

半导体行业污染物排放标准

The discharge standards of pollutants for semiconductor industry

2024 - 2 - 29 发布

2024 - 05 - 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 3

4 水污染物排放控制要求 4

5 大气污染物排放控制要求 5

6 污染物监测要求 7

7 达标判定要求 10

8 实施与监督 10

附 录 A （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 . 11

参 考 文 献 15

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。

本文件代替DB31/ 374—2006《半导体行业污染物排放标准》，与DB31/ 374—2006相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 更改了水污染物排放标准的标准分级：将原第一类污染物两个级别的排放标准调整为执行同一级别的排放标准，将原第二类污染物三个级别的直接排放标准调整为同一个级别（见 4.1，2006 版的 4.1.4）；
- 删除了大气污染物的排放速率控制方式（2006 版的 4.2.2.2）；
- 更改了污染物控制项目：增加了水污染物控制项目石油类、总氮、总磷、阴离子表面活性剂和总锌（见表 1）；取消了水污染物控制项目五日生化需氧量（2006 版的 4.1.4）；增加了大气污染物控制项目氯气、氰化氢、锡及其化合物、苯、苯系物、非甲烷总烃、颗粒物和氮氧化物（见 5.1.1，2006 版的 4.2.2.2）；
- 更改了部分污染物项目的排放限值：收严了悬浮物、化学需氧量、总有机碳、氨氮、总氰化物、总铜、总铅、总镉、总镍等 9 项水污染物项目的排放限值（见 4.1，2006 版的 4.1.4）；收严了硫酸雾、氯化氢、挥发性有机物等 3 项大气污染物项目的排放限值（见 5.1.1，2006 版的 4.2.2.2）；
- 增加了边界污染物监控要求（见 5.3）；
- 更改了部分污染物项目的测定分析方法（见 6.2.2 和 6.3.4，2006 版的 5.4）；
- 增加了达标判定要求（见 8）。

本文件由上海市生态环境局提出并组织实施。

本文件由上海市生态环境保护标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：上海市环境科学研究院、上海市集成电路行业协会。

本文件主要起草人：裴蓓、邵一平、艾丽丽、卢士强、刘扬、陈昊、何姚军、石建宾。 本

文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 2006 年首次发布为 DB31/ 374—2006；
- 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》《中华人民共和国水污染防治法》《上海市环境保护条例》《上海市大气污染防治条例》，引导半导体行业企业生产工艺和污染治理技术的进步和可持续发展，结合上海市的实际情况，对 DB31/ 374—2006《半导体行业污染物排放标准》进行修订。

本文件由上海市人民政府 2024 年 2 月 7 日批准。

半导体行业污染物排放标准

1 范围

本文件规定了半导体行业水污染物排放控制要求、大气污染物排放控制要求、污染物监测要求、达标判定要求、实施与监督等内容。

本文件适用于半导体行业现有企业水和大气污染物排放管理，以及新建企业环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收、排污许可证核发及其投产后的水和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 7466 水质 总铬的测定
- GB/T 7467 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
- GB/T 7470 水质 铅的测定 双硫脲分光光度法
- GB/T 7471 水质 镉的测定 双硫脲分光光度法
- GB/T 7475 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法
- GB/T 7484 水质 氟化物的测定 离子选择电极法
- GB/T 7485 水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
- GB/T 7494 水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法
- GB/T 11893 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
- GB/T 11900 水质 痕量砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法
- GB/T 11901 水质 悬浮物的测定 重量法
- GB/T 11907 水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法
- GB/T 11910 水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法
- GB/T 11912 水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法
- 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 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准
- GB 39731 电子工业水污染物排放标准
- 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 28 固定污染源排气中氰化氢的测定 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法
- HJ/T 30 固定污染源排气中氯气的测定 甲基橙分光光度法
- HJ/T 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 60 水质 硫化物的测定 碘量法
- HJ/T 65 大气固定污染源 锡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
- 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 84 水质 无机阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法

