

环境监测方法标准汇编

水环境（第4版）

下 册

中国标准出版社 编

环境监测方法标准汇编

水环境

(第 4 版)

下册

中国标准出版社 编

中国标准出版社

北 京

图书在版编目(CIP)数据

环境监测方法标准汇编. 水环境. 下册/中国标准出版社
编.—4 版.—北京:中国标准出版社,2017.8

ISBN 978-7-5066-8658-7

I. ①环… II. ①中… III. ①环境监测—标准—汇
编—中国 ②水环境—环境监测—标准—汇编—中国
IV. ①X83-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 115406 号

中国标准出版社出版发行

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)

北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室(010)63533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 35.25 字数 1 092 千字

2017 年 8 月第四版 2017 年 8 月第六次印刷

*

定价 159.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68510107

出版说明

环境监测是环境管理工作中一个重要的不可缺少的组成部分。通过对环境质量的检测,可以判断某一地区的环境质量状况是否符合国家的规定,可以预测环境质量的变化趋势,为预防环境质量恶化提供科学依据。

环境监测方法标准是评价一个地区环境质量优劣和评价一个企业对环境影响的基本依据,是获取正确的环境质量信息和评价环境质量的重要手段和基础。

《环境监测方法标准汇编》于2007年首次出版,《环境监测方法标准汇编(第2版)》《环境监测方法标准汇编(第3版)》各分册于2009年、2010年和2014年相继出版。

近年来,国家标准化管理委员会等部门颁布了一批新的环境监测方法标准,同时有些标准被替代或作废,为此,我们在上一版的基础上对《环境监测方法标准汇编 水环境》进行了重新编辑出版。

《环境监测方法标准汇编 水环境(第4版)》共分上、下两册,共收集了截至2017年4月底前批准发布的水质监测方法相关标准160项,内容涵盖样品的采集与管理 and 各种成分的检测等,其中上册含标准107项,下册含标准53项。

本汇编收集的國家标准的属性已在本目录上标明(GB或者GB/T),年代号用四位数字表示。鉴于部分国家标准是在国家标准清理整顿前出版的,现尚未修订,故正文部分仍保留原样;读者在使用这些标准时,其属性以本目录上标明的为准(标准正文“引用标准”中标准的属性请读者注意查对)。

本汇编目录中,凡标注节选的标准,均只包含原标准的部分相关内容。如需该标准中其他内容,请参考该标准单行本。

本汇编可供从事环境监测和环境科学研究的科技人员、从事标准化工作的技术人员和管理人员等参考使用。

由于编者的经验和能力有限,书中不妥之处,敬请读者批评、指正。

编 者

2017年4月

目 录

HJ 493—2009	水质	样品的保存和管理技术规定	1
HJ 494—2009	水质	采样技术指导	17
HJ 495—2009	水质	采样方案设计技术规定	35
HJ 501—2009	水质	总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法	51
HJ 502—2009	水质	挥发酚的测定 溴化容量法	57
HJ 503—2009	水质	挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法	63
HJ 505—2009	水质	五日生化需氧量(BOD ₅)的测定 稀释与接种法	73
HJ 506—2009	水质	溶解氧的测定 电化学探头法	85
HJ 535—2009	水质	氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法	99
HJ 536—2009	水质	氨氮的测定 水杨酸分光光度法	105
HJ 537—2009	水质	氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法	115
HJ 550—2015	水质	钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯分光光度法	121
HJ 551—2016	水质	二氧化氯和亚氯酸盐的测定 连续滴定碘量法	127
HJ 585—2010	水质	游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法	133
HJ 586—2010	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	143
HJ 587—2010	水质	阿特拉津的测定 高效液相色谱法	155
HJ 591—2010	水质	五氯酚的测定 气相色谱法	161
HJ 592—2010	水质	硝基苯类化合物的测定 气相色谱法	169
HJ 593—2010	水质	单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法(暂行)	179
HJ 594—2010	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)	185
HJ 595—2010	水质	彩色显影剂总量的测定 169 成色剂分光光度法(暂行)	193
HJ 597—2011	水质	总汞的测定 冷原子吸收分光光度法	201
HJ 598—2011	水质	梯恩梯的测定 亚硫酸钠分光光度法	213
HJ 599—2011	水质	梯恩梯的测定 N-氯代十六烷基吡啶-亚硫酸钠分光光度法	219
HJ 600—2011	水质	梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法	225
HJ 601—2011	水质	甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	235
HJ 602—2011	水质	钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	243
HJ 603—2011	水质	钡的测定 火焰原子吸收分光光度法	253
HJ 620—2011	水质	挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法	263
HJ 621—2011	水质	氯苯类化合物的测定 气相色谱法	275
HJ 636—2012	水质	总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	289
HJ 637—2012	水质	石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法	299
HJ 639—2012	水质	挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法	307
HJ 648—2013	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	333
HJ 659—2013	水质	氰化物等的测定 真空检测管-电子比色法	351
HJ 665—2013	水质	氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法	367
HJ 666—2013	水质	氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法	377

