

涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污
染物排放标准

Emission standard of air pollutants for paint, ink and allied
products industry

2024 - 09 - 24 发布

2024 - 12 - 01 实施

上海市生态环境局
上海市市场监督管理局

发布

目 次

前言 II

引言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 2

4 有组织排放控制要求 5

5 无组织排放控制要求 7

6 企业边界监控要求 8

7 污染物监测要求 9

8 达标判定要求 12

9 实施与监督 12

附录 A（资料性） 涂料、油墨及其类似产品制造工业排放的主要大气污染物 13

附录 B（资料性） 等效排气筒排放速率计算方法 15

附录 C（资料性） 固定污染源废气 含三甲苯的苯系物的测定 气袋采样-气相色谱法 17

参考文献 21

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件代替 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》，与 DB 31/ 881—2015 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 删除了铬及其化合物有组织排放限值（2015年版的表1）；
- 增加了TVOC的有组织排放限值，增加了苯系物和TVOC污染治理设施的处理效率 $\geq 90\%$ 视同最高允许排放速率达标的要求，收严了二甲苯、苯系物有组织排放限值（见表1）；
- 根据产品类别设置大气污染物特征项目，调整了异氰酸酯类的范围，将苯酚修改为酚类化合物并收严了有组织排放最高允许排放浓度限值（见表2，2015年版的表2）；
- 增加了1, 2-二氯乙烷有组织排放限值（见表2）；
- 删除了苯乙烯、乙酸酯类、丙烯酸酯类有组织排放限值（见2015年版的表2）；
- 增加了NMHC最低处理效率的要求和涉及恶臭类污染物的排放要求（见4.1.3、4.1.5）；
- 增加了“污染治理设施控制要求”（见4.2）；
- 更改了排气筒的设置要求（见4.3，2015年版的4.5）；
- 更改了台账记录要求（见4.4，2015年版的4.6）；
- 更改“工艺控制要求”和“废气收集、处理和排放”为“无组织排放控制要求”（见5，2015年版的4.4和4.5.1）；
- 收严了厂区内大气污染物监控点浓度限值（见表4，2015年版的表5）；
- 增加了企业边界1, 2-二氯乙烷排放限值（见表5）；
- 删除了颗粒物、铬及其化合物、甲苯、二甲苯、NMHC、苯酚、苯乙烯、环己酮、乙酸乙酯、氯化氢的厂界大气污染物监控点浓度限值（2015年版的表3、表4）；
- 更改了排放监测要求和分析方法（见7，2015年版的5）；
- 增加了达标判定要求（见8）；
- 删除了附录B（2015年版的附录B）；
- 增加了附录A（见附录A）。

本文件由上海市生态环境局提出、归口并组织实施。

本文件起草单位：华东理工大学、上海市环境科学研究院、上海市环境监测中心、上海市减污降碳管理运行技术中心、上海市化工环境保护监测站、上海市金山区环境监测站、上海建科环境技术有限公司、上海涂料染料行业协会、中国日用化工协会油墨分会。

本文件主要起草人：修光利、张钢锋、王向明、张巍、何校初、宋钊、段玉森、潘妙婷、顾红明、王东方、王芳芳、侯松涛、黄银芝、裴冰、卜梦雅、张嘉伟、陈晓华、董怡平、尚玉梅、王颖。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 2015年首次发布为DB31/ 881—2015；
- 本次为第一次修订。

引 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》《上海市大气污染防治条例》，防治环境污染，改善环境质量，保障公众健康，引导涂料、油墨及其类似产品制造工业生产工艺和大气污染治理技术的进步，促进行业可持续发展，结合上海市的实际情况，对 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》进行修订。

本文件由上海市人民政府2024年9月8日批准。

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

本文件规定了涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物有组织排放控制要求、无组织排放控制要求、企业边界监控要求、污染物监测要求、达标判定要求及实施与监督等。

本文件适用于现有涂料、油墨及其类似产品制造工业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工业建设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、排污许可管理及其投产后的的大气污染物排放管理。

本文件不适用于涂料、油墨及其类似产品制造工业企业内合成树脂生产及改性装置的大气污染物排放管理。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 2943 胶粘剂术语

GB/T 4754—2017 国民经济行业分类

GB/T 8017 石油产品蒸汽压测定法 雷德法

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

GB 37824 涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准

GB 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准

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-氨基安替比林比色法

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 42 固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法

HJ/T 43 固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 56 固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法

HJ 57 固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法

HJ/T 68 大气固定污染源 苯胺类的测定 气相色谱法

HJ 75 固定污染源烟气（SO₂、NO_x、颗粒物）排放连续监测技术规范

HJ 77.2 环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法

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 548 固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法

