

DB43

湖 南 省 地 方 标 准

DB43/ 1356—2017

表面涂装（汽车制造及维修）挥发性
有机物、镍排放标准

Emission standard of volatile organic compounds and ni for
surface coating (automobile manufacturing and repair industry)

2017-12-14 发布

2018-01-01 实施

湖南省质量技术监督局 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	2
4 排放控制要求	3
5 监测	5
6 实施与监督	6
附录 A(规范性附录) 汽车制造业单位涂装面积挥发性有机物排放量核算	7
附录 B(规范性附录) 汽车制造表面涂装工艺措施和管理要求	9
附录 C(规范性附录) 汽车维修表面涂装工艺措施和管理要求	10
附录 D(规范性附录) 表面涂装(汽车制造及维修)挥发性有机物监测方法	11

前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》和 HJ 565—2010《环境保护标准编制出版技术指南》给出的规则编写。标准附录 A、B、C、D 为规范性附录。

本标准起草单位：湖南省环境保护厅环境工程评估中心、长沙环境保护职业技术学院、中国检验认证集团湖南有限公司、湖南省环境监测中心站、湖南湘牛环保实业有限公司。

本标准为首次发布。

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》、《大气污染防治行动计划》、《水污染防治行动计划》、《湖南省大气污染防治条例》、《湖南省湘江保护条例》等法律、法规，保护环境，防治污染，促进表面涂装（汽车制造及维修）工艺和污染防治技术的进步，结合湖南省的实际情况和环境管理要求，制订本标准。

本标准规定了表面涂装（汽车制造及维修）工序单位涂装面积挥发性有机物的排放量限值、挥发性有机物排放浓度限值、挥发性有机物无组织排放监控点浓度限值、工序废水中镍排放浓度限值，控制排放的生产工艺和管理要求、监测与监督管理要求。

自本标准实施之日起，湖南省涉及表面涂装（汽车制造及维修）工序的企业挥发性有机物和废水中镍污染物的排放控制要求按本标准的规定执行。

本标准颁布实施后，国家出台的相关标准严于本标准时，应执行国家相关标准。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排污许可证执行。

表面涂装（汽车制造及维修）挥发性有机物、镍排放标准

1 范围

本标准规定了湖南省汽车制造及维修企业生产过程中表面涂装工序废气中挥发性有机物、废水中镍的排放控制与管理。

本标准适用于现有汽车制造及维修企业表面涂装工序废气中挥发性有机物、废水中镍的排放控制与管理。新建、改建、扩建汽车制造及维修建设项目环境影响评价、设计、竣工验收和投产后的表面涂装工序废气中挥发性有机物、废水中镍的排放控制与管理。

其它工业企业涉及表面涂装工序废气中挥发性有机物、废水中镍的排放控制与管理可参照本标准执行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本标准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标准。凡未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

- GB 8978 污水综合排放标准
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB 24409 汽车涂料中有害物质限量
- GB/T 3840 制定地方大气污染物排放标准的技术方法
- 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 15089 机动车辆及挂车分类
- 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/T 16739.1 汽车维修业开业条件 第1部分：汽车整车维修企业
- GB/T 16739.2 汽车维修业开业条件 第2部分：汽车综合小修及专项维修业户
- HJ 493 水质采样 样品的保存和管理技术规定
- HJ 495 水质 采样方案设计技术规定
- 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 700 水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
- 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 776 水质 32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
- HJ/T 38 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法
- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范
- HJ/T 92 水污染物排放总量监测技术规范
- 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）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

汽车 automobile

指由动力装置驱动，具有四个以上车轮的非轨道、无架线的车辆，主要用于：载运人员和/或货物、牵引载运人员和/或货物的车辆；特种车。

特种车 special duty automobile 指外廓尺寸、重量等方面超过设计车辆限界的及特殊用途的车辆，含利用外购汽车底盘改装的各类特殊用途的车辆。包括：用于牵引、清障、清扫、清洁、起重、装卸、升降、搅拌、挖掘、推土等专用机动车；装有固定专用仪器设备从事专业工作的监测、消防、医疗、电视转播等各种专用机动车等。

3.2

汽车维修 automobile repair

指从事汽车修理、维护和保养服务并含有表面涂装工序的活动。

3.3

表面涂装 surface coating

指将涂料覆于基底表面形成具有防护、装饰或特定功能涂层的过程。

3.4

苯系物 benzene homologues

指以苯、甲苯、二甲苯（间二甲苯、对二甲苯和邻二甲苯）、乙苯、异丙苯、苯乙烯和三甲苯（1, 2, 3-三甲苯、1, 2, 4-三甲苯和1, 3, 5-三甲苯）合计。

3.5

非甲烷总烃 non-methane hydrocarbons

指除甲烷以外的碳氢化合物（其中主要是C₂~C₈）的总称，简称NMHC。本标准所测得的非甲烷总烃是在HJ/T38规定的条件下，在气相色谱氢火焰离子化检测器有明显响应的除甲烷以外的碳氢化合物的总量，以碳计。