- HJ/T 91.1 污水监测技术规范
- HJ/T 195 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法
- HJ/T 199 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
- HJ/T 200 水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法
- HJ 355 水污染源在线监测系统 (COD_{Cr}、NH₃-N等) 运行技术规范
- 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
- HJ/T 399 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法
- HJ 484 水质 氧化物的测定 容量法和分光光度法
- HJ 485 水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法
- HJ 486 水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法
- HJ 487 水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法
- HJ 488 水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法
- HJ 489 水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP分光光度法
- HJ 490 水质 银的测定 镉试剂2B分光光度法
- HJ 493 水质 采样样品的保存和管理技术规定
- HJ 494 水质 采样技术指导
- HJ 495 水质 采样方案设计技术指导
- HJ 501 水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法
- HJ 533 环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法
- HJ 535 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
- HJ 536 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法
- HJ 537 水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法
- HJ 544 固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法
- 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 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 636 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
- HJ 637 水质 石油类和动植物油的测定 红外分光光度法
- 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 659 水质 氰化物等的测定 真空检测管-电子比色法
- HJ 665 水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法
- HJ 666 水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法
- HJ 667 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法
- HJ 668 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
- HJ 670 水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法
- HJ 671 水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法
- HJ 688 固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法
- 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 694 水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法
- HJ 700 水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
- 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VOCs的测定 固相吸附-热脱附-气相色谱-质谱法
- HJ 776 水质 32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
- HJ 777 空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
- HJ 819 排污单位自行监测技术指南 总则
- HJ 823 水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法
- HJ 826 水质 阴离子表面活性剂的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法
- HJ 828 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
- HJ 836 固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法
- HJ 908 水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法
- 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 1069 水质 急性毒性的测定 斑马鱼卵法
- 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 1147 水质 pH值的测定 电极法
- HJ 1226 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法
- 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 1253 排污单位自行监测技术指南 电子工业
- 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
- DB31/T 310014 固定污染源废气 氯气的测定 离子色谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

半导体行业 semiconductor industry

利用半导体材料制造半导体器件的行业。

注：包括GB/T 4754—2017中C3972和C3973行业产品制造及封装测试。

3.2

现有企业 existing facility

本文件实施之日前通过环境影响评价审批或已经投产运行的半导体行业企业、生产设施或研制线。

3.3

新建企业 new facility

本文件实施之日起通过环境影响评价审批的半导体行业新建、改（扩）建建设项目。

3.4

标准状态 standard condition

温度为273.15 K、压力为101325 Pa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：DB31/ 933—2015, 3.14, 有修改]

3.5

直接排放 direct discharge

排污单位直接向环境水体排放水污染物的行为。

[来源：GB 39731—2020, 3.11]

3.6

间接排放 indirect discharge

排污单位向污水集中处理设施排放水污染物的行为。

[来源：GB 39731—2020, 3.12]

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，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 37822—2019, 3.1, 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，以单项 VOCs 物质的质量浓度之和计。

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 37822—2019, 3.2, 有修改]

3.9

非甲烷总烃 NON-methane hydrocarbon (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 37822—2019, 3.3]

4 水污染物排放控制要求

4.1 半导体行业水污染物排放应符合表 1 规定的要求。

表 1 污染源水污染物排放限值

单位为毫克每升（pH 除外）

序号	污染物项目	直接排放	间接排放 ^a	污染物排放控制位置
1	pH 值	6~9	6~9	企业废水总排放口
2	悬浮物（SS）	60	400	
3	石油类	3	15	
4	化学需氧量（COD _{Cr} ）	60	500	
5	总有机碳（TOC）	20	150	
6	氨氮	10	45	
7	总氮	15	70	
8	总磷	0.5	8	
9	阴离子表面活性剂（LAS）	1	20	
10	总氰化物	0.2	0.2	
11	硫化物	1	1	
12	氟化物	10	20	

表 1 污染源水污染物排放限值（续）

单位为毫克每升（pH 除外）

序号	污染物项目	直接排放	间接排放 [*]	污染物排放控制位置
13	总铜	0.5	1	企业废水总排放口
14	总锌	1	1.5	
15	总铅	0.1		车间或生产设施废水排放口
16	总镉	0.01		
17	总铬	0.5		
18	六价铬	0.1		
19	总砷	0.2		
20	总镍	0.1		
21	总银	0.1		
[*] 当企业废水排向城镇污水集中处理设施时，执行本表规定的间接排放限值。当企业废水排向半导体行业污水集中处理设施时，第 1～14 项指标可协商确定间接排放限值，未协商的执行本表规定的间接排放限值。如果企业含总铅、总镉、总铬、六价铬、总砷、总镍、总银中任一种污染物的污水，实行分类收集、专管专送和分质集中预处理，且在企业出口端和半导体行业污水集中处理设施入口端均对水质和水量进行监测，则第 15～21 项指标可协商确定间接排放限值，未协商的执行本表规定的间接排放限值；半导体行业污水集中处理设施的分质集中预处理单元出口执行本表规定的排放限值。当企业废水排向其他污水集中处理设施时，第 1～8 项指标可协商确定间接排放限值，未协商的指标以及第 9～21 项指标执行本表规定的间接排放限值。				

