

附件 2
ICS: 13.040.40
Z60

DB××

长三角区域环境保护标准

DB××/—****—2020

制药工业大气污染物排放标准

Emission standard of air pollutants for pharmaceutical industry

(征求意见稿)

2020-**-** 发布

2020-**-** 实施

上海市、江苏省、浙江省、安徽省×××××
上海市、江苏省、浙江省、安徽省×××××

联合发布

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 有组织排放控制要求.....	5
5 无组织排放控制要求.....	8
6 企业边界监控要求.....	8
7 污染物监测要求.....	9
8 实施与监督.....	11
附录 A（资料性附录） 常见医药中间体品种.....	13
附录 B（资料性附录） 原料药或中间体生产过程中排放的典型大气污染物.....	15
附录 C（资料性附录） 有组织排放最高允许排放速率参考限值.....	17
附录 D（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.....	18
附录 E（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.....	24
附录 F（规范性附录） 废气中二噁英类毒性当量浓度（TEQ）计算公式.....	28

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》《上海市大气污染防治条例》《江苏省大气污染防治条例》《浙江省大气污染防治条例》《安徽省大气污染防治条例》，防治环境污染，改善环境质量，保障人体健康，加强制药工业大气污染物的排放控制，促进行业生产工艺和污染治理技术，制定本标准。

本标准规定了制药工业大气污染物排放控制要求、监测和监督管理要求。

制药工业企业或生产设施排放水污染物、环境噪声、核及辐射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、处理和处置适用相应的国家固体废物污染控制标准。

本标准作为长三角一体化环境保护标准，自标准实施之日起，上海市、江苏省、浙江省和安徽省的制药工业企业大气污染物排放按照本标准的规定执行，对本标准未涉及的指标项目，按照国家或地方大气污染物综合排放标准执行。

本标准是制药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做规定的污染物项目或排放限值严于本标准时，执行国家相应标准要求。

本标准由上海市生态环境局、江苏省生态环境厅、浙江省生态环境厅、安徽省生态环境厅联合提出制定，技术归口上海市生态环境局、江苏省环境管理标准化技术委员会、浙江省生态环境厅、安徽省生态环境厅。

本标准全文强制。本标准规定的排放限值除了最低去除效率外均为最高允许限值。

本标准的附录A、附录B、附录C为资料性附录，附录D、附录E、附录F为规范性附录。

本标准主要起草单位：

上海组：华东理工大学、上海市环境监测中心、上海市浦东新区环境监测站、上海市生物医药行业协会、上海纺织节能环保中心；

江苏组：江苏省环境科学研究院；

浙江组：浙江省生态环境科学设计研究院、杭州市环境保护科学研究院、台州市污染防治工程技术中心、浙江环境科技有限公司；

安徽组：安徽省环境科学研究院，安徽省医药行业协会。

本标准由上海市人民政府、江苏省人民政府、浙江省人民政府、安徽省人民政府批准。

本标准自2020年××月××日起实施。

本标准由上海市生态环境局、江苏省生态环境厅、浙江省生态环境厅、安徽省生态环境厅负责解释。

制药工业大气污染物排放标准

1 适用范围

本标准规定了制药工业大气污染物排放控制要求、监测和监督管理要求。

本标准适用于现有制药工业企业或生产设施的大气污染物排放管理，以及制药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、排污许可证核发及其投产后的大气污染物排放管理。

本标准也适用于供药物生产的医药中间体企业及其生产设施、药物研发机构及其实验设施的大气污染物排放管理。

本标准适用的制药工业指 GB/T 4754-2017 中规定的医药制造业（C27），包括化学药品原料药制造（C271）、化学药品制剂制造（C272）、中药饮片加工（C273）、中成药生产（C274）、兽用药品制造（C275）、生物药品制品制造（C276）。卫生材料及医药用品制造（C277）和药用辅料及包装材料（C278）仍执行 GB37823 的要求，不适用于本标准。

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，其有效版本适用于本标准。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/T 8170	数值修约规则与极限数值的表示和判定
GB/T 13554	高效空气过滤器
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 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 37823	制药工业大气污染物排放标准
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-吡唑啉酮分光光度法
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 31	固定污染源排气中光气的测定 苯胺紫外分光光度法
HJ/T 33	固定污染源排气中甲醇的测定气相色谱法
HJ/T 34	固定污染源排气中氯乙烯的测定气相色谱法
HJ/T 35	固定污染源排气中乙醛的测定气相色谱法

- HJ/T 36 固定污染源排气中丙烯醛的测定气相色谱法
- HJ/T 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 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 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 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 533 环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法
- HJ 534 环境空气和废气氨的测定次氯酸钠-水杨酸分光光度法
- 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 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 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 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 869 固定污染源废气酞酸酯类的测定气相色谱法
- HJ 905 恶臭污染环境监测技术规范
- 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 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 1079 固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法
- 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
- 《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

