

### 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

(二次征求意见稿)

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.....	4
5 企业边界.....	7
6 大气污染物监控要求.....	7
7 实施与监督.....	9
附录 A（规范性附录） 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式气相色谱质谱法.....	10
附录 B（规范性附录） 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式氢火焰离子化检测器法...	15
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.....	19

## 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，保护生态环境，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排放控制要求、监测和监督管理要求。

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）中的相关规定。恶臭污染物的排放，除本标准中已确定限值的指标项目外，其余指标项目仍按照《恶臭污染物排放标准》（GB 14554）的要求执行。各地可根据生态环境保护的需要和经济与技术条件，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。

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：浙江省生态环境科学设计研究院、浙江省生态环境监测中心。

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工业大气污染物排放控制要求、监测和监督管理要求。

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，以及化学纤维工业建设建设项目的环评影响评价、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 4754-2017 国民经济行业分类
- GB 14554 恶臭污染物排放标准
- GB/T 14669 空气质量 氨的测定 离子选择电极法
- 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 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和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
- GBZ/T 300.86 工作场所空气有毒物质测定 第86部分：乙二醇
- GBZ/T 300.103 工作场所空气有毒物质测定 第103部分：丙酮、丁酮和甲基异丁基甲酮
- HJ/T 35 固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法
- HJ 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 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 397 固定源废气监测技术规范
- HJ 533 环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法
- 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 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 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 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 1012 环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法
- HJ 1013 固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法
- HJ 1076 环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法
- HJ 1077 固定污染源废气 油烟和油雾的测定 红外分光光度法
- HJ 1078 固定污染源废气 甲硫醇等8种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法
- HJ 1093 蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范
- 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

用天然或合成高分子化合物经化学加工制得的纤维,涵盖GB/T 4754-2017中化学纤维制造业(C28),包括纤维素纤维原料及纤维制造(C281)、合成纤维制造(C282)和生物基材料制造(C283)。

按照生产原料一般可分为人造纤维(再生纤维和无机纤维)和合成纤维。

#### 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。包括再生纤维素纤维、再生蛋白质纤维。

#### 3.3

##### 无机纤维 inorganic fibers

以矿物质等为原料制成的纤维。

#### 3.4

##### 合成纤维 synthetic fibers

以石油、天然气及煤等产品为原料,用有机合成的方式制成单体,聚合后经纺丝加工制成的纤维。

#### 3.5

##### 生物基化学纤维 bio-based fibers

以生物基为原料或含有生物基来源单体的聚合物所制成的纤维。

## 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

**挥发性有机物 volatile organic compounds**

参与大气光化学反应的有机化合物，或根据相关规定确定的有机化合物。

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。

## 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。实际过程中，应按预期分析结果，对占总量90%以上的单项VOCs物质进行测量，加和得出。

## 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。

## 3.10

**工艺废气 process vents**

生产工艺过程中排放的废气，包括原液制备、酸片生产、丝束生产、聚合、纺丝（精练）、酸站、溶剂回收、后处理等。

## 3.11

**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。

## 3.12

**标准状态 standard condition**

温度为273.15 K、压力为101.325 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。

## 3.13

**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。

## 3.14

**企业边界 enterprise boundary**

生产企业的法定边界。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。

## 3.15

**苯系物 benzene homologues**

指含苯的单环芳烃，包括苯、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）、乙苯以及苯乙烯浓度的算术之和。

## 3.16

**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。

## 3.17

**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。

## 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□□日起工艺废气执行表 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，新建企业工艺废气执行表 1 和规定的大气污染物排放限值。

表1 工艺废气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</sup>		5	
3	臭气浓度 <sup>2</sup>		1000	
4	NMHC		60	
5	TVOC		100	
6	乙二醇	合成纤维、生物基化学纤维、循环再利用合成纤维涉及使用或排放的	40	
7	乙醛		20	
8	甲醛		5	
9	己内酰胺 <sup>3</sup>		20	
10	二甲基乙酰胺		40	
11	二甲基甲酰胺		20	
12	丙烯腈	再生纤维涉及使用或排放的	0.5	
13	二硫化碳		20	
14	硫化氢		5	
15	丙酮	涉及使用或排放的	40	
16	苯		1	
17	苯系物		40	

