化设施的去除效率不低于 90% 时，等同于满足最高允许排放速率限值要求。

表 2 大气污染物选择控制项目排放限值

序号	污染物	最高允许排放浓度 mg/m^3	最高允许排放速率 kg/h	污染物排放监控位置
1	苯酚	20	0.10	车间或生产设施的排气筒
2	苯乙烯	20	1.0	
3	甲醛	5	0.10	
4	环己酮 ^b	50	0.52	
5	醛、酮类 ^b	60	1.5	
6	乙酸酯类	80	1.6	
7	丙烯酸酯类 ^b	50	1.2	

8	异氰酸酯类 ^b	0.1	0.025
9	苯胺类	20	0.30
10	氯化氢	10	0.10
11	挥发性卤代烃 ^{a,b}	20	0.45

a: 当挥发性卤代烃回收净化设施的去除效率不低于90%时, 等同于满足最高允许排放速率限值要求。
b: 待国家污染物监测方法标准发布后实施。

4.2 厂界大气污染物监控点浓度限值

4.2.1 自2016年10月1日起, 现有企业执行表3和表4中厂界大气污染物监控点浓度限值。

4.2.2 自本标准实施之日起, 新建企业执行表3和表4中厂界大气污染物监控点浓度限值。

4.2.3 表4中大气污染物选择控制项目根据批复的环境影响评价文件或者环境保护主管部门的要求确定。

表3 大气污染物基本控制项目厂界大气污染物监控点浓度限值, 单位: mg/m³

序号	污染物	浓度限值
1	颗粒物	0.50
2	铬及其化合物	0.05
3	苯	0.1
4	甲苯	0.2
5	二甲苯	0.2
6	非甲烷总烃(NMHC)	4.0

表4 大气污染物选择控制项目厂界大气污染物监控点浓度限值, 单位: mg/m³

序号	污染物	浓度限值
1	苯酚	0.02
2	苯乙烯	0.42
3	甲醛	0.05
4	环己酮 ^a	0.14
5	乙酸乙酯 ^a	1.0
6	苯胺类	0.10
7	氯化氢	0.15

a: 待国家污染物监测方法标准发布后实施。

4.3 厂区内大气污染物监控点浓度限值

4.3.1 自2016年10月1日起, 现有企业执行表5中厂区内大气污染物监控点浓度限值。

4.3.2 自本标准实施之日起, 新建企业执行表5中厂区内大气污染物监控点浓度限值。

表5 厂区内大气污染物监控点浓度限值, 单位: mg/m³

序号	污染物	浓度限值
1	非甲烷总烃(NMHC)	10.0

4.4 工艺控制要求

4.4.1 现有企业自2016年10月1日起, 新建企业自本标准实施之日起, 执行下列工艺控制要求。

4.4.2 在生产各个环节都应该严格控制挥发性有机物的无组织排放, VOCs易散发设备或容器须加盖子或其他覆盖物(加料、检测除外), 覆盖率应≥90%, 覆盖率按照式(1)进行计算。

$$\text{覆盖率} = \left(1 - \frac{\text{有可见非密封段的周长}}{\text{盖子的周长}}\right) \times 100\% \quad \text{式(1)}$$

4.4.3 VOCs易散发设备或容器的存储应该设置遮阳挡雨等设施。

- 4.4.4 槽车和储罐之间溶剂转移过程中应该设置蒸汽平衡系统或者废气收集处理等其他等效措施。
- 4.4.5 根据储罐的容积大小和储存溶剂的挥发性，应该优先选择内浮顶罐，或者固定顶罐应设置呼吸阀、呼吸气收集处理装置或者其他等效措施。
- 4.4.6 储罐存储的原辅物料必须密闭管道输送至生产装置。
- 4.4.7 投料过程中应采取密闭方式或者有效收集措施。
- 4.4.8 用于集输、储存和处理含挥发性有机物、恶臭物质的废水设施应密闭，产生的废气应接入有机废气回收或处理装置。
- 4.4.9 针对溶剂使用环节易泄漏的部件应该进行定期维护保养和泄漏检查制度，记录存档。

