

ICS 13.020.40
Z 60

DB52

贵 州 省 地 方 标 准

DB 52/ 864—2013
代替 DB52/ 12-1999

贵州省环境污染物排放标准

Emission standards for environmental pollutants in GuiZhou province

2013 - 12 - 13 发布

2014 - 01 - 01 实施

贵州省环境保护厅
贵州省质量技术监督局 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语与定义	2
4 污染物排放控制要求	3
5 污染物监测要求	10
附录 A（规范性附录） 甲醇的测定气相色谱法	13
附录 B（规范性附录） 等效排气筒有关参数计算	17
附录 C（规范性附录） 最高允许排放速率的内插与外推	18

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》给出的规则起草。

请注意：本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

为了防治环境污染，保护和改善环境，保障人体健康，促进环境、经济与社会的可持续发展，依据《中华人民共和国环境保护法》第十条的规定，对DB52/ 12-1999进行修订。本标准与DB52/ 12-1999相比，主要修改如下：

- 修改了适用范围（1999年版的第1章；本版的第1章）；
- 修改了规范性引用文件（1999年版的第2章；本版的第2章）；
- 增加了部分术语的定义（1999年版的第3章；本版的第3章）
- 取消了按污水排放去向分级控制的规定，调整了标准分级，取消了污染源时间段分级标准（1999年版的4.1.1和4.1.2；本版的4.1.1、4.1.2和4.1.4）；
- 取消了大气污染物的第三级排放标准（1999年版的第4.2.1；本版的4.2.1）；
- 增加大气污染物最高允许排放浓度和无组织排放监控浓度限制（见本版的4.2.3）；
- 取消了固体废物的处置（1999年版的4.3）；
- 调整了控制排放的污染物项目和污染物排放控制要求（1999年版的4.1.2和4.2.2；本版的4.1.3和4.2.3）；
- 更新部分污染物项目的分析方法（1999年版的5.1和5.2；本版的5.1和5.2）。

自本标准实施之日起，DB52/ 12-1999废止。

本标准于2013年12月11日经贵州省人民政府黔府函[2013]263号文批复同意，并于2014年1月1日起实施。

本标准为全文强制。

本标准与国家污染物排放标准互为补充；国家污染物排放标准与本标准适用范围重叠的，从严执行。

本标准由贵州省环境保护厅提出并归口。

本标准起草单位：贵州省环境科学研究设计院。

本标准主要起草人：刘永霞、黄代宽、刘晓静、孙幼萍、周思、余志、张琳。

本标准于1987年7月1日首次发布，1991年根据国家标准体制的要求，统一改号为DB52/ 12-1991，1999年第一次修订，2013年第二次修订。

贵州省环境污染物排放标准

1 范围

本标准规定了贵州省水污染物和固定污染源大气污染物排放的术语与定义、污染物排放控制要求和污染物监测要求。

本标准适用于贵州省辖区内向环境排放水和大气污染物的一切排污单位,以及建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工验收及其建成投产后的排放管理。

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。

- GBZ/T 160.1 工作场所空气有毒物质测定 铍及其化合物
- GBZ/T 160.13 工作场所空气有毒物质测定 锰及其化合物
- GB 3095 环境空气质量标准
- GB 3838 地表水环境质量标准
- GB 5468 锅炉烟尘测试方法
- GB/T 11896 水质氯化物的测定硝酸银滴定法
- GB/T 11911 水质铁、锰的测定火焰原子吸收分光光度法
- GB/T 14671 水质 钡的测定 电位滴定法
- 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 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 16297 大气污染物综合排放标准
- HJ/T 28 固定污染源排气中氰化氢的测定 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法
- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ/T 84 水质无机阴离子的测定离子色谱法
- HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范
- HJ/T 343 水质氯化物的测定硝酸汞滴定法(试行)
- HJ/T 345 水质铁的测定邻菲罗啉分光光度法(试行)
- HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定
- HJ 494 水质采样技术指导
- HJ 495 水质采样方案设计技术规定
- HJ 533 环境空气和废气氨的测定纳氏试剂分光光度法
- HJ 540 环境空气和废气砷的测定二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)
- HJ 541 黄磷生产废气气态砷的测定二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
- HJ 546 环境空气五氧化二磷的测定抗坏血酸还原—钼蓝分光光度法(暂行)
- HJ 602 水质钡的测定石墨炉原子吸收分光光度法
- HJ 603 水质钡的测定火焰原子吸收分光光度法