制药工业 pharmaceutical industry

GB/T 4754-2017 中规定的医药制造业 (C27), 包括化学药品原料药制造 (C271)、化学药品制剂制造 (C272)、中药饮片加工 (C273)、中成药生产 (C274)、兽用药品制造 (C275)、生物药品制品制造 (C276)。

3.2

发酵类制药 fermentation products category of pharmaceutical industry

通过发酵的方法产生抗生素或其他活性成分, 然后经过分离、纯化、精制等工序生产出药物的过程。

3.3

中药制造 production of traditional Chinese medicine

以药用植物和药用动物为主要原料, 根据国家药典生产中药饮片和中成药各种剂型药物的生产活动。

3.4

医药中间体 pharmaceutical intermediates

专门用来生产药品的关键原料或产品。包括纳入医药工业统计制度中的所有医药中间体品种, 参见附录 A。

3.5

特殊药品 special medicine

青霉素等高致敏性药品、 β -内酰胺结构类药品、避孕药品、激素类药品、抗肿瘤类药品、强毒微生物及芽孢菌制品、放射性药品。

3.6

药物研发机构 pharmaceutical research and development institutions

从事制药及药物产品研究、开发等实验活动的实验室、测试室、研发中心等机构。

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。

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。实际工作中, 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

制药生产工艺过程中排放的废气，包括配制、基因工程、合成、提取、结晶、离心、过滤、干燥、精制、包装、溶剂回收等工艺排气，以及真空泵等辅助设备排气等。

3.11

发酵尾气 tail gas from fermentation

发酵类制药生产过程中，从微生物发酵罐排出的含生物代谢物质的废气，也包括发酵罐清洗、消毒过程中向外排放的含污染物的蒸汽。

3.12

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。

3.13

VOCs 物料 VOCs-containing materials

VOCs 质量占比大于等于 10% 的原辅材料、产品和废料（渣、液），以及有机聚合物原辅材料和废料（渣、液）。

确定核算 VOCs 质量占比时，根据企业使用的原料、生产工艺过程、生产的产品、副产品，结合附录 B、有关环境管理要求以及如下的准则进行预期分析，即 20 °C 时蒸气压不小于 10 Pa 或者 101.325 kPa 标准大气压下，沸点不高于 250 °C 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（甲烷除外）

3.14

标准状态 standard state

温度为 273.15 K，压力为 101.325 kPa 时的状态。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。

3.15

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。

3.16

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。

3.17

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、苯乙烯等的合计。

3.18

（超）高效空气过滤器 (ultra low penetration) high efficiency particle air filter

GB/T 13554 中定义的高效空气过滤器和超高效空气过滤器。

3.19

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。蓄热装置通常由换向设备、蓄热室、燃烧室和控制系统等组成。

3.20

现有企业 existing facility

本标准实施之日前已建成投产或通过环境影响评价的制药工业企业或生产设施。

3.21

新建企业 new facility

自本标准实施之日起通过环境影响评价的新建、改建和扩建制药工业建设项目。

4 有组织排放控制要求

4.1 新建企业自本标准实施之日起，工艺废气执行表 1 和表 2 中规定的排放限值，发酵尾气执行表 1 规定的排放限值。

4.2 现有企业自 2022 年××月××日起，工艺废气执行表 1 和表 2 中规定的排放限值，发酵尾气执行表 1 规定的排放限值。其中，安徽省的现有企业执行第 I 阶段排放限值，执行第 II 阶段排放限值的地域范围和时间由安徽省人民政府规定；上海市、江苏省和浙江省的现有企业执行第 II 阶段排放限值。

4.3 新建企业和现有企业自本标准实施之日起，污水处理站废气执行表 3 中要求。

4.4 恶臭类污染物还应同时满足 GB 14554 或地方恶臭污染物排放标准的要求。

4.5 设区市级及以上生态环境主管部门可根据当地环境保护需要，对有组织排气筒最高允许排放速率进行监控，具体实施方式由各地自行确定。有组织排气筒最高允许排放速率排放限值见附录 C。

表 1 大气污染物基本项目排放限值 单位：mg/m³，臭气浓度除外

序号	污染物项目	第 I 阶段排放限值		第 II 阶段排放限值		污染物排放监控位置
		工艺废气	发酵尾气	工艺废气	发酵尾气	
1	颗粒物	20	20	10 (20 ^d)	10	车间或生产设施 排气筒
2	NMHC	60	60	60	60	
3	TVOC ^a	100	100	100	100	
4	苯系物	40	--	30	--	
5	臭气浓度 ^b	1000	1000	800	800	
6	特征污染物 ^c	见表 2	--	见表 2	--	

^a 根据 3.6 的定义筛选计入 TVOC 的有机物，待国家分析方法确定后执行。
^b 无量纲，为最大一次值。
^c 根据企业使用的原料、生产工艺过程、生产的产品、副产品，结合环评技术文件或者排污许可证确定特征污染物
^d 适用于中药制造

