



# 目 次

前 言 .....	I
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	2
4 水污染物排放控制要求 .....	3
5 监测要求.....	5
6 标准实施与监督.....	6
附录 A（规范性附录）废水中 2,4-滴酸的测定 液相色谱法.....	7
附录 B（规范性附录）废水中 2,4-二氯酚的测定 液相色谱法.....	10
附录 C（规范性附录）废水中 2 甲 4 氯酸的测定 液相色谱法 .....	13
附录 D（规范性附录）废水中邻甲酚的测定 液相色谱法 .....	15

## 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》、《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，加强对农药工业废水排放的控制和管理，制定本标准。

本标准规定了苯氧羧酸类农药2,4-滴系列和2甲4氯系列原药生产过程中水污染物排放限值、监测和监控要求，适用于苯氧羧酸类农药2,4-滴系列和2甲4氯系列原药生产企业水污染防治和管理。

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，引导苯氧羧酸类农药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。

苯氧羧酸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控制标准。

自本标准实施之日起，苯氧羧酸类农药2,4-滴系列和2甲4氯系列原药生产企业水污染物排放执行本标准，不再执行《污水综合排放标准》（GB8978）。除2,4-滴系列和2甲4氯系列原药以外的其他苯氧羧酸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）。

本标准附录A～附录D为规范性附录。

本标准为首次发布。

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：沈阳化工研究院。

本标准环境保护部200□年□□月□□日批准。

本标准自200□年□□月□□日实施。

本标准由环境保护部解释。

# 苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准

## 1 适用范围

本标准规定了苯氧羧酸类农药2,4-滴系列和2甲4氯系列原药生产企业水污染物排放限值、监测和监控要求，以及标准的实施与监督等相关规定。

本标准适用于苯氧羧酸类农药 2,4-滴系列和 2 甲 4 氯系列原药生产企业的水污染物排放管理，以及苯氧羧酸类农药 2,4-滴系列和 2 甲 4 氯系列原药生产企业建设项目的环评、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的水污染防治和管理。

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》、《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，有毒污染物 2,4-滴酸、2,4-二氯酚、2 甲 4 氯酸、邻甲酚，在本标准规定的监控位置执行相应的排放限值；其他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，由建设单位与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/T 6920-1986	水质 pH 值的测定 玻璃电极法
GB/T 7488-1987	水质 五日生化需氧量（BOD <sub>5</sub> ）的测定 稀释与接种法
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 7490-1987	水质 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法
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
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

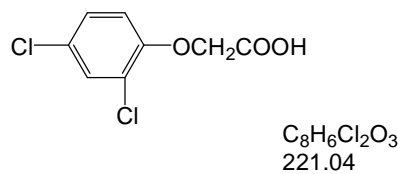
下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1 2,4-滴系列农药

指含有 2,4-滴结构的农药，主要包括 2,4-滴酸、2,4-滴丁酯（异辛酯）、2,4-滴二甲胺盐、2,4-滴钠盐等。

#### 3.2 2,4-滴酸

通用名称：2,4-D 酸；化学名称：2,4-二氯苯氧乙酸；英文名：2,4-dichlorophenoxy acetic acid；结构式：

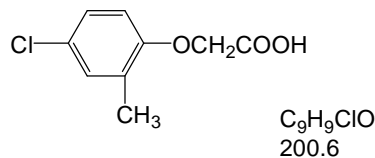


#### 3.3 2 甲 4 氯系列农药

指含有 2 甲 4 氯结构的农药，主要包括 2 甲 4 氯酸、2 甲 4 氯钠盐、2 甲 4 氯胺盐和 2 甲 4 氯酯等。

#### 3.4 2 甲 4 氯酸

通用名称：MCPA；化学名称：4-氯-邻甲基苯氧乙酸；英文名：2,4-dichlorophenoxy acetic acid；结构式：



#### 3.5 2,4-二氯酚

中文通用名：2,4-二氯酚；化学名称：2,4-二氯苯酚；英文名称：2,4-Dichlorophenol；分子式： $C_6H_4Cl_2O$ ；分子量：163.00。

#### 3.6 邻甲酚

中文通用名：邻甲酚；化学名称：2-甲基苯酚；英文名称：o-Cresol, o-hydroxytoluene；分子式： $C_7H_8O$ ；分子量：108.14。

