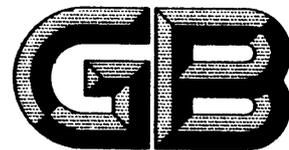


ICS 13.030.20
Z 60



中华人民共和国国家标准

GB 8978—1996

污水综合排放标准

Integrated wastewater discharge standard

1996-10-04 发布

1998-01-01 实施

国家环境保护局 发布
国家技术监督局



目 次

前 言

| | |
|--------------------|-------|
| 1. 主题内容与适用范围 | (1) |
| 2. 引用标准 | (1) |
| 3. 定义 | (1) |
| 4. 技术内容 | (2) |
| 5. 监测 | (11) |
| 6. 标准实施监督 | (13) |
| 附录 A (标准的附录) | (14) |
| 附录 B (标准的附录) | (14) |
| 附录 C (标准的附录) | (14) |
| 附录 D (标准的附录) | (15) |



前 言

本标准是对 GB 8978—88《污水综合排放标准》的修订。

修订的主要内容是：提出年限限制标准，用年限限制代替原标准以现有企业和新扩改企业分类。以本标准实施之日为界限划分为两个时间段。1997年12月31日前建设的单位，执行第一时间段规定的标准值；1998年1月1日起建设的单位，执行第二时间段规定的标准值。

在标准适用范围上明确综合排放标准与行业排放标准不交叉执行的原则，造纸工业、船舶、船舶工业、海洋石油开发工业、纺织染整工业、肉类加工工业、合成氨工业、钢铁工业、航天推进剂使用、兵器工业、磷肥工业、烧碱、聚氯乙烯工业所排放的污水执行相应的国家行业标准，其他一切排放污水的单位一律执行本标准。除上述12个行业外，已颁布的下列17个行业水污染物排放标准均纳入本次修订内容。

本标准与原标准相比，第一时间段的标准值基本维持原标准的新扩改水平，为控制纳入本次修订的17个行业水污染物排放标准中的特征污染物及其他有毒有害污染物，增加控制项目10项；第二时间段，比原标准增加控制项目40项，COD、BOD₅等项目的最高允许排放浓度适当从严。

本标准从生效之日，代替 GB 8978—88，同时代替以下标准：

- GBJ 48—83 医院污水排放标准（试行）
- GB 3545—83 甜菜制糖工业水污染物排放标准
- GB 3546—83 甘蔗制糖工业水污染物排放标准
- GB 3547—83 合成脂肪酸工业污染物排放标准
- GB 3548—83 合成洗涤剂工业污染物排放标准
- GB 3549—83 制革工业水污染物排放标准
- GB 3550—83 石油开发工业水污染物排放标准
- GB 3551—83 石油炼制工业污染物排放标准
- GB 3553—83 电影洗片水污染物排放标准
- GB 4280—84 铬盐工业污染物排放标准
- GB 4281—84 石油化工水污染物排放标准
- GB 4282—84 硫酸工业污染物排放标准
- GB 4283—84 黄磷工业污染物排放标准
- GB 4912—85 轻金属工业污染物排放标准
- GB 4913—85 重有色金属工业污染物排放标准
- GB 4916—85 沥青工业污染物排放标准
- GB 5469—85 铁铬货车洗刷废水排放标准

本标准附录 A、附录 B、附录 C、附录 D 都是标准的附录。

本标准首次发布 1973 年，1988 年第一次修订。

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护局负责解释。



中华人民共和国国家标准

污水综合排放标准

GB 8978—1996

Integrated wastewater discharge standard

代替 GB 8978—88

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《中华人民共和国海洋环境保护法》，控制水污染，保护江河、湖泊、运河、渠道、水库和海洋等地面水以及地下水水质的良好状态，保障人体健康，维护生态平衡，促进国民经济和城乡建设的发展，特制定本标准。

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准按照污水排放去向，分年限规定了69种水污染物最高允许排放浓度及部分行业最高允许排水量。

1.2 适用范围

本标准适用于现有单位水污染物的排放管理，以及建设项目的环评评价、建设项目环境保护设施设计、竣工验收及其投产后的排放管理。

按照国家综合排放标准与国家行业排放标准不交叉执行的原则，造纸工业执行《造纸工业水污染物排放标准（GB 3544—92）》，船舶执行《船舶污染物排放标准（GB 3552—83）》，船舶工业执行《船舶工业污染物排放标准（GB 4286—84）》，海洋石油开发工业执行《海洋石油开发工业含油污水排放标准（GB 4914—85）》，纺织染整工业执行《纺织染整工业水污染物排放标准（GB 4287—92）》，肉类加工工业执行《肉类加工工业水污染物排放标准（GB 13457—92）》，合成氨工业执行《合成氨工业水污染物排放标准（GB 13458—92）》，钢铁工业执行《钢铁工业水污染物排放标准（GB 13456—92）》，航天推进剂使用执行《航天推进剂水污染物排放标准（GB 14374—93）》，兵器工业执行《兵器工业水污染物排放标准（GB 14470.1~14470.3—93和GB 4274~4279—84）》，磷肥工业执行《磷肥工业水污染物排放标准（GB 15580—95）》，烧碱、聚氯乙烯工业执行《烧碱、聚氯乙烯工业水污染物排放标准（GB 15581—95）》，其他水污染物排放均执行本标准。

1.3 本标准颁布后，新增加国家行业水污染物排放标准的行业，按其适用范围执行相应的国家水污染物行业标准，不再执行本标准。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。

GB 3097—82 海水水质标准

GB 3838—88 地面水环境质量标准

GB 8703—88 辐射防护规定

3 定义

3.1 污水：指在生产与生活活动中排放的水的总称。

3.2 排水量：指在生产过程中直接用于工艺生产的水的排放量。不包括间接冷却水、厂区锅炉、电站

排水。

3.3 一切排污单位：指本标准适用范围所包括的一切排污单位。

3.4 其他排污单位：指在某一控制项目中，除所列行业外的一切排污单位。

4 技术内容

4.1 标准分级

4.1.1 排入 GB 3838 Ⅲ类水域（划定的保护区和游泳区除外）和排入 GB 3097 中二类海域的污水，执行一级标准。

4.1.2 排入 GB 3838 中Ⅳ、Ⅴ类水域和排入 GB 3097 中三类海域的污水，执行二级标准。

4.1.3 排入设置二级污水处理厂的城镇排水系统的污水，执行三级标准。

4.1.4 排入未设置二级污水处理厂的城镇排水系统的污水，必须根据排水系统出水受纳水域的功能要求，分别执行 4.1.1 和 4.1.2 的规定。

4.1.5 GB 3838 中Ⅰ、Ⅱ类水域和Ⅲ类水域中划定的保护区，GB 3097 中一类海域，禁止新建排污口，现有排污口应按水体功能要求，实行污染物总量控制，以保证受纳水体水质符合规定用途的水质标准。

4.2 标准值

4.2.1 本标准将排放的污染物按其性质及控制方式分为二类。

4.2.1.1 第一类污染物，不分行业和污水排放方式，也不分受纳水体的功能类别，一律在车间或车间处理设施排放口采样，其最高允许排放浓度必须达到本标准的要求（采矿行业的尾矿坝出水口不得视为车间排放口）。

