



中华人民共和国国家标准

GB21523—2008

杂环类农药工业水污染物排放标准

Effluent Standards of Pollutants for Heterocyclic Pesticides 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。

2008-04-02 发布

2008-07-01 实施

环 境 保 护 部

发布

国家质量监督检验检疫总局

目次

前 言	II
1. 适用范围.....	3
2. 规范性引用文件.....	3
3. 术语和定义.....	4
4. 水污染物排放控制要求.....	5
5. 监测要求.....	11
6. 标准的实施与监督.....	12
附录 A (规范性附录) 废水中吡虫啉农药的测定 液相色谱分析法	13
附录 B (规范性附录) 废水中咪唑烷的测定 气相色谱分析法	15
附录 C (规范性附录) 废水中三唑酮的测定 气相色谱分析法	18
附录 D (规范性附录) 废水中多菌灵的测定 气相色谱分析法	21
附录 E (规范性附录) 废水中百草枯离子的测定 液相色谱分析法	23
附录 F (规范性附录) 废水中 2, 2' :6', 2' '-三联吡啶的测定 气相色谱-质谱分析法	26
附录 G (规范性附录) 废水中莠去津的测定 气相色谱分析法	29
附录 H (规范性附录) 废水中对氯苯酚的测定 液相色谱分析法	32
附录 I (规范性附录) 废水中氟虫腈的测定 气相色谱分析法	34

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》和《国务院关于落实科学发展观 加强环境保护的决定》，加强对农药工业污染物的产生和排放控制，促进农药工业技术进步，改善环境质量，保障人体健康，制定本标准。

本标准以杂环类农药工业清洁生产工艺及治理技术为依据，结合污染物的生态影响，规定了杂环类农药吡虫啉、三唑酮、多菌灵、百草枯、莠去津、氟虫腈原药生产过程中污染物排放的控制项目、排放限值，适用于杂环类农药吡虫啉、三唑酮、多菌灵、百草枯、莠去津、氟虫腈原药生产企业水污染物排放管理。

为促进地区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。

杂环类农药工业企业排放大气污染物（含恶臭污染物）、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物控制标准。

自本标准实施之日起，杂环类农药吡虫啉、三唑酮、多菌灵、百草枯、莠去津、氟虫腈原药生产企业水污染物排放按本标准执行，不再执行《污水综合排放标准》(GB8978-1996)。除上述六种原药以外的其他杂环类农药生产企业水污染物排放仍执行《污水综合排放标准》(GB8978-1996)。

本标准附录A～附录J为规范性附录。

本标准首次发布。

按照有关法律规定，本标准具有强制执行的效力。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：环境保护部南京环境科学研究所、沈阳化工研究院。

本标准环境保护部2008年3月17日批准。

本标准自2008年7月1日实施。

本标准由环境保护部解释。

杂环类农药工业水污染物排放标准

1. 适用范围

本标准规定了杂环类农药吡虫啉、三唑酮、多菌灵、百草枯、莠去津、氟虫腈原药生产过程中水污染物排放限值。

本标准适用于吡虫啉、三唑酮、多菌灵、百草枯、莠去津、氟虫腈原药生产企业的污染物排放控制和管理，以及建设项目的环评评价、建设项目环境保护设施设计、竣工验收及其运营期的排放管理。

本标准同时适用于环保行政主管部门对生产企业的污染物排放进行监督管理。

本标准只适用于法律允许的水污染物排放行为。新设立的杂环类农药工业企业的选址和特殊保护区内现有污染源的管理，按照《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》和《中华人民共和国环境影响评价法》等法律的相关规定执行。

本标准规定的水污染物排放控制要求适用于企业向地表水体的排放行为。莠去津、氟虫腈排放浓度限值也适用于向设置污水处理厂的城镇排水系统排放；现有企业向设置污水处理厂的城镇排水系统排放其他水污染物时，其排放控制要求由杂环类农药工业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；建设项目拟向设置污水处理厂的城镇污水排水系统排放水污染物时，其排放控制要求由建设单位与城镇污水处理厂商定或执行相关标准，由依法具有审批权的环境保护主管部门批准。

2. 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 6920-86	水质	pH 值的测定	玻璃电极法
GB 7478-87	水质	铵的测定	蒸馏和滴定法
GB 7479-87	水质	铵的测定	纳氏试剂比色法
GB 7483-87	水质	氟化物的测定	氟试剂分光光度法
GB 7484-87	水质	氟化物的测定	离子选择电极法
GB 7486-87	水质	氰化物的测定	第一部分 总氰化物的测定
GB 11889-89	水质	苯胺类的测定	N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法
GB 11890-89	水质	苯系物的测定	气相色谱法
GB 11893-89	水质	总磷的测定	钼酸铵分光光度法
GB 11894-89	水质	总氮的测定	碱性过硫酸钾消解分光光度法
GB 11901-89	水质	悬浮物的测定	重量法
GB 11903-89	水质	色度的测定	
GB 11914-89	水质	化学需氧量的测定	重铬酸盐法
GB 13197-91	水质	甲醛的测定	乙酰丙酮分光光度法

GB/T14672-93	水质 吡啶的测定 气相色谱法
GB/T 15959-1995	水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 微库伦法
HJ/T 70-2001	高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法
HJ/T 132-2003	高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法

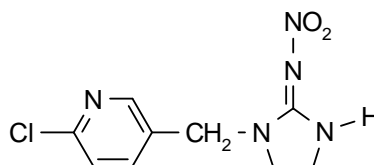
《污染源自动监控管理办法》(国家环境保护总局令第 28 号)
《环境监测管理方法》(国家环境保护总局令第 39 号)

3. 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

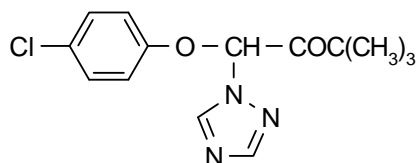
3.1 吡虫啉

中文通用名：吡虫啉，英文通用名：imidacloprid，其他名称：咪蚜胺、蚜虱净，化学名：1-[(6-氯-吡啶) 甲基]-4, 5-二氢-N-硝基-1-氢咪唑-2-胺，分子式：C₉H₁₀ClN₅O₂，分子量 255.7。CAS 号：138261-41-3，化学结构：



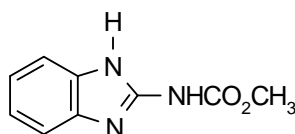
3.2 三唑酮

中文通用名：三唑酮，英文通用名：triadimefon，其他名称：百里通、粉锈宁，化学名：1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1,2,4-三唑-1-基)-2-丁酮，分子式：C₁₄H₁₆ClN₃O₂，分子量 293.8。CAS 号：43121-43-3，化学结构式：



3.3 多菌灵

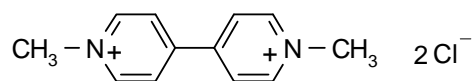
中文通用名：多菌灵，英文通用名：carbendazim，其他名称：苯并咪唑 44 号、棉萎灵。化学名称：苯并咪唑-2-氨基甲酸甲酯，分子式：C₉H₉N₃O₂，分子量 191.2。CAS 号：10605-21-7，化学结构式：



3.4 百草枯

中文通用名：百草枯，英文通用名：paraquat，其他名称：克芜踪、对草快。化学名称：1,1'-二甲

基-4,4'-联吡啶阳离子盐, 分子式: $C_{12}H_{14}Cl_2N_2$, 分子量 257.2。CAS 号: 1910-42-5, 化学结构式:



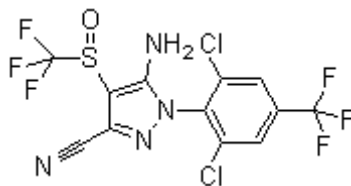
3.5 莠去津

中文通用名: 莠去津, 英文通用名: atrazine, 其他名称: 阿特拉津、莠去尽、园保净。化学名称: 2-氯-4-乙胺基-6-异丙胺基-1, 3, 5-三嗪, 分子式: $C_8H_{14}ClN_5$, 分子量 215.7。CAS 号: 1912-24-9, 化学结构式:



3.6 氟虫腈

中文通用名: 氟虫腈, 英文通用名: fipronil, 其他名称: 锐劲特。化学名称: (RS)-5-氨基-1-(2,6-二氯-a,a,a-三氟-对-甲苯基)-4-三氟甲基亚磺酰基吡唑-3-腈, 分子式: $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$, 分子量 437.2。CAS 号: 120068-37-3, 化学结构式:



3.7 现有企业

本标准实施之日前建成投产或环境影响评价文件已通过审批的杂环类(吡虫啉、三唑酮、多菌灵、百草枯、莠去津、氟虫腈)原药生产企业或生产设施。

3.8 新建企业

本标准实施之日起环境影响评价文件通过审批的新、改、扩建的杂环类(吡虫啉、三唑酮、多菌灵、百草枯、莠去津、氟虫腈)原药生产建设项目。

3.9 排水量

指生产设施或企业排放到企业法定边界外的废水量。包括与生产有直接或间接关系的各种外排废水(含厂区生活污水、冷却废水、厂区锅炉和电站废水等)。

3.10 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农药产品的废水排放量上限值。

4. 水污染物排放控制要求

4.1 排放限值

4.1.1 现有企业自2008年7月1日起执行表1 规定的水污染物排放浓度限值。

4.1.2 现有企业自2009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7月1日起执行表2 规定的水污染物排放浓度限值。

表1 现有企业水污染物排放限值

单位: mg/L (pH 值、色度除外)

序号	污染物项目	排放浓度限值						污染物排放 监控位置
		吡虫啉原药 生产企业	三唑酮原药 生产企业	多菌灵原药 生产企业	百草枯原药 生产企业	莠去津原药 生产企业	氟虫腈原 药生产企 业	
1	pH 值	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9	企业废水 处理设施 总排放口
2	色度 (稀释倍数)	50	50	50	50	50	50	
3	悬浮物	70	70	70	70	70	70	
4	化学需氧量 (COD _{Cr})	150	150	150	150	150	100	
5	氨氮	15	15	15	15	15	15	
6	总氰化合物	-	-	-	0.5	-	0.5	企业废水 处理设施 总排放口
7	氟化物	-	-	-	-	-	10	
8	甲醛	-	-	-	--	-	1.0	
9	甲苯	-	-	-	-	-	0.1	
10	氯苯	-	-	-	-	-	0.2	
11	可吸附有机卤 化物 (AOX)	-	-	-	-	-	1.0	企业废水 处理设施 总排放口
12	苯胺类	-	-	-	-	-	1.0	
13	2-氯-5-氯甲基 吡啶	5	-	-	-	-	-	
14	咪唑烷	15	-	-	-	-	-	
15	吡虫啉	10	-	-	-	-	-	
16	三唑酮	-	5	-	-	-	-	企业废水 处理设施 总排放口
17	对氯苯酚	-	1	-	-	-	-	
18	多菌灵	-	-	5	-	-	-	
19	邻苯二胺	-	-	3	-	-	-	
20	吡啶	-	-	-	5	-	-	

序号	污染物项目	排放浓度限值						污染物排放 监控位置
		吡虫啉原药 生产企业	三唑酮原药 生产企业	多菌灵原药 生产企业	百草枯原药 生产企业	莠去津原药 生产企业	氟虫腈原 药生产企 业	
21	百草枯离子	-	-	-	0.1	-	-	企业废水 处理设施 总排放口
22	2,2',6',2''-三联 吡啶	-	-	-	不得检出 ¹⁾	-	-	
23	莠去津	-	-	-	-	5	-	生产设施或 车间排放口
24	氟虫腈	-	-	-	-	-	0.05	生产设施或 车间排放口
单位产品 基准排水量 (m ³ /t 产品)		200	25	150	30	40	230	排水量计量 位置与污染 物排放监控 位置相同
1) 2,2':6',2''-三联吡啶检出限: 0.08mg/L。								

表 2 新建企业水污染物排放限值

单位: mg/L (pH 值、色度除外)

序号	污染物项目	排放浓度限值						污染物排放 监控位置
		吡虫啉原药 生产企业	三唑酮原药 生产企业	多菌灵原药 生产企业	百草枯原药 生产企业	莠去津原药 生产企业	氟虫腈原 药生产企 业	
1	pH 值	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9	企业废水 处理设施 总排放口
2	色度 (稀释倍数)	30	30	30	30	30	30	
3	悬浮物	50	50	50	50	50	50	
4	化学需氧量 (COD _{Cr})	100	100	100	100	100	100	
5	氨氮	10	10	10	10	10	10	
6	总氰化合物	-	-	-	0.4	-	0.5	企业废水 处理设施 总排放口
7	氟化物	-	-	-	-	-	10	
8	甲醛	-	-	-	-	-	1.0	
9	甲苯	-	-	-	-	-	0.1	
10	氯苯	-	-	-	-	-	0.2	

序号	污染物项目	排放浓度限值						污染物排放 监控位置
		吡虫啉原药 生产企业	三唑酮原药 生产企业	多菌灵原药 生产企业	百草枯原药 生产企业	莠去津原药 生产企业	氟虫腈原 药生产企 业	
11	可吸附有机卤 化物 (AOX)	-	-	-	-	-	1.0	企业废水 处理设施 总排放口
12	苯胺类	-	-	-	-	-	1.0	
13	2-氯-5-氯甲基 吡啶	2	-	-	-	-	-	
14	咪唑烷	10	-	-	-	-	-	
15	吡虫啉	5	-	-	-	-	-	企业废水 处理设施 总排放口
16	三唑酮	-	2	-	-	-	-	
17	对氯苯酚	-	0.5	-	-	-	-	
18	多菌灵	-	-	2	-	-	-	
19	邻苯二胺	-	-	2	-	-	-	
20	吡啶	-	-	-	2	-	-	
21	百草枯离子	-	-	-	0.03	-	-	
22	2,2':6',2''-三联 吡啶	-	-	-	不得检出 ¹⁾	-	-	
23	莠去津	-	-	-	-	3	-	生产设施或 车间排放口
24	氟虫腈	-	-	-	-	-	0.04	生产设施或 车间排放口
单位产品 基准排水量 (m ³ /t 产品)		150	20	120	18	20	200	排水量计量 位置与污染 物排放监控 位置相同
1) 2,2':6',2''-三联吡啶检出限: 0.08mg/L。								

4.1.4 根据环境保护工作的要求,在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱,或环境容量较小、生态环境脆弱,容易发生严重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,在上述地区的杂环类农药工业现有企业和新建企业执行表3规定的水污染物特别排放限值。

表3 水污染物特别排放限值

单位: mg/L (pH 值、色度除外)

序号	污染源项目	排放浓度限值						污染物排放监控位置
		吡虫啉原药生产企业	三唑酮原药生产企业	多菌灵原药生产企业	百草枯原药生产企业	莠去津原药生产企业	氟虫腈原药生产企业	
1	pH 值	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9	企业废水处理设施总排放口
2	色度 (稀释倍数)	20	20	20	20	20	20	
3	悬浮物	30	30	30	30	30	30	
4	化学需氧量 (COD _{Cr})	80	80	80	80	80	80	
5	总磷	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	企业废水处理设施总排放口
6	总氮	15	15	15	15	15	15	
7	氨氮	5	5	5	5	5	5	
8	总氰化合物	-	-	-	0.2	-	0.2	
9	氟化物	-	-	-	-	-	5	
10	甲醛	-	-	-	--	-	0.5	
11	甲苯	-	-	-	-	-	0.06	企业废水处理设施总排放口
12	氯苯	-	-	-	-	-	0.1	
13	可吸附有机卤化物 (AOX)	-	-	-	-	-	0.5	
14	苯胺类	-	-	-	-	-	0.5	
15	2-氯-5-氯甲基吡啶	1	-	-	-	-	-	
16	咪唑烷	5	-	-	-	-	-	企业废水处理设施总排放口
17	吡虫啉	3	-	-	-	-	-	
18	三唑酮	-	1	-	-	-	-	
19	对氯苯酚	-	0.3	-	-	-	-	
20	多菌灵	-	-	1	-	-	-	
21	邻苯二胺	-	-	1	-	-	-	企业废水处理设施

序号	污染源项目	排放浓度限值						污染物排放监控位置
		吡虫啉原药生产企业	三唑酮原药生产企业	多菌灵原药生产企业	百草枯原药生产企业	莠去津原药生产企业	氟虫腈原药生产企业	
22	吡啶	-	-	-	1	-	-	
23	百草枯离子	-	-	-	0.01	-	-	
24	2,2':6',2'-三唑吡啶	-	-	-	不得检出 ¹⁾	-	-	
25	莠去津	-	-	-	-	1	-	生产设施或车间排放口
26	氟虫腈	-	-	-	-	-	0.01	生产设施或车间排放口
单位产品基准排水量 (m ³ /t 产品)		150	20	120	18	20	100	排水量计量位置与污染物排放监控位置相同
1) 2,2':6',2'-三唑吡啶检出限: 0.08mg/L。								