4.5 废气收集、处理和排放

- 4.5.1 产生大气污染物的生产工艺（装置）和溶剂清洗环节必须设立局部或整体密闭排气收集系统，收集后进入废气处理系统。
- 4.5.2 排气筒高度不得低于 15m；具体高度根据环境影响评价设定。
- 4.5.3 企业内部有多根排放同一污染物的排气筒时，若两根排气筒距离小于其几何高度之和，应合并视为一根等效排气筒。若有三根以上的近距离排气筒，且均排放统一污染物时，应以前两根的等效排气筒，依次与第三、第四根排气筒取得等效值。等效排气筒的有关参数计算方法见附录 A。
- 4.5.4 当适用不同大气污染物排放标准的污染物合并排气筒排放时，排放标准适用于最严格的类别。

4.6 管理要求

- 4.6.1 企业应按照附录 B 建立 VOCs 台帐，并保存相关记录。
- 4.6.2 废气处理装置应该设置运行或排放等有效监控系统，并按照附录 B 的要求保存记录，至少两年。

5 监测要求

5.1 一般要求

- 5.1.1 企业应按照有关法律和《环境监测管理办法》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，并公布监测结果。
- 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》、HJ/T 75 中相关要求及其他国家和上海市的相关法律和规定执行。
- 5.1.3 车间或生产设施排气筒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。采样孔及采样平台的建设应满足采样的技术要求。
- 5.1.4 新建项目应在污染物处理设施的进、出口均设置采样孔和采样平台；改（扩）建项目如污染物处理设施进口能够满足相关工艺及生产安全要求，则应在进口处设置采样孔。若排气筒采用多筒集合式排放，应在合并排气筒前的各分管上设置采样孔。
- 5.1.5 实施监督性监测期间的工况应与实际运行工况相同，排污单位人员和实施监测人员都不应任意改变当时的运行工况。

5.1.6 排气筒中大气污染物的监测采样按 GB/T 16157、HJ/T 397、HJ/T 373 或 HJ/T 75、HJ/T 76、HJ 732 的规定执行。厂界大气污染物监控点监测按 HJ/T 55、HJ/T194 的规定执行。

5.1.7 采样气袋应使用表面光滑程度和化学惰性相当于或优于 PVF 聚氟乙烯 (Tedlar) 材质的薄膜气袋, 注入标准气体放置 24 小时后浓度衰减率应不大于 15%。

5.2 对企业排放大气污染物浓度的测定采用表 6 所列的方法标准。

表6 大气污染物浓度测定方法标准

序号	污染物项目	标准名称	标准编号
1	颗粒物	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法	GB/T 16157
		环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法	GB/T 15432
2	铬及其化合物	空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	HJ 657
3	苯	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
		固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法	HJ732
		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
4	甲苯	固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样-气相色谱法	附录 C
		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
		固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法	HJ732
5	二甲苯	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
		环境空气与废气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	附录 C
		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
6	苯乙烯	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	HJ732
		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
		环境空气与废气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	附录 C
		环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法	HJ 583
7	苯系物	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
		环境空气与废气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	附录 C
		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
8	苯酚	环境空气与废气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	附录 C
		固定污染源排气中酚类化合物的测定 4-氨基安替比林分光光度法	HJ/T 32
9	苯胺类	环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 638
		大气固定污染源 苯胺类的测定 气相色谱法	HJ/T 68
10	甲醛	空气质量 苯胺类的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法	GB/T 15502
		空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683

		空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	GB/T 15516
11	氯化氢	固定污染源排气中氯化氢的测定 硫氰酸汞分光光度法	HJ/T 27
		固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法（暂行）	HJ 548
		环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法（暂行）	HJ 549
12	非甲烷总烃	固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法	HJ/T 38
13	乙酸酯类	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

