

ICS 27.100

F 24

备案号: 15337-2005

**DL**

# 中华人民共和国电力行业标准

**DL/T 938 — 2005**

代替 SD 164 — 1985

---

## 火电厂排水水质分析方法

**Analytical method for effluent quality of thermal power plant**

2005-02-14 发布

2005-06-01 实施

---

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

目 次

前言..... II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 一般规定..... 2

5 采样与保存..... 3

6 样品的分析方法..... 6

7 质量控制..... 6

## 前 言

本标准是根据原国家经济贸易委员会《关于下达 2000 年度电力行业标准制、修订计划项目的通知》（电力〔2000〕70 号文）的要求，对标准 SD164—1985 进行修订的。

本标准与 SD164—1985 相比有如下区别：

- 增加了范围、规范性引用文件；
- 对术语进行了定义；
- 推荐了样品分析应采用的标准分析方法。

本标准实施后代替 SD164—1985。

本标准由中国电力企业联合会提出。

本标准由电力行业环境保护标准化委员会归口并解释。

本标准起草单位：国电环境保护研究所。

本标准主要起草人：易玉萍、杨玥。

# 火电厂排水水质分析方法

## 1 范围

本标准规定了火电厂排水水质的分析方法。

本标准适用于火电厂排水水质的污染监测分析。火电厂排水包括灰水、酸碱废水、洗炉水、冷却水、煤场排水、含油废水、煤尘水、脱硫废水和生活污水等。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

- GB/T 6920 水质 pH 值的测定 玻璃电极法
- GB/T 7467 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
- GB/T 7468 水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
- GB/T 7475 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光谱法
- GB/T 7481 水质 铵的测定 水杨酸分光光度法
- GB/T 7484 水质 氟化物的测定 离子选择电极法
- GB/T 7485 水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
- GB/T 7488 水质 五日生化需氧量（BOD<sub>5</sub>）的测定 稀释与接种法
- GB/T 11893 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
- GB/T 11901 水质 悬浮物的测定 重量法
- GB/T 11914 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
- GB/T 13195 水质 水温的测定 温度计或颠倒温度计测定法
- GB/T 16488 水质 石油类和动植物油的测定 红外光度法
- GB/T 16489 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法
- HJ/T 60 水质 硫化物的测定 碘量法

## 3 术语和定义

### 3.1

**蒸馏水 distilled water**

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。

### 3.2

**去离子水 deionized water**

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

### 3.3

**重蒸馏水 redistilled water**

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 值为 6.5~7.5。

### 3.4

#### 空白溶液 blank solution

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。

### 3.5

#### 恒重 constant weight

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

### 3.6

#### 准确量取与准确称取 accurate volume sampling and accurate weighing

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 $0.0001\text{g}$ 。

## 4 一般规定

### 4.1 实验室规定

为保证所取得的分析数据准确可靠,在使用本标准中所规定的试验方法时,实验室应具备本标准中所规定的各种设备、仪器、药品、材料,以及实验设备。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。

分析结果应记入专用的档案内,并应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。

各种水样必须按照规定的方法采集和保存,分析前应混匀,并在规定的时间内分析完毕。

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。

### 4.2 仪器的使用与校正

使用本标准所规定的仪器如天平、分光光度计、离子计、pH 计等,均应遵守仪器说明书的有关规定,并应定期由具有资质的计量部门进行检定和校准。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。

### 4.3 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,其余均用质量浓度表示,单位为 $\text{mg/L}$ 。用分光光度法测定时,波长单位统一用 $\text{nm}$ (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 $\text{Hg}$ 、 $\text{As}$ ),或用国际上通用的符号如 $\text{SS}$ (悬浮物)、 $\text{COD}$ (化学需氧量)、 $\text{pH}$ (氢离子浓度)表示,其余均用文字表示,如石油类等。