HJ 667—2013	水质	总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法	385
HJ 668—2013	水质	总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法	395
HJ 669—2013	水质	磷酸盐的测定 离子色谱法	405
HJ 670—2013	水质	磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法	413
HJ 671—2013	水质	总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法	423
HJ 673—2013	水质	钒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	433
HJ 674—2013	水质	胂和甲基胂的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法	439
HJ 676—2013	水质	酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法	449
HJ 677—2013	水质	金属总量的消解 硝酸消解法	463
HJ 678—2013	水质	金属总量的消解 微波消解法	471
HJ 686—2014	水质	挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法	479
HJ 694—2014	水质	汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法	495
HJ 696—2014	水质	松节油的测定 气相色谱法	509
HJ 697—2014	水质	丙烯酰胺的测定 气相色谱法	517
HJ 698—2014	水质	百菌清和溴氰菊酯的测定 气相色谱法	525
HJ 699—2014	水质	有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法	533

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 493—2009
代替 GB 12999—1991

水质 样品的保存和管理技术规定

Water quality—Technical regulation of the preservation and
handling of samples

2009-09-27 发布

2009-11-01 实施

环境保护部 发布

前 言

为了贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水质样品的保存和管理，制定本标准。

本标准规定了水样从容器的准备到添加保护剂等各环节的保存措施以及样品的标签设计、运输、接收和保证样品保存质量的条款。

本标准对《水质采样 样品的保存和管理技术规定》(GB 12999—1991)进行了修订，原标准起草单位为中国环境监测总站，首次发布于 1991 年，本次是第一次修订。

主要修订内容如下：

- 增加单项样品的最少采样量及量化部分保存剂的加入量。
- 增加分析项目的容器洗涤方法。删除“分析地点”和“建议”合并为“备注”。
- 增加待测项目，其中理化和化学指标 33 项，如高锰酸盐指数、凯氏氮、总氮、甲醛、挥发性有机物、农药类、除草剂类、邻苯二甲酸酯类等；增加生物指标 4 项；增加放射学指标 10 项。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1991 年 1 月 25 日批准、发布的国家环境保护标准《水质采样 样品的保存和管理技术规定》(GB 12999—1991)废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制定。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、辽宁省环境监测中心站。

本标准环境保护部 2009 年 9 月 27 日批准。

本标准自 2009 年 11 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 样品的保存和管理技术规定

1 适用范围

本标准规定了水样从容器的准备到添加保护剂等各环节的保存措施以及样品的标签设计、运输、接收和保证样品保存质量的通用技术

本标准适用于天然水、生活污水及工业废水等。当所采集的水样(瞬时样或混合样)不能立即在现场分析,必须送往实验室测试时,本标准所提供的样品保存技术与管理程序是适用的。

2 样品保存

各种水质的水样,从采集到分析这段时间内,由于物理的、化学的、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。

2.1 水样变化的原因

2.1.1 物理作用:光照、温度、静置或震动,敞露或密封等保存条件及容器材质都会影响水样的性质。如温度升高或强震动会使得一些物质如氧、氰化物及汞等挥发,长期静置会使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 CaCO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 等沉淀。某些容器的内壁能不可逆地吸附或吸收一些有机物或金属化合物等。

2.1.2 化学作用:水样及水样各组分可能发生化学反应,从而改变某些组分的含量与性质。例如空气中的氧能使二价铁、硫化物等氧化,聚合物解聚,单体化合物聚合等。

2.1.3 生物作用:细菌、藻类,以及其他生物体的新陈代谢会消耗水样中的某些组分,产生一些新组分,改变一些组分的性质,生物作用会对样品中待测的一些项目如溶解氧、二氧化碳、含氮化合物、磷及硅等的含量及浓度产生影响。

