

中华人民共和国水利电力部

火电厂排水 水质分析方法

SD164-85

水利电力出版社

编写说明

由于火电厂排放出的大量废气、废水和废渣会影响环境质量,故火电厂是环境污染的一个重要污染源。为此,在火电厂中加强对排放三废的监督和控制在,是防治污染、贯彻国家环境保护法的重要一环。而编制全国统一使用的《火电厂排水水质分析方法》是执行环境水质标准、计算废水污染物的排放量、评价环境质量等的一项基础工作。本分析方法是根据水利电力部(82)环字第13号文组织有关单位进行协作试验后,共提出13个分析项目,19个分析方法。这些方法经过水利电力部审定批准后汇编成本书。

书中规定的13个分析项目是根据火电厂排水中存在污染物的实际情况,并参照国家标准GBJ4-73《工业“三废”排放试行标准》(废水部分)中规定的项目而选定的;19个分析方法中除COD是增选重铬酸钾快速法外,其他则是选自国家监测总站主持编写的《污染源统一监测分析方法》(废水部分)。这些分析方法经过协作试验单位的验证,证明对火电厂的排水水质分析是适用的,只是在操作步骤的细节方面作了一些修改和补充。

为了控制分析结果的质量,对每个分析项目都附有室内允许差值和回收率值。室内允许差是控制同一实验室内分析结果精密度的指标,此值是通过协作试验,取得大量数据后,运用数理统计方法求出的(参见附录)。回收率值是控制分析准确度的指标,它是用标准试剂或纯物质对各分析项目作了大量回收试验后确定的。在火电厂的排水监测工作中使用这两项参数,对于提高监测工作的质量,保证所提供的分析数据准确可靠将具有重要作用。

在使用本分析方法的实践过程中,希望广大监测分析工作者对本分析方法中存在的问题,提出宝贵意见,请直接函告武汉水利电力学院环境工程教研室,以便修订。

《火电厂排水水质分析方法》编写组

一九八五年十二月

目 录

编写说明

PS-0-85	火电厂排水水质分析的一些规定	1
PS-1-85	排水水样的采集、保存和排水量的测定	11
PS-2-85	悬浮固体含量的测定——滤纸法	23
PS-3-85	pH值的测定——玻璃电极法	26
PS-4-85	氟化物的测定	31
	水样的预处理法	
	方法(一)氟电极法	33
	方法(二)氟试剂比色法	37
✓ PS-5-85	硫化物的测定	42
	水样的预处理法	
	方法(一)碘量法	46
	方法(二)对氨基二甲基苯胺比色法	49
✓ PS-6-85	砷的测定——二乙基二硫代氨基甲酸 银比色法	54
✓ PS-7-85	化学需氧量(COD)的测定	60
	方法(一)重铬酸钾快速法	60
	方法(二)重铬酸钾标准法	65
PS-8-85	生化需氧量(BOD ₅)的测定	67
PS-9-85	油的测定	77
	方法(一)红外分光光度法	77
	方法(二)非分散红外法	80
	方法(三)重量法	83
✓ PS-10-85	酚的测定——4-氨基安替比林比色法	86
✓ PS-11-85	铬的测定——二苯碳酰二肼比色法	93
PS-12-85	汞的测定——无焰原子吸收法	99

PS-13-85	铅、镉、铜、锌元素的测定	104
	方法(一)原子吸收分光光度法	104
	方法(二)双硫脲比色法测铅	110
	方法(三)铜试剂比色法测铜	117
附 录	允许差的确定法(参考件)	122
附表 1	Cochran 检验临界值表	147
附表 2	Grubbs 检验临界值表	147
附表 3	F 分布临界值表	148
附表 4	相关系数检验临界值表	149
附表 5	t 分布临界值表	149
附表 6	元素的相对原子质量表(1979 年)	150

