

ICS 13.060.30

Z 60

# DB31

## 上海市地方标准

DB31/ 199-2018

代替 DB 31/ 199-2009

---

### 污水综合排放标准

Integrated Wastewater Discharge Standard

(发布稿)

2018-11-22 发布

2018-12-01 实施

---

上海市环境保护局

上海市质量技术监督局

发布



# 目 次

前 言 .....	ii
1 适用范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	4
4 污染物排放控制要求 .....	6
5 污染物监测要求 .....	10
6 实施与监督 .....	16
附录 A （资料性附录） 水质 总锡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 .....	18
附录 B （资料性附录） 水质 化学需氧量的测定 分光光度法 .....	22

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，防治水污染，保护和改善水环境，保障人体健康，促进环境、经济与社会的可持续发展，依据《中华人民共和国水污染防治法》和《上海市环境保护条例》，对 DB 31/199-2009《污水综合排放标准》进行修订。

本标准规定了适用范围、污染物排放控制要求、污染物监测要求及标准的实施与监督等内容。

本标准于 1997 年 11 月首次发布，2009 年第一次修订，本次修订为第二次修订。

本标准对 DB 31/199-2009 的主要修订之处如下：

- 调整了标准适用范围；删除了原标准对个别行业的特别要求；
- 调整了标准分级；将原第一类污染物两个级别的排放标准调整为执行同一级别的排放标准，将原第二类污染物三个级别的直接排放标准调整为二个级别；
- 增加了间接排放和协商排放的规定；
- 调整了污染物控制项目；增加了总锑、总铊、总铁、二氯甲烷、硝基酚、硫氰酸盐、多氯联苯、滴滴涕、六六六、壬基酚、六氯代-1,3-环戊二烯、苯胺和多环芳烃、苯系物总量共 14 项污染物控制项目；取消元素磷污染物控制项目；将现行标准的可溶性钡、五氯酚及五氯酚钠（以五氯酚计）、硝基苯类（以硝基苯计）、总大肠菌群（仅针对涉及生物安全性的废水）等 4 项指标分别调整为总钡、五氯酚及五氯酚盐（以五氯酚计）、硝基苯类、粪大肠菌群；将现行标准的二甲苯总量调整为 1,2-二甲苯、1,3-二甲苯、和 1,4-二甲苯 3 个项目；
- 调整了部分污染物项目的排放限值；收严了总汞、总镉、化学需氧量等 63 个污染物项目的排放限值；
- 更新了部分污染物项目的测定分析方法。

本标准是水污染物排放控制的基本要求，环境影响评价文件或排污许可证要求严于本标准时，排污单位应按照批复的环境影响评价文件或颁发的排污许可证执行。

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由上海市环境保护局提出并归口。

本标准主要起草单位：上海市环境科学研究院。

本标准主要起草人：陈漫漫、叶建锋、杨青、康丽娟、李丹、曹勇、张辉、赵振、宋召凤、库英冰、刘立坤。

本标准由上海市人民政府 2018 年 11 月 13 日批准。

本标准自 2018 年 12 月 1 日起实施。

本标准由上海市环境保护局负责解释。

# 污水综合排放标准

## 1 适用范围

1.1 本标准适用于上海市行政区域内除 1.2 规定范围以外的排污单位的水污染物排放管理，以及建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收、建成投产后的水污染物排放管理和排污单位的水污染物排放许可管理。

1.2 GB18918、GB18466 适用的污染源执行相应标准。国家水污染物排放标准特别排放限值实施范围内的排污单位，执行国家和本市有关规定。国家或本市行业水污染物排放标准实施范围内的排污单位，执行国家或本市行业水污染物排放标准的規定。

1.3 本标准发布实施后，新发布国家或本市行业水污染物排放标准的，其适用范围内的排污单位执行相应的国家或本市行业水污染物排放标准。

1.4 本标准适用于法律允许的水污染物排放行为。新设立污染源的选址和特殊保护区域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。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 3097 海水水质标准
- GB 3838 地表水环境质量标准
- GB 6920 水质 pH 值的测定 玻璃电极法
- GB 7466 水质 总铬的测定 高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法
- GB 7467 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
- GB 7475 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法
- GB 7484 水质 氟化物的测定 离子选择电极法
- GB 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 7494 水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB 9803 水质 五氯酚的测定 藏红 T 分光光度法
- GB/T 11889 水质 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法
- GB 11890 水质 苯系物的测定 气相色谱法

- GB 11893 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
- GB/T 11896 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法
- GB 11901 水质 悬浮物的测定 重量法
- GB 11903 水质 色度的测定
- GB 11907 水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法
- GB 11911 水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法
- GB 11912 水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法
- GB 13192 水质 有机磷农药的测定 气相色谱法
- GB/T 13267 水质 物质对淡水鱼(斑马鱼)急性毒性测定方法
- GB/T 13897 水质 硫氰酸盐的测定 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法
- GB/T 14204 水质 烷基汞的测定 气相色谱法
- GB/T 14376 水质 偏二甲基胍的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法
- GB/T 14377 水质 三乙胺的测定 溴酚蓝分光光度法
- GB/T 14378 水质 二乙烯三胺的测定 水杨醛分光光度法
- GB/T 14552 水、土中有机磷农药测定 气相色谱法
- GB/T 14672 水质 吡啶的测定 气相色谱法
- GB/T 15503 水质 钒的测定 钼试剂(BPHA)萃取分光光度法
- GB/T 15504 水质 二硫化碳的测定 二乙胺乙酸铜分光光度法
- GB/T 15505 水质 硒的测定 石墨炉原子吸收法
- GB/T 15959 水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法
- GB/T 16489 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法
- GB 18466 医疗机构水污染物排放标准
- GB 18918 城镇污水处理厂污染物排放标准
- GB/T 21814 工业废水的试验方法 鱼类急性毒性试验
- GB/T 31195 高氯高氨废水 化学需氧量的测定 氯离子校正法
- CJ/T 51 城市污水水质检验方法标准
- HJ/T 59 水质 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
- HJ/T 60 水质 硫化物的测定 碘量法
- HJ/T 70 高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法
- HJ/T 72 水质 邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛)酯的测定 液相色谱法
- HJ/T 73 水质 丙烯腈的测定 气相色谱法
- HJ/T 74 水质 氯苯的测定 气相色谱法
- HJ/T 83 水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 离子色谱法
- HJ 84 水质 无机阴离子(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的测定 离子色谱法
- HJ/T 195 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法
- HJ/T 200 水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法
- HJ/T 341 水质 汞的测定 冷原子荧光法(试行)
- HJ/T 343 水质 氯化物的测定 硝酸汞滴定法(试行)
- HJ/T 344 水质 锰的测定 甲醛肟分光光度法
- HJ/T 345 水质 铁的测定 邻菲罗啉分光光度法(试行)
- HJ/T 347 水质 粪大肠菌群的测定 多管发酵法和滤膜法(试行)
- HJ/T 399 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法
- HJ 478 水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取-高效液相色谱法