3 术语与定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

污水 waste water

在生产、经营与生活活动中排放的水的总称。

3.2

污水排放量 polluted water emission

在完成生产过程经废水末端处理设施处理之后，排向地表水体或者污水处理厂的污水量。

3.3

现有企业 existing enterprises

本标准实施之日前，已建成投产或者环境影响评价文件已通过审批的企业及设施。

3.4

新建企业 new enterprises

本标准实施之日起通过环境影响评价文件审批的新建、改建和扩建建设项目的企业。

3.5

一切排污单位 all pollutant emissions units

本标准适用范围所包括的一切排污单位。

3.6

标准状态 standard state

温度为273 K，压力101325 Pa时的状态，本标准规定的各项标准值，均以标准状态下的干烟气为基准。

3.7

排气筒高度 emission pipe height

自排气筒（其主体建筑构造）所在地平面至排气筒出口处的高度。

3.8

大气污染物排放浓度 emission concentration of air pollutant

标准状态下，排气筒中每 m^3 干排气中所含大气污染物的质量，单位 mg/m^3 。

3.9

最高允许排放浓度 maximum acceptable emission concentration

一定高度的排气筒中污染物任何1 h浓度平均值不得超过的值，单位 mg/m^3 。

3.10

大气污染物排放速率 air pollutant emission concentration

一定高度的排气筒任何1 h排放污染物的质量，单位 kg/h 。

3.11

最高允许排放速率 maximum acceptable emission rate

一定高度的排气筒中污染物任何1 h浓度平均值不得超过的值，单位 kg/h 。

3.12

单位周界 unit border

单位与外界环境接界的边界。通常依据法定手续确定边界，若无法定手续，则按目前的实际边界确定。

3.13

无组织排放 fugitive emission

大气污染物不经过排气筒的无规则排放。

3.14

无组织排放监控点浓度限值 monitoring concentration threshold of fugitive emission

标准状态下，监控点（根据HJ/T 55确定）的大气污染物浓度在任何1 h的平均值不得超过的值，单位 mg/m^3 。

4 污染物排放控制要求

4.1 水污染物排放标准

4.1.1 污水排放区控制要求

4.1.1.1 禁止排放区

GB 3838中的 I、II 类水域及 III 类水域中的饮用水源二级保护区、游泳区及其他需特殊保护区域；禁止排放区水域禁止新建排污口和直接排入污水；已有排污口的排水应在确保浓度达标的前提下，实行污染物总量控制，以保证受纳水域水质符合规定用途的水质标准。

4.1.1.2 允许排放区

GB 3838 中的 III 类（划定的饮用水源二级保护区、游泳区及其他需特殊保护区域除外）、IV 类、V 类水域；允许排放区水域允许设置污水排污口，但必须达到本标准规定的排放标准。

4.1.1.3 污水排放区的划定

省辖市(州)环境保护行政主管部门负责根据本辖区内各类地表水执行的水质标准类别(I~V类),提出本辖区内的禁止排放区、允许排放区划分方案,报省环境保护行政主管部门批准;未划定类别的,禁止直接排入污水。

4.1.2 标准分级

4.1.2.1 第一类污染物最高允许排放浓度不分级。

4.1.2.2 第二类污染物最高允许排放浓度按照排水去向分为一级和二级,其中直接排入地表水体的污水执行一级排放标准,排入集中式污水处理厂的污水执行二级排放标准。

4.1.3 控制要求

4.1.3.1 第一类污染物在车间(或者车间处理设施)排口取样和排污单位排口同时采样,其最高允许排放浓度应符合表1规定(采矿行业的尾矿坝出水口不得视为车间排放口)。