#### 3.7 现有企业

在本标准实施之日前，已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的苯氧羧酸类农药 2,4-滴系列和 2 甲 4 氯系列原药生产企业或生产设施。

#### 3.8 新建企业

在本标准实施之日起，环境影响评价文件通过审批的新建、改建和扩建的苯氧羧酸类农药 2,4-滴系列和 2 甲 4 氯系列原药生产设施建设项目。

#### 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（如厂区生活污水、冷却废水、厂区锅炉和电站排水等）。

#### 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原药（以 100% 浓度计）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2009年1月1日起至2011年6月30日执行表1规定的水污染物排放限值。

4.1.2 现有企业自2011年7月1日起执行表2规定的水污染物排放限值。

4.1.3 新建企业自2009年1月1日起执行表2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

单位为 mg/L (pH、色度除外)

序号	控制项目	排放限值		污染物排放监控位置
		2,4-滴系列	2 甲 4 氯系列	
1	pH 值	6~9	6~9	企业废水总排放口
2	化学需氧量 (COD <sub>Cr</sub> )	150	150	企业废水总排放口
3	五日生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> )	30	30	企业废水总排放口
4	悬浮物 (SS)	70	70	企业废水总排放口
5	色度 (稀释倍数)	50	50	企业废水总排放口
6	氨氮	15	15	企业废水总排放口
7	总氮	20	20	企业废水总排放口
8	总磷	0.5	0.5	企业废水总排放口
9	挥发酚	0.5	0.5	企业废水总排放口
10	2,4-滴酸	0.5	—	生产车间或设施废水排放口
11	2,4-二氯酚	0.5	—	生产车间或设施废水排放口
12	2 甲 4 氯酸	—	0.5	生产车间或设施废水排放口
13	邻甲酚	—	0.5	生产车间或设施废水排放口
单位产品基准排水量 (m <sup>3</sup> /t 产品)	生产车间或设施排水量	45	45	排水量计量位置与污染物排放监控位置相同
	企业废水总排水量	50	50	

表 2 新建企业水污染物排放限值

单位为 mg/L (pH、色度除外)

序号	控制项目	排放限值		污染物排放监控位置
		2,4-滴系列	2 甲 4 氯系列	
1	pH 值	6~9	6~9	企业废水总排放口
2	化学需氧量 (COD <sub>Cr</sub> )	100	100	企业废水总排放口
3	五日生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> )	20	20	企业废水总排放口
4	悬浮物 (SS)	50	50	企业废水总排放口
5	色度 (稀释倍数)	30	30	企业废水总排放口

6	氨氮	10	10	企业废水总排放口
7	总氮	15	15	企业废水总排放口
8	总磷	0.5	0.5	企业废水总排放口
9	挥发酚	0.3	0.3	企业废水总排放口
10	2,4-滴酸	0.3	—	生产车间或设施废水排放口
11	2,4-二氯酚	0.3	—	生产车间或设施废水排放口
12	2 甲 4 氯酸	—	0.3	生产车间或设施废水排放口
13	邻甲酚	—	0.3	生产车间或设施废水排放口
单位产品基准排水量 (m <sup>3</sup> /t 产品)	生产车间或设施排水量	45	45	排水量计量位置与污染物排放监控位置相同
	企业废水总排水量	50	50	

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 现有和新建企业水污染物特别排放限值

单位为 mg/L (pH、色度除外)

序号	控制项目	排放限值		污染物排放监控位置
		2,4-滴系列	2 甲 4 氯系列	
1	pH 值	6~9	6~9	企业废水总排放口
2	化学需氧量 (COD <sub>Cr</sub> )	50	100	企业废水总排放口
3	五日生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> )	10	10	企业废水总排放口
4	悬浮物 (SS)	30	30	企业废水总排放口
5	色度 (稀释倍数)	20	20	企业废水总排放口
6	氨氮	5	5	企业废水总排放口
7	总氮	10	10	企业废水总排放口
8	总磷	0.5	0.5	企业废水总排放口
9	挥发酚	0.1	0.1	企业废水总排放口
10	2,4-滴酸	0.1	—	生产车间或设施废水排放口
11	2,4-二氯酚	0.1	—	生产车间或设施废水排放口
12	2 甲 4 氯酸	—	0.1	生产车间或设施废水排放口
13	邻甲酚	—	0.1	生产车间或设施废水排放口
单位产品基准排水量 (m <sup>3</sup> /t 产品)	生产车间或设施排水量	30	30	排水量计量位置与污染物排放监控位置相同
	企业废水总排水量	35	35	