表 2 大气污染物特征项目排放限值 单位: mg/m³

序号	污染物项目	第 I 阶段排放限值	第 II 阶段排放限值	污染物排放监控位置
1	光气	1	1	车间或生产设施排气筒
2	氰化氢	1.9	1.9	
3	苯	4	1	
4	甲醛	5	1	
5	氯气	5	3	
6	氯化氢	30	10	
7	氨	20	10	
8	甲醇	60	20	
9	二氯甲烷	50	20	
10	氯苯类	20	20	
11	酚类化合物	20	20	
12	三氯甲烷	—	20	
13	乙酸乙酯	—	40	
14	丙酮	—	40	
15	乙腈	—	20	

表 3 污水处理站废气大气污染物排放限值 单位: mg/m³, 臭气浓度除外

序号	污染物项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	NMHC	60	车间或生产设施排气筒
2	硫化氢	5	
3	氨	20	
4	臭气浓度	800 ^a	

a: 臭气浓度无量纲, 为最大一次值。

4.6 当车间或生产设施排气中 NMHC 初始排放速率 ≥ 2 kg/h 时, 应配置 VOCs 处理设施, 处理效率不应低于表 4 中的规定。

表 4 大气污染处理设施最低处理效率要求

适用范围	最低处理效率限值	
	第 I 阶段排放限值	第 II 阶段排放限值
NMHC 初始排放速率 ≥ 2 kg/h	$\geq 80\%$	$\geq 90\%$

4.8 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, 具体见式 (1)

$$\eta = \frac{\Sigma(c_{前} \times Q_{前}) - \Sigma(c_{后} \times Q_{后})}{\Sigma(c_{前} \times Q_{前})} \dots\dots\dots(1)$$

η ——处理设施的处理效率，%；

$C_{前}$ ——处理前的污染物浓度， mg/m^3 ；

$Q_{前}$ ——进入废气处理系统前的排气流量， m^3/h ；

$C_{后}$ ——处理设施后的污染物浓度， mg/m^3 ；

$Q_{后}$ ——经最终处理后排入环境空气的排气流量， m^3/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”。

VOCs 燃烧（焚烧、氧化）装置除满足表 1、表 2、表 3 和表 4 的大气污染物排放要求外，排放烟气中的二氧化硫、氮氧化物和二噁英类应达到表 5 规定的限值。利用锅炉、工业炉窑、固废焚烧炉等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 5 燃烧装置大气污染物排放限值

单位： mg/m^3 ，二噁英除外

序号	污染物项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	SO_2	100	燃烧（焚烧、氧化）装置排气筒
2	NO_x	200	
3	二噁英类 ^a	$0.1 \text{ ng-TEQ}/\text{m}^3$	

^a 燃烧含氯、溴有机废气时，需监测该指标。

4.9 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，应按公式（2）换算为基准含氧量为 3% 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排放标准规定执行。

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

式中：

$\rho_{基}$ ——大气污染物基准排放浓度， mg/m^3 ；

$O_{基}$ ——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/m^3 。

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、氧化反应需要，不需要另外补充空气的（不包括燃烧器需要补充的助燃空气、RTO装置的吹扫气），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；
- 正常工况下RTO热氧化温度不得低于800℃；
- 正常工况下 RTO 停留时间不得低于 0.75s。

4.11 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。

4.12 对于特殊药品生产设施排放的药尘废气，应采用（超）高效空气过滤器进行净化处理或采取其他等效措施。（超）高效空气过滤器应满足 GB/T 13554 中效率级别 35 及以上的要求，颗粒物处理效率不低于 99.9%。

4.13 生物安全柜、动物负压隔离设备排气应该设置高效过滤器或者其他等效措施。

4.14 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。

4.15 排放光气、氰化氢和氯气的排气筒高度不低于 25m，其他排气筒高度不低于 15m（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高度关系根据环境影响评价文件确定。

4.16 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。

5、无组织排放控制要求

5.1 自标准实施之日起，现有企业和新建企业的无组织排放控制按照 GB 37823-2019 中特别控制要求的规定执行。

5.2 自标准实施之日起，现有企业和新建企业的厂区内 VOCs 无组织排放监控点限值应该满足表 6 规定的要求。

表 6 厂区内 VOCs 无组织排放监控点限值 单位：mg/m³

污染物项目	监控点限值	限值含义	无组织排放监控位置
NMHC	6	监控点处 1 小时平均浓度值	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

6.1 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。

6.2 自标准实施之日起，新建企业和现有企业的企业边界任何 1 小时大气污染物平均浓度应符合表 7 规定的限值。

表 7 企业边界大气污染物浓度限值

单位：mg/m³

序号	污染物项目	限值
1	光气	0.080
2	氰化氢	0.024
3	甲醛	0.2
4	氯化氢	0.2
5	苯	0.4
6	氯气	0.4
7	臭气浓度	20 ^a

a: 臭气浓度无量纲，为最大一次值。

7、污染物监测要求

7.1 一般要求

7.1.1 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根据需要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。

7.1.2 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》等规定执行。

7.1.3 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。

7.1.4 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。

7.1.5 实施监督性监测期间，企业应该提供工况数据的证明材料。

7.1.6 大气污染物监测应在规定的监控位置进行，有废气处理设施的，应在处理设施后监测。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。