HJ 549 环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法

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 629 固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
- 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 675 固定污染源排气 氮氧化物的测定 酸碱滴定法
- HJ 683 环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法
- HJ 692 固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法
- HJ 693 固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法
- 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 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法
- 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 942 排污许可证申请与核发技术规范 总则
- 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 1006 固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法
- HJ 1087 排污单位自行监测技术指南 涂料油墨制造
- HJ 1093 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范
- HJ 1103 排污许可证申请与核发技术规范 专用化学产品制造工业
- HJ 1116 排污许可证申请与核发技术规范 涂料、油墨、颜料及类似产品制造业
- HJ 1131 固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式紫外吸收法
- HJ 1132 固定污染源废气 氮氧化物的测定 便携式紫外吸收法
- HJ 1153 固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法
- HJ 1154 环境空气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法
- HJ 1240 固定污染源废气 气态污染物（SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂）的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法
- HJ 1261 固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法
- HJ 1286 固定污染源废气 非甲烷总烃连续监测技术规范
- HJ 1330 固定污染源废气 氨和氯化氢的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法
- HJ 1331 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法
- HJ 1332 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法
- DB31/ 1025 恶臭（异味）污染物排放标准
- DB31/T 310003 长三角生态绿色一体化发展示范区固定污染源废气现场监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

涂料、油墨及其类似产品制造业 paints, inks and allied products industry

GB/T 4754—2017 中规定的涂料制造工业（C2641），油墨及类似产品制造工业（C2642），工业颜料制造工业（C2643）、工艺美术颜料制造工业（C2644）、染料制造工业（C2645）中的非化学转化制造工业，密封用填料及类似品制造工业（C 2646），动物胶制造工业（C2667），专项化学品制造（C2669）中的胶粘剂制造工业。

[来源：GB 37824—2019，3.1，有修改]

3.2

涂料制造 manufacture of paints

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。

[来源：GB 37824—2019，3.2]

3.3

油墨及类似产品制造 manufacture of ink and allied products

由颜料、联接料（植物油、矿物油、树脂、溶剂等）和填充料经过混合、研磨调制而成，用于印刷的有色胶浆状物质或液体，以及用于计算机打印、复印机用墨等生产活动。

3.4

胶粘剂 adhesives

通过物理或化学作用，能使被粘物结合在一起的材料，也称粘合剂。

[来源：GB/T 2943—2008，2.8，有修改]

3.5

胶粘剂制造 manufacture of adhesives

制备胶粘剂的过程。包括粘料的制备，也包括以粘料为主剂，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制备胶粘剂的生产活动。包括动物胶制造（C2667）和专项化学品制造（C2669）中的胶粘剂制造。

[来源：GB 37824—2019，3.4，有修改]

3.6

密封用填料及类似品制造 manufacture of fillings and allied products for sealing

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。

3.7

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，或者根据有关规定确定的有机化合物。

注：在表征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。

[来源：GB 37824—2019，3.5，有修改]

3.8

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

采用规定的监测方法，对废气中的单项 VOCs 物质进行测量，加和得到 VOCs 物质的总量，即单项 VOCs 物质的质量浓度之和。

注：实际工作中，按预期分析结果，对占总量90%以上的单项VOCs物质进行测量，加和得出。

[来源：GB 37824—2019，3.6，有修改]

3.9

非甲烷总烃 non-methane hydrocarbons (NMHC)

采用规定的监测方法，氢火焰离子化检测器有响应的除甲烷外的气态有机化合物的总和，以碳的质量浓度计。

[来源: GB 37824—2019, 3.7]

3.10

VOCs 物料 VOCs-containing materials

VOCs 质量占比大于等于 10% 的物料, 以及有机聚合物材料。

注1: 含VOCs原辅材料、含VOCs产品、含VOCs废料(渣、液)等术语含义与VOCs物料相同。

注2: 确定VOCs含量时, 将20℃时蒸气压不小于10 Pa或者101.325 kPa大气压下, 沸点不高于250℃的有机化合物或者实际生产条件下具有相应挥发性的有机化合物(甲烷除外)纳入核算范围。

注3: 有产品质量标准规定的, 按标准规定的VOCs含量检测方法确定相应产品的VOCs含量。

[来源: GB 37824—2019, 3.11, 有修改]

3.11

挥发性有机液体 volatile organic liquids

任何能向大气释放 VOCs 的符合下列条件之一的有机液体:

——真实蒸气压大于等于 0.3 kPa 的单一组分有机液体;

——混合物中, 真实蒸气压大于等于 0.3 kPa 的组分总质量占比大于等于 20% 的有机液体。

[来源: GB 37824—2019, 3.12]

3.12

真实蒸气压 true vapor pressure

有机液体工作(储存)温度下的饱和蒸气压(绝对压力), 或者有机混合物液体气化率为零时的蒸气压, 又称泡点蒸气压, 可根据 GB/T 8017 等相应测定方法换算得到。

注: 常温下工作(储存)的有机液体, 其工作(储存)温度按常年的月平均气温最大值计算。

[来源: GB 37824—2019, 3.13]

3.13

蓄热燃烧装置 regenerative thermal oxidizer (RTO)

