附件 2

HJ

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

部分代替 HJ/T 91-2002

# 污水监测技术规范

**Technical specifications requirements for monitoring of wastewater**

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布　　201□-□□-□□实施

生　态　环　境　部　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.....1
4 监测方案制定.....2
5 监测准备.....4
6 监测采样.....5
7 样品保存、运输和交接.....7
8 监测分析.....7
9 监测数据处理.....8
10 质量保证与质量控制.....10
附录 A （规范性附录） 污水监测项目保存和容器要求.....15

# 前　言

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》《中华人民共和国海洋环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范污水监测的相关技术要求，制定本标准。

本标准规定了污水手工监测的监测方案制定、监测准备、监测采样、样品保存、运输和交接、监测分析、监测数据处理、质量保证与质量控制等技术要求。

本标准的附录A为规范性附录。

本标准是对《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）中污水监测技术规范部分的修订。

本标准首次发布于2002年，原标准起草单位为中国环境监测总站。本次为第一次修订，主要修订内容如下：

——与本标准内容相衔接，修改了适用范围、术语和定义中相关表述；

——增加了监测方案制定的内容与要求；

——增加了污水监测项目保存和容器要求；

——补充完善了监测准备、监测采样、监测分析、监测数据处理、质量保证和质量控制等相关内容。

本标准自实施之日起，国家环境保护标准《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）中污水监测技术规范部分废止。

本标准由生态环境部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站、南京市环境监测中心站、河南省环境监测中心、中国环境科学研究院。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 污水监测技术规范

## 1 适用范围

本标准规定了污水手工监测的监测方案制定、监测准备、监测采样、样品保存、运输和交接、监测分析、监测数据处理、质量保证与质量控制等技术要求。

本标准适用于采用手工方法对排污单位排放污水进行监测的活动。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 15562.1 环境保护图形标志——排放口（源）

GB/T 4883 数据的统计处理和解释 正态样本异常值的判断和处理

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数据修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 27417 合格评定 化学分析方法确认和验证指南

HJ 372 水质自动采样器技术要求及检测方法

HJ 493 水质样品的保存和管理技术规定

HJ 630 环境监测质量管理技术导则

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

**污水 wastewater**

生产与生活活动中产生的含有污染物的水。

3.2

**水污染物 water pollutants**

直接或者间接向水体排放的，能导致水体污染的物质。

3.3

**第一类污染物 the first class of pollutants**

环境中难以降解或能在动植物体内蓄积，对人体健康和生态环境产生长远不良影响，具有致癌、致畸、致突变的，根据环境管理需求确定的应在车间或生产设施排放口监控的污染物。

3.4

**瞬时水样 snap sample**

从水中不连续的随机采集的单一样品，一般在一定的时间段和地点随机采取。

3.5

**等时混合水样** equal time composite water sample

在某一时段内，在同一采样点位按等时间间隔所采等体积水样的混合水样。

3.6

**等比例混合水样** equal proportional composite water sample

在某一时段内，在同一采样点位所采水样量随时间或流量成比例的混合水样。

3.7

**自动采样** automatic sampling

通过仪器设备按预先编定的程序自动连续或间歇式采集水样的过程。

3.8

**全程序空白** whole program blank

置于样品容器中并按照与实际样品一致的程序进行测定的实验用水。一致的程序包括运至采样现场、暴露于现场环境、装入采样瓶中、保存、贮藏以及所有的分析步骤等。

3.9

**实验室空白** laboratory blank

按照与实际样品一致的分析步骤进行测定的实验用水。

## 4 监测方案制定

### 4.1 监测方案内容

监测方案的内容应包括：监测点位、监测项目、采样方式、采样频次、采样器材、现场测试仪器、样品保存、运输和交接、监测人员和分工、采样安全以及监测质量保证和质量控制措施等。

### 4.2 排污口与监测点位

#### 4.2.1 排污口设置

排污口原则上设在厂界内或厂界外不超过 10 m 的范围内，并应满足现场采样和流量测定的要求。

污水排放管道或渠道监测断面应为矩形、圆形、梯形等规则形状。测流段水流应平直、稳定、有一定水位高度。用暗管或暗渠排污的，需设置一段能满足采样条件的明渠。

污水面在地面以下超过 1 m 的排污口，应配建取样台阶或梯架。监测平台面积应不小于 1 $m^2$，平台应设置不低于 1.2 m 的防护栏。

排污口应加强日常管理和维护，确保监测人员的安全，必须经常进行排污口的清障、疏通工作；保证污水监测点位场所通风、照明正常；有毒有害气体的监测场所应强制设置通风系统，并安装相应的气体浓度安全报警装置。

经环境保护行政主管部门确认的排污口不得随意改动，并按照 GB 15562.1 的要求设置明显标志。因生产工艺或其他原因需变更排污口时，须由相关环境保护行政主管部门重新确认。

#### 4.2.2 监测点位设置

#### 4.2.2.1 污染物排放监测点位

在污染物排放标准规定的监控位置设置监测点位。

对于第一类污染物，监测点位设在车间或车间处理设施的排放口；工业集聚区设有专门集中处理第一类污染物的处理设施时，车间处理设施的排放口是指该集中处理设施的出水口。对于其他污染物，污水为直接排放的，监测点位设在排污单位的总排放口；污水为间接排放的，监测点位设在排污单位污水处理设施的出水口后、进入公共污水处理系统前的位置。如环境管理有要求，还可同时在公共污水处理系统的排放口设置监测点位。

#### 4.2.2.2 污水处理设施处理效率监测点位

监测污水处理设施的整体处理效率时，在各污水进入污水处理设施的入口和污水处理设施的出水口设置监测点位；监测各污水处理单元的处理效率时，在各污水进入污水处理单元的入口和污水处理单元的出水口设置监测点位。