2.2 样品保存环节的预防措施

水样在贮存期内发生变化的程度主要取决于水的类型及水样的化学性和生物学性质,也取决于保存条件、容器材质、运输及气候变化等因素。

这些变化往往非常快。样品常在很短的时间里明显地发生变化,因此必须在一切情况下采取必要的保存措施,并尽快地进行分析。保存措施在降低变化的程度或缓慢变化的速度方面是有作用的,但到目前为止所有的保存措施还不能完全抑制这些变化。而且对于不同类型的水,产生的保存效果也不同,饮用水很易贮存,因其对生物或化学的作用很不敏感,一般的保存措施对地面水和地下水可有效的贮存,但对废水则不同。废水性质或废水采样地点不同,其保存的效果也就不同,如采自城市排水管网和污水处理厂的废水其保存效果不同,采自生化处理厂的废水及未经处理的废水其保存效果也不同。

分析项目决定废水样品的保存时间,有的分析项目要求单独取样,有的分析项目要求在现场分析,有些项目的样品能保存较长时间。由于采样地点和样品成分的不同,迄今为止还没有找到适用于一切场合和情况的绝对准则。在各种情况下,存储方法应与使用的分析技术相匹配,本标准规定了最通用的适用技术。

2.2.1 容器的选择

采集和保存样品的容器应充分考虑以下几方面(特别是被分析组分以微量存在时):

2.2.1.1 最大限度地防止容器及瓶塞对样品的污染。一般的玻璃在贮存水样时可溶出钠、钙、镁、硅、硼等元素,在测定这些项目时应避免使用玻璃容器,以防止新的污染。一些有色瓶塞含有大量的重金属。

2.2.1.2 容器壁应易于清洗、处理,以减少如重金属或放射性核类的微量元素对容器的表面污染。

2.2.1.3 容器或容器塞的化学和生物性质应该是惰性的,以防止容器与样品组分发生反应。如测氟时,水样不能贮于玻璃瓶中,因为玻璃与氟化物发生反应。

2.2.1.4 防止容器吸收或吸附待测组分,引起待测组分浓度的变化。微量金属易于受这些因素的影响,其他如清洁剂、杀虫剂、磷酸盐同样也受到影响。

2.2.1.5 深色玻璃能降低光敏作用。

2.2.2 容器的准备

2.2.2.1 一般规则

所有的准备都应确保不发生正负干扰。

尽可能使用专用容器。如不能使用专用容器,那么最好准备一套容器进行特定污染物的测定,以减少交叉污染。同时应注意防止以前采集高浓度分析物的容器因洗涤不彻底污染随后采集的低浓度污染物的样品。

对于新容器,一般应先用洗涤剂清洗,再用纯水彻底清洗。但是,用于清洁的清洁剂和溶剂可能引起干扰,例如当分析富营养物质时,含磷酸盐的清洁剂的残渣污染。如果使用,应确保洗涤剂和溶剂的质量。如果测定硅、硼和表面活性剂,则不能使用洗涤剂。所用的洗涤剂类型和选用的容器材质要随待测组分来确定。测磷酸盐不能使用含磷洗涤剂;测硫酸盐或铬则不能用铬酸—硫酸洗液。测重金属的玻璃容器及聚乙烯容器通常用盐酸或硝酸($c=1\text{ mol/L}$)洗净并浸泡 1 d~2 d 后用蒸馏水或去离子水冲洗。

2.2.2.2 清洁剂清洗塑料或玻璃容器

此程序如下:

- a) 用水和清洗剂的混合稀释溶液清洗容器和容器帽;
- b) 用实验室用水清洗两次;
- c) 控干水并盖好容器帽。

2.2.2.3 溶剂洗涤玻璃容器

此程序如下:

- a) 用水和清洗剂的混合稀释溶液清洗容器和容器帽;
- b) 用自来水彻底清洗;
- c) 用实验室用水清洗两次;
- d) 用丙酮清洗并干燥;
- e) 用与分析方法匹配的溶剂清洗并立即盖好容器帽。

2.2.2.4 酸洗玻璃或塑料容器

此程序如下:

- a) 用自来水和清洗剂的混合稀释溶液清洗容器和容器帽;
- b) 用自来水彻底清洗;
- c) 用 10%硝酸溶液清洗;
- d) 控干后,注满 10%硝酸溶液;
- e) 密封,贮存至少 24 h;
- f) 用实验室用水清洗,并立即盖好容器帽。