将工业有机废气进行燃烧净化处理, 并利用蓄热体对待处理废气进行换热升温、对净化后排气进行换热降温的装置, 由换向设备、蓄热室、燃烧室和控制系统等组成。

[来源: HJ 1093—2020, 3.3]

3.14

处理效率 treatment efficiency

污染物经污染治理设施处理后的排放量削减百分比, 根据同步检测污染处理设施进口和出口污染物单位时间(1h)排放量进行计算。

3.15

无组织排放 fugitive emission

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

[来源: GB 37824—2019, 3.8]

3.16

标准状态 standard state

温度为273.15 K, 压力为101.325 kPa时的状态。

注: 本文件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。

[来源: GB 37824—2019, 3.21]

3.17

企业边界 enterprise boundary

企业或生产设施的法定边界。若难以确定法定边界, 则指企业或生产设施的实际占地边界。

[来源：GB 37824—2019，3.23]

3.18

现有企业 existing facility

本文件实施之日前环境影响评价文件通过审批或备案，以及已经投产运行的涂料、油墨及其类似产品制造工业企业或生产设施。

3.19

新建企业 new facility

自本文件实施之日起环境影响评价文件通过审批或备案的涂料、油墨及其类似产品制造工业新建、改（扩）建建设项目。

4 有组织排放控制要求

4.1 排放限值要求

- 4.1.1 涂料、油墨及其类似产品制造工业企业或生产设施排放的大气污染物基本项目执行表 1 规定的排放限值。
- 4.1.2 涂料、油墨及其类似产品制造企业或生产设施根据使用的原辅材料、生产工艺过程、产品和副产品，结合附录 A 和环境管理要求，筛选执行的大气污染物特征项目，执行表 2 规定的排放限值。

表1 大气污染物基本项目排放限值

序号	污染物项目		最高允许排放浓度 mg/m ³	最高允许排放速率 ^d kg/h	污染物排放监控位置
1	颗粒物	染料尘、颜料尘、 碳黑尘	10	0.30	车间或生产设施的 排气筒
		其他颗粒物	20	0.45	
2	苯		1	0.05	
3	甲苯		10	0.2	
4	二甲苯		10	0.4	
5	苯系物 ^a		25	1.5 ^e	
6	NMHC		50	2.0 ^e	
7	TVOC ^{b,c}		80	3.0 ^e	
^a 包括苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯和苯乙烯。 ^b 根据 3.7 和 3.8 的定义，结合企业使用的原辅材料、生产工艺过程、产品、副产品以及附录 A 和有关环境管理要求，筛选计入 TVOC 的有机物。 ^c 待国家环境监测分析方法标准发布后实施。 ^d 最高允许排放速率以等效排气筒排放速率计。 ^e 污染治理设施的处理效率≥90%视同最高允许排放速率达标。					

- 4.1.3 车间或生产设施排气中 NMHC 初始排放速率大于等于 2 kg/h 时，NMHC 去除效率应不低于 80%；若同一车间或生产设施有多个排气筒排放 VOCs 时，应合并计算。
- 4.1.4 污染治理设施的处理效率按式（1）计算，当污染治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；当污染治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”，以污染治理设施总出口为“处理后”进行计算。当污染治理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”。

表2 大气污染物特征项目排放限值

序号	污染物项目	涂料制造，油墨及类似产品制造，密封用填料及类似品制造，工业颜料制造、工艺美术颜料制造、染料制造中的非化学转化制造		胶粘剂制造		污染物排放监控位置
		最高允许排放浓度 mg/m ³	最高允许排放速率 ^e kg/h	最高允许排放浓度 mg/m ³	最高允许排放速率 ^e kg/h	
1	氯化氢	10	0.10	10	0.10	车间或生产设施的排气筒
2	酚类化合物	15	0.07	20	0.07	
3	苯胺类	20	0.30	20	0.30	
4	醛酮类 ^a	60	1.5	60	1.5	
5	环己酮 ^b	50	0.52	—	—	
6	甲醛	—	—	5	0.10	
7	挥发性卤代烃 ^c	20	0.45	20	0.45	
8	1,2-二氯乙烷	—	—	5	0.1	
9	异氰酸酯类 ^{a,d}	0.1	0.025	0.1	0.025	
^a 包括 HJ 1153 测定的醛、酮类化合物。 ^b 待国家环境监测分析方法标准发布后实施。 ^c 包括 HJ 1006 测定的挥发性卤代烃。 ^d 包括甲苯二异氰酸酯（TDI）、二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、多亚甲基多苯基异氰酸酯（PAPI）、六亚甲基二异氰酸酯（HDI）；适用于聚氨酯类涂料、油墨及其类似产品、胶粘剂制造。 ^e 最高允许排放速率以等效排气筒排放速率计。						

$$\eta = \frac{\rho_{处理前} \times Q_{处理前} - \rho_{处理后} \times Q_{处理后}}{\rho_{处理前} \times Q_{处理前}} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