#### 4.2.2.3 雨水排放监测点位

排污单位应雨污分流，雨水经收集后由雨水管道排放，监测点位设在雨水排放口。

### 4.3 监测项目

4.3.1 排污单位的污水监测项目应按照排污单位排污许可证、相关污染物排放标准、环境影响评价文件及其批复、其他相关环境管理规定等明确要求的污染控制项目来确定。

4.3.2 各地区或排污单位可根据本地区水环境质量改善需求、污染源排放特征、监测能力的改善及监测技术水平的提高，增加监测项目。

### 4.4 采样方式和采样频次

#### 4.4.1 采样方式

##### 4.4.1.1 瞬时采样

以下情形可以瞬时采样：

a）污水特征相对稳定，排污单位的生产工艺连续且稳定，污水处理设施正常运转或建有调节池的污染源的污水稳定排放；

b）不连续流动的水流，如间歇排放；

c）流量不固定，所测参数（如余氯、硫化物、微生物、动植物油、石油类、有机物、氰化物等）性质不稳定，若采用混合样，会因个别样品之间的相互反应而掩盖了它们之间的差别；

d）需要考察可能存在的污染物，或要确定污染物出现的时间；

e）需要污染物最高值、最低值或变化情况的数据；

f）需要根据较短一段时间内（不超过 15 min）的数据确定水质的变化规律；

g）需要测定水体空间参数变化特征，如某一参数在水流的不同断面和（或）深度的变化情况；

h）在制订较大范围的采样方案前的测定。

##### 4.4.1.2 混合采样

混合采样包括等时混合水样和等比例混合水样两种，可手工或自动采样采集。自动采样时所用的水质自动采样器应符合 HJ 372 的相关要求。

每个生产日或生产周期内混合样品的采样数量不应少于 3 个。

当污水流量变化小于平均流量的20%，污染物浓度随时间变化较小时，采集等时混合水样。

等比例混合水样一般采用与流量计相连的自动采样器采集。等比例混合水样分为连续比例混合水样和间隔比例混合水样两种。连续比例混合水样是在选定采样时段内，根据污水排放流量，按一定比例连续采集的混合水样。间隔比例混合水样是根据一定的排放量间隔，分别采集与排放量有一定比例关系的水样混合而成。

以下情形可以采集混合水样：

a）计算一定时间的平均污染物浓度；

b）计算单位时间的质量负荷；

c）污水特征变化大。

#### 4.4.2 采样频次

##### 4.4.2.1 排污单位自行监测

排污单位的排污许可证、相关污染物排放标准、环境影响评价文件及其批复、其他相关环境管理规定等对采样频次有规定的，按规定从严执行。

如未明确规定采样频次，按照生产周期确定采样频次。生产周期在8 h以内的，采样时间间隔不应小于2 h；生产周期大于8 h，采样时间间隔不应小于4 h；每次监测的采样频次应不少于3次。如无明显生产周期、稳定、连续生产，采样时间间隔不应小于4 h，每个生产日内采样频次应不少于3次。排污单位间歇排放或排放污水的流量、浓度、污染物种类有明显变化的，应在排放周期内增加采样频次。以多次采样结果的平均值作为日均值（pH值、色度、急性毒性、微生物等项目以单次结果计）。

雨水排放口有流量时，根据相关环境管理要求确定采样频次。

##### 4.4.2.2 执法监测

工业污染源现场检查、重点污染源监督性监测等的现场采样，可以即时采集一个或多个瞬时样品，作为判定排污单位的排污行为是否符合污染物排放标准的依据。

### 4.5 其他

监测方案中关于监测准备、监测采样、样品保存、运输和交接、监测分析、监测数据处理以及监测质量保证和质量控制措施等内容应分别按照本标准5～10的相关要求制定。

## 5 监测准备

### 5.1 采样器材和现场测试仪器的准备

5.1.1 采样器材主要是采样器具和样品容器。应按照监测项目所采用的分析方法的要求，准备合适的采样器材，如要求不明确，应按照附录A执行。

5.1.2 采样器材的材质应具有较好的化学稳定性，在样品采集、样品贮存期内不会与水样发生物理化学反应，从而引起水样组分浓度的变化。采样器具可选用不锈钢、聚四氟乙烯等材质，样品容器可选用硬质玻璃或聚乙烯等材质。

5.1.3 采样器具内壁表面应光滑，易于清洗、处理。采样器具应有足够的强度，使用灵活、方便

可靠，没有弯曲物干扰流速，尽可能减少旋塞和阀的数量。样品容器应具备合适的机械强度、密封性好，用于微生物检验的样品容器应能耐受高温灭菌，并在灭菌温度下不释放或产生任何能抑制生物活动或导致死亡或促进生长的化学物质。

5.1.4　污水监测应配置专用采样器材，不能与地表水、地下水等环境样品的采样器材混用。

5.1.5　按照监测项目所采用的分析方法的要求，选择现场测试仪器，属于国家强制检定目录内的现场测试仪器，必须经过计量部门检定/校准合格并在有效期内使用。

### 5.2　辅助用品的准备

准备现场采样所需的保存剂、样品箱、低温保存箱以及记录表格、安全防护用品等辅助用品。

## 6　监测采样

### 6.1　现场监测核查

现场监测期间，监测人员应对排污单位进行现场监测核查，做好相应的记录，并由排污单位人员确认。

现场监测核查内容应包括：排污单位和监测点位的基本信息、监测期间是否正常生产及生产负荷、污水处理设施运行是否正常、排放去向及排放规律等。

### 6.2　现场监测项目的测定

#### 6.2.1　水温测定

用经检定的水温计直接插入采样点测量。水温计应在采样点放置 5 min，待测得的水温恒定不变后读数或者迅速提出水面并读取数值。当现场气温高于 35℃或低于-30℃时，水温计在水中的停留时间要适当延长，以达到温度平衡；读数时应注意避免气温的影响，一般情况下，从水温计离开水面至读数完毕应不超过 20 s，在冬季的东北地区读数应在 3 s 内完成，否则水温计表面形成一层薄冰，影响读数的准确性。