4.2.1.2 第二类污染物，在排污单位排放口采样，其最高允许排放浓度必须达到本标准的要求。

4.2.2 本标准按年限规定了第一类污染物和第二类污染物最高允许排放浓度及部分行业最高允许排水量，分别为：

4.2.2.1 1997 年 12 月 31 日之前建设（包括改、扩建）的单位，水污染物的排放必须同时执行表 1、表 2、表 3 的规定。

4.2.2.2 1998 年 1 月 1 日起建设（包括改、扩建）的单位，水污染物的排放必须同时执行表 1、表 4、表 5 的规定。

4.2.2.3 建设（包括改、扩建）单位的建设时间，以环境影响评价报告书（表）批准日期为准划分。

4.3 其他规定

4.3.1 同一排放口排放两种或两种以上不同类别的污水，且每种污水的排放标准又不同时，其混合污水的排放标准按附录 A 计算。

4.3.2 工业污水污染物的最高允许排放负荷量按附录 B 计算。

4.3.3 污染物最高允许年排放总量按附录 C 计算。

4.3.4 对于排放含有放射性物质的污水，除执行本标准外，还须符合 GB 8703—88《辐射防护规定》。

表 1 第一类污染物最高允许排放浓度 单位：mg/L

| 序号 | 污染物 | 最高允许排放浓度 |
|----|-----|----------|
| 1 | 总汞 | 0.05 |
| 2 | 烷基汞 | 不得检出 |
| 3 | 总镉 | 0.1 |
| 4 | 总铬 | 1.5 |
| 5 | 六价铬 | 0.5 |
| 6 | 总砷 | 0.5 |

GB 8978—1996

续表 1

| 序号 | 污染物 | 最高允许排放浓度 |
|----|----------------|----------|
| 7 | 总铅 | 1.0 |
| 8 | 总镍 | 1.0 |
| 9 | 苯并(a)芘 | 0.000 03 |
| 10 | 总铍 | 0.005 |
| 11 | 总银 | 0.5 |
| 12 | 总 α 放射性 | 1 Bq/L |
| 13 | 总 β 放射性 | 10 Bq/L |

表 2 第二类污染物最高允许排放浓度

(1997年12月31日之前建设的单位)

单位: mg/L

| 序号 | 污染物 | 适用范围 | 一级标准 | 二级标准 | 三级标准 |
|----|--------------------------------|-----------------------------------|------|------|-------|
| 1 | pH | 一切排污单位 | 6~9 | 6~9 | 6~9 |
| 2 | 色度 (稀释倍数) | 染料工业 | 50 | 180 | — |
| | | 其他排污单位 | 50 | 80 | — |
| 3 | 悬浮物 (SS) | 采矿、选矿、选煤工业 | 100 | 300 | — |
| | | 脉金选矿 | 100 | 500 | — |
| | | 边远地区砂金选矿 | 100 | 800 | — |
| | | 城镇二级污水处理厂 | 20 | 30 | — |
| | | 其他排污单位 | 70 | 200 | 400 |
| 4 | 五日生化需氧量 (BOD ₅) | 甘蔗制糖、苧麻脱胶、湿法纤维板工业 | 30 | 100 | 600 |
| | | 甜菜制糖、酒精、味精、皮革、化纤浆粕工业 | 30 | 150 | 600 |
| | | 城镇二级污水处理厂 | 20 | 30 | — |
| | | 其他排污单位 | 30 | 60 | 300 |
| 5 | 化学需氧量 (COD) | 甜菜制糖、焦化、合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药工业 | 100 | 200 | 1 000 |
| | | 味精、酒精、医药原料药、生物制药、苧麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业 | 100 | 300 | 1 000 |
| | | 石油化工工业(包括石油炼制) | 100 | 150 | 500 |
| | | 城镇二级污水处理厂 | 60 | 120 | — |
| | | 其他排污单位 | 100 | 150 | 500 |
| 6 | 石油类 | 一切排污单位 | 10 | 10 | 30 |
| 7 | 动植物油 | 一切排污单位 | 20 | 20 | 100 |
| 8 | 挥发酚 | 一切排污单位 | 0.5 | 0.5 | 2.0 |
| 9 | 总氰化合物 | 电影洗片(铁氰化合物) | 0.5 | 5.0 | 5.0 |
| | | 其他排污单位 | 0.5 | 0.5 | 1.0 |

GB 8978—1996

续表 2

| 序号 | 污染物 | 适用范围 | 一级标准 | 二级标准 | 三级标准 |
|----|-------------------|-------------------------------------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 10 | 硫化物 | 一切排污单位 | 1.0 | 1.0 | 2.0 |
| 11 | 氨氮 | 医药原料药、染料、石油化工工业 | 15 | 50 | — |
| | | 其他排污单位 | 15 | 25 | — |
| 12 | 氟化物 | 黄磷工业 | 10 | 20 | 20 |
| | | 低氟地区 (水体含氟量 $<0.5\text{ mg/L}$) | 10 | 20 | 30 |
| | | 其他排污单位 | 10 | 10 | 20 |
| 13 | 磷酸盐 (以 P 计) | 一切排污单位 | 0.5 | 1.0 | — |
| 14 | 甲醛 | 一切排污单位 | 1.0 | 2.0 | 5.0 |
| 15 | 苯胺类 | 一切排污单位 | 1.0 | 2.0 | 5.0 |
| 16 | 硝基苯类 | 一切排污单位 | 2.0 | 3.0 | 5.0 |
| 17 | 阴离子表面活性剂 (LAS) | 合成洗涤剂工业 | 5.0 | 15 | 20 |
| | | 其他排污单位 | 5.0 | 10 | 20 |
| 18 | 总铜 | 一切排污单位 | 0.5 | 1.0 | 2.0 |
| 19 | 总锌 | 一切排污单位 | 2.0 | 5.0 | 5.0 |
| 20 | 总锰 | 合成脂肪酸工业 | 2.0 | 5.0 | 5.0 |
| | | 其他排污单位 | 2.0 | 2.0 | 5.0 |
| 21 | 彩色显影剂 | 电影洗片 | 2.0 | 3.0 | 5.0 |
| 22 | 显影剂及氧化物总量 | 电影洗片 | 3.0 | 6.0 | 6.0 |
| 23 | 元素磷 | 一切排污单位 | 0.1 | 0.3 | 0.3 |
| 24 | 有机磷农药 (以 P 计) | 一切排污单位 | 不得检出 | 0.5 | 0.5 |
| 25 | 粪大肠菌群数 | 医院*、兽医院及医疗机构含病原体污水 | 500 个/L | 1 000 个/L | 5 000 个/L |
| | | 传染病、结核病医院污水 | 100 个/L | 500 个/L | 1 000 个/L |
| 26 | 总余氯 (采用氯化消毒的医院污水) | 医院*、兽医院及医疗机构含病原体污水 | $<0.5^{**}$ | >3 (接触时间 $\geq 1\text{h}$) | >2 (接触时间 $\geq 1\text{h}$) |
| | | 传染病、结核病医院污水 | $<0.5^{**}$ | >6.5 (接触时间 $\geq 1.5\text{h}$) | >5 (接触时间 $\geq 1.5\text{h}$) |