3.6

挥发性有机物 volatile organic compounds

指参与大气光化学反应的有机物，或者根据规定的方法测量或核算确定的有机物，简称VOCs。

3.7

总挥发性有机物 total volatile organic compounds

根据行业特征和环境管理需求，本标准提到的总挥发性有机物是指在非极性色谱柱上，保留时间在丙酮和1-十二烯之间，丙酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、苯、甲苯、二甲苯（间二甲苯、对二甲苯和邻二甲苯）、乙苯、异丙苯、苯乙烯、三甲苯（1, 2, 3-三甲苯、1, 2, 4-三甲苯和1, 3, 5-三甲苯）等VOCs物种浓度的合计，对限定保留时间范围内的未识别色谱峰，以甲苯的响应系数来计算，简称TVOCs。

3.8

标准状态 standard state

指温度为273.15K，压力为101325Pa时的状态。本标准规定的各项标准值，均以标准状态下的干气体为基准。

3.9

单位涂装面积挥发性有机物排放量 VOCs emission per coating area

指汽车制造企业表面涂装工序单位涂装面积挥发性有机物排放量，采用物料衡算法，是表面涂装工艺排放的挥发性有机物总量除以底涂总面积的计算值。

3.10

现有污染源 existing pollution source

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涉及表面涂装(汽车制造及维修)工序的企业或生产设施。

3.11

新建污染源 new pollution source

指本标准实施之日起，环境影响评价文件通过审批的新建、改建和扩建的涉及表面涂装(汽车制造及维修)工序的建设项目。

4 排放控制要求

4.1 时段划分

4.1.1 现有污染源自 2018 年 1 月 1 日起执行本标准限值。

4.1.2 新建污染源自本标准实施之日起执行本标准限值。

4.2 排气筒排放限值

表面涂装(汽车制造及维修)工序涉及的车间排气筒排放的挥发性有机物浓度应执行表 1 规定的限值。

表 1 排气筒挥发性有机物排放浓度限值

单位：mg/m³

污染物项目	汽车制造		汽车维修
苯	1		1
甲苯	3		/
二甲苯	17		/
苯系物	25		30
非甲烷总烃	40		50
总挥发性有机物 (TVOCs)	乘用车	50	/
	其它车型	80	

4.3 单位涂装面积挥发性有机物排放量

汽车制造企业表面涂装工序以物料衡算的单位涂装面积挥发性有机物排放量应执行表 2 规定的限值。汽车制造企业单位涂装面积挥发性有机物排放量的核算方法见附录 A。

表 2 汽车制造企业单位涂装面积挥发性有机物排放量限值

单位: g/m²

车型	单位涂装面积挥发性有机物排放量限值	说明
乘用车	35	指 GB/T 15089 规定的 M1 类汽车。
货车驾驶仓	55	指 GB/T 15089 规定的 N2、N3 类车的驾驶仓。
货车、箱式货车	70	指 GB/T 15089 规定的 N1、N2、N3 类车，但不包括驾驶仓。
客车	150	指 GB/T 15089 规定的 M2、M3 类车。
特种车	180	详见术语和定义 3.1。

注: 根据GB/T 15089的规定, M1、M2、M3、N1、N2、N3 类车定义如下:

M1 类车指包括驾驶员座位在内, 座位数不超过9座的载客汽车。

M2 类车指包括驾驶员座位在内座位数超过9座, 且最大设计总质量不超过500 kg的载客汽车。

M3 类车指包括驾驶员座位在内座位数超过9座, 且最大设计总质量超过5000 kg的载客汽车。

N1 类车指最大设计总质量不超过3500 kg的载货汽车。

N2 类车指最大设计总质量超过3500 kg, 但不超过12000 kg的载货汽车。

N3 类车指最大设计总质量超过 12000 kg 的载货汽车。

4. 4 无组织排放限值

4. 4. 1 汽车维修企业表面涂装工序产生挥发性有机物的生产工序和装置须进行整体密闭, 并设气体收集装置和集中净化系统, 避免无组织排放。

4. 4. 2 汽车制造企业无组织排放监控点挥发性有机物浓度应执行表 3 规定的限值。

表 3 汽车制造企业无组织监控点挥发性有机物浓度限值

单位: mg/m³

污染物项目	汽车制造	监测点位
苯	0. 1	周界外浓度最高点
苯系物	1. 0	周界外浓度最高点
非甲烷总烃	2. 0	周界外浓度最高点

4. 5 排气筒高度要求

涉及表面涂装工序产生挥发性有机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, 并经排气筒排放。排气筒高度不应低于 15m, 具体高度及距周围建筑物的距离按批复的环境影响评价文件确定。

