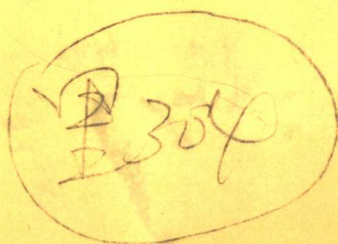


中华人民共和国地质矿产部

水样的采取、保存和 送检规程



地质出版社

中华人民共和国地质矿产部

水样的采取、保存和 送 检 规 程

地 质 书 局 社

中华人民共和国地质矿产部
水样的采取、保存和送检规程

责任编辑:戴鸿麟

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本:850×1168 1/32 印张:1 字数:19,000
1987年10月北京第一版·1987年10月北京第一次印刷
印数:1—12,000册 国内定价:0.50元
统一书号:13038·新403

地质矿产部文件

地发〔1986〕558号

关于颁发《地质矿产部 水样的采取、保存和送检规程》的通知

各省、自治区、直辖市地矿局(中心),地质科学院,地质院校,部有关司局,水文地质指挥部:

为统一和严格水样的采取,保存和送检要求,确保水分析成果的质量,适应地质工作发展的要求,部水文地质工程地质司和科学技术司,曾于一九八二年组织有关单位编写了《地质矿产部水样采取、保存和送检规程(试行)》印发各单位试行。现根据各单位在试行中积累的经验,进行了修改和补充,正式颁发执行。

附件:地质矿产部水样的采取、保存和送检规程

中华人民共和国地质矿产部

一九八六年九月十日

前 言

水分析数据是水文地质、工程地质、环境地质和环境质量评价的重要依据。水样的采取与保存是水分析工作的重要环节,是保证水样中被测组分具有真实性的首要条件。要获得水分析的可靠数据,不仅应采用灵敏、准确的分析方法和科学、严谨的质量管理制度,而且要有正确的采样方法及必要的保存措施,以防止从采样到分析这段时间内水质发生物理、化学和生物化学变化,使分析数据具有与现代测试技术水平相应的准确度,提高水分析结果的可比性和应用效果。为了严格和统一水样的采取、保存和送检要求,满足四化建设中水分析工作的需要,决定编写我部统一的水样采取、保存和送检规程。

本规程的编写工作是按部“地水科(1981)056号”、“地实(1981)021号”文的要求,由水文地质工程地质研究所、广东地矿局中心实验室、河南地矿局环境水文地质总站、北京地矿局水文工程地质公司共同协作完成的。他们先后进行了水中常量组分及主要微量组分在采样后存放时间的稳定性试验研究、在保护剂作用下水样变化情况的试验研究,取得了大量基础资料,并考虑了地矿部系统水分析工作的实际情况。部岩溶地质研究所、湖北和辽宁地矿局中心实验室、上海地质处实验室、内蒙地矿局水文地质工程地质大队、陕西地矿局第一水文工程地质队等单位,为编写本规程做了部分验证性试验,并提供了部分试验资料。本规程曾于1982年以“地水办(1982)152号”、“技地(1982)184号”文批准印发试行。根据试行中积累的经验和各单位提出的意见,1986年由部水文地质专业实验测试中心负责进行了修改,以地质矿产部“地发(1986)558号”文正式批准,颁发执行。

参加本规程起草工作的同志有高国华、吕水明、周金生、张本

琪、唐慧芝、韦照贤等。参加修改定稿工作的有王晋强、高国华、周金生、雷颢韵等同志。本规程最后由周金生同志统编统校。

对本规程的意见和建议，请函寄河北省正定县地矿部水文地质专业实验测试中心。

目 录

前 言

一、采样容器的选择与洗涤..... (1)

二、各类水源采样方法和要求..... (2)

三、水分析类型及其测定项目..... (2)

四、水样的保存方法和要求..... (3)

五、送样要求..... (9)

六、采样所需试剂及制备..... (9)

附一 关于本规程的说明.....(13)

附二 水分析质量保证与质量管理的暂行规定.....(19)

一、采样容器的选择与洗涤

1. 采样容器

容器材料对样品组分的稳定性有较大的影响。选用何种容器,要根据待测组分的性质而定。

(1)原样:是指水样采取后,不加任何保护剂,原样保存于容器中的样品。这种样品是供测定游离二氧化碳、pH 值、碳酸根、重碳酸根、氢氧根、氯离子、硫酸根、硝酸根、亚硝酸根、铵离子、氟、溴、碘、总硬度、钾、钠、钙、镁、铝、硒、砷、硼、铬(六价)、固形物、耗氧量、灼烧残渣及灼烧减量等项目的水样,要求用硬质玻璃或无色聚乙烯塑料瓶取样。