6 实施与监督

6.1 本标准由县级以上人民政府环境保护主管部门负责监督实施。

6.2 在任何情况下，企业均应该遵守本标准规定的大气污染物排放控制要求，采取必要的措施保证污染防治设施正常运行。各级环保部门在对企业进行监督性检查时，可以现场即时采样或监测的结果，作为判定排污行为是否符合排放标准以及实施相关环境保护管理措施的依据。

附录 A

(规范性附录)

等效排气筒有关参数计算方法

A.1 当排气筒 1 和排气筒 2 均排放同一污染物，其距离小于该两根排气筒的高度之和时，应以一根等效排气筒代表该两根排气筒。

A.2 等效排气筒的有关参数计算方法如下。

A.2.1 等效排气筒污染物排放速率，按式 (A1) 计算：

$$Q=Q_1+Q_2\text{.....(A1)}$$

式中：Q——等效排气筒污染物排放速率，kg/h；

Q_1, Q_2 ——排气筒 1 和排气筒 2 的污染物排放速率，kg/h。

A.2.2 等效排气筒高度按式 (A2) 计算：

$$h = \sqrt{\frac{1}{2}(h_1^2 + h_2^2)} \text{.....(A2)}$$

式中：h——等效排气筒高度，m；

h_1, h_2 ——排气筒 1 和排气筒 2 的高度，m。

A.2.3 等效排气筒的位置

等效排气筒的位置，应位于排气筒 1 和排气筒 2 的连线上，若以排气筒 1 为原点，则等效排气筒距原点的距离按式 (A3) 计算：

$$x=a(Q-Q_1)/Q=aQ_2/Q\text{.....(A3)}$$

式中：x——等效排气筒距排气筒 1 的距离，m；

a——排气筒 1 至排气筒 2 的距离，m；

Q、 Q_1 、 Q_2 ——同 A.2.1。

附录 B（资料性附录）

企业建立 VOCs 排放和控制台帐的基本要求

- C.1 所有含 VOCs 的物料需建立完整的购买、使用记录，记录中必须包含物料的名称、VOCs、含量、物料进出量、计量单位、作业时间以及记录人等。
- C.2 含有 VOCs 物料使用的统计年报应该包括上年库存、本年度购入总量、本年度销售产品总量、本年度库存总量、产品和物料的 VOCs 含量、VOCs 排放量（随废溶剂、废弃物、废水或其他方式输出生产工艺的量）、污染控制设备处理效率、排放监测等数据。
- C.3 记录含 VOCs 的物料的存储方式、存储场所。如果存储方式是储罐，则应该记录储罐的周转次数（按照年用量除以储罐额定容量计算）。
- C.4 针对末端控制设施的操作参数，应该每日记录进出口风量、进出口温度，除此之外，还应该保留以下记录：
- （1）洗涤吸收装置，还应该记录各洗涤槽洗涤循环水量、pH 值、排放总量等。
 - （2）冷凝装置，应每月记录冷凝液量，冷凝排气出口温度等。
 - （3）吸附装置，应记录吸附剂种类、更换再生周期、更换量，并每日记录操作温度等。
 - （4）热力燃烧装置，应该记录燃烧温度曲线、烟气停留时间。
 - （5）催化氧化装置，应该记录催化剂种类、催化剂更换日期、操作温度曲线。
 - （6）其他污染控制设备，应记录保养维护事项，并每日记录主要操作参数。

附录 C

(规范性附录)

固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样-气相色谱法

C.1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中苯系物的气袋采样-气相色谱法。

本标准适用于固定污染源废气中苯、甲苯、乙苯、二甲苯（对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯）、苯乙烯、三甲苯（1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯）的测定。

当进样体积为 1.0ml 时，苯系物的检出限分别为：苯 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ ；甲苯 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ ；乙苯 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ ；二甲苯（对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯） $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ ；苯乙烯 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ ；三甲苯（1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯） $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ 。

C.2 术语和定义

本方法中的苯系物包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯（对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯）、苯乙烯和三甲苯（1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯）。

