

中华人民共和国国家标准

GB 21902—2008

合成革与人造革工业污染物排放标准

**Emission standard of pollutants
for synthetic leather and artificial leather industry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2008-06-25 发布

2008-08-01 实施

环 境 保 护 部
国 家 质 量 监 督 检 验 检 疫 总 局 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 污染物排放控制要求.....	3
5 污染物监测要求.....	7
6 实施与监督.....	8
附 录 A（资料性附录）废气收集要求.....	10
附 录 B（规范性附录）排气中颗粒物的监测方法.....	13
附 录 C（规范性附录）VOCs 监测技术导则.....	14

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》，《国务院关于落实科学发展观 加强环境保护的决定》等法律、法规和《国务院关于编制全国主体功能区规划的意见》，保护环境，防治污染，促进合成革与人造革工业生产工艺和污染治理技术的进步，制定本标准。

本标准规定了合成革与人造革企业水和大气污染物排放限值、监测和监控要求。为促进区域经济与环境协调发展，推动经济结构的调整和经济增长方式的转变，引导合成革与人造革工业生产工艺和污染治理技术的发展方向，本标准规定了水污染物特别排放限值。

合成革与人造革工业企业排放恶臭污染物、环境噪声适用相应的国家污染物排放标准，产生固体废物的鉴别、处理和处置适用国家固体废物污染控制标准。

本标准首次发布。

自本标准实施之日起，合成革与人造革工业企业的水和大气污染物排放控制按本标准的规定执行，不再执行 GB8978—1996《污水综合排放标准》和 GB16297—1996《大气污染物综合排放标准》中的相关规定。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：温州市环境监测中心站、温州市环境保护设计科学研究院、温州人造革有限公司、环境保护部环境标准研究所。

本标准环境保护部 2008 年 4 月 29 日批准。

本标准自 2008 年 8 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

合成革与人造革工业污染物排放标准

1 适用范围

本标准规定了合成革与人造革工业企业特征生产工艺和装置水和大气污染物排放限值。

本标准适用于现有合成革与人造革工业企业特征生产工艺和装置的水和大气污染物排放管理。

本标准适用于对合成革与人造革工业建设企业的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的水和大气污染物排放管理。

本标准适用于法律允许的污染物排放行为。新设立污染源的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》、《中华人民共和国放射性污染防治法》、《中华人民共和国环境影响评价法》等法律、法规、规章的相关规定执行。

本标准规定的水污染物排放控制要求适用于企业向环境水体的排放行为。

企业向设置污水处理厂的城镇排水系统排放废水时，其污染物的排放控制要求由企业与企业与城镇污水处理厂根据其污水处理能力商定或执行相关标准，并报当地环境保护主管部门备案；城镇污水处理厂应保证排放污染物达到相关排放标准要求。

建设项目拟向设置污水处理厂的城镇排水系统排放废水时，由建设单位和城镇污水处理厂按前款的规定执行。

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。

GB/T 6920-1986	水质 pH 值的测定 玻璃电极法
GB/T 7478-1987	水质 铵的测定 蒸馏和滴定法
GB/T 7479-1987	水质 铵的测定 纳氏试剂比色法
GB/T 7481-1987	水质 铵的测定 水杨酸分光光度法
GB/T 11890-1989	水质 苯系物的测定 气相色谱法
GB/T 11893-1989	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
GB/T 11894-1989	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
GB/T 11901-1989	水质 悬浮物的测定 重量法
GB/T 11903-1989	水质 色度的测定
GB/T 11914-1989	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
GB/T 16758-1997	排风罩的分类及技术条件
GB/T 16157-1996	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
GBZ/T 160.62-2004	工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物
GBZ/T 160.55-2004	工作场所空气有毒物质测定 脂肪族酮类化合物
GBZ/T 160.42-2007	工作场所空气有毒物质测定 芳香烃类化合物
HJ/T 195-2005	水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 合成革

指以人工合成方式在以织布、无纺布（不织布）、皮革等材料的基布上形成聚氨酯树脂的膜层或类似皮革的结构，外观像天然皮革的一种材料。

3.2 人造革

指以人工合成方式在以织布、无纺布（不织布）等材料的基布（也包括没有基布）上形成聚氯乙烯等树脂的膜层或类似皮革的结构，外观像天然皮革的一种材料。

3.3 特征生产工艺和装置

指为生产聚氯乙烯合成革、聚氨酯合成革而进行的干法工艺、湿法工艺、后处理加工（表面涂饰、印刷、压花、磨皮、干揉、湿揉、植绒等）、二甲基甲酰胺精馏以及超细纤维合成革生产工艺及与这些工艺相关的烟气处理、综合利用、污染治理等装置，也包括生产其他合成革的上述类似生产工艺及与这些工艺相关的装置，不包括企业中纺织及其染色工艺及与这些工艺相关的装置。

3.4 干法工艺

指利用加热使（附着于基布上的）树脂熟成固化的生产工艺。

3.5 湿法工艺

指利用凝结、水洗使附着于基布上的树脂凝结固化的生产工艺。

3.6 现有企业

指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合成革与人造革企业或设施。

3.7 新建企业

指本标准实施之日起环境影响评价文件通过审批的新建、改建和扩建合成革与人造革建设项目。

3.8 排水量

指生产设施或企业向企业法定边界以外排放的废水的量。包括与生产有直接或间接关系的各种外排废水（包括厂区生活污水、冷却废水、厂区锅炉和电站排水等）。

3.9 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合成革、人造革产品的废水排放量上限值。

3.10 挥发性有机物

指常压下沸点低于 250℃，或者能够以气态分子的形态排放到空气中的所有有机化合物（不包括甲烷），简写作 VOCs。

3.11 （废气）收集装置

收集生产过程中产生的废气以及引导废气到排气筒或者治理装置，以防止废气无组织排放的机械排风系统。收集装置按排风罩的类别分为包围型和敞开型。采用密闭罩、半密闭罩的为包围型，采用除密闭罩、半密闭罩外的伞形罩、环形罩、侧吸罩等排风罩的为敞开型。