4.2 基准水量排放浓度的换算

4.2.1 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,应按污染物单位产品基准排水量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。

4.2.2 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,且生产设施产生的废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(1)式换算水污染物基准水量排放浓度:

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

式中:

$C_{\text{基}}$ —水污染物基准水量排放浓度 (mg/L)

$Q_{\text{总}}$ —排水总量 (吨)

Y_i —某产品产量（吨）

$Q_{i基}$ —某产品的单位产品基准排水量（吨/吨）

$C_{实}$ —实测水污染物浓度（mg/L）

若 $Q_{总}$ 与 $\sum Y_i \times Q_{i基}$ 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。

4.3 生产过程中的水污染控制要求

4.3.1 对各工段产生的废水应分别进行集中处理。

4.3.2 严格实施“清污分流”，对废水贮池、管网进行防腐、防渗漏处理，避免废水渗漏到清下水管网中；加强管理，增加集水池，杜绝地面冲洗水、设备冲洗水进入清水沟，把这类废水引入稀废水收集池。

4.3.3 在蒸馏后的产品抽滤操作过程中应采取有效措施控制产品流失，以减少悬浮物的产生量，提高产品回收率。

4.3.4 莠去津生产过程产生的废水应在储池中停留7天以上，以沉降悬浮物。

5. 监测要求

5.1 对企业排放废水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。在污染物排放监控位置须设置排污口标志。

5.2 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，并与环保部门监控设备联网，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主管部门规定。

5.3 对企业污染物排放情况进行监测的频次、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。

5.4 企业产品产量的核定，以法定报表为依据。

5.5 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，并保存原始监测纪录。

5.6 对企业排放水污染物浓度的测定采用表 4 所列的方法标准。

表 4 水污染物项目分析方法

序号	污染物项目	分析方法标准名称	标准编号
1	pH 值	水质 pH 值的测定 玻璃电极法	GB6920-1986
2	化学需氧量	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法 ¹⁾	GB11914-1989
		高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法	HJ/T70-2001
		高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法	HJ/T132-2003
3	悬浮物	水质 悬浮物的测定 重量法	GB11901-1989
4	色度	水质 色度的测定	GB11903-1989
5	氨氮	水质 铵的测定 蒸馏和滴定法	GB7478-1987
		水质 铵的测定 纳氏试剂比色法	GB7479-1987
6	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB11893-1989
7	总氮	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解分光光度法	GB11894-1989
8	2-氯-5-氯甲基吡啶	水质 吡啶的测定 气相色谱法	GB/T 14672-1993
9	吡虫啉	废水中吡虫啉农药的测定 液相色谱法	附录 A

序号	污染物项目	分析方法标准名称	标准编号
10	咪唑烷	废水中咪唑烷的测定 气相色谱法	附录 B
11	三唑酮	废水中三唑酮的测定 气相色谱法	附录 C
12	对氯苯酚	废水中对氯苯酚的测定 液相色谱法	附录 H
13	多菌灵	废水中多菌灵的测定 气相色谱法	附录 D
14	邻苯二胺	水质 苯胺类的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法	GB 11889-1989
15	总氰化物	水质 氰化物的测定 第一部分 总氰化物的测定	GB 7486-1987
16	吡啶	水质 吡啶的测定 气相色谱法	GB/T14672-1993
17	百草枯离子	废水中百草枯离子的测定 液相色谱法	附录 E
18	2,2':6',2''-三联吡啶	废水中 2,2':6',2''-三联吡啶的测定 气相色谱-质谱法	附录 F
19	莠去津	废水中莠去津的测定 气相色谱法	附录 G
20	甲醛	水质 甲醛的测定	GB 13197-1991
21	甲苯	水质 苯系物的测定 气相色谱法	GB 11890-1989
22	氯苯	水质 苯系物的测定 气相色谱法	GB 11890-1989
23	氟化物	水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法	GB7483-1987
		水质 氟化物的测定 离子选择电极法	GB7484-1987
24	可吸附有机卤素 (AOX)	水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 微库仑法	GB/T15959-1995
25	氟虫腈	废水中氟虫腈的测定 气相色谱法	附录 I
<p>1)测定莠去津生产废水样品时, 注意下列事项:</p> <p>a. 不经稀释直接测试的水样(COD_{Cr} 值在 700mg/L 以下的), 在重铬酸钾加入量为 5.0mL、10.0mL 时, 取样量分别不得低于 10.0mL、20.0mL;</p> <p>b. 取样量为 10.0mL、20.0mL 时硫酸汞加入量分别为 1.5g、3.0g。</p>			

6. 标准实施与监督

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规定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。在发现企业耗水或排水量有异常变化的情况下, 应核定企业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。

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

附录 A (规范性附录)

废水中吡虫啉农药的测定 液相色谱法

A.1 方法原理

吡虫啉的测定采用液相色谱分析法。液相色谱分离系统由两相——固定相和流动相组成。固定相可以是吸附剂、化学键合固定相（或在惰性载体表面涂上一层液膜）、离子交换树脂或多孔性凝胶；流动相是各种溶剂。被分离混合物由流动相液体推动进入色谱柱，根据各组分在固定相及流动相中的吸附能力、分配系数、离子交换作用或分子尺寸大小的差异进行分离。分离后的组分依次流入检测器的流通池，检测器把各组分浓度转变成电信号，经过放大，用记录器记录下来就得到色谱图。色谱图是定性、定量分析的依据。

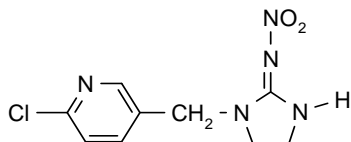
取一定体积含吡虫啉的废水，用微孔过滤器过滤，以甲醇-水溶液为流动相，以 $5\mu\text{m}$ C_{18} 填料为固定相的色谱柱和紫外检测器，对废水中的吡虫啉进行液相色谱分离和测定。

A.2 适用范围

本方法可用于工业废水中吡虫啉含量测定。仪器最小检出量(以 $S/N=3$ 计)为 $5.0 \times 10^{-10}\text{g}$ ，方法最低测定浓度为 0.1mg/L 。

A.3 试剂

标准品，吡虫啉(>99.0%)，化学结构式：



甲醇，HPLC 级；

超纯水，电导 $<10\mu\text{s}$ 。

A.4 仪器设备

液相色谱仪：配置 UV 检测器和色谱数据处理系统；

针头式过滤器滤膜孔径： $0.45\mu\text{m}$ ；

色谱柱： $4.6 \times 250\text{mm}$ C_{18} 柱。

A.5 测定步骤

A.5.1 农药标准溶液的配制

称取吡虫啉标样 0.01g (精确到 0.0001g)，置于 100mL 容量瓶中，用甲醇溶解并定容，摇匀；准确吸取 2.00mL 上述溶液，于另一个 100mL 容量瓶中，加甲醇稀释并定容，摇匀，制得 2.00mg/L 吡虫啉标准溶液。

A.5.2 试样溶液的制备

取一定量的废水样，经针头式过滤器过滤后，直接进液相色谱测定。若废水样中吡虫啉浓度较高，

可经甲醇稀释一定倍数后，待 HPLC 测定。

A.5.3 测定

1) 液相色谱测定条件

流动相：甲醇+水=60+40；

流速：0.40mL/min；

柱温：室温(±2°C)；

检测波长：270nm；

进样量：50μL；

保留时间：约8.2min。

典型色谱图见图A.1。

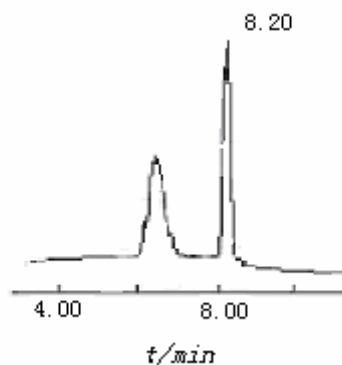


图 A.1 吡虫啉液相色谱图

2) 色谱分析

在上述色谱条件下，待仪器稳定后，连续进标样溶液数次，直至相邻两次吡虫啉峰面积相对变化小于5%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