HJ 484	水质	氰化物的测定 容量法和分光光度法
HJ 485	水质	铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法
HJ 486	水质	铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法
HJ 487	水质	氟化物的测定 茜素磺酸铝目视比色法
HJ 488	水质	氟化物的测定 氟试剂分光光度法
HJ 489	水质	银的测定 3,5-Br <sub>2</sub> -PADAP 分光光度法
HJ 490	水质	银的测定 镉试剂 2B 分光光度法
HJ 501	水质	总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法
HJ 502	水质	挥发酚的测定 溴化容量法
HJ 503	水质	挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法
HJ 505	水质	五日生化需氧量(BOD <sub>5</sub> )的测定 稀释与接种法
HJ 535	水质	氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
HJ 536	水质	氨氮的测定 水杨酸分光光度法
HJ 537	水质	氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法
HJ 550	水质	钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯分光光度法
HJ 551	水质	二氧化氯和亚氯酸盐的测定 连续滴定碘量法
HJ 585	水质	游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法
HJ 586	水质	游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法
HJ 591	水质	五氯酚的测定 气相色谱法
HJ 592	水质	硝基苯类化合物的测定 气相色谱法
HJ 594	水质	显影剂及其氧化物总量的测定 碘-淀粉分光光度法(暂行)
HJ 595	水质	彩色显影剂总量的测定 169 成色剂分光光度法(暂行)
HJ 597	水质	总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
HJ 601	水质	甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法
HJ 602	水质	钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
HJ 603	水质	钡的测定 火焰原子吸收分光光度法
HJ 620	水质	挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法
HJ 621	水质	氯苯类化合物的测定 气相色谱法
HJ 636	水质	总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
HJ 637	水质	石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法
HJ 639	水质	挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法
HJ 648	水质	硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法
HJ 659	水质	氰化物等的测定 真空检测管-电子比色法
HJ 665	水质	氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法
HJ 666	水质	氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法
HJ 667	水质	总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法
HJ 668	水质	总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
HJ 670	水质	磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法
HJ 671	水质	总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法
HJ 673	水质	钒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
HJ 674	水质	胂和甲基胂的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法
HJ 676	水质	酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法
HJ 686	水质	挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法
HJ 694	水质	汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法



HJ 699	水质	有机氯农药和氯苯类化合物的测定	气相色谱-质谱法
HJ 700	水质	65 种元素的测定	电感耦合等离子体质谱法
HJ 715	水质	多氯联苯的测定	气相色谱-质谱法
HJ 716	水质	硝基苯类化合物的测定	气相色谱-质谱法
HJ 744	水质	酚类化合物的测定	气相色谱-质谱法
HJ 748	水质	铊的测定	石墨炉原子吸收分光光度法
HJ 755	水质	总大肠菌群和粪大肠菌群的测定	纸片快速法
HJ 756	水质	丁基黄原酸的测定	紫外分光光度法
HJ 757	水质	铬的测定	火焰原子吸收分光光度法
HJ 776	水质	32 种元素的测定	电感耦合等离子体发射光谱法
HJ 788	水质	乙腈的测定	吹扫捕集气相色谱法
HJ 789	水质	乙腈的测定	直接进样/气相色谱法
HJ 806	水质	丙烯腈和丙烯醛的测定	吹扫捕集/气相色谱法
HJ 810	水质	挥发性有机物的测定	顶空/气相色谱-质谱法
HJ 811	水质	总硒的测定	3,3'-二氨基联苯胺分光光度法
HJ 822	水质	苯胺类化合物的测定	气相色谱-质谱法
HJ 823	水质	氰化物的测定	流动注射-分光光度法
HJ 824	水质	硫化物的测定	流动注射-亚甲基蓝分光光度法
HJ 825	水质	挥发酚的测定	流动注射-4 氨基安替比林分光光度法
HJ 826	水质	阴离子表面活性剂的测定	流动注射-亚甲基蓝分光光度法
HJ 828	水质	化学需氧量的测定	重铬酸盐法
HJ 895	水质	甲醇和丙酮的测定	顶空/气相色谱法
HJ 896	水质	丁基黄原酸的测定	吹扫捕集/气相色谱-质谱法
HJ 898	水质	总 $\alpha$ 放射性的测定	厚源法
HJ 899	水质	总 $\beta$ 放射性的测定	厚源法

《污染源自动监控管理办法》（国家环境保护总局令第 28 号）

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1

**污水 wastewater**

在生产、经营与生活活动中排放的水的总称。

#### 3.2

**排污单位 pollutant discharging units**

指具有污水排放行为的企、事业单位和其他生产经营者。

#### 3.3

**现有单位 existing units**

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或备案的企、事业单位或生产设施。

### 3.4

#### **新建单位 new construction units**

自本标准实施之日起，环境影响评价文件通过审批或备案的新建、改建和扩建的企、事业单位或生产设施。

### 3.5

#### **直接排放 direct discharge**

排污单位直接或未经终端公共污水处理系统向环境水体排放水污染物的行为。

### 3.6

#### **间接排放 indirect discharge**

排污单位向公共污水处理系统排放水污染物的行为。

### 3.7

#### **敏感水域 sensitive water area**

本市 GB3838 中 III类环境功能及以上水域、GB3097 中第二类环境功能及以上海域，包括国家和上海市规定的自然保护区范围内水域以及其它重点生态保护和建设区。

