

DB31

ICS: 13.040.40

Z60

上海市地方标准

DB31/1025—2016

恶臭（异味）污染物排放标准

Emission standards for odor pollutants

（发布稿）

2017-1-26 发布

2017-2-1 实施

上海市环境保护局
上海市质量技术监督局

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 恶臭污染物排放控制要求.....	3
5 监测要求	5
6 实施与监督	7
附录 A （规范性附录）等效排气筒的有关参数计算方法	8
附录 B （规范性附录）环境空气和废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法	9
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.....	13

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，防治恶臭（异味）污染，保护和改善环境，促进恶臭污染防治技术进步，制定本标准。

本标准规定了固定污染源恶臭（异味）污染物排放限值、监测和监控要求。

本标准通用型大气污染物排放标准。国家或地方已发布的行业污染物排放标准中规定的恶臭（异味）污染物排放控制要求按其规定执行；行业污染物排放标准中未规定的恶臭（异味）污染物排放控制要求按照本标准执行。自本标准实施之日起，本标准规定的项目不再执行 DB31/933。

本标准是本市恶臭（异味）污染物排放控制的基本要求。污染源排放应控制的恶臭（异味）污染物项目按照批复的环境影响评价文件或排污许可证执行。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颁发的排污许可证执行。

本标准首次发布。

本标准的附录A、附录B、附录C为规范性附录。

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、上海市化工环境保护监测站、宝钢环境监测站、上海市浦东新区环境监测站、上海市环境科学研究院、国家环境保护恶臭污染控制重点实验室。

本标准主要起草人：修光利、王芳芳、陈晓婷、宋钊、刘红、董威、储燕萍、徐建平、何校初、高松、张钢锋、王向明，包景岭，王亘，胡晓峰，顾鑫生，赵梦飞

本标准由上海市人民政府2017年1月13日批准。

本标准自2017年2月1日起实施。

本标准由上海市环境保护局解释。

恶臭污染物排放标准

1 适用范围

本标准规定了固定污染源恶臭（异味）污染物排放限值、监测和监控等要求。

本标准适用于现有工业企业、市政设施及其他设施的恶臭（异味）污染物排放管理，以及新、改、扩建项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的恶臭（异味）污染物排放管理。

本标准适用于法律允许的污染物排放行为。新设立污染源选址和特殊保护区域内现有污染源的管理，按照《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《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》、《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、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，其最新版本（含所有的修改单）适用于本标准。

- GB/T 14675 空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法
- GB/T 14676 空气质量 三甲胺的测定 气相色谱法
- GB/T 14678 空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、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 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/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ/T 75 固定污染源烟气排放连续监测技术规范（试行）
- 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
- HJ 533 环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法
- HJ 534 环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法
- 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 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 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

DB31/933 大气污染物综合排放标准

《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 恶臭（异味）污染源 pollution sources

排放恶臭（异味）污染物的工业企业、市政设施及其他设施。

3.2 现有污染源 existing pollution sources

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恶臭（异味）污染源。以下简称现有源。

3.3 新建污染源 new pollution sources

自本标准实施之日起环境影响评价文件通过审批的新建、改建和扩建恶臭（异味）污染源。以下简称新源。

3.4 恶臭（异味）污染物 odor pollutants

一切刺激嗅觉器官引起人们不愉快感觉及损害生活环境的气体物质。

3.5 臭气浓度 odor concentration

用无臭的清洁空气对恶臭（异味）样品稀释至嗅辨员感知阈值时的稀释倍数，单位为无量纲。

3.6 排气筒高度 stack height

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。

3.7 标准状态 standard condition

温度为 273.15 K，压力为 101325 Pa 时的状态。本标准规定的恶臭（异味）污染物（除臭气浓度外）的排放浓度限值均以标准状态下的干气体为基准。

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

排气筒中恶臭（异味）污染物任何一小时浓度平均值不得超过的值，单位为 mg/m^3 。

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

排气筒中恶臭（异味）污染物任何一小时所排放的污染物的质量不得超过的值，单位 kg/h 。

3.10 周界 enterprise boundary

恶臭（异味）污染源的法定边界。若无法定边界，则指实际占地边界。

3.11 周界监控点 reference point at enterprise boundary

恶臭（异味）污染源的法定边界线上。根据恶臭（异味）污染物的排放、扩散规律，当受条件限制，无法按上述要求布设监测采样点时，也可将监测采样点设于恶臭（异味）污染源周界内靠近边界的位置。