C.3 方法原理

苯系物（气体）用气袋采样，注入气相色谱仪，经毛细管色谱柱分离，用氢火焰离子化检测器测定，以保留时间定性，峰高（或峰面积）外标法定量。

C.4 干扰和消除

在优化后的色谱条件下未见有明显的干扰物质，如对定性结果有疑问，可采用 GC/MS 定性。

C.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯及以上化学试剂。

C.5.1 苯系物标准气体

含苯、甲苯、乙苯、二甲苯（对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯）、苯乙烯、三甲苯（1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯）的标准气体。

C.5.2 采样气袋

表面光滑程度和化学惰性相当于或优于 PVF 聚氟乙烯（Tedlar）材质的薄膜气袋，有可接上采样外管的聚四氟乙烯树脂（Teflon）材质的接头，该接头同时也是一个可开启和关闭，使气袋内与外界空气连通和隔绝的阀门装置。采样气袋的容积至少 1L，根据分析方法所需的最少样品体积来确定采样气袋的容积规格。

C.5.3 高纯空气：纯度 99.999%。

C.5.4 高纯氮气：纯度 99.999%。

C.5.5 高纯氢气：纯度 99.999%。

C.6 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

C.6.1 气相色谱仪：具有分流不分流进样口，可程序升温，配有氢火焰离子化检测器（FID）。色谱数据处理工作站或与仪器相匹配的积分仪。

C.6.2 1ml、5ml、10ml、50ml、100ml 注射器。

C.6.3 毛细管色谱柱：HP-Innowax 30m × 0.53mm × 1.0μm，或使用其他等效毛细柱。

C.7 样品

C.7.1 样品采集

固定污染源废气的采样点数量和位置按照本标准中相关要求执行。

样品采集时，使用不锈钢或聚四氟乙烯采样管、真空箱、抽气泵等设备将待测废气不经过气泵等玷污和吸附挥发性有机物的设备采集到气袋中，清洗三次后，收集样品。

C.7.2 样品保存

将采集好的气袋样品在室温条件下，避光保存，24 小时内分析完毕。

C.8 分析步骤

C.8.1 气相色谱参考条件

柱温：初始温度 50℃，保持 7.5min，以每分钟 25℃ 的速率升至 140℃，保持 10min；

进样口：不分流进样，温度 220℃；

气体流量：高纯氮气，9ml/min；

检测器：温度 250℃。

待仪器的各项参数达到方法规定的值，并确定 FID 基线走平后进行样品分析。

C.8.2 工作曲线的绘制

分别从苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯和三甲苯的标准气体中，按表 C.1 配制苯系物标准气体（mg/m³）：

表 C.1 苯系物标准气体

	苯	甲苯	乙苯	对-二甲苯	间-二甲苯	邻-二甲苯	苯乙烯	1,3,5-三甲苯	1,2,4-三甲苯	1,2,3-三甲苯
1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.3	0.3	0.3
2	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	0.5	0.5	0.5
3	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	1.0	1.0	1.0
4	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	3.0	3.0	3.0
5	100	100	100	100	100	100	100	6.0	6.0	6.0
6	150	150	150	150	150	150	150	10.0	10.0	10.0

将配置好的标准气体通过气袋进样仪进样，按照仪器参考条件（8.1），从低浓度到高浓度依次测定。取 1ml 进样，以峰面积（峰高）为纵坐标，苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、三甲苯的浓度为横坐标，绘制工作曲线。苯系物标准谱图见图 C.1。