注：* 指 50 个床位以上的医院。

** 加氯消毒后须进行脱氯处理，达到本标准。

表3 部分行业最高允许排水量
(1997年12月31日之前建设的单位)

| 序号 | 行业类别 | | 最高允许排水量或 最低允许水重复利用率 | |
|----|--|-----------------|--|------------------------------|
| 1 | 矿山工业 | 有色金属系统选矿 | 水重复利用率 75% | |
| | | 其他矿山工业采矿、选矿、选煤等 | 水重复利用率 90% (选煤) | |
| | | 脉金选矿 | 重选 | 16.0 m ³ /t (矿石) |
| | | | 浮选 | 9.0 m ³ /t (矿石) |
| | | | 氰化 | 8.0 m ³ /t (矿石) |
| 碳浆 | 8.0 m ³ /t (矿石) | | | |
| 2 | 焦化企业 (煤气厂) | | 1.2 m ³ /t (焦炭) | |
| 3 | 有色金属冶炼及金属加工 | | 水重复利用率 80% | |
| 4 | 石油炼制工业 (不包括直排水炼油厂) 加工深度分类: A. 燃料型炼油厂 B. 燃料+润滑油型炼油厂 C. 燃料+润滑油型+炼油化工型炼油厂 (包括加工高含硫原油页岩油和石油添加剂生产基地的炼油厂) | | A >500 万 t, 1.0 m ³ /t (原油) 250~500 万 t, 1.2 m ³ /t (原油) <250 万 t, 1.5 m ³ /t (原油) | |
| | | | B >500 万 t, 1.5 m ³ /t (原油) 250~500 万 t, 2.0 m ³ /t (原油) <250 万 t, 2.0 m ³ /t (原油) | |
| | | | C >500 万 t, 2.0 m ³ /t (原油) 250~500 万 t, 2.5 m ³ /t (原油) <250 万 t, 2.5 m ³ /t (原油) | |
| 5 | 合成洗涤剂工业 | 氯化法生产烷基苯 | 200.0 m ³ /t (烷基苯) | |
| | | 裂解法生产烷基苯 | 70.0 m ³ /t (烷基苯) | |
| | | 烷基苯生产合成洗涤剂 | 10.0 m ³ /t (产品) | |
| 6 | 合成脂肪酸工业 | | 200.0 m ³ /t (产品) | |
| 7 | 湿法生产纤维板工业 | | 30.0 m ³ /t (板) | |
| 8 | 制糖工业 | 甘蔗制糖 | 10.0 m ³ /t (甘蔗) | |
| | | 甜菜制糖 | 4.0 m ³ /t (甜菜) | |
| 9 | 皮革工业 | 猪盐湿皮 | 60.0 m ³ /t (原皮) | |
| | | 牛干皮 | 100.0 m ³ /t (原皮) | |
| | | 羊干皮 | 150.0 m ³ /t (原皮) | |
| 10 | 发酵、酿造工业 | 酒精工业 | 以玉米为原料 | 100.0 m ³ /t (酒精) |
| | | | 以薯类为原料 | 80.0 m ³ /t (酒精) |
| | | | 以糖蜜为原料 | 70.0 m ³ /t (酒精) |
| | | 味精工业 | 600.0 m ³ /t (味精) | |
| | 啤酒工业 (排水量不包括麦芽水部分) | | 16.0 m ³ /t (啤酒) | |
| 11 | 铬盐工业 | | 5.0 m ³ /t (产品) | |
| 12 | 硫酸工业 (水洗法) | | 15.0 m ³ /t (硫酸) | |
| 13 | 苧麻脱胶工业 | | 500 m ³ /t (原麻) 或 750 m ³ /t (精干麻) | |
| 14 | 化纤浆粕 | | 本色: 150 m ³ /t (浆) 漂白: 240 m ³ /t (浆) | |

续表 3

| 序号 | 行业类别 | | 最高允许排水量或 最低允许水重复利用率 |
|----|--------------|--------------------|-------------------------------------|
| 15 | 粘胶纤维工业(单纯纤维) | 短纤维(棉型中长纤维、毛型中长纤维) | 300 m ³ /t(纤维) |
| | | 长纤维 | 800 m ³ /t(纤维) |
| 16 | 铁路货车洗刷 | | 5.0 m ³ /辆 |
| 17 | 电影洗片 | | 5 m ³ /1 000 m(35 mm的胶片) |
| 18 | 石油沥青工业 | | 冷却池的水循环利用率 95% |

表 4 第二类污染物最高允许排放浓度

(1998年1月1日后建设的单位)

单位: mg/L

| 序号 | 污染物 | 适用范围 | 一级标准 | 二级标准 | 三级标准 |
|----|----------------------------|---------------------------------|------|------|-------|
| 1 | pH | 一切排污单位 | 6~9 | 6~9 | 6~9 |
| 2 | 色度(稀释倍数) | 一切排污单位 | 50 | 80 | — |
| 3 | 悬浮物(SS) | 采矿、选矿、选煤工业 | 70 | 300 | — |
| | | 脉金选矿 | 70 | 400 | — |
| | | 边远地区砂金选矿 | 70 | 800 | — |
| | | 城镇二级污水处理厂 | 20 | 30 | — |
| | | 其他排污单位 | 70 | 150 | 400 |
| 4 | 五日生化需氧量(BOD ₅) | 甘蔗制糖、苕麻脱胶、湿法纤维板、染料、洗毛工业 | 20 | 60 | 600 |
| | | 甜菜制糖、酒精、味精、皮革、化纤浆粕工业 | 20 | 100 | 600 |
| | | 城镇二级污水处理厂 | 20 | 30 | — |
| | | 其他排污单位 | 20 | 30 | 300 |
| 5 | 化学需氧量(COD) | 甜菜制糖、合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药工业 | 100 | 200 | 1 000 |
| | | 味精、酒精、医药原料药、生物制药、苕麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业 | 100 | 300 | 1 000 |
| | | 石油化工工业(包括石油炼制) | 60 | 120 | 500 |
| | | 城镇二级污水处理厂 | 60 | 120 | — |
| | | 其他排污单位 | 100 | 150 | 500 |
| 6 | 石油类 | 一切排污单位 | 5 | 10 | 20 |
| 7 | 动植物油 | 一切排污单位 | 10 | 15 | 100 |
| 8 | 挥发酚 | 一切排污单位 | 0.5 | 0.5 | 2.0 |
| 9 | 总氰化合物 | 一切排污单位 | 0.5 | 0.5 | 1.0 |
| 10 | 硫化物 | 一切排污单位 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 11 | 氨氮 | 医药原料药、染料、石油化工工业 | 15 | 50 | — |
| | | 其他排污单位 | 15 | 25 | — |