4. 6 镍最高允许浓度

表面涂装(汽车制造及维修)工序涉及的车间或生产设施专用废水处理设施出口镍最高允许浓度应执行表 4 规定的限值。

表 4 镍最高允许浓度

单位: mg/L

污染物项目		汽车制造及维修	
镍	《湖南省湘江保护条例》中划定的湘江干流	其他区域	
	0.2	0.5	

注: 镍采样点为车间或生产设施专用废水处理设施出口。

4.7 工艺措施和管理要求

- 4.7.1 汽车制造表面涂装工艺措施和管理要求见附录B。
4.7.2 汽车维修表面涂装工艺措施和管理要求见附录C。

5 监测

5.1 布点

- 5.1.1 排气筒监测的采样点数目与位置应按照GB/T 16157、HJ/T 397的规定执行。
5.1.2 无组织排放监控点的数目及点位设置应按照HJ/T 55的规定执行。
5.1.3 废水监测的采样点数目与位置应按照HJ 495、HJ/T 91、HJ/T 92的规定执行。

5.2 监测工况要求

- 5.2.1 对于建设项目环境保护设施竣工验收监测或限期治理后的监测,采样期间的工况不应低于设计工况的75%。对于监督性监测,不受工况和生产负荷的限制。
5.2.2 生产设施应采用合理的通风措施,不应稀释排放。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。

5.3 采样与分析方法

- 5.3.1 污染源监测采样按照HJ 493、HJ 495、GB/T 16157、HJ/T 55、HJ/T 91、HJ/T 92、HJ/T 397、附录D和相关分析方法标准中的采样部分执行。
5.3.2 污染物监测分析方法见表5。

表 5 污染物监测分析方法

序号	污染物	类别	标准名称	标准号
1	苯、甲苯、二甲苯、苯系物	排气筒	表面涂装(汽车制造及维修)挥发性有机物监测方法	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
		无组织	表面涂装(汽车制造及维修)挥发性有机物监测方法	附录D
			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

表 5 污染物监测分析方法 (续)

序号	污染物	类别	标准名称	标准号
2	非甲烷总烃	有组织	固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法	HJ/T 38
		无组织		
3	总挥发性有机物 (TVOCs)	排气筒	表面涂装(汽车制造及维修)挥发性有机物监测方法	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
4	镍	废水	水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法	GB/T 11910
			水质 镍的测定 焰原子吸收分光光度法	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

6 实施与监督

- 6.1 本标准由县级以上地方人民政府环境保护主管部门统一监督组织实施。
- 6.2 在任何情况下，涉及表面涂装(汽车制造及维修)工序的企业均应遵守本标准的污染物排放控制要求，采取必要的措施保证污染防治设施正常运行。各级环保部门在对设施进行监督检查时，可以现场即时采样，其监测结果作为判定排污行为是否符合排放标准的依据。

附录 A (规范性附录)

A.1 单位涂装面积挥发性有机物排放量，按式（A-1）计算：

式中：

q ——单位涂装面积挥发性有机物排放量, g/m^2 ;

Q ——表面涂装工艺排放的挥发性有机物总量（含逸散性排放量），以月计，g/mo；

S ——底漆总面积, 以月计, m^2/mo 。

A.2 表面涂装工艺排放的挥发性有机物总量，按式（A-2）计算：

$$Q = I - O_1 - O_2 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (\text{A-2})$$

式中：

Q —表面涂装工艺排放的挥发性有机物总量（含逸散性排放量），以月计，g/mo；

I——各涂装单元使用的涂料、稀释剂、密封胶及清洗溶剂等中挥发性有机物的总量，以月计，g/mo。

O_1 ——回收挥发性有机物的量(可再利用或进行废物处置),回收计量设备通过质量技术监督部门的强制检测后,其计量数据可作为认定依据,其他情况视作无回收量,以月计,g/mo;

O_2 ——为每月污染控制设备去除的挥发性有机物的量，以污染物处理设施进、出口的监督性监测数据或经过有效性审核的在线监测数据作为认定数据，如净化设施进口不具备检测条件，则按照环境保护行政主管部门相关要求和规定作为认定依据（其它情况视作无减排量），以月计，g/mo。

A.3 各涂装单元使用的涂料、稀释剂、密封胶及清洗溶剂等中挥发性有机物的总量，按式(A-3)计算：

式中：

I——各涂装单元使用的涂料、稀释剂、密封胶及清洗溶剂等中挥发性有机物的总量,以月计,g/mo;

n ——物料种类数；

M——含挥发性有机物的物料使用量, 以月计, g/mo;

C ——物料中挥发性有机物的含量%，以下来源可作为认定依据：

①企业原材料供货商提供的MS/DS文件中的挥发性有机物含量数据，如原材料供货商提供的MS/DS文件中的挥发性有机物含量数据为百分比范围，取其范围中值：

②有资质检测机构出具的有机类原辅材料的检测分析报告中挥发性有机物含量数据。

A.4 底漆总面积，按式(A-4)计算：

武中

S —底漆总面积, 以月计, $\text{m}^2/\text{mo.}$

S_0 ——单车底涂面积, $\text{m}^2/\text{辆}$, 以下来源可作为认定依据:

- ①以计算机辅助设计系统设计的车身本体面积作为底涂面积确定的首要依据；
 ②按式（A-5）或（A-6）计算；
 X—汽车产量，以月计，辆。

式中：

S_{01} ——单车底涂面积, $\text{m}^2/\text{辆};$

G_1 —车身本体净重, kg;

H_1 ——车身本体平均厚度, mm;

ρ_1 ——车身本体密度, kg/m^3 ;

式中：

S_{02} ——单车底涂面积, $\text{m}^2/\text{辆};$

G_2 ——电泳干膜净重, kg/辆;

H_2 ——电泳干膜平均厚度, m;

ρ_2 ——电泳涂料干膜密度, kg/m^3 。

附录 B
(规范性附录)
汽车制造表面涂装工艺措施和管理要求

- B. 1 涂料、稀释剂、固化剂、清洗溶剂、脱漆剂等含挥发性有机物的原辅材料应当逐步使用低毒、低挥发性和水性环境友好类产品。
- B. 2 涂料、稀释剂、固化剂、清洗溶剂、脱漆剂等含挥发性有机物的原辅材料在储存和输送过程中应保持密闭，使用过程中随取随开，用后应及时密闭，以减少挥发。
- B. 3 宜采用集中供料系统，无集中供料系统时，工作结束后应将剩余的涂料及含挥发性有机物的辅料送回调漆室或储存间。
- B. 4 对于各种表面涂装工艺，应采取有效措施收集滴落的涂料。在不进行涂装作业时，应将槽液（涂料及稀释剂）保存在密闭容器内。
- B. 5 表面涂装工序及涂装设备清洗应在密闭空间或设备中进行，产生的挥发性有机物经集气系统收集导入挥发性有机物处理设备或排放管道，达标排放。
- B. 6 表面涂装工艺设施、废气收集系统以及挥发性有机物处理设施应联动控制同步运行。
- B. 7 不同环节产生的废气如混合排放，混合前应分别达到表 1 的排放限值要求。
- B. 8 采用的挥发性有机物污染治理设施，应按审定的设计文件要求进行建设，并按相关要求进行规范的运行和维护管理，确保处理设施的稳定净化效果。
- B. 9 各种漆渣及废吸附剂等应作为危险废物进行管理，交由持有危险废物经营许可证的单位进行处置或综合利用，并按《危险废物转移联单管理办法》和湖南省危险废物管理的相关规定的要求，联单保存期限为 5 年，相关的合同、票据至少保存 3 年。
- B. 10 废溶剂、沾有涂料或溶剂的棉纱、抹布等固体废物应放入具有标识的密闭容器中，定期妥善安全处理、处置，并记录处理量和去向。
- B. 11 表面涂装工序应做以下记录，并至少保存 3 年。记录包括但不限于以下内容：
- (1) 每月各种含挥发性有机物原辅材料（涂料、稀释剂、固化剂、清洗剂等）的名称、购入量、使用量，回收量、处置量；
 - (2) 每种原辅材料中挥发性有机物的含量；
 - (3) 污染控制设备去除的挥发性有机物的量；
 - (4) 每月汽车底涂总面积。
- B. 12 配套挥发性有机物处理设施的表面涂装工序应做如下记录，并至少保存 3 年。记录包括但不限于以下内容：
- (1) 热力焚烧装置：燃料或电的消耗量，燃烧温度；
 - (2) 催化焚烧装置：催化剂种类、用量及更换日期，催化床层进、出口温度；
 - (3) 吸附装置：吸附剂种类、用量及更换/再生日期，操作温度；
 - (4) 其他污染控制设备，应记录主要操作参数及保养维护事项；
 - (5) 挥发性有机物污染治理设施、生产活动及工艺设施的运行时间。

附录 C
(规范性附录)
汽车维修表面涂装工艺措施和管理要求

- C. 1 推广使用低毒、低挥发性和水性涂料，使用涂料的挥发性有机物含量限值应符合 GB 24409 的规定。
- C. 2 有机溶剂在运输和储存过程中应保持密闭，使用过程随取随开，以减少挥发。
- C. 3 应设置专门的调漆室，并安装集气系统，保证调配环节产生的挥发性有机物经由集气系统导入污染控制设备，经处理后排放。
- C. 4 喷涂和烘干应在装有密闭排气系统的空间内作业，产生的挥发性有机物应经密闭排气系统导入挥发性有机物污染处理设备，经集中处理后排放，不得开放式喷涂、烘干。
- C. 5 喷涂和烘干设备与废气净化处理设施应设联动开关，确保喷涂和烘干设备与废气净化处理设施同步运转。
- C. 6 采用的挥发性有机物污染处理设施，应按审定的设计文件要求进行建设，并按相关要求进行规范的运行和维护管理，确保处理设施的稳定净化效果。
- C. 7 各种漆渣及废吸附剂应作为危险废物进行管理，交由持有危险废物经营许可证的单位进行处置或综合利用，并按《危险废物转移联单管理办法》和湖南省危险废物管理的相关规定的要求，联单保存期限为 5 年，相关的合同、票据至少保存 3 年。
- C. 8 废溶剂、沾有涂料或溶剂的棉纱、抹布等固体废物应放入具有标识的密闭容器中，定期妥善安全处理、处置，并记录处理量和去向。
- C. 9 表面涂装汽车维修企业应做如下记录，并至少保存 3 年。记录包括但不限于以下内容：
 - (1) 每月各种含挥发性有机物原辅材料（涂料、稀释剂、固化剂、清洗剂等）的使用量、回收和处置量；
 - (2) 每种含挥发性有机物原辅材料中挥发性有机物的含量；
 - (3) 喷烤漆房风量；
 - (4) 喷烤漆房的每月开启工作时间；
 - (5) 废旧材料、设施、设备的更换、维护、保养和处置记录。