η——处理效率，%；

ρ_{处理前}——污染治理设施处理前的污染物浓度，mg/m³；

Q_{处理前}——污染治理设施处理前的污染物排气量，m³/h；

ρ_{处理后}——污染治理设施处理后的污染物浓度，mg/m³；

Q_{处理后}——污染治理设施处理后的污染物排气量，m³/h。

4.1.5 涉及恶臭类污染物的排放应符合 DB31/ 1025 的规定。

4.1.6 VOCs 燃烧（焚烧、氧化）装置除满足表 1 和表 2 的污染物排放限值外，还应满足表 3 中关于燃烧装置大气污染物排放限值的要求。利用锅炉、工业炉窑、固废焚烧炉焚烧处理有机废气的，应符合 VOCs 燃烧（焚烧、氧化）条件和安全要求，有机废气应作为燃料气或助燃空气引入火焰区，除满足表 1 和表 2 规定外，还应满足相应排放标准的控制要求。

表3 VOCs 燃烧（焚烧、氧化）装置排放限值

序号	污染物项目	最高允许排放浓度	污染物排放监控位置
1	二氧化硫	100 mg/m³	VOCs燃烧（焚烧、氧化）装置的排气筒
2	氮氧化物	150 mg/m³	
3	二噁英类 ^a	0.1 ng-TEQ/m³	
^a 燃烧含氯有机废气时，需监测该指标			

4.2 污染治理设施控制要求

4.2.1 企业应根据生产工艺、操作方式、废气性质、处理方法等因素，考虑对废气进行分类收集，按规范设置污染物回收或污染治理设施。

4.2.2 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；生产工艺设备不能立即停止运行或不能及时安全停止运行的，应设置废气应急处理设施或采取其他等效替代措施。

4.2.3 VOCs 燃烧（焚烧、氧化）装置排放要求

- a) 进入 VOCs 燃烧（焚烧、氧化）装置的废气需要补充空气进行燃烧、氧化反应的，排气筒中实测大气污染物排放浓度，应按式（2）换算为基准含氧量为 3%（体积分数）的大气污染物基准排放浓度。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适用排放标准规定执行。

$$\rho_{基} = \frac{21-O_{基}}{21-O_{实}} \times \rho_{实} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$\rho_{基}$ ——大气污染物基准排放浓度，mg/m³；

$O_{基}$ ——干烟气基准含氧量，%；

$O_{实}$ ——实测的干烟气含氧量，%；

$\rho_{实}$ ——实测大气污染物排放浓度，mg/m³。

- b) 进入 VOCs 燃烧（焚烧、氧化）装置中废气含氧量可满足自身燃烧、氧化反应需要，不需另外补充空气的（燃烧器的助燃空气、符合规范要求的 RTO 吹扫气等不属于补充空气的情形），以实测浓度作为达标判定依据，但装置出口废气含氧量不得高于装置进口废气含氧量。
- c) 采用 VOCs 燃烧（焚烧、氧化）装置处理含氯、溴、氟废气时，应进行必要的预处理，减少腐蚀和二次污染物的产生和排放。

4.2.4 吸附、吸收、冷凝、生物、膜分离等其他 VOCs 处理设施，以实测浓度作为达标判定依据，不得稀释排放。

4.2.5 污染治理设施应设置运行或排放等有效监控措施。

4.3 排气筒要求

4.3.1 排气筒高度不低于 15 m（因安全考虑或有特殊工艺要求的除外），具体高度以及与周围建筑物的相对高度关系应根据环境影响评价文件确定。确因安全考虑或其他特殊工艺要求导致排气筒低于 15 m 时，排放要求需要加严的，根据环境影响评价文件确定。

4.3.2 等效排气筒排放速率按附录 B 计算。

4.3.3 当执行不同排放控制要求的废气合并排气筒排放时，应在废气混合前进行监测，并执行相应的排放控制要求；若可选的监控位置只能对混合后的废气进行监测，则应涵盖所有控制要求的监测指标，按各排放控制要求中最严格的规定执行，最低监测频次执行最严格的要求。

4.4 台账记录要求

企业应按 HJ 942、HJ 944、HJ 1103、HJ 1116 以及相适应的排污许可证申请和核发技术规范等要求建立台账，记录污染治理设施的主要运行信息，包括但不限于废气收集量和处理量、废气浓度、处理设施关键运行参数、运行时间等。台账保存期限不少于 5 年。

5 无组织排放控制要求

5.1 VOCs 物料储存无组织排放控制要求

- 5.1.1 挥发性有机液体储罐的呼吸阀应定期进行检查和维护，在浮盘处于漂浮状态时应密封良好。
- 5.1.2 储罐呼吸阀和浮盘边缘呼吸阀操作压力低于设定的开启压力 75%时，呼吸阀的泄漏检测值应低于 2000 $\mu\text{mol/mol}$ 。