### 4.4 试剂

本标准所用的试剂,都已注明所用级别和浓度。

### 4.5 溶液配制

#### 4.5.1 以质量分数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,再用溶剂稀释至 $100\text{mL}$ 。

#### 4.5.2 以体积分数表示溶液中溶质含量的配制

量取一定量(mL)的液体溶质,溶于溶剂中,再用溶剂稀释至 $100\text{mL}$ 。

#### 4.5.3 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质量浓度(符号为 $c$ ),浓度单位以 $\text{mol/L}$ 表示,并应指明其基本单元,例如 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{mol/L}$ , $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=2\text{mol/L}$ 等。

#### 4.5.4 溶液的贮存

溶液配好后,除特别要求外,一般贮存于无色玻璃试剂瓶中。

#### 4.6 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。

#### 4.7 玻璃仪器的清洗

4.7.1 所用的玻璃器皿均应彻底清洗，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次~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黏附。水能均匀地浸渍器皿的内壁，不挂水珠。

##### 4.7.2 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。

##### 4.7.3 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。

##### 4.7.4 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，不可用重铬酸钾洗液浸泡。

### 5 采样与保存

#### 5.1 水样类型

##### 5.1.1 概述

火电厂排水水质，取决于生产的工艺过程和生产的管理情况（如负荷变化、煤质、设备检修、废水溢漏、事故排放和职工人数等），应注意采用正确的采样方法。

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

##### 5.1.2 瞬间排水水样

从排水中不连续地随机（就时间和地点而言）采集的样品称为瞬间排水水样。

瞬间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样水质分析，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，由于其运行状态不同，其排水水质也不同（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。

如测定pH值、硫化物等的排水水样，要瞬时采样，尽快分析。

##### 5.1.3 混合排水水样

在同一采样点上以流量、时间、体积或是以流量为基础，按照已知比例（间歇的或连续的）混合在一起的排水样品称为混合排水水样。

为了解排水水质的平均浓度，应采集混合排水水样。混合排水水样的采集，应根据排污情况进行。也就是在一个或几个生产或排放周期内，按一定时间间隔分析采样。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，作为排水水质的浓度。

在排水排放流量不恒定的情况下，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（例如新建过的电厂）的情况，可按各排污口流量比例采样后混合。

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分析的要求。

测定 COD、氟化物、砷、重金属等的排水水样，则可每隔 0.5h 采样一次（最长不应超过 1h），采样延续时间不能少于一个生产周期。

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。

## 5.2 采样方法

### 5.2.1 表层水的采样

采集表层水样，可用瓶、桶类容器进行直接采样。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。

### 5.2.2 深层水的采样

在采集深层水样时，应用深层采样器、抽吸泵等作为采样器，在水域中按不同层次采样。

### 5.2.3 灰水的采集

灰水水样，应在灰场（或沉灰池）排放口溢流水下 15cm 处采集，并应避免漂浮的空心微珠、木块，枯草、树枝等进入采样器。采样后要及时盖紧水样瓶口。灰水的 pH 值、碱度等变化较快，须及时测定。在冲灰沟（管）沿程采集的水样，应及时将悬浮物分离出去（用离心法或过滤法分出），以便准确测得已溶解成分的数据。

### 5.2.4 含油废水的采样

含油废水应单独采样，采样时，应连同表层水一并采集，并在样品瓶上作一标记，用以确定样品体积，不应使水样充满至瓶口，更不应任意倾出。当只测定水中乳化状态和溶解性油类物质时，要避开漂浮在水体表面的油膜层，在水面下 20cm~50cm 处取样。

### 5.2.5 排水管检查井中采样

在排水管道的检查井中采样时，应先将沉砂、淤泥部分清除干净，待水流稳定一段时间后，再行采样，同时要注意检查井中的水流产生滞流、旋流的情况，特别是当管道满流而某些漂浮物不能随水流排走时，更应注意避免漂浮物进入采样器。在汇流检查井中采样时，应注意避免不同水流水质的相互影响。

## 5.3 采样点的选择

采样点要根据环保要求，结合火电厂实际情况而定，例如厂区各个排水口、贮灰场（沉灰池）排水口、油罐区排水口、酸碱中和池排水口、生活污水排水口、贮煤场排水口或贮煤场废水处理设施排水口、输煤系统煤泥冲洗水排水口、生活污水和锅炉清洗废水排放口等。