#### 6.2.2　pH 值测定

用经检定的、测量精度至少为 0.1 的 pH 计测定。根据水样温度对 pH 计进行温度补偿或使用有温度自动补偿的 pH 计。

测定前使用与待测水样 pH 值相差不超过 2 个 pH 单位的两种标准溶液校准仪器；两种标准溶液 pH 值相差约 3 个单位，校准过程中 pH 计测定结果与标准值相差应不大于 0.1 个 pH 单位。

用蒸馏水仔细冲洗电极，再用水样冲洗，然后再将电极浸入水样中，小心搅拌或摇动，待读数稳定后记录 pH 值。每次现场测定应进行平行样测量。

当 pH 测定值大于 12 或小于 2 时，应使用相应的 pH 复合电极测定，必要时测定酸碱度。

#### 6.2.3　流量测量

已安装自动污水流量计，且通过计量部门检定或通过验收，可采用自动污水流量计的流量值。采用明渠流量计测定流量，应按照相关技术要求修建或安装标准化计量堰（槽）。

排污渠道的截面底部须硬质平滑，截面形状为规则几何形，排污口处须有 3 m～5 m 的平直过流水段，且水位高度不小于 0.1 m。通过测量排污渠道的过水截面积，以流速仪测量污水流速，计算污水量。

在以上流量测量方法不满足条件无法使用时，可用统计法、水平衡计算等方法。

#### 6.2.4 水样感官指标的描述

用文字定性描述水的颜色、气味（嗅）等样品状态、水面有无油膜等表观特征，并均应作现场记录。

#### 6.2.5 其他需要现场测定的项目

分析方法中规定的须在现场完成测定的监测项目，按规定执行。

### 6.3 采样位置

采样位置应在污水混合均匀、并尽量靠近采样断面中心的位置。

### 6.4 样品采集

6.4.1 采样前要认真检查采样器具及样品容器，及时维修并更换采样器具中的破损和不牢固的部件；仔细检查样品容器及其瓶塞（盖），有破损的要及时丢弃，以防采样时误用。样品容器确保已盖好，减少污染的机会并安全存放。注意用于微生物等组分测试的样品容器在采样前应保证包装完整，避免采样前造成容器污染。

6.4.2 到达监测方案确定的监测点位，采样前先将采样容器及相关工具整齐排放好。

6.4.3 对照监测方案采集样品。采样时应去除水面的杂物、垃圾等漂浮物，不可搅动水底部的沉积物。

6.4.4 采样前先用水样荡涤采样容器和样品容器 2～3 次。微生物、石油类、动植物油、生化需氧量、有机物、余氯等特殊项目，采样前无需水样荡洗采样器具和样品容器。

6.4.5 对不同的监测项目选用的容器材质、加入的保存剂及其用量、保存期、采集的水样体积和容器的洗涤方法等，须按照监测项目的分析方法要求执行，如未明确要求，可按照附表 A 执行。

6.4.6 与其他项目一同采样时，优先单独采集微生物样品；测定生化需氧量、硫化物、有机物等项目时，水样须注满容器，不留顶上空间；pH 值、生化需氧量、硫化物、有机物、余氯、动植物油、石油类、粪大肠菌群、放射性等项目的水样，不能混合，只能单独采样；悬浮物、硫化物、动植物油、石油类、余氯等项目，须定容采样，全部用于测定；余氯、动植物油、石油类、粪大肠菌群、有机物、硫化物、氰化物和酚类等项目只能手工采样，不能使用自动采样器采样。

6.4.7 采样完成后应在每个样品容器上贴上标签。标签内容包括样品编号或名称、采样日期和时间、监测项目名称等。

6.4.8 采样结束后，核对监测方案、现场记录与实际样品数，如有错误或遗漏，应立即补采或重采。如采样现场未按监测方案采集到样品时，应详细记录实际情况。

### 6.5 现场记录

现场记录应包含以下内容：任务来源（监测目的）、单位名称、气象条件（天气状态、气温等）、

采样日期、采样时间、现场测试仪器型号与编号、采样点位、排污单位生产工况、污水处理设施运行情况、污水排放量/流量、现场测试项目、水样感官描述、采样项目、样品编号、状态描述和保存方法、采样人、复核人、排污单位人员及其他需要说明的有关事项等，具体格式可自行制订。

### 6.6 采样安全

现场监测人员必须考虑相应的安全预防措施，采样过程中采取必要的防护措施。

监测人员应身体健康，适应工作要求，现场采样时至少两人同时在场。

监测过程中配备必要的防护设备、急救用品。现场采样时，若采样位置附近有腐蚀性、高温、有毒、挥发性、可燃性物质，必须穿戴防护用具。现场监测人员要特别注意安全，避免滑倒落水，必要时应穿戴救生衣。

## 7 样品保存、运输和交接

### 7.1 样品保存

7.1.1 样品采集后应尽快送实验室分析，并根据监测项目所采用分析方法的要求确定样品的保存方法，确保样品在规定的保存期限内完成分析测试。必要时应在采样前根据样品的性质、组成和环境条件，检验保存方法的可靠性。

7.1.2 样品采集后一般可低温冷藏（0~5℃）避光保存。用于监测微生物等项目的样品应特别注意保存的温度和环境。

7.1.3 根据监测项目及样品组分特点，考虑控制 pH 值、抑制生物作用、抑制氧化还原反应等因素，选择添加合适的保存剂。保存剂添加过程中，所用器具不可混用，避免交叉污染；保存剂应适量添加，切勿过量，避免影响实验室分析。