续表 4

| 序号 | 污染物 | 适用范围 | 一级标准 | 二级标准 | 三级标准 |
|----|----------------------------|-----------------------------|------|------|------|
| 12 | 氟化物 | 黄磷工业 | 10 | 15 | 20 |
| | | 低氟地区 (水体含氟量 <0.5 mg/L) | 10 | 20 | 30 |
| | | 其他排污单位 | 10 | 10 | 20 |
| 13 | 磷酸盐 (以 P 计) | 一切排污单位 | 0.5 | 1.0 | — |
| 14 | 甲醛 | 一切排污单位 | 1.0 | 2.0 | 5.0 |
| 15 | 苯胺类 | 一切排污单位 | 1.0 | 2.0 | 5.0 |
| 16 | 硝基苯类 | 一切排污单位 | 2.0 | 3.0 | 5.0 |
| 17 | 阴离子表面活性剂 (LAS) | 一切排污单位 | 5.0 | 10 | 20 |
| 18 | 总铜 | 一切排污单位 | 0.5 | 1.0 | 2.0 |
| 19 | 总锌 | 一切排污单位 | 2.0 | 5.0 | 5.0 |
| 20 | 总锰 | 合成脂肪酸工业 | 2.0 | 5.0 | 5.0 |
| | | 其他排污单位 | 2.0 | 2.0 | 5.0 |
| 21 | 彩色显影剂 | 电影洗片 | 1.0 | 2.0 | 3.0 |
| 22 | 显影剂及氧化物总量 | 电影洗片 | 3.0 | 3.0 | 6.0 |
| 23 | 元素磷 | 一切排污单位 | 0.1 | 0.1 | 0.3 |
| 24 | 有机磷农药 (以 P 计) | 一切排污单位 | 不得检出 | 0.5 | 0.5 |
| 25 | 乐果 | 一切排污单位 | 不得检出 | 1.0 | 2.0 |
| 26 | 对硫磷 | 一切排污单位 | 不得检出 | 1.0 | 2.0 |
| 27 | 甲基对硫磷 | 一切排污单位 | 不得检出 | 1.0 | 2.0 |
| 28 | 马拉硫磷 | 一切排污单位 | 不得检出 | 5.0 | 10 |
| 29 | 五氯酚及五氯酚钠 (以五氯酚计) | 一切排污单位 | 5.0 | 8.0 | 10 |
| 30 | 可吸附有机卤化物 (AOX) (以 Cl 计) | 一切排污单位 | 1.0 | 5.0 | 8.0 |
| 31 | 三氯甲烷 | 一切排污单位 | 0.3 | 0.6 | 1.0 |
| 32 | 四氯化碳 | 一切排污单位 | 0.03 | 0.06 | 0.5 |
| 33 | 三氯乙烯 | 一切排污单位 | 0.3 | 0.6 | 1.0 |
| 34 | 四氯乙烯 | 一切排污单位 | 0.1 | 0.2 | 0.5 |
| 35 | 苯 | 一切排污单位 | 0.1 | 0.2 | 0.5 |
| 36 | 甲苯 | 一切排污单位 | 0.1 | 0.2 | 0.5 |
| 37 | 乙苯 | 一切排污单位 | 0.4 | 0.6 | 1.0 |
| 38 | 邻-二甲苯 | 一切排污单位 | 0.4 | 0.6 | 1.0 |
| 39 | 对-二甲苯 | 一切排污单位 | 0.4 | 0.6 | 1.0 |
| 40 | 间-二甲苯 | 一切排污单位 | 0.4 | 0.6 | 1.0 |

续表 4

| 序号 | 污染物 | 适用范围 | 一级标准 | 二级标准 | 三级标准 |
|----|-------------------|--------------------|---------|-----------------|---------------|
| 41 | 氯 苯 | 一切排污单位 | 0.2 | 0.4 | 1.0 |
| 42 | 邻-二氯苯 | 一切排污单位 | 0.4 | 0.6 | 1.0 |
| 43 | 对-二氯苯 | 一切排污单位 | 0.4 | 0.6 | 1.0 |
| 44 | 对-硝基氯苯 | 一切排污单位 | 0.5 | 1.0 | 5.0 |
| 45 | 2, 4-二硝基氯苯 | 一切排污单位 | 0.5 | 1.0 | 5.0 |
| 46 | 苯 酚 | 一切排污单位 | 0.3 | 0.4 | 1.0 |
| 47 | 间-甲酚 | 一切排污单位 | 0.1 | 0.2 | 0.5 |
| 48 | 2, 4-二氯酚 | 一切排污单位 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |
| 49 | 2, 4, 6-三氯酚 | 一切排污单位 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |
| 50 | 邻苯二甲酸二丁脂 | 一切排污单位 | 0.2 | 0.4 | 2.0 |
| 51 | 邻苯二甲酸二辛脂 | 一切排污单位 | 0.3 | 0.6 | 2.0 |
| 52 | 丙烯腈 | 一切排污单位 | 2.0 | 5.0 | 5.0 |
| 53 | 总硒 | 一切排污单位 | 0.1 | 0.2 | 0.5 |
| 54 | 粪大肠菌群数 | 医院*、兽医院及医疗机构含病原体污水 | 500 个/L | 1 000 个/L | 5 000 个/L |
| | | 传染病、结核病医院污水 | 100 个/L | 500 个/L | 1 000 个/L |
| 55 | 总余氯 (采用氯化消毒的医院污水) | 医院*、兽医院及医疗机构含病原体污水 | <0.5** | >3(接触时间≥1h) | >2(接触时间≥1h) |
| | | 传染病、结核病医院污水 | <0.5** | >6.5(接触时间≥1.5h) | >5(接触时间≥1.5h) |
| 56 | 总有机碳(TOC) | 合成脂肪酸工业 | 20 | 40 | — |
| | | 苈麻脱胶工业 | 20 | 60 | — |
| | | 其他排污单位 | 20 | 30 | — |

注:其他排污单位:指除在该控制项目中所列行业以外的一切排污单位。

* 指 50 个床位以上的医院。

** 加氯消毒后须进行脱氯处理,达到本标准。

表5 部分行业最高允许排水量
(1998年1月1日后建设的单位)