测定硼的水样,必须用聚乙烯塑料瓶取样。

(2)碱化水样:是指 pH 值在 11 以上的加碱碱化的水样,用以测定酚、氰、硫化物等项目,采样容器用硬质玻璃瓶。

(3)酸化水样:是指水样采取后,要加入酸酸化的样品,用以测定铜、铅、锌、镉、锰、全铁、镍、钴、总铬、钒、钨、汞、铈、钡、铀、镭、钍、可溶性二氧化硅及磷酸根等项目,要求用无色聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶取样。

2. 容器的洗涤

(1)新启用的硬质玻璃瓶和聚乙烯塑料瓶,必须先用 1+1 硝酸溶液浸泡一昼夜后,再分别选用不同的洗涤方法进行清洗。

(2)硬质玻璃瓶的洗涤:采样前先用 1+1 盐酸溶液洗涤,然后再用自来水冲洗。

(3)聚乙烯塑料瓶的洗涤:采样前先用 1+1 盐酸或硝酸溶液洗涤,也可用 10% 的氢氧化钠或碳酸钠溶液洗涤,然后再用自来水冲洗,最后用少量蒸馏水冲洗。

(4)用洗净的取样容器在现场取样时,要先用待取水样的水洗涤 2—3 次。

(5)采样容器必须专项专用,严禁它用。

二、各类水源采样方法和要求

1. 地表水

采取泉水、河流、湖泊、水库等水样时,可直接把水样瓶沉入水下10—15cm深处汲取,并防止将岩石颗粒、植物等带入瓶内。采取流动的泉水时,应在岩层有水流出的地方或水流最汇集的地方取样。如取样前清理泉水,则必须等待水已澄清、流量稳定后,方能取样。如在水流很急的地方取样,可以用漏斗接上橡皮管的办法,使水流经过漏斗和橡皮管引入瓶内,瓶口应露出水面。

2. 地下水

对于自喷的泉水,可在涌水处直接采样。从抽水井中取样时,应先开动水泵将停滞在抽水管内的水抽出,并用新鲜水更换2—3次之后再取样。为取样专门开凿钻井时,应尽量不要用水冲洗钻孔,并待停钻且井内水位稳定后再进行取样。如果钻孔用水冲洗过,必须先抽水,然后再取样。深井、定深和分层取样,应采用专门器具。

取平行水样时,必须在相同条件下,同时采集,容器材料也应相同。

采集的每个样品,均应在现场立即用石蜡封好瓶口,并贴上标签。标签上应注明样品编号、采样日期、水源种类、岩性、浊度、水温、气温及加入的保护剂量和测定要求等。

三、水分析类型及其测定项目

(1)简分析:其项目有pH值、游离二氧化碳、氯离子、硫酸根、重碳酸根、碳酸根、氢氧根、钾离子、钠离子、钙离子、镁离子、总硬

度及总矿化度等。采样体积为 0.5—1L。

(2) 全分析: 其项目除含简分析项目外, 另增加铵离子、全铁(二价铁离子和三价铁离子)、亚硝酸根、硝酸根、氟离子、磷酸根、可溶性二氧化硅及耗氧量等项目。采样体积为 1—2L。

(3) 专项分析: 指根据地质工作和用水目的需要而提出的除全分析以外的其它分析项目, 如气体成分、微量元素、有毒有害组分、有机物、放射性元素及同位素等。

(4) 现场分析: 水中某些极易变化的成分和水的某些物理指标, 如 pH、游离 CO_2 、 NO_2^- 、Eh 等, 要尽量在现场进行测定。

碳酸和重碳酸型矿泉水中的游离二氧化碳、重碳酸根、pH、钙、镁、铁(二价和三价)等, 只有在现场测定, 才能获得准确的结果。

四、水样的保存方法和要求

由于水中化学组分稳定性的差异, 必须根据欲测组分的性质, 选择适宜的保存样品方法。应当指出, 这些保存水样的方法只能延缓样品中的物理、化学及生物作用, 而不能控制其完全不发生变化。