4.2 企业单位产品生产时的实际排水量高于GB 39731 规定的单位产品基准排水量时，按 GB 39731 的要求进行水污染物排放浓度折算。

注：单位产品基准排水量指用于核定水污染物排放浓度而规定的生产单位产品的排水量上限值。

4.3 半导体行业污水集中处理设施运营单位废水综合毒性的控制应符合 GB 39731 的要求。

注：半导体行业污水集中处理设施运营单位指专门为两家及以上半导体行业排污单位提供污水处理服务的（第三方）污水集中处理设施运营单位。

5 大气污染物排放控制要求

5.1 有组织排放控制要求

5.1.1 半导体行业大气污染物排放应符合表 2 规定的要求。

表 2 污染源大气污染物排放限值

单位为毫克每立方米

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	硫酸雾	5	车间或生产设施排气筒
2	氯化氢	10	
3	氟化氢	1.5	
4	氯气	3	

表 2 污染源大气污染物排放限值（续）

单位为毫克每立方米

序号	污染物项目	最高允许排放浓度	污染物排放监控位置
5	氰化氢	0.5	车间或生产设施排气筒
6	锡及其化合物	1	
7	氨	15	
8	苯	1	
9	苯系物 ^a	8	
10	总挥发性有机物 ^b	60	
11	非甲烷总烃	50	
12	颗粒物	10	
13	氮氧化物	80	
		150	热氧化处理装置排气筒
^a 包括苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯和苯乙烯。			
^b 适用于集成电路制造企业。			

- 5.1.2 恶臭污染物有组织排放应符合 DB31/ 1025 的要求。
- 5.1.3 废气收集处理系统应与生产工艺设备同步运行。废气收集处理系统停止运行时，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。
- 5.1.4 排放氯气、氰化氢的排气筒高度不低于 25 m，其他排气筒高度不低于 15 m（因安全考虑或由特殊工艺要求的除外）；确因安全考虑或其他特殊工艺要求，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。
- 5.1.5 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，则应按各排放控制要求中最严格的规定执行。
- 5.2 无组织排放控制要求
- 5.2.1 VOCs 无组织排放应符合 GB 37822 的要求。
- 5.2.2 恶臭污染物无组织排放应符合 DB31/ 1025 的要求。
- 5.3 边界污染物监控要求

企业边界任何 1 h 大气污染物监控浓度应符合表 3 规定的要求。

表 3 污染源大气污染物排放限值

单位为毫克每立方米

序号	污染物	浓度限值
1	氰化氢	0.024
2	氯气	0.1
3	氯化氢	0.15

表 3 污染源大气污染物排放限值（续）

单位为毫克每立方米

序号	污染物	浓度限值
4	非甲烷总烃	4.0

5.4 台账与记录要求

企业应按照HJ 944、HJ 1031要求建立台帐，记录保存期限不少于五年。

6 污染物监测要求

6.1 一般要求

- 6.1.1 企业应按照 HJ 819、HJ 1253 等规定，建立企业自行监测制度，制定自行监测方案，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，并按规定公开污染物自行监测信息。
- 6.1.2 企业应按照 HJ 75、HJ 355、HJ1286 等规定，安装和使用废水和废气自动监控设备。
- 6.1.3 企业应在污染物处理设施的出口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。
- 6.1.4 实施执法监测期间，企业应提供工况数据的证明材料。
- 6.1.5 对企业排放废水和废气的采样，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，有废水、废气处理设施的，应在处理设施后监控。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。
- 6.1.6 本文件发布实施后国家发布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。

6.2 水污染物监测与分析

- 6.2.1 水污染物的监测采样，按 HJ/T 91.1、HJ 493、HJ 494、HJ 495 的规定执行。
- 6.2.2 水污染物的分析测定，应采用表 4 所列的方法标准。