### 7.2 样品运输

根据采样点的地理位置和监测项目保存期限，选用适当的运输方式。样品运输前应将容器的外（内）盖盖紧。装箱时应用泡沫塑料等减震材料分隔固定，以防破损。除防震、避免日光照射和低温运输外，还应防止沾污。

同一采样点的样品应尽量装在同一样品箱内，运输前应核对现场采样记录上的所有样品是否齐全，应有专人负责样品运输。

### 7.3 样品交接

现场监测人员与实验室接样人员进行样品交接时，必须清点和检查样品，并在交接记录上签字。样品交接记录内容包括交接样品的日期和时间、样品数量和性状、测定项目、保存方式、交样人、接样人等。

## 8 监测分析

8.1　监测项目分析方法应优先选用污染物排放标准中规定的标准方法；若适用性满足要求，其他国家、行业标准方法也可选用；尚无国家、行业标准分析方其他法的，可选用国际标准、区域标准、知名技术组织或由有关科技书籍或期刊中公布的、设备制造商规定的等其他方法，但须按照GB/T 27417的要求进行方法确认和验证。

8.2　所选用分析方法的测定下限应低于排污单位的污染物排放限值。

8.3　除分析方法有规定的，污水分析前必须摇匀取样，不能过滤或澄清，测定带悬浮物的原始水样。

## 9　监测数据处理

### 9.1　原始记录

#### 9.1.1　记录内容

##### 9.1.1.1　现场记录

现场记录按6.5的相关内容执行。

##### 9.1.1.2　交接记录

交接记录按7.3的相关内容执行。

##### 9.1.1.3　实验室分析原始记录

实验室分析原始记录包括分析试剂配制记录、标准溶液配制及标定记录、仪器工作参数、校准曲线记录、各监测项目分析测试原始记录、内部质量控制记录等。各实验室可根据需要自行设计各类分析原始记录表。

分析原始记录应包含足够的信息，以便在可能情况下找出影响不确定度的因素，并使实验室分析工作在最接近原来条件下能够复现。

分析记录信息应包括以下内容：样品名称和编号、分析方法依据、使用仪器名称型号和编号、仪器工作条件、测定项目、分析时间、环境条件、标准溶液名称、浓度、配制日期、校准曲线、取样体积、稀释倍数、样品前处理信息、计量单位、仪器信号值及检测值、计算公式、测定（计算）结果、质控数据及评价结果、测试分析人员和校对人员等。

#### 9.1.2　记录要求

9.1.2.1　污水现场监测采样、样品保存、样品交接、样品处理和实验室分析的原始记录应在记录表格或专用记录本上按规定格式，对各栏目认真填写，及时记录。

9.1.2.2　原始记录表（本）应有统一编号，个人不得擅自销毁或损坏，用毕按期归档保存。

9.1.2.3　原始记录使用墨水笔或中性笔书写，应做到字迹端正、清晰。如原始记录上数据有误需要改正时，应在错误的数据上划以斜线，再将正确数字补写在其上方，并在右下方签名（或盖章）。不得在原始记录上涂改或撕页。如原始记录下方内容为空白，需记录“以下空白”。

9.1.2.4　原始记录应及时记录，不得以回忆方式填写或转誊。

9.1.2.5　原始记录必须有监测人员、校核人员签名，分析原始记录必须有分析人员、校核人员和审核人员签名，并随监测结果同时报出。

9.1.2.6　原始记录不能在非监测场合随身携带，不能随意复制、外借。

## 9.2 监测数据的有效数字及规则

9.2.1 一个分析结果的有效数字的位数，主要取决于原始数据的正确记录和数值的正确计算。在记录测量值时，要同时考虑到计量器具的精密度和准确度，以及测量仪器本身的读数误差。对检定合格的计量器具，有效位数可以记录到最小分度值，最多保留一位不确定数字（估计值）。

9.2.2 表示精密度的有效数字根据分析方法和待测物的浓度不同，一般只取 1～2 位有效数字。

9.2.3 分析结果有效数字所能达到的位数，不能超过方法最低检出限的有效位数。

9.2.4 以一元线性回归方程计算时，校准曲线斜率 b 的有效位数，应与自变量 $x_i$ 的有效数字位数相等，或最多比 $x_i$ 多保留一位。截距 a 的最后一位数，则和因变量 $y_i$ 数值的最后一位取齐，或最多比 $y_i$ 多保留一位数。校准曲线相关系数只舍不入，保留到小数点后第一个非 9 数字。如果小数点后多于 4 个 9，最多保留 4 位。

9.2.5 在数值计算中，当有效数字位数确定之后，其余数字应按修约规则一律舍去。

9.2.6 在数值计算中，某些倍数、分数、不连续物理量的数值，以及不经测量而完全根据理论计算或定义得到的数值，其有效数字的位数可视为无限，在计算中按需要确定有效数字的位数。

## 9.3 数值修约规则

数值修约执行 GB/T 8170。

## 9.4 近似计算规则

### 9.4.1 加法和减法

近似值相加减时，其和或差的有效数字位数，与各近似值中小数点后位数最少者相同。运算过程中，可以多保留一位小数，计算结果按数值修约规则处理。

### 9.4.2 乘法和除法

近似值相乘除时，所得积与商的有效数字位数，与各近似值中有效数字位数量少者相同。运算过程中，可先将各近似值修约至比有效数字位数最少者多保留一位，最后将计算结果按上述规则处理。