A.6 计算

将测得的试样溶液以及试样前后标样溶液中吡虫啉的峰面积分别进行平均。

废水试样中吡虫啉的浓度 c (mg/L)按式(A.1)计算：

$$c = A_1 \times c_0 / A_0 \times D \quad \dots\dots\dots(A.1)$$

式中：

A_1 ——试样溶液中吡虫啉峰面积的平均值；

A_0 ——标样溶液中吡虫啉峰面积的平均值；

c_0 ——标样溶液中吡虫啉的浓度(mg/L)；

D ——稀释倍数。

两次平行测定结果之差，应不大于5%，取其算术平均值作为测定结果。

A.7 方法的精密度和准确度

对添加吡虫啉浓度为 0.50mg/L~10.0mg/L 的试样进行重复测定，相对标准偏差为 1.7%~3.5%、添加回收率为 94.5%~98.9%。

附录 B (规范性附录)

废水中咪唑烷的测定 气相色谱法

B.1 方法原理

咪唑烷的测定采用气相色谱分析法。气相色谱分析法是以惰性气体作为流动相，利用试样中各组分在色谱柱中的气相和固定相间的分配系数不同进行分离。汽化后的试样被载气带入色谱柱中运行时，组分就在其中的两相间进行反复多次的分配（吸附—脱附—放出），由于固定相对各种组分的吸附能力不同（即保留作用不同），各组分在色谱柱中的运行速度就不同，经过一定的柱长后，便彼此分离，顺序进入检测器，产生的离子流信号经放大后，在记录器上形成各组分的色谱峰，根据色谱峰进行定性定量测定。

取一定体积含咪唑烷的废水，经丙酮稀释、无水硫酸钠干燥，丙酮定容后，使用壁涂DB-5(5%苯基甲基硅酮固定相)毛细管色谱柱和氮磷检测器，对废水中的咪唑烷进行气相色谱分离和测定。

B.2 适用范围

本方法可用于工业废水中咪唑烷含量的测定。仪器最小检出量(以 S/N=3 计) 2.0×10^{-10} g，方法最低测定浓度 0.2mg/L。

B.3 仪器设备

气相色谱仪：配置 NP 检测器和色谱数据处理系统；

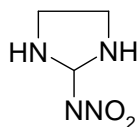
分析天平：精度 ± 0.0001 g；

色谱柱：-石英毛细管柱，10m \times 0.53mm，膜厚 2.65 μ m，固定相 5%苯基甲基硅酮；

氮吹仪。

B.4 试剂

标准品：咪唑烷(>95%)，化学结构式：



丙酮，分析纯、重蒸一次；

无水硫酸钠，分析纯。

B.5 测定步骤

B.5.1 标准溶液的配制

称取咪唑烷标准品 0.01g(精确到 0.0001g)，于 100mL 容量瓶中，用丙酮溶解并定容，摇匀；准确吸取 2.00mL 上述溶液，于另一个 100mL 容量瓶中，加丙酮稀释并定容，摇匀，制得 2.00mg/L 咪唑烷标准溶液。

B.5.2 试样溶液的制备

取 10.0mL 废水样，置于 1000mL 容量瓶中，用丙酮稀释并定容，摇匀；吸取上述溶液 5.00mL 于 50mL 三角烧瓶中，加适量无水硫酸钠吸去水份后，经氮吹仪吹干，加丙酮定容至一定体积，待气相色谱测定。

B.5.3 测定

(1) 色谱条件

温度：柱温 起始温度 100°C，以 10°C/min 的速率升至 220°C，保持 5min 后回到 100°C，保持 1min；汽化室 250°C；检测室 300°C；

气体流速：载气(氮气)15mL/min，氢气 2.0mL/min，空气 60mL/min；

进样方式：无分流进样；

进样体积：1μL；

保留时间：约 8.7min。

典型色谱图见图B.2。

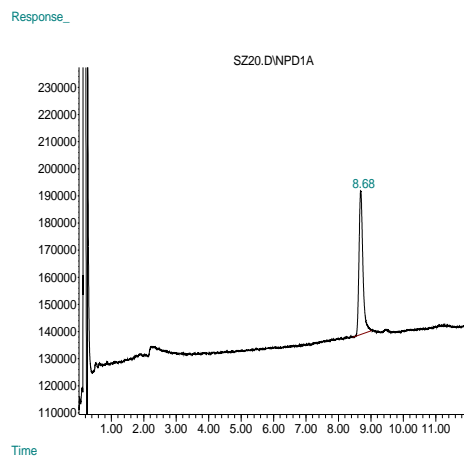


图 B.2 咪唑烷气相色谱图

(2) 色谱分析

在上述色谱条件下，待仪器稳定后，连续进标样溶液数次，直至相邻两次咪唑烷峰面积相对变化小于10%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

B.6 计算

将测得的试样溶液以及试样前后标样溶液中咪唑烷的峰面积分别进行平均。

废水试样中咪唑烷的浓度C(mg/L)按式(B.2)计算：

$$c = \frac{A_1 \times c_0 \times v_1}{A_0} \times 20 \quad \dots\dots\dots(B.2)$$

式中：

A_1 ——试样溶液中咪唑烷峰面积的平均值；

A_0 ——标样溶液中咪唑烷峰面积的平均值；

c_0 ——标样溶液中咪唑烷的浓度(mg/L)；

v_1 ——定容体积(mL)。

两次平行测定结果之差，应不大于10%，取其算术平均值作为测定结果。

B.7 方法的精密度和准确度

对添加咪唑烷浓度为 2.00mg/L~10.0mg/L 的试样进行重复测定，相对标准偏差为 5.6%~12.5%、添加回收率为 82.7%~90.7%。

附录 C (规范性附录)

废水中三唑酮的测定 气相色谱法

C.1 方法原理

三唑酮的测定采用气相色谱分析法。气相色谱分析法是以惰性气体作为流动相，利用试样中各组分在色谱柱中的气相和固定相间的分配系数不同进行分离。汽化后的试样被载气带入色谱柱中运行时，组分就在其中的两相间进行反复多次的分配（吸附—脱附—放出），由于固定相对各种组分的吸附能力不同（即保留作用不同），各组分在色谱柱中的运行速度就不同，经过一定的柱长后，便彼此分离，顺序进入检测器，产生的离子流信号经放大后，在记录器上形成各组分的色谱峰，根据色谱峰进行定性定量测定。

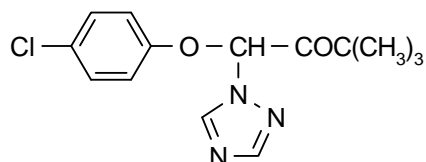
含有三唑酮的水样经有机溶剂提取、浓缩后，使用壁涂DB-5(5%苯基甲基硅酮固定相)毛细管色谱柱和氮磷检测器，对水样中的三唑酮进行气相色谱分离和测定。

C.2 适用范围

本方法可用于工业废水和地表水中三唑酮含量的测定。仪器最小检出量(以 S/N=3 计)为 1.0×10^{-10} g，方法最低测定浓度为 0.001 mg/L。

C.3 试剂

标准品：三唑酮(>97%)，化学结构式：



丙酮、甲苯、无水硫酸钠，均为分析纯。

C.4 仪器设备

气相色谱仪：配制 NP 检测器和色谱数据处理系统；

色谱柱：长 10m 内径为 0.53mm 液膜厚度 2.65 μ m，固定相为 5%苯基甲基硅酮的石英毛细管柱；

旋转蒸发器；

具塞三角瓶：250mL；

分液漏斗：250mL。

C.5 测定步骤

C.5.1 标准溶液的配制

准确称取三唑酮标准品 0.01g(精确到 0.0001g), 置于 100mL 容量瓶中, 用丙酮溶解并定容, 摇匀; 吸取上述溶液 1.00mL 于另一个 100mL 容量瓶中, 用甲苯稀释并定容, 制得 1.00mg/L 三唑酮标准溶液。

C.5.2 试样溶液的制备

准确量取一定体积的水样于 250mL 分液漏斗中, 加甲苯振荡提取 3 次后, 合并甲苯相, 经旋转蒸发仪蒸发浓缩至一定体积, 待气相色谱测定。

C.5.3 测定

(1) 色谱测定条件

柱温: 程序升温 起始温度 80°C, 保持 0min; 程序 1 速率 5°C/min, 升温至 100°C, 保持 1min;