#### 4.2 水污染物基准排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，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。

4.2.2 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。

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

式中：

$C_{\text{基}}$ ——水污染物基准排水量排放浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

$Q_{\text{总}}$ ——实测排水总量，单位为立方米( $\text{m}^3$ )；

$Y_i$ ——某种产品产量，单位为吨(t)；

$Q_{i\text{基}}$ ——某种产品的单位产品基准排水量，单位为立方米每吨( $\text{m}^3/\text{t}$ )；

$C_{\text{实}}$ ——实测水污染物浓度，单位为毫克每升(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。

## 5 监测要求

5.1 对企业排放废水的采样，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，有废水处理设施的，应在处理设施后监控。在污染物排放监控位置须设置永久性排污口标志。

5.2 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，并与环保部门的监控中心联网，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。

5.3 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 企业应按照有关法律和《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。

5.6 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 苯氧羧酸类农药生产企业水污染物测定方法

序号	项目	方法标准名称	方法来源
1	pH 值	水质 pH 值的测定 玻璃电极法	GB/T 6920-1986
2	化学需氧量 (COD <sub>Cr</sub> )	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	GB/T 11914-1989
		高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法	HJ/T 70-2001
		高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法	HJ/T 132-2003
3	五日生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> )	水质 五日生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> ) 的测定 稀释与接种法	GB/T 7488-1987

4	悬浮物 (SS)	水质 悬浮物的测定 重量法	GB/T 11901-1989
5	色度	水质 色度的测定	GB/T 11903-1989
6	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
7	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
8	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB/T 11893-1989
9	挥发酚	水质 挥发酚的测定 蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法	GB/T 7490-1987
10	2,4-滴酸	废水中2,4-滴酸的测定 液相色谱法	附录A
11	2,4-二氯酚	废水中2,4-二氯酚的测定 液相色谱法	附录B
12	2甲4氯酸	废水中2甲4氯酸的测定 液相色谱法	附录C
13	邻甲酚	废水中邻甲酚的测定 液相色谱法	附录D

## 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。各级环保部门在对设施进行监督性检查时，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，换算水污染物基准排水量排放浓度。

## 附录 A

### (规范性附录)

#### 废水中 2,4-滴酸的测定 液相色谱法

##### A.1 方法原理

本方法采用液相色谱分析法。取一定体积的 2,4-滴酸废水用针头过滤器过滤，以乙腈+水=35+65+0.05%四甲基溴化铵（用磷酸调pH=3）为流动相，选用 C18 色谱柱和紫外可变波长检测器，对废水中的 2,4-滴酸进行液相色谱分离和测定。

##### A.2 方法适用范围

本方法适用于工业废水和地面水中 2,4-滴酸的测定，方法最小检出量（以S/N=2计）为 $2.0 \times 10^{-11}$ g，最低检测浓度为0.01mg/L。

##### A.3 仪器

高效液相色谱仪：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：C18色谱柱；  
过滤器：滤膜孔径约0.45 μm。

##### A.4 试剂和溶液

乙腈：色谱纯；  
水：新蒸二次蒸馏水；  
四甲基溴化铵：分析纯；  
磷酸：分析纯；  
2,4-滴酸标样：已知含量，质量百分比大于98%。

2,4-D 标准贮备溶液：称取 2,4-D 标样 5.0mg（精确至 0.00002g），置于 500mL 容量瓶中，加少量丙酮溶解后用水定容，摇匀，制得 2,4-滴酸标准储备液；工作溶液由标准储备溶液用水稀释制得。

##### A.5 液相色谱操作条件

色谱柱：C18色谱柱；  
流动相：乙腈+水=35+65+0.05%四甲基溴化铵（用磷酸调pH=3）  
流速：1.0mL/min；  
柱温：室温（温差变化应不大于2℃）；  
检测波长：230 nm；  
进样体积：20 μL；  
保留时间：2,4-滴酸 约11.6min。