2.2.2.5 用于测定农药、除草剂等样品的容器的准备

因聚四氟乙烯外的塑料容器会对分析产生明显的干扰,故一般使用棕色玻璃瓶。按一般规则清洗(即用水及洗涤剂—铬酸—硫酸洗液—蒸馏水)(见 2.2.2.4)后,在烘箱内 180 °C 下 4 h 烘干。冷却后再用纯化过的己烷或石油醚冲洗数次。

2.2.2.6 用于微生物分析的样品

用于微生物分析的容器及塞子、盖子应经高温灭菌,灭菌温度应确保在此温度下不释放或产生出任

何能抑制生物活性、灭活或促进生物生长的化学物质。

玻璃容器,按一般清洗原则(见 2.2.2.3)洗涤,用硝酸浸泡再用蒸馏水冲洗以除去重金属或铬酸盐残留物。在灭菌前可在容器里加入硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)以除去余氯对细菌的抑制作用(以每 125 mL 容器加入 0.1 mL 的 10 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 计量)。

2.2.3 容器的封存

对需要测定物理-化学分析物的样品,应使水样充满容器至溢流并密封保存,以减少因与空气中氧气、二氧化碳的反应干扰及样品运输途中的振荡干扰。但当样品需要被冷冻保存时,不应溢满封存。

2.2.4 生物检测的处理保存

用于化学分析的样品和用于生物分析的样品是不同的。加入到生物检测的样品中的化学品能够固定或保存样品,“固定”是用于描述保存形态结构,而“保存”是用于防止有机质的生物化学或化学退化。保存剂,从定义上说,是有毒的,而且保存剂的添加可能导致生物的死亡。死亡之前,振动可引起那些没有强核壁的脆弱生物,在“固定”完成之前就瓦解。为使这种影响降低到最低,保存剂快速进入核中是非常重要的,有一些保存剂,例如卢格氏溶液可导致生物分类群的丢失,在特定范围的特定季节内可能就成为问题。如在夏季,当频繁检测硅-鞭毛虫时,就可以通过添加防腐剂,如卢格氏碱性溶液来解决。

生物检测样品的保存应符合下列标准:

- 预先了解防腐剂对预防生物有机物损失的效果;
- 防腐剂至少在保存期间,能够有效地防止有机质的生物退化;
- 在保存期内,防腐剂应保证能充分研究生物分类群。

2.2.5 放射化学分析样品的处理、保存

用于化学分析的样品和用于放射化学分析的样品是不同的。安全措施依赖于样品的放射能的性质。这类样品的保存技术依赖放射类型和放射性核素的半衰期。

2.2.6 样品的冷藏、冷冻

在大多数情况下,从采集样品后到运输到实验室期间,在 $1\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏并暗处保存,对保存样品就足够了。冷藏并不适用长期保存,对废水的保存时间更短。

$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷冻温度一般能延长贮存期。分析挥发性物质不适用冷冻程序。如果样品包含细胞,细菌或微藻类,在冷冻过程中,会破裂、损失细胞组分,同样不适用冷冻。冷冻需要掌握冷冻和融化技术,以使样品在融化时能迅速地、均匀地恢复其原始状态,用干冰快速冷冻是令人满意的方法。一般选用塑料容器,强烈推荐聚氯乙烯或聚乙烯等塑料容器。

2.2.7 过滤和离心

采样时或采样后,用滤器(滤纸、聚四氟乙烯滤器、玻璃滤器)等过滤样品或将样品离心分离都可以除去其中的悬浮物、沉淀、藻类及其他微生物。滤器的选择要注意与分析方法相匹配、用前清洗及避免吸附、吸收损失。因为各种重金属化合物、有机物容易吸附在滤器表面,滤器中的溶解性化合物如表面活性剂会滤到样品中。一般测有机项目时选用砂芯漏斗和玻璃纤维漏斗,而在测定无机项目时常用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤。