1 总 则

1.1 本标准适用于火电厂排水水质的污染监督分析,也适用于仲裁分析。火电厂排水包括灰水、酸碱废水、洗炉水、冷却水、煤场排水、含油污水、煤尘水、生活污水等。

1.2 使用本标准中所规定的试验方法时,为保证所取得的分析数据准确可靠,实验室应具备本标准中所规定的各种设备、仪器(包括有统计计算功能的计算器)、药品、材料,以及实验设施(如通风橱、空调、废液贮存与处理设施等)。分析人员必须经过专业技术训练,掌握分析方法的基本原理和基本操作技能。此外,还应掌握分析误差的知识和数据处理的方法,能够对分析数据进行质量控制,判断分析数据的准确度和精密度。

1.3 分析结果要记入专用的档案内,并要注明采样日期和地点、样品名称和编号、分析日期、分析项目和结果,而且还要有分析人员和校核人员的签字等。

1.4 各种水样必须按照规定的方法采集和保存。分析前要混匀,并要在规定的时间内分析完毕。

1.5 使用和接触对人体健康有危害的物质时,必须采取防护和保健措施。

2 一 般 规 定

2.1 仪器的使用和校正

使用本标准所规定的仪器如分析天平、分光光度计、离子计、pH计等,均需遵守仪器说明书的有关规定,并应定期进行检定和校准。对于各种玻璃量具如滴定管、移液管、容量瓶等可根据

对试验结果准确度的要求进行校正。

2.2 单位和符号

本标准内的各项分析结果除pH值以数字表示外，一般均用质量浓度表示，符号为 ρ_B （下标B为成分名称），单位为mg/L，用分光光度法测定时，波长单位统一用nm（纳米），光度计读数用吸光度表示。各分析项目的代表符号一般用化学元素符号表示如Hg、As，或用国际上通用的符号如SS（悬浮固体）、COD（化学需氧量）、BOD₅（5日生化需氧量）、pH（氢离子浓度）表示，不属于前两项的符号均采用分析项目的汉语拼音字母表示，如Fen（酚）、Yu（油）等。

2.3 蒸馏水、去离子水和重蒸馏水

2.3.1 蒸馏水

蒸馏水就是指一次普通蒸馏水，在本标准中简称为水。此水一般含有二氧化碳、pH值在6左右。在本标准的测定项目中，除特别说明者外，均用它配制试剂和分析操作使用。

2.3.2 去离子水

将自来水通过阳离子和阴离子交换树脂后所得的水称去离子水。如将蒸馏水通过离子交换树脂可制得纯度较高的去离子水。

2.3.3 重蒸馏水

用硬质全玻璃蒸馏器或石英蒸馏器将蒸馏水重新蒸馏所得的水，称重蒸馏水。可用它配制有特殊要求的标准溶液和分析操作时使用，其pH值在6.5~7.5。

2.4 试剂

本标准所用的试剂，除注明者外，其级别均为分析纯，液体试剂皆为浓溶液。

2.5 溶液配制

2.5.1 以质量体积百分比表示溶液中溶质含量的配制

称取一定量（g）的固体溶质，溶于溶剂中，再稀释至100 mL。

2.5.2 以体积百分比表示溶液中溶质含量的配制

量取一定量 (mL) 液体溶质, 溶于溶剂中再用溶剂稀释至 100mL。

2.5.3 以体积比表示溶液中溶质含量的配制

按体积比配制溶液时, 用 X+Y 表示, 即 X 为溶质的体积, Y 为溶剂的体积, 如: 1+5 硫酸, 表示硫酸与水的体积比为 1:5。

2.5.4 标准溶液的配制与标定

标准溶液必须使用基准试剂或优级纯试剂配制。在标准溶液标定时, 一般应平行作两份或两份以上, 当两份标定的相对误差在 $\pm 0.2\%$ 以内时, 才能取平均值计算其物质的量浓度 (符号为 c)。浓度单位以 mol/L 表示, 并应指明其基本单元。例如 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol/L}$, $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 2\text{mol/L}$ 等。