上述液相色谱操作条件，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2,4-滴酸的液相色谱图见图1。



图 1 2,4-D 的典型液相色谱图

### A.6 液相色谱测定步骤

调试液相色谱仪，使之正常运行并能达到预期的分离效果，预热运行至获得稳定的基线；注入标准样品，记录色谱保留时间和响应值。

#### a) 标样溶液的制备

分别取 2,4-D 标准贮备液，经水定量稀释后配得一系列浓度的工作标准液，并根据液相色谱结果绘制工作标准曲线。

#### b) 废水溶液的制备

取废水试样用一次性针头过滤器过滤，过滤后样品应立即进样。

#### c) 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 2,4-滴酸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) 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 2,4-D 的峰面积（峰高）分别进行平均。废水试样中 2,4-D 的浓度  $X_1$  (mg/L) 按式 (1) 计算：

$$X_1 = A \times C / B \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中：

A—废水样品中 2,4-滴酸峰面积（峰高）的平均值；

B—标准溶液中 2,4-滴酸峰面积（峰高）的平均值；

C—标准溶液中 2,4-滴酸的浓度，单位为毫克每升(mg/L)。

### A.7 精密度和准确度

配制六个不同浓度的 2,4-D 进行重复测定，当 2,4-D 的浓度在 0.1mg/L~0.4mg/L 时，实验的相对标准偏差 (RSD) 为 6.67%~7.86%，平均回收率为 98%~105%。

### A.8 检出限和线性范围

仪器最小检出限为  $2.0 \times 10^{-11} \text{g}$ ，方法检测限为 0.01mg/L。标准系列浓度为 0.05mg/L~0.45mg/L 时，相关系数为 0.9968。

### A.9 注意事项

若废水样品为碱性时，应加酸将其调至弱酸性进行测定。

若废水样品中2, 4-D的浓度高于标准曲线的限值时，测试之前可先将水样定量稀释后进行测定。

## 附录 B

### (规范性附录)

#### 废水中 2,4-二氯酚的测定 液相色谱法

##### B.1 方法原理

本方法采用液相色谱分析法。取一定体积的 2,4-滴酸废水用针头过滤器过滤，以乙腈+水=35+65+0.05%四甲基溴化铵（用磷酸调pH=3）为流动相，选用 C18 色谱柱和紫外可变波长检测器，对废水中的 2,4-二氯酚进行液相色谱分离和测定。

##### B.2 方法适用范围

本方法适用于工业废水和地面水中 2,4-二氯酚的测定，方法最小检出量（以S/N=2计）为 $4.0 \times 10^{-11}$ g，最低检测浓度为0.02mg/L。

##### B.3 仪器

高效液相色谱仪：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：C18色谱柱；  
过滤器：滤膜孔径约0.45 μm。

##### B.4 试剂和溶液

乙腈：色谱纯；  
水：新蒸二次蒸馏水；  
四甲基溴化铵：分析纯；  
磷酸：分析纯；  
2,4-二氯酚标样：已知含量，质量百分比大于98%。

2,4-二氯酚标准贮备溶液：称取 2,4-二氯酚标样 5.0mg（精确至 0.00002g），置于 500mL 容量瓶中，加少量丙酮溶解后用水定容，摇匀，制得 2,4-二氯酚标准储备液；工作溶液由标准储备液用水稀释制得。

##### B.5 液相色谱操作条件

色谱柱：C18色谱柱；  
流动相：乙腈+水=35+65+0.05%四甲基溴化铵（用磷酸调pH=3）  
流速：1.0 mL/min；  
柱温：室温（温差变化应不大于2℃）；  
检测波长：230 nm；  
进样体积：20 μL；  
保留时间：2,4-二氯酚 约16.9min。

上述液相色谱操作条件，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2,4-二氯酚的液相色谱图见图1。