注：对设施进行密封、对容器加盖以控制废气产生或散逸，可视为兼有收集装置和治理装置的功能。

3.12 企业边界

指合成革与人造革工业企业的法定边界。若无法定边界，则指实际边界。

3.13 标准状态

指温度为 273.15K、压力为 101325Pa 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。

4 污染物排放控制要求

4.1 水污染物排放控制要求

4.1.1 现有企业自 2009 年 1 月 1 日至 2010 年 6 月 30 日起执行表 1 规定的水污染物排放限值。

表 1 现有企业水污染物排放限值

序号	污染物项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH 值	6~9	企业废水总排放口
2	色度（稀释倍数）	50	企业废水总排放口
3	悬浮物（mg/L）	70	企业废水总排放口
4	化学需氧量（COD _{Cr} ，mg/L）	100	企业废水总排放口
5	氨氮（mg/L）	15	企业废水总排放口
6	总氮（mg/L）	30	企业废水总排放口
7	总磷（mg/L）	1.0	企业废水总排放口
8	甲苯（mg/L）	0.1	企业废水总排放口
9	二甲基甲酰胺（DMF，mg/L）	5	企业废水总排放口
单位产品基准排水量：吨 /万平方米（产品面积）	湿法工艺	70	排水量计量位置与污染物排放监 控位置一致
	其他	20	

4.1.2 现有企业自 2010 年 7 月 1 日起执行表 2 规定的水污染物排放浓度限值。

4.1.3 新建企业自 2008 年 8 月 1 日起执行表 2 规定的水污染物排放浓度限值。

表 2 新建企业水污染物排放限值

序号	污染物项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH 值	6~9	企业废水总排放口
2	色度（稀释倍数）	50	企业废水总排放口
3	悬浮物（mg/L）	40	企业废水总排放口
4	化学需氧量（COD _{Cr} ，mg/L）	80	企业废水总排放口
5	氨氮（mg/L）	8	企业废水总排放口
6	总氮（mg/L）	15	企业废水总排放口
7	总磷（mg/L）	1.0	企业废水总排放口
8	甲苯（mg/L）	0.1	企业废水总排放口

9	二甲基甲酰胺 (DMF, mg/L)	2	企业废水总排放口
单位产品基准排水量: 吨 /万平方米 (产品面积)	湿法工艺	50	排水量计量位置与污染物排放监 控位置一致
	其他	15	

4.1.4 根据环境保护工作的要求,在国土开发密度较高、环境承载能力开始减弱,或水环境容量较小、生态环境脆弱,容易发生严重水环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区,应严格控制企业的污染物排放行为,在上述地区的企业执行表3规定的水污染物特别排放限值。

执行水污染物特别排放限值的地域范围、时间,由国务院环境保护行政主管部门或省级人民政府规定。

表3 水污染物特别排放限值

序号	污染物项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH 值	6~9	企业废水总排放口
2	色度 (稀释倍数)	30	企业废水总排放口
3	悬浮物 (mg/L)	20	企业废水总排放口
4	化学需氧量 (COD _{Cr} , mg/L)	60	企业废水总排放口
5	氨氮 (mg/L)	3	企业废水总排放口
6	总氮 (mg/L)	15	企业废水总排放口
7	总磷 (mg/L)	0.5	企业废水总排放口
8	甲苯 (mg/L)	0.1	企业废水总排放口
9	二甲基甲酰胺 (DMF, mg/L)	1	企业废水总排放口
单位产品基准排水量: 吨 /万平方米 (产品面积)	湿法工艺	40	排水量计量位置与污染物排放监 控位置一致
	其他	10	

4.1.5 水污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排水量不高于单位产品基准排水量的情况。若单位产品实际排水量超过单位产品基准排水量,须按公式(1)将实测水污染物浓度换算为水污染物基准水量排放浓度,并以水污染物基准水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。产品产量和排水量统计周期为一个工作日。

在企业的生产设施同时生产两种以上产品、可适用不同排放控制要求或不同行业国家污染物排放标准,且生产设施产生的污水混合处理排放的情况下,应执行排放标准中规定的最严格的浓度限值,并按公式(1)换算水污染物基准水量排放浓度:

$$C_{基} = \frac{Q_{总}}{\sum Y_i Q_{i基}} \times C_{实} \quad (1)$$

式中:

$C_{基}$ ——水污染物基准水量排放浓度 (mg/L)