### 9.4.3 乘方和开方

近似值乘方或开方时，计算结果的有效数字位数与原近似值有效数字位数相同。

### 9.4.4 对数和反对数

在近似值的对数计算中，结果的小数点后的位数（不包括首数）应与原数的有效数字位数相同。

### 9.4.5 平均值

求四个或四个以上准确度接近的数值的平均值时，其有效位数可增加一位。

## 9.5 监测结果的表示方法

9.5.1　监测结果表示应根据相关排放标准、分析方法等要求来确定，并采用中华人民共和国法定计量单位。

9.5.2　当测定结果高于分析方法检出限时，报实际测定结果值；当测定结果低于分析方法检出限时，用“ND”表示，并注明“ND”表示未检出，同时给出方法检出限值。

9.5.3　当浓度测定结果低于分析方法检出限时，不参与统计计算。

### 9.6　异常值的判断和处理

一组监测数据中，个别数值经检验明显偏离其所属样本的其余测定值，即为异常值。异常值的判断和处理，参照 GB/T 4883 中的相关内容。当出现异常值时，应查找原因，原因不明的异常高值不应随意剔除。

## 10　质量保证与质量控制

### 10.1　监测人员和仪器设备要求

监测人员的素质要求、监测仪器与设备的管理与定期检查等按 HJ 630、HJ/T 373 相关内容执行。

### 10.2　分析实验室基础条件

#### 10.2.1　实验室环境

实验室应保持整洁、安全、通风良好、布局合理、具备安全操作的基本条件，满足相关法律、法规和标准的要求。实验室区域间应采取有效隔离措施，防止交叉污染。

相互干扰的监测项目不得在同一实验室内操作。产生刺激性、腐蚀性、有毒气体的实验操作应在通风柜内进行。

分析天平应设置专室，做到避光、防震、防尘、防腐蚀性气体和避免对流空气。

化学试剂贮藏室必须防潮、防火、防爆、防毒、避光和通风。危险化学品储存应执行其相关规定。

按照危险废物管理的相关要求对实验室的危险废物进行处置。

实验室应建立并保持安全作业管理程序，确保危险化学品、有毒物品、有害生物、辐射、高温、高压、撞击以及水、气、火、电等危及安全的因素和环境得到有效控制，并有相应的应急处理措施，应制定并实施有关实验室安全和人员健康的程序，并配备相应的安全防护设施。

#### 10.2.2　实验用水

分析方法中对实验用水有规定的，按规定执行。无规定的，一般分析实验用水应符合 GB/T 6682 的要求。特殊用水则按有关规定制备，检验合格后使用。

#### 10.2.3　实验器皿

根据实验需要，选用合适材质的器皿，使用后应及时清洗、晾干，防止灰尘等沾污。

定期对采样器皿清洗质量进行抽查，每批已清洗的采样瓶抽取 3%，检测其待测项目（不包

括生化需氧量、微生物等特殊项目）能否检出，待测项目采样器皿空白值不应大于分析方法的检出限。否则，应立即对采样瓶来源及清洗状况进行调查，找出原因，给予纠正。

#### 10.2.4 化学试剂

应采用符合分析方法所规定的等级的化学试剂。配制一般试液，应不低于分析纯级。

取用时，应遵循“量用为出，只出不进”的原则，取用后及时密塞，分类保存，严格防止试剂被沾污。不应将固体试剂与液体试剂或试液混合贮放。经常检查试剂质量，一经发现变质、失效的试剂应及时废弃。

#### 10.2.5 试液的配制

应根据使用情况适量配制试液，选用合适材质和容积的试剂瓶盛装，注意瓶塞的密合性。

试剂瓶上应贴有标签，应写明试剂名称、浓度、配制日期和配制人。试液瓶中试液一经倒出，不得返回。保存于冰箱内的试液，取用时应置室温使达平衡后再量取。

#### 10.2.6 标准溶液的配制和标定

用精密称量法直接配制标准溶液，应使用基准试剂或纯度不低于优级纯的试剂，所用溶剂应为纯水或优级纯（不得低于分析纯）溶剂。称样量不应小于 0.1 g，用检定合格的容量瓶定容。

用基准物标定法配制的标准溶液，至少平行标定三份，平行标定相对偏差不大于 0.2%，取其平均值计算溶液的浓度。

### 10.3 采样质量控制

#### 10.3.1 基本要求

对不同的监测项目，按选用分析方法的要求采集质量控制样品。

采样前，保存剂应进行空白试验，其纯度和等级必须达到分析的要求；采样器具和样品容器质量应进行抽检，抽检合格方可使用。

#### 10.3.2 全程序空白样品

按分析方法中的要求采集全程序空白样品。如分析方法中未明确，每批次样品均应采集全程序空白样品，与水样一起送实验室分析，以判断分析结果的准确性，掌握采样过程中操作步骤和环境条件对样品的影响，测定值应小于方法检出限。

#### 10.3.3 现场平行样品

按分析方法中的要求采集现场平行样品。如分析方法中未明确的，对均匀样品，凡能做平行双样（除现场监测项目、悬浮物、石油类和动植物油、微生物等）的监测项目也应采集现场平行样品，每批次水样应采集不少于 10%的平行双样（自动采样除外），样品数量较少时，每批次水样至少做 1 份样品的平行双样。

### 10.4 实验室分析质量控制

#### 10.4.1 实验室空白样品

每批水样分析时，空白样品对被测项目有响应的，至少作 1 个实验室空白，测定结果应满足监测分析方法的要求。对出现空白值明显偏高时，应仔细检查原因，以消除空白值偏高的因素。

#### 10.4.2 校准曲线控制

监测项目的校准曲线控制指标按照分析方法中的要求确定。

用校准曲线定量分析时，仅限在其线性范围内进行，同时必须检查校准曲线的相关系数、斜率和截距是否正常，必要时进行校准曲线斜率、截距的统计检验和校准曲线的精密度检验。

校准曲线不得长期使用，不得相互借用。

原子吸收分光光度法、气相色谱法、离子色谱法、冷原子吸收（荧光）测汞法等仪器分析方法校准曲线的制作必须与样品测定同时进行。

石墨炉原子吸收分光光度法、离子色谱法、等离子发射光谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱法、等离子发射光谱-质谱法等分析方法，应检查测量信号与测定浓度的线性关系，当 $r \geq 0.999$ 时，可用回归方程处理数据；若 $r < 0.999$，而测量信号与浓度确实存在一定的线性关系，可用比例法计算结果。

