

工业用水及污水 水质分析

王忠尧 编



化学工业出版社

工业用水及污水 水质分析

王忠尧 编



化学工业出版社
· 北京 ·

本书在介绍工业锅炉用水、循环冷却用水及污水水质分析方法的同时,对操作过程中可能遇到的各种问题提出了具体的解决办法,并汇入到各方法的“注意事项”中。对共性问题,在书后附“注意事项”索引,以方便查找。各分析方法中对试剂配制都作了详细描述。书中所涉及的分析仪器和设备,绝大部分是一般化验室有能力配备的。

本书可供从事水质分析的人员参考使用,也可供相关领域管理人员、生产技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

工业用水及污水水质分析/王忠尧编. —北京:化学工业出版社, 2010.5
ISBN 978-7-122-08130-8

I. 工… II. 王… III. 锅炉用水-冷却水-污水-分析 IV. TU991.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 056143 号

责任编辑:成荣霞

文字编辑:向东

责任校对:宋夏

装帧设计:杨北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 21½ 字数 445 千字 2010 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00 元

版权所有 违者必究

前 言

随着我国国民经济的高速发展，工业用水急剧增加，使淡水资源日趋紧张。因此，对水资源的合理使用、对污水的有效处理，已引起人们的高度重视。在水的利用中，工业冷却用水及污水排放占有很大比重。搞好冷却水处理、搞好污水处理，对工业合理用水，节约水资源，保护水资源，都具有重要意义。

水质分析在水资源管理及水处理中，占有十分重要的地位。分析人员除熟练使用四种主要化验工具（即滴定管、吸管、容量瓶和分析天平）外，还必须对分析操作过程中出现的问题，进行科学合理的解决，从而保证及时准确的获得分析数据。

本书以实用性为指导思想，以工业水质分析行业通用的、目前普遍采用的、技术成熟的分析方法，即国家标准分析方法为主，并注意分析方法的衔接。

本书涉及的内容丰富，但由于篇幅有限，只选入了 59 项常规的分析项目，分析方法 114 个。选用的分析方法兼顾化学分析和仪器分析，读者可根据实验室条件参考选用。

本书通过收集文献资料，结合编者多年来从事水质分析工作中所遇到的问题的经验，在每个分析方法后面都增列“注意事项”，其内容共 891 条，涉及内容包括仪器设备、玻璃器皿、试剂药品及安全等方面可能遇到的问题及处理方法，具有很强的实用性，可供从事水质分析的人员参考使用。

在书后特别附有“注意事项”索引，读者通过索引，可快速找到所需要解决的共性问题。对于收集到的水质分析的其它方法，均列于书后的附录中，供读者查找选择。

本书在编写过程中，得到中国石油辽阳石化分公司李耀军同志的热情帮助，提出很多宝贵意见，在此致谢。

由于水平有限，时间仓促，书中难免有疏漏和不妥之处，恳请读者批评指正。

编者

2010 年 4 月

目 录

使用说明	1
------	---

第 1 章 水质分析基础

1.1 水样采集	3
1.1.1 水样分类	3
1.1.2 采样方案	3
1.1.3 工业用水上水水样的采集	3
1.1.4 管道中常温水样的采集	4
1.1.5 锅炉系统水样的采集	4
1.1.6 菌类水样的采集	4
1.1.7 污水水样采集	5
1.1.8 采样器材与现场测定仪器的准备	5
1.1.9 水样采集量及标签记载事项	5
1.1.10 样品保存	7
1.1.11 注意事项	9
1.2 数据及数据处理	11
1.2.1 有效数字	11
1.2.2 数据处理	14
1.2.3 水质系统分析数据的正确性与判断	19
1.3 常用术语及有关公式	19
1.3.1 准确度与误差	19
1.3.2 精密度与偏差	20
1.3.3 灵敏度与检出限	21
1.3.4 统计	22
1.3.5 异常值的判断和处理	23
1.3.6 其它	24
参考文献	25