### 3.8

#### **非敏感水域 insensitive water area**

本市范围内除 3.7 规定之外的水域。

### 3.9

#### **公共污水处理系统 public wastewater treatment plant**

通过纳污管道等方式收集污水，为两家以上排污单位提供污水处理服务并且排水能够达到相关排放标准要求的企业或机构，包括各种规模和类型的城镇污水处理厂、区域（包括各类工业园区、开发区、工业聚集地等）污水处理厂等，其污水处理程度应达到二级或二级以上。

## **4 污染物排放控制要求**

### **4.1 污染物分类**

4.1.1 本标准将排放的污染物按其性质及控制方式分为两类。

4.1.2 第一类污染物不分污水排放方式,其监控位置和最高允许排放浓度执行表 1 的规定;第二类污染物排放监控位置和最高允许排放浓度执行表 2 的规定。

## 4.2 标准分级

4.2.1 本标准按污水不同的排放去向将第二类污染物执行标准分为三级。

4.2.2 向敏感水域直接排放水污染物的排污单位,其第二类污染物执行表 2 的一级标准。

4.2.3 向非敏感水域直接排放水污染物的排污单位,其第二类污染物执行表 2 的二级标准。

4.2.4 间接排放水污染物的排污单位,其第二类污染物执行表 2 的三级标准。

## 4.3 标准限值

### 4.3.1 污染物排放限值

表 1 第一类污染物排放限值

单位: mg/L (凡注明者除外)

序号	污染物控制项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	总汞(以 Hg 计)	0.005	车间或生产设施污水排放口
2	烷基汞	不得检出	车间或生产设施污水排放口
3	总镉(以 Cd 计)	0.01	车间或生产设施污水排放口
4	总铬(以 Cr 计)	0.5	车间或生产设施污水排放口
5	六价铬(以 Cr <sup>6+</sup> 计)	0.1	车间或生产设施污水排放口
6	总砷(以 As 计)	0.05	车间或生产设施污水排放口
7	总铅(以 Pb 计)	0.1	车间或生产设施污水排放口
8	总镍(以 Ni 计)	0.1	车间或生产设施污水排放口
9	总铍(以 Be 计)	0.005	车间或生产设施污水排放口
10	总银(以 Ag 计)	0.1	车间或生产设施污水排放口
11	总钒(以 Va 计)	1.0	车间或生产设施污水排放口
12	总硒(以 Se 计)	0.1	车间或生产设施污水排放口
13	总钴(以 Co 计)	1.0	车间或生产设施污水排放口
14	总锡(以 Sn 计)	5.0	车间或生产设施污水排放口
15	总 α 放射性/(Bq/L)	1	车间或生产设施污水排放口
16	总 β 放射性/(Bq/L)	10	车间或生产设施污水排放口
17	苯并(a)芘	0.00003	车间或生产设施污水排放口

表 2 第二类污染物排放限值

单位: mg/L (凡注明者除外)

序号	污染物控制项目	排放限值			污染物排放监控位置
		一级标准	二级标准	三级标准	
1	pH (无量纲)	6~9	6~9	6~9	单位污水总排放口
2	色度 (稀释倍数)	30	50	64	单位污水总排放口
3	溶解性总固体 (TDS) <sup>a</sup>	2000	2000	2000	单位污水总排放口
4	悬浮物 (SS)	20	30	400	单位污水总排放口
5	五日生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> )	10	20	300	单位污水总排放口
6	化学需氧量 (COD <sub>Cr</sub> )	50	60	500	单位污水总排放口
7	总有机碳 (TOC)	15	20	150	单位污水总排放口
8	氨氮 (NH <sub>3</sub> -N) <sup>b</sup>	1.5 (3)	5 (8)	45	单位污水总排放口
9	总氮 (TN, 以 N 计) <sup>b</sup>	10 (15)	15 (20)	70	单位污水总排放口
10	总磷 (TP, 以 P 计)	0.3	0.5	8	单位污水总排放口
11	石油类	1.0	3.0	15	单位污水总排放口
12	动植物油	1.0	5.0	100	单位污水总排放口
13	挥发酚	0.1	0.3	1.0	单位污水总排放口
14	硫化物 (以 S 计)	0.5	1.0	1.0	单位污水总排放口
15	氟化物 (以 F 计)	5.0	8.0	20	单位污水总排放口
16	总氰化物 (以 CN 计)	0.1	0.2	0.5	单位污水总排放口
17	阴离子表面活性剂 (LAS)	3.0	5.0	20	单位污水总排放口
18	总铜 (以 Cu 计)	0.2	0.5	2.0	单位污水总排放口
19	总锌 (以 Zn 计)	1.0	2.0	5.0	单位污水总排放口
20	总铁 (以 Fe 计)	2.0	3.0	10	单位污水总排放口
21	总锰 (以 Mn 计)	1.0	2.0	5.0	单位污水总排放口
22	总钡 (以 Ba 计)	0.7	2.0	2.0	单位污水总排放口
23	总锑 (以 Sb 计)	0.05	0.1	0.1	单位污水总排放口
24	总铊 (以 Tl 计)	0.005	0.3	0.3	单位污水总排放口
25	总硼	2.0	2.0	3.0	单位污水总排放口
26	甲醛	0.5	1.5	5.0	单位污水总排放口
27	甲醇	3.0	8.0	10	单位污水总排放口
28	可吸附有机卤化物 (AOX) (以 Cl 计)	0.5	1.0	8.0	单位污水总排放口
29	二氯甲烷	0.2	0.3	0.3	单位污水总排放口
30	三氯甲烷	0.06	0.3	1.0	单位污水总排放口
31	四氯化碳	0.002	0.02	0.5	单位污水总排放口
32	三氯乙烯	0.07	0.3	1.0	单位污水总排放口
33	四氯乙烯	0.04	0.1	0.5	单位污水总排放口
34	1,2-二氯乙烷	0.03	0.05	1.5	单位污水总排放口
35	苯系物总量 <sup>c</sup>	1.2	1.5	2.5	单位污水总排放口
36	苯	0.1	0.1	0.5	单位污水总排放口
37	甲苯	0.1	0.2	0.5	单位污水总排放口