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。对于发酵尾气、储罐呼吸排气等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强度大的时段。恶臭污染物监测应符合 HJ 905 的规定。

7.2.2 除臭气浓度外，排气筒中大气污染物浓度可以任何连续 1 小时采样获得平均值，或者在任何 1 小

时内以等时间间隔采样 3 个或 3 个以上样品，计算平均值；对于间歇式排放且排放时间小于 1 小时，则应在排放阶段实现连续监测，或者以等时间间隔采集 3 个或 3 个以上样品并计算平均值。

7.2.3 采取组合工艺处理废气的，燃烧设施基准氧含量监测点位的设置应考虑其他处理工艺（如双氧水催化氧化、生物滴滤等）对氧含量的干扰。

7.2.4 焚烧温度以炉膛内热电偶测量温度的 5 分钟平均值计，即炉膛内中部和上部两个断面各自热电偶测量温度中位数算术平均值的 5 分钟平均值。

7.3 厂区和企业边界监测

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 及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 及以上位置处进行监测。

7.3.2 厂区内 NMHC 任何 1 小时平均浓度的监测采用 HJ 604 规定的方法，以连续 1 小时采样获取平均值，或在 1 小时内以等时间间隔采集 3 个或 3 个以上样品计平均值。厂区内 NMHC 任意一次浓度值的监测，采用 HJ 604 规定的方法，取最大一次值，或者按便携式监测仪器相关规定执行。

7.3.3 企业边界大气污染物的监测采样按 HJ/T 55 的规定执行。

7.3.4 企业边界大气污染物的监测，除臭气浓度外，一般以连续 1 小时采样获取平均值；若浓度偏低，可适当延长采样时间；若分析方法灵敏高，仅需用短时间采集时，应在 1 小时内以等时间间隔采集 3 个或 3 个以上样品计平均值。

7.4 大气污染物的分析测定采用表 8 中所列的方法标准。

表 8 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	非甲烷总烃 (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
		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
3	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
		固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样-气相色谱法	附录 D
		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
4	臭气浓度	空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法	GB/T 14675
5	光气	固定污染源排气中光气的测定 苯胺紫外分光光度法	HJ/T 31
6	氰化氢	固定污染源排气中氰化氢的测定 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	HJ/T 28
7	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
8	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
9	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
10	硫化氢	环境空气和废气 亚甲基蓝分光光度法	附录 E
		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
11	氨	空气质量 氨的测定 离子选择电极法	GB/T 14669
		环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法	HJ 533
		环境空气和废气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法	HJ 534
12	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
		固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式紫外吸收法	HJ 1131
13	氮氧化物	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
14	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
15	氯苯类	固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法	HJ 1079
16	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
17	甲醇	固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法	HJ/T 33
18	二氯甲烷、三氯甲烷	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
19	挥发性有机物 ^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
		固定污染源废气 酞酸酯类的测定 气相色谱法	HJ 869
		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
		大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法	HJ/T 66
		大气固定污染源 苯胺类的测定 气相色谱法	HJ/T 68
		固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法	HJ/T 39
		固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法	HJ/T 34
		固定污染源排气中甲醛的测定 气相色谱法	HJ/T 35
		固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法	HJ/T 36
		固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法	HJ/T 37
		固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法	HJ 732
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		

^a: 除了上述监测方法外,符合挥发性有机物定义的物质,应计入TVOC.

7.5 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。

8 实施与监督

8.1 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。

8.2 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。

8.3 对于有组织排放,可采用手工监测或在线监测进行达标判定。采用手工监测时,除臭气浓度外,按照监测规范要求测得的任意1小时平均浓度值超过本标准规定的限值,判定为超标;采用在线监测时,按照监测规范要求获取的有效自动监测数据和达标技术要求进行达标判定。臭气浓度为最大一次值,任意一次值超过本标准规定的限值,可判定超标。

8.4 对于厂区内VOCs无组织排放点监控限值,可采用手工监测或在线监测进行达标判定;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 小时平均浓度值或任意一次值超过本标准规定的限值,均可判定为超标。

8.5 对于企业边界及周边地区,采用手工监测或在线监测时,除臭气浓度外,按照监测规范要求测得的任意 1 小时平均浓度值超过本标准规定的限值,判定为超标;臭气浓度为最大一次值,任意一次值超过本标准规定的限值,可判定超标。