程序 2 速率 20°C/m 升温至 200°C, 保持 5min; 程序 3 回到 80°C, 保持 1min;

汽化室温度: 250°C; 检测室温度 300°C;

气体流速: 载气(氮气)15mL/min, 氢气 2.0mL/min, 空气 60mL/min;

进样方式: 无分流进样;

进样体积: 1μL;

保留时间: 约 10.7min。

典型色谱图见图C.1。

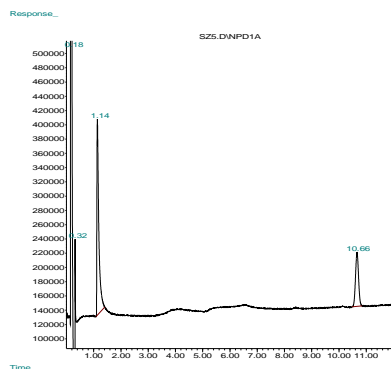


图 C.1 三唑酮气相色谱图

(2) 色谱分析

在上述色谱条件下, 待仪器稳定后, 连续进标样溶液数次, 直至相邻两次三唑酮峰面积相对变化小于 10%后, 按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

C.6 计算

将测得的试样溶液以及试样前后标样溶液中三唑酮的峰面积分别进行平均。

废水试样中三唑酮的浓度 c (mg/L)按式(C.1)计算:

$$c = \frac{A_1 \times c_0 \times v_1}{A_0 \times v_w} \dots\dots\dots(C.1)$$

式中:

A_1 ——试样溶液中三唑酮峰面积的平均值;

A_0 ——标样溶液中三唑酮峰面积的平均值;

c_0 ——标样溶液中三唑酮的浓度(mg/L);

v_1 ——定容体积(mL);

v_w ——量取水样体积(mL)。

两次平行测定结果之差, 应不大于10%, 取其算术平均值作为测定结果。

C.7 方法的精密度和准确度

对添加三唑酮浓度为 0.20mg/L~5.00mg/L 的水样进行重复测定，相对标准偏差为 3.3%~7.9%、添加回收率为 96.7%~98.3%。

附录 D

(规范性附录)

废水中多菌灵的测定 气相色谱法

D.1 方法原理

多菌灵的测定采用气相色谱分析法。气相色谱分析法是以惰性气体作为流动相，利用试样中各组分在色谱柱中的气相和固定相间的分配系数不同进行分离。汽化后的试样被载气带入色谱柱中运行时，组分就在其中的两相间进行反复多次的分配（吸附—脱附—放出），由于固定相对各种组分的吸附能力不同（即保留作用不同），各组分在色谱柱中的运行速度就不同，经过一定的柱长后，便彼此分离，顺序进入检测器，产生的离子流信号经放大后，在记录器上形成各组分的色谱峰，根据色谱峰进行定性定量测定。

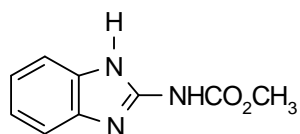
含有多菌灵的水样经有机溶剂提取、浓缩后，使用壁涂 DB-5(5%苯基甲基硅酮固定相)毛细管色谱柱和氮磷检测器，对水样中的多菌灵进行气相色谱分离和测定。

D.2 适用范围

本方法可用于工业废水和地表水中多菌灵的测定。仪器最小检出量(以 $S/N=3$ 计)为 $1.0 \times 10^{-9} \text{g}$ ，方法最低测定浓度为 0.01mg/L 。

D.3 试剂

标准品：多菌灵(>95%)，化学结构式：



丙酮、乙醇、乙酯乙酯、无水硫酸钠等均为分析纯。

D.4 仪器设备

气相色谱仪，配置 NP 检测器和色谱数据处理系统；

色谱柱：长 10m 内径为 0.53mm 液膜厚度 2.65 μm ，固定相为 5%苯基甲基硅酮的石英毛细管柱；

旋转蒸发仪；

具塞三角瓶：250mL；

分液漏斗：250mL。

D.5 测定步骤

D.5.1 标准溶液的配制

准确称取 0.01g 的多菌灵标准品(精确到 0.0001g)，置于 100mL 容量瓶中，用乙醇溶解并定容，摇匀；吸取上述溶液 2.00mL 于另一个 100mL 容量瓶中，用乙酸乙酯稀释并定容，摇匀，制得 2mg/L 多菌灵标准溶液。

D.5.2 试样溶液的制备

准确吸取一定量水样于 250mL 分液漏斗中，加乙酸乙酯振荡提取 3 次后，合并有机相，经旋转蒸发仪蒸发浓缩至一定体积，待气相色谱测定。

D.5.3 测定

(1) 色谱测定条件

温度条件：柱温，起始温度 120°C，以 10°C/min 的速率升至 250°C，保持 5min 后回到 100°C，保持 1min；汽化室 250°C；检测室 300°C；

气体流速：载气(氮气)15mL/min，氢气 2.0mL/min，空气 60mL/min；

进样方式：无分流进样；

进样体积：1μL；

保留时间：约 5.7min。

典型色谱图见图D.1。

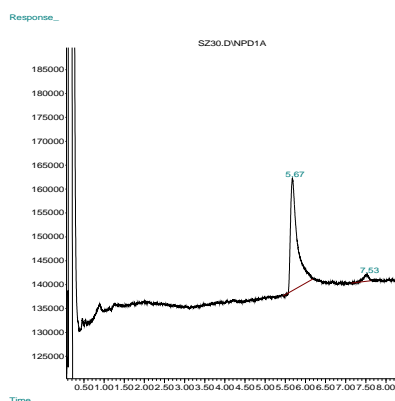


图 D.1 多菌灵气相色谱图

(2) 色谱分析

在上述色谱条件下，待仪器稳定后，连续进标样溶液数次，直至相邻两次多菌灵峰面积相对变化小于 10%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

D.6 计算

将测得的试样溶液以及试样前后标样溶液中多菌灵的峰面积分别进行平均。

废水试样中多菌灵的浓度 c (mg/L)按式(D.1)计算：

$$c = \frac{A_1 \times c_0 \times v_1}{A_0 \times v_w} \dots\dots\dots (D.1)$$

式中：

A_1 ——试样溶液中多菌灵峰面积的平均值；

A_0 ——标样溶液中多菌灵峰面积的平均值；

c_0 ——标样溶液中多菌灵的浓度(mg/L)；

v_1 ——定容体积(mL)；

v_w ——量取水样体积(mL)。

D.7 方法的精密度和准确度

对添加多菌灵浓度为 0.50mg/L~10.0 mg/L 的水样进行重复测定，相对标准偏差为 2.6%~5.5%、添加回收率为 90.7%~95.7%。

附录 E

(规范性附录)

废水中百草枯离子的测定 液相色谱法

E.1 方法原理

百草枯离子的测定采用液相色谱分析法。液相色谱分离系统由两相——固定相和流动相组成。固定相可以是吸附剂、化学键合固定相（或在惰性载体表面涂上一层液膜）、离子交换树脂或多孔性凝胶；流动相是各种溶剂。被分离混合物由流动相液体推动进入色谱柱，根据各组分在固定相及流动相中的吸附能力、分配系数、离子交换作用或分子尺寸大小的差异进行分离。分离后的组分依次流入检测器的流通池，检测器把各组分浓度转变成电信号，经过放大，用记录器记录下来就得到色谱图。色谱图是定性、定量分析的依据。

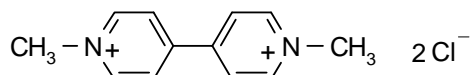
取一定体积含有百草枯离子的废水，用针头过滤器过滤，以辛磺酸钠-乙腈-缓冲溶液为流动相，在以Spherisorb Phenyl、5 μm 为填料的色谱柱和紫外可变波长检测器，对废水中的百草枯离子进行液相色谱分离和测定。

E.2 适用范围

本方法适用于工业废水和地面水中百草枯离子的测定，仪器最小检出量(以S/N=3计)为 10^{-12}g ，方法最低测定浓度为 $10\mu\text{g/L}$ 。

E.3 试剂

百草枯二氯化物标样(使用前须在 120°C 干燥4h 以上): 含量 $\geq 98.0\%$ ，化学结构式:



乙腈: 色谱纯;