注1：纺丝和后处理工段。  
注2：臭气浓度单位为无量纲。  
注3：待污染物监测方法标准发布后实施。

4.1.3 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TVOC 污染物项目。

4.1.4 含 VOCs 废水储存和处理设施敞开液面上方 100 mm 处 VOCs 检测浓度  $\geq 100 \mu\text{mol/mol}$ ，采用加盖等方式收集并处理污水处理站废气，应执行表 2 规定的大气污染物排放限值；涉及排放工艺废气中特征污染物的，还应执行表 1 规定的相应污染物排放限值。

表2 污水处理站废气大气污染物排放标准

单位： $\text{mg/m}^3$ 

序号	污染物项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	NHMC	60	污水处理站废气处理排气筒
2	硫化氢	5	
3	氨	20	
4	臭气浓度 <sup>1</sup>	1000	
注1：臭气浓度单位为无量纲。			

4.1.5 NMHC 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 4 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
NMHC <sup>1</sup>	80%
油烟 <sup>2</sup>	60%
注1：车间或生产设施排气中NMHC初始排放速率 $\geq 2 \text{ kg/h}$ 。 注2：适用油剂使用量大于20 t/a，适用于纺丝和后处理工艺。	

4.1.6 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）。

$$\eta = \frac{\sum C_{\text{前}} \times Q_{\text{前}} - \sum C_{\text{后}} \times Q_{\text{后}}}{\sum C_{\text{前}} \times Q_{\text{前}}} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $\eta$ ——处理设施的处理效率，%；
- $C_{\text{前}}$ ——处理前的污染物浓度， $\text{mg/m}^3$ ；
- $Q_{\text{前}}$ ——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， $\text{mg/m}^3$ ；
- $Q_{\text{后}}$ ——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”。

4.1.7 非燃烧（焚烧、热氧化）VOCs 处理设施，以实测质量浓度作为达标判定依据，不得稀释排放。

4.1.8 VOCs 燃烧（焚烧、热氧化）装置，应按公式（2）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、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。



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

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，%（若废气中含氧量超过20，则 $O_{\text{实}}$ 取20）。

4.1.9 进入 VOCs 燃烧（焚烧、热氧化）装置中废气含氧量可满足自身燃烧、氧化反应，不需另外补充空气的（燃料助燃需要补充空气的情况除外），在符合下列要求的情况下，以实测质量浓度作为达标判定依据：

- 装置出口烟气含氧量不得高于装置进口废气含氧量；
- RTO 燃烧温度不得低于 760 °C；
- 停留时间不低于 0.75 s。

4.1.10 VOCs 燃烧（焚烧、热氧化）装置除满足表 1、表 3 的大气污染物排放要求外，还需要对排放烟气中的氮氧化物进行控制，且应符合表 4 规定的限值要求。利用锅炉、固废焚烧炉焚烧处理有机废气的，还应满足相应排放标准的控制要求。

表4 燃烧装置大气污染物排放限值

单位： $\text{mg}/\text{m}^3$

序号	污染物项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	氮氧化物（ $\text{NO}_x$ ）	200	燃烧（焚烧、氧化）装置排气筒

4.1.11 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。

4.1.12 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。

4.1.13 废气收集和处系统应符合 HJ 1093、HJ 2000、HJ 2026、HJ 2027 等相关国家和地方技术规范、导则的要求。

4.1.14 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；若可选择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。

## 4.2 无组织排放控制要求

现有企业自20□□年□□月□□日起，新建企业自本标准实施之日起，无组织排放控制按照GB 37822中相关规定执行，其中厂区内VOCs无组织排放应执行表5规定。

表5 厂区内 VOCs 无组织排放限值

污染物项目	排放限值	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	

## 5 企业边界

5.1 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。

5.2 现有企业自 20□□年□□月□□日起，新建企业自本标准实施之日起，企业边界任何 1 h 大气污染物平均浓度应符合表 6 规定的限值。

表6 厂界大气污染物排放限值

单位：mg/m<sup>3</sup>

序号	污染物项目	浓度限值	适用条件
1	苯	0.1	涉及使用或排放的
2	乙醛	0.04	
3	甲醛	0.05	
4	二硫化碳	1.0	
5	臭气浓度 <sup>1</sup>	20	
注1：臭气浓度单位为无量纲。			