8.6 若同以时段的现场手工监测数据与有效自动监测数据不一致,优先使用符合法定检测标准和监测方法的现场手工监测数据。

8.7 用于达标判定的排放浓度,应该按照GB/T 8170规定的修约值比较法修约至与本标准规定限值的小数点位一致。

8.8 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
(资料性附录)
常见医药中间体品种

序号	中间体品种	序号	中间体品种
1	17 α -羟基黄体酮	40	醋酸四烯物
2	2',3'-二-O-乙酰基-5'-脱氧-5-氟胞苷	41	对甲氧乙酰苯酚
3	2',4'-二氟硝基苯	42	对羟基苯乙醇
4	3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯	43	恩拉霉素
5	3-甲基黄酮-8-羧酸	44	二乙胺基乙硫醇
6	4'-甲基联苯-2 甲酸甲酯	45	发酵虫草菌粉
7	5,7-二羟基黄酮	46	芳樟醇
8	6-氨基青霉烷酸 (6-APA)	47	非马酰胺
9	7 β -氨基-7 α -甲氧基-3[(1-甲基-1H-四唑-5-基)硫甲基]-头孢-3-烯-4-羧酸二苯甲酯 (7-MAC)	48	氟氯苯乙酮
10	7-氨基-3-氯-3-头孢烯-4-羧酸 (7-ACCA)	49	氟氯西林酸
11	7-氨基去乙酰氧基头孢烷酸 (7-ADCA)	50	甘草次酸
12	7-氨基头孢三嗪 (7-ACT)	51	甘草酸
13	7-氨基头孢烷酸 (7-ACA)	52	甘草酸单铵盐
14	7-苯乙酰胺-3-氯甲基头孢烷烯酸对甲氧苄酯	53	肝素钠粗品 (亿单位)
15	ABP 成品	54	格氏物
16	D-核糖	55	古龙酸
17	D 酯	56	骨肽提取物
18	EC-025	57	红霉素肝
19	L-阿拉伯糖	58	红色素
20	L-脯氨酸	59	胡椒环
21	M-A-A-A 凝胶	60	环丙羧酸
22	PA	61	甲醇钠
23	S-氨基物	62	甲酯胺化物
24	VC 颗粒	63	精胍
25	β -胸苷	64	克拉维酸叔辛胺
26	阿洛西林酸	65	醌 NPQ
27	阿佐塞米磺胺物	66	拉氧头孢那中间体 (M3)
28	埃索美拉唑镁二水	67	拉氧头孢酸
29	氨基酸	68	兰索拉唑肠溶微丸
30	胺化物	69	联苯溴化物
31	胞嘧啶	70	邻苯二甲酸二乙酯
32	保护基溴化物	71	硫酸二甲酯
33	倍他环氧水解物	72	洛索洛芬酸
34	倍他羟化物	73	氯吡格雷中间体
35	布他磷	74	氯代双环羧酸酯
36	拆分剂	75	氯钾胺
37	醋酸环丙孕酮开环物	76	霉菌脱氢物
38	醋酸环丙孕酮乙酰化精品	77	美罗培南中间体
39	醋酸可的松	78	美罗培南粗品

序号	中间体品种	序号	中间体品种
79	美洛西林酸	109	头孢西丁酸
80	柠檬醛	110	头孢唑林酸
81	泮托拉唑钠肠溶微丸	111	头孢唑肟酸
82	泮托拉唑中间体	112	托比醋
83	培美曲塞二钠	113	脱乙酰-7-氨基头孢烷酸 (D-7ACA)
84	培南侧连	114	烷基烯酮二聚体
85	普氏脱溴物	115	维生素 C 磷酸酯
86	羟邓盐	116	苄甲氧羟基-L-谷氨酸
87	羟混苯	117	苄甲氧羟基-L-酪氨酸
88	羟基苯乙酮	118	苄甲氧羟基-L-丝氨酸
89	羟酸甲酯	119	苄甲氧羟基-L-缬氨酸
90	青霉素工业盐	120	硝化物
91	青霉素钾工业盐	121	小牛血去蛋白提取物
92	氰二酯	122	辛氟林盐酸盐
93	去氧孕烯	123	胸腺肽中间体
94	山梨醇	124	溴盐
95	叔丁基溴化物	125	盐酸黄酮哌酯
96	舒巴坦钠	126	盐酸去甲金霉素
97	舒巴坦酸	127	盐酸头孢吡肟中间体
98	双烯	128	盐酸头孢替安粗品
99	头孢氨苄中间体	129	依普利酮中间体
100	头孢呋辛酸	130	乙酰左旋肉碱盐酸盐
101	头孢米诺钠粗品	131	原甲酸三乙酯
102	头孢哌酮酸	132	皂素
103	头孢曲松粗品	133	长春西汀中间体
104	头孢曲松粗盐	134	中链甘油三酸酯
105	头孢曲松钠粗品	135	左旋肉碱
106	头孢噻吩酸	136	左旋肉碱富马酸盐
107	头孢噻肟酸	137	左旋肉碱酒石酸盐
108	头孢他啶中间体	138	左旋肉碱盐酸盐

附录 B
(资料性附录)