$Q_{\text{总}}$ ——排水总量（吨）

Y_i ——某种产品面积的产量（万 m^2 ）

$Q_{i\text{基}}$ ——某种产品的单位产品面积基准排水量（ $\text{m}^3/\text{万 m}^2$ ）

$C_{\text{实}}$ ——实测水污染物浓度（ mg/L ）

若 $Q_{\text{总}}$ 与 $\sum Y_i Q_{i\text{基}}$ 的比值小于 1，则以水污染物实测浓度作为判定排放是否达标的依据。

4.2 大气污染物排放控制要求

4.2.1 现有企业自 2009 年 1 月 1 日至 2010 年 6 月 30 日执行表 4 规定的大气污染物排放限值。

表 4 现有企业大气污染物排放限值

单位为 mg/m^3

序号	污染物项目	生产工艺	排放限值	污染物排放监控位置
1	DMF	聚氯乙烯工艺	—	—
		聚氨酯湿法工艺	50	车间或生产设施排气筒
		聚氨酯干法工艺	50	车间或生产设施排气筒
		后处理工艺	—	—
		其他	—	—
2	苯	聚氯乙烯工艺	10	车间或生产设施排气筒
		聚氨酯湿法工艺	—	—
		聚氨酯干法工艺	10	车间或生产设施排气筒
		后处理工艺	10	—
		其他	10	—
3	甲苯	聚氯乙烯工艺	40	车间或生产设施排气筒
		聚氨酯湿法工艺	—	—
		聚氨酯干法工艺	40	车间或生产设施排气筒
		后处理工艺	40	车间或生产设施排气筒
		其他设施	40	车间或生产设施排气筒
4	二甲苯	聚氯乙烯工艺	70	车间或生产设施排气筒
		聚氨酯湿法工艺	—	—
		聚氨酯干法工艺	70	车间或生产设施排气筒
		后处理工艺	70	车间或生产设施排气筒
		其他	70	车间或生产设施排气筒
5	VOCs	聚氯乙烯工艺	200	车间或生产设施排气筒
		聚氨酯湿法工艺	—	—
		聚氨酯干法工艺	350（不含DMF）	车间或生产设施排气筒
		后处理工艺	350	车间或生产设施排气筒
		其他	350	车间或生产设施排气筒
6	颗粒物	聚氯乙烯工艺	25	车间或生产设施排气筒

		聚氨酯湿法工艺	—	—
		聚氨酯干法工艺	—	—
		后处理工艺	—	—
		其他	—	—

4.2.2 现有企业自 2010 年 7 月 1 日起执行表 5 规定的大气污染物排放限值。

4.2.3 新建企业自 2008 年 8 月 1 日起执行表 5 规定的大气污染物排放限值。

表 5 新建企业大气污染物排放限值

单位为 mg/m³

序号	污染物项目	生产工艺	排放限值	污染物排放监控位置
1	DMF	聚氯乙烯工艺	—	—
		聚氨酯湿法工艺	50	车间或生产设施排气筒
		聚氨酯干法工艺	50	车间或生产设施排气筒
		后处理工艺	—	—
		其他	—	—
2	苯	聚氯乙烯工艺	2	车间或生产设施排气筒
		聚氨酯湿法工艺	—	—
		聚氨酯干法工艺	2	车间或生产设施排气筒
		后处理工艺	2	车间或生产设施排气筒
		其他	2	车间或生产设施排气筒
3	甲苯	聚氯乙烯工艺	30	车间或生产设施排气筒
		聚氨酯湿法工艺	—	—
		聚氨酯干法工艺	30	车间或生产设施排气筒
		后处理工艺	30	车间或生产设施排气筒
		其他设施	30	车间或生产设施排气筒
4	二甲苯	聚氯乙烯工艺	40	车间或生产设施排气筒
		聚氨酯湿法工艺	—	—
		聚氨酯干法工艺	40	车间或生产设施排气筒
		后处理工艺	40	车间或生产设施排气筒
		其他	40	车间或生产设施排气筒
5	VOCs	聚氯乙烯工艺	150	车间或生产设施排气筒
		聚氨酯湿法工艺	—	—
		聚氨酯干法工艺	200 (不含DMF)	车间或生产设施排气筒
		后处理工艺	200	车间或生产设施排气筒
		其他	200	车间或生产设施排气筒
6	颗粒物	聚氯乙烯工艺	10	车间或生产设施排气筒
		聚氨酯湿法工艺	—	—
		聚氨酯干法工艺	—	—
		后处理工艺	—	—
		其他	—	—

4.2.4 厂界无组织排放执行表 6 规定的限值。

表 6 现有企业和新建企业厂界无组织排放浓度限值

单位为 mg/m³

序号	污染物项目	限值
1	DMF	0.4
2	苯	0.10
3	甲苯	1.0
4	二甲苯	1.0
5	VOCs	10
6	颗粒物	0.5

4.2.5 产生空气污染物的生产工艺和装置必须设立局部或整体气体收集系统和集中净化处理装置，净化后的气体由排气筒排放，收集系统的设置可参考附录 A。

4.2.6 一般排气筒高度应不低于 15m，并高出周围 200 米半径范围的建筑 3 米以上，不能达到该要求的排气筒，应按排放浓度限值严格 50% 执行。

4.3 其他控制要求

4.3.1 废水处理设施、废气收集装置和治理装置必须按照设计和调试确定的参数条件运行。

对于采用水洗涤回收方式的 DMF 治理装置的废气处理系统，回收液 DMF 浓度不得低于 10%（质量分数），除非符合设计和调试的参数要求并有技术文件和运行记录证实。

4.3.2 盛放含有 VOCs 物料的容器必须安装密封盖。

4.3.3 废水处理设施、废气收集装置和治理装置运行时，企业必须对主要参数进行记录。

记录内容要求示例 1：采用水洗涤回收治理装置的废气处理系统，主要参数包括回收液浓度和数量、各洗涤槽洗涤循环水量、循环水温度、处理的废气风量（或风机转速）、运行时间。

记录内容要求示例 2：采用冷凝回收治理装置的废气处理系统，主要参数回收液量、处理的废气风量（或风机转速）、运行时间及冷凝液进、出口温度。

4.3.4 配料、磨皮、抛光等处理产生的粉尘以及其他工艺过程中产生的颗粒物，应收集并采用适当的除尘设施进行处理。

4.3.5 生产设施应采取合理的通风措施，不得故意稀释排放。在国家未规定单位产品基准排气量之前，暂以实测浓度作为判定是否达标的依据。

5 污染物监测要求

5.1 污染物监测一般性要求

5.1.1 对企业废水、废气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，应在该设施后监控。在污染物排放监控位置须设置永久性排污口标志。

5.1.2 新建企业应按照《污染源自动监控管理办法》的规定，安装污染物排放自动监控设备，并与环境保护主管部门的监控设备联网，并保证设备正常运行。各地现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求由省级环境保护行政主管部门规定。