序号	污染物控制项目	排放限值			污染物排放监控位置
		一级标准	二级标准	三级标准	
38	乙苯	0.4	0.4	1.0	单位污水总排放口
39	1,2-二甲苯	0.2	0.2	1.0	单位污水总排放口
40	1,3-二甲苯	0.2	0.2	1.0	单位污水总排放口
41	1,4-二甲苯	0.2	0.2	1.0	单位污水总排放口
42	异丙苯	0.4	0.6	0.6	单位污水总排放口
43	苯乙烯	0.1	0.1	0.6	单位污水总排放口
44	氯苯	0.05	0.1	1.0	单位污水总排放口
45	1,2-二氯苯	0.4	0.4	1.0	单位污水总排放口
46	1,4-二氯苯	0.4	0.4	1.0	单位污水总排放口
47	三氯苯	0.2	0.4	0.5	单位污水总排放口
48	对-硝基氯苯	0.5	0.5	5.0	单位污水总排放口
49	2,4-二硝基氯苯	0.5	0.5	5.0	单位污水总排放口
50	硝基苯类	1.0	2.0	5.0	单位污水总排放口
51	苯胺类	0.5	1.0	5.0	单位污水总排放口
52	苯胺	0.1	0.2	1.0	单位污水总排放口
53	苯酚	0.3	0.3	1.0	单位污水总排放口
54	间-甲酚	0.1	0.2	0.5	单位污水总排放口
55	2,4-二氯酚	0.3	0.5	1.0	单位污水总排放口
56	2,4,6-三氯酚	0.6	0.6	1.0	单位污水总排放口
57	硝基酚	3.0	3.0	3.0	单位污水总排放口
58	壬基酚 <sup>d</sup>	不得检出	0.06	0.06	单位污水总排放口
59	多环芳烃	0.02	0.05	0.05	单位污水总排放口
60	邻苯二甲酸二丁酯	0.2	0.2	2.0	单位污水总排放口
61	邻苯二甲酸二辛酯	0.3	0.3	2.0	单位污水总排放口
62	乙腈	2.0	2.0	5.0	单位污水总排放口
63	胍	0.05	0.05	0.05	单位污水总排放口
64	水合胍	0.1	0.2	0.3	单位污水总排放口
65	一甲基胍	0.1	0.1	0.1	单位污水总排放口
66	偏二甲基胍	0.3	0.3	0.3	单位污水总排放口
67	吡啶	0.5	1.0	2.0	单位污水总排放口
68	二硫化碳	1.0	4.0	4.0	单位污水总排放口
69	丁基黄原酸	0.005	0.05	0.5	单位污水总排放口
70	乐果	不得检出	0.5	2.0	单位污水总排放口
71	对硫磷	不得检出	0.05	2.0	单位污水总排放口
72	甲基对硫磷	不得检出	0.2	2.0	单位污水总排放口
73	马拉硫磷	不得检出	1.0	10	单位污水总排放口
74	有机磷农药总量 <sup>e</sup>	不得检出	0.5	0.5	单位污水总排放口
75	五氯酚及五氯酚盐 (以五氯酚计)	0.01	0.05	5.0	单位污水总排放口
76	丙烯腈	1.0	1.0	5.0	单位污水总排放口
77	丙烯醛	0.5	1.0	3.0	单位污水总排放口

序号	污染物控制项目	排放限值			污染物排放监控位置
		一级标准	二级标准	三级标准	
78	氯化物 <sup>a</sup>	200	250	800	单位污水总排放口
79	二氧化氯	0.3	0.5	0.5	单位污水总排放口
80	氯乙烯	0.05	0.05	0.1	单位污水总排放口
81	三乙胺	5.0	5.0	5.0	单位污水总排放口
82	二乙烯三胺	5.0	5.0	5.0	单位污水总排放口
83	硫氰酸盐	3.0	3.0	3.0	单位污水总排放口
84	总余氯（活性氯）	0.5	0.5	8.0	单位污水总排放口
85	粪大肠菌群（MPN/L）	500	4000	10000	单位污水总排放口
86	鱼类急性毒性（96hLC <sub>50</sub> ）	96小时未达半致死浓度	/	/	单位污水总排放口
87	彩色显影剂	1.0	2.0	3.0	单位污水总排放口
88	显影剂及氧化物总量	3.0	3.0	6.0	单位污水总排放口
89	多氯联苯 <sup>f</sup>	不得检出	不得检出	不得检出	单位污水总排放口
90	滴滴涕 <sup>g</sup>	不得检出	不得检出	不得检出	单位污水总排放口
91	六六六 <sup>h</sup>	不得检出	不得检出	不得检出	单位污水总排放口
92	六氯代-1,3-环戊二烯 <sup>d</sup>	不得检出	不得检出	不得检出	单位污水总排放口

<sup>a</sup> 排海的排污单位除外；  
<sup>b</sup> 每年 11 月至次年 2 月执行括号内的排放限值；  
<sup>c</sup> 苯系物总量：指苯、甲苯、乙苯、二甲苯、异丙苯及苯乙烯的总和；  
<sup>d</sup> 待国家污染物监测方法标准发布后实施；  
<sup>e</sup> 有机磷农药指：二嗪磷、异稻瘟净、杀螟硫磷、水胺硫磷、稻丰散、杀扑磷、速灭磷、甲拌磷和溴硫磷；  
<sup>f</sup> 标准限值为多氯联苯单体均不得检出；  
<sup>g</sup> 标准限值为滴滴涕单体均不得检出；  
<sup>h</sup> 标准限值为六六六单体均不得检出。

#### 4.4 协商排放

4.4.1 当排污单位以密闭管道的形式向设置污水处理厂的工业园区排水系统排放污水，且污水处理厂具备处理此类污水的特定工艺和能力并确保达标排放时，可以选择执行本标准，或与工业园区污水处理厂根据污水处理厂处理能力商定排放限值。

4.4.2 排污单位执行商定限值，应开展自行监测，并保障监测设备的正常运行。

4.4.3 排污单位与工业园区污水处理厂商定的排放限值，应报当地环境保护主管部门备案，并载入排污许可证，作为许可事项纳入依证监管；工业园区污水处理厂应保证排放污染物达到相关排放标准要求。

4.4.4 第一类污染物应在车间或生产设施排放口执行表 1 的排放限值，不得协商排放。

#### 4.5 实施时限

- 4.5.1 所有排污单位的第一类污染物自本标准实施之日起执行表 1 的排放限值。
- 4.5.2 直接排放第二类污染物的，新建单位自本标准实施之日起执行；现有单位自 2019 年 12 月 1 日起执行，2019 年 12 月 1 日之前执行原标准 DB31/199-2009 的排放限值。
- 4.5.3 间接排放第二类污染物的排污单位自本标准实施之日起执行表 2 的三级排放限值。