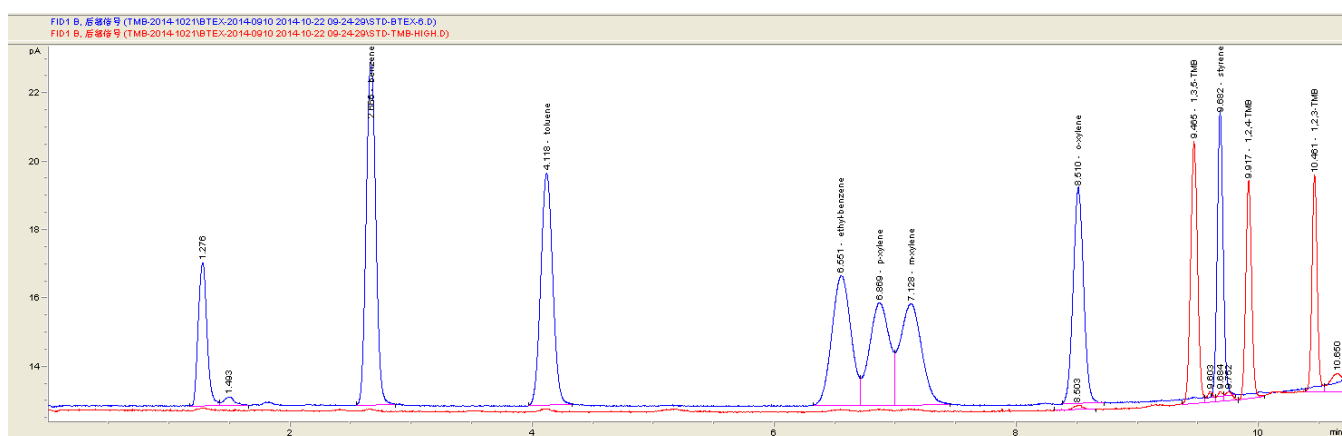


图 C.1 苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯、1,3,5-三甲苯、苯乙烯、1,2,4-三甲苯和 1,2,3-三甲苯色谱图

C.8.3 样品测定

按工作曲线（8.2）相同条件，准确取 1ml 样品气体注入气袋进样仪，按绘制工作曲线相同的条件进行样品分析。

C.8.4 空白试验

按工作曲线（8.2）相同条件，取氮气进行空白试验。

C.9 结果计算与表示

C.9.1 结果计算

根据测得固定污染源废气中苯系物的峰面积（峰高），从校准曲线直接计算苯系物的浓度。

固定污染源废气中苯系物的浓度按下式计算：

$$C = \frac{C_0 \times I \times (273 + T) \times P_0}{273 \times P_1}$$

式中： C——样品浓度，mg/m³；

C₀——由标准工作曲线计算得到的进样浓度，mg/m³；

I——稀释倍数；

T——分析时室温，°C；

P₀——标准大气压力，kPa；

P₁——分析时大气压力，kPa。

C.9.2 结果表示

测定结果浓度大于等于 10mg/m³ 时，保留 3 个有效数字；测定结果浓度小于 10mg/m³ 时，保留到小数点后一位。

C.10 精密度和准确度

C.10.1 方法精密度

对含苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯浓度为 5mg/m³ 和 200mg/m³ 的两组样品进行测定：

实验室内相对标准偏差范围为：1.392%~2.847% 和 0.234%~0.645%；

对三甲苯浓度为 1mg/m³ 和 4mg/m³ 的两组样品进行测定：

实验室内相对标准偏差范围为：2.93%~4.63% 和 0.478%~0.735%。

C.10.2 方法准确度

验证实验室对苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯加标量为 5mg/m³ 和 200mg/m³ 的两组样品进行加标回收测定：

加标回收率为：92.5%~102% 和 94.0%~101.4%；

验证实验室对三甲苯加标量为 1mg/m³ 和 4mg/m³ 的两组样品进行加标回收测定：

加标回收率为：89.5%~104% 和 107%~112%。

C.11 质量保证和质量控制

C.11.1 空白试验

每分析一批（≤20 个）样品应附带一个全程空白。所有空白测试结果应低于方法检出限。

C.11.2 校准

每批样品分析时应带一个中间浓度校核点,中间浓度校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过 20%。若超出允许范围,应重新配制中间浓度点标准气体,若还不能满足要求,应重新绘制校准曲线。

C.11.3 平行样

每分析一批 (≤ 20 个) 样品应附带一个平行样,平行样中各组分相对偏差在 20% 以内。