表 4 水污染物分析方法标准

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
1	pH 值	水质 pH 值的测定 电极法	HJ 1147
2	悬浮物(SS)	水质 悬浮物的测定 重量法	GB/T 11901
3	石油类	水质 石油类和动植物油的测定 红外分光光度法	HJ 637
4	化学需氧量(COD _{Cr})	水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法	HJ/T 399
		水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	HJ 828
5	总有机碳(TOC)	水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法	HJ 501
6	氨氮	水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 195
		水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法	HJ 535
		水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法	HJ 536
		水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法	HJ 537
		水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法	HJ 665
		水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法	HJ 666

表 4 水污染物分析方法标准（续）

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
7	总氮	水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 199
		水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	HJ 636
		水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ 667
		水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ 668
8	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB/T 11893
		水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法	HJ 670
		水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法	HJ 671
9	阴离子表面活性剂（LAS）	水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法	GB/T 7494
		水质 阴离子表面活性剂的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法	HJ 826
10	总氰化物	水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法	HJ 484
		水质 氰化物等的测定 真空检测管-电子比色法	HJ 659
		水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法	HJ 823
11	硫化物	水质 硫化物的测定 碘量法	HJ/T 60
		水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 200
		水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法	HJ 1226
12	氟化物	水质 氟化物的测定 离子选择电极法	GB/T 7484
		水质 无机阴离子（F ⁻ 、Cl ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、Br ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻ ）的测定 离子色谱法	HJ 84
		水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法	HJ 487
		水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法	HJ 488
13	总铜	水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475
		水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	HJ 485
		水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法	HJ 486
		水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	HJ 700
		水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 776
14	总锌	水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475
		水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	HJ 700
		水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 776
15	总铅	水质 铅的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7470
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475
		水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	HJ 700
		水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 776
16	总镉	水质 镉的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7471
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475
		水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	HJ 700
		水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 776
17	总铬	水质 总铬的测定	GB/T 7466
		水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	HJ700
		水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 776
18	六价铬	水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T 7467
		水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法	HJ 908
19	总砷	水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	GB/T 7485
		水质 痕量砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法	GB/T 11900
		水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法	HJ 694
		水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	HJ 700
		水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 776

表 4 水污染物分析方法标准（续）

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
20	总镍	水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法	GB/T 11910
		水质 镍的测定 火焰原吸收分光光度法	GB/T 11912
		水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	HJ 700
		水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 776
21	总银	水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11907
		水质 银的测定 3,5-Br ₂ -PADAP 分光光度法	HJ 489
		水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法	HJ 490
		水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	HJ 700
		水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 776
22	斑马鱼卵急性毒性	水质 急性毒性的测定 斑马鱼卵法	HJ 1069

6.3 大气污染物监测与分析

6.3.1 排气筒中大气污染物的监测采样按 GB/T 16157、HJ 75、HJ/T 373、HJ/T 397、HJ 732、HJ 1286 等规定执行。对于排放强度周期性波动的污染源，其污染物排放监测时段应涵盖其排放峰值时段。

6.3.2 排气筒中大气污染物浓度可以任何连续 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 2 个~4 个样品，计算平均值。

6.3.3 企业边界大气污染物的监测采样，按 HJ/T 55 的规定执行。一般以连续 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。

6.3.4 大气污染物的分析测定执行表 5 所列的方法标准。

表 5 污染源大气污染物排放限值

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
1	硫酸雾	固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法	HJ 544
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
		环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法	HJ 549
3	氟化氢	固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法	HJ 688
4	氯气	固定污染源排气中氯气的测定 甲基橙分光光度法	HJ/T 30
		固定污染源废气 氯气的测定 离子色谱法	DB31/T 310014
5	氰化氢	固定污染源排气中氰化氢的测定 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法	HJ/T 28
6	锡及其化合物	大气固定污染源 锡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	HJ/T 65
		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
		空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 777
7	氨	环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法	HJ 533
8	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
		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	附录A
		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
9	苯系物	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	附录A
		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
10	总挥发性有机物	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

表 5 污染源大气污染物排放限值（续）

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
11	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
12	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
		固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法	HJ 836
13	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

7 达标判定要求

- 7.1 采用手工监测时，按照监测规范要求获得的监测数据等于或者小于排放限值时为达标排放。
- 7.2 采用自动监测时，按照监测规范要求获得的水污染物有效日均值等于或者小于排放限值时为达标排放，大气污染物有效小时均值等于或者小于排放限值时为达标排放。
- 7.3 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。