4.1.3.2 第二类污染物在排放单位排放口采样,其最高允许排放浓度应符合表2规定。

表1 第一类水污染物最高允许排放浓度

项目名称	最高允许排放浓度
镉及其化合物(以镉计) mg/L	0.5

表2 第二类水污染物最高允许排放浓度

项目名称	限值	
	一级	二级
甲醇 mg/L	3	15
钡及其化合物 mg/L	5	10
铁及其化合物 mg/L	1	6
氯化物 mg/L	250	450

4.1.4 标准值实施时段

4.1.4.1 自本标准实施之日起,新建、改建、扩建项目(以环境影响报告书(表)的批准之日期为准)以及现有(含在建)排放第一类污染物污水企业,执行表1规定的排放标准。

4.1.4.2 本标准实施之日前已建成的排放第二类污染物污水企业,自2015年1月1日起执行本标准。

4.1.4.3 本标准实施之日起,新建、改建、扩建排放第二类污染物污水企业,执行表2规定的排放标准。

4.1.4.4 至标准颁布之日仍在建(包括改、扩建)的排放第二类污染物单位,水污染物的排放在环境保护竣工验收报告批复日期起一年后执行本标准。

4.1.5 其他规定

4.1.5.1 本标准未涉及的其他污染物最高允许排放浓度和其他行业最高允许排水量执行国家和地方标准。

4.1.5.2 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

排水量排放浓度，并以水污染物基准排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。

4.1.5.3 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者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）换算水污染物基准排水量排放浓度：

$$\rho_{\text{基}} = \frac{Q_{\text{总}}}{\sum Y_i \cdot Q_{i\text{基}}} \cdot \rho_{\text{实}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\rho_{\text{基}}$ 一水污染物基准排水量排放浓度，mg/L；

$Q_{\text{总}}$ 一排水总量， m^3 ；

Y_i 一产品产量，t；

$Q_{i\text{基}}$ 一单位产品基准排水量， m^3/t ；

$\rho_{\text{实}}$ 一实测水污染物排放浓度，mg/L。

注：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 大气污染物排放标准

4.2.1 控制区划分

本标准规定对现有污染源进行控制区划分。

4.2.1.1 一类控制区指依据 GB 3095 划分的一类区，一类区为自然保护区、风景名胜区和其它需要特殊保护的区域。

4.2.1.2 二类控制区指依据 GB 3095 划分的二类区，二类区为居住区、商业交通居民混合区、文化区、工业区和农村地区。

4.2.2 标准分级

本标准对现有污染源最高允许排放速率进行分级控制，分为一级标准和二级标准，按污染源所在的环境空气质量控制区类别，执行相应级别的排放速率标准。

4.2.2.1 位于一类区的污染源执行一级排放标准，并禁止新建、改建、扩建排放大气污染物的单位。

4.2.2.2 位于二类区的污染源执行二级排放标准。

4.2.3 标准值

4.2.3.1 自 2014 年 01 月 01 日~2016 年 01 月 01 日止，现有固定污染源（本标准实施之日以前已经存在或者环境影响评价文件已经批复的项目）执行表 3 规定的排放标准，自 2016 年 01 月 01 日后，位于二类区的现有固定污染源执行表 4 规定的排放标准。