原料药或中间体生产过程中排放的典型大气污染物

序号	药物类别	主要品种	典型大气污染物
1	青霉素类	阿莫西林、氨苄西林、青霉素钾、青霉素钠、普鲁卡因青霉素、青霉素 V 钾等	颗粒物、硫酸雾、二甲苯、丁醇、N,N-二甲基乙酰胺、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、氯苯类、丁酮、仲丁醇、乙酸戊酯、乙酸甲基戊酯、乙酸异丙酯、甲基异丁基(甲)酮、三乙胺、乙酸乙酯、乙酸丁酯、吡啶、异丙醇、特戊酰氯、异辛酸、异丙醇、三乙胺等
2	头孢菌素类	头孢曲松钠、头孢拉定、头孢氨苄、头孢呋辛钠、头孢哌酮钠、头孢唑林钠等	颗粒物、氯化氢、氯气、甲苯、环己烷、甲醇、乙二醇、甲酸、乙酸、四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、酚类、丙酮、乙腈、乙酸乙酯、异丙醇、三乙胺、石油醚、异辛酸等
3	大环内酯和林可酰胺类	硫氰酸红霉素、盐酸林可霉素、吉他霉素、阿奇霉素等	颗粒物、氯化氢、二氯甲烷、甲醛、乙酸丁酯、乙酸、丙酮等
4	四环类、氯霉素	土霉素、盐酸土霉素、盐酸多西环素、氯霉素等	颗粒物、硫酸雾、氯化氢、二甲苯、乙苯、甲醛、甲醇、乙醇、异丙醇、乙酸酐、三氯乙烯、氯苯类、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯等
5	氨基糖苷类	硫酸新霉素、硫酸链霉素、硫酸阿米卡星、硫酸庆大霉素等	颗粒物、硫酸、氨等
6	磺胺类及增效剂	甲氧苄啶、磺胺甲噁唑等	颗粒物、甲醇、甲酚、邻二氯苯、丙烯腈、四氯化碳、氯苯类、N,N-二甲基甲酰胺、硫酸二甲酯、溴、溴化氢等
7	喹诺酮类	盐酸环丙沙星、盐酸左氧氟沙星、左氧氟沙星、诺氟沙星等	颗粒物、氯化氢、氯气、氟化氢、硫酸雾、溴乙烷、甲苯、乙醇、异戊醇、乙酸、乙酸酐、丙酮、二噁烷、四氯化碳、溴乙烷、N,N-二甲基甲酰胺、三乙胺、乙酸、二甲基亚砜、哌嗪等
8	抗病毒药	盐酸金刚烷胺、阿昔洛韦、齐多夫定、拉米夫定、单磷酸阿糖腺苷、奈韦拉平、盐酸吗啉胍等	颗粒物、氯化氢、溴化氢、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、异丙醇、二氯甲烷、乙醇、丙酮、乙醚等
9	解热镇痛药	对乙酰氨基酚、阿司匹林、氨基比林、安乃近等	颗粒物、氨、氮氧化物、硫酸雾、乙酸、乙酸酐、甲酸、甲醇、乙醇、硫酸二甲酯、酚类、硝基苯类、氯苯类、甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯酚、三乙胺、甲苯、苯胺、三氯氧磷等
10	消炎止痛药	布洛芬、萘普生、甲芬那酸、	颗粒物、氯化氢、乙酰氯、石油醚、异丁苯、4-异丁基苯乙

序号	药物类别	主要品种	典型大气污染物
		萘普生钠、盐酸氨基葡萄糖、硫酸软骨素等	酮、氯乙酸异丙酯等
11	维生素 A 类	维生素 A 等	颗粒物、溴化氢、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、乙腈、甲醇、乙酸、喹啉、乙酰氯、吡啶等
12	维生素 B 类	维生素 B1 类、维生素 B6、维生素 B2 类等	颗粒物、氨、甲醇、异丙醇、丁醇、乙腈、丙烯腈、丙烯醛、苯胺类、甲酸甲酯、二硫化碳、盐酸乙脒等
13	维生素 C 类	维生素 C、维生素 C 钠、维生素 C 钙等	颗粒物、硫酸雾、氯化氢、甲醇、乙醇、丙酮、二甲苯、乙苯等
14	维生素 E 类	维生素 E、维生素 E 粉等	颗粒物、氯化氢、硫酸雾、甲醇、苯、甲苯、丙酮、正己烷、乙酸乙酯等
15	抗阿米巴药及抗滴虫药	甲硝唑、奥硝唑、塞克硝唑、吗啡硝唑等	颗粒物、氨、硫酸雾、乙醛、乙二醛、环氧乙烷、乙腈、三氯甲烷、乙二胺等
16	中枢神经兴奋药	咖啡因、盐酸甲氯芬酯、盐酸洛贝林、氧化樟脑等	颗粒物、氯化氢、氨、甲酸、乙酸酐、硫酸二甲酯、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、异丙醚、石油醚等
17	抗酸治溃疡药类	碳酸氢钠、重质碳酸镁等	颗粒物、氯化氢、氨、甲苯、甲醛、二氯乙烷、硝基甲烷、乙腈等
18	肝胆辅助用药	肌醇、葡醛内酯、甘草酸单铵盐 A 等	颗粒物、氮氧化物、甲醇、乙酸、乙二醇、丙酮、丙三醇、多聚乙二醇等
19	脱水剂	甘露醇、山梨醇等	颗粒物、氯化氢、乙醇等
20	抗凝血药	肝素钠、依诺肝素钠等	颗粒物、氯化氢、甲醇、乙醇、二氯甲烷、氯苯等
21	氨基酸及蛋白质类	盐酸赖氨酸、门冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸等	颗粒物、氯化氢、氨、氰化氢、丙烯醛等
22	滋补营养药	木糖醇、牛磺酸、葡萄糖酸钙、维生素 C 磷酸酯、果糖等	颗粒物、硫酸雾、氯化氢、氨、甲酸、乙酸、环氧乙烷、甲醇、乙醇、甲苯、四氯化碳、二氯亚砷、吡啶、丙酮、环氧乙烷等