## 5.4 采样器

应根据分析的目的、要求以及采样地点的实际条件选择合适的采样器。

采样器的材质应不会与水样发生作用，易于洗涤，并易将水样转移到采样容器内。采样前，应预先将采样器清洗干净。

## 5.5 采样容器

采样容器应使用带瓶塞的硬质玻璃瓶或者聚乙烯塑料瓶（不适用于含油脂类、有机物等的水样）。采样容器使用前必须清洗干净。

## 5.6 采样量

单项分析的排水水样，可取 50mL~2000mL，供全分析用的排水水样，采样量不应少于 3000mL。若水样的均匀性较差、干扰物较多，需要改变分析方法或需做重复测定时，则宜多采些水样。

## 5.7 排水样品的保存

各种水质的水样，从采集到分析这段时间里，由于物理的、化学的和生物的作用会发生不同程度的变化，这些变化使得进行分析时的样品已不再是采样时的样品，为了使这种变化降低到最小的程度，必须在采样时对样品加以保护。

### 5.7.1 冷藏

水样冷藏时的温度应低于采样时的温度，水样采集后立即放在冰箱或冰—水浴中，置暗处保存，一般 2℃～5℃ 冷藏。

### 5.7.2 冷冻（-20℃）

一般能延长贮存期，但需要掌握熔融和冻结的技术，以使样品在融解时能迅速地、均匀地恢复其原始状态。水样结冰时，体积膨胀，一般宜选用塑料容器。

### 5.7.3 加入保护剂（固定剂和保存剂）

投加一些化学试剂可固定水样中某些待测组分，保护剂应事先加入空瓶中，有些亦可在采样后立即加入水样中。

经常加入的保护剂有各种酸、碱及生物抑制剂，加入量因需要而异。

所加入的保护剂不能干扰待测组分的测定。

所加入的保护剂，因体积影响待测组分的初始浓度，在计算结果时应予以考虑，但如果加入足够浓度的保护剂，因加入体积很小而可以忽略其稀释影响。

所加入的保护剂有可能改变水中组分的化学和物理性质，因此选用保护剂时一定要考虑到对测定项目的影 响，如因酸化会引起胶体组分和悬浮在颗粒物上固态的溶解。如待测项目是溶解态物质，则必须在过滤后酸化保存。

对于测定某些项目所加的固定剂必须做空白试验，如测微量元素时就必须确定固定剂可引入的待测元素的量，酸类会引入不可忽视量的砷、铅、汞。

### 5.7.4 常用样品保存技术

表 1 列出的是有关水样保存技术的要求、样品的保存时间、容器材质的选择以及保存措施的应用。

表 1 样品保存技术

序号	测定项目	保存方法	可保存时间	采样体积 mL	容器 类别	建 议
1	悬浮物		24h		P 或 G	单独定容采样
2	pH				P 或 G	现场直接测定
3	氟化物		若样品是中性的 可保存数月	400	P	
4	砷	加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ，使 pH<2 加碱，调节 pH=12	数月			不能使用硝酸酸化生活污水 和工业废水使用这种方法
5	COD	在 2℃～5℃ 暗处冷藏 用硫酸酸化至 pH<2 -20℃ 冷冻（一般不使用）	尽快 1 周 1 月	100 100 100	G G G	如果 COD 是因为存在有机物 引起的，则必须加以酸化 COD 值低时，最好用玻璃瓶 保存
6	BOD	在 2℃～5℃ 暗处冷藏 -20℃ 冷冻（一般不使用）	尽快 1 月	1000 1000	G G	BOD 值低时，最好用玻璃容 器
7	油	现场萃取冷冻至 -20℃	24h 数月			建议于采样后立即加入在 分析方法中所用的萃取剂， 或进行现场萃取
8	六价铬	用 NaOH 调节使 pH 值为 7～9	尽快		P 或 G	不得使用磨口及内壁已磨毛 的容器，以避免对铬的吸附
9	总磷	用硫酸酸化至 pH<2	24h 数月	100 100	BG	
10	铅	加硝酸至 pH<2	1 周		P 或 G	
11	镉	加硝酸至 pH<2	1 周		P 或 G	
12	硫化物	每 100mL 加 2mL 2mol/L 的 醋酸锌，并加入 2mL 2mol/L 的 NaOH 并冷藏	24h			必须现场固定
13	汞	加硝酸至 pH<2	2 周		P 或 BG	保存方法取决于分析方法