8 实施与监督

- 8.1 本文件由生态环境主管部门负责监督实施。
- 8.2 新建企业自本文件实施之日起，现有企业自 2024 年 10 月 1 日起执行本文件要求。
- 8.3 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 无组织排放控制要求，应采取符合规定的其他等效污染控制措施或依据排污许可证相关要求执行。

附录 A

(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

A.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。

A.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。

A.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。

A.4 试剂和材料

A.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。

A.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。

A.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%。

A.5 仪器和设备

A.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。

A.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。

A.5.3 准备1 mL、5 mL、10 mL、50 mL、100 mL注射器。

A.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。

A.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。

A.6 样品采集和保存

有组织排放样品的采集按照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。

A.7 分析步骤

A.7.1 气相色谱参考条件

A.7.1.1 气象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。

A.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。

A.7.2 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B.1配制苯系物标准气体。

表 A.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

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（A.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A.1。

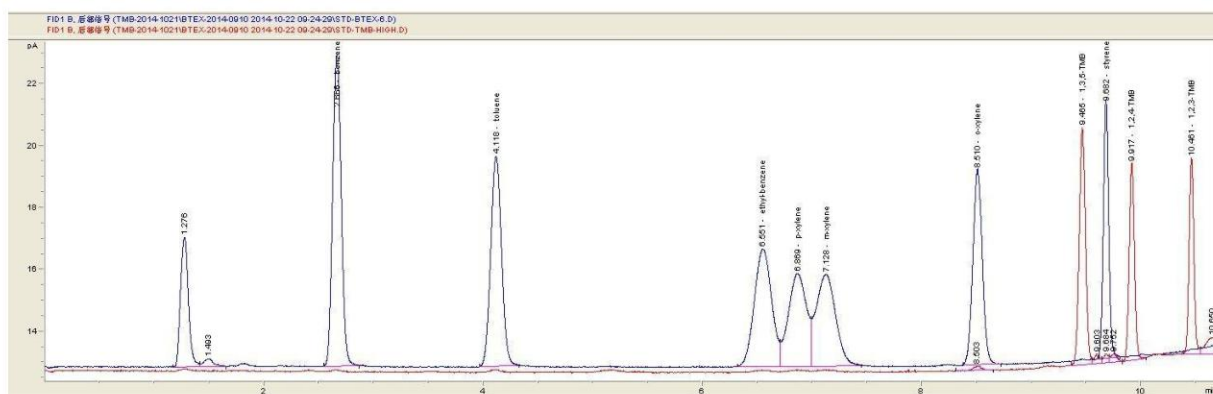


图 A.1 苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯、1,3,5-三甲苯、苯乙烯、1,2,4-三甲苯和 1,2,3-三甲苯色谱图

A.7.3 样品测定

按工作曲线 (A.7.2) 相同条件, 准确取 1 mL 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。

A.7.4 空白试验

按工作曲线 (A.7.2) 相同条件, 取氮气进行空白试验。

A.8 结果计算与表示

A.8.1 结果计算

A.8.1.1 外标法

根据测得固定污染源废气中目标化合物的峰面积 (峰高), 从校准曲线直接计算目标化合物的浓度。固定污染源废气中目标化合物的浓度按下式计算:

$$\rho = \frac{(A \times B + C) \times D \times E}{F} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

- ρ ——目标化合物浓度, 单位为毫克每立方米 (mg/m^3);
- A ——测得目标化合物的峰面积 (峰高), 单位为平方米 (m^2);
- B ——标准状态下 (101.325 kPa, 273.15 K) 的校正因子;
- C ——稀释倍数;
- D ——校准曲线方程的斜率;
- E ——校准曲线方程的截距。

A.8.1.2 苯系物总量计算

苯系物的总量为苯、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) 测定浓度的数学加和, 计算公式如下:

$$\rho_{\text{苯系物}} = \sum \rho_i \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

 苯系物 —— 苯系物总量，单位为毫克每立方米 (mg/m^3)；

 —— 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)。

A.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。

A.9 精密度和准确度

A.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%~2.847%和 0.234%~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%~4.63%和 0.478%~0.735%。

A.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%~102%和 94.0%~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%~104%和 107%~112%。

A.10 质量保证和质量控制

A.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。

A.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。

A.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] GB/T 4754—2017 国民经济行业分类
- [2] 《污染源自动监控管理办法》（国家环境保护总局令第28号）
- [3] 《环境监测管理办法》（国家环境保护总局令第39号）