过滤样品的目的就是区分被分析物的可溶性和不可溶性的比例(如可溶和不可溶金属部分)。

2.2.8 添加保存剂

- 控制溶液 pH 值:测定金属离子的水样常用硝酸酸化至 pH 1~2,既可以防止重金属的水解沉淀,又可以防止金属在器壁表面上的吸附,同时在 pH 1~2 的酸性介质中还能抑制生物的活动。用此法保存,大多数金属可稳定数周或数月。测定氰化物的水样需加氢氧化钠调至 pH 12。测定六价铬的水样应加氢氧化钠调至 pH 8,因在酸性介质中,六价铬的氧化电位高,易被还原。保存总铬的水样,则应加硝酸或硫酸至 pH 1~2;
- 加入抑制剂:为了抑制生物作用,可在样品中加入抑制剂。如在测氨氮、硝酸盐氮和 COD 的水样中,加氯化汞或加入三氯甲烷、甲苯作防护剂以抑制生物对亚硝酸盐、硝酸盐、铵盐的氧

化还原作用。在测酚水样中用磷酸调溶液的 pH 值,加入硫酸铜以控制苯酚分解菌的活动;

c) 加入氧化剂:水样中痕量汞易被还原,引起汞的挥发性损失,加入硝酸—重铬酸钾溶液可使汞维持在高氧化态,汞的稳定性大为改善;

d) 加入还原剂:测定硫化物的水样,加入抗坏血酸对保存有利。含余氯水样,能氧化氰离子,可使酚类、烃类、苯系物氯化生成相应的衍生物,为此在采样时加入适当的硫代硫酸钠予以还原,除去余氯干扰。

样品保存剂如酸、碱或其他试剂在采样前应进行空白试验,其纯度和等级必须达到分析的要求。

加入一些化学试剂可固定水样中的某些待测组分,保存剂可事先加入空瓶中,亦可在采样后立即加入水样中。所加入的保存剂不能干扰待测成分的测定,如有疑问应先做必要的试验。当加入保存剂的样品,经过稀释后,在分析计算结果时要充分考虑。但如果加入足够浓的保存剂,因加入体积很小,可以忽略其稀释影响。固体保存剂,因会引起局部过热,相反的影响样品,应该避免使用。

所加入的保存剂有可能改变水中组分的化学或物理性质,因此选用保存剂时一定要考虑到对测定项目的影响。如待测项目是溶解态物质,酸化会引起胶体组分和固体的溶解,则必须在过滤后酸化保存。

必须要做保存剂空白试验,特别对微量元素的检测。要充分考虑加入保存剂所引起待测元素数量的变化。例如,酸类会增加砷、铅、汞的含量。因此,样品中加入保存剂后,应保留做空白试验。

3 样品标签设计

水样采集后,往往根据不同的分析要求,分装成数份,并分别加入保存剂,对每一份样品都应附一张完整的水样标签。水样标签应事先设计打印,内容一般包括:采样目的,项目唯一性编号,监测点数目、位置,采样时间,日期,采样人员,保存剂的加入量等。标签应用不退色的墨水填写,并牢固地粘贴于盛装水样的容器外壁上。对于未知的特殊水样以及危险或潜在危险物质如酸,应用记号标出,并将现场水样情况作详细描述。

对需要现场测试的项目,如 pH、电导率、温度、流量等应按下表进行记录,并妥善保管现场记录。

采样现场数据记录

项目名称:									
样品描述:									
采样地点	样品编号	采样日期	时间		pH	温度	其他参量		
			采样开始	采样结束					

采样人: 交接人: 复核人: 审核人:

注:备注中应根据实际情况填写如下内容:水体类型、气象条件(气温、风向、风速、天气状态)、采样点周围环境状况、采样点经纬度、采样点水深、采样层次等。

4 样品运输

水样采集后必须立即送回实验室,根据采样点的地理位置和每个项目分析前最长可保存时间,选用适当的运输方式,在现场工作开始之前,就要安排好水样的运输工作,以防延误。

水样运输前应将容器的外(内)盖盖紧。装箱时应用泡沫塑料等分隔,以防破损。同一采样点的样品应装在同一包装箱内,如需分装在两个或几个箱子中时,则需在每个箱内放入相同的现场采样记录表。运输前应检查现场记录上的所有水样是否全部装箱。要用醒目色彩在包装箱顶部和侧面标上“切勿倒置”的标记。

每个水样瓶均需贴上标签,内容有采样点位编号、采样日期和时间、测定项目、保存方法,并写明用

何种保存剂。

装有水样的容器必须加以妥善的保存和密封,并装在包装箱内固定,以防在运输途中破损。保存方法见表 1~表 3,除了防震、避免日光照射和低温运输外,还要防止新的污染物进入容器和沾污瓶口使水样变质。