#### 4.6 其他规定

- 4.6.1 禁止将污水排向地下水环境。
- 4.6.2 水污染物排放除执行本标准所规定的排放限值外，还应达到国家或本市环境保护主管部门核准或规定的有关污染物排放总量控制限值。
- 4.6.3 若一个排污单位的排污口排放两种或两种以上的混合污水，且各种污水若单独排放时执行不同的排放标准，则该排污口排放的混合污水按其中最严格的排放标准执行。
- 4.6.3 污染物测定值或其计算值与表 1、表 2 中的标准限值作比较时，采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法。

### 5 污染物监测要求

- 5.1 对排污单位排放污水的采样，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。对污染物排放情况进行监测的频次、采样时间等要求，按国家和本市有关污染源监测技术规范的规定和环境保护行政主管部门的要求执行。
- 5.2 排污单位应当按照排污许可证规定，对所排放的水污染物实施自行监测，并保存原始监测记录；暂未取得排污许可证的，按照国家和地方有关规定和监测规范执行。
- 5.3 排污单位安装污染物排放自动监控设备的要求，按有关法律和《污染源自动监控管理办法》的规定执行。
- 5.4 排污单位应按国家和本市有关污染源监测技术规范的要求设置采样口，在污染物排放监控位置应设置永久性排污口标志。
- 5.5 本标准中各污染物项目的测定采用表 3 所列的方法标准。本标准发布实施后，表 3 所列污染物有新发布的监测分析方法标准，其方法适用范围相同的，也适用于本排放标准对应污染物的测定。

表 3 污染物项目的测定方法

序号	控制项目	测定方法	方法来源
1	总汞	冷原子荧光法 冷原子吸收分光光度法 原子荧光法	HJ/T 341 HJ 597 HJ 694
2	烷基汞	气相色谱法	GB/T 14204

序号	控制项目	测定方法	方法来源
3	总镉	原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	GB/T 7475 HJ 700 HJ 776
4	总铬	高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法 电感耦合等离子体质谱法 火焰原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体发射光谱法	GB 7466 HJ 700 HJ 757 HJ 776
5	六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7467
6	总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 原子荧光法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	GB 7485 HJ 694 HJ 700 HJ 776
7	总铅	原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	GB 7475 HJ 700 HJ 776
8	总镍	火焰原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	GB/T 11912 HJ 700 HJ 776
9	总铍	石墨炉原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体质谱法	HJ/T 59 HJ 700
10	总银	火焰原子吸收分光光度法 3, 5-Br <sub>2</sub> -PADAP 分光光度法 镉试剂 2B 分光光度法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	GB 11907 HJ 489 HJ 490 HJ 700 HJ 776
11	总钒	钼试剂 (BPHA) 萃取分光光度法 石墨炉原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	GB/T 15503 HJ 673 HJ 700 HJ 776
12	总硒	石墨炉原子吸收分光光度法 原子荧光法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法 3, 3' -二氨基联苯胺分光光度法	GB/T 15505 HJ 694 HJ 700 HJ 776 HJ 811
13	总钴	5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 550 HJ 700 HJ 776
14	总锡	石墨炉原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	附录 A HJ 700 HJ 776
15	总 α 放射性	厚源法	HJ 898
16	总 β 放射性	厚源法	HJ 899
17	苯并(a)芘	液液萃取和固相萃取高效液相色谱法	HJ 478



序号	控制项目	测定方法	方法来源
18	pH 值	玻璃电极法	GB 6920
19	色度	稀释倍数法	GB 11903
20	溶解性总固体 (TDS)	重量法	CJ/T 51
21	悬浮物 (SS)	重量法	GB 11901
22	五日生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> )	稀释与接种法	HJ 505
23	化学需氧量 (COD <sub>Cr</sub> )	高氯高氨废水 氯离子校正法 氯气校正法 (氯化物高于 1000mg/L) 高氯废水 碘化钾碱性高锰酸钾法 快速消解分光光度法 重铬酸盐法 分光光度法	GB/T 31195 HJ/T 70 HJ/T 132 HJ/T 399 HJ 828 附录 B
24	总有机碳 (TOC)	燃烧氧化-非分散红外吸收法	HJ 501
25	氨氮 (NH <sub>3</sub> -N)	纳氏试剂分光光度法 水杨酸分光光度法 蒸馏中和滴定法 连续流动-水杨酸分光光度法 流动注射-水杨酸分光光度法	HJ 535 HJ 536 HJ 537 HJ 665 HJ 666
26	总氮 (TN, 以 N 计)	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ 636 HJ 667 HJ 668
27	总磷 (TP, 以 P 计)	钼酸铵分光光度法 连续流动-钼酸铵分光光度法 流动注射-钼酸铵分光光度法	GB 11893 HJ 670 HJ 671
28	石油类	红外分光光度法	HJ 637
29	动植物油	红外分光光度法	HJ 637
30	挥发酚	溴化容量法 4-氨基安替比林分光光度法 流动注射-4-氨基安替比林分光光度法	HJ 502 HJ 503 HJ 825
31	硫化物	亚甲基蓝分光光度法 碘量法 气相分子吸收光谱法 流动注射-亚甲基蓝分光光度法	GB/T 16489 HJ/T 60 HJ/T 200 HJ 824
32	氟化物	离子选择电极法 离子色谱法 茜素磺酸锆目视比色法 氟试剂分光光度法	GB 7484 HJ 84 HJ 487 HJ 488
33	总氰化物	容量法和分光光度法 真空检测管-电子比色法 流动注射-分光光度法	HJ 484 HJ 659 HJ 823
34	阴离子表面活性剂 (LAS)	亚甲蓝分光光度法 流动注射-亚甲基蓝分光光度法	GB 7494 HJ 826
35	总铜	原子吸收分光光度法 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	GB/T 7475 HJ 485