表3 现有固定污染源大气污染物排放标准

序号	污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	最高允许排放速率 (kg/h)			无组织排放监控 浓度限值
			排气筒高度 (m)	一级	二级	浓度 (mg/m ³)
1	硫化氢	10.0	15	0.10	0.20	0.050
			20	0.20	0.40	
			30	0.60	1.20	
			40	1.05	2.10	
			50	1.65	3.25	
			60	2.35	4.70	
			70	3.20	6.40	
			80	5.00	10.00	
			90	6.40	12.80	
			100	7.90	15.80	
2	氨气	30	15	1.70	3.40	1.00
			20	3.40	6.80	
			30	10.20	20.40	
			40	17.85	35.70	
			50	28.05	55.25	
			60	39.95	79.90	
			70	54.40	108.80	
			80	85.00	170.00	
			90	108.80	217.60	
			100	134.30	268.60	
3	氰化物	2.5 (按 CN 计氰化物, 其中氰化氢不得高于 1.9, 氰化氢的排放标准按照 GB 16297 执行)	15	禁止排放		0.050 (按 CN 计氰化物, 其中氰化氢不得高于 0.024)
			20	禁止排放		
			25	0.20	0.40	
			30	0.51	1.02	
			40	0.89	1.79	
			50	1.40	2.76	
			60	2.00	4.00	
			70	2.72	5.44	
			80	4.25	8.50	
			90	5.44	10.88	
4	五氧化二磷	20	15	0.85	1.70	0.50
			20	1.70	3.40	
			30	5.10	10.20	
			40	8.93	17.85	
			50	14.03	27.63	
			60	19.98	39.95	

表 3 现有固定污染源大气污染物排放标准 (续)

序号	污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	最高允许排放速率 (kg/h)			无组织排放监控浓度限值
			排气筒高度 (m)	一级	二级	浓度 (mg/m ³)
4	五氧化二磷	20	70	27.20	54.40	0.50
			80	42.50	85.00	
			90	54.40	108.80	
			100	67.15	134.30	
5	砷及其无机化合物	2.0(以 As 计)	15	禁止排放	0.17	0.05
			20		0.34	
			30		1.02	
			40		1.79	
			50		2.76	
			60		4.00	
			70		5.44	
			80		8.50	
			90		10.88	
			100		13.43	
6	锑及其化合物	20.0(以 Sb 计)	15	1.00	2.00	0.5
			20	2.00	4.00	
			30	6.00	12.00	
			40	10.50	21.00	
			50	16.50	32.50	
			60	23.50	47.00	
			70	32.00	64.00	
			80	50.00	100.00	
			90	64.00	128.00	
			100	79.00	158.00	
7	锰及其无机化合物	20.0(以 Mn 计)	15	0.30	0.60	0.15
			20	0.60	1.20	
			30	1.80	3.60	
			40	3.15	6.30	
			50	4.95	9.75	
			60	7.05	14.10	
			70	9.60	19.20	
			80	15.00	30.00	
			90	19.20	38.40	
			100	23.70	47.40	

4.2.3.2 自本标准实施之日起，新建、改建、扩建项目执行表4规定的排放标准。

表4 新污染源大气污染物排放标准

序号	污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	最高允许排放速率 (kg/h)			无组织排放监控浓 度限值 (mg/m ³)
			排气筒高度 (m)	一级	二级	
1	硫化氢	10.0	15	禁止排放	0.18	0.05
			20		0.36	
			30		1.08	
			40		1.89	
			50		2.93	
			60		4.23	
			70		5.76	
			80		9.00	
			90		11.52	
			100		14.22	
2	氨气	20.0	15	禁止排放	3.06	1.00
			20		6.12	
			30		18.36	
			40		32.13	
			50		49.73	
			60		71.91	
			70		97.92	
			80		153.00	
			90		195.84	
			100		241.74	
3	氰化物	2.5 (按CN计氰化物, 其中氰化氢不得高于1.9, 氰化氢的排放标准按照GB16297执行)	15	禁止排放	禁止排放	0.045 (按CN计氰化物, 其中氰化氢不得高于0.024)
			20		禁止排放	
			25		0.30	
			30		0.92	
			40		1.61	
			50		2.49	
			60		3.60	
			70		4.90	

表 4 新污染源大气污染物排放标准(续)

序号	污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	最高允许排放速率 (kg/h)			无组织排放监控浓度 限值 (mg/m ³)
			排气筒高度 (m)	一级	二级	
3	氰化物	2.5 (按 CN 计氰化物, 其中氰化氢不得高于 1.9, 氰化氢的排放标准按照 GB16297 执行)	80	禁止排放	7.65	0.045 (按 CN 计氰化物, 其中氰化氢不得高于 0.024)
			90		9.79	
			100		12.09	
4	五氧化二磷	15	15	禁止排放	1.53	0.135
			20		3.06	
			30		9.18	
			40		16.07	
			50		24.86	
			60		35.96	
			70		48.96	
			80		76.50	
			90		97.92	
			100		120.87	
5	砷及其无机化合物	1.50	15	禁止排放	0.15	0.045
			20		0.31	
			30		0.92	
			40		1.61	
			50		2.49	
			60		3.60	
	70	4.90				
	80	7.65				