在水样运送过程中,应有押运人员,每个水样都要附有一张管理程序管理卡。在转交水样时,转交人和接受人都必须清点和检查水样并在登记卡上签字,注明日期和时间。

管理程序登记卡是水样在运输过程中的文件,应防止差错并妥善保管以备查。尤其是通过第三者把水样从采样地点转移到实验室分析人员手中时,这张管理程序登记卡就显得更为重要了。

在运输途中如果水样超过了保质期,管理员应对水样进行检查。如果决定仍然进行分析,那么在出报告时,应明确标出采样和分析时间。

5 样品接收

水样送至实验室时,首先要检查水样是否冷藏,冷藏温度是否保持 1℃~5℃。其次要验明标签,清点样品数量,确认无误时签字验收。如果不能立即进行分析,应尽快采取保存措施,防止水样被污染。

6 样品质量控制规定

样品保存剂如酸、碱或其他试剂在采样前应进行空白试验,其纯度和等级必须达到分析的要求。

7 常用样品保存技术

表 1~表 3 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都要取决于样品中的组分及样品的性质,而现实中的水样又是千差万别的,因此表 1 所列的要求不可能是绝对的准则。因此每个分析者都应结合具体工作验证这些要求是否适用,在制定分析方法标准时也应明确指出样品采集和保存的方法。

此外,如果要采用的分析方法和使用的保存剂及容器之间有不相容的情况。则常需从同一水体中取数个样品,按几种保存措施分别进行分析以找出最适宜的保存方法和容器。

表 1~表 3 内容只是保存样品的一般要求。由于天然水和废水的性质复杂,在分析之前,需要验证一下按照下述方法处理过的每种类型样品的稳定性。

表 1 物理、化学及生化分析指标的保存技术

序号	测试项目/ 参数	采样容器	保存方法及保存剂用量	可保存 时间	最少采样量/ mL	容器洗 涤方法	备注
1	pH	P 或 G		12 h	250	I	尽量现场测定
2	色度	P 或 G		12 h	250	I	尽量现场测定
3	浊度	P 或 G		12 h	250	I	尽量现场测定
4	气味	G	1℃~5℃冷藏	6 h	500		大量测定 可带离现场
5	电导率	P 或 BG		12 h	250	I	尽量现场测定
6	悬浮物	P 或 G	1℃~5℃暗处	14 d	500	I	
7	酸度	P 或 G	1℃~5℃暗处	30 d	500	I	
8	碱度	P 或 G	1℃~5℃暗处	12 h	500	I	
9	二氧化碳	P 或 G	水样充满容器,低于取样温度	24 h	500	I	最好现场测定
10	溶解性固体 (干残渣)	见“总固体(总残渣)”					

表 1（续）

序号	测试项目/ 参数	采样容器	保存方法及保存剂用量	可保存 时间	最少采样量/ mL	容器洗 涤方法	备注
11	总固体(总残 渣,干残渣)	P 或 G	1℃~5℃冷藏	24 h	100		
12	化学需氧量	G	用 H ₂ SO ₄ 酸化,pH≤2	2 d	500	I	
		P	-20℃冷冻	1 月	100		最长 6 m
13	高锰酸盐指数	G	1℃~5℃暗处冷藏	2 d	500	I	尽快分析
		P	-20℃冷冻	1 月	500		
14	五日生化需 氧量	溶解氧瓶	1℃~5℃暗处冷藏	12 h	250	I	冷冻最长可保持 6 m (质量浓度小于 50 mg/L 保存 1 m)
		P	-20℃冷冻	1 月	1 000		
15	总有机碳	G	用 H ₂ SO ₄ 酸化,pH≤2; 1℃~5℃	7 d	250	I	
		P	-20℃冷冻	1 月	100		
16	溶解氧	溶解氧瓶	加入硫酸锰,碱性 KI 叠氮化钠 溶液,现场固定	24 h	500	I	尽量现场测定
17	总磷	P 或 G	用 H ₂ SO ₄ 酸化, HCl 酸化至 pH≤2	24 h	250	Ⅳ	
		P	-20℃冷冻	1 月	250		
18	溶解性正磷 酸盐	见“溶解磷酸盐”					
19	总正磷酸盐	见“总磷”					
20	溶解磷酸盐	P 或 G 或 BG	1℃~5℃冷藏	1 月	250		采样时现场过滤
		P	-20℃冷冻	1 月	250		
21	氨氮	P 或 G	用 H ₂ SO ₄ 酸化,pH≤2	24 h	250	I	
22	氨类(易释 放、离子化)	P 或 G	用 H ₂ SO ₄ 酸化, pH 1~2;1℃~5℃	21 d	500		保存前现场离心
		P	-20℃冷冻	1 月	500		
23	亚硝酸盐氮	P 或 G	1℃~5℃冷藏避光保存	24 h	250	I	
24	硝酸盐氮	P 或 G	1℃~5℃冷藏	24 h	250	I	
		P 或 G	用 HCl 酸化,pH 1~2	7 d	250		
		P	-20℃冷冻	1 月	250		
25	凯氏氮	P 或 BG	用 H ₂ SO ₄ 酸化, pH 1~2,1℃~5℃避光	1 月	250		
		P	-20℃冷冻	1 月	250		
26	总氮	P 或 G	用 H ₂ SO ₄ 酸化,pH 1~2	7 d	250	I	
		P	-20℃冷冻	1 月	500		