## 6 大气污染物监控要求

### 6.1 一般要求

6.1.1 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。

6.1.2 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。

6.1.3 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。

6.1.4 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，应在设施后监测；并应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。

### 6.2 监测采用与分析方法

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

6.2.2 企业边界大气污染物监控点监测按 HJ/T 55 规定执行。

6.2.3 厂区内 VOCs 无组织排放监测应符合以下要求：

(a) 对厂区内 VOCs 无组织进行监控时，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），则在操作工位下方向 1 m，距离地面 1.5 m 以上位置处进行监测。

(b) 厂区内 NMHC 任何 1 h 平均浓度的监测采用 HJ 604、HJ 1012 规定方法，以连续 1 h 采用获取平均值，或在 1 h 内以等时间间隔采集 3~4 个样品计平均值。厂区内 NMHC 任意一次浓度值的监测，按便携式监测仪器相关规定执行。

6.2.4 大气污染物的分析测定采用表 7 中所列的方法标准。

表7 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
2	油烟	固定污染源废气 油烟和油雾的测定 红外分光光度法	HJ 1077
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
		环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法	HJ 1012
		固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法	HJ 1013
5	TVOC <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 A <sup>2</sup>
		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 B <sup>2</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 <sup>2</sup>
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	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
10	丙烯腈	固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法	HJ 37
11	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
		固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法	HJ 1078
12	丙酮	工作场所空气有毒物质测定 第 103 部分：丙酮、丁酮和甲基异丁基甲酮	GBZ/T 300.103 <sup>2</sup>
13	硫化氢	环境空气和废气 亚甲基蓝分光光度法 <sup>1</sup>	附录 C <sup>2</sup>
		空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲基二硫的测定 气相色谱法	GB/T 14678
14	氨	空气质量 氨的测定 离子选择电极法	GB/T 14669
		环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法	HJ 1076
		环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法	HJ 533
15	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
16	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

注1：优先采用附录中规定的监测方法直接测量获得TVOC；或对可监测VOCs物质浓度加和获得TVOC。

注2：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。

6.2.5 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。

## 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 企业是实施排放标准的责任主体，应采取必要措施，达到本标准规定的污染物排放控制要求。

7.3 对于大气污染物的有组织排放，采用手工监测或在线监测时，按照监测规范要求测得的任意 1 h 平均浓度值（臭气浓度为一次最大值）超过本标准规定的限值，判定为超标。

7.4 对于大气污染物的厂区、企业边界及周边地区，采用手工监测或在线监测时，按照监测规范要求测得的任意 1 h 平均浓度值（臭气浓度为一次最大值）超过本标准规定的限值，判定为超标。

7.5 企业未遵守本标准规定的措施性控制要求，属于违法行为，依照法律法规等有关规定予以处理。

## 附录 A (规范性附录)

### 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式气相色谱质谱法

#### 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。

#### A.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。

#### A.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。

#### A.4 试剂和材料

A.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。

A.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。

A.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。

A.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 $1.0 \text{ MPa}$ 。

A.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 $1.0 \text{ MPa}$ 。

A.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）。

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

A.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。

## A.5 仪器和设备

A.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70 eV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。

A.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。

A.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。

A.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。

A.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。

A.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。

A.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。

A.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。

A.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。

A.5.10 阀门：控制和开关采样气流。

A.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。

## A.6 采样和分析

### A.6.1 测试准备

A.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。

A.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。

A.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。

### A.6.2 样品测定

#### A.6.2.1 有组织排放废气的直接采样测定

A.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。

A.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，利用快速接头连接采样杆和便携式气相色谱质谱仪。

A.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。

A.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。

A.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。

A.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。

#### A.6.2.2 有组织排放废气的稀释采样法测定

A.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A.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。