表 4 新污染源大气污染物排放标准 (续)

序号	污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	最高允许排放速率 (kg/h)			无组织排放监控浓度限值 (mg/m ³)
			排气筒高度 (m)	一级	二级	
5	砷及其无机化合物	1.50	90	禁止排放	9.79	
			100		12.09	
6	锑及其化合物	15.0 (以 Sb 计)	15	禁止排放	1.80	0.05
			20		3.60	
			30		10.80	
			40		18.90	
			50		29.25	
			60		42.30	
			70		57.60	
			80		90.00	
			90		115.20	
			100		142.20	
7	锰及其无机化合物	15.0 (以 Mn 计)	15	禁止排放	0.51	0.15
			20		1.02	
			30		3.06	
			40		5.36	
			50		8.29	
			60		11.99	
			70		16.32	
			80		25.50	
			90		32.64	
			100		40.29	

4.2.4 其他规定

4.2.4.1 企业内有排放同种污染物的多根排气筒，按合并后的一根代表性排气筒高度确定全厂应执行的最高允许排放速率限值，计算方法见附录 B。

4.2.4.2 排气筒高度处于表 3 所列的两个排气筒高度之间时，其执行的最高允许排放速率以内插法计算，内插法计算式见本标准附录 C。

4.2.4.3 若排气筒的高度大于或者低于本标准列出的最大值或者最小值时，以外推法计算其最高允许排放速率，外推法计算公式见附录 C。

4.2.4.4 排气筒高度应最少高出周围 200 m 半径范围内的建筑物 5 m 以上。不能达到该要求的排气筒，应按其高度对应的排放速率限值的 50% 执行。

4.2.4.5 排放氰化物的排气筒不得低于 25 m。其他大气污染物的排气筒高度不应低于 15 m；若某项目的排气筒高度必须低于 15 m，排气筒中大气污染物排放速率限制应按 4.2.4.3 外推结果的 50% 执行。

5 污染物监测要求

5.1 水污染物监测

5.1.1 污水样品采集应符合 HJ 494 和 HJ 495 规定。

5.1.2 样品的保存应符合 HJ 493 的规定。

5.1.3 对企业污染物排放情况进行监测的点位、频次等要求，按 HJ/T 91 规定执行。

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

5.1.5 统计

企业的原辅材料使用量、产品产量等以法定月报表或者年报表为准。

5.1.6 分析方法

对企业排放水污染物浓度的测定采用表5所列的方法标准。

表5 水污染物浓度测定方法

序号	污染物项目	测定方法	方法来源
1	镉	5-Br-PADAP 光度法	见《水和废水监测分析方法》（第四版） （增补版）中国环境科学出版社 2002
		原子荧光法	
		火焰原子吸收法	
2	甲醇	气相色谱法	见附录 A1
3	氯化物 (以氯离子计)	硝酸银滴定法	GB/T 11896
		硝酸汞滴定法（试行）	HJ/T 343
		离子色谱法	HJ/T 84
4	总铁	火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11911
		邻菲罗啉分光光度法（试行）	HJ/T 345
5	钡	火焰原子吸收分光光度法	HJ 603
		石墨炉原子吸收分光光度法	HJ 602
		电位滴定法	GB/T 14671

注：暂采用附录所列方法，待国家发布相应的方法标准并实施后，执行国家标准

5.2 大气污染物监测

5.2.1 采样

大气污染物的采样按 GB/T 5468、GB/T 16157 执行。

5.2.2 采样点

排气筒同污染物监测的采样点相关要求按 GB/T 5468、GB/T 16157 执行；无组织排放监测的采样点相关要求按 HJ/T 55 执行。

5.2.3 时间和频率

5.2.3.1 排气筒中废气的采样以连续 1 h 的采样获取平均值或者在 1 h 内以等时间间隔采集 4 个样品并计平均值。

5.2.3.2 无组织排放监控点采样需在上风向设参照点和设置周界外浓度最高点。一般采用连续 1 h 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用短时间采集样品，应实行等时间间隔采样，采集 4 个样品计平均值。