3.12 密闭排气系统 closed vent system

将设施或建筑物排出或逸散出的恶臭（异味）污染物，捕集并输送至污染控制设备或排放管道，使输送的气体不直接与大气接触的系统。

3.13 恶臭（异味）污染物控制设施 control facilities for odor pollutants

用于减少恶臭（异味）污染物向空气中排放的焚烧装置、催化装置、吸收装置、吸附装置、冷凝装置、生物处理设施、等离子体装置、光解装置、光催化装置或者其他有效的控制设施。

3.14 恶臭(异味) 污染物控制设施去除效率 Removal efficiency of control facilities for odor pollutants

恶臭(异味) 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, 具体见式(1):

$$P = \frac{\sum C_{前} \times Q_{前} - \sum C_{后} \times Q_{后}}{\sum C_{前} \times Q_{前}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P ——污染物控制设施去除效率, %;

$C_{前}$ ——进入污染物控制设施前的污染物浓度, mg/m^3 ;

$Q_{前}$ ——进入污染物控制设施前的排气流量, m^3/h ;

$C_{后}$ ——经最终处理后排放入环境空气的污染物浓度, mg/m^3 ;

$Q_{后}$ ——经最终处理后排放入环境空气的排气流量, m^3/h ;

当污染物控制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; 当污染物控制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”, 以污染控制设施总出口为“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”。

3.15 工业区 industrial area

根据政府规划确认的用于进行集中工业生产的区域。

3.16 非工业区 non-industrial area

除工业区以外的其他区域。

4 恶臭(异味) 污染物排放控制要求

4.1 有组织排放限值

4.1.1 现有源自 2018 年 7 月 1 日起执行表 1 和表 2 中规定的恶臭(异味) 污染物排放限值。

4.1.2 新源自本标准实施之日起执行表 1 和表 2 中规定的恶臭(异味) 污染物排放限值。

表1 恶臭(异味) 污染排放控制限值 单位: 无量纲

控制项目	排气筒高度H (m)	工业企业	其他恶臭污染源
臭气浓度	H<15	500	800
	15≤H <30	1000	1000
	30≤H <50	1500	1500
	H≥50	3000	3000
恶臭(异味) 特征污染物	H≥15	表2所列恶臭(异味) 特征污染物及排放限值	

表 2 恶臭(异味) 特征污染物排放限值

序号	控制项目	最高允许排放浓度 mg/m^3	最高允许排放速率 kg/h ②
1	氨	30	1
2	硫化氢	5	0.1
3	甲硫醇	0.5	0.01
4	甲硫醚	5	0.1
5	二甲二硫	5	0.26
6	二硫化碳	5	1

7	苯乙烯	15	1
8	乙苯	40	1.5
9	丙醛 ^①	20	0.3
10	正丁醛 ^①	20	0.2
11	正戊醛 ^①	20	0.2
12	甲基乙基酮 ^①	50	5
13	甲基异丁基酮 ^①	80	3
14	丙烯酸 ^①	20	0.5
15	丙烯酸甲酯 ^①	20	1
16	丙烯酸乙酯 ^①	20	1
17	甲基丙烯酸甲酯 ^①	20	0.6
18	一甲胺 ^①	5	0.11
19	二甲胺 ^①	5	0.15
20	三甲胺	5	0.2
21	乙酸乙酯	50	1
22	乙酸丁酯	50	1

①：国家分析方法标准发布后执行。

②：当恶臭（异味）污染物控制设施去除效率 $\geq 95\%$ 时，等同于满足最高允许排放速率限值要求。

4.2 现有源自 2018 年 7 月 1 日起，新源自本标准实施之日起，周界监控点的臭气浓度限值和恶臭特征污染物的浓度限值应分别符合表 3 规定和表 4 的规定。

表 3 周界监控点臭气浓度限值

单位：无量纲

序号	污染物	工业区	非工业区
1	臭气浓度	20	10

表 4 周界监控点恶臭（异味）特征污染物浓度限值

单位：mg/m³

序号	控制项目	工业区	非工业区
1	氨	1.0	0.2
2	硫化氢	0.06	0.03
3	甲硫醇	0.004	0.002
4	甲硫醚	0.06	0.02
5	二甲二硫	0.06	0.04
6	二硫化碳	2.0	0.3
7	苯乙烯	1.9	0.7
8	乙苯	0.6	0.4
9	丙醛	0.26	0.08
10	正丁醛	0.14	0.06
11	正戊醛	0.11	0.04
12	甲基乙基酮	2.0	1.0
13	甲基异丁基酮	1.2	0.7
14	丙烯酸 ^①	0.6	0.11
15	丙烯酸甲酯 ^①	0.7	0.4
16	丙烯酸乙酯 ^①	0.4	0.4
17	甲基丙烯酸甲酯	0.4	0.2
18	一甲胺 ^①	0.05	0.03
19	二甲胺 ^①	0.06	0.04
20	三甲胺	0.07	0.05