二乙胺: 分析纯;

磷酸: 分析纯;

浓盐酸: 分析纯;

1-辛磺酸钠: 分析纯;

水: 新蒸二次蒸馏水;

E.4 仪器

液相色谱仪: 具有紫外可变波长检测器和定量进样阀;

色谱数据处理机或色谱工作站;

色谱柱: 3.2mm(id) \times 250mm不锈钢柱, 内装(耐酸,pH ≤ 2 ,苯基 C_{18})色谱柱 5 μm 填充物;

过滤器: 滤膜孔径约0.45 μm ;

微量进样器: 50 μL ;

E.5 液相色谱操作条件

流动相流量：0.5mL/min；
 柱温：室温(温差变化应不大于2℃)；
 检测波长：258nm；
 进样体积：20μL；
 保留时间：百草枯离子约6.5min。
 典型的百草枯离子液相色谱图见图E.1。

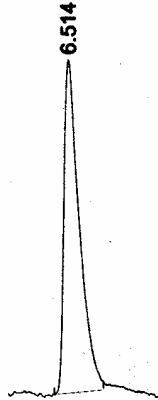


图 E.1 百草枯离子液相色谱图

E.6 测定步骤

E.6.1 标样溶液的制备

称取百草枯二氯化物标样0.005g(精确至0.00002g)，置于500mL容量瓶中，加水溶解并定容，摇匀；用移液管吸取1mL上述溶液，置于另一个100mL容量瓶中，加水定容，摇匀。

E.6.2 试样溶液的制备

取废水试样，用一次性过滤器过滤，过滤后的样品应立即进样。

E.6.3 流动相制备

称取3.64g辛磺酸钠，溶于900mL二次蒸馏水中，加入16mL磷酸，再用二乙胺调至pH=2，再加入100mL乙腈，混合均匀后，用0.45μm滤膜过滤，超声处理10min。

E.6.4 测定

在上述色谱条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针百草枯离子峰面积相对变化小于1.5%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

E.7 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中百草枯的峰面积分别进行平均。废水试样中百草枯的浓度 X_1 (μg/L)按式(E.1)计算：

$$X_1 = A \times C / B \quad \dots\dots\dots(E.1)$$

式中：

A——废水样品中百草枯峰面积的平均值；

B——标样溶液中百草枯峰面积的平均值；

C——标样溶液中百草枯的浓度($\mu\text{g/L}$)。

两次平行测定结果之差，应不大于1.0%，取其算术平均值作为测定结果。

E.8 方法的精密度和准确度

对添加百草枯离子浓度为 $16\mu\text{g/L}$ ~ $76\mu\text{g/L}$ 的水样进行重复测定，相对标准偏差为0.06%，添加回收率为91.4%~107%。

附录 F

(规范性附录)

废水中 2,2':6',2''-三联吡啶的测定 气相色谱-质谱法

F.1 方法原理

2,2':6',2''-三联吡啶的测定采用气相色谱-质谱分析法。气相色谱分析法是以惰性气体作为流动相，利用试样中各组分在色谱柱中的气相和固定相间的分配系数不同进行分离。汽化后的试样被载气带入色谱柱中运行时，组分就在其中的两相间进行反复多次的分配（吸附—脱附—放出），由于固定相对各种组分的吸附能力不同（即保留作用不同），各组分在色谱柱中的运行速度就不同，经过一定的柱长后，便彼此分离，顺序进入检测器，产生的离子流信号经放大后，在记录器上形成各组分的色谱峰，根据色谱峰进行定性定量测定。

质谱法是通过将所研究的混合物或者单体裂解成离子，然后使形成的离子按质荷比 (m/e) 进行分离，经检测和记录系统得到离子的质荷比和相对强度的谱图（质谱图），根据质谱图进行定性定量分析。质谱法的特点是分析快速、灵敏、分辨率高、样品用量少且分析对象范围广。气相色谱-质谱联用，使复杂有机混合物的分离与鉴定能快速同步地一次完成。

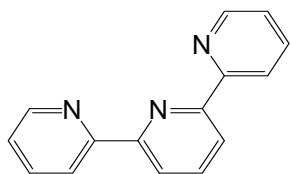
含有 2,2':6',2''-三联吡啶的水样经过氢氧化钠、乙酸乙酯处理后，采用 GC-MS 进行定性定量测定。

F.2 适用范围

本方法适用于工业废水和地面水中 2,2':6',2''-三联吡啶的测定，仪器最小检出量 (以 $S/N=3$ 计) 为 $8 \times 10^{-11} \text{g}$ ，方法的检出限为 0.08mg/L 。

F.3 试剂

2,2':6',2''-三联吡啶标准样品：纯度 >98%，化学结构式：



乙酸乙酯：色谱纯；

氢氧化钠溶液：1 mol/L；

二苯-2-甲基吡啶：纯度 >99%；

F.4 仪器

气质联用仪器：GC-MS 测试仪，裂分/进样系统，使用裂分模式，带有自动进样器；

色谱柱：CPSi18, 0.25 (i.d.) mm × 30 m × 0.25 μm 毛细管柱。

F.5 样品溶液的制备

取2.0g(大约14mL)百草枯二氯化物水样,放入14mL的带盖玻璃瓶中,加2.0 mL 1M的氢氧化钠溶液,小心振荡(不能沾到瓶盖上)后再加入6mL乙酸乙酯,并摇匀。将此玻璃瓶放入一个抗溶剂腐蚀的带盖子的并且密封的塑料试管中,离心2min,取上层液体(溶液A)。

F.6 操作条件

温度条件: 程序升温: 初始 150°C 保持 1min;
 程序 1: 40°C/min 迅速升到 260°C;
 程序 2: 2°C/min 迅速升到 270°C;
 程序 3: 40°C/min 升到 320°C, 保持 2min;
 进样口温度: 300°C;
 接口温度: 300°C;
 MS 源温度: 250°C;

载气流速: 150°C时氦气流速为 42cm/sec(恒压模式, 1.1×10^5 Pa (16psi), 真空修正);

质量扫描范围: 全扫描, 35-290 原子质量单位 (amu);

离子模式及电压: EI+, 70eV;

电子多极电压: 500V。

为了初步检测水样是否含有 2,2':6',2''-三联吡啶, 可选用如下典型测试条件(一次进样):

分流比: 27: 1;

进样体积: 2 μ L。

一次进样后, 可能水样中 2,2':6',2''-三联吡啶含量过低, 受到仪器检测灵敏度限制, 此时可改变分流比及进样体积以增大进样量(二次进样), 典型的测试条件如下所示:

分流比: 1:1;

进样体积: 1 μ L;