附录 C (资料性附录)

有组织排放最高允许排放速率参考限值

序号	污染物项目	最高允许排放速率 (kg/h)	污染物排放监控位置
1	颗粒物	0.36	车间或生产设施排气筒
2	NMHC	2.0 ^a	
3	TVOC ^a	3.0 ^a	
4	苯系物	1.6 ^b	
5	光气	0.1 ^b	
6	氰化氢	0.11 ^b	
7	苯	0.1 ^b	
8	甲醛	0.1 ^b	
9	氯气	0.36 ^b	
10	氯化氢	0.18 ^b	
11	甲醇	3.0 ^b	
12	二氯甲烷	0.45 ^b	
13	氯苯类	0.36 ^b	
14	酚类化合物	0.073 ^b	
15	三氯甲烷	0.45 ^b	
16	丙酮	2.0 ^b	
17	乙腈	2.0 ^b	

a: NMHC、TVOC 的去除效率≥90%视同于最高允许排放速率达标。
b: 去除效率≥95%视同于最高允许排放速率达标。

附录 D（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

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

D.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）。

D.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。

D.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。

D.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。

D.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。

D.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。

D.5.3 高纯空气：纯度 99.999%。

D.5.4 高纯氮气：纯度 99.999%。

D.5.5 高纯氢气：纯度 99.999%。

D.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。

D.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。

D.6.2 1 mL、5 mL、10 mL、50 mL、100 mL 注射器。

D.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。

D.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。

D.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附录 C 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。

D.8 分析步骤

D.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。

D.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 D.1 配制苯系物标准气体 (mg/m^3)。

表 D.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 (E 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 D.1。

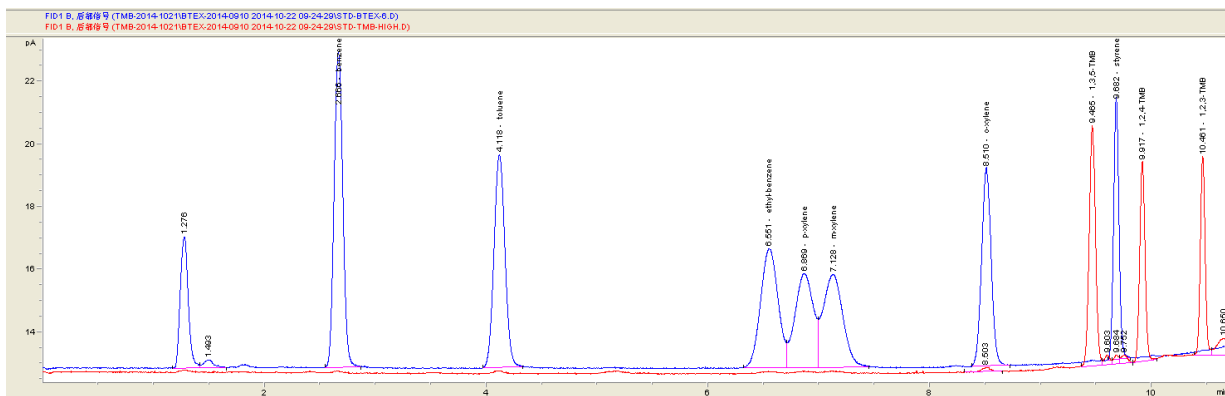


图 D.1 苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯、1,3,5-三甲苯、苯乙烯、1,2,4-三甲苯和 1,2,3-三甲苯色谱图

D.8.3 样品测定

按工作曲线 (D.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。

D.8.4 空白试验

按工作曲线（D 8.2）相同条件，取氮气进行空白试验。

D.9 结果计算与表示

D.9.1 结果计算

D.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。

D.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 ;

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

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

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

D.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。

D.10 精密度和准确度

D.10.1 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%。

D.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 $5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 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%。

D.11 质量保证和质量控制

D.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。

D.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。

D. 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。

附录 E （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

E.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。

E.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。

E.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。

E.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。

E.4.1 硫酸（H₂SO₄）：ρ=1.84g/mL。

E.4.2 硫酸溶液（H₂SO₄）：1+1。

E.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。

E.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。

E.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。

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

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

E.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（E.4.6.1）中，在冰箱中可长期保存。

E.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（E.4.6），用硫酸溶液（E.4.2）稀释至 100mL。