5.1.3 对企业污染物排放情况进行监督性监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

5.1.4 企业产品产量的核定，以法定报表为依据。

5.1.5 企业须按照有关法律和《环境监测管理办法》的规定，对排污状况进行监测，并保存原始监测记录。

5.2 水污染物监测要求

对企业排放水污染物浓度的测定采用表 7 所列的方法标准。

表 7 水污染物项目测定方法标准

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 玻璃电极法	GB/T 6920-1986
2	色度	水质 色度的测定 (稀释倍数法)	GB/T11903-1989
3	悬浮物	水质 悬浮物的测定 重量法	GB/T 11901-1989
4	化学需氧量	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	GB/T 11914-1989
5	氨氮	水质 铵的测定 蒸馏和滴定法	GB/T 7478-1987
		水质 铵的测定 纳氏试剂比色法	GB/T 7479-1987
		水质 铵的测定 水杨酸分光光度法	GB/T 7481-1987
		水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 195-2005
6	总氮	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	GB/T 11894-1989
		水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 199-2005
7	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB/T 11893-1989
8	甲苯	水质 苯系物的测定 气相色谱法	GB/T 11890-1989
9	DMF	工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物	GBZ/T 160.62-2004 ^注

注：测定方法标准暂参考所列方法，待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。

5.3 大气污染物监测要求

对企业排放大气污染物项目的测定采用表 8 所列的方法。

表 8 大气污染物项目测定方法标准

序号	污染物项目	方法标准名称	方法来源
1	DMF	工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物	GBZ/T 160.62-2004 ^注
2	苯	工作场所空气有毒物质测定 芳香烃类化合物	GBZ/T 160.42-2007 ^注
3	甲苯	工作场所空气有毒物质测定 芳香烃类化合物	GBZ/T 160.42-2007 ^注
4	二甲苯	工作场所空气有毒物质测定 芳香烃类化合物	GBZ/T 160.42-2007 ^注
5	VOCs	VOCs 监测技术导则	附录 C
6	颗粒物	排气中颗粒物的测定	附录 B

注：测定方法标准暂参考所列方法，待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。

说明：测定暂无适用方法标准的污染物项目，使用附录所列方法，待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。

6 实施与监督

6.1 本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

6.2 在任何情况下，企业均应遵守本标准的污染物排放控制要求，采取必要措施保证污染防治设施正常运行。各级环保部门在对企业进行监督性检查时，可以现场即时采样或监测的结果，作为判定排污行为

是否符合排放标准以及实施相关环境保护管理措施的依据。在发现设施耗水或排水量有异常变化的情况下，应核定设施的实际产品产量和排水量，按本标准的规定，换算水污染物基准水量排放浓度。

附录 A
(资料性附录)
废气收集要求

A.1 有机废气收集要求

A.1.1 产生VOCs的生产设施(部位),如果同时符合以下条件(按A.2测试评价),则应按表A.1规定的设施采用废气收集装置。

- a) 设施的监控位置散逸的所有VOCs浓度大于或等于 50 mg/m³;
- b) 从设施散逸的VOCs速率大于或等于 100 g/h。

A.1.2 废气的收集装置应尽可能采用包围型,包围型可以代替敞开型和密封型式。

表 A.1 废气收集装置规定

类别	生产设施	收集装置		
		现有企业	新建企业	收集装置技术要求
聚氯乙烯生产线	烘箱、涂覆区域	包围型		包围型: 控制风速 ≥ 0.4 m/s;
	密炼机、开炼机、其它烘干装置 涂覆区域和烘箱之间的贴合、传输区域	敞开型		
聚氨酯干法工艺	烘箱、涂覆区域	包围型		敞开型: 控制风速 ≥ 0.6 m/s。
	涂覆区域和烘箱之间的贴合、传输区域	敞开型	包围型	
	所有配料设施或整个配料区域	容器密封或包围型		
聚氨酯湿法工艺	预含浸槽、含浸槽、凝固槽	包围型或密封		
	水洗槽	密封		
	烘箱、涂覆区、预含浸后烘干(六轮烫辊)	包围型		
后处理工艺	涂饰区域、印刷区域、烘箱	包围型		
	涂饰印刷区域同烘箱之间的传输区域	敞开型	包围型	
	其它产生VOCs的主要操作区域	敞开型		
注:包围型(半密闭罩、密闭罩)排风罩的控制风速指排风罩开口面位置的风速。敞开型排风罩的控制风速指排风罩吸引VOCs的逸散范围内,距该排风罩开口面最远距离的作业位置的风速。				

A.2 废气收集系统的设计评价

A.2.1 废气的收集系统应按照规定设计施工和调试。

A.2.2 新建企业废气收集系统的设计应有完整的设计说明书和必要的计算过程。

现有企业的废气收集系统应按设计方法重新进行计算和评估。

对现有废气收集系统的改造按新建企业的方法进行设计和计算评估。局部改造应考虑对整体设计指标的符合性。

按原设计要求修复废气收集系统不必进行评估。

- A.2.3 废气收集系统的设计或评估结论应提供以下材料。
- a) 设计文件（应列出必要的计算依据和计算过程）；
 - b) 竣工验收文件；
 - c) 设计单位出具的关于是否符合本标准 A.1 要求的结论。

A.3 废气收集系统的测量

A.3.1 测量时, 相连的整个收集系统必须全部启动。所有的生产设施和收集装置应处于正常工作状态。

A.3.2 控制风速的直接测量

A.3.2.1 按照《排风罩的分类及技术条件》(GB/T 16758-1997) 附录A的方法测定。

A.3.2.2 可以采用热球风速仪或其它微风风速仪测量风速, 风速仪的最小测量值不得大于0.1m/s。

A.3.2.3 半密闭罩的控制风速测点在排风罩的开口面的中央位置。

如适用, 密闭罩的控制风速测点在排风罩的开口面的中央位置。

敞开型排风罩的测点分别在各个方向距排风罩开口面最远的作业位置(或延伸的边缘)周围 5cm 范围内, 在风速最大的位置测量。每个方向距排风罩开口面最远距离的作业位置的测量结果均应满足本标准表中的技术要求。