2.5.5 溶液的贮存

溶液配好后, 除特别说明者外, 一般贮存于无色玻璃试剂瓶中。

2.6 空白溶液

空白溶液是指不含待测成分, 而其余组成都与标准溶液相同。

2.7 滤纸

一般过滤采用定性滤纸, 若有特殊要求时, 应指明滤纸的质量和细密程度。

2.8 恒重

恒重是指连续两次烘干或灼烧后的质量, 其差值不超过 $\pm 0.0004\text{g}$ 。

2.9 准确量取与准确称取

前者是指量取体积的准确度达到 0.01mL , 后者是指称取质量的准确度达到 0.0001g 。

2.10 水样的取用

本标准中各分析项目所取用的排水水样, 均为临用前振摇均

匀的水样。

2.11 玻璃仪器的清洗

所用的玻璃器皿均需彻底清洗，使用后，也应尽快洗刷。清洗时应根据具体情况，选择适当的洗涤方法。在清洗前，应先用自来水冲洗1~2次；清洗后，先用自来水冲洗，最后用蒸馏水冲洗数次，干燥后备用。洗净的标准是内壁应无固体物质粘附，水能均匀地浸渍器皿的内壁，不挂水珠。

2.11.1 分液漏斗和滴定管的清洗

清洗时应将固定活塞的胶皮圈取下，除去凡士林，通常用合成洗涤剂，即可取得很好的洗涤效果；如被有机物污染严重时，可用重铬酸钾洗液浸泡。

2.11.2 移液管和容量瓶的清洗

用重铬酸钾洗液浸泡数小时，内壁即可洁净。一些不溶性无机盐残渣和被内壁吸附的金属离子，可用6 mol/L盐酸或硝酸洗涤。油脂等可用2%氢氧化钠或合成洗涤剂洗刷，也可用丙酮清洗。

2.11.3 对测定有特殊要求的项目，所使用的玻璃器皿的清洗，应注明清洗的要求。例如，测COD的仪器，不可用有机洗涤剂；测铬的仪器，不要用重铬酸钾洗液浸泡。

3 分析数据的质量控制

3.1 有效数字

分析工作中的有效数字是指该分析方法实际能测得的数字，它不仅表示测得数值的大小，而且表示测量的准确度。

3.1.1 运算时有效数字的保留规则

做加减法运算时，计算结果有效数字的保留：由参加运算的各数中以小数点后位数最少的数为准，先弃去过多的位数再计算；做乘除法运算时，计算结果有效数字的保留：由参加运算的各数中以有效数字位数最少的数为准。

例如加减法，将0.0235、27.34及2.05872三数相加，应以小

数点后二位数的27.34为根据，将其他数字按“3.1.4”的修约规则取到小数点后第二位，然后再相加，

$$\begin{array}{r} 0.02 \\ 27.34 \\ + 2.06 \\ \hline 29.42 \end{array}$$

乘法：将0.0235、27.34及2.05872三数相乘，应以有效数字最少的，即有三位有效数的0.0235为根据，计算结果也应取三位有效数字，即 $0.0235 \times 27.34 \times 2.05872 = 1.32$ 。

3.1.2 平均值的有效数字

在计算不少于4个测定值的平均值时，平均值的有效数字位数可增加一位。

3.1.3 误差和偏差的有效数字

在大多数场合下，误差值和偏差值的精度，只取一位有效数字。当测定次数很多时，方可取两位有效数字，但最多只能取两位。

3.1.4 有效数字的修约规则

在应保留的有效数字以外的数字执行“四舍六入，五留双”修约规则。即在拟修约的数字中，若拟舍弃的第一个数字小于5（不包括5）时，则舍弃；若其第一个数字大于5（不包括5）时，则进一；若等于5，其后面的数并非全部为零时，则进一；若等于5，其后面的数皆为零，而且所拟保留的末位数为奇数时，则进一，若为偶数（包括“0”），则不进。若所拟舍弃的为两位以上的数字时，不得连续进行多次修约，应根据所拟舍弃数字中左边第一个数字的大小，按上述规定一次修约出结果。例如：