| 序号 | 行业类别 | | 最高允许排水量或 最低允许水重复利用率 | |
|----|---|-----------------------------|------------------------------|--|
| 1 | 矿山工业 | 有色金属系统选矿 | 水重复利用率 75% | |
| | | 其他矿山工业采矿、选矿、选煤等 | 水重复利用率 90%(选煤) | |
| | | 脉金 选矿 | 重选 | 16.0 m ³ /t(矿石) |
| | | | 浮选 | 9.0 m ³ /t(矿石) |
| | | | 氰化 | 8.0 m ³ /t(矿石) |
| 碳浆 | 8.0 m ³ /t(矿石) | | | |
| 2 | 焦化企业(煤气厂) | | 1.2 m ³ /t(焦炭) | |
| 3 | 有色金属冶炼及金属加工 | | 水重复利用率 80% | |
| 4 | 石油炼制工业(不包括直排水炼油厂) 加工深度分类: A. 燃料型炼油厂 B. 燃料+润滑油型炼油厂 C. 燃料+润滑油型+炼油化工型炼油厂 (包括加工高含硫原油页岩油和石油添加剂生产基地的炼油厂) | | A | >500 万 t, 1.0 m ³ /t(原油) 250~500 万 t, 1.2 m ³ /t(原油) <250 万 t, 1.5 m ³ /t(原油) |
| | | | B | >500 万 t, 1.5 m ³ /t(原油) 250~500 万 t, 2.0 m ³ /t(原油) <250 万 t, 2.0 m ³ /t(原油) |
| | | | C | >500 万 t, 2.0 m ³ /t(原油) 250~500 万 t, 2.5 m ³ /t(原油) <250 万 t, 2.5 m ³ /t(原油) |
| 5 | 合成 洗涤 剂工 业 | 氯化法生产烷基苯 | 200.0 m ³ /t(烷基苯) | |
| | | 裂解法生产烷基苯 | 70.0 m ³ /t(烷基苯) | |
| | | 烷基苯生产合成洗涤剂 | 10.0 m ³ /t(产品) | |
| 6 | 合成脂肪酸工业 | | 200.0 m ³ /t(产品) | |
| 7 | 湿法生产纤维板工业 | | 30.0 m ³ /t(板) | |
| 8 | 制糖 工业 | 甘蔗制糖 | 10.0 m ³ /t(甘蔗) | |
| | | 甜菜制糖 | 4.0 m ³ /t(甜菜) | |
| 9 | 皮革 工 业 | 猪盐湿皮 | 60.0 m ³ /t(原皮) | |
| | | 牛干皮 | 100.0 m ³ /t(原皮) | |
| | | 羊干皮 | 150.0 m ³ /t(原皮) | |
| 10 | 发酵、 酿造 工业 | 酒精 工业 | 以玉米为原料 | 100.0 m ³ /t(酒精) |
| | | | 以薯类为原料 | 80.0 m ³ /t(酒精) |
| | | | 以糖蜜为原料 | 70.0 m ³ /t(酒精) |
| | 味精工业 | 600.0 m ³ /t(味精) | | |
| | 啤酒行业(排水量不包括麦芽水部分) | | 16.0 m ³ /t(啤酒) | |
| 11 | 铬盐工业 | | 5.0 m ³ /t(产品) | |
| 12 | 硫酸工业(水洗法) | | 15.0 m ³ /t(硫酸) | |
| 13 | 苎麻脱胶工业 | | 500 m ³ /t(原麻) | |
| | | | 750 m ³ /t(精干麻) | |

续表 5

| 序号 | 行业类别 | | 最高允许排水量或 最低允许水重复利用率 |
|-----|------------------------------|--|---|
| 14 | 粘胶纤维工业 单纯纤维 | 短纤维(棉型中长纤维、毛型中长纤维) | 300.0 m ³ /t(纤维) |
| | | 长纤维 | 800.0 m ³ /t(纤维) |
| 15 | 化纤浆粕 | | 本色:150 m ³ /t(浆);漂白:240 m ³ /t(浆) |
| 16 | 制药工业 医药原料药 | 青霉素 | 4 700 m ³ /t(青霉素) |
| | | 链霉素 | 1 450 m ³ /t(链霉素) |
| | | 土霉素 | 1 300 m ³ /t(土霉素) |
| | | 四环素 | 1 900 m ³ /t(四环素) |
| | | 洁霉素 | 9 200 m ³ /t(洁霉素) |
| | | 金霉素 | 3 000 m ³ /t(金霉素) |
| | | 庆大霉素 | 20 400 m ³ /t(庆大霉素) |
| | | 维生素 C | 1 200 m ³ /t(维生素 C) |
| | | 氯霉素 | 2 700 m ³ /t(氯霉素) |
| | | 新诺明 | 2 000 m ³ /t(新诺明) |
| | | 维生素 B ₁ | 3 400 m ³ /t(维生素 B ₁) |
| | | 安乃近 | 180 m ³ /t(安乃近) |
| | | 非那西汀 | 750 m ³ /t(非那西汀) |
| | | 呋喃唑酮 | 2 400 m ³ /t(呋喃唑酮) |
| 咖啡因 | 1 200 m ³ /t(咖啡因) | | |
| 17 | 有机磷 农药工业 | 乐果** | 700 m ³ /t(产品) |
| | | 甲基对硫磷(水相法)** | 300 m ³ /t(产品) |
| | | 对硫磷(P ₂ S ₅ 法)** | 500 m ³ /t(产品) |
| | | 对硫磷(PSCl ₃ 法)** | 550 m ³ /t(产品) |
| | | 敌敌畏(敌百虫碱解法) | 200 m ³ /t(产品) |
| | | 敌百虫 | 40 m ³ /t(产品)(不包括三氯乙醛生产废水) |
| | | 马拉硫磷 | 700 m ³ /t(产品) |
| 18 | 除* 草剂 工业 | 除草醚 | 5 m ³ /t(产品) |
| | | 五氯酚钠 | 2 m ³ /t(产品) |
| | | 五氯酚 | 4 m ³ /t(产品) |
| | | 2甲4氯 | 14 m ³ /t(产品) |
| | | 2,4-D | 4 m ³ /t(产品) |
| | | 丁草胺 | 4.5 m ³ /t(产品) |
| | | 绿麦隆(以 Fe 粉还原) | 2 m ³ /t(产品) |
| | | 绿麦隆(以 Na ₂ S 还原) | 3 m ³ /t(产品) |
| 19 | 火力发电工业 | | 3.5 m ³ /(MW·h) |

续表 5

| 序号 | 行业类别 | 最高允许排水量或 最低允许水重复利用率 |
|----|--------|-------------------------------------|
| 20 | 铁路货车洗刷 | 5.0 m ³ /辆 |
| 21 | 电影洗片 | 5 m ³ /1 000 m(35 mm 胶片) |
| 22 | 石油沥青工业 | 冷却池的水循环利用率 95% |

注：* 产品按 100% 浓度计。

** 不包括 P₂S₅、PSCl₃、PCl₃ 原料生产废水。

5 监测

5.1 采样点

采样点应按 4.2.1.1 及 4.2.1.2 第一、二类污染物排放口的规定设置，在排放口必须设置排放口标志、污水水量计量装置和污水比例采样装置。

5.2 采样频率

工业污水按生产周期确定监测频率。生产周期在 8h 以内的，每 2h 采样一次；生产周期大于 8h 的，每 4h 采样一次。其他污水采样，24 h 不少于 2 次。最高允许排放浓度按日均值计算。

5.3 排水量

以最高允许排水量或最低允许水重复利用率来控制，均以月均值计。

5.4 统计

企业的原材料使用量、产品产量等，以法定月报表或年报表为准。

5.5 测定方法

本标准采用的测定方法见表 6。

表 6 测定方法

| 序号 | 项目 | 测定方法 | 方法来源 |
|----|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 1 | 总汞 | 冷原子吸收光度法 | GB 7468—87 |
| 2 | 烷基汞 | 气相色谱法 | GB/T 14204—93 |
| 3 | 总镉 | 原子吸收分光光度法 | GB 7475—87 |
| 4 | 总铬 | 高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法 | GB 7466—87 |
| 5 | 六价铬 | 二苯碳酰二肼分光光度法 | GB 7467—87 |
| 6 | 总砷 | 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 | GB 7485—87 |
| 7 | 总铅 | 原子吸收分光光度法 | GB 7475—87 |
| 8 | 总镍 | 火焰原子吸收分光光度法 丁二酮肟分光光度法 | GB 11912—89 GB 19910—89 |
| 9 | 苯并(a)芘 | 乙酰化滤纸层析荧光分光光度法 | GB 11895—89 |
| 10 | 总铍 | 活性炭吸附-铬天菁 S 光度法 | 1) |
| 11 | 总银 | 火焰原子吸收分光光度法 | GB 11907—89 |
| 12 | 总 α | 物理法 | 2) |
| 13 | 总 β | 物理法 | 2) |
| 14 | pH 值 | 玻璃电极法 | GB 6920—86 |
| 15 | 色度 | 稀释倍数法 | GB 11903—89 |
| 16 | 悬浮物 | 重量法 | GB 11901—89 |
| 17 | 生化需氧量(BOD ₅) | 稀释与接种法 重铬酸钾紫外光度法 | GB 7488—87 待颁布 |