A.3.2.4 测量时应注意不要受外部通风的干扰, 必要时应关闭有干扰的排风机、窗户等。

A.3.2.5 如测量数值不稳定, 可取1min的平均值。

A.3.3 可以采用间接方式测量控制风速, 如测定通风风量, 并于相应的设计参数对照或再计算控制风速值。

A.4 收集条件的评价

A.4.1 监控位置散逸的VOCs浓度

A.4.1.1 采用监测的方法测定散逸的VOCs浓度。

A.4.1.2 监控位置

散发 VOCs 的物料处于敞开的方式时, 监控位置应选择离物料表面 10cm 的位置。散发 VOCs 的物料处于半封闭的方式时, 监控位置应选择离开口面内侧 10cm 的位置, 如该位置离物料表面小于 10cm 或者开口面宽度小于 10cm, 则选择开口面。

监控点的分布在监测位置表面要有代表性, 并应包括 VOCs 预期浓度最大的位置, 至少 2 个点。

A.4.1.3 监测时, 生产设施应在生产预期在该处排放浓度最大的产品, 并且连续正常生产。

A.4.1.4 按附录C方法测定VOCs浓度, VOCs浓度是所有有机污染物浓度之和。监测时不得使用加强通风的设施。VOCs浓度为数值最大的2个测点的平均值。

A.4.2 散逸的VOCs速率

A.4.2.1 散逸面积测量

对于敞开的方式, 测量离物料表面 10cm 的包络面面积。对于封闭或半封闭的方式, 测量开口面面积。

A.4.2.2 散逸的VOCs速率可按公式A.1计算。

$$G = 3.6 \times VCS \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

G: ——散逸的 VOCs 速率, g/h;

V: ——设定的气流散逸速度, 敞开式的取 0.6m/s, 封闭半封闭式的取 0.4m/s;

C: ——按 A.4.1 测定的散逸的 VOCs 浓度, mg/m³;

S: ——按 A. 4. 2. 1 测定的散逸散逸面积, m^2 。

A. 4. 2. 3 散逸的VOCs速率也可以按物料衡算的方法确定, 并以生产预期在该处排放浓度最大的产品时的状态为准。

附 录 B
(规范性附录)
排气中颗粒物的监测方法

本附录规定了合成革工业聚氯乙烯工艺有组织排放废气中颗粒物的监测方法。

B.1 方法说明

聚氯乙烯合成革生产中废气中含有增塑剂。常用的增塑剂的沸点很高，在废气中主要以液态颗粒物的形态存在。本方法以测定颗粒物的含量作为增塑剂排放浓度指标。

B.2 采样

按 GB/T 16157-1996 规定的方法采样，每次监测每个断面至少采集 3 个滤筒样品。

B.3 样品的运输和存放

采样后，将吸附了颗粒物的玻璃纤维滤筒放入专用盒中保存，置于清洁的容器内运输和保存。样品在 25℃ 以下避光处可保存 1 周。

B.4 分析和计算

采样后的滤筒放入 $65 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘箱中烘烤 2 h，然后放入干燥器中冷却 30 min，称量。采样前后滤筒重量之差即为采集的颗粒物质量。

计算实测的颗粒物浓度，取平均浓度值。

附录 C
(规范性附录)
VOCs监测技术导则

警告——使用本方法的人员应有正规实验室工作的实践经验，熟悉气相色谱和/或固定污染源废气的采样方法。本方法并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和卫生措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。在有可能爆炸的环境下，要特别注意仪器和操作的安全性。

C.1 适用范围

本附录规定了有组织排放废气中 VOCs 的监测方法。环境空气中的 VOCs 和 DMF 监测也可参照本附录中的相关方法。

C.2 方法概述

C.2.1 相关的标准和依据

- 1) 美国 EPA Method 18。
- 2) GB/T 16157-1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法。

C.2.2 方法的选择

C.2.2.1 本标准中的 VOCs 浓度是指所有 VOCs 浓度的算术和（规定不包含 DMF 的除外）。可以选择以下一种方式实施监测：

- 1) 采用一种监测方法测定所有预期的有机物；
- 2) 采用多种特定监测方法分别测定所有预期的有机物。

C.2.2.2 应选用表 C.1 所列的监测方法或其它经国家环保总局批准适用于本标准的方法。

C.2.2.3 方法选择时应根据规定确认 VOCs 是否包含 DMF。

C.2.2.4 所有的方法均应符合本附录 C.3 的基本要求。

表 C.1 VOCs 监测方法

序号	项目	测定方法	方法来源
1	DMF	气相色谱法	GBZ/T 160.62-2004
2	甲苯、二甲苯	气相色谱法	GBZ/T 160.42-2007
3	2-丁酮	气相色谱法	GBZ/T 160.55-2006
4	VOCs	气相色谱法	本附录 C.4

C.2.3 预期有机物的调查

本行业有机废气的具体组成与原材料配方有关。监测时应首先调查分析有机废气的组成类别、浓度范围，并列出的预期的有机物。预期的有机物应占有 VOCs 总量的 95%以上。

废气中的常见有机污染物参见表 C.2。

本标准中测定方法适用于排气中的有机物成分已知的情况，如可能存在未知的有机物，应进行必要的预监测。

表 C.2 合成革工业排放废气中的常见有机污染物

工艺类别	常见有机污染物
聚氯乙烯工艺	苯、甲苯、DMF、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二辛酯、乙酸丁酯、2-丁醇、环己酮、氯乙烯单体
聚氨酯干法工艺	DMF、甲苯、苯、2-丁酮、丙酮、异丙醇、二甲苯、乙苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甲基环己烷
聚氨酯湿法工艺	DMF、甲苯
DMF精馏	DMF、二甲胺
后处理工艺	DMF、甲苯、苯、2-丁酮、二甲苯、乙苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、异丙醇、丙醇