注：P——聚乙烯；G——玻璃；BG——硼硅玻璃



## 6 样品的分析方法

悬浮物的测定——重量法，按 GB/T 11901 的规定。

pH 值的测定——玻璃电极法，按 GB/T 6920 的规定。

氟化物的测定——离子选择电极法，按 GB/T 7484 的规定。

总砷的测定——二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法，按 GB/T 7485 的规定。

化学需氧量的测定——重铬酸盐法，按 GB/T 11914 的规定。

五日生化需氧量 (BOD<sub>5</sub>) 的测定——稀释与接种法，按 GB/T 7488 的规定。

石油类和动物油的测定，按 GB/T 16488 的规定。

六价铬的测定——二苯碳酰二肼分光光度法，按 GB/T 7467 的规定。

总磷的测定——钼酸铵分光光度法，按 GB/T 11893 的规定。

铵的测定——钠氏试剂比色法，按 GB/T 7481 的规定。

硫化物的测定——亚甲基蓝分光光度法，按 GB/T 16489 的规定。

硫化物的测定——碘量法，按 HJ/T 60 的规定。

总汞的测定——冷原子吸收分光光度法，按 GB/T 7468 的规定。

铅和镉的测定——原子吸收分光光度法，按 GB/T 7475 的规定。

水温的测定——温度计或颠倒温度计测定法，按 GB/T 13195 的规定。

## 7 质量控制

### 7.1 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，还表示测量值的准确度。

#### 7.1.1 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，以参加运算的各数中小数点后位数最少的数为准，舍弃过多的位数再计算；做乘法运算时，计算结果有效数字的保留，以参加运算的各数中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，将其余数字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，即有三位有效数字的 0.0235 为根据，计算结果也应取三位有效数字，即  $0.0235 \times 27.34 \times 2.05872 = 1.32$ 。

#### 7.1.2 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以增加一位。

#### 7.1.3 误差和偏差的有效数字

在应保留的有效数字以外的数字执行“四舍六入，五成双”的修约规则。即在拟修约的数字中，若拟舍弃的第一个数字小于 5 时，则舍弃；若其第一个数字大于 5 时，则进一；若等于 5，其前面的数字是奇数则进一位，其前面的数字是偶数则不进位。若拟舍弃的为两位以上的数字时，不得连续进行多次修约，应根据拟舍弃数字中左边第一个数字的大小，按上述一次修约出结果。

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 修约到保留一位小数。

修约前	修约后
26.4843	26.5

将 1.0501 修约到保留一位小数。

修约前	修约后
1.0501	1.0

将下列数字修约到保留一位小数。

修约前	修约后
0.3500	0.4
0.4500	0.4

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

## 7.2 精密度和准确度

### 7.2.1 精密度

本标准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。它是针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）小于两次测定允许差的 1.2 倍时，则取此三次测定值的平均值作为分析结果，否则要进行第四次。如四次测定值的极差小于两次测定允许差的 1.3 倍时，则取此四次测定值的平均值作为测定结果。若极差大于两次测定允许差的 1.3 倍，而其中有三个测定值的极差在两次测定允许差的 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。

### 7.2.2 准确度

本标准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，将测定的结果按式（1）计算回收率：

$$R = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad (1)$$

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/L；

$m_2$ ——水样中待测物质的测定值，mg/L；

$m$ ——水样中加入标准物质的含量，mg/L。

(本书如有印装质量问题, 我社发行部负责退换)

113