5.2 VOCs 物料转移和输送无组织排放控制要求

- 5.2.1 槽车和储罐之间挥发性有机液体转移过程中应设置蒸汽平衡系统或者废气收集处理等其他等效措施。
- 5.2.2 储罐储存的挥发性有机液体应通过密闭管道输送至生产装置。

5.3 工艺过程 VOCs 无组织排放控制要求

- 5.3.1 产生大气污染物的生产工艺（装置）和溶剂清洗环节应设置局部或整体密闭排气收集系统，收集后进入废气处理系统。
- 5.3.2 移动缸及设备零件（不可拆卸的搅拌轴等除外）进行清洗时，应在密闭系统或在密闭空间内操作，废气应排至 VOCs 废气收集处理系统；不可拆卸的搅拌轴等部件进行清洗时，废气应排至 VOCs 废气收集处理系统。

5.4 设备与管线组件 VOCs 泄漏排放控制要求

根据 GB 37824 或有关规定，需要开展设备与管线组件 VOCs 泄漏检测与修复工作的，执行 DB31/T 310007 规定。

5.5 其他 VOCs 无组织排放控制要求

除 5.1、5.2、5.3、5.4 的规定外，涂料制造、油墨及类似产品制造、胶粘剂制造还应符合 GB 37824 的要求；密封用填料及类似品制造、工业颜料制造、工艺美术颜料制造、染料制造中的非化学转化制造还应符合 GB 37822 的要求。

5.6 企业厂区内 VOCs 无组织排放监控要求

企业厂区内 VOCs 无组织排放监控点浓度应符合表 4 规定的限值。

表4 厂区内 VOCs 无组织排放限值

污染物项目	最高允许排放浓度 mg/m^3	排放限值含义	无组织排放监控位置
NMHC	6	监控点处1 h平均浓度值	在厂房外设置监控点
	20	监控点处任意一次浓度值	

6 企业边界监控要求

企业应对排放的有毒有害大气污染物进行管控，采取有效措施防范环境风险；企业边界任何 1 h 大气污染物平均浓度应符合表 5 规定的限值。

表5 企业边界大气污染物排放限值

序号	污染物项目	最高允许排放浓度, mg/m ³		
		涂料制造、油墨及类似产品制造	胶粘剂制造	密封用填料及类似品制造, 工业颜料制造、工艺美术颜料制造、染料制造中的非化学转化制造
1	苯	0.10	0.10	--
2	甲醛	—	0.05	0.05
3	1,2-二氯乙烷	—	0.14	--
4	苯胺类	0.10	--	0.10

7 污染物监测要求

7.1 一般要求

7.1.1 企业应按照 HJ 819、HJ 1087、HJ 1103、HJ 1116 等国家和上海市相关规定, 建立企业监测制度, 制定企业自行监测方案, 对大气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, 并按规定公开自行监测信息。

7.1.2 企业应按照 HJ 75、HJ 1087、HJ 1103、HJ 1116 等国家和上海市相关规定, 安装、使用废气自动监测设备。

7.1.3 企业应按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。采样口和采样平台应符合 GB/T 16157、HJ/T 397 和 DB31/T 310003 的相关要求, 确因安全、场地或空间限制无法满足 DB31/T 310003 要求的, 应说明保障措施。

7.1.4 大气污染物监测应在规定的监控位置进行。根据国家、地方相关规定对处理效率有明确要求的污染治理设施还应在进口设置采样口和采样平台, 因相关工艺及生产安全要求, 无法在进口设置采样口的, 应提供说明和进口速率计算方法。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口。

7.1.5 恶臭污染物排放监测应符合 HJ 905 的规定。

7.2 排气筒监测

7.2.1 排气筒中大气污染物的监测采样按 GB/T 16157、HJ/T 373、HJ/T 397 和 HJ 732 的规定执行。现场监测应满足 DB31/T 310003 的要求。对于序批式生产、储罐呼吸排气等排放强度周期性波动的污染源, 污染物排放监测时段应涵盖其排放强度大的时段。

7.2.2 除二噁英类外, 排气筒中大气污染物浓度和排放速率可以任何连续 1 h 采样获得平均值, 或者在任何 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品, 计算平均值; 对于间歇式排放且排放时间小于 1 h, 则应在排放阶段实现连续监测, 或者在排放时段内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品, 计算平均值。对于二噁英类的监测, 应在 6 h ~ 12 h 小时内完成不少于 3 个样品的采集, 并计算平均值。

7.2.3 VOCs 燃烧(焚烧、氧化)装置基准氧含量监测点位的进口应设置在燃烧装置之前, 且应考虑其避免受到其他处理工艺(如双氧水催化氧化、生物滴滤等)对氧含量的干扰。

7.3 厂区监测

7.3.1 对厂区内 VOCs 无组织排放进行监控时, 在厂房门窗或通风口、其他开口(孔)等排放口外 1 m, 距离地面 1.5 m 以上位置处进行监测。若厂房不完整(如有顶无围墙), 则在操作工位下风向 1 m, 距离地面 1.5 m 以上位置处进行监测。