#### 10.4.3 精密度控制

##### 10.4.3.1 基本要求

精密度可采用分析平行双样相对偏差、测量值的标准偏差或相对标准偏差等来控制。监测项目的精密度控制指标按照分析方法中的要求确定。

##### 10.4.3.2 相对偏差

平行双样可采用密码或明码编入。测定的平行双样相对偏差符合规定质量控制指标的样品，最终结果以双样测试结果的平均值报出；平行双样测试结果超出规定允许的相对偏差时，在样品允许保存期内，再加测一次，取相对偏差符合规定质量控制指标的两个测定值报出。

用平行测定结果进行相对偏差计算的计算式：

$$\bar{x}=\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \tag{1}$$

$$RD=\frac{x_i-\bar{x}}{\bar{x}}\times 100\% \tag{2}$$

式中：$\bar{x}$—多次测量的算术平均值

$x_i$—样品第 $i$ 次的测量值；

$n$—测量次数；

$RD$—相对偏差。

##### 10.4.3.3 标准偏差或相对标准偏差

一组测量值的精密度用标准偏差或相对标准偏差表示时的计算式：

$$\bar{x}=\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \tag{3}$$

$$s=\sqrt{\frac{1}{n\text{-}1}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2} \quad (4)$$

$$RSD=\frac{s}{\bar{x}}\times 100\% \quad (5)$$

式中： $\bar{x}$—多次测量的算术平均值；

$x_i$—样品第 $i$ 次的测量值；

$n$—测量次数；

$s$—标准偏差；

$RSD$—相对标准偏差。

### 10.4.4 准确度控制

#### 10.4.4.1 基本要求

准确度可选用分析标准样品、自配标准溶液或实验室内加标回收等方法来控制。监测项目的准确度控制指标按照分析方法中的要求确定。

#### 10.4.4.2 相对误差

采用标准样品/有证标准物质作为控制手段，每批样品带一个已知浓度的质控样品，与样品同步测定，且标准样品/有证标准物质不应与绘制标准曲线的标准溶液来源相同。

如果实验室自行配制质控样，要注意与标准样品/有证标准物质比对，不得使用与绘制校准曲线相同的标准溶液，必须另行配制。

根据标准物质的测定结果，以相对误差表示时的计算式：

$$RE=\frac{x_i-\mu}{\mu}\times 100\% \quad (6)$$

式中： $RE$—相对误差；

$x_i$—样品第 $i$ 次的测量值；

$\mu$—标准物质的测量值。

#### 10.4.4.3 加标回收

污水样品中污染物浓度波动性较大，加标回收实验中加标量难以控制，对一些样品性质复杂的水样，需做加标回收试验。

加标回收试验包括空白加标、基体加标及基体加标平行等。

空白加标在与样品相同的前处理和测定条件下进行分析。

基体加标及基体加标平行是在样品前处理之前加标，加标样品与样品在相同的前处理和测定条件下进行分析。在实际应用时应注意加标物质的形态、加标量和加标的基体。加标量一般为样品含量的 0.5 倍～2 倍，但加标后的总浓度应不超过方法的测定上限。样品中待测浓度在方法检出限附近时，加标量应控制在校准曲线的低浓度范围。加标后样品体积应无显著变化，否则应在计算回收率时考虑该项因素。每批相同基体类型的样品应随机抽取一定比例样品进行加标回收及其平行样测定。

以加标回收率表示时的计算式：

$$P=\frac{y-x}{\mu}\times 100\% \qquad (7)$$

式中：$P$—加标回收率；

$y$—加标样品的测定值；

$x$—样品的测定值；

$\mu$—加标量。

#### 10.4.5 方法比对或仪器比对

对同一样品或一组样品可用不同的方法或不同的仪器进行比对测定分析，以检查分析结果的一致性。

#### 10.4.6 密码平行样

质量管理人员根据实际情况，按一定比例随机抽取样品进行分样作为密码平行样，交付监测人员进行测定。若平行样测定偏差超出分析方法规定允许偏差范围，应在样品有效保存期内补测；若补测结果仍超出分析方法规定的允许偏差，说明该批次样品测定结果失控，应查找原因，纠正后重新测定，必要时重新采样。

#### 10.4.7 密码质量控制样及密码加标样

由质量管理人员使用有证标准样品/标准物质作为密码质量控制样品，或在随机抽取的常规样品中加入适量标准样品/标准物质制成密码加标样，交付监测人员进行测定。如果质量控制样品的测定结果在给定的不确定度范围内，则说明该批次样品测定结果受控。反之，该批次样品测定结果作废，应查找原因，纠正后重新测定。