第 2 章 锅炉用水和冷却水分析

2.1 电导率的测定	26
2.1.1 普通测量法	26

2.1.2 精确测量法	29
2.2 浊度的测定	31
2.2.1 福尔马肼光度法	31
2.2.2 浊度仪法	33
2.3 pH 的测定	35
2.3.1 玻璃电极法	35
2.3.2 精确测量法	39
2.4 氯化物的测定	40
2.4.1 硝酸银容量法	40
2.4.2 电位滴定法	46
2.5 硫酸盐的测定	48
2.5.1 重量法	48
2.5.2 电位滴定法	51
2.6 硝酸盐的测定——紫外光度法	55
2.7 亚硝酸盐的测定	58
2.7.1 紫外光度法	58
2.7.2 α -萘胺盐酸盐光度法	60
2.8 正磷酸盐的测定——钼蓝光度法	62
2.9 总无机磷酸盐的测定——磷钼蓝光度法	64
2.10 总磷酸盐的测定——磷钼蓝光度法	66
2.11 可溶硅的测定	68
2.11.1 钼蓝比色法	68
2.11.2 硅酸根仪器法	70
2.12 全硅的测定	72
2.12.1 重量法	72
2.12.2 氢氟酸转化光度法	74
2.13 钙的测定——EDTA 络合滴定法	76
2.14 硬度的测定	78
2.14.1 高硬度测定——EDTA 滴定法	78
2.14.2 低硬度测定——EDTA 滴定法	82
2.15 铜的测定	83
2.15.1 铜试剂分光光度法	83
2.15.2 锌试剂分光光度法	85
2.16 铁的测定——邻菲罗啉分光光度法	87
2.17 氨的测定——苯酚光度法	90
2.18 联氨的测定——二甲氨基苯甲醛光度法	93
2.19 溶解氧的测定	96

2.19.1 靛蓝二磺酸钠比色法	96
2.19.2 内电解法	100
2.19.3 氧电极法	104
2.20 油的测定	105
2.20.1 重量法	105
2.20.2 紫外分光光度法	107
2.20.3 红外分光光度法	110
2.21 化学耗氧量的测定	112
2.21.1 重铬酸钾快速法	112
2.21.2 高锰酸钾法	115
参考文献	115

第3章 工业循环冷却水分析

3.1 总碱及酚酞碱度的测定——酸碱滴定法	117
3.2 碳酸盐碱度的测定——酸碱滴定法	119
3.3 溶解氧的测定——碘量法	121
3.4 浊度的测定	125
3.4.1 福尔马肼光度法	125
3.4.2 浊度仪法	125
3.5 总固体的测定——重量法	125
3.6 溶解性固体的测定——重量法	126
3.7 钠的测定	128
3.7.1 原子吸收分光光度法	128
3.7.2 静态法	130
3.8 钾的测定	132
3.8.1 火焰光度法	132
3.8.2 原子吸收光度法	134
3.9 钾和钠的测定——火焰原子吸收分光光度法	138
3.10 总铁、铁(Ⅱ)的测定——邻菲罗啉分光光度法	141
3.11 总铁的测定——磺基水杨酸分光光度法	141
3.12 钙、镁离子的测定——EDTA 滴定法	142
3.13 硬度的测定	145
3.13.1 高硬度测定——EDTA 滴定法	145
3.13.2 低硬度测定——EDTA 滴定法	146
3.14 工业循环冷却水用磷钼钼膜液中钙含量的测定——原子吸收法	147
3.15 工业循环冷却水用磷钼钼膜液中锌含量的测定——原子吸收法	149
3.16 二氧化硅的测定——钼蓝分光光度法	151