A.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。

A.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。

A.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。

A.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。

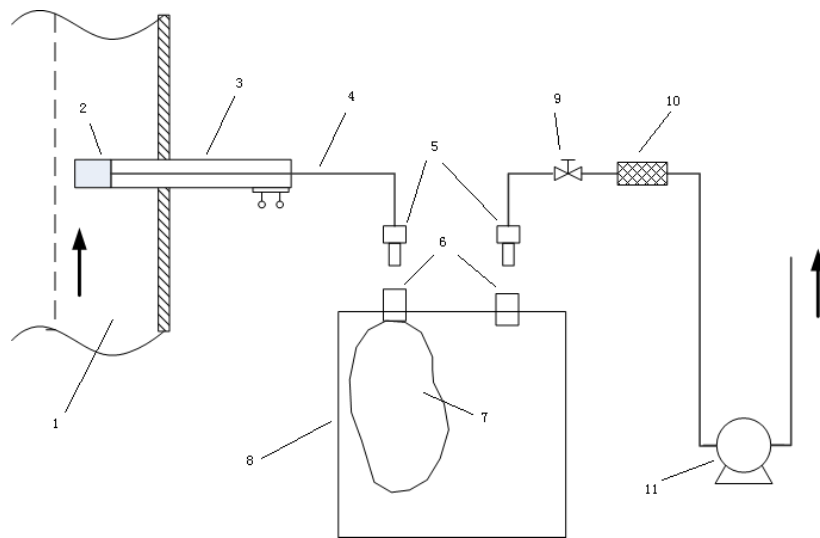
A.6.2.2.6 断开气体连接头，抽取清洁空气或者惰性气体清洗便携式气相色谱质谱仪器定量环及连接管道。

A.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。

#### A.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A.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A.1 真空箱气袋采样装置示意图

#### A.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。

### A.7 计算和结果表示

#### A.7.1 目标化合物浓度的计算

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

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， $\text{Pa}$ ；  
 $P_f$ ——在 $t_f$ 时饱和水蒸汽压力， $\text{Pa}$ ；  
 $D$ ——稀释比例。

#### A.7.2 未知化合物的浓度计算

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

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， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；



$\Sigma A_N$ ——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。

### A.7.3 挥发性有机物浓度的计算

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

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

## A.8 质量保证与质量控制

A.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。

A.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。

A.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。

A.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。

A.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。

A.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。

A.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。

A.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。

A.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 %。

## A.9 注意事项

A.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。

A.9.2 测定前应检查采样管加热系统是否正常。

A.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 B (规范性附录)

### 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 便携式氢火焰离子化检测器法

#### 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。

#### B.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）。

#### B.3 试剂和材料

B.3.1 零气：小于检出限或小于 $10^{-6}$ （体积分数）。

B.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%）。

B.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。

B.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。

B.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。

#### B.4 仪器和设备

##### B.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 $< 40$  mg/m<sup>3</sup>时， $\leq 10\%$ ，以碳计）

——系统偏差绝对值： $\leq 5\%$ （浓度 $< 40$  mg/m<sup>3</sup>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， $-10$  °C~ $45$  °C，相对湿度小于95%。

#### B.5 采样和分析

##### B.5.1 测试准备

**B.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 $160\pm 5$  °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。

**B.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B.4.1要求为合格。

**B.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。校准完毕后再次通入标准气体，示值误差绝对值满足B.4.1要求为合格。

## B.5.2 样品测定

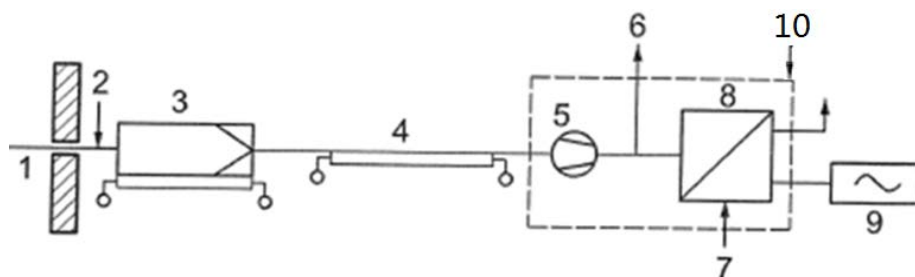
### B.5.2.1 有组织排放废气的直接测定

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B.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。