7.3.2 厂区内 NMHC 任何 1 h 平均浓度的监测采用 HJ 604 规定的方法或者按便携式监测技术规范执

行，以连续 1 h 采样获取平均值，或在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品，计算平均值。厂区内 NMHC 任意一次浓度值的监测，按 HJ 604 或者便携式监测技术规范等相关规定执行。

7.4 企业边界监测

7.4.1 企业边界大气污染物的监测采样按 HJ/T 55 的规定执行。

7.4.2 企业边界大气污染物的监测，以连续 1 h 采样获取平均值；若分析方法灵敏度高，仅需用短时间采集时，应在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品，计算平均值。

7.5 分析测定方法

7.5.1 大气污染物的分析测定执行表 6 所列的方法标准。

7.5.2 本文件实施后国家发布的污染物监测方法标准，若适用性满足要求，同样适用于本文件相应污染物的测定。

表6 大气污染物分析方法标准

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的测定与气态污染物采样方法	GB/T 16157
		固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法	HJ 836
2	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	HJ 548
		固定污染源废气 氨和氯化氢的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法	HJ 1330
		环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法	HJ 549
3	二氧化硫	固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法	HJ 57
		固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法	HJ 629
		固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法	HJ/T 56
		固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式紫外吸收法	HJ 1131
		固定污染源废气 气态污染物（SO ₂ 、NO、NO ₂ 、CO、CO ₂ ）的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法	HJ 1240
4	氮氧化物	固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法	HJ/T 42
		固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ/T 43
		固定污染源排气 氮氧化物的测定 酸碱滴定法	HJ 675
		固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法	HJ 692
		固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法	HJ 693
		固定污染源废气 氮氧化物的测定 便携式紫外吸收法	HJ 1132
		固定污染源废气 气态污染物（SO ₂ 、NO、NO ₂ 、CO、CO ₂ ）的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法	HJ 1240
5	苯	固定污染源 苯系物的测定 气袋采样-气相色谱法	附录C
		固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法	HJ 1261
		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 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 65种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759

表6 大气污染物分析方法标准（续）

序号	污染物项目	标准名称	标准编号
6	甲苯	固定污染源 苯系物的测定 气袋采样-气相色谱法	附录C
		固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法	HJ 1261
		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 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
7	二甲苯	固定污染源 苯系物的测定 气袋采样-气相色谱法	附录C
		固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法	HJ 1261
		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 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
8	苯系物	固定污染源 苯系物的测定 气袋采样-气相色谱法	附录C
		固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法	HJ 1261 ^a
		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 ^a
		环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法 ^a	HJ 583 ^a
		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 ^a	HJ 584 ^a
9	NMHC	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
		固定污染源废气 非甲烷总烃连续监测技术规范	HJ 1286
		固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法	HJ 1331
		固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法	HJ 1332
		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
10	酚类化合物	固定污染源排气中酚类化合物的测定 4-氨基安替比林比色法	HJ/T 32
11	苯胺类	大气固定污染源 苯胺类的测定 气相色谱法	HJ/T 68
		空气质量 苯胺类的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法	GB/T 15502
12	甲醛	固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法	HJ 1153
		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
		环境空气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法	HJ 1154
13	醛酮类	固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法	HJ 1153
14	1,2-二氯乙烷	固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法	HJ 1006
		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 645
		环境空气 65种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759
15	挥发性卤代烃	固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法	HJ 1006
16	二噁英类	环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法	HJ 77.2
^a 适用于不含三甲苯的苯系物测定。			

8 达标判定要求

8.1 对于有组织排放，采用手工监测或在线监测时，按 7.1 和 7.2 测得的任意 1 h 平均浓度值超过 4.1 规定的限值，均判定为超标；按 7.1 和 7.2 测得的任意 1 h 平均排放速率限值超过 4.1 规定的限值，且处理效率不能满足表 1 的要求（适用于苯系物、NMHC、TVOC），判定为超标；按 7.1 和 7.2 测得的处理效率低于 4.1.3 规定的限值，判定为超标。

8.2 对于厂区内 VOCs 无组织排放，按 7.1 和 7.3 测得的任意 1 h 平均浓度值或任意一次值超过 5.6 规定的限值，判定为超标。

8.3 对于企业边界大气污染物浓度，采用手工监测或在线监测时，按 7.1 和 7.4 测得的任意 1 h 平均浓度值超过第 6 章规定的限值，判定为超标。

8.4 企业未遵守本文件规定的措施性控制要求，构成违法行为的，依照法律法规等有关规定予以处理。

9 实施与监督

9.1 本文件由生态环境主管部门监督实施。

9.2 新建企业自本文件实施之日起，现有企业自 2025 年 12 月 1 日起执行本文件要求。

9.3 企业是实施排放标准的责任主体，应采取必要措施，达到本文件规定的污染物排放控制要求。因安全因素或特殊工艺要求不能满足本文件规定的 VOCs 排放控制要求，应按相关规定采取其他有效措施或依据排污许可证相关要求执行。