3.17	正磷酸盐的测定——钼蓝光度法	153
3.18	总无机磷酸盐的测定——磷钼蓝光度法	153
3.19	总磷酸盐的测定——磷钼蓝光度法	153
3.20	铜的测定	153
3.20.1	二乙基二硫代氨基甲酸钠萃取分光光度法	153
3.20.2	二乙基二硫代氨基甲酸钠直接光度法	155
3.21	铝的测定——铝试剂分光光度法	157
3.22	全铝的测定——试铁灵分光光度法	159
3.23	化学需氧量 (COD) 的测定——酸性高锰酸钾法	162
3.24	油的测定	165
3.24.1	重量法	165
3.24.2	紫外分光光度法	166
3.24.3	红外分光光度法	166
3.25	氯离子的测定	166
3.25.1	硝酸银容量法	166
3.25.2	电位滴定法	166
3.26	余氯的测定	166
3.26.1	<i>N,N</i> -二乙基-1,4-苯二胺分光光度法	166
3.26.2	<i>N,N</i> -二乙基-1,4-苯二胺滴定法	169
3.27	黏液形成菌的测定——平皿计数法	172
3.28	黏泥量的测定——重量法	177
3.29	硫酸盐还原菌的测定——MPN 法	178
3.30	铁细菌的测定——MPN 法	183
	参考文献	188

第4章 污水分析

4.1	pH 值的测定——玻璃电极法	189
4.2	氰化物的测定	191
4.2.1	氰化氢的释放和吸收	191
4.2.2	硝酸银滴定法	193
4.2.3	异烟酸-吡唑啉酮比色法	195
4.2.4	吡啶-巴比妥酸比色法	198
4.3	五日生化需氧量 (BOD ₅) 的测定——稀释与接种法	200
4.4	溶解氧的测定——叠氮化钠修正法	205
4.5	硫酸盐的测定	210
4.5.1	重量法	210
4.5.2	铬酸钡光度法	212

4.6	硫化物的测定	214
4.6.1	碘量法	214
4.6.2	气相分子吸收光谱法	218
4.7	凯氏氮的测定	223
4.7.1	酸滴定法	223
4.7.2	气相分子吸收光谱法	226
4.8	硝酸盐氮的测定	229
4.8.1	二磺酸酚光度法	229
4.8.2	气相分子吸收光谱法	232
4.9	亚硝酸盐氮的测定	234
4.9.1	N-(1-萘基)-乙二胺光度法	234
4.9.2	气相分子吸收光谱法	237
4.10	铵的测定	240
4.10.1	蒸馏和滴定法	240
4.10.2	纳氏试剂比色法	243
4.10.3	气相分子吸收光谱法	246
4.11	总磷的测定——钼酸铵分光光度法	249
4.12	挥发酚的测定——蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法	252
4.13	化学需氧量 (COD) 的测定	258
4.13.1	重铬酸盐法	258
4.13.2	快速消解滴定法	262
4.13.3	快速消解分光光度法	264
4.14	油含量的测定	266
4.14.1	紫外分光光度法	266
4.14.2	红外光度法	269
4.14.3	重量法	274
4.15	总铬的测定——火焰原子吸收法	276
4.16	六价铬的测定——二苯碳酰二肼分光光度法	277
4.17	砷的测定	280
4.17.1	新银盐分光光度法	280
4.17.2	二乙氨基二硫代甲酸银光度法	283
4.18	镉的测定	286
4.18.1	直接吸入火焰原子吸收法	286
4.18.2	APDC-MIBK 萃取火焰原子吸收法	289
4.18.3	石墨炉原子吸收法	291
4.19	汞的测定	295
4.19.1	冷原子吸收法	295