GB 8978—1996

续表 6

| 序号 | 项目 | 测定方法 | 方法来源 |
|----|---------------------------|--------------------------------------|--|
| 18 | 化学需氧量(COD) | 重铬酸钾法 | GB 11914—89 |
| 19 | 石油类 | 红外光度法 | GB/T 16488—1996 |
| 20 | 动植物油 | 红外光度法 | GB/T 16488—1996 |
| 21 | 挥发酚 | 蒸馏后用 4-氨基安替比林分光光度法 | GB 7490—87 |
| 22 | 总氰化物 | 硝酸银滴定法 | GB 7486—87 |
| 23 | 硫化物 | 亚甲基蓝分光光度法 | GB/T 16489—1996 |
| 24 | 氨氮 | 纳氏试剂比色法 蒸馏和滴定法 | GB 7478—87 GB 7479—87 |
| 25 | 氟化物 | 离子选择电极法 | GB 7484—87 |
| 26 | 磷酸盐 | 钼蓝比色法 | 1) |
| 27 | 甲醛 | 乙酰丙酮分光光度法 | GB 13197—91 |
| 28 | 苯胺类 | N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法 | GB 11889—89 |
| 29 | 硝基苯类 | 还原-偶氮比色法或分光光度法 | 1) |
| 30 | 阴离子表面活性剂 | 亚甲蓝分光光度法 | GB 7494—87 |
| 31 | 总铜 | 原子吸收分光光度法 | GB 7475—87 |
| 32 | 总锌 | 二乙基二硫化氨基甲酸钠分光光度法 原子吸收分光光度法 | GB 7474—87 GB 7475—87 |
| 33 | 总锰 | 双硫脲分光光度法 火焰原子吸收分光光度法 高碘酸钾分光光度法 | GB 7472—87 GB 11911—89 GB 11906—89 |
| 34 | 彩色显影剂 | 169 成色剂法 | 3) |
| 35 | 显影剂及氧化物总量 | 碘-淀粉比色法 | 3) |
| 36 | 元素磷 | 磷钼蓝比色法 | 3) |
| 37 | 有机磷农药(以 P 计) | 有机磷农药的测定 | GB 13192—91 |
| 38 | 乐果 | 气相色谱法 | GB 13192—91 |
| 39 | 对硫磷 | 气相色谱法 | GB 13192—91 |
| 40 | 甲基对硫磷 | 气相色谱法 | GB 13192—91 |
| 41 | 马拉硫磷 | 气相色谱法 | GB 13192—91 |
| 42 | 五氯酚及五氯酚钠 (以五氯酚计) | 气相色谱法 藏红 T 分光光度法 | GB 8972—88 GB 9803—88 |
| 43 | 可吸附有机卤化物 (AOX)(以 Cl 计) | 微库仑法 | GB/T 15959—95 |
| 44 | 三氯甲烷 | 气相色谱法 | 待颁布 |
| 45 | 四氯化碳 | 气相色谱法 | 待颁布 |
| 46 | 三氯乙烯 | 气相色谱法 | 待颁布 |
| 47 | 四氯乙烯 | 气相色谱法 | 待颁布 |
| 48 | 苯 | 气相色谱法 | GB 11890—89 |
| 49 | 甲苯 | 气相色谱法 | GB 11890—89 |
| 50 | 乙苯 | 气相色谱法 | GB 11890—89 |
| 51 | 邻-二甲苯 | 气相色谱法 | GB 11890—89 |
| 52 | 对-二甲苯 | 气相色谱法 | GB 11890—89 |
| 53 | 间-二甲苯 | 气相色谱法 | GB 11890—89 |
| 54 | 氯苯 | 气相色谱法 | 待颁布 |
| 55 | 邻-二氯苯 | 气相色谱法 | 待颁布 |
| 56 | 对-二氯苯 | 气相色谱法 | 待颁布 |
| 57 | 对-硝基氯苯 | 气相色谱法 | GB 13194—91 |
| 58 | 2,4-二硝基氯苯 | 气相色谱法 | GB 13194—91 |

续表 6

| 序号 | 项目 | 测定方法 | 方法来源 |
|----|-----------|----------------------|-------------|
| 59 | 苯酚 | 气相色谱法 | 待颁布 |
| 60 | 间-甲酚 | 气相色谱法 | 待颁布 |
| 61 | 2,4-二氯酚 | 气相色谱法 | 待颁布 |
| 62 | 2,4,6-三氯酚 | 气相色谱法 | 待颁布 |
| 63 | 邻苯二甲酸二丁酯 | 气相、液相色谱法 | 待制定 |
| 64 | 邻苯二甲酸二辛酯 | 气相、液相色谱法 | 待制定 |
| 65 | 丙烯腈 | 气相色谱法 | 待制定 |
| 66 | 总硒 | 2,3-二氨基萘荧光法 | GB 11902—89 |
| 67 | 粪大肠菌群数 | 多管发酵法 | 1) |
| 68 | 余氯量 | N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法 | GB 11898—89 |
| | | N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法 | GB 11897—89 |
| 69 | 总有机碳(TOC) | 非色散红外吸收法 | 待制定 |
| | | 直接紫外荧光法 | 待制定 |

注：暂采用下列方法，待国家方法标准发布后，执行国家标准。

1)《水和废水监测分析方法(第三版)》，中国环境科学出版社，1989年。

2)《环境监测技术规范(放射性部分)》，国家环境保护局。

3)详见附录 D。

6 标准实施监督

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 省、自治区、直辖市人民政府对执行国家水污染物排放标准不能保证达到水环境功能要求时，可以制定严于国家水污染物排放标准的地方水污染物排放标准，并报国家环境保护行政主管部门备案。

附录 A (标准的附录)

关于排放单位在同一个排污口排放两种或两种以上工业污水，且每种工业污水中同一污染物的排放标准又不同时，可采用如下方法计算混合排放时该污染物的最高允许排放浓度 ($C_{\text{混合}}$)。

$$C_{\text{混合}} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i Y_i}{\sum_{i=1}^n Q_i Y_i}$$

式中： $C_{\text{混合}}$ ——混合污水某污染物最高允许排放浓度，mg/L；

C_i ——不同工业污水某污染物最高允许排放浓度，mg/L；

Q_i ——不同工业的最高允许排水量， m^3/t (产品)

(本标准未作规定的行业，其最高允许排水量由地方环保部门与有关部门协商确定)；

Y_i ——分别为某种工业产品产量 (t/d，以月平均计)。

附录 B (标准的附录)

工业污水污染物最高允许排放负荷计算：

$$L_{\text{负}} = C \times Q \times 10^{-3}$$

式中： $L_{\text{负}}$ ——工业污水污染物最高允许排放负荷，kg/t (产品)；

C ——某污染物最高允许排放浓度，mg/L；

Q ——某工业的最高允许排水量， m^3/t (产品)。

附录 C (标准的附录)