21	乙酸乙酯	1.0	1.0
22	乙酸丁酯 ^①	0.9	0.4

①：国家分析方法标准发布后执行。

- 4.3 污染源监控的恶臭（异味）特征污染物项目应通过环境影响评价或排污许可证确定。
- 4.4 产生恶臭（异味）污染物的设施或建（构）筑物必须设立局部或整体的密闭排气系统实现达标排放。
- 4.5 排气筒高度应按环境影响评价或者排污许可证要求确定，一般情况下不应低于 15m；如不能达到规定的排气筒高度，则表 2 中恶臭（异味）特征污染物的排放速率应该严格 50% 执行或者恶臭（异味）污染物控制设施去除效率不低于 98%。
- 4.6 恶臭（异味）污染源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，且均排放同一恶臭（异味）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。
- 4.7 恶臭（异味）污染源应按照国家或地方的规定建立恶臭（异味）污染排放和控制的台帐，并保存相关记录。
- 4.8 恶臭（异味）污染物控制设施应该设置运行或排放等有效监控系统。

5 监测要求

5.1 一般要求

- 5.1.1 恶臭（异味）污染物的监测应按国家或地方环境保护主管部门的规定执行。
- 5.1.2 按照有关法律和《环境监测管理办法》等规定，恶臭（异味）污染源责任主体应建立监测制度，制定监测方案，对恶臭（异味）污染物排放状况开展监测，监测频率不得低于每年两次；必要时，根据环境保护主管部门的要求，应对周边环境的影响开展监测。
- 5.1.3 恶臭（异味）污染源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》及国家或地方的相关规定执行。
- 5.1.4 恶臭（异味）污染源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。
- 5.1.5 恶臭（异味）污染源采样应选择的气味最大的时段采样。

5.2 排气筒监测

- 5.2.1 排气筒中污染物的监测采样应满足 GB/T 16157、HJ/T 397、HJ 732、HJ/T 75、HJ/T 373 的规定执行。
- 5.2.2 除臭气浓度外，排气筒中恶臭（异味）特征污染物的监测，一般采用一小时采样计平均值；或者在任何一小时内以等时间间隔采样 3 个及以上样品，计算平均值；对于间歇式排放或排放时间小于一小时，则应在排放时段内实现连续监测，或者以等时间间隔采集 3 个及以上样品并计算平均值。
- 5.2.3 臭气浓度瞬时采样，以任一时段采样结果的最大值作为达标评价的依据。
- 5.2.4 排气筒的采样频率应该按照生产周期确定，不少于 4 次，取其最大测定值。

5.3 周界监控点监测

5.3.1 周界恶臭（异味）污染物监控点应设置在污染源的下风向侧或者有臭气方位的边界上，其他要求按 HJ/T 55、HJ/T194 的规定执行，应根据现场条件（气象、季节、周围污染源等）合理安排监测方案。

5.3.2 除臭气浓度外，周界监控点的恶臭（异味）特征污染物浓度的监测，一般采用一小时采样计平均值；若浓度偏低，可适当延长采样时间；若分析方法灵敏度高，仅需要短时间采集样品时，应在一小时内等时间间隔采集 3 个以上样品，计平均值。

5.3.3 臭气浓度瞬时采样，以任一时段采样结果的最大值作为达标评价的依据。

5.3.4 周界监控点的采样频率应该按照生产周期确定，不少于 4 次，取其最大测定值。

5.4 监测分析方法

恶臭（异味）污染物的监测分析按表 5 中所列的方法标准执行。

表5 分析方法

序号	污染物项目	标准名称	标准编号
1	氨	环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法	HJ 533
		环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法	HJ 534
2	硫化氢	环境空气和废气 亚甲基蓝分光光度法	附录 B
		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
3	甲硫醇	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
		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
4	甲硫醚	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
		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
5	二甲二硫	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
		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
6	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
		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
7	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	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
8	乙苯	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 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 苯系物的测定 气袋采样-气相色谱法	附录 C
9	丙醛	环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683
10	正丁醛	环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683
11	正戊醛	环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683
12	甲基乙基酮	空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683
		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
13	甲基异丁基酮	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
14	甲基丙烯酸甲酯	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

15	三甲胺	空气质量 三甲胺的测定 气相色谱法	GB/T 14676
16	乙酸乙酯	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 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759
17	乙酸丁酯	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
18	臭气浓度	空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法	GB/T 14675