1. 原水样

有些待测组分, 不需或不能采用向样品中加入化学试剂的方法来保存。在目前不具备冷冻或深冻保存的条件下, 只能控制从采样到测定的时间间隔。

(1) 测定亚硝酸根、游离二氧化碳、pH 值等项目的样品, 要求采集后立即送实验室。实验室在收到水样的当天, 开瓶立即测定, 并在 1d 内全部测定完毕。

(2) 测定氨、耗氧量(COD)的样品, 采好后应尽快送实验室(最多不超过 3d); 实验室收样后, 必须在 3d 内测定完毕。

(3) 测定溴、碘、氟、氯根, 重碳酸根, 碳酸根, 氢氧根, 硫酸根,

硝酸根, 硼, 钾, 钠, 钙, 镁, 砷, 钼, 硒, 铬(六价)及可溶性二氧化硅(小于 100mg/L)等项目的样品, 采好样后应在 10d 内送到实验室; 实验室必须在 15d 内分析完毕。

简分析取样 1L, 全分析取样 2L。

2. 酸化水样

供测定金属元素及汞、磷、可溶性二氧化硅(大于 100mg/L)等项目。取容积为 1L 的洁净硬质玻璃瓶或无色聚乙烯塑料瓶, 先用待采水样洗 2—3 次, 然后加入 1+1 硝酸溶液 5mL, 再取满水样(如水样浑浊, 应先在现场过滤)。水样的 pH 值应小于 2。用石蜡封好瓶口, 在 15d 内送实验室。实验室收样后, 必须在 15d 内分析完毕。

若同时要求测定铀、镭、钍时, 应改用 2L 的容器, 加入 10mL 1+1 硝酸溶液, 取满水样。

瓶盖绝不能用橡皮塞代替, 密封时也不能用橡皮膏缠封, 以防污染。

3. 碱化水样

供测定挥发性酚类和氰化物用。用 1L 硬质玻璃瓶取满水样, 立即加入 5mL 20% 氢氧化钠溶液(或固体氢氧化钠 1g), 摇匀, 使水样 pH 值大于 12。用石蜡密封, 在阴凉处保存, 在 24h 内送到实验室, 并在 48h 内分析完毕。

4. 测定铁和亚铁水样的采取

指定要求测定二价铁和三价铁时, 须用聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶取水样 250mL, 加 1+1 硫酸溶液 2.5mL, 硫酸铵 0.5—1.0g, 用石蜡密封瓶口, 送实验室检测, 允许存放时间最多不得超过 30d。

5. 侵蚀性二氧化碳水样的采取

测定水中侵蚀性二氧化碳的取样, 应在采取简分析或全分析样品的同时, 另取一瓶 250mL 的水样, 加入 2g 经过纯制的碳酸钙粉末(或大理石粉末); 瓶内应留有 10—20mL 容积的空间, 密封送检。

6. 测定硫化物水样的采取

在 500mL 的玻璃瓶中, 先加入 10mL 20% 醋酸锌溶液和 1mL 1mol/L^① 氢氧化钠溶液, 然后将瓶装满水样, 盖好瓶盖, 反复振荡数次, 再以石蜡密封瓶口, 贴好标签, 注明加入醋酸锌溶液的体积, 送检。

7. 测定溶解氧水样的采取

溶解氧的测定, 最好是利用测氧仪在现场进行。若无此条件时, 在取样前先准备一个容积为 200—300mL 的磨口玻璃瓶, 先用欲取水样洗涤 2—3 次, 然后将虹吸管直接通入瓶底取样。待水样从瓶口溢出片刻, 再慢慢将虹吸管从瓶中抽出, 用移液管加入 1mL 碱性碘化钾溶液 (如水的硬度大于 7meq/L^② 时, 可再多加 2mL), 然后加入 3mL 氯化锰溶液。应注意的是, 加碱性碘化钾和氯化锰溶液时, 应将移液管插入瓶底后再放出溶液, 然后迅速塞好瓶塞 (不留空间), 摇匀后密封, 记下加入试剂的总体积及水温。