附录 D
(规范性附录)
表面涂装(汽车制造及维修)挥发性有机物监测方法

D. 1 适用范围

- D. 1. 1 本附录规定了表面涂装(汽车制造及维修)行业排气中挥发性有机物(VOCs)的固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱监测方法。
- D. 1. 2 本方法适用于表面涂装(汽车制造及维修)排放标准中的控制因子苯、甲苯、二甲苯(间二甲苯、对二甲苯和邻二甲苯)、苯系物、总挥发性有机物(TVOCs)的测定,若非甲烷总烃和总挥发性有机物均要测定时,则优先推荐本附录方法测定总挥发性有机物。
- D. 1. 3 本方法苯系物是指以苯、甲苯、二甲苯(间二甲苯、对二甲苯和邻二甲苯)、乙苯、异丙苯、苯乙烯和三甲苯(1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯和1,3,5-三甲苯)合计。
- D. 1. 4 本方法总挥发性有机物(TVOCs)是指在非极性色谱柱上,保留时间在丙酮和1-十二烯之间的所有挥发性有机物(VOCs)浓度总和。以表面涂装(汽车制造及维修)行业的特征挥发性有机物浓度和其他未鉴定的挥发性有机物(以甲苯计)浓度的加和来计算。表面涂装(汽车制造及维修)行业的特征挥发性有机物主要包括:丙酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、苯、甲苯、二甲苯(间二甲苯,对二甲苯和邻二甲苯)、乙苯、异丙苯、苯乙烯和三甲苯(1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯和1,3,5-三甲苯)等。
- D. 1. 5 当采样体积为3 L时,苯、甲苯、二甲苯、苯系物、总挥发性有机物(TVOCs)的方法检出限均为0.015 mg/m³,测定下限均为0.06 mg/m³。

D. 2 方法原理

使用填充了合适吸附剂的吸附管直接采集固定污染源废气中挥发性有机物,将吸附管置于热脱附仪中进行热脱附,脱附气体经气相色谱分离后用质谱检测,根据质谱图和保留时间定性,外标法定量。

D. 3 试剂和材料

- 除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。
- D. 3. 1 甲醇:色谱纯或者等效级。
- D. 3. 2 4-溴氟苯(BFB): $\rho=50\ \mu\text{g/mL}$ 。
用于GC/MS性能检验。取适量色谱纯的4-溴氟苯(BFB)配制于一定体积的甲醇(D. 3. 1)中。

D. 3. 3 标准物质

- 挥发性有机物的标准物质可以使用气体标准物质,也可以使用液体标准物质。
- D. 3. 3. 1 气体标准物质
使用高压罐储存的气体标准物质,必须符合国家标准或国际权威机构认证的标准且在有效期内使用。标准气体的稀释建议使用动态稀释方法。
- D. 3. 3. 2 液体标准贮备溶液: $\rho=1000\ \mu\text{g/mL}$ 。
购买色谱纯的目标化合物,取一定体积用甲醇(D. 3. 1)稀释,配制成1000 μg/mL的标准贮备溶

液。也可购买市售有证混合标准溶液。

D. 3.4 替代物标准溶液: $\rho = 2000 \mu\text{g/mL}$ 或 $2500 \mu\text{g/mL}$, 市售有证替代物标准溶液(挥发性有机物分析专用)。也可选择目标化合物中色谱纯氘代物用甲醇(D. 3.1)配制。

D. 3.5 吸附采样管: 吸附采样管的材质为不锈钢。内填充吸附剂, 根据行业特征需求采用组合吸附剂。组合吸附剂组成为 Tenax GR、Carbopack B, 长度分别为 30、25 mm, 各吸附剂之间用未硅烷化的玻璃棉分隔开来。吸附剂比表面积如下: Tenax GR(比表面积 $35 \text{ m}^2/\text{g}$), Carbopack B(比表面积 $100 \text{ m}^2/\text{g}$)。常用的吸附剂的粒径一般为 60~80 目, 填充量不少于 200 mg。