#### 10.4.8 人员比对

不同分析人员采用同一分析方法、在同样的条件下对同一样品进行测定，比对结果应达到相应的质量控制要求。

#### 10.4.9 实验室间比对

可采用能力验证、比对测试或质量控制考核等方式进行实验室间比对，证明各实验室间的监测数据的可比性。

#### 10.4.10 留样复测

对于稳定的、测定过的样品保存一定时间后，若仍在测定有效期内，可进行重新测定。将两次测定结果进行比较，以评价该样品测定结果的可靠性。

## 附录 A

## （规范性附录）

## 污水监测项目保存和容器要求

| 序号 | 项目 | 采样容器[1] | 采集或保存方法 | 保存期限[2] | 最少采样量（ml）[3] | 容器洗涤方法[4,5] | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | pH 值 | P 或 G | | 12 h | 250 | Ⅰ | |
| 2 | 色度 | P 或 G | | 12 h | 1000 | Ⅰ | |
| 3 | 悬浮物 | P 或 G | 冷藏[a]，避光 | 14 d | 500 | Ⅰ | |
| 4 | 五日生化需氧量 | 溶解氧瓶 | 冷藏[a]，避光 | 12 h | 250 | Ⅰ | |
| | | P | -20℃冷冻 | 1 月 | 1000 | | |
| 5 | 化学需氧量 | G | $H_2SO_4$，pH≤2 | 2 d | 500 | Ⅰ | |
| | | P | -20℃冷冻 | 1 月 | 100 | | |
| 6 | 氨氮 | P 或 G | $H_2SO_4$，pH≤2 | 24 h | 250 | Ⅰ | |
| | | P 或 G | $H_2SO_4$，pH≤2，冷藏[a] | 7d | 250 | | |
| 7 | 总氮 | P 或 G | $H_2SO_4$，pH≤2 | 7 d | 250 | Ⅰ | |
| | | P | -20℃冷冻 | 1 月 | 500 | | |
| 8 | 总磷 | P 或 G | HCl，$H_2SO_4$，pH≤2 | 24 h | 250 | Ⅳ | |

| 序号 | 项目 | 采样容器[1] | 采集或保存方法 | 保存期限[2] | 最少采样量（ml）[3] | 容器洗涤方法[4,5] | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | P | -20℃冷冻 | 1 月 | 250 | | |
| 9 | 石油类和动植物油 | G | HCl，pH≤2 | 7 d | 500 | Ⅱ | |
| 10 | 挥发酚 | G | $H_3PO_4$，pH 约为 2，用 0.01~0.02 g 抗坏血酸除去残余氯，冷藏[a]，避光 | 24 h | 1000 | Ⅰ | |
| 11 | 总有机碳 | G | $H_2SO_4$，pH≤2 | 7 d | 250 | Ⅰ | |
| | | P | -20℃冷冻 | 1 月 | 100 | | |
| 12 | 阴离子表面活性剂 | P 或 G | | 24 h | 250 | Ⅳ | |
| | | G | 1%（V/V）的甲醛，冷藏[a] | 4 d | | | |
| 13 | 可吸附有机卤素 | G | 水样充满采样瓶，$HNO_3$，pH 1～2，冷藏[a]，避光 | 5 d | 1000 | | |
| 14 | 氟化物 | P | 冷藏[a]，避光 | 14 d | 250 | Ⅰ | |
| 15 | 氯化物 | P 或 G | 冷藏[a]，避光 | 30 d | 250 | Ⅰ | |
| 16 | 溴化物 | P 或 G | 冷藏[a]，避光 | 14 h | 250 | Ⅰ | |
| 17 | 碘化物 | P 或 G | NaOH，pH 约为 12 | 14 h | 250 | Ⅰ | |
| 18 | 磷酸盐 | P 或 G | NaOH，$H_2SO_4$ 调 pH 约为 7，$CHCl_3$0.5% | 7 d | 250 | Ⅳ | |
| 19 | 硫化物 | P 或 G | 水样充满容器。1 L 水样加 NaOH 至 pH 约为 9，加入 5%抗坏血酸 5 ml，饱和 EDTA3 ml，滴加饱和 | 24 h | 250 | Ⅰ | |

| 序号 | 项目 | 采样容器[1] | 采集或保存方法 | 保存期限[2] | 最少采样量（ml）[3] | 容器洗涤方法[4,5] | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Zn（AC）$_2$至胶体产生，常温蔽光 | | | | |
| 20 | 硫酸盐 | P 或 G | 冷藏[a]，避光 | 30 d | 250 | Ⅰ | |
| 21 | 氰化物 | P 或 G | NaOH，pH≥9，冷藏[a] | 7 d | 250 | Ⅰ | 如果硫化物存在，保存 12 h |
| 22 | 汞 | P 或 G | HCl1%，如水样为中性，1L 水样中加浓 HCl10 ml | 14 d | 250 | Ⅲ | |
| 23 | 六价铬 | P 或 G | NaOH，pH 8～9 | 14 d | 250 | 酸洗Ⅲ | |
| 24 | 银 | P 或 G | $HNO_3$，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10ml | 14 d | 250 | Ⅲ | |
| 25 | 铍 | P 或 G | $HNO_3$，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml | 14 d | 250 | 酸洗Ⅲ | |
| 26 | 钠 | P | $HNO_3$，1L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml | 14 d | 250 | Ⅱ | |
| 27 | 镁 | P 或 G | $HNO_3$，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml | 14 d | 250 | 酸洗Ⅱ | |
| 28 | 钾 | P | $HNO_3$，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml | 14 d | 250 | 酸洗Ⅱ | |
| 29 | 钙 | P 或 G | $HNO_3$，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml | 14 d | 250 | Ⅱ | |
| 30 | 锰 | P 或 G | $HNO_3$，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml | 14 d | 250 | Ⅲ | |
| 31 | 铁 | P 或 G | $HNO_3$，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml | 14 d | 250 | Ⅲ | |
| 32 | 镍 | P 或 G | $HNO_3$，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml | 14 d | 250 | Ⅲ | |