5.2.3.3 若某排气筒的排放为间断性排放，排放时间小于1 h，应在排放时段内实行连续采样，或者在排放时段内以等时间间隔采样4个样品，并计平均值；若某排气筒的排放为间断性排放，排放时间大于1 h，则应在排放时段内按前述排气筒中废气采样要求采样。当进行污染事故排放监测时按需要设置的采样时间和频率不受上述要求限制。

5.2.3.4 建设项目环境保护设施竣工验收监测的采样时间和频率按环境保护部制定的建设项目环境保护设施竣工验收监测技术要求(试行)进行。

5.2.4 监测分析要求

5.2.4.1 在对污染源进行监督性监测，采样期间的工况应与正常的运行工况相同，排污单位的人员和实施监测的人员都不应任意改变正常的运行工况。

5.2.4.2 建设项目环境保护设施竣工验收监测工况要求按环境保护部制定的建设项目环境保护设施竣工验收监测技术要求进行。

5.2.5 排气量的测定

排气量的测定应与排放浓度的采样监测同步，排气量的测定方法按GB/T 16157执行。

5.2.6 分析方法

污染物的分析方法按国家标准和国家环保部规定执行，见表6。

表6 大气污染物浓度测定方法

序号	污染物项目	测定方法	方法来源
1	硫化氢	气相色谱法	GB/T 14678
2	氨气	纳氏试剂分光光度法	HJ 533
3	氰化氢	异烟酸—吡啶啉酮分光光度法	HJ/T 28
4	氰化物	硝酸银滴定法	采样方法见 GB/T 16157；分析方法见《空气和废气监测分析方法》（第四版）（增补版）中国环境科学出版社2002
		异烟酸—吡啶啉酮分光光度法	
		异烟酸—巴比妥酸分光光度法	
		催化快速法	
5	五氧化二磷	抗坏血酸还原—钼蓝分光光度法（暂行）	HJ 546
6	砷及其无机化合物	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)	HJ 540 HJ 541
7	锑及其化合物	分光光度法	GBZ/T 160.1
8	锰及其无机化合物	原子吸收分光光度法	GBZ/T 160.13

附 录 A
(规范性附录)
甲醇的测定气相色谱法

A.1 方法原理

本方法采用直接进水样方法,用氢火焰离子化检测器(FID)气相色谱法测定水和废水中甲醇含量,以保留时间定性,峰高或者峰面积外标法定量。

A.2 适用范围

本方法适用于测定水和废水中的甲醇含量。

A.3 仪器

A.3.1 气相色谱仪,配火焰离子化检测器和数据处理系统,手动或者自动进样。

A.3.2 DB—WAX 30 m×0.53 mm×1.0 μm 毛细管柱。

A.3.3 40 ml 采样瓶。

A.3.4 2 ml 进样小瓶。

A.3.5 10 μl 微量注射器。

A.3.6 100 μl 定量注射器。

A.3.7 500 μl 定量注射器。

A.4 试剂

A.4.1 蒸馏水

在分析物质的方法检出限(MDL)观察不到干扰物的水。

A.4.2 甲醇

分析纯。

A.4.3 标准储备溶液

在一干净的2 ml 进样小瓶中,先加入1 ml 的蒸馏水,再加入1 μl 的甲醇分析纯,配成浓度为790 mg/L 的标准储备溶液,此储备液在4 ℃,可保存六个月。