序号	控制项目	测定方法	方法来源
		2, 9-二甲基-1, 10-菲啉续表分光光度法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 486 HJ 700 HJ 776
36	总锌	原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	GB/T 7475 HJ 700 HJ 776
37	总锰	火焰原子吸收分光光度法 甲醛肟分光光度法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	GB/T 11911 HJ/T 344 HJ 700 HJ 776
38	总钡	火焰原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法 石墨炉原子吸收分光光度法	HJ 603 HJ 700 HJ 776 HJ 602
39	总锑	原子荧光法 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 694 HJ 700 HJ 776
40	总铊	石墨炉原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体质谱法	HJ 748 HJ 700
41	总铁	火焰原子吸收分光光度法 邻菲罗啉分光光度法(试行) 电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	GB/T 11911 HJ/ T 345 HJ 700 HJ 776
42	总硼	电感耦合等离子体质谱法 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 700 HJ 776
43	甲醛	乙酰丙酮分光光度法	HJ 601
44	甲醇	顶空/气相色谱法	HJ 895
45	可吸附有机卤化物 (AOX) (以 Cl 计)	微库仑法 离子色谱法	GB/T 15959 HJ/T 83
46	二氯甲烷	顶空气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	HJ 620 HJ 639 HJ 686 HJ 810
47	三氯甲烷	顶空气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	HJ 620 HJ 639 HJ 686 HJ 810
48	四氯化碳	顶空气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	HJ 620 HJ 639 HJ 686 HJ 810
49	三氯乙烯	顶空气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法	HJ 620 HJ 639

序号	控制项目	测定方法	方法来源
		吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	HJ 686 HJ 810
50	四氯乙烯	顶空气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	HJ 620 HJ 639 HJ 686 HJ 810
51	1,2-二氯乙烷	顶空气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	HJ 620 HJ 639 HJ 686 HJ 810
52	苯系物	气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	GB 11890 HJ 639 HJ 686 HJ 810
53	苯	气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	GB 11890 HJ 639 HJ 686 HJ 810
54	甲苯	气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	GB 11890 HJ 639 HJ 686 HJ 810
55	乙苯	气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	GB 11890 HJ 639 HJ 686 HJ 810
56	1,2-二甲苯	气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	GB 11890 HJ 639 HJ 686 HJ 810
57	1,3-二甲苯	气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	GB 11890 HJ 639 HJ 686 HJ 810
58	1,4-二甲苯	气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	GB 11890 HJ 639 HJ 686 HJ 810
59	异丙苯	气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	GB 11890 HJ 639 HJ 686 HJ 810
60	苯乙烯	气相色谱法	GB 11890

续表

序号	控制项目	测定方法	方法来源
		吹扫捕集/气相色谱-质谱法 吹扫捕集/气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	HJ 639 HJ 686 HJ 810
61	氯苯	气相色谱法 吹扫捕集气相色谱-质谱法 气相色谱法 顶空/气相色谱-质谱法	HJ 621 HJ 639 HJ/T 74 HJ 810
62	1,2-二氯苯	气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 顶空/气相色谱-质谱法	HJ 621 HJ 639 HJ 810
63	1,4-二氯苯	气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 顶空/气相色谱-质谱法	HJ 621 HJ 639 HJ 810
64	三氯苯	气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 气相色谱-质谱法 顶空/气相色谱-质谱法	HJ 621 HJ 639 HJ 699 HJ 810
65	对-硝基氯苯	液液萃取/固相萃取-气相色谱法 气相色谱-质谱法	HJ648 HJ 716
66	2,4-二硝基氯苯	液液萃取/固相萃取-气相色谱法 气相色谱-质谱法	HJ 648 HJ 716
67	硝基苯类	气相色谱法 液液萃取 固相萃取-气相色谱法 气相色谱-质谱法	HJ 592 HJ 648 HJ 716
68	苯胺类	N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法 气相色谱-质谱法	GB/T 11889 HJ 822
69	苯胺	气相色谱-质谱法	HJ 822
70	苯酚	液液萃取/气相色谱法 气相色谱-质谱法	HJ 676 HJ 744
71	间-甲酚	液液萃取/气相色谱法 气相色谱-质谱法	HJ 676 HJ 744
72	2,4-二氯酚	液液萃取/气相色谱法 气相色谱-质谱法	HJ 676 HJ 744
73	2,4,6-三氯酚	液液萃取/气相色谱法 气相色谱-质谱法	HJ 676 HJ 744
74	硝基酚	液液萃取/气相色谱法 气相色谱-质谱法	HJ 676 HJ 744
75	多环芳烃	液液萃取和固相萃取高效液相色谱法	HJ 478
76	邻苯二甲酸二丁酯	液相色谱法	HJ/T 72
77	邻苯二甲酸二辛酯	液相色谱法	HJ/T 72
78	乙腈	吹扫捕集气相色谱法 直接进样/气相色谱法	HJ 788 HJ 789

序号	控制项目	测定方法	方法来源
79	胂	对二甲氨基苯甲醛分光光度法	HJ 674
80	水合胂	对二甲氨基苯甲醛分光光度法	HJ 674
81	一甲基胂	对二甲氨基苯甲醛分光光度法	HJ 674
82	偏二甲基胂	氨基亚铁氰化钠分光光度法	GB/T 14376
83	吡啶	气相色谱法	GB/T 14672
84	二硫化碳	二乙胺乙酸铜分光光度法	GB/T 15504
85	丁基黄原酸	紫外分光光度法 吹扫捕集/气相色谱-质谱法	HJ 756 HJ 896
86	乐果	气相色谱法	GB 13192
87	甲基对硫磷	气相色谱法	GB 13192
88	马拉硫磷	气相色谱法	GB 13192
89	对硫磷	气相色谱法	GB 13192
90	有机磷农药总量	气相色谱法	GB/T 14552
91	五氯酚及五氯酚盐 (以五氯酚计)	藏红 T 分光光度法 气相色谱法	GB 9803 HJ 591
92	丙烯腈	气相色谱法 吹扫捕集/气相色谱法	HJ/T 73 HJ 806
93	丙烯醛	吹扫捕集/气相色谱法	HJ 806
94	总余氯(活性氯)	N, N-二乙基-1, 4-苯二胺滴定法 N, N-二乙基-1, 4-苯二胺分光光度法	HJ 585 HJ 586
95	粪大肠菌群(MPN/L)	多管发酵法和滤膜法 纸片快速法	HJ/T 347 HJ 755
96	鱼类急性毒性	急性毒性测定方法 鱼类急性毒性试验	GB/T 13267 GB/T 21814
97	氯化物	硝酸银滴定法 离子色谱法 硝酸汞滴定法(试行)	GB/T 11896 HJ/T 84 HJ/T 343
98	二氧化氯	连续滴定碘量法	HJ 551
99	氯乙烯	吹扫捕集/气相色谱-质谱法 顶空/气相色谱-质谱法	HJ 639 HJ 810
100	三乙胺	溴酚蓝分光光度法	GB/T 14377
101	二乙烯三胺	水杨醛分光光度法	GB/T 14378
102	硫氰酸盐	异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	GB/T 13897
103	彩色显影剂	169 成色剂分光光度法(暂行)	HJ 595
104	显影剂及氧化物总量	碘-淀粉分光光度法(暂行)	HJ 594
105	多氯联苯	气相色谱-质谱法	HJ 715
106	滴滴涕	气相色谱-质谱法	HJ 699
107	六六六	气相色谱-质谱法	HJ 699