4.19.2 双硫脲光度法	299
4.20 铅的测定	303
4.20.1 双硫脲分光光度法	303
4.20.2 直接吸入火焰原子吸收法	306
4.20.3 APDC-MIBK 萃取火焰原子吸收法	306
4.20.4 石墨炉原子吸收法	306
4.21 铜的测定	307
4.21.1 直接吸入火焰原子吸收法	307
4.21.2 APDC-MIBK 萃取火焰原子吸收法	307
4.21.3 石墨炉原子吸收法	307
4.22 悬浮物的测定——重量法	307
参考文献	308
附录 1	309
附表 1 几种市售酸和氨水近似密度和浓度	309
附录 2	309
附表 2 不同温度下标准溶液体积补正值	309
附录 3 锅炉水质指标 (出口压力 $\leq 2.5\text{MPa}$)	310
附表 3-1 蒸汽锅炉和汽水两用锅炉给水和锅水水质	310
附表 3-2 贯流锅炉水质标准	312
附表 3-3 直流锅炉水质标准	312
附表 3-4 压力 $\leq 1.0\text{MPa}$ 的蒸汽锅炉和汽水两用锅炉水质标准	312
附表 3-5 功率 $\leq 4.2\text{MW}$ 非管架式承压热水锅炉和常压热水锅炉水质标准	313
附录 4 锅炉水汽质量标准 (出口压力 $3.8\sim 25.0\text{MPa}$)	313
附表 4-1 锅炉给水质量标准	314
附表 4-2 锅炉给水的联氨含量、pH 值和含油量标准	314
附表 4-3 给水溶解氧的含量、pH 值和电导率标准	314
附表 4-4 汽包炉锅水含盐量、氯离子和二氧化硅含量标准	315
附表 4-5 锅炉补给水质量标准	315
附表 4-6 凝结水的硬度及钠、溶解氧的含量和电导率	316
附表 4-7 凝结水经氢型混床处理后的硬度、电导率及二氧化硅、钠、铁和铜的含量	316
附表 4-8 疏水和生产回水质量标准	316
附表 4-9 热网补充水质量	317
附表 4-10 双水内冷和转子独立循环的冷却水质量标准	317
附表 4-11 蒸汽质量标准	317
附表 4-12 蒸汽中铁和铜含量标准	318

附表 4-13	汽轮机冲转前的蒸汽质量标准	318
附表 4-14	锅炉启动时给水质量标准	318
附表 4-15	机组启动时凝结水质量回收标准	318
附表 4-16	凝结水水质异常时的处理值	319
附表 4-17	锅炉给水水质异常时的处理值	319
附表 4-18	锅炉锅水水质异常时的处理值	319
附录 5	工业锅炉水质监测报告	320
附录 6	锅炉用水和冷却水分析方法选配参考	321
附录 7	污水分析方法选配	324
附录 8	工业不同废水监测项目	327
附录 9	污水综合排放标准	330
附表 9-1	第一类污染物最高允许排放浓度	330
附表 9-2	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）	330
附表 9-3	第二类污染物最高允许排放浓度（1998 年 1 月 1 日之后建设的 单位）	331
“注意事项”	索引	334

使用说明

① 锅炉用水通常包括天然水、澄清水、软化水、离子交换水、除盐水、锅炉给水等。

② 试验室应具有进行化学分析和仪器分析所使用的一般仪器和设备。

③ 为保证分析数据的可靠性和精密仪器的灵敏度、准确度不降低，对试验室环境应有一定要求。普通试验室要求环境整洁、安静，并装设有良好的通风设备。精密试验室的环境除符合普通试验室要求之外，还应采取防尘、防震动的措施。视试验要求，可加装恒温 and 空调设备。

④ 试验室使用的各种仪器原则上都要按检定周期校正。分析使用的仪器，如分光光度计的波长刻度、pH 计或离子计的毫伏刻度、高温电炉的热电偶等可根据说明书要求进行校验；容量仪器的容积校正，可根据实验室的要求进行校正。