C.3 基本要求

C.3.1 测定范围

方法的测定范围是由多方面所决定的，如采样体积、吸附剂浓缩、样品稀释、检测器的灵敏度等。有组织排放监测每种有机物的检出限不宜高于1 mg/m³。

C.3.2 采样

C.3.2.1 采样应符合GB/T 16157的规定，具体污染物的采样还应根据该污染物的监测方法执行。

C.3.2.2 监测采样时，收集废气至该排气筒的所有生产线应在正常稳定生产状态。

C.3.2.3 采样方法应能够采集所有预期的污染物。可以按分析方法的要求对不同的污染物分别采样。

C.3.2.4 采样体积和采样时间可根据实际监测情况确定。

C.3.2.5 如采用不同于方法规定的采样方式，如改变吸附剂或吸收液，应作论证并符合质量控制/质量保证的要求。

C.3.2.6 注意事项

- a) 部分废气的温度较高，应考虑温度对采样及监测的影响。
- b) 部分废气的湿度较高，应考虑消除湿度对采样及监测的影响。
- c) 使用固体吸附采样方法，不得超出吸附管的穿透量和穿透体积。

C.3.3 分析

C.3.3.1 采用色谱分析方法时，为得到更佳的结果，可以不限于某种方法的具体要求而选择下述的技术偏离，但所有偏离必须符合质量控制/质量保证的要求。

- a) 选择不同的溶剂或稀释比例；
- b) 选择不同的色谱柱；
- c) 选择不同的色谱分析条件；
- d) 选择不同类型的检测器。

C.3.4 结果计算

VOCs 测定结果按公式 C.1 计算，小于检出限的有机物不参与计算。结果应注明是否包含 DMF。

$$C_{VOC} = \sum_{i=1}^n C_i \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

- C_{voc}: ——VOCs 浓度，mg/m³；
- C_i: ——鉴定并定量测定的第 i 种 VOCs 浓度，mg/m³。

C.3.5 质量保证和控制

C.3.5.1 应按方法规定的要求执行质量保证和质量控制措施。

C.3.5.2 实际操作偏离方法规定要求的，必须符合方法的基本原则要求。方法没有具体规定的，应参考GB/T 16157-1996和本附录C.4.5 的要求执行。

C.4 VOCs的监测

C.4.1 原理

根据情况选用一种方法采样，用气相色谱分离定性，并用相应的检测器定量，如：FID、PID、ECD 或其它合适的检测原则，必要时应用GC/MS 鉴定有机物。

本方法的测定下限与采样方式和检测器的灵敏度有关。吸附采样方式可以浓缩样品从而降低检出限。不同的检测器的灵敏度会有所不同。对于直接式或气袋方式采样，要求检测器的检出限在 10^{-6} （体积分数）以下。方法的测定上限是由检测器的满量程和色谱柱的过载量决定的。用惰性气体稀释样品和减少进样体积可以扩展测定上限。另外，高沸点化合物的冷凝问题也会影响测定上限。

本方法不能检测高分子量的聚合物、在分析之前会聚合的物质以及在排气筒或仪器条件下蒸汽压过低的物质。

C.4.2 试剂和材料

C.4.2.1 标准气体或液体有机化合物：作为校准的有机物纯物质，应为色谱纯，如果为分析纯，需经纯化处理，以保证色谱分析无杂峰。

C.4.2.2 萃取溶剂：色谱纯；

C.4.2.3 钢瓶气体：载气、氧气和燃气（如需）；

C.4.2.4 零气：小于检出限或小于 10^{-6} （体积分数）。

C.4.3 仪器

仪器同具体方法相关，这里仅列出主要仪器，根据方法选取。

C.4.3.1 气相色谱仪：配备适当的检测器、色谱柱、温控进样器、程序温控柱箱、记录仪，气体分析时需配备六通阀、定量管。

C.4.3.2 气体采样器：1.0L/min，参见GB/T 16157-1996中9.3的要求。

C.4.3.3 采样管：带不锈钢、硬质玻璃或聚四氟乙烯材料的采样管，若烟道气中含有颗粒物，需要滤膜或玻璃棉滤料过滤。

C.4.3.4 连接管：聚四氟乙烯材料，用于采样气体管路的连接，接头也需用不锈钢或聚四氟乙烯材料。

C.4.3.5 吸附管：见GB/T 16157-1996中9.3.5。

C.4.3.6 气袋：聚四氟乙烯材料。

C.4.4 采样和分析方法

根据安全和污染源的现场条件，可以选择以下一种合适的采样和分析步骤。但是某些条件下只能采用气袋采样法或吸附管采样法。

C.4.4.1 气袋采样法

在本方法中，气袋放在一个刚性的气密箱中，对箱子抽气，被测气体就采集到了气袋中。

C.4.4.1.1 采样

如图 C.1 连接采样系统。对气袋和气密箱进行检漏。采样前把采样连接管和真空连接管直接连接。将采样管的末端放到排气管道的中心，然后启动泵，调整适当的流量。充分清洗管路后，将真空连接管连接气袋，直到流量显示为零为止。然后把采样连接管和真空连接管连接到采样位置，开始采样。采样到气袋体积的80%左右，关掉泵，密封好气袋，拆下采样连接管，拆下真空连接管。记录排气温度、大气压、环境温度、采样流量和起始结束时间。气袋和气密箱应避免阳光直射。

也可以参照以上的真空箱法，在采样连接管和气袋之间放置泵和调节阀，泵和调节阀的内部材料应不会和废气发生反应。在连接到气袋之前检漏，用废气清洗管路，并抽空气袋后开始抽取气体充入气袋。