图 2,4-二氯酚的典型液相色谱图

### B.6 液相色谱测定步骤

调试液相色谱仪，使之正常运行并能达到预期的分离效果，预热运行至获得稳定的基线；注入标准样品，记录色谱保留时间和响应值。

#### (1) 标样溶液的制备

分别取 2,4-二氯酚标准贮备液，经水定量稀释后配得一系列浓度的工作标准液，并根据液相色谱结果绘制工作标准曲线。

#### (2) 废水溶液的制备

取废水试样用一次性针头过滤器过滤，过滤后样品应立即进样。

#### (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 2,4-二氯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。

#### (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 2,4-二氯酚的峰面积（峰高）分别进行平均。废水试样中 2,4-二氯酚的浓度  $X_1$  (mg/L) 按式 (1) 计算：

$$X_1 = A \times C / B \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中：

A—废水样品中 2,4-二氯酚峰面积（峰高）的平均值；

B—标准溶液中 2,4-二氯酚峰面积（峰高）的平均值；

C—标准溶液中 2,4-二氯酚的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)。

### B.7 精密度和准确度

配制六个不同浓度的 2,4-二氯酚进行重复测定，当 2,4-二氯酚的浓度在 0.2mg/L~1.2mg/L 时，实验的相对标准偏差 (RSD) 为 4.78%~8.16%，平均回收率为 94%~110%。

### B.8 检出限和线性范围

仪器最小检出限为  $4.0 \times 10^{-11} \text{g}$ ，方法检测限为 0.02mg/L。标准系列浓度为 0.08 mg/L~2.0mg/L 时，相关系数为 0.9966。

### B.9 注意事项

若废水样品碱性时，应加酸将其调至弱酸性进行测定。

若废水样品中 2, 4-二氯酚的浓度高于标准曲线的限值时，测试之前可先将水样定量稀释后进行测定。

## 附录 C

### (规范性附录)

#### 废水中 2 甲 4 氯酸的测定 液相色谱法

##### C.1 方法原理

本方法采用液相色谱分析法。取一定体积的 2 甲 4 氯酸废水用针头过滤器过滤，以乙腈+水=50+50（用磷酸调pH=3）为流动相，选用 C18 色谱柱和紫外可变波长检测器，对废水中的 2 甲 4 氯酸进行液相色谱分离和测定。

##### C.2 方法适用范围

本方法适用于工业废水和地面水中2甲4氯酸的测定，方法最小检出量（以S/N=2计）为 $2.0 \times 10^{-11}$ g，最低检测浓度为0.01mg/L。

##### C.3 仪器

高效液相色谱仪：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：C18色谱柱；  
过滤器：滤膜孔径约0.45 μm。

##### C.4 试剂和溶液

乙腈：色谱纯；  
水：新蒸二次蒸馏水；  
磷酸：分析纯；  
2甲4氯酸标样：已知含量，质量百分比大于98%。

2 甲 4 氯酸标准储备溶液：称取 2 甲 4 氯酸标样 5.0mg（精确至 0.00002g），置于 500mL 容量瓶中，加少量丙酮溶解后用水定容，摇匀，制得 2 甲 4 氯酸标准储备液；工作溶液由标准储备溶液用水稀释制得。

##### C.5 液相色谱操作条件

色谱柱：C18色谱柱；  
流动相：乙腈+水=50+50（用磷酸调pH=3）  
流速：1.0mL/min；  
柱温：室温（温差变化应不大于2℃）；  
检测波长：230nm；  
进样体积：20 μL；  
保留时间：2甲4氯酸约4.6min。

上述液相色谱操作条件，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2甲4氯酸的液相色谱图见图1。



图 1 2 甲 4 氯酸的典型液相色谱图

### C.6 液相色谱测定步骤

调试液相色谱仪，使之正常运行并能达到预期的分离效果，预热运行至获得稳定的基线；注入标准样品，记录色谱保留时间和响应值。

#### a) 标样溶液的制备

分别取 2 甲 4 氯酸标准贮备液，经水定量稀释后配得一系列浓度的工作标准液，并根据液相色谱结果绘制工作标准曲线。

#### b) 废水溶液的制备

取废水试样用一次性针头过滤器过滤，过滤后样品应立即进样。

#### c) 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 2 甲 4 氯酸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) 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 2 甲 4 氯酸的峰面积（峰高）分别进行平均。废水试样中 2 甲 4 氯酸的浓度  $X_1$  (mg/L) 按式 (1) 计算：

$$X_1 = A \times C / B \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中：

A—废水样品中 2 甲 4 氯酸峰面积（峰高）的平均值；

B—标准溶液中 2 甲 4 氯酸峰面积（峰高）的平均值；

C—标准溶液中 2 甲 4 氯酸的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)。

### C.7 精密度和准确度

配制六个不同浓度的 2 甲 4 氯酸进行重复测定，当 2 甲 4 氯酸的浓度在 0.3mg/L~0.8mg/L 时，实验的相对标准偏差 (RSD) 为 1.55%~6.97%，平均回收率为 99%~110%。