6 实施与监督

6.1 本标准由区级及以上人民政府环境保护主管部门负责监督实施。

6.2 恶臭（异味）污染源的责任主体应遵守本标准规定的恶臭（异味）污染物排放控制要求，采取必要的措施保证达标排放。环境保护主管部门在对企业进行监督性检查时，按照国家和本市环境保护管理相关规定执行。

附录 A (规范性附录)

等效排气筒的有关参数计算方法

A.1 当排气筒 1 和排气筒 2 均排放同一恶臭(异味)污染物,其距离小于该两根排气筒的几何高度之和时,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:

$$Q=Q_1+Q_2\cdots\cdots\cdots(A1)$$

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:

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

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:

$$x=a(Q-Q_1)/Q=aQ_2/Q\cdots\cdots\cdots(A3)$$

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（规范性附录）

环境空气和废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法

B.1 适用范围

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 60L，定容体积为 10mL 时，方法检出限为 0.001 mg/m³，测定下限为 0.004 mg/m³；对于有组织排放的废气，当采样体积为 10L，定容体积为 10mL 时，方法检出限为 0.007 mg/m³，测定下限为 0.028mg/m³。

B.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。

B.3 干扰和消除

二氧化硫浓度在 0.8mg/m³ 以下、氮氧化物浓度在 0.08 mg/m³ 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 10μg/mL 时，需要多加几滴磷酸氢二铵溶液以去除干扰。

B.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。

B.4.1 硫酸（H₂SO₄）：ρ=1.84g/mL。

B.4.2 硫酸溶液（H₂SO₄）：1+1。

B.4.3 吸收液。

称取 4.3g 硫酸镉（3CdSO₄·8H₂O）、0.30g 氢氧化钠和 10.0g 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 1000mL。此溶液为乳白色悬浊液。在冰箱中可保存一周。

B.4.4 三氯化铁溶液，C（FeCl₃·6H₂O）=1g/mL。

称取 50g 三氯化铁，溶解于水中，稀释至 50mL。

B.4.5 磷酸氢二铵溶液，C[(NH₄)₂HPO₄]=0.4g/mL。

称取 20g 磷酸氢二铵，溶解于水中，稀释至 50mL。

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

B.4.6.1 量取浓硫酸（B.4.1）25.0mL，边搅拌边倒入 15.0mL 水中，待冷。

B.4.6.2 称取 6.0g 对氨基二甲基苯胺盐酸盐，溶解于上述硫酸溶液（B.4.6.1）中，在冰箱中可长期保存。

B.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（B.4.6），用硫酸溶液（B.4.2）稀释至 100mL。

B.4.8 混合显色剂。

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

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

可直接购买市售有证标准溶液。

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

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

B.5 仪器和设备

B.5.1 空气采样器：流量范围 0~1L/min。

B.5.2 烟气采样器：流量范围 0~1L/min。

B.5.3 大型气泡吸收管：10mL。

B.5.4 具塞比色管：10mL。

B.5.5 分光光度计。

B.5.6 一般实验室常用仪器。

B.6 样品

B.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。

B.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。

B.7 分析步骤

B.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 (B.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 (B.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。

B.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 (B.7.1) 的绘制。

B.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 (B.7.1) 的绘制。

B.8 结果计算与表示

B.8.1 结果计算

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

式中：

W——样品溶液中硫化氢的含量，μg；

Vn——标准状态 (273.15K, 101.325Kpa) 下的采样体积，L。

B.8.2 结果表示

当测定结果小于 1.00mg/m³ 时，保留小数点后三位；当测定结果大于 1.00mg/m³ 时，保留三位有效数字。

B.9 精密度和准确度

B.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。

B.9.2 方法准确度

6家验证单位对3种不同浓度批号为205524 ($1.23 \pm 0.12 \text{mg/L}$)、205525 ($1.67 \pm 0.15 \text{mg/L}$)、205526 ($3.95 \pm 0.29 \text{mg/L}$)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 ± 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 ± 3.0)%,(99.8 ± 3.4)%,(99.4 ± 3.4)%。

B.10 质量保证和质量控制

B.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。

B.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。

B.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 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） $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ 。采样体积不同，以上检测限也会不同。

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和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 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.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 1 mL、5 mL、10 mL、50 mL、100 mL 注射器。

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

C.6.4 气袋采样系统：技术要求能够符合 HJ 732-2014 中相关要求的气袋采样设备。

C.7 样品采集和保存

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。

有组织排放样品的采集应参照《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732）的相关规定执行。将采集好的气袋样品在室温条件下，避光保存，24h 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 °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。