某污染物最高允许年排放总量的计算：

$$L_{\text{总}} = L_{\text{负}} \times Y \times 10^{-3}$$

式中： $L_{\text{总}}$ ——某污染物最高允许年排放量，t/a；

$L_{\text{负}}$ ——某污染物最高允许排放负荷，kg/t (产品)；

Y ——核定的产品年产量，t (产品) /a。

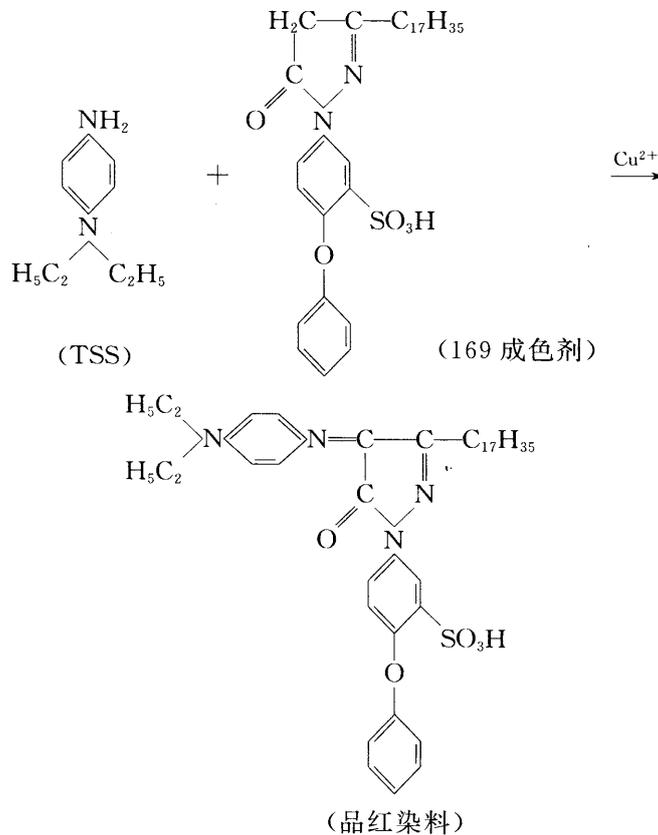
一、彩色显影剂总量的测定
——169 成色剂法

洗片的综合废水中存在的彩色显影剂很难检测出来，国内外介绍的方法一般都仅适用于显影水洗水中的显影剂检测。本方法可以快速地测出综合废水中的彩色显影剂。当废水中同时存在多种彩色显影剂时，用此法测出的量是多种彩色显影剂的总量。

1. 原理

电影洗片废水中的彩色显影剂可被氧化剂氧化，其氧化物在碱性溶液中遇到水溶性成色剂时，立即偶合形成染料。不同结构的显影剂 (TSS, CD-2, CD-3) 与 169 成色剂偶合成染料时，其最大吸收的光谱波长均在 550 nm 处，并在 0~10 mg/L 范围内符合比耳定律。

以 TSS 为例，反应如下：



2. 仪器及设备

- 721 型或类似型号分光光度计及 1 cm 比色槽
- 50 ml、100 ml 及 1000 ml 的容量瓶

3. 试剂

- (1) 0.5% 成色剂：称取 0.5 g 169 成色剂置于有 100 ml 蒸馏水的烧杯中。在搅拌下，加入 1~2 粒氢氧化钠，使其完全溶解。
- (2) 混合氧化剂溶液：将 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.5 g, Na_2CO_3 5.0 g, $NaNO_2$ 5.0 g 以及 NH_4Cl 5.0 g 依次溶解于 100 ml 蒸馏水中。

(3) 标准溶液：精确称取照相级的彩色显影剂（生产中使用最多的一种）100 mg，溶解于少量蒸馏水中。其已溶入 100 mg Na₂SO₃ 作保护剂，移入 1 L 容量瓶中，并加蒸馏水至刻度。此标准溶液相当 0.1 mg/ml，必须在使用前配制。

4. 步骤

(1) 标准曲线的制作

在 6 个 50 ml 容量瓶中，分别加入以下不同量的显影剂标准液。

| 编号 | 加入标准液的毫升数 | 相当显影剂含量 (mg/L) |
|----|-----------|----------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 1 | 1 | 2 |
| 2 | 2 | 4 |
| 3 | 3 | 6 |
| 4 | 4 | 8 |
| 5 | 5 | 10 |

以上 6 个容量瓶中皆加入 1 ml 成色剂溶液，并用蒸馏水加至刻度。分别加入 1 ml 混合氧化剂溶液，摇匀。在 5 min 内在分光光度计 550 nm 处测定其不同试样生成染料的光密度（以编号 0 为零），绘制不同显影剂含量的相应光密度曲线。横坐标为 2, 4, 6, 8, 10 mg/L。

(2) 水样的测定

取 2 份水样（一般为 20 ml）分别置于两个 50 ml 的容量瓶中。一个为测定水样，另一个为空白试验。在前者测定水样中加 1 ml 成色剂溶液。然后分别在两个瓶中加蒸馏水至刻度，其他步骤同标准曲线的制作。以空白液为零，测出水样的光密度，在标准曲线中查出相应的浓度。

5. 计算

从标准曲线中查出的浓度 $\times \frac{50}{a}$ = 废水中彩色显影剂的总量 (mg/L)，

式中：a——为废水取样的 ml 数。

6. 注意事项

- (1) 生成的品红染料在 8 min 之内光密度是稳定的，故宜在染料生成后 5 min 之内测定。
- (2) 本方法不包括黑白显影剂。

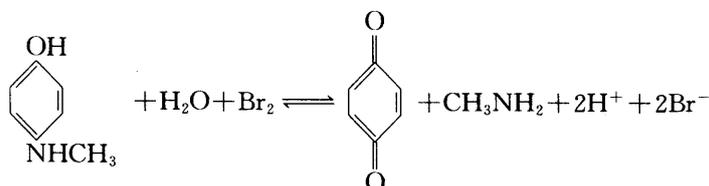
二、显影剂及其氧化物总量的测定方法

电影洗印废水中存在不同量的赤血盐漂白液，将排放的显影剂部分或全部氧化，因此废水中一种情况是存在显影剂及其氧化物，另一种情况是只存在大量的氧化物而无显影剂。本方法测出的结果在第一种情况下是废水中显影剂及氧化物的总量，在第二种情况下是废水中原有显影剂氧化物的含量。

1. 原理

通常使用的显影剂，大都具有对苯二酚、对氨基酚、对苯二胺类的结构。经氧化水解后都能得到对苯二醌。利用溴或氯溴将显影剂氧化成显影剂氧化物，再用碘量法进行碘—淀粉比色法测定。

以米吐尔为例：



(2) 水样的测定:

取水样适量(约1~10 ml)放入50 ml容量瓶中,并加蒸馏水至20 ml左右,于另一个50 ml容量瓶中加20 ml蒸馏水作试剂空白。以下按步骤④~⑫进行,测出水样的光密度,在曲线上查出50 ml中所含微克分子数。

(3) 需排除干扰的水样测定:

当水样中含有六价铬离子而影响测定时,可用 NaNO_2 将 Cr^{+6} 还原成 Cr^{+3} ,用过量的尿素、去除多余的 NaNO_2 对本实验的干扰,即可达到消除铬干扰的目的。

准确取适量的水样(约1~10 ml),放入50 ml容量瓶中,加入蒸馏水至20 ml左右,加入1:1磷酸2 ml,再加入3滴10% NaNO_2 ,充分振荡,放入35℃恒温水浴中15 min。再加入20%尿素2 ml,充分振荡,放入35℃水浴中10 min。以下操作按步骤⑤~⑫进行,测出光密度,在曲线上查出50 ml中所含微克分子数。

5. 计算

水样中显影剂及氧化物总量 C (以对苯二酚计)按下式计算:

$$C = \frac{50\text{ml 中 } \mu\text{mol 数} \times 110}{\text{取样体积 (ml)}} \times 1000 \text{ (mg/L)}$$

6. 注意事项

- (1) 本试验步骤多,时间长,因此要求操作仔细认真。
- (2) 所用玻璃器皿必须用清洁液洗净。
- (3) 水浴温度要准确在 $35^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$,每个步骤反应时间要准确控制。
- (4) 加入溴酸钾-溴化钾后,必须用蒸馏水冲洗容量瓶壁,否则残留溴酸钾与碘化钾作用生成碘,使光密度增加。
- (5) 在无铬离子的废水中,水样可不必处理,直接进行测定。
- (6) 水样如太浓,则预先稀释再进行测定。

三、元素磷的测定

——磷钼蓝比色法

本方法的原理:元素磷经苯萃取后氧化形成的钼磷酸为氯化亚锡还原成蓝色络合物。灵敏度比钒钼磷酸比色法高,并且易于富集,富集后能提高元素磷含量小于0.1 mg/L时检测的可靠性,并减少干扰。

水样中含砷化物、硅化物和硫化物的量分别为元素磷含量的100倍、200倍和300倍时,对本方法无明显干扰。

仪器和试剂:

仪器:分光光度计:3 cm比色皿

比色管:50 ml

分液漏斗:60、125、250 ml

磨口锥形瓶:250 ml

试剂:以下试剂均为分析纯:苯、高氯酸、溴酸钾、溴化钾、甘油、氯化亚锡、钼酸铵、磷酸二氢钾、醋酸丁酯、硫酸、硝酸、无水乙醇、酚酞指示剂。

溶液的配制:

磷酸二氢钾标准溶液:准确称取0.4394 g干燥过的磷酸二氢钾,溶于少量水中,移入1000 ml容量瓶中,定容。此溶液 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量为0.1 mg/ml。取10 ml上述溶液于1000 ml容量瓶中,定容,得到 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量为1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的磷酸二氢钾标准溶液。

溴酸钾-溴化钾溶液:溶解10 g溴酸钾和8 g溴化钾于400 ml水中。

2.5%钼酸铵溶液:称取2.5 g钼酸铵,加1:1硫酸溶液70 ml,待钼酸铵溶解后再加入30 ml水。

2.5%氯化亚锡甘油溶液：溶解 2.5 g 氯化亚锡于 100 ml 甘油中（可在水浴中加热，促进溶解）。

5%钼酸铵溶液：溶解 12.5 g 钼酸铵于 150 ml 水中，溶解后将此液缓慢地倒入 100 ml 1:5 的硝酸溶液中。

1%氯化亚锡溶液：溶解 1 g 氯化亚锡于 15 ml 盐酸中，加入 85 ml 水及 1.5 g 抗坏血酸。（可保存 4~5 天）。

1:1 硫酸溶液、1:5 硝酸溶液、20%氢氧化钠溶液。

测定步骤：

（一）废水中元素磷含量大于 0.05 mg/L 时，采取水相直接比色，按下列规定操作：

水样预处理：

（A）萃取：移取 10~100 ml 水样于盛有 25 ml 苯的 125 ml 或 250 ml 的分液漏斗中，振荡 5 min 后静置分层。将水相移入另一盛有 15 ml 苯的分液漏斗中，振荡 2 min 后静置，弃去水相，将苯相并入第一支分液漏斗中。加入 15 ml 水，振荡 1 min 后静置，弃去水相，苯相重复操作水洗 6 次。

（B）氧化：在苯相中加入 10~15 ml 溴酸钾-溴化钾溶液，2 ml 1:1 硫酸溶液振荡 5 min，静置 2 min 后加入 2 ml 高氯酸，再振荡 5 min，移入 250 ml 锥形瓶内，在电热板上缓缓加热以驱赶过量高氯酸和除溴（勿使样品溅出或蒸干），至白烟减少时，取下冷却。加入少量水及 1 滴酚酞指示剂，用 20% 氢氧化钠溶液中和至呈粉红色，加 1 滴 1:1 硫酸溶液至粉红色消失，移入容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度（据元素磷的含量确定稀释体积）。

比色：移取适量上述的稀释液于 50 ml 比色管中，加 2 ml 2.5%钼酸铵溶液及 6 滴 2.5%氯化亚锡甘油溶液，加水稀释至刻度，混匀，于 20~30℃放置 20~30 min，倾入 3 cm 比色皿中，在分光光度计 690 nm 波长处，以试剂空白为零，测光密度。

直接比色工作曲线的绘制：

（A）移取适量的磷酸二氢钾标准溶液，使 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的含量分别为 0、1、3、5、7……17 μg 于 50 ml 比色管中，测光密度。

（B）以 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量为横坐标，光密度为纵坐标，绘制直接比色工作曲线。

（二）废水中元素磷含量小于 0.05 mg/L 时，采用有机相萃取比色。按下列规定操作：

水样预处理：

萃取比色：移取适量的氧化稀释液于 60 ml 分液漏斗已含有 3 ml 的 1:5 硝酸溶液中，加入 7 ml 15%钼酸铵溶液和 10 ml 醋酸丁酯，振荡 1 min，弃去水相，向有机相加 2 ml 1%氯化亚锡溶液，摇匀，再加入 1 ml 无水乙醇，轻轻转动分液漏斗，使水珠下降，放尽水相，将有机相倾入 3 cm 比色皿中，在分光光度计 630 或 720 nm 波长处，以试剂空白为零测光密度。

有机相萃取比色工作曲线的绘制：

（A）移取适量的磷酸二氢钾标准溶液，使 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量分别为 1、2、3、4、5 μg 于 60 ml 分液漏斗中，加入少量的水，以下按上节萃取比色步骤进行。

（B）以 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量为横坐标，光密度为纵坐标，绘制有机相萃取比色工作曲线。

计算：

用下列公式计算直接比色和有机相萃取比色测得 1 L 废水中元素磷的 mg 数。

$$P = \frac{G}{\frac{V_1}{V_2} \times V_3}$$

式中：G——从工作曲线查得元素磷量， μg ；

V_1 ——取废水水样体积，ml；

V_2 ——废水水样氧化后稀释体积，ml；

V_3 ——比色时取稀释液的体积，ml。

精确度：

平行测定两个结果的差数，不应超过较小结果的 10%。

取平行测定两个结果的算术平均值作为样品中元素磷的含量，测定结果取两位有效数字。

样品保存：

采样后调节水样 pH 值为 6~7，可于塑料瓶或玻璃瓶贮存 48 h。