## 6 实施与监督

6.1 本标准由本市各级环境保护主管部门负责监督实施。

6.2 在任何情况下，排污单位应遵守本标准规定的水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。在对排污单位进行监督性检查时，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，具体达标判定方法按国家和本市环境保护主管部门的有关要求执行。

## 附录 A

## (资料性附录)

## 水质 总锡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

## A.1 方法原理

将消解处理过的试样直接加入石墨炉,在石墨炉中形成的基态原子对特征电磁辐射时产生吸收,将测定的试样吸光度和标准溶液的吸光度进行比较,确定试样中被测元素的浓度。

## A.2 适用范围

A.2.1 本操作规程适用于废水中总锡的测定。

测量范围与能用仪器的特性有关。通常情况下方法最低检出限为0.02mg/L,仪器的测量范围为0.02~0.30mg/L。

## A.2.2 干扰

废中的共存离子和化合物在常见浓度下不干扰测定,但与锡的浓度为0.05mg/L,而砷、钙、镍和磷酸根的浓度超过800mg/L,锌的浓度超过700mg/L,铵的浓度超过520mg/L,碳酸根的浓度超过250mg/L,氟离子浓度超过200mg/L,镉和锰的浓度超过150mg/L,铅的浓度超过125mg/L,铜和铈的浓度超过100mg/L,镁的浓度超过50mg/L,铝的浓度超过25mg/L,硫酸根的浓度超过2mg/L,硒的浓度超过1mg/L。以及硝酸根浓度超过3%(v/v)时,将会明显干扰锡的测定。

## A.3 仪器

原子吸收分光光度计及相应的辅助设备,配有石墨炉和背景校正器,光源选用空心阴极灯或无极放电灯。仪器操作参数参照厂家的说明进行选择。

## A.4 试剂

A.4.1 锡标准贮备液: 1.000mg/mL。

称取1.000g 光谱纯锡粒(99.999%), (称量前用稀硫酸洗去表面氧化物,再用去离子水去酸,烘干,冷却后称量)用10 mL 盐酸加热溶解,用10%盐酸稀释至1000mL。

A.4.2 锡标准使用液: 0.600mg/L。

用10%盐酸稀释锡标准贮备液配制。

A.4.3 硝酸(HNO<sub>3</sub>): ρ=1.42g/mL, 优级纯。

A.4.4 盐酸(HCl): ρ=1.19g/mL, 优级纯。

A.4.5 高氯酸(HClO<sub>3</sub>): ρ=1.67g/mL, 优级纯。

#### A.4.6 硝酸钯溶液:

称取硝酸钯0.108 g溶于10mL(1+1)硝酸,用水定容至500mL,每mL含Pd 10ug。

#### A.4.7 重铬酸钾溶液: 15mg/mL。

称取15.000g 重铬酸钾 (G.R 级),溶于适量去离子水中,用水稀释至1000mL。

### A.5 采样和样品制备

#### A.5.1 定义

金属总量: 未经滤膜的样品消解后测得的金属,或样品中溶解和悬浮的两部分金属的含量。

#### A.5.2 采样

用聚乙烯塑料瓶采集样品。分析金属总量的样品,采集后立即加硝酸 (A.4.3)酸化至pH 1~2,正常情况下,每升样品中加入2mL 硝酸 (A.4.3)。

#### A.5.3 试样的保存

经酸化的试样,常温下可保存一个月。

### A.6 分析步骤

#### A.6.1 试样的制备

A.6.1.1 取50.0mL混合均匀试样,置于100mL烧杯中,加入5mL硝酸 (A.4.3),在电热板上加热至近干,再加入1~2mL高氯酸 (A.4.5),加热冒烟至近干。若试样仍混浊不清,颜色较深,再补加1mL高氯酸 (A.4.5)继续消解至试液清澈透明,呈浅色或无色,并蒸至近干。取下稍冷,加10mL硝酸溶液 (A.4.3)溶解可溶性盐类。若出现沉淀,用中速滤纸滤入50mL容量瓶中,用去离子水稀释至刻度。

#### A.6.2 空白试验溶液的制备

在测定试样的同时,用去离子水代替试样,配制全程序空白溶液,按 (A.7.1.2)步骤测定。

#### A.6.3 校准溶液系列的制备

参照表A.1,在10mL 具塞比色管中,加入锡标准使用液 (A.4.1)和1mL 重铬酸钾溶液 (A.4.7),配制至少5 个工作标准溶液,用去离子水定容至10mL,具浓度范围应包括试样被测元素的浓度。

表A.1 校准曲线的绘制

锡标准使用液(A.4.2)加入体积(mL)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
工作标准溶液浓度(mg/L)	0.000	0.060	0.120	0.180	0.240	0.300



## A.7 校准和测定

## A.7.1 光谱测量

A.7.1.1 表A.2和表A.3是仪器测试的各项参数。

表A.2 仪器工作参数

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	光谱通常 (nm)	载气
锡	286.3	10	0.4	氩气