将14.2432修约到保留一位小数。

修约前	修约后
14.2432	14.2

将26.4843修约到只保留一位小数。

修约前	修约后
-----	-----

26.4843	26.5
---------	------

将1.0501修约到只保留一位小数。

修约前	修约后
-----	-----

1.0501	1.1
--------	-----

将下列数字修约到只保留一位小数。

修约前	修约后
-----	-----

0.3500	0.4
--------	-----

0.4500	0.4
--------	-----

1.0500	1.0
--------	-----

将15.4546修约成整数。

正确的做法是：

修约前	修约后
-----	-----

15.4546	15
---------	----

不正确的做法是：

修约前	一次修约	二次修约	三次修约	四次修约
-----	------	------	------	------

15.4546	15.455	15.46	15.5	16
---------	--------	-------	------	----

3.2 精密度和准确度

3.2.1 精密度

本标准内所规定的精密度为同一实验室，同一分析人员，用同一仪器对同一试样所得两次测定结果的允许差值。它是对特定的分析方法和被测物在一定质量浓度范围内而定的。允许差是以两次测定值之差的绝对值表示的。

两次测定值的差值如不超过规定的允许差，则认为测定结果的精密度合格，取其算术平均值作为测定结果；否则，就叫超差，要进行第三次测定。若三次测定值的极差（最大值与最小值之差）小于二次测定允许差的1.2倍时，则取此三次测定值的平均值作为分析结果；否则需要进行第四次测定。如四次测定值的极差小于二次测定允许差的1.3倍时，则取此四次测定值的平均值作为测定结果。若极差大于二次测定允许差的1.3倍，而其中

有三个测定值的极差在二次测定允许差的 1.2 倍以内时，则可取此三个测定值的算术平均值作为测定结果，另一分析结果弃去。若上述条件均未达到，则应舍去全部测定结果，并检查仪器和操作，找出原因并纠正后，重新测定。

3.2.2 准确度

本标准内所规定的准确度为在一未知排水水样中加入已知准确量的标准物质，此标准物质的成分应与待测的成分相同，然后，对待测水样和加入标准物质的水样，用同一方法进行分析，将测得的结果，按下式计算回收率。

$$R = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\%$$

式中：R —— 回收率，%；

m_1 —— 水样加标准物质后，待测物质的测定值，mg/mL；

m_2 —— 水样中待测物质的测定值，mg/mL；

m —— 水样加入标准物质的含量，mg/mL。

当被测成分的含量一定，其回收率落在规定范围内时，表示分析结果符合本标准的准确度。否则，应检查仪器、试剂和操作，找出原因并纠正后，重新分析。

3.3 标准曲线的绘制（直线回归法）

在本标准内绝大部分测定项目都需要作标准曲线。绘制标准曲线时，用已知不同浓度（设为 x ）的标准溶液，测得各自对应的值（设为 y ），在坐标纸上绘图，各点应在一直线上。但在实际测定工作中，由于有各种随机因素，实测的各坐标点，不完全在一条直线上。此时，需要采用回归法，求出对已知各坐标点误差最小的直线方程，来绘制标准曲线。但要求标准曲线的相关系数 $|r|$ 要大于 0.999（见附表 4）。若不符合要求时，就要考查影响标准曲线线性关系的因素，诸如分析方法本身的精密度、分析仪器的精密度、标准溶液的准确度、分析人员的操作水平等，查出原因后，尽可能加以纠正，重新测定和绘制新的曲线。直线回归法的作法举例如下：

设直线方程为 $y=a+bx$

式中: b —— 直线的斜率, $b = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$

a —— 直线在 y 轴上的截距, $a = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$

相关系数 r 的计算式如下:

$$r = \frac{\sum xy - \frac{1}{n} \sum x \sum y}{\sqrt{\left[\sum x^2 - \frac{1}{n} (\sum x)^2 \right] \left[\sum y^2 - \frac{1}{n} (\sum y)^2 \right]}}$$

式中: n 为测定次数;

其它符号含义同上。

例: 设已知标准溶液的含氮量为 x (μg), 测得其吸光值为 y 。计算 x^2 、 y^2 、 xy 及其总和 Σ , 列于表 0-1 中:

表 0-1 样品中成分含量与吸光度对应表

测定次数	$x(\mu\text{g})$	y (吸光度)	x^2	y^2	xy
1	1.00	0.079	1.00	0.0062	0.079
2	2.00	0.142	4.00	0.0202	0.284
3	4.00	0.317	16.0	0.100	1.27
4	6.00	0.480	36.0	0.230	2.88
5	8.00	0.633	64.0	0.401	5.06
6	10.00	0.800	100.0	0.640	8.00
$\Sigma = 31.00$		2.451	221.0	1.397	17.57