表 1 (续)

序号	测试项目/ 参数	采样容器	保存方法及保存剂用量	可保存 时间	最少采样量/ mL	容器洗 涤方法	备注
27	硫化物	P 或 G	水样充满容器。1 L 水样加 NaOH 至 pH 9, 加入 5% 抗坏血酸 5 mL, 饱和 EDTA 3 mL, 滴加饱和 Zn(Ac) ₂ , 至胶体产生, 常温避光	24 h	250	I	
28	硼	P	水样充满容器密封	1 月	100		
29	总氰化物	P 或 G	加 NaOH 到 pH>9 1℃~5℃ 冷藏	7 d, 如果硫化物存在, 保存 12 h	250	I	
30	pH 6 时释放的氰化物	P	加 NaOH 到 pH>12; 1℃~5℃ 暗处冷藏	24 h	500		
31	易释放氰化物	P	加 NaOH 到 pH>12; 1℃~5℃ 暗处冷藏	7 d	500		24 h (存在硫化物时)
32	F ⁻	P	1℃~5℃, 避光	14 d	250	I	
33	Cl ⁻	P 或 G	1℃~5℃, 避光	30 d	250	I	
34	Br ⁻	P 或 G	1℃~5℃, 避光	14 h	250	I	
35	I ⁻	P 或 G	NaOH, pH 12	14 h	250	I	
36	SO ₄ ²⁻	P 或 G	1℃~5℃, 避光	30 d	250	I	
37	PO ₄ ³⁻	P 或 G	NaOH, H ₂ SO ₄ 调 pH=7, CHCl ₃ 0.5%	7 d	250	IV	
38	NO ₂ , NO ₃	P 或 G	1℃~5℃ 冷藏	24 h	500		保存前现场过滤
		P	-20℃ 冷冻	1 月	500		
39	碘化物	G	1℃~5℃ 冷藏	1 月	500		
40	溶解性硅酸盐	P	1℃~5℃ 冷藏	1 月	200		现场过滤
41	总硅酸盐	P	1℃~5℃ 冷藏	1 月	100		
42	硫酸盐	P 或 G	1℃~5℃ 冷藏	1 月	200		
43	亚硫酸盐	P 或 G	水样充满容器。100 mL 加 1 mL 2.5% EDTA 溶液, 现场固定	2 d	500		
44	阳离子表面活性剂	G 甲醇清洗	1℃~5℃ 冷藏	2 d	500		不能用溶剂清洗
45	阴离子表面活性剂	P 或 G	1℃~5℃ 冷藏, 用 H ₂ SO ₄ 酸化, pH 1~2	2 d	500	IV	不能用溶剂清洗
46	非离子表面活性剂	G	水样充满容器。1℃~5℃ 冷藏, 加入 37% 甲醛, 使样品 成为含 1% 的甲醛溶液	1 月	500		不能用溶剂清洗
47	溴酸盐	P 或 G	1℃~5℃	1 月	100		
48	溴化物	P 或 G	1℃~5℃	1 月	100		
49	残余溴	P 或 G	1℃~5℃ 避光	24 h	500		最好在采集后 5 min 内现场分析