D. 3.6 氦气: 纯度 $\geq 99.999 \%$ 。

载气气路中应安装氧气和有机物过滤器。这些滤料应根据厂商说明定期更换。

D. 3.7 氮气: 纯度 $\geq 99.999 \%$ 。

D. 4 仪器和设备

D. 4.1 毛细管气相色谱仪: 具有分流/不分流进样口, 能对载气进行电子压力控制, 可程序升温。

D. 4.2 质谱仪: 电子轰击(EI)电离源, 有全扫描(SCAN)/选择离子扫描(SIM)、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

D. 4.3 色谱柱: 可以根据需要选择内径 0.18 mm、0.25 mm、0.32 mm, $1.0 \mu\text{m}$ 膜厚, 20~60 m 长的 100 %甲基聚硅氧烷毛细柱或等效柱。

D. 4.4 热脱附装置: 能对吸附采样管进行热脱附, 并将脱附气用载气带入气相色谱-质谱仪, 脱附温度、脱附时间及流速可调。热脱附装置与气相色谱质谱仪相连部分和仪器内气体管路均应使用硅烷化不锈钢管, 并至少能在 50~150 °C 之间均匀加热。若具有冷冻聚焦功能冷阱的热脱附仪效果更佳。

D. 4.5 吸附管老化装置: 最高温度应达到 400 °C 以上, 最大载气流量至少能达到 100 mL/min, 流量可调。

D. 4.6 无油采样泵: 采样流量应能达到 20~200 mL/min, 采样泵最好采用具有恒定质量流量控制的采样泵。

D. 4.7 校准流量计: 在 5~500 mL/min 精确测定流量, 流量精度 2 %; 宜采用电子质量流量计。

D. 4.8 烟气预处理器: 集合制冷、烟尘过滤以及除湿功能一体化的烟气采样枪。主气路采用惰性材质或钛合金材质, 减少有机物的吸附。当进气温度过高时, 能将出口烟气温度控制低于 4 °C。

D. 4.9 一般实验室常用仪器和设备。

D. 5 样品

D. 5.1 吸附采样管的准备

新填装的吸附采样管应用老化装置或具有老化功能的热脱附仪老化, 老化温度 310 °C, 老化流量 50 mL/min。老化后的吸附采样管两端立即用密封帽密封, 放在密封袋或密封盒中保存。密封袋或密封盒存放于装有活性炭的盒子或干燥器中, 4 °C 保存。必要时, 采样前在老化好的吸附管中加入一定量(一般为校准曲线中间浓度)的替代物标准溶液, 加载方法参见 D. 6. 2. 2。

D. 5.2 样品采集

D. 5.2.1 有组织排放废气监测技术要求

D. 5.2.1.1 监测平台和监测孔要求

被监测方应按照《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) 和《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397) 的规定设置永久监测平台和监测孔。监测孔的直径在 90 mm~150 mm

之间，监测孔应开在烟道的负压段，若负压段下无法满足开孔需求，对正压下输送废气的烟道，应安装带有闸板阀的密封监测孔。

监测平台应设置在监测孔正下方 1.2 m~1.3 m 处，可操作面积不小于 2m^2 ，平台长度和宽度不小于 1.2 m，且不小于监测断面直径或当量直径的 1/3，监测平台的护栏高度不低于 1.2 m，监测平台应设置低压配电箱。监测平台与坠落高度基准面之间距离超过 2 m 时，应安装斜梯、转梯或电梯到达监测平台。

D. 5. 2. 1. 2 采样频次和采样时间

汽车制造及维修表面涂装工序中挥发性有机物（VOCs）多为间歇式产生与排放，具体的采样频次和采样时间参见《大气污染物综合排放标准》（GB 16297）的要求确定。

D. 5. 2. 1. 3 采样流程

(1) 装置连接后检查连接装置气密性，具体操作方法可采用手堵住连接管前端，看流量计是否迅速归零来验证。

(2) 采样前先不连接吸附采样管，用采样泵清洗采样连接管，使被测气体充满连接管。

(3) 采样连接管为不锈钢材质或惰性聚四氟乙烯管，采样管前端采用钛过滤芯或玻璃棉过滤水汽和粉尘。

(4) 对于外径为 6 mm 的不锈钢吸附采样管，采样流量推荐设定为 20~50 mL/min，每个样品至少采气 300 mL，吸附采样管如果监测 C6 以上挥发性有机物则样品采气量可达 2 L。废气温度较高，含湿量大于 2 %，目标化合物的安全采样体积不能满足样品采气 300 mL，影响吸附采样管的吸附效率时，应将吸附采样管冷却（0~5 °C）采样。

(5) 每批次样品至少需做一组穿透试验的样品采集。具体操作如下：在吸附管后再串联一根吸附管，同时采样和分析，用于监视是否穿透。当本批次样品中串联的后一支吸附管的分析结果超过前后两支吸附管之和的 10 %，则认为已发生穿透，本批次样品作废，需要适当减少采样体积重新采样分析。