将表中的值代入 a 、 r 和 b 的公式中, 式中 $n=6$, 则

$$b = \frac{6 \times 17.57 - 31.00 \times 2.451}{6 \times 221.0 - (31.00)^2} = 0.08065$$

$$a = \frac{221.0 \times 2.451 - 31.00 \times 17.57}{6 \times 221.0 - 31.00^2} = -0.00822$$

$$\gamma = \frac{17.57 - \frac{1}{6} \times 31 \times 2.451}{\sqrt{\left(221 - \frac{31^2}{6}\right)\left(1.397 - \frac{2.451^2}{6}\right)}}$$

$$= \frac{4.9065}{4.9069} = 0.9999$$

得到的直线方程为

$$y = 0.0806x - 0.00822$$

此直线方程的 $|\gamma|$ 值 > 0.999 , 说明标准曲线合格。

在绘图时, x 值可任选三个数, 例如常选用 0、2.00、4.00 三个数, 用直线方程式计算 y 的相应值。

$$y_1 = 0.0806 \times 0 - 0.00822 = -0.00822$$

$$y_2 = 0.0806 \times 2.00 - 0.00822 = 0.153$$

$$y_3 = 0.0806 \times 4.00 - 0.00822 = 0.314$$

将代表这三对数值的点, 绘在坐标纸上, 就能绘出一条直线。这条直线对所有实测的数据来说, 是误差最小的一条直线, 如图 0-1 所示。

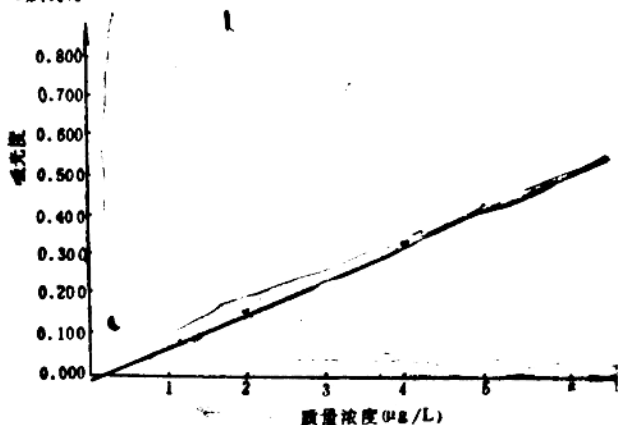


图 0-1 直线回归法例图

在作回归直线计算时，由于运算较复杂，为提高工作效率，分析人员必须备有统计计算功能的计算器，并能熟练掌握其操作法。在选用计算器时，最好选用包括有回归分析功能键的型号。使用这种计算器，在进行标准溶液的浓度与测定值（如吸光度）的回归计算时，只要将被测标准溶液的各种浓度值与对应的测定值输入计算器内，即可求得常数项 a 、回归系数 b 和相关系数 r 。同时在测定未知试样时，只要将未知试样的测定值输入计算器内，即可求得未知试样准确的浓度值。关于用计算器作统计和回归计算的具体操作法，可参看计算器的使用说明书。

本项标准由武汉水利电力学院起草。

PS-1-85

**排水水样的采集、保存
和排水量的测定**

火电厂排水的监测分析在于查明其中污染物的含量和来源，了解排污数量和变化趋势，从而可正确评价环境质量、制定治理方案和考核治理效果。

火电厂排水的采样是火电厂水环境监测分析的重要环节，只有取得具有代表性的样品，测得的数据才有意义。因此，采样前必须了解污染源的排污规律和排水中污染物在时间、空间与数量上的变化情况。根据调查目的和分析内容，确定采样的时间、地点和频率。

火电厂排水的采样地点可选在总排水口处和区段（车间）排水口处。

在保存火电厂排水水样的期间，应尽量减少其中组分的变化。保存方法，应按测定项目而定。

测量火电厂排水流量和排水量，对检查污染物排放量、研究和改进排水管理工作、调节和控制电厂排水量、核对用水量、检验排水设施状况等起着重要的作用。测定流量工作应与采样工作同步进行。流量与采样量的关系要掌握好。这是因为火电厂排水流量可能随时间而变化，同时污染物的浓度也随之而改变，故在采样时应先测流量，再根据流量调节采样比例；流量大时多取，流量少时少取。