附 录 A

(资料性)

涂料、油墨及其类似产品制造工业排放的主要大气污染物

表A.1给出了涂料、油墨及其类似产品制造工业排放的主要大气污染物。

表A.1 涂料、油墨及其类似产品制造工业排放的主要大气污染物

序号	产品分类	主要大气污染物
1	建筑涂料	颗粒物、甲醛，乙二醇，丙二醇，异丙醇，甲醇，十二碳醇酯，丁二酸二异丁酯，戊二酸、己二酸二异丁酯，三乙二醇丁醚，三丙二醇丁醚、二甲苯、丙二醇、醋酸乙烯酯、二甲基醚、己二醇等
2	汽车涂料	颗粒物、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、丁醇苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、异丙苯、丙酮、甲基异丁基酮、三羟甲基丙烷、乙二醇丁醚、乙二醇乙醚、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸、丙烯酸羟丙酯、正丁烷、丙烷、二氯甲烷、环己烷等
3	木器家具涂料	颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、异丙苯、异氰酸酯类、甲醇、丁醇、乙酸丁酯、甲基异丁基酮、环己酮等
4	轻工业涂料	颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、异丙苯、丁醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、丙烯酸酯类、环己酮、乙二醇丁醚、乙二醇乙醚、二丙酮醇、异丁醇、仲丁醇、异丙醇、正丁烷、正己烷、丙烷等
5	机械工业涂料	颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、异丙苯、丁醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、卤代烃、丙烯酸酯类、乙二醇丁醚等
6	船舶涂料	颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、异丙苯、丁醇、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙二醇丁醚、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯等
7	航空涂料	颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、异丙苯、丁醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、卡必醇、乙二醇、丁酮、甲基异丁基酮、仲丁醇等
8	铁道涂料	颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、异丙苯、丁醇、乙酸丁酯、乙酸乙酯、丙烯酸酯类、甲基异丁基酮、环己酮等
9	卷材涂料	颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、异丙苯、丁醇、三羟甲基丙烷、乙酸丁酯、乙酸乙酯、丙烯酸酯类、N,N-二甲基乙醇胺等
10	集装箱涂料	颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、异丙苯、丁醇、乙酸丁酯、乙酸乙酯等
11	道路标志涂料	颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、异丙苯、丁酮、甲醇丙二醇、甲基丙烯酸酯类、乙酸甲酯、乙酸戊酯、环己烷、异丁烷、环己醇、乙二醇、正丁烷、正己烷、丙烷等
12	防腐蚀涂料	颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、异丙苯、丁醇、异氰酸酯类、卤代烃（三氯甲烷、三氯乙烯等）、甲醛、酚类等
13	通用涂料	颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、异丙苯、正丁醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、2-丁酮、1-甲基-2-吡咯烷酮、丁基溶纤剂、乙二醇、甲醛、甲基丙烯酸甲酯、溶剂汽油等

表A.1 涂料、油墨及其类似产品制造工业排放的主要大气污染物（续）

序号	产品分类	主要大气污染物
14	平版印刷油墨	颗粒物、乙烯、丁烯、戊烯等
15	凹版印刷油墨	颗粒物、乙酸乙酯、乙酸丁酯、正丙醇、异丙醇、甲醇、丁醇、异丁醇、松油醇、丙酮、丁酮、环己酮、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、甲基异丁基酮、环己烷等
16	凸版印刷油墨	颗粒物、乙酸乙酯、乙酸丁酯、异丙醇、卤代烃、乙烷、正丁烷、丙烷等
17	孔版印刷油墨	颗粒物、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇、甲苯、丙酮、丁酮、甲基异丁基酮、一乙醇胺等
18	柔版印刷油墨	颗粒物、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇、甲苯、丙酮、丁酮、甲基异丁基酮、一乙醇胺等
19	UV 油墨	颗粒物、苯乙烯、苯酚等
20	数字印刷油墨	乙酸乙酯、丁酮、丙酮、甲基异丁基酮、乙醇、甲醇、异丙醇等
21	其他油墨	颗粒物、乙酸乙酯、乙酸丁酯、正丙醇、异丙醇、甲醇、丁醇、异丁醇、松油醇、丙酮、丁酮、环己酮、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、甲基异丁基酮、环己烷等
22	水基胶粘剂	颗粒物、丙酮、乙醇、异丙醇、己烷等
23	溶剂型胶粘剂	乙酸乙酯、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、丁酮、二氯乙烷、溶剂汽油、正己烷、三氯乙烯、环己烷、乙酸乙酯、乙酸甲酯、卤代烃、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸、醋酸乙烯、丙酮、乙醇、甲醛、酚类、异氰酸酯类等
24	热熔胶粘剂	丙酮、乙酸丁酯、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、丁二醇、醋酸乙烯等
25	反应型胶粘剂	醋酸乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸、乙酸异丙酯、二氯甲烷、环己酮、二氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、三氯乙烯、三氯乙烷、乙二醇、丁酮、甲基异丁基酮、正庚烷、正己烷、异氰酸酯类、丁二醇等
26	其他类型胶粘剂	丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、乙基甲苯、三氯乙烯、异氰酸酯类等
27	密封用填料及类似品制造	颗粒物、NMHC等
28	工业颜料	颗粒物（颜料尘、钛白尘）、氯化氢、NMHC等
29	工艺美术颜料制造	颗粒物（颜料尘）、NMHC等
30	染料制造（含有机颜料制造）	颗粒物（染料尘、颜料尘、炭黑尘）、氯化氢、苯胺类、苯酚、硝基苯类、NMHC等