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（C 8.1），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。

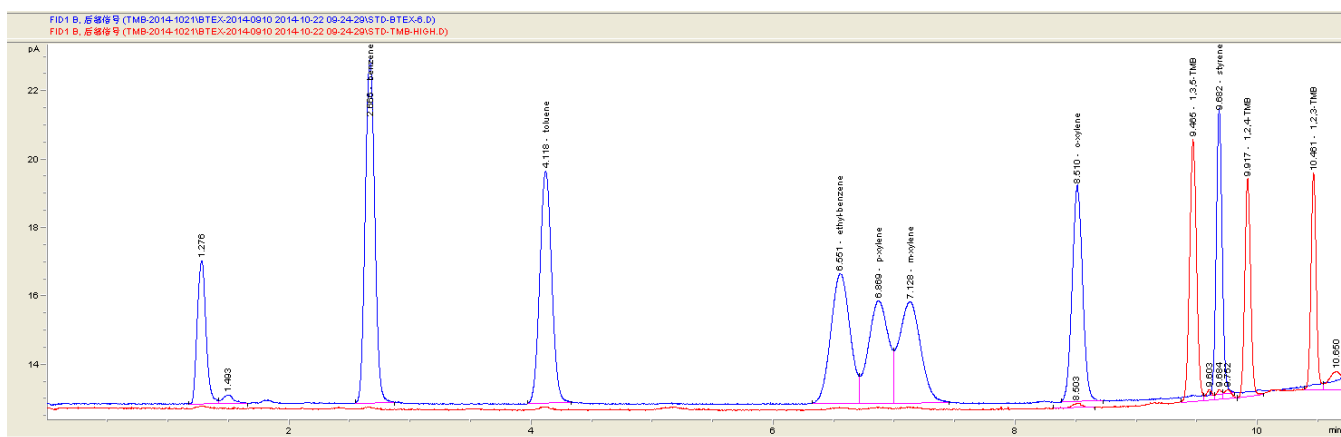


图 C.1 苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯、1,3,5-三甲苯、苯乙烯、1,2,4-三甲苯和 1,2,3-三甲苯色谱图

C.8.3 样品测定

按工作曲线（C 8.2）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。

C.8.4 空白试验

按工作曲线（C 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

C.9.1.1 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：

$$\rho = (a \times H + b) \times E \times I$$

- 式中： ρ ——目标化合物浓度， mg/m^3 ；
 H ——测得目标化合物的峰面积（峰高）；
 E ——标准状态下（101.325kPa，273.15K）的校正因子；
 I ——稀释倍数；
 a ——校准曲线方程的斜率；
 b ——校准曲线方程的截距。

C.9.1.2 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：

$$\rho_{\text{苯系物}} = \rho_{\text{苯}} + \rho_{\text{甲苯}} + \rho_{\text{乙苯}} + \rho_{\text{对-二甲苯}} + \rho_{\text{间-二甲苯}} + \rho_{\text{邻-二甲苯}} + \rho_{\text{苯乙烯}} + \rho_{\text{1,3,5-三甲苯}} + \rho_{\text{1,2,4-三甲苯}} + \rho_{\text{1,2,3-三甲苯}}$$

$\rho_{\text{苯系物}}$ ——苯系物总量， mg/m^3 ；

$\rho_{\text{苯}}$ ——苯的浓度， mg/m^3 ；

$\rho_{\text{甲苯}}$ ——甲苯的浓度， mg/m^3 ；

$\rho_{\text{乙苯}}$ ——乙苯的浓度， mg/m^3 ；

$\rho_{\text{对-二甲苯}}$ ——对-二甲苯的浓度， mg/m^3 ；

$\rho_{\text{间-二甲苯}}$ ——间-二甲苯的浓度， mg/m^3 ；

$\rho_{\text{邻-二甲苯}}$ ——邻-二甲苯的浓度， mg/m^3 ；

$\rho_{\text{苯乙烯}}$ ——苯乙烯的浓度， mg/m^3 ；

$\rho_{\text{1,3,5-三甲苯}}$ ——1,3,5-三甲苯的浓度， mg/m^3 ；

$\rho_{\text{1,2,4-三甲苯}}$ ——1,2,4-三甲苯的浓度， mg/m^3 ；

$\rho_{\text{1,2,3-三甲苯}}$ ——1,2,3-三甲苯的浓度， mg/m^3 。

C.9.2 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.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 5 mg/m^3 和 200 mg/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 mg/m^3 和 4 mg/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%。

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 5 mg/m^3 和 200 mg/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 mg/m^3 和 4 mg/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%。

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。