表A.3 仪器分析的各项参数

阶段	温度 (°C)	时间 (s)
干燥	80~120	20
灰化	400~400	10
原子化	2700~2700	5
清洗	2800~2800	3

A.7.1.2 根据表A.2和表A.3选择仪器各参数，设置石墨炉升温程序，空烧至石墨炉稳定。向石墨管内加入空白液，工作标准液和试样，记录吸光度。

A.7.1.3 根据扣除空白液吸光度后的样品吸光度，从校准曲线 (A.7.2.2)上查出样品中的锡浓度。

## A.7.2 绘制校准曲线

A.7.2.1 将 (A.6.3)所制备的标准系列，按 (A.7.1.2)步骤测定。

A.7.2.2 用测得的吸光度与相对应的浓度绘制校准曲线。

## A.8 结果表示

总锡的浓度按下式计算：

$$\rho = (\rho_1 - \rho_2) \times f$$

式中：

$\rho$ ——试样中总锡的浓度，mg/L；

$\rho_1$ ——稀释后试样中总锡的浓度，mg/L；

$\rho_2$ ——稀释后空白液中总锡的浓度，mg/L；

$f$ ——稀释倍数。

测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

## A.9 精密度和准确度

见表A.4。

表A.4 仪器分析的各项参数

测量数	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
6	0.180	0.011	6.1	92.4

## A.10 注意事项

A.10.1 实验用的玻璃或塑料器皿用洗涤剂洗净后，在硝酸溶液 (A.4.3)中浸泡，使用前用水洗净。

A.10.2 在配制标准溶液时，使用的稀释液应为10% $\text{HCl}$ ，以避免水解。

A.10.3 由于仪器的不同，本方法的仪器分析参数可根据各仪器的情况进行调整。

## 附录 B

## (资料性附录)

## 水质 化学需氧量的测定 分光光度法

## B.1 方法原理

水样在强酸性介质中，被重铬酸钾于150℃密闭回流进行氧化处理后，橙色的六价铬被还原成绿色的三价铬，当 $\text{COD}_{\text{Cr}} < 150 \text{ mg/L}$ ，在420nm处用分光光度法测定剩余六价铬的含量，当 $\text{COD}_{\text{Cr}} > 150 \text{ mg/L}$ 时，在620nm处测定反应生成的三价铬含量，根据仪器内置工作曲线，直接读得 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 浓度值。

## B.2 适用范围

本方法可以测定地表水、生活污水、工业废水(包括高盐废水)的化学需氧量，水样因其化学需氧量值有高有低，因此在消解时应选择不同浓度的重铬酸钾消解液进行消解。可根据市售试剂说明书确定消解液的测量范围。

## B.3 仪器

B.3.1 多功能分光光度计，或具有同等效果的其它分光光度计。

B.3.2 恒温加热装置：COD反应器或具有同等效果的其它反应器，温控150℃。

B.3.3 专用反应管： $\text{Ø}16\text{mm}$ ，具旋盖硬质玻璃管。

## B.4 试剂

除非另有说明，分析中均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水。

B.4.1 专用重铬酸钾0~150mg/L低量程消解液，适用于 $\text{COD}_{\text{Cr}} < 150\text{mg/L}$ 的水样。

B.4.2 专用重铬酸钾0~1500mg/L高量程消解液，适用于 $\text{COD}_{\text{Cr}} > 150\text{mg/L}$ 的水样。

\*可根据实际需要自配消解液，此时应使用自配消解液重新制作外置标准曲线。

## B.5 采样与保存

B.5.1 采样与贮存样品均使用玻璃瓶。

B.5.2 水样采集后，加入浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节水样使 $\text{pH} < 2$ 。样品应尽快分析，必要时应在4℃冷藏保存，并在48h内测定。

## B.6 分析步骤

## B.6.1 取样

当预计水样 $\text{COD}_{\text{Cr}} < 150\text{mg/L}$ 时，选用含消解液（B.4.1）的反应管，加入均匀性处理后的水样2mL，（若水样混浊，有固体颗粒，要先将水样置于粉碎机中进行水样均匀性处理，再取样），旋紧管盖，摇匀。当预计水样 $\text{COD}_{\text{Cr}} > 150\text{mg/L}$ 时，则选用含消解液（B.4.2）的

反应管进行取样。

#### B.6.2 加热回流

打开恒温加热装置开关，预热至150℃，放入反应管恒温回流2h，消解结束后，冷却至室温。

#### B.6.3 测定

打开分光光度计开关，待仪器自检结束后，进入COD<sub>Cr</sub>的测定程序，选择适合的代码，用经过消解的蒸馏水空白进行校零后，将样品管插入分光光度计内，即可以直接读取样品浓度值。

#### B.6.4 干扰消除

当水样中氯离子含量在 2000mg/L 以上时，需稀释测定。

#### B.7 结果表示

COD<sub>Cr</sub>的浓度按下式计算：

$$\rho = \rho_1 \times f$$

式中：

$\rho$ ——试样中COD<sub>Cr</sub>的质量浓度，mg/L；

$\rho_1$ ——稀释后试样中COD<sub>Cr</sub>的质量浓度，mg/L；

$f$ ——稀释倍数。

测定结果取整数位，最多保留三位有效数字。

#### B.8 精密度和准确度

见表B.1和表B.2。

表B.1 方法的精密度

样品名称	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	72	76	73	71	77	71		
标样	72	76	73	71	77	71	73	3.5
地表水	13	15	16	12	17	15	15	12.4
石化废水	172	180	182	190	193	197	186	5.0
染化废水	910	878	882	861	843	806	863	4.2

表B.2 方法的准确度

标样编号	保证值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	相对误差 (%)
1	82.4±4.5	84	1.9
2	138.5±4.7	137	1.1
3	166.3±6.7	167	0.4
4	102±4	104	2.2

## B.9 注意事项

B.9.1 由于此法中 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 反应管即作为比色皿用，所以在反应管洗涤时不宜采用试管刷，这样容易使管壁粗糙，影响比色，建议采用超声波清洗技术处理。

B.9.2 反应管长期反复使用会使管壁粗糙，从而影响比色测定，这时应在实验前先用新的反立管作吸光度比较，在新、旧两管中分别加入5mL蒸馏水，测定相应波长下的吸光度，以新管为标准，若旧管吸光度值超出0.003A，此反应管应停止使用。

B.9.3 若水样加热后仍显混浊，应在离心机上进行离心，使颗粒物沉降后再测定；也可以将反应管充分摇匀后静置，待其中颗粒物自然沉降后再进行测定。