在采样时发现气袋中有冷凝而又不能直接分析时，采样时应加热气袋，并在所有后续操作时保持适当的温度。也可以在收集样品气体时，采用同时稀释的方法采集到四氟乙烯气袋中。

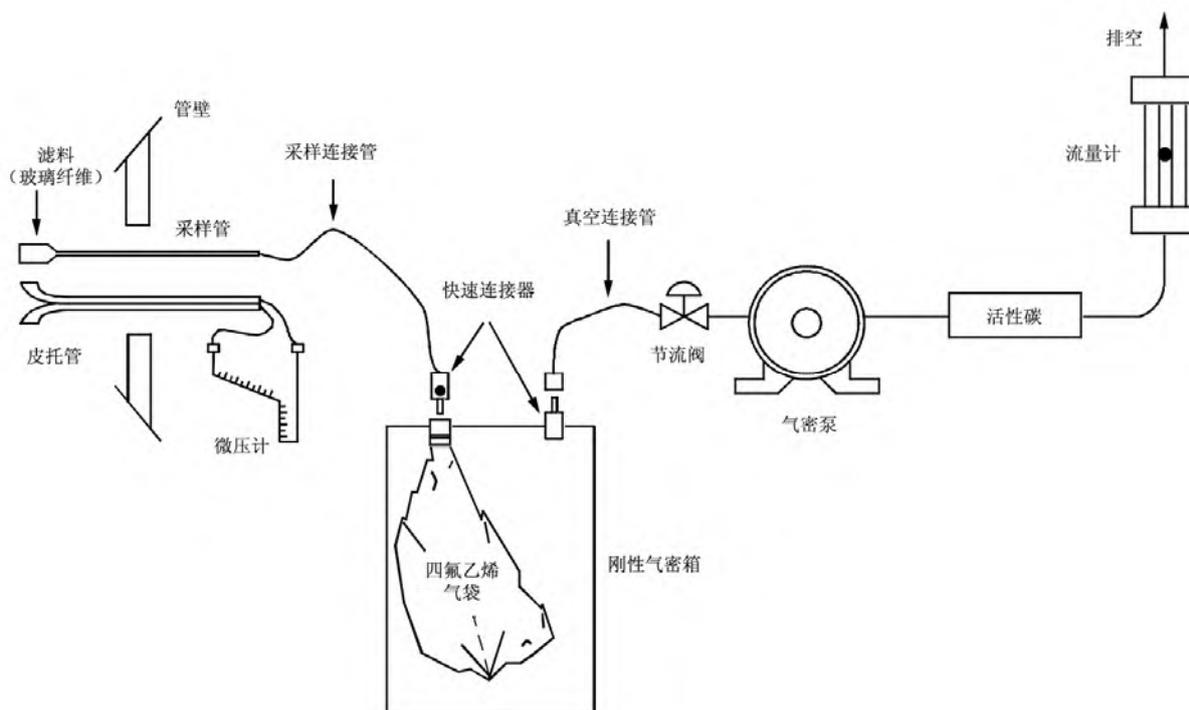


图 C.1 真空箱气袋法采样装置示意图

C.4.4.1.2 气袋样品的分析

C.4.4.1.2.1 色谱柱的选择

根据预计的排放有机物（种类、浓度），选择一条能提供分离良好的出峰较快的色谱柱。可以通过文献检索、色谱柱制造商、调查污染源排放等方式了解有关的信息。

C.4.4.1.2.2 色谱操作条件的建立

使用标准，试验确定仪器的分析条件，即对预计的分析物质有良好的分离和最短的分析时间。

C.4.4.1.2.3 校准曲线

应有所有目标化合物的标准校准气体。可用 2%准确度的钢瓶标准气，最好选用 1%准确度的标准气。或者采用高浓度的标准气和稀释系统来配置的多点校准气体。每种有机物至少需要三种不同浓度的标准气体。可以使用混合标准物质。

清洗进样定量管 30 s，使定量管的压力跟大气压相同，然后打开进样阀进样分析。做三次平行样，偏差应在 5%的平均值范围内。如达不到要求，加做样品或改进条件直到符合为止。然后分析其它两种浓度的标准，建立校准曲线。所有样品分析完了后，做样品中等水平的标准气体。假如偏差超过 5%，则需要再分析其它浓度标准，做前分析和后分析的联合校准曲线。假如两种响应因子偏差小于 5%，可以用分析前校准曲线来计算。

C.4.4.1.2.4 分析步骤

分析样品时，气袋通过一小段聚四氟乙烯管连接到进样器。用已知样品峰的保留时间确认所有的峰。对于不能被鉴定且面积超过总面积的 5% 的出峰，应用 GC/MS 鉴定；或做进一步的 GC 分析，并通过同已知物质比较保留时间来估计最可能的化合物计算。

若气袋保持高温的话，需测定湿度。

假如气体浓度太高，可使用较小的定量管或稀释进样。

C. 4. 4. 1. 3 计算

按以下公式 C. 2 计算标准状态下每一种有机物的浓度。

$$C_c = \frac{C_s P_0 T_i}{P_i T_0 (1 - X_{sw}) R} \dots\dots\dots (C. 2)$$

式中：

- C_c: ——标准状态下干空气中有机物的浓度，mg/m³；
- C_s: ——通过校准曲线得到的有机物的浓度，mg/m³；
- P₀: ——标准大气压，101.3 kPa；
- T_i: ——样品分析时的进样器温度，K；
- P_i: ——样品分析时的大气压或进样器的气压，kPa；
- T₀: ——标准状态下的温度，273 K；
- X_{sw}: ——排气中水分含量，体积分数；
- R: ——回收试验得出的回收率，无量纲。

C. 4. 4. 2 仪器直接测试采样法

参考 GB/T 16157-1996 中 9. 2. 2、9. 4. 3 的方法采样。

C. 4. 4. 2. 1 步骤

建立合适的气相色谱操作条件。

连接采样系统。确保所有接口是紧密，打开采样管和采样连接管的加热装置，使其温度超过 110℃。进行 3 点校准，建立校准曲线。当所有样品分析完后，重做每种化合物的中间水平的校准气体分析。每一化合物分析前后的响应系数的相对偏差如不大于 5%，可直接用分析前的校准曲线；如果相对偏差如大于 5%，则需再分析其它浓度的校准气体，并采用分析前后校准确定的联合校准曲线。

