

水利电力部标准汇编

---

热力工程 3

运行

上册

水利电力出版社

---

## **13. 火电厂排水水质分析方法**

**SD164-85**



## 中华人民共和国水利电力部

# 关于颁发《火电厂排水水质分析方法》 的通知

( 86 ) 水电计字第12号

为了加强火电厂排水水质的监测,统一分析方法,我部委托武汉水利电力学院等单位,编制《火电厂排水水质分析方法》。在编制过程中,组织了部内系统的有关电力试验研究所、电力设计院和火电厂等三十七个单位七十八人对《火电厂排水水质分析方法》进行了协同验证工作。编制的初稿经两次组织讨论并在全中国征求意见,最后由部召开审定会进行审查。现颁发《火电厂排水水质分析方法》(水利电力部标准,编号为SD164-85),自一九八六年六月一日起施行。

各单位在执行过程中,要注意总结经验、积累资料,如发现问题,请及时函告武汉水利电力学院。

一九八六年一月十七日

## 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，此值是通过对协作试验，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 .....              | 13-8  |
| PS-1-85 | 排水水样的采集、保存和排水量的测定 .....           | 13-18 |
| PS-2-85 | 悬浮固体含量的测定——滤纸法 .....              | 13-31 |
| PS-3-85 | pH值的测定——玻璃电极法 .....               | 13-34 |
| PS-4-85 | 氟化物的测定 .....                      | 13-40 |
|         | 水样的预处理法 .....                     | 13-40 |
|         | 方法（一）氟电极法 .....                   | 13-42 |
|         | 方法（二）氟试剂比色法 .....                 | 13-47 |
| PS-5-85 | 硫化物的测定 .....                      | 13-52 |
|         | 水样的预处理法 .....                     | 13-52 |
|         | 方法（一）碘量法 .....                    | 13-56 |
|         | 方法（二）对氨基二甲基苯胺比色法 .....            | 13-60 |
| PS-6-85 | 砷的测定——二乙基二硫代氨基甲酸<br>银比色法 .....    | 13-65 |
| PS-7-85 | 化学需氧量（COD）的测定 .....               | 13-71 |
|         | 方法（一）重铬酸钾快速法 .....                | 13-72 |
|         | 方法（二）重铬酸钾标准法 .....                | 13-77 |
| PS-8-85 | 生化需氧量（BOD <sub>5</sub> ）的测定 ..... | 13-79 |
| PS-9-85 | 油的测定 .....                        | 13-90 |
|         | 方法（一）红外分光光度法 .....                | 13-91 |
|         | 方法（二）非分散红外法 .....                 | 13-94 |
|         | 方法（三）重量法 .....                    | 13-98 |

|          |                   |        |
|----------|-------------------|--------|
| PS-10-85 | 酚的测定——4-氨基安替比林比色法 | 13-101 |
| PS-11-85 | 铬的测定——二苯碳酰二肼比色法   | 13-108 |
| PS-12-85 | 汞的测定——无焰原子吸收法     | 13-115 |
| PS-13-85 | 铅、镉、铜、锌元素的测定      | 13-120 |
|          | 方法（一）原子吸收分光光度法    | 13-120 |
|          | 方法（二）双硫脲比色法测铅     | 13-127 |
|          | 方法（三）铜试剂比色法测铜     | 13-135 |
| 附 录      | 允许差的确定法（参考件）      | 13-139 |
| 附表 1     | Cochran 检验临界值表    | 13-168 |
| 附表 2     | Grubbs 检验临界值表     | 13-168 |
| 附表 3     | F 分布临界值表          | 13-169 |
| 附表 4     | 相关系数检验临界值表        | 13-170 |
| 附表 5     | t 分布临界值表          | 13-170 |
| 附表 6     | 元素的相对原子质量表（1979年） | 13-171 |



PS-0-85

## 火电厂排水水质分析 的一些规定

### 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 $\rho_B$ （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）、 $BOD_5$ （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100mL。

**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 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol/L}$ ， $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\text{mol/L}$ 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 $0.01\text{mL}$ ，后者是指称取质量的准确度达到 $0.0001\text{g}$ 。

## 2.10 水样的取用

本标准中各分析项目所取用的排水水样，均为临用前振荡均匀的水样。

## 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，内壁即可洗净。一些不溶性无机盐残渣和被内壁吸附的金属离子，可用 6mol/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 |
|--------|-----|
| 6.3500 | 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,而其中有两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—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氟量为  $x(\mu\text{g})$ ，测得其吸光值为  $y$ 。计算  $x^2$ 、 $y^2$ 、 $xy$  及其总和  $\Sigma$ ，列于表 0-1 中：

将表中的值代入  $a$ 、 $r$  和  $b$  的公式中，式中  $n=6$ ，则

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 |