表 1（续）

序号	测试项目/ 参数	采样容器	保存方法及保存剂用量	可保存 时间	最少采样量/ mL	容器洗 涤方法	备注
50	氯胺	P 或 G	避光	5 min	500		
51	氯酸盐	P 或 G	1℃～5℃冷藏	7 d	500		
52	氯化物	P 或 G		1 月	100		
53	氯化溶剂	G,使用 聚四氟乙烯 瓶盖	水样充满容器。1℃～5℃ 冷藏;用 HCl 酸化,pH 1~2 如果样品加氯,250 mL 水样 加 20 mg Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	24 h	250		
54	二氧化氯	P 或 G	避光	5 min	500		最好在采集后 5 min 内现场分析
55	余氯	P 或 G	避光	5 min	500		最好在采集后 5 min 内现场分析
56	亚氯酸盐	P 或 G	避光 1℃～5℃冷藏	5 min	500		最好在采集后 5 min 内现场分析
57	氟化物	P(聚四氟 乙烯除外)		1 月	200		
58	铍	P 或 G	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL 酸化	14 d	250	酸洗Ⅲ	
59	硼	P	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL 酸化	14 d	250	酸洗Ⅰ	
60	钠	P	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL 酸化	14 d	250	Ⅱ	
61	镁	PG 或	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL 酸化	14 d	250	酸洗Ⅱ	
62	钾	P	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL 酸化	14 d	250	酸洗Ⅱ	
63	钙	P 或 G	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL 酸化	14 d	250	Ⅱ	
64	六价铬	P 或 G	NaOH,pH 8~9	14 d	250	酸洗Ⅲ	
65	铬	P 或 G	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL 酸化	1 月	100	酸洗	
66	锰	P 或 G	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL 酸化	14 d	250	Ⅲ	
67	铁	P 或 G	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL 酸化	14 d	250	Ⅲ	
68	镍	P 或 G	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL 酸化	14 d	250	Ⅲ	
69	铜	P	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL 酸化	14 d	250	Ⅲ	

表 1（续）

序号	测试项目/ 参数	采样容器	保存方法及保存剂用量	可保存 时间	最少采样量/ mL	容器洗 涤方法	备注
70	锌	P	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL 酸化	14 d	250	Ⅲ	
71	砷	P 或 G	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL (DDTC 法, HCl 2 mL)	14 d	250	Ⅲ	使用氢化物技术分 析砷用盐酸
72	硒	P 或 G	1 L 水样中加浓 HCl 2 mL 酸化	14 d	250	Ⅲ	
73	银	P 或 G	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 2 mL 酸化	14 d	250	Ⅲ	
74	镉	P 或 G	1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL 酸化	14 d	250	Ⅲ	如用溶出伏安法测 定,可改用 1 L 水样 中加浓 HClO ₄ 19 mL
75	锑	P 或 G	HCl, 0.2% (氢化物法)	14 d	250	Ⅲ	
76	汞	P 或 G	HCl, 1%, 如水样为中性, 1 L 水样中加浓 HCl 10 mL	14 d	250	Ⅲ	
77	铅	P 或 G	HNO ₃ , 1%, 如水样为中性, 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL	14 d	250	Ⅲ	如用溶出伏安法测 定,可改用 1 L 水样 中加浓 HClO ₄ 19 mL
78	铝	P 或 G 或 BG	用 HNO ₃ 酸化, pH 1~2	1 月	100	酸洗	
79	铀	酸洗 P 或酸 洗 BG	用 HNO ₃ 酸化, pH 1~2	1 月	200		
80	钒	酸洗 P 或酸 洗 BG	用 HNO ₃ 酸化, pH 1~2	1 月	100		
81	总硬度	见“钙”					
82	二价铁	P 酸洗或 BG 酸洗	用 HCl 酸化, pH 1~2, 避免接触空气	7 d	100		
83	总铁	P 酸洗或 BG 酸洗	用 HNO ₃ 酸化, pH 1~2	1 月	100		
84	锂	P	用 HNO ₃ 酸化, pH 1~2	1 月	100		
85	钴	P 或 G	用 HNO ₃ 酸化, pH 1~2	1 月	100	酸洗	
86	重金属化合物	P 或 BG	用 HNO ₃ 酸化, pH 1~2	1 月	500		最长 6 m
87	石油及衍生物	见“碳氢化合物”					
88	油类	溶剂洗 G	用 HCl 酸化至 pH≤2	7 d	250	Ⅱ	
89	酚类	G	1 ℃~5 ℃避光。用磷酸调至 pH≤2, 加入抗坏血酸 0.01 g~0.02 g 除去残余氯	24 h	1 000	Ⅰ	
90	苯酚指数	G	添加硫酸铜, 磷酸酸化至 pH<4	21 d	1 000		