8. 测定有机农药残留量的水样

取水样 3—5L 于硬质玻璃瓶中 (不能用塑料瓶), 加酸酸化, 使水样 $\text{pH} \leq 2$, 摇匀, 密封, 低温保存。

9. 气体样品的采取

(1) 逸出气体样品的采取: 水中逸出气体样品的采取, 一般用排水集气原理, 如图 1 所示。将连接在集气管 2 上的玻璃漏斗 1 沉入水中, 待水面升到弹簧夹 5 以上时关闭弹簧夹 5; 再将注满水的下口瓶 3 提升, 使水注入集气管 2 中。待集气管 2 充满水后 (不得留有气泡), 关闭弹簧夹 4 和 6; 再将下口瓶 3 注满水, 并置于低于集气管 2 的位置。将漏斗 1 移至水底气体逸出处, 打开弹簧夹 4 和 5, 气体即沿漏斗 1 进入集气管 2 内; 待集气管 2 中的水被排尽后, 关闭弹簧夹 4 和 5。这样, 集气管中便收集好待测气体, 即可送实验室分析。

① 相当于 1M。

② 为毫克当量/升。

还可用另一种方法采集气体样品。选一带橡皮塞 5 的 250mL 的玻璃瓶 4，配一玻璃漏斗 1；在橡皮塞 5 上钻两个圆孔，分别插入末端带皮管及弹簧夹的两支玻璃管 6、7，一支玻璃管与玻璃漏斗 1 相连(见图 2)。采样时，先将玻璃瓶 4 注满水(不得留有空气)，夹上弹簧夹 2、3；然后，将玻璃瓶 4 倒置于水中，并将玻璃漏斗 1 对准水底气体逸出处，打开弹簧夹 2、3；待气体快要充满玻璃瓶时(瓶中要保留约 10mL 水样)，关上弹簧夹 2、3，拔去漏斗 1，扎紧橡皮管，并立即用蜡密封瓶口；将玻璃瓶倒置于木箱中，送实验室分析。

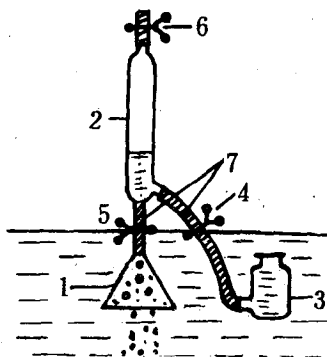


图 1

1—玻璃漏斗；2—集气管；3—下口瓶；
4、5、6—弹簧夹；7—橡皮管

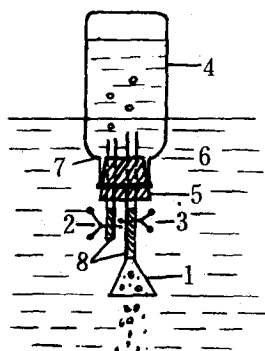


图 2

1—玻璃漏斗；2、3—弹簧夹；4—玻璃瓶；
5—橡皮塞；6、7—玻璃管；8—橡皮管

(2) 溶解气体样品的采取与分离：溶解气体试样，一般在现场采用真空法分离采集。其取样分离装置如图 3a 所示。取一个 5L 的大玻璃瓶 2，配一两孔橡皮塞 3，其中插有两根紫铜管 8、9；一根紫铜管下端接有橡皮球胆 1。在玻璃瓶 2 的 3000mL 处作一标记。在取样和分离溶解气体前，应检查玻璃瓶是否密封。其方法是：向瓶中注入 40mL 水样，塞紧瓶塞 3，夹紧弹簧夹 5，打开弹簧夹 6，用真空泵抽尽球胆中的空气；再关闭弹簧夹 6，打开弹簧夹 5，将玻璃瓶内抽成真空(抽到瓶中水沸腾冒泡，直至不再冒泡为

止)；关闭弹簧夹 5，将瓶倒置；如瓶子完全密闭，则无气泡逸出水面；反之，则表明漏气，须查明原因，重新抽真空。密闭性检查后，即可进行溶解气体的分离。将橡皮管 10 (管中应预先充满待取水样，以防空气进入真空中) 插入待取水源中，打开弹簧夹 5 将水样引入真空瓶 2 中；当水样体积达 3000mL 标记处时，关闭弹簧夹 5，拔掉橡皮管 10，同时接上事先已充满水样的集气管 11 等排水集气装置(图 3b)；打开弹簧夹 6，使大气进入球胆；此时，溶解气体集中于瓶颈处。打开弹簧夹 5 和集气管 11 的上、下旋塞 15、16 (旋塞上应涂以高真空油脂)，借助降低下口瓶 12 的位置，将瓶颈处的溶解气体引入集气管 11 中(集气管的体积应与水样中溶解气体的多少相匹配)；待溶解气体完全抽出后，关闭弹簧夹 5 及集气管上的旋塞 15、16。进行上述一次操作，水中溶解气体尚不能完全分离。因此，须用真空泵再次将球胆抽成真空。此时，瓶中水样又恢复到 3000mL 标记处，瓶中再次形成低压；将球胆从新充入空气，仍用排水集气法将分离出的溶解气体收集在集气管中。如此反复分离 3—5 次，则可基本上分离完全。然后将集气管用石蜡密