典型的2,2':6',2''-三联吡啶总离子流色谱图及质谱图分别如图F.1及图F.2所示。

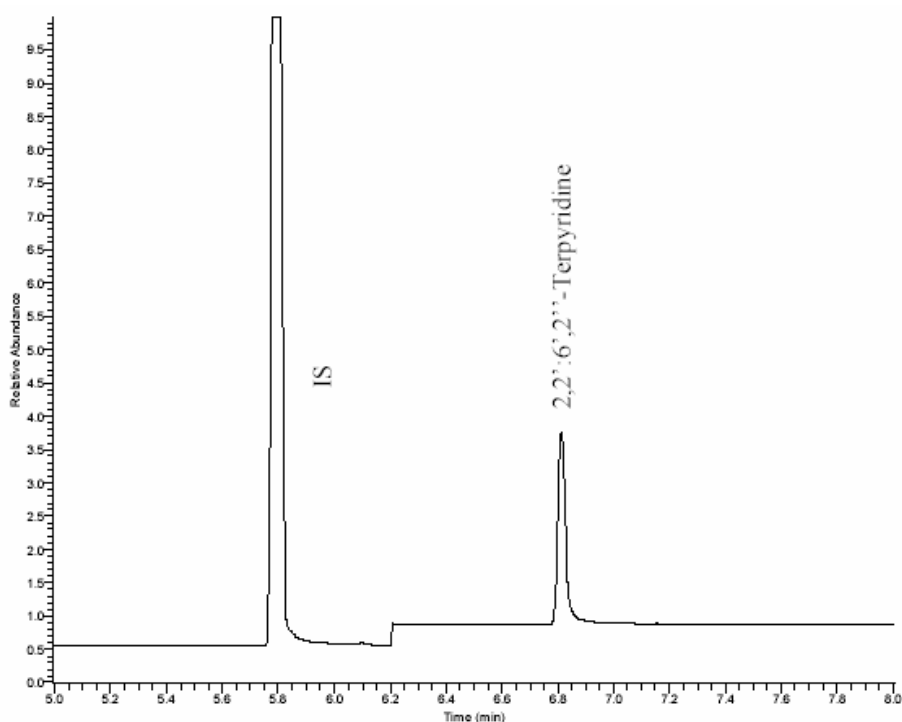


图 F.1 2,2':6',2''-三联吡啶总离子流色谱图

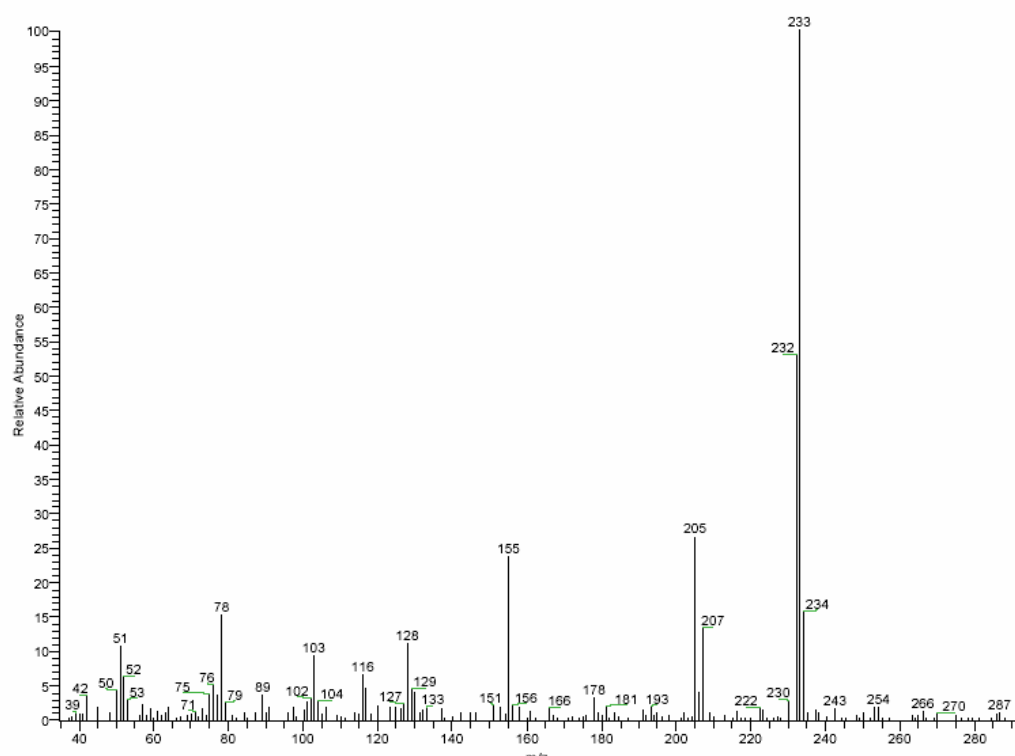


图 F.2 2,2':6',2''-三联吡啶质谱图

F.7 测定

取制备后的溶液 A 进 GC-MS 进行分析, m/z 233, m/z 205 的碎片峰对应 2,2':6',2''-三联吡啶的碎片峰。

对添加 2,2':6',2''-三联吡啶浓度小于 1.0mg/L 的水样进行重复测定, 相对标准偏差小于 30%, 添加回收率为 70%-130%。

附录 G

(规范性附录)

废水中莠去津的测定 气相色谱法

G.1 方法原理

莠去津的测定采用气相色谱分析法。气相色谱分析法是以惰性气体作为流动相，利用试样中各组分在色谱柱中的气相和固定相间的分配系数不同进行分离。汽化后的试样被载气带入色谱柱中运行时，组分就在其中的两相间进行反复多次的分配（吸附—脱附—放出），由于固定相对各种组分的吸附能力不同（即保留作用不同），各组分在色谱柱中的运行速度就不同，经过一定的柱长后，便彼此分离，顺序进入检测器，产生的离子流信号经放大后，在记录器上形成各组分的色谱峰，根据色谱峰进行定性定量测定。

含莠去津的水样用有机溶剂萃取后，使用壁涂5%苯基聚硅氧烷的毛细管柱和氢火焰离子检测器，对水样中的莠去津进行气相色谱分离和测定。

G.2 适用范围

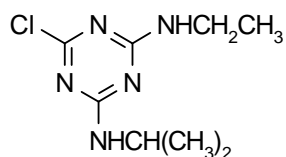
本方法适用于工业废水和地面水中莠去津的测定，仪器最小检出量为 10^{-12} g(以S/N=3计)，方法最低测定浓度为 $0.25\mu\text{g/L}$ 。

G.3 仪器

气相色谱仪：具有氢火焰离子检测器和色谱数据处理机；
 色谱柱：30m×0.25mm毛细管柱，壁涂5%苯基聚硅氧烷，膜厚 $0.25\mu\text{m}$ ；
 旋转蒸发器。

G.4 试剂

莠去津标准品：纯度98.3%，化学结构式：



氯仿：分析纯并经过一次蒸馏；
 二氯甲烷：分析纯并经过一次蒸馏；
 正己烷：分析纯并经过一次蒸馏；
 丙酮：分析纯并经过一次蒸馏；
 二次蒸馏水；

G.5 气相色谱操作条件

温度：柱温： 180°C ，气化温度： 300°C ，检测器温度： 300°C ；
 气体流速(mL/min)：载气(氮气)：约30；氢气约30；空气约400；

分流比：30:1；
 进样体积：1 μL；
 保留时间：莠去津 约10.3min。
 典型的莠去津的气相色谱图见图G.1。

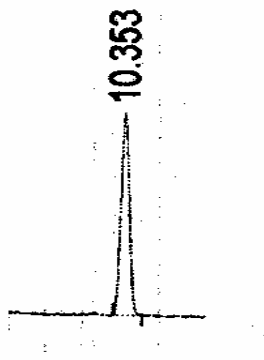


图 G.1 莠去津气相色谱图

G.6 测定步骤

G.6.1 标样溶液的制备

准确称取适量的莠去津标准品，用丙酮溶解配成1000mg/L的贮备液，然后根据需要稀释成适当浓度的标准工作液。

G.6.2 水样溶液的制备

准确量取200mL莠去津水样，用3×50mL三氯甲烷萃取，在旋转蒸发仪(40℃)中蒸出大部分的溶剂后，定容至10mL，随后进行GC测定。

G.6.3 测定

在上述色谱操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针莠去津峰面积相对变化小于1.5%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

G.6.4 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中莠去津的峰高（或峰面积）分别计算平均值。试样中莠去津的浓度R(mg/L)按式(G.1)计算：

$$R = \frac{C_{\text{标}} \times V_{\text{标}} \times H_{\text{样}} \times V_{\text{终}}}{V_{\text{样}} \times H_{\text{标}} \times W} \dots\dots\dots(G.1)$$

式中：R—水样中莠去津的浓度，mg/L；

$C_{\text{标}}$ —标样溶液的浓度, mg/L;
 $V_{\text{标}}$ —标样溶液的进样体积, μL ;
 $V_{\text{终}}$ —有机相溶液的定容体积, mL;
 $V_{\text{样}}$ —有机相溶液的进样体积, mL;
 $H_{\text{标}}$ —标样溶液的峰高, mm或峰面积, mm^2 ;
 $H_{\text{样}}$ —有机相溶液的峰高, mm 或峰面积, mm^2 ;
 W —水样体积, L。

G.6.5 允许差

两次平行测定结果之差, 应不大于1.0%, 取其算术平均值作为测定结果。

G.6.6 方法的精密度和准确度

对添加莠去津浓度为2.0mg/L~40mg/L的水样进行重复测定, 相对标准偏差为2.08%, 回收率为96.2%~103%。

附录 H

(规范性附录)

废水中对氯苯酚的测定 液相色谱法

H.1 方法原理

对氯苯酚的测定采用液相色谱分析法。液相色谱分离系统由两相——固定相和流动相组成。固定相可以是吸附剂、化学键合固定相（或在惰性载体表面涂上一层液膜）、离子交换树脂或多孔性凝胶；流动相是各种溶剂。被分离混合物由流动相液体推动进入色谱柱，根据各组分在固定相及流动相中的吸附能力、分配系数、离子交换作用或分子尺寸大小的差异进行分离。分离后的组分依次流入检测器的流通池，检测器把各组分浓度转变成电信号，经过放大，用记录器记录下来就得到色谱图。色谱图是定性、定量分析的依据。