⑤ 方法中所称的溶液，除指明溶剂外，均为水溶液。

⑥ 溶液组成的表示法

a. 物质的量浓度 (c ，简称浓度) 如 $c(\text{NaOH})=0.01\text{mol/L}$ ，但在行文中为了简明写作“NaOH 溶液 (0.01mol/L)”，此时的“NaOH”表示物质的量浓度的“基本单元”。

b. 质量浓度 (ρ) 其单位为 g/L ， mg/L ， mg/mL ， $\mu\text{g/mL}$ 。

c. 质量分数 指溶质质量与溶液质量之比。

d. 体积分数 一般溶质为液体且其含量较小时以此形式表示。

e. 对 (1+1)、(1+3) 等系指任何一种液体溶质的体积 (前项) 与水的体积 (后项) 相加，或表示两种溶剂以此体积比例相混合而成混合溶剂。

⑦ 方法中未注明含量的酸或氨水，系指市售分析纯浓酸或浓氨水。如“盐酸”，系指市售的分析纯浓盐酸 ($\rho=1.19\text{g/mL}$)。

⑧ 滴定法中的标准溶液的标定，除特别说明外，一般需符合下列要求：平行进行三份标定，取三次标定结果的平均值。若极差值超过 0.10mL 时，应重新标定。

⑨ 重量法中“称至恒重”一语，系指先后两次烘干或灼烧后称量之差正负不超过 0.4mg 。

⑩ 方法中“空白试验”一语，系指与试样分析同时进行的试验，且与试样分析中所采用的方法及试剂用量完全一致。分析步骤中未注明进行“空白试验”时并不表明不需要进行空白试验。

⑪ 流水冷却系指用流动的自来水对器皿外壁进行冷却的操作。

⑫ 方法中的“过滤”，除特别说明外，系指用中速定性滤纸进行过滤。

⑬ 使用对人体有毒害的化学试剂（如汞、氢氟酸、有毒害的有机试剂等），应采取严格的防护措施。

⑭ 对含有毒害物质的废液，应处理后使其符合环保要求才能排放。

⑮ 分析所用试剂，除特别注明者外，均为“分析纯”。

⑯ 试剂加入量一般以 mL 表示。如以滴数表示者，其加入量应按在常温下每 20 滴相当于 1mL 计算。

⑰ 有效数字 是指那些具有某些实际意义的数字。一个数的有效数字包括该数中所有的肯定数字再加上一位可疑的数字。实验测定值中的有效数字，其位数表示测量的精密度。有效数字的修约规则目前多采用“四舍六入五成双”。当尾数 ≤ 4 时则舍，尾数 ≥ 6 时则入；尾数等于 5 而后面数为 0 时，若 5 前面为偶数则舍，为奇数则入；当 5 后面还有不是零的任何数时，无论 5 前面是偶或奇皆入。几个数相加减时，保留有效数字的位数决定于绝对误差最大的一个数据。几个数相乘除时，以有效数字位数最少的为标准，弃去过多的位数。

⑱ 允许差 它是指同一水样，两次平行测定结果之间允许的最大误差，即两次平行测定结果的绝对差（或称极差）。

⑲ 测定次数 在一般情况下，应取两次平行测定值的算术平均值作为分析结果报告值。如两次平行测定结果的绝对误差超过允许差，则要进行第三次测定。若第三次的测定值与前两次测定值的绝对误差都小于允许差，则取三次测定值的算术平均值作为分析结果的报告值。若第三次测定值与前两次测定值中的某一数值的绝对误差小于允许差，则取该两数值的算术平均值作为分析结果的报告值，另一测定数值舍弃。若三次平行测定值之间的绝对误差均超过允许差，则数据全部作废，查找原因后再进行测定。

⑳ 对于工业锅炉水和循环冷却水的分析方法，可互补借鉴使用。一般所测定项目的实际含量在分析方法测定范围内即可。

㉑ 试剂配制、分析操作、洗涤仪器、稀释水样以及做空白试验所使用的试剂水，根据 GB 6903—2005 规定，实验室分析用水分为三个等级，如表 1 所示。

表 1 试剂水的质量和制备

试 剂 水	质 量 要 求	制 备 要 点
一级	电导率(25℃) $<0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ 高锰酸钾试验合格 ^①	蒸馏水→阳、阴离子交换复床→阳、阴离子 交换混合床 ^②
二级	电导率(25℃) $<1\mu\text{S}/\text{cm}$ 高锰酸钾试验合格 ^①	蒸馏水→阳、阴离子交换复床
三级	电导率(25℃) $<5\mu\text{S}/\text{cm}$ 高锰酸钾试验合格 ^①	蒸馏水→再次蒸馏