A.4.4 储备液在六个月后更换,如果和校核标准比较,表明有问题时则须立即更换。

A.5 分析步骤

A. 5. 1 标准曲线的制作

用蒸馏水稀释配制标准，单位：mg/L。

A. 5. 1. 1 取8个1 ml容量小瓶，先分别加入蒸馏水少许，再依次加入标准贮备液1.0 L、2.0 L、5.0 L、10.0 L、20.0 L、50.0 L、100.0 L、200.0 L，再稀释至刻度，配成一系列标准溶液。

A. 5. 1. 2 从低至高依次进样1.0 μl，以甲醇的峰高或者峰面积积分，绘制校对曲线。

$$Y=aX+b \dots\dots\dots (A. 1)$$

A. 5. 2 气相色谱条件

进样口温度：200 ℃；检测器温度：200 ℃；柱温：60 ℃；流速：8 ml/min；点燃氢焰；等仪器稳定，基线走平后，进行分析。

A. 5. 3 水样的测定

取水样适量（1~1.5 ml）于2ml进样小瓶中，抽取1 μl直接注入色谱仪进行分析；如果超过标准曲线，则稀释进样。

一般按以下分析顺序进行分析：①初始校准曲线或者线性校正点；②方法空白；③实验室空白加标；④样品分析；⑤样品平行；⑥样品分析；⑦样品平行；⑧样品加标；⑨样品加标平行；⑩线性校正点。

A. 5. 4 质量控制

A. 5. 4. 1 在处理任一样品前，分析人员应通过以蒸馏水为试剂空白的分析，证明来自分析系统、玻璃器皿及试剂的干扰是在控制中的。每次提取一组样品或者更换试剂，应分析试剂水空白作为经常的实验室玷污的安全防备。空白样品应经过样品制备和测量步骤的所有阶段。

A. 5. 4. 2 对每批分析的样品（多至20个样品）必须分析试剂空白、空白加标、样品加标和样品加标平行双样或者平行双样。空白和加标样品必须经过样品制备和测量步骤的所有阶段。每12 h，在进行样品分析前进行一次校准标样的分析以验证校准曲线和保留时间。

A. 5. 4. 3 每一批样品必须有一个空白加标样品，空白加标回收率必须在80%~120%。

$$\text{回收率}=100\% \times (\text{SSR}-\text{SR}) / \text{SA} \dots\dots\dots (A. 2)$$

式中：

SSR 一加标样品测定浓度；

SR 一样品测定浓度；

SA 一加标量。

A. 5. 4. 4 每一批样品必须有一个加标样品，加标回收率必须在70~130%。

A. 5. 4. 5 每一批样品必须分析一个平行样，平行样相对百分误差控制在20%以内。

$$RPD = \frac{2 \times (D1 - D2)}{D1 + D2} \times 100\% \dots\dots\dots (A. 3)$$

式中：

RPD —相对百分误差；

D1 —第一次样品测定值；

D2 —第二次样品测定值。

A.6 结果表示

A.6.1 直接进样的计算：

$$C = [(a \times A + b)] \times D \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

C —样品浓度 (mg/L)；

a —校正曲线斜率；

A —样品峰面积；

b —校正曲线截距；

D —稀释倍数。

A.7 精密度和准确度

A.7.1 以浓度为15.8 mg/L的实际标准溶液进行甲醇水样方法准确度的测定和以加标浓度为15.8 mg/L的实际样品进行甲醇水样方法准确度的测定，见表A.1。

表A.1 甲醇水样方法精密度和准确度的测定

精密度		准确度		
样品	测定值 (mg/L)	样品	测定值 (mg/L)	加标回收率 (%)
第1次进样	14.9066	第1次进样	13.8508	87.66%
第2次进样	15.1144	第2次进样	14.0096	88.67%
第3次进样	15.1435	第3次进样	14.3552	90.86%
第4次进样	14.9319	第4次进样	13.9648	88.38%
第5次进样	14.8674	第5次进样	14.7372	93.27%
第6次进样	14.9279	第6次进样	14.9373	94.55%
第7次进样	15.3769	第7次进样	15.0378	95.18%
第8次进样	14.6769	第8次进样	15.1007	95.57%
平均值 (mg/L)	14.9932	标准值	15.8000	
标准偏差 (SD)	0.2124	回收率均值		91.77%
变异系数 (CV)	1.42%			