E.4.8 混合显色剂。

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

E.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。

E.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。

E.5 仪器和设备

E.5.1 空气采样器：流量范围 0~1L/min。

E.5.2 烟气采样器：流量范围 0~1L/min。

E.5.3 大型气泡吸收管：10mL。

E.5.4 具塞比色管：10mL。

E.5.5 分光光度计。

E.5.6 一般实验室常用仪器。

E.6 样品

E.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。

E.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。

E.7 分析步骤

E.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 (E.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 (E.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。

E.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 (E.7.1) 的绘制。

E.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 (E.7.1) 的绘制。

E.8 结果计算与表示

E.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；

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

E.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。

E.9 精密度和准确度

E.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：0.048 μg ，0.127 μg ，0.146 μg ；再现性限 R 为：0.061 μg ，0.16 μg ，0.164 μg 。

E.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 0.12mg/L）、205525（1.67 \pm 0.15mg/L）、205526（3.95 \pm 0.29mg/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 0.12mg/L）、205525（1.67 \pm 0.15mg/L）、205526（3.95 \pm 0.29mg/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）%。

E.10 质量保证和质量控制

E.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。

E.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。

E.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 F（规范性附录）

废气中二噁英类毒性当量浓度（TEQ）计算公式

废气中的二噁英类的毒性当量浓度（TEQ）通过附录表 E.1 表所给的毒性当量因子（TEF）与实测质量浓度的乘积。同类物质质量浓度按照各异构体质量浓度累加计算，按下式执行。

$$TEQ = \sum [C_i] \times TEF_i$$

C_i : 单一物质的浓度, ng/m^3 ; TEF_i : 毒性当量因子

表 F.1 二噁英类的毒性当量因子（ TEF_i ）

物质	英文名字	毒性当量因子 (WHO-TEF, 2005)
2,3,7,8-四氯二苯并二噁英 (T ₄ CDD)	2,3,7,8 – Tetrachlorodibenzodioxin (T ₄ CDD)	1
1,2,3,7,8-五氯二苯并-对-二噁英 (P ₅ CDD)	1,2,3,7,8 – Pentachlorodibenzodioxin (P ₅ CDD)	1
1,2,3,4,7,8-六氯二苯并-对-二噁英 (H ₆ CDD)	1,2,3,4,7,8 – Hexachlorodibenzodioxin (H ₆ CDD)	0.1
1,2,3,7,8,9-六氯二苯并-对-二噁英 (H ₆ CDD)	1,2,3,7,8,9 – Hexachlorodibenzodioxin (H ₆ CDD)	0.1
1,2,3,6,7,8-六氯二苯并-对-二噁英 (H ₆ CDD)	1,2,3,6,7,8 – Hexachlorodibenzodioxin (H ₆ CDD)	0.1
1,2,3,4,6,7,8-七氯二苯并-对-二噁英 (H ₇ CDD)	1,2,3,4,6,7,8 – Heptachlorodibenzodioxin (H ₇ CDD)	0.01
八氯代二苯并二噁英 (O ₈ CDD)	Octachlorodibenzodioxin (O ₈ CDD)	0.0003
其他 PCDDs	-	0
2,3,7,8-四氯二苯并呋喃 (T ₄ CDF)	2,3,7,8 – Tetrachlorodibenzofuran (T ₄ CDF)	0.1
2,3,4,7,8-五氯二苯并呋喃 (P ₅ CDF)	2,3,4,7,8 – Pentachlorodibenzofuran (P ₅ CDF)	0.3
1,2,3,7,8-五氯二苯并呋喃 (P ₅ CDF)	1,2,3,7,8 – Pentachlorodibenzofuran (P ₅ CDF)	0.03
1,2,3,4,7,8-六氯二苯并呋喃 (H ₆ CDF)	1,2,3,4,7,8 – Hexachlorodibenzofuran (H ₆ CDF)	0.1
1,2,3,7,8,9-六氯二苯并呋喃 (H ₆ CDF)	1,2,3,7,8,9 – Hexachlorodibenzofuran (H ₆ CDF)	0.1
1,2,3,6,7,8-六氯二苯并呋喃 (H ₆ CDF)	1,2,3,6,7,8 – Hexachlorodibenzofuran (H ₆ CDF)	0.1
2,3,4,6,7,8-六氯二苯并呋喃 (H ₆ CDF)	2,3,4,6,7,8 – Hexachlorodibenzofuran (H ₆ CDF)	0.1
1,2,3,4,6,7,8-七氯二苯并呋喃 (H ₇ CDF)	1,2,3,4,6,7,8 – Heptachlorodibenzofuran (H ₇ CDF)	0.01
1,2,3,4,7,8,9-七氯二苯并呋喃 (H ₇ CDF)	1,2,3,4,7,8,9 – Heptachlorodibenzofuran	0.01

	(H7CDF)	
八氯代二苯并呋喃 (O ₈ CDF)	Octachlorodibenzofuran (O ₈ CDF)	0.0003
其他 O ₈ CDF	0	0
其他 PCDF	0	0