| 序号 | 项目 | 采样容器[1] | 采集或保存方法 | 保存期限[2] | 最少采样量（ml）[3] | 容器洗涤方法[4,5] | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 33 | 铜 | P | $HNO_3$，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml，如用溶出伏安法测定，可改用 1 L 水样中加 19 ml 浓 $HClO_4$ | 14 d | 250 | Ⅲ | |
| 34 | 锌 | P | $HNO_3$，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml，如用溶出伏安法测定，可改用 1 L 水样中加 19 ml 浓 $HClO_4$ | 14 d | 250 | Ⅲ | |
| 35 | 砷 | P 或 G | $HNO_3$，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml，DDTC 法，HCl2 ml，如用原子荧光法测定，1 L 水样中加 10 ml 浓 HCl | 14 d | 250 | Ⅰ | |
| 36 | 镉 | P 或 G | $HNO_3$，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml，如用溶出伏安法测定，可改用 1 L 水样中加 19 ml 浓 $HClO_4$ | 14 d | 250 | Ⅲ | |
| 37 | 锑 | P 或 G | HCl，0.2%（氢化物法），如用原子荧光法测定，1 L 水样中加 10 ml 浓 HCl | 14 d | 250 | Ⅲ | |
| 38 | 铅 | P 或 G | $HNO_3$，1%，如水样为中性，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml，如用溶出伏安法测定，可改用 1 L 水样中加 19 ml 浓 $HClO_4$ | 14 d | 250 | Ⅲ | |
| 39 | 硼 | P | $HNO_3$，1 L 水样中加浓 $HNO_3$10 ml | 14 d | 250 | 酸洗Ⅰ | |
| 40 | 硒 | P 或 G | HCl，1 L 水样中加浓 HCl2 ml，如用原子荧光法测定，1 L 水样中加 10 ml 浓 HCl | 14 d | 250 | Ⅲ | |
| 41 | 农药类 | G | 加入抗坏血酸 0.01～0.02 g 除去残余氯，冷藏[a]，避光 | 24 h | 1000 | Ⅰ | |
| 42 | 杀虫剂（包含有机氯、有机磷、有机氮） | G（带聚四氟乙烯瓶盖）或 P（适用草甘膦） | 冷藏[a] | 24 h（萃取）<br>5 d（测定） | 1000~3000 | | |

| 序号 | 项目 | 采样容器[1] | 采集或保存方法 | 保存期限[2] | 最少采样量（ml）[3] | 容器洗涤方法[4,5] | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 43 | 氨基甲酸酯类杀虫剂 | G | 冷藏[a] | 14 d | 1000 | | 如水样中有余氯，每1 L样品中加入80 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ |
| 44 | 除草剂类 | G | 加入抗坏血酸0.01～0.02 g除去残余氯，冷藏[a]，避光 | 24 h | 1000 | I | |
| 45 | 挥发性有机物 | G | 用1+10HCl调至pH约为2，加入0.01～0.02 g抗坏血酸除去残余氯，冷藏[a]，避光 | 12 h | 1000 | I | |
| 46 | 多氯联苯 | G（带聚四氟乙烯瓶盖） | 冷藏[a] | 7 d | 1000 | | 如水样中有余氯，每1 L样品中加入80 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ |
| 47 | 多环芳烃 | G（带聚四氟乙烯瓶盖） | 冷藏[a] | 7 d | 500 | | 如水样中有余氯，每1 L样品中加入80 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ |
| 48 | 酚类 | G | $H_3PO_4$，pH约为2，用0.01～0.02 g抗坏血酸除去残余氯，冷藏[a]，避光 | 24 h | 1000 | I | |
| 49 | 甲醛 | G | 加入0.2～0.5 g/L硫代硫酸钠除去残余氯，冷藏[a]，避光 | 24 h | 250 | I | |
| 50 | 邻苯二甲酸酯类 | G | 加入抗坏血酸0.01～0.02 g除去残余氯，冷藏[a]，避光 | 24 h | 1000 | I | |
| 51 | 肼 | G | 加HCl，pH约为1，避光 | 24 h | 500 | | |
| 52 | 总大肠菌群和粪大肠菌群、细菌总数、大肠菌总数、粪大肠菌、粪链球菌、沙门氏菌、志贺氏菌等 | G（灭菌）或无菌袋 | 与其他项目一同采样时，先单独采集微生物样品，不预洗采样瓶，冷藏[a]，避光，样品采集至采样瓶体积的80%左右，冷藏[a] | 6 h | 250 | V | 如水样中有余氯，每1 L样品中加入80 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ |
| 53 | 总α放射性<br>总β放射性 | P | $HNO_3$，1 L水样中加浓$HNO_3$10 ml | 1 月 | 2000 | | 如果样品已蒸发，不酸化 |
| 54 | 铀 | P | | 1 月 | 2000 | | |

| 序号 | 项目 | 采样容器[1] | 采集或保存方法 | 保存期限[2] | 最少采样量（ml）[3] | 容器洗涤方法[4,5] | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 注 1：P 为聚乙烯瓶（桶），G 为硬质玻璃瓶。<br>注 2：h：小时；d：天。<br>注 3：多个监测项目采集在同一个样品容器中，每个监测项目的最少采样量需满足分析方法要求。<br>注 4：指对已用容器的一般洗涤方法。新启用的容器，应根据 HJ 493 的规定充分清洗。<br>注 5：Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ表示五种洗涤方法。Ⅰ：洗涤剂洗一次，自来水洗三次，蒸馏水洗一次。Ⅱ：洗涤剂洗一次，自来水洗二次，（1+3）$HNO_3$ 荡洗一次，自来水洗三次，蒸馏水洗一次。Ⅲ：洗涤剂洗一次，自来水洗二次，（1+3）$HNO_3$ 荡洗一次，自来水洗三次，去离子水洗一次。Ⅳ：铬酸洗液洗一次，自来水洗三次，蒸馏水洗一次。如果采集污水样品可省去用蒸馏水、去离子水的步骤。Ⅴ：经Ⅰ洗涤后，微生物和生物采样容器须经 160℃干热灭菌 2h 或 121℃高压蒸汽灭菌 15min 并于 60℃烘干。采样容器须在两周内使用，否则应重新灭菌。 | | | | | | |
| [a]冷藏温度范围为：0~5℃。 | | | | | | | |