B.3.1 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，且均排放同一污染物时，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。

B.3.2 当多根排气筒等效时，因此计算顺序不同可能产生不同的结果，以偏严的结果为准。

附 录 C

(资料性)

固定污染源废气 含三甲苯的苯系物的测定 气袋采样-气相色谱法

C.1 检出限

当进样体积为1.0 mL时, 苯系物的检出限分别为:

- 苯 0.2 mg/m³;
- 甲苯 0.3 mg/m³;
- 乙苯 0.3 mg/m³;
- 二甲苯 (对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯) 0.3 mg/m³;
- 苯乙烯 0.3 mg/m³;
- 三甲苯 (1, 3, 5-三甲苯、1, 2, 4-三甲苯、1, 2, 3-三甲苯) 0.3 mg/m³。

C.2 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.3 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, 可采用气相色谱-质谱仪(GC/MS)定性。

C.4 试剂和材料

C.4.1 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.4.2 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1 L, 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.4.3 高纯气体

高纯气体浓度应符合以下要求:

- 高纯空气: 纯度 99.999%;
- 高纯氮气: 纯度 99.999%;
- 高纯氢气: 纯度 99.999%。

C.5 仪器和设备

- C.5.1 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.5.2 气相色谱仪应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.5.3 准备1 mL、5 mL、10 mL、50 mL、100 mL注射器。
- C.5.4 毛细管色谱柱应为 30 m（长）×0.53 mm（内径）×1.0 μm（膜厚）、固定液为聚乙二醇或其他等效毛细管色谱柱。
- C.5.5 气袋采样系统技术要求应符合HJ 732中相关要求的气袋采样设备。

C.6 样品采集和保存

有组织排放样品的采集应按照HJ 732的规定执行。将采集好的气袋样品在室温条件下，避光保存，24 h内分析完毕。

C.7 分析步骤

C.7.1 气相色谱参考条件

C.7.1.1 气相色谱参考条件应符合下列要求：

- 柱温：初始温度 50 °C，保持 7.5 min，以每分钟 25 °C的速率升至 140 °C，保持 10 min；
- 进样口：不分流进样，温度 220 °C；
- 气体流量：高纯氮气，9 mL/min；
- 检测器：温度 250 °C。

C.7.1.2 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.7.2 工作曲线的绘制

C.7.2.1 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。

表C.1 苯系物标准气体

单位为毫克每立方米

序号	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

C.7.2.2 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（C.7.1），从低浓度到高浓度依次测定。取 1 mL 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。

$\rho_{\text{苯系物}}$ ——苯系物总量，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；

ρ_i ——不同苯系物的浓度，包括苯、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，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)。

C.8.2 结果表示

测定结果浓度大于等于 $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留3个有效数字；测定结果浓度小于 $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留到小数点后一位。

C.9 精密度和准确度

C.9.1 方法精密度

对含苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯浓度为 $5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $200 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的两组样品进行测定：实验室内相对标准偏差范围为： $1.392\% \sim 2.847\%$ 和 $0.234\% \sim 0.645\%$ 。

对三甲苯浓度为 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的两组样品进行测定：实验室内相对标准偏差范围为： $2.93\% \sim 4.63\%$ 和 $0.478\% \sim 0.735\%$ 。

C.9.2 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 $5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $200 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的两组样品进行加标回收测定：加标回收率为： $92.5\% \sim 102\%$ 和 $94.0\% \sim 101.4\%$ 。

验证实验室对三甲苯加标量为 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的两组样品进行加标回收测定：加标回收率为： $89.5\% \sim 104\%$ 和 $107\% \sim 112\%$ 。

C.10 质量保证和质量控制

C.10.1 空白试验

每分析一批（不大于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.10.2 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.10.3 平行样

每分析一批（不大于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。

参 考 文 献

- [1] 《污染源自动监控管理办法》（国家环境保护总局令第28号）
- [2] 《环境监测管理办法》（国家环境保护总局令第39号）