A.8 注意事项

A.8.1 在运输及贮存期间，挥发性有机物（特别是氯氟烃类和二氯甲烷）通过样品容器衬垫的扩散可以使样品受到污染。用试剂水制备现场样品空白，经过采样及以后的贮存和处理步骤，可用于检查这种污染。

A. 8. 2 剩余的污染可能发生在异常浓度样品的分析中。为了减少潜在的剩余物，样品的注射针必须在每个样品之间用合适的溶剂冲洗。无论何时遇到异常浓度样品，都应随之用溶剂空白来检查是否有交叉污染。

A. 8. 3 火焰离子化检测器（FID）是非选择性检测器。样品中许多非目标化合物的存在对分析是一种潜在的干扰。水峰、丙酮、异丙醇、乙醇、乙腈、丙烯腈、丙烯醛等对实验没有干扰。

A. 8. 4 实验结束后需烘烤色谱柱1 h，以防色谱柱的污染。也可用极性或者非极性的溶剂进行淋洗，如甲醇、丙酮或者二氯甲烷，推荐使用二氯甲烷。

A. 8. 5 水样的保存方法

甲醇是挥发性有机物，用标准40 mL玻璃螺旋盖VOA小瓶，聚四氟乙烯表面涂有硅酮的垫片。采集样品时须将液体和固体慢慢地倒入到小瓶中，这样可减少由于搅拌而引起挥发性化合物的逸出，装样时不留气泡。如果需要长时间保存，可调节pH值为4~5，冷却至4℃，可保存14天。

附 录 B
(规范性附录)
等效排气筒有关参数计算

B.1 当同一地点有数个排气筒排放同一种污染物,其距离小于该两个排气筒的高度之和时,应以一个等效排气筒代表该两个排气筒。等效排气筒的有关参数计算方法如下:

B.1.1 等效排气筒污染物排放速率按下式计算

$$Q = \sum_{i=1}^n Q_i \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

Q —等效排气筒某污染物排放速率;
Q_i —排气筒 i 的某污染物排放速率。

B.1.2 等效排气筒高度按下式计算

企业内有排放同种污染物的多根排气筒,按合并后的一根代表性排气筒高度确定全厂应执行的最高允许排放速率限值。代表性排气筒高度按如下公式计算:

$$h = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (h_i)^2} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

h —代表性排气筒高度;
n —排气筒数量;
h_i —第 i 根排气筒的实际几何高度。

B.1.3 等效排气筒的位置

应于排气筒1和排气筒2的连线上,若以排气筒1为原点,则等效排气筒的位置应距原点为:

$$X = a(Q - Q_1) / Q = aQ_2 / Q \dots\dots\dots (B.3)$$

式中:

x —等效排气筒距排气筒 1 的距离;
a —排气筒 1 至排气筒 2 的距离;
Q₁ —排气筒 1;
Q₂ —排气筒 2;
Q —等效排气筒的排放速率。

附录 C

(规范性附录)

最高允许排放速率的内插与外推

C.1 某排气筒高度处于表列两高度之间，用内插法计算其最高允许排放速率，计算公式为：

$$Q = Q_a + (Q_{a+1} - Q_a) \frac{(h - h_a)}{(h_{a+1} - h_a)} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

- Q — 某排气筒最高允许排放速率；
- Q_a — 比某排气筒低的表列限值的最小值；
- Q_{a+1} — 比某排气筒高的表列限值的最小值；
- h — 某排气筒的几何高度；
- h_a — 比某排气筒低的表列高度的最大值；
- h_{a+1} — 比某排气筒高的表列高度的最小值。

C.2 某排气筒高度高于本标准列表排气筒高度的最高值，则由外推法计算其最高允许排放速率。公式如下：

$$Q = Q_b \left(\frac{h}{h_b}\right)^2 \dots\dots\dots (C.2)$$

式中：

- Q — 某排气筒最高允许排放速率；
- Q_b — 表列排气筒最高高度对应的最高允许排放速率；
- h — 某排气筒的几何高度；
- h_b — 表列排气筒的最高高度。