1 排水水样的采集

火电厂排水的化学组成和浓度，取决于生产的工艺过程和生产的 management 情况（如负荷变化、煤质、设备检修、废水溢漏、事故排放等），此外还与职工（家属）的生活水准和方式有关。因

此，应注意选用正确的采样方法。

对于一个污染源或水体（如坑塘、贮灰场灰水），可在不同地点采集水样，再按等体积混合起来作为该污染源或水体的水样。当采集排污管道（或渠道）中流动的排水水样时，需考虑管、渠中水的深度。即当排污管道（渠道）的水较浅，可只在中间部位（二分之一深度处）取样；当排污管道（渠道）的水较深（如大于1.0m），可由表层水面起向下到四分之一深度处取样。

1.1 排水水样种类

根据火电厂排水的排出情况、成分、浓度以及对分析的要求，可采取下述相应种类的水样。

1.1.1 瞬时排水水样

瞬时排水采样适用于生产工艺过程连续、恒定而且其中成分及浓度不随时间变化而变化的排水水质分析；也适用于流程控制分析与自动监测分析；还适用于有特别要求的分析，例如有些火电厂灰水平均浓度合格，但高峰排放浓度超标时，可隔一定时间瞬间采样，分别分析。将测得的数据绘制成时间—浓度关系曲线，并计算其平均浓度和高峰排放时的浓度。

火电厂的各机组，有担负基本负荷、调峰负荷或处于检修状态等之分，其排水（如锅炉清洗废水、省煤器冲洗水、油罐排水、乙炔站排水和煤尘水等），应瞬时采样，采样频率灵活掌握。

1.1.2 平均排水水样

为了解排水水质的平均浓度，可采集平均排水水样。平均排水水样的采集，应根据排污情况进行。这就是在一个或几个生产或排放周期内，按一定时间间隔分别采样。对于性质稳定的污染物，可将分别采集的水样混合后一次测定；对于不稳定的污染物，也可在分别采样、分别测定后取平均值，作为排水水样的浓度。

在排水排放量不恒定的情况下，对于一个排污口，可采用平均比例混合排水水样方法，即根据流量的大小，把不同时间采

得的排水水样按比例混合。这是取得排水水质平均浓度最常用的方法。对于有几个排污口（例如扩建过的电厂）的情况，可按各排污口流量比例采样后混合。

1.1.2.1 平均排水水样采样的时间间隔和采样频率的选择，主要取决于排水水质的均匀程度和对分析的要求。

1.1.2.2 对用于测定下列分析项目的排水水样，如测定pH值、硫化物、可溶性气体等的排水水样，不宜混合，要瞬时采样，尽快予以分析；而对测定BOD₅、COD、氟化物、砷、重金属等的排水水样，则可每隔半小时采样一次（最长不应超过一小时），采样延续时间不能少于一个生产周期。

1.1.2.3 排水水样采集后，可立即混合，也可分批放置，待采样完成后再进行混合。采集的排水水样应保存在避光（特别要避免日光直射）和温度较低处，以减少在贮存过程中某些成分发生变化。

1.1.3 单独排水水样

排水中某些成分的分布很不均匀，如油和悬浮物；某些成分在分析过程中很容易变化，如溶解氧和硫化物等。如果从全分析水样瓶中取出一份排水水样进行这些项目的分析，必将产生错误结果。因此，对上述类似的分析项目，应单独采集排水水样（有的应作现场固定），分别进行分析。

1.2 采样方法

为了获得排污量数据，在采样的同时，应测得排水流量，并依据流量确定按比例采样的体积；而对不同的采样地点和分析项目，常需选用相应的采样方法。

1.2.1 表层水的采样

采集表层水样，可用瓶、桶类容器作为采样器进行直接采样。采样器一般要轻轻地进入水面下30cm，以防水面漂浮物进入采样器；同时还要距水底30cm以上（若水深小于60cm时，应采取中间部位的水样），以避免搅动污泥而造成不应有的混浊。另外，采样时还必须防止人为的污染。