将采样管的末端放到排气管道的中心，抽取气体。彻底清洗采样管、连接管、定量管后，用校准时的条件进样分析，用校准曲线计算。其它可参考气袋采样法。

C. 4. 4. 3 吸附管采样法

符合回收试验要求的任何吸附剂都可以使用。一些吸附剂的主要干扰物是水蒸气。如果存在水蒸气干扰，可在吸附管前加一个冰浴的小型撞击式水分收集器。水分收集器收集的水应同时分析。水分收集器和吸附管都要做回收试验。回收量的和应符合要求。

C. 4. 4. 3. 1 采样

参考 GB/T 16157-1996 中 9. 4. 1 的方法采样。

注意：采样前应估计废气的浓度和采样体积，避免发生吸附穿透（样气的湿度超过 2~3%，吸附管的吸附量将急剧下降）。

C. 4. 4. 3. 2 样品的分析

C. 4. 4. 3. 2. 1 校准

按仪器说明操作气相色谱仪。对建立的优化条件应文件化，并确保所有操作在此优化条件进行。

如果使用热脱附，按 C. 4. 4. 1. 2 准备气体标准。如果使用溶剂脱附，需准备在脱附溶剂中的液体标准。至少使用 3 个不同的标准，并选择合适的浓度。

C. 4. 4. 3. 2. 2 按校准的条件分析样品。

C.4.4.3.3 计算

按以下公式 C.3 计算标准状态下每一种有机物的浓度。

$$C_c = \frac{m}{V_{nd} R} \dots\dots\dots (C.3)$$

式中:

- C_c: ——标准状态下干空气中有机物的浓度, mg/m³;
- m: ——通过校准曲线得到的吸附管(包括水分收集器)中的有机物的质量, μg;
- V_{nd}: ——标准状态下干采气体积, L;
- R: ——回收试验得出的回收率, 无量纲。

C.4.5 质量控制和质量保证

C.4.5.1 回收试验

在预测和识别所有相关的污染物后, 应就相关的污染物对采样系统做适当回收试验。

C.4.5.1.1 气袋采样的回收试验

通常在分析 3 个样品后, 选择一个气袋样品作为加标回收试验的样品, 贴上标签。在气袋中加入含有所有目标化合物的混合物(气态或液态)。理论上, 加标的浓度应在已测 3 个气袋样品平均值的 40~60%; 假如气袋样品中某一目标化合物没有被检测到, 加标量应该为该化合物的检出限的 5 倍。经过同现场样品气袋同样的保存时间后, 分析加标气袋 3 次。按以下公式 C.4 计算每一加标物的平均回收率(R)。

$$R = \frac{t - u}{s} \dots\dots\dots (C.4)$$

式中:

- R: ——平均回收率, 无量纲。
- t: ——加标后测定的总浓度, mg/m³。
- u: ——未加标测定的浓度, mg/m³。
- s: ——加标的理论浓度, mg/m³。

平均回收率的有效范围为: 0.70 < R < 1.30。如果 R 值达不到要求, 本采样技术不适用。

C.4.5.1.2 仪器直接测试采样的回收试验

完成校准步骤后, 用一种中等浓度水平的标准气体, 至少含有一种目标化合物的校准气体, 分别加入采样管的进口(或尽可能的接近的位置, 但必须在滤料前)和分析仪器的进口, 重复 3 次测试。通过采样管进口的校准气体平均响应值同直接进入仪器分析的平均响应值之差应在 10%以内。若二者相差超过 10%, 需彻底地检漏, 重新分析经过采样系统的标准气体直到符合标准为止。

C.4.5.1.3 吸附管采样的回收试验。

按的吸附管采样法, 在采样现场进行回收研究。使用两套完全相同的采样装置, 一套加标, 另一套不加标。在烟道中并列两采样管, 采样管应放在同一断面上, 相距 2.5cm。采样前在加标装置的吸附管中加入所有预计的化合物(气态或液态)。加标量应是不加标装置收集量的 40~60%左右。两套装置同时采集管道气体, 使用相同的仪器和方法分析两套装置采集的吸附管样品, 重复测试共 3 次。按以下公式 C.5 计算每一加标物质的平均回收率(R)。

$$R = \frac{(t - u) \times V_s}{S} \dots\dots\dots (C.5)$$

式中:

- R: ——平均回收率, 无量纲。
- t: ——加标样品测定的浓度, mg/m^3 。
- u: ——未加标样品测定的浓度, mg/m^3 。
- V_s : ——加标样品的采样体积, L。
- S: ——加标物质的质量, μg 。

平均回收率的有效范围为: $0.70 < R < 1.30$ 。如果 R 值达不到要求, 本采样技术不适用。

C.4.5.2 质控样品分析

准备好校准曲线后, 立即分析质控样品。质控样品分析结果误差应在 10% 内。

C.4.5.3 吸附管采样法的其它要求

C.4.5.3.1 (可选) 测试样品吸附效率。如果可能穿透, 应测试吸附效率。吸附管后部分的结果超过总量(前后部分之和)的 10%, 则认为已经穿透。

C.4.5.3.2 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。

C.4.6 方法的性能指标

由于不同污染源的样品含有不同的物质, 因此不能有精确的检出下限。典型的气相色谱技术有 5~10% 的相对偏差。

本方法精密度: 平行样偏差在不大于 5%。

本方法准确度: 偏差在不大于 10%。

C.4.7 干扰和消除

C.4.7.1 溶剂干扰的消除方法: 选择合适的色谱柱; 选择合适的检测器; 通过改变流量和温升程序来改变保留时间。

C.4.7.2 定期分析无烃空气或氮气的空白实验以保证分析系统没有被污染。

C.4.7.3 高浓度和低浓度的样品或标准物质交替分析时可能出现交叉污染, 最好的解决办法是在分析不同类型样品时彻底地清洗 GC 进样器。

C.4.7.4 当样品中含有水蒸气时, 测定水蒸气含量并修正气态有机物的浓度。

C.4.7.5 每个样品的气相色谱分析时间必须足够长, 以保证所有峰都能洗脱。