① 高锰酸钾试验按如下方法进行：取 500mL 试剂水，加 0.002mol/L 高锰酸钾溶液 0.2mL，加硫酸溶液 (1+1)2mL，混匀，放置 1h 以上不褪色即为合格。若微量有机物不影响测定，高锰酸钾不褪色时间可缩短为 10min 即为合格。

② 根据测定要求，还可以加接一个深度再生阳床或阴床交换柱。

㉒ 一级试剂水供微量成分（即 b 级）测定使用。一级水不可贮存，使用前制备。二、三级试剂水供一般分析测定使用。规程中有特殊要求者不在此限。

第 1 章 水质分析基础

1.1 水样采集

1.1.1 水样分类

(1) 瞬时水样 对于组成较稳定的水体，或水体的组成在相当长的时间和相当大的空间范围变化不大，采瞬时样品具有很好的代表性。当水体的组成随时间发生变化，则要在适当时间间隔内进行瞬时采样，分别进行分析，测出水质的变化程度、频率和周期。

(2) 等比例混合水样 指在某一时段内，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) 等时混合水样 指在某一时段内，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。

(4) 综合水样 把从不同采样点同时采集的各个瞬时水样混合起来所得到的样品。综合水样在各点的采样时间越接近越好，以便得到可以对比的资料。综合水样是获得平均浓度的重要方式。

(5) 平均水样 对于周期性差别很大的水体，按一定的时间间隔分别采样。对于性质稳定的待测项目，可对分别采集的样品进行混合后一次测定；对于不稳定的待测项目，可在分别采样、分别测定后，取结果平均值为代表。

(6) 其他水样 例如水污染事故的调查等。采集这类水样时，需根据污染物进入水体的位置和扩散方向布点采集瞬时水样。

1.1.2 采样方案

采样方案包括采样单元数、样品量，采样时间、地点、位置、频次，采样方法、步骤，使用的工具，水样容器的洗涤，样品保存方法等。有现场测定项目任务时，还应了解有关现场测定技术。同时还要考虑采样人员和分工、交通工具及保证安全的措施等。

1.1.3 工业用水上水水样的采集

上水包括饮用水、河水、井水。由于水源不同，水质也有所不同，但在一定的时间内，它们的组成是均质的。这些水通过普通的管道系统进入工厂，没有特殊的

采样情况，要用适当的标志加以区分，以避免搞错采样点。

1.1.4 管道中常温水样的采集

此类水样采样点的选择，要根据项目的分析目的及设备运行工艺条件综合考虑确定。采取水样时，应先放水数分钟，充分冲洗采样管道，必要时采用变流量冲洗，使积留在水管中的杂质及陈旧水排出，然后再将水样流速调至约 700mL/min 取样。采集水样前，应先用水样洗涤采样器容器、盛样瓶及塞子 1~3 次（油类除外）。

1.1.5 锅炉系统水样的采集

采样装置和采样点的布置应根据锅炉的类型、参数、水质监督的要求（或试验要求）进行设计、制造、安装和布置，以保证采集的水样有充分的代表性。

通常的采样系统用不锈钢制成。采样系统要有完善的结构，能经受住所承受的运转压力和温度。采集除氧水、给水、锅水和疏水等高温水样的取样装置，必须安装冷却器，取样冷却器应有足够的冷却面积，并接在能连续供给足够冷却水量的水源上，以保证水样流量在 500~700mL/min，水样温度应在 30~40℃。