D. 5. 2. 2 无组织排放废气监测技术要求

无组织排放废气监测技术要求参考《大气污染物无组织排放监测技术导则》（HJ/T 55）和《大气污染物综合排放标准》（GB 16297）等方法执行。

D. 5. 2. 3 采样点位

无组织大气污染物的监测采样按 HJ/T 55 的规定执行，为了确定浓度的最高点，实际监控点最多可设置 4 个，参照点设 1 个。

D. 5. 3 全程序空白采样

将密封保存的吸附采样管带到采样现场，同样品吸附管同时打开封帽接触现场环境空气，采样结束后与样品吸附管同时关闭封帽，然后按与样品相同的操作步骤进行处理和测定，用于检查从样品采集到分析全过程是否受到污染。

D. 5. 4 样品保存

采样完成后将密封的吸附采样管于 4 °C 避光保存，7 日内分析。

D. 6 分析步骤

D. 6. 1 仪器分析参考条件

D. 6. 1. 1 热脱附仪参考条件

吸附管初始温度：室温；干吹流量：50 mL/min；干吹时间：0.5 min；吸附管脱附温度：310 °C；吸附采样管脱附时间：3 min；脱附流量：50 mL/min。

如果废气中挥发性有机物或者水分含量高，应根据需要设置分流比。

注 1：目标化合物 100~1000 ng，分流比 30:1；吸附采样管初始温度：室温；干吹流量：50 mL/min；干吹时间：0.5 min；吸附采样管脱附温度：310 °C；吸附采样管脱附时间：3 min。

D. 6. 1. 2 毛细管柱气相色谱仪参考条件

进样口温度：220°C；柱流量（恒流模式）：1.0 mL/min；升温程序：初始温度 40°C，保持 2 min，以 8°C/min 的速度升温至 100°C，保持 2 min，以 30°C/min 的速度升温至 200°C，再以 40°C/min 的速度升温至 240°C，保持 1 min。

D. 6. 1. 3 质谱仪

D. 6. 1. 3. 1 质谱仪参考条件

扫描方式：全扫描；扫描范围：30~270 amu；离子化能量：70 eV；离子源温度：230 °C，接口温度 270 °C，其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

D. 6. 1. 3. 2 质谱性能检查

在空白吸附管中加入 4-溴氟苯（BFB）50 ng (D. 3. 2)，按照 D. 6. 1 仪器条件进行分析，得到的 BFB 质谱图各离子丰度应该满足表 D. 1 的规定，否则需对质谱仪的参数进行调整或者考虑清洗离子源等，以满足表 D. 1 的规定。

表 D. 1 BFB 进行质谱调谐时各离子的峰及强度

质量数	相对强度	质量数	相对强度
50	质量数 95 的 8.0~40.0 %	174	质量数 95 的 50.0 %~120 %
75	质量数 95 的 8.0~40.0 %	175	质量数 174 的 4.0 %~9.0 %
95	基峰，100 %	176	质量数 174 的 93.0 %~101 %
96	质量数 95 的 5.0~9.0 %	177	质量数 176 的 5.0 %~9.0 %
173	<质量数 174 的 2.0 %	/	/

D. 6. 2 校准

D. 6. 2. 1 校准系列配制

分别准确移 0.25、0.50、1.00、2.50、5.00 mL 标准贮备溶液 (D. 3. 3. 2) 至 5 mL 容量瓶，用甲醇稀释定容至标线，配制成浓度为 50.00、100.0、200.0、500.0、1000 μg/mL 的混合标准溶液。分析时热脱附仪应设置分流比，推荐分流比为 30:1。

D. 6. 2. 2 样品加载

将老化好的吸附管装到热脱附样品加载平台上（注意吸附管进气端朝向注射器），用微量注射器取 1.0 μL 混合溶液 (D. 6. 2. 1) 注入空白吸附管，用 50 mL/min 的氮气 (D. 3. 7) 吹扫吸附管 2 min，迅