——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。

——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。

——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B.1 有组织排放废气现场测试示意图

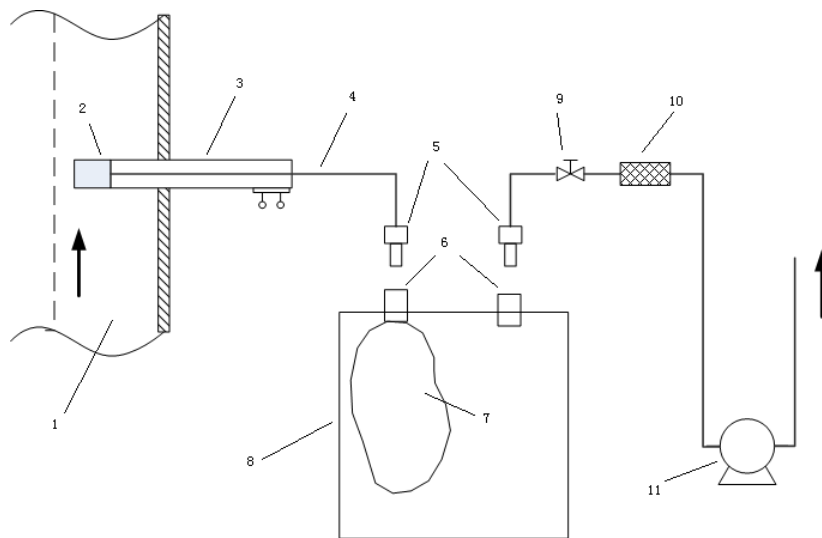
### B.5.2.2 无组织排放废气直接测定

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B.5.2.1规定对无组织废气浓度进行直接测定。

### B.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B.2），采样频次参照B.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 $120$  °C，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B.2 真空箱气袋法采样装置示意图

### B.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B.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。

## B.6 计算和结果表示

### B.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（B.1）进行计算。

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

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， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

### B.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。

## B.7 质量保证与质量控制

B.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。

B.7.2 仪器的各组成部分应连接牢靠，测定前后应按照要求检查仪器的气密性。

B.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。

B.7.4 测定前后应按照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B.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。

B.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。

B.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。

B.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 %。

## B.8 注意事项

B.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。

B.8.2 测定前应检查采样管加热系统是否正常。

B.8.3 测试现场应做好个人防护。

## 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=1.84 g/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) =1 g/mL。

称取50 g三氯化铁，溶解于水中，稀释至50 mL。

C.4.5 磷酸氢二铵溶液，C[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>]=0.4 g/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[NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]。

量取浓硫酸 (A.4.1) 25.0 mL，边搅拌边倒入15.0 mL水中，待冷。称取6.0 g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[NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]。

吸取2.5 mL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100 mL。

#### C.4.8 混合显色剂。

临用时，按1.00 mL对氨基二甲基苯胺使用液（A.4.7）和1滴（约0.04 mL）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， $C(S^{2-})=100\ \mu\text{g/mL}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液。

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

吸取硫化物标准溶液（A.4.9）10.00 mL于200 mL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0~1 L/min。

C.5.2 烟气采样器：流量范围0~1 L/min。

C.5.3 大型气泡吸收管：10 mL。

C.5.4 具塞比色管：10 mL。

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

#### 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，8~14 h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10.0 mL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（ $\mu\text{g}$ ）	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）1.00 mL，立即加盖，倒转缓慢混匀，放置30 min。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665 nm处，用1 cm比色皿，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对硫化氢含量（ $\mu\text{g}$ ），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10.0 mL，以下步骤同标准曲线（A.7.1）的绘制。

#### C.7.3 空白试验

取10.0 mL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,  $\mu\text{g}$ ;

$V_n$ ——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1.00 mg/m<sup>3</sup>时, 保留小数点后三位; 当测定结果大于1.00 mg/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0.50  $\mu\text{g}$ , 2.00  $\mu\text{g}$ 和4.00  $\mu\text{g}$ 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: 0.048  $\mu\text{g}$ , 0.127  $\mu\text{g}$ , 0.146  $\mu\text{g}$ ; 再现性限 $R$ 为: 0.061  $\mu\text{g}$ , 0.16  $\mu\text{g}$ , 0.164  $\mu\text{g}$ 。

### 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 $\pm$ 0.12 mg/L)、205525 (1.67 $\pm$ 0.15 mg/L)、205526 (3.95 $\pm$ 0.29 mg/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 $\pm$ 1.6)%, (2.2 $\pm$ 2.4)%, (1.0 $\pm$ 1.4)%。

6家实验室的有证标准物质205524 (1.23 $\pm$ 0.12 mg/L)、205525 (1.67 $\pm$ 0.15 mg/L)、205526 (3.95 $\pm$ 0.29 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。