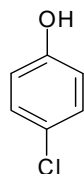
含对氯苯酚的水样经 $0.45\ \mu\text{m}$ 膜过滤后，直接进液相色谱（C18 反相柱，紫外检测器）测定。

H.2 适用范围

本方法可用于工业废水和地表水中对氯苯酚的测定。仪器最小检出量(以 $S/N=3$ 计)为 $2.0 \times 10^{-10}\text{g}$ ，方法最低测定浓度为 $0.01\ \text{mg/L}$ 。

H.3 试剂

标准品：对氯苯酚(>95%)，化学结构式：



乙腈：色谱纯；

磷酸：分析纯。

H.4 仪器设备

液相色谱仪，配置紫外检测器和色谱数据处理系统；

色谱柱： $4.6 \times 250\text{mm}$ $5\ \mu\text{m}$ 反相 C₁₈ 柱

H.5 测定步骤

H.5.1 标准溶液的配制

称取 0.1000g 对氯苯酚标准品 (精确到 0.0001g)，置于 100mL 容量瓶中，用乙腈溶解并定容，摇匀；吸取上述溶液 1.00mL 于另一个 100mL 容量瓶中，用乙腈稀释并定容，摇匀，制得 10mg/L 对氯苯酚标准溶液。

H.5.2 试样溶液的制备

取一定量的水样，经 0.45 μ m 水膜过滤后，直接进液相色谱测定。若废水样中对氯苯酚浓度较高，可用纯水稀释一定倍数、滤膜过滤后，待液相色谱测定。

H.5.3 测定

1) 液相色谱测定条件

流动相：乙腈：水（磷酸调节 pH 值为 3.0）=85：15，流速为 1.0 mL/min

进样体积：20 μ l；

保留时间：约 3.07min。

典型色谱图见图H.1。

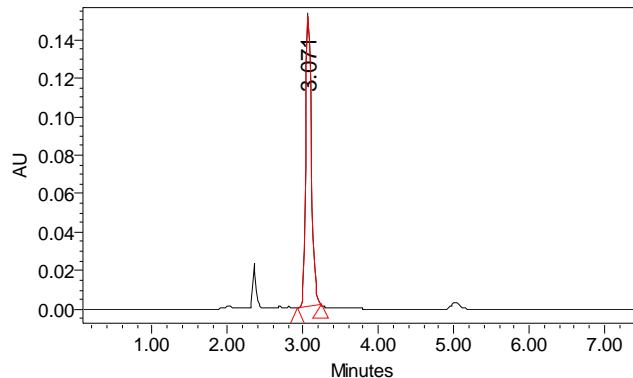


图 H.1 对氯苯酚液相色谱图

2) 色谱分析

在上述色谱条件下，待仪器稳定后，连续进标样溶液数次，直至相邻两次对氯苯酚峰面积相对变化小于 10%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

H.6 计算

将测得的试样溶液以及试样前后标样溶液中对氯苯酚的峰面积分别进行平均。

废水试样中对氯苯酚的浓度 c (mg/L)按式(H.1)计算：

$$c = \frac{A_1 \times c_0}{A_0} \times D \quad \dots\dots\dots(H.1)$$

式中：

A_1 ——试样溶液中对氯苯酚峰面积的平均值；

A_0 ——标样溶液中对氯苯酚峰面积的平均值；

c_0 ——标样溶液中对氯苯酚的浓度(mg/L)；

D ——稀释倍数。

H.7 方法的精密度和准确度

对添加对氯苯酚浓度为0.05mg/L~10.0mg/L的水样进行重复测定，相对标准偏差为2.6%~5.5%，回收率为95.0%~102%之间。

附录 I

(规范性附录)

废水中氟虫腈的测定 气相色谱法

I.1 方法原理

氟虫腈的测定采用气相色谱分析法。气相色谱分析法是以惰性气体作为流动相，利用试样中各组分在色谱柱中的气相和固定相间的分配系数不同进行分离。汽化后的试样被载气带入色谱柱中运行时，组分就在其中的两相间进行反复多次的分配（吸附—脱附—放出），由于固定相对各种组分的吸附能力不同（即保留作用不同），各组分在色谱柱中的运行速度就不同，经过一定的柱长后，便彼此分离，顺序进入检测器，产生的离子流信号经放大后，在记录器上形成各组分的色谱峰，根据色谱峰进行定性定量测定。

含有氟虫腈的水样用正己烷萃取后，使用壁涂5%苯基聚硅氧烷的毛细管柱和电子捕获检测器(ECD)，对水样中的氟虫腈进行气相色谱分离和测定。

I.2 适用范围

本方法适用于工业废水和地面水中氟虫腈的测定。仪器最小检出量为 5×10^{-13} g(以S/N=3计)，最低测定浓度为 $0.0025 \mu\text{g/L}$ ，适用浓度为 $12 \mu\text{g/L} \sim 120 \mu\text{g/L}$ 。

I.3 仪器

I.3.1 气相色谱仪：具有电子捕获检测器(ECD)和色谱数据处理机；

I.3.2 色谱柱：石英毛细管色谱柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)；

I.3.3 旋转蒸发仪。

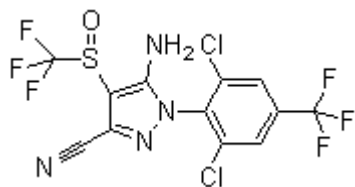
I.4 试剂

I.4.1 正己烷：分析纯并经过一次重蒸馏；

I.4.2 丙酮：分析纯并经过一次重蒸馏；

I.4.3 二次蒸馏水；

I.4.4 氟虫腈标准品：纯度 $\geq 97\%$ ，化学结构式：



I.5 气相色谱操作条件

I.5.1 柱温 初始温度 180°C ，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 230°C ，保持 2 min ；

I.5.2 温度：气化室 260°C ，检测器 300°C ；

I.5.3 气体流速(mL/min)：氮气约 1.5 ；

I.5.4 分流比：不分流；

I.5.5 进样体积： $1 \mu\text{L}$ ；

I.5.6 保留时间：氟虫腈约9.9min。

上述气相色谱操作条件，系典型操作参数。可根据不同仪器特点，对给定的操作参数作适当的调整，以期获得最佳效果。典型的氟虫腈的气相色谱图见图1。

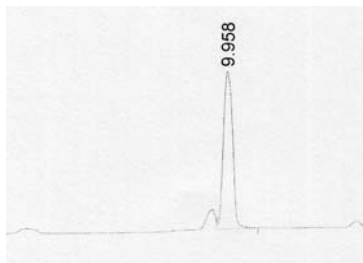


图 1 氟虫腈气相色谱图

I.6 测定步骤

I.6.1 标样溶液的制备

准确称取适量的氟虫腈标准品，用丙酮溶解配成100mg/L的贮备液，然后根据需要用正己烷稀释成适当浓度的标准工作液。

I.6.2 水样溶液的制备

准确量取20mL氟虫腈水样，用20mL正己烷萃取两次，合并有机相，在旋转蒸发仪(40℃)中蒸出大部分的正己烷后定容至10mL，随后进行GC测定。

I.6.3 测定

在上述色谱操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针氟虫腈峰面积相对变化小于10%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

I.7 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中氟虫腈的峰面积分别进行平均。试样中氟虫腈的浓度R(μg/L)按(I.1)式计算：

$$R = \frac{C_{\text{标}} \times H_{\text{样}} \times V_{\text{终}}}{H_{\text{标}} \times W} \dots\dots\dots(I.1)$$

式中：R—水样中氟虫腈的浓度，μg/L；

$C_{\text{标}}$ —标样溶液的浓度，μg/L；

$V_{\text{终}}$ —有机相溶液的定容体积，mL；

$H_{\text{标}}$ —标样溶液的峰高或峰面积；

$H_{\text{样}}$ —有机相溶液的峰高或峰面积；

W—水样体积，mL。

I.8 方法的精密度和准确度：

对添加氟虫腈浓度为以5μg/L~25μg/L的水样进行重复测定，相对标准偏差为2.95%~5.13%，回收率为91.7%~103%。