测定水中某些不稳定成分（如溶解氧、游离二氧化碳等）时，应在现场取样测定，采集方法应按各测定方法中的规定进行。

对于某些分析，如痕量金属，它们可能部分或全部地以颗粒形式存在，在这种情况下应该使用等动力采样探头。

采集有取样冷却器的水样时，应调节冷却水的取样阀门，使水样流量在 500~700mL/min，温度为 30~40℃ 的范围内，且流速稳定。

采集给水、锅水水样时，原则上应是连续流动之水。采集其他水样时，应先将管道中的积水放尽并冲洗后方可取样。

盛水样的容器（采样瓶）必须是硬质玻璃或塑料制品（测定微量成分分析的样品必须使用塑料容器）。采样前，应先将采样容器彻底清洗干净。采样时再用水样冲洗 3 次（方法中另有规定除外）以后才能采集水样，采样后应迅速加盖封存。

采集现场监督控制试验的水样，一般应使用标记明显的固定的采样瓶。

1.1.6 菌类水样的采集

用于采集测菌类水样的采样瓶，要求在灭菌和样品存放期间，该材质不应产生和释放出抑制细菌生存能力或促进繁殖的化学物质。采样瓶在洗涤后，要确保瓶内不得含有任何一种重金属或铬酸盐的残留物。

采样瓶在使用前要灭菌处理。将洗涤干净的采样瓶，瓶口用牛皮纸等防潮纸包好，瓶顶和瓶颈处都要裹好，然后按检验要求进行灭菌处理。

从水龙头采集样品时，不要选用漏水的龙头，水龙头不应有附件，材质要根据试验项目要求进行选择。如铜管因导致水中铜离子的增加因而降低了细菌计数。采

水前先将水龙头用酒精灯火焰灼烧灭菌或用 70% 的酒精溶液消毒水龙头及采样瓶口，然后打开龙头，放水 3min 以除去水管中的滞留杂质。采水时控制水流速度，容器应放在水龙头的下面对准龙头，但不能与之接触，小心接入瓶内。

采集池内表面水样时，可握住瓶子底部直接将采样瓶插入水中，约距水面 10~15cm 处，瓶口朝水流方向，使水样灌入瓶内。如果没有水流，可握住瓶子水平前推，直至充满水样为止，采好水样后，迅速盖上瓶盖和包装纸。

采集一定深度的水样时，可使用单层采水器或深层采水器。采样时，将采水器下沉一定深度，扯动挂绳、打开瓶塞，待水灌满后，迅速提出水面，弃去上层水样，盖好瓶盖，并同步测定水深。

在同一采样点进行分层采样时，应自上而下进行，以免不同层次的搅扰，同一采样点与理化监测项目同时采样时，应先采集细菌学检验样品。

1.1.7 污水水样采集

不同的工厂、车间生产周期时间长短很不相同，排污的周期性差别也很大。应根据排污情况进行周期性采样。一般地说，应在一个或几个生产或排放周期内，按一定的时间间隔分别采样。对于性质稳定的污染物，可对分别采集的样品进行混合后一次测定；对于不稳定的污染物可在分别采样、分别测定后取平均值为代表。

生产的周期性也影响废水的排放量，在排放流量不恒定情况下，可将一个排污口不同时间的废水样，依照流量的大小，按比例混合，可得到称之为平均比例混合的废水样。

采样位置应在采样断面的中心。当水深小于等于 1m 时，在水深的 1/2 处采样；当水深大于 1m 时，在水深的 1/4 深度采样。

在分时间单元采样时，测定 pH、COD、BOD₅、溶解氧、硫化物、油类、有机物、余氯、悬浮物、粪大肠菌、放射性项目的样品，只能单独采样，不能混合。

用自动采样器采样时，有时间等比例和流量等比例两种采样方式。污水排放量稳定时可用时间等比例采样，否则用流量等比例采样。

1.1.8 采样器材与现场测定仪器的准备

常用的采样器有聚乙烯塑料桶、单层采水瓶、直立式采水器、自动采样器。盛装水样容器的一般洗涤方法及所需水样保存方法和保存时间见表 1-1。表中采样量已考虑重复分析的需要，并留有余地。水样采入或装入容器中后，应立即按表 1-1 的要求加入保存剂。需要带到现场测定的仪器，要做好防震、防潮包装，玻璃器皿要做好防破碎包装，标准溶液、去离子水、电极等辅助用品要备足。采样人员对带到现场的测定仪器应熟悉操作规程并能独立操作。