### C.8 检出限和线性范围

仪器最小检出限为  $2.0 \times 10^{-11} \text{g}$ ，方法检测限为 0.01mg/L。标准系列浓度为 0.0 mg/L~1.0mg/L 时，相关系数为 0.9918。

### C.9 注意事项

若废水样品为碱性时，应加酸将其调至弱酸性进行测定。

若废水样品中 2 甲 4 氯酸的浓度高于标准曲线的限值时，测试之前可先将水样定量稀释后进行测定。

## 附录 D

### (规范性附录)

#### 废水中邻甲酚的测定 液相色谱法

##### D.1 方法原理

本方法采用液相色谱分析法。取一定体积的 2,4-二氯酚废水用针头过滤器过滤，以乙腈+水=50+50（用磷酸调pH=3）为流动相，选用 C18 色谱柱和紫外可变波长检测器，对废水中的邻甲酚进行液相色谱分离和测定。

##### D.2 方法适用范围

本方法适用于工业废水和地面水中邻甲酚的测定，方法最小检出量（以S/N=2计）为 $4.0 \times 10^{-11}$ g，最低检测浓度为0.02mg/L。

##### D.3 仪器

高效液相色谱仪：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：C18色谱柱；  
过滤器：滤膜孔径约 $0.45 \mu\text{m}$ 。

##### D.4 试剂和溶液

乙腈：色谱纯；  
水：新蒸二次蒸馏水；  
四甲基溴化铵：分析纯；  
邻甲酚标样：已知含量，质量百分比大于98%。

邻甲酚标准贮备溶液：称取 2,4-二氯酚标样 5.0mg（精确至 0.00002g），置于 500mL 容量瓶中，加少量丙酮溶解后用水定容，摇匀，制得 2,4-二氯酚标准储备液；工作溶液由标准储备溶液用水稀释制得。

##### D.5 液相色谱操作条件

色谱柱：C18色谱柱；  
流速：1.0mL/min；  
柱温：室温（温差变化应不大于 $2^{\circ}\text{C}$ ）；  
检测波长：230nm；  
进样体积： $20 \mu\text{L}$ ；  
保留时间：邻甲酚 约3.6min。

上述液相色谱操作条件，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。典型的邻甲酚的液相色谱图见图1。



图 邻甲酚的典型液相色谱图

#### D.6 液相色谱测定步骤

调试液相色谱仪，使之正常运行并能达到预期的分离效果，预热运行至获得稳定的基线；注入标准样品，记录色谱保留时间和响应值。

##### (1) 标样溶液的制备

分别取邻甲酚标准贮备液，经水定量稀释后配得一系列浓度的工作标准液，并根据液相色谱结果绘制工作标准曲线。

##### (2) 废水溶液的制备

取废水试样用一次性针头过滤器过滤，过滤后样品应立即进样。

##### (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，直至相邻两针邻甲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。

##### (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邻甲酚的峰面积（峰高）分别进行平均。废水试样中邻甲酚的浓度  $X_1$  (mg/L) 按式 (1) 计算：

$$X_1 = A \times C / B \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中：

A—废水样品中邻甲酚峰面积（峰高）的平均值；

B—标准溶液中邻甲酚峰面积（峰高）的平均值；

C—标准溶液中邻甲酚的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)。

#### D.7 精密度和准确度

配制六个浓度的邻甲酚进行重复测定，当邻甲酚的浓度在0.3mg/L~0.6mg/L时，实验的相对标准偏差 (RSD) 为1.92%~8.39%，平均回收率为94%~104%。

#### D.8 检出限和线性范围

仪器最小检出限为  $4.0 \times 10^{-11} \text{g}$ ，方法检测限为0.02mg/L。标准系列浓度为0.0 mg/L~1.0mg/L时，相关系数为0.9961。

#### D.9 注意事项

若废水样品为碱性时，应加酸将其调至弱酸性进行测定。

若废水样品中邻甲酚的浓度高于标准曲线的限值时，测试之前可先将水样定量稀释后进行测定。