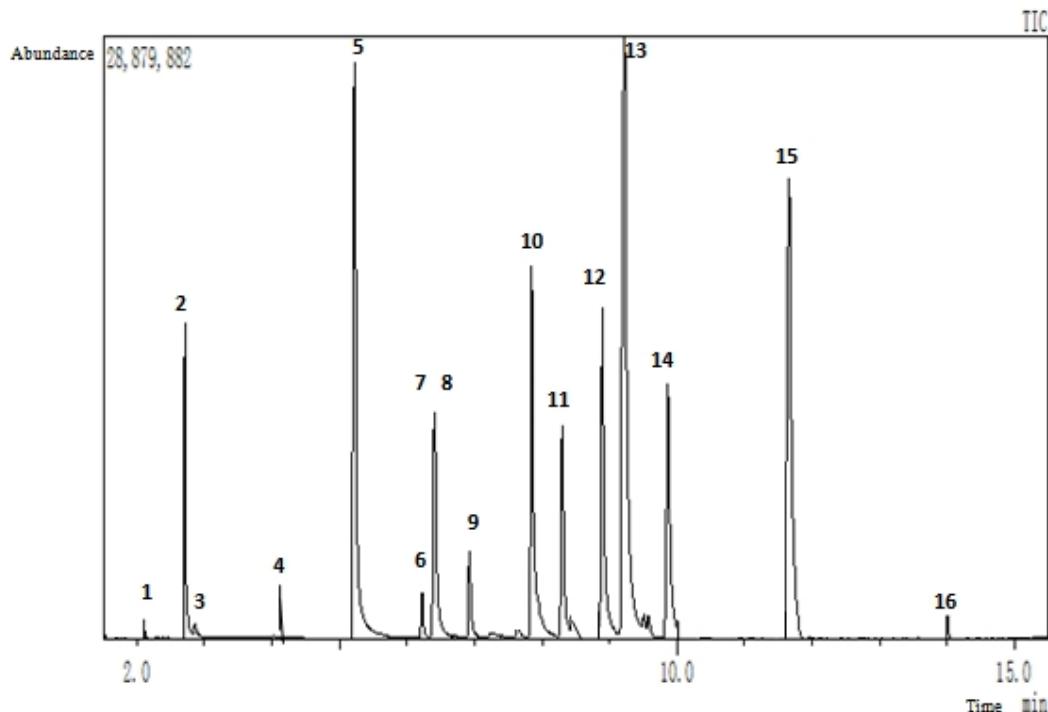
速取下吸附管，用密封帽将吸附管两端密封，得到含量为 50.00、100.0、200.0、500.0、1000 ng 的校准系列吸附管。

注 2：如果没有标样加载平台，可用如下方式进行标样加载：将老化好的吸附管连接于气相色谱仪的填充柱进样口，设定进样口温度为 50 ℃，用微量注射器分别注射 1.0 μL 混标溶液（D. 6. 2. 1），用 50 mL/min 的流量通载气 2 min，迅速取下吸附管，用密封帽将吸附管两端密封，得到校准系列吸附管。

D. 6. 2. 3 校准曲线绘制

将校准曲线系列吸附管放进热脱附仪，按照 D. 6. 1 仪器参考条件，依次从低浓度到高浓度进行分析测定，根据目标物浓度和目标物总离子流图峰面积（或峰高）比，用相对响应因子绘制校准曲线。

D. 6. 2. 4 挥发性有机物的参考标准总离子图见图 D. 1。



1. 丙酮；2. 乙酸乙酯；3. 苯；4. 甲苯；5. 乙酸丁酯；6. 乙苯；7. 对二甲苯-间二甲苯；8. 邻二甲苯；9. 苯乙烯；
10. 乙二醇单丁醚；11. 异丙苯；12. 1, 3, 5-三甲苯；13. 1, 2, 4-三甲苯；14. 1, 2, 3-三甲苯；15. 1-十二烯

图 D. 1 挥发性有机物参考标准总离子图

D. 6. 3 样品分析

参照标样加载步骤（D. 6. 2. 2），按照仪器参考条件（D. 6. 1），对样品进行分析。

D. 6. 3. 1 定性分析

以质谱图和保留时间比较进行定性。

D. 6. 3. 2 定量分析

根据校准曲线法（液体标准线性相关系数一般应达到 0.995）计算目标组分的含量。

D. 6. 4 全程序空白试验

按与样品分析相同的操作步骤分析全程序空白样品。

D.7 结果计算与表示

D. 7.1 计算公式

气体中目标化合物浓度按照公式 (D-1) 进行计算。

式中: w ——气体中被测组分的质量浓度, mg/m^3 ;

C_1 —由校准曲线计算的被测组分的质量, ng;

C_0 ——由校准曲线计算的试剂空白管中被测组分的质量, ng;

V_{nd} ——标准状态下(101.325 kPa, 273.15 K)的采样体积, L。

D. 7.2 结果表示

当测定结果小于 1.0 mg/m^3 时，保留到小数点后三位；大于等于 1.0 mg/m^3 时，保留三位有效数字。

D. 8 精密度和准确度

D. 8. 1 精密度

分别对空白样品管中加标量为 50.0 ng 和 500 ng 的样品进行了测定，实验室相对标准偏差范围分别为 1.5 %~4.3 % 和 0.5 %~4.0 %。

D. 8.2 准确度

分别对空白样品管中加标量为 50.0 ng 和 500 ng 的样品进行了准确度测定，加标回收率范围分别为 85 %~107 % 和 87 %~104 %。

D.9 质量保证和质量控制

D. 9.1 实验室空白

空白样品使用前应充分老化采样管，以去除样品残留，残留量应低于检出限。

D. 9.2 全程序空白

每批样品应至少做一个全程序空白样品，全程序空白样品中目标化合物浓度应低于方法检出限。当数据可疑时，应对本批数据进行核实和检查。

D. 9.3 相对偏差

采样前后的流量相对偏差应在 10 %以内。

D. 9.4 吸附采样管的穿透试验

串联两支吸附采样管采样。如果在后一支采样管中检出目标物的量大于总量的 10 %，则认为采样管穿透，本次采集的样品无效，应更换采样管或减少采样体积重新采样。