1.1.9 水样采集量及标签记载事项

采集水样数量应满足试验和复核需要。供全分析用的水样不应少于 5L，若水

样混浊时应分装两瓶。供单项分析用的水样采集量见表 1-1。

表 1-1 水样保存方法和保存时间

项 目	采样容器	保 存 剂 及 用 量	保存期	采样量 ^① /mL	容 器 洗涤
浊度 ^③	G、P		11h	150	I
色度 ^③	G、P		11h	150	I
pH ^③	G、P		11h	150	I
电导 ^③	G、P		11h	150	I
悬浮物 ^④	G、P		14d	500	I
碱度 ^④	G、P		11h	500	I
酸度 ^④	G、P		30d	500	I
COD	G	加 H ₂ SO ₄ , pH≤1	1d	500	I
高锰酸盐 指数 ^④	G		1d	500	I
DO ^③	溶解氧瓶	加入硫酸锰, 碱性 KI 叠氮化钠溶液, 现场 固定	14h	150	I
BOD ₅ ^④	溶解氧瓶		11h	150	I
TOC	G	加 H ₂ SO ₄ , pH≤1	7d	150	I
F ⁻ ^④	P		14d	150	I
Cl ⁻ ^④	G、P		30d	150	I
Br ⁻ ^④	G、P		14h	150	I
I ⁻	G、P	NaOH, pH=11	14h	150	I
SO ₄ ²⁻ ^④	G、P		30d	150	I
PO ₄ ³⁻	G、P	NaOH, H ₂ SO ₄ 调 pH=7, CHCl ₃ 0.5%	7d	150	IV
总磷	G、P	HCl, H ₂ SO ₄ , pH≤1	14h	150	IV
氨氮	G、P	H ₂ SO ₄ , pH≤1	14h	150	I
凯氏氮 ^④	G				
NO ₂ ⁻ -N ^④	G、P		14h	150	I
NO ₃ ⁻ -N ^④	G、P		14h	150	I
总氮	G、P	H ₂ SO ₄ , pH≤1	7d	150	I
总氯	G、P	NaOH, pH≥9	11h	150	I
Be	G、P	HNO ₃ , 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10mL	14d	150	III
硫化物	G、P	1L 水样加 NaOH 至 pH=9, 加入 5% 抗坏血 酸 5mL, 饱和 EDTA 3mL, 滴加饱和 Zn(Ac) ₂ 至胶体产生, 常温避光	14h	150	I
B	P	HNO ₃ , 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10mL	14d	150	I
Na	P	HNO ₃ , 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10mL	14d	150	II
Mg	G、P	HNO ₃ , 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10mL	14d	150	II
K	P	HNO ₃ , 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10mL	14d	150	II
Ca	G、P	HNO ₃ , 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10mL	14d	150	II
Cr(VI)	G、P	NaOH, pH=8~9	14d	150	III
Mn	G、P	HNO ₃ , 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10mL	14d	150	III
Fe	G、P	HNO ₃ , 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10mL	14d	150	III
Ni	G、P	HNO ₃ , 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10mL	14d	150	III
Cu	P	HNO ₃ , 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10mL ^②	14d	150	III
Zn	P	HNO ₃ , 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10mL ^②	14d	150	III
As	G、P	HNO ₃ , 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10mL, DDTC 法, HCl 1mL	14d	150	I