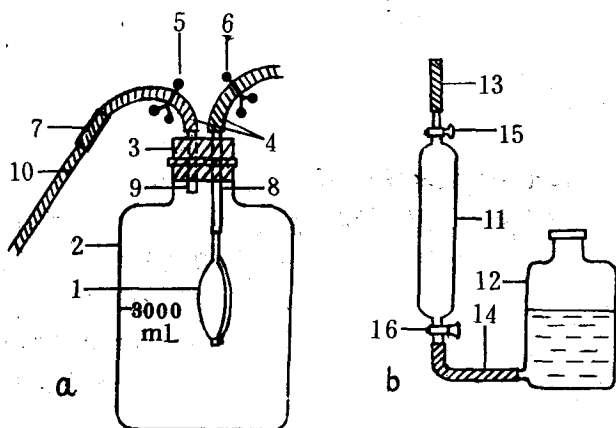


图 3

1—橡皮球胆；2—玻璃瓶；3—橡皮塞；4、10、13、14—橡皮管；5、6—弹簧夹；7—橡皮管接头；8、9—紫铜管；11—集气管；12—下口瓶；15、16—集气管旋塞

封, 贴上标签, 注明水温、大气温度、取样时气压、溶解气体体积及取样毫升数, 速送实验室分析。实验室只接收分离后的气样, 不接收水样。

10. 测氨水样的采取

在条件允许的情况下, 应尽可能利用预先抽成真空的玻璃扩散器(见图4)直接从水源处取样。取样时, 将真空扩散器的水平进水口沉入水中, 然后打开弹簧夹3, 水即被吸入扩散器中, 吸至100mL刻度时关闭弹簧夹3, 并记录取样时间(年、月、日、时、分)。取样时勿使扩散器的进水口露出水面, 以免吸入空气; 取好的样品, 应尽量避免震动。由于氨的半衰期比较短, 为保证分析的准确性, 最好在取样后24h内进行测定, 如条件不允许时, 最多也不得超过3d。

如没有扩散器, 亦可用500mL玻璃瓶, 取满水样(不留空隙), 密封, 记录取样时间, 尽快送到实验室。

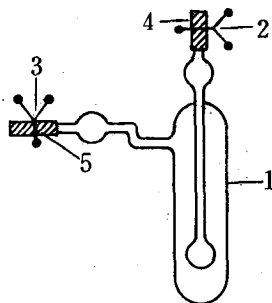


图4

1—玻璃扩散器; 2、3—弹簧夹;
4、5—橡皮管

11. 一般细菌检验水样的采取

一般细菌分析的水样, 所需体积为100—200mL。取样前, 对玻璃容器要做严格的灭菌处理。采样时, 要直接取有代表性的样品; 不需用水样洗瓶, 严防污染。采样后, 瓶内应留有一定空间, 密封, 并于0—10°C的暗处保存, 或将样品放在有冰块的容器中运送。在有冷藏的条件下, 最多不得超过24h送到实验室, 若无冷藏条件, 则应在6—9h内送到实验室。

12. 测定氢氧同位素的水样

取水样100mL于硬质玻璃瓶中(尽量注满, 不留空隙), 密封, 送实验室供测定氢、氧稳定同位素用。

取水样 1L 于玻璃瓶中，密封，记录取样日期（年、月、日），供测定用。

五、送样要求

(1) 水样一经采取后，应存放在阴凉处，并及时送实验室。虽然对有些组分采取了保护措施，但只能延缓水质变化，却不能终止其变化。在运送过程中，应注意防震、防冻、防晒。

(2) 采取需要加入保护剂的样品时，必须严守规定，包括加入试剂的剂量、浓度、纯度、加入的顺序和方法等。

(3) 送样单位送样时，应详细填写送样单；实验室接收样品时，要检查核对，编号登记，凡不符合采样要求的样品，不予接收。

六、采样所需试剂及制备

(1) 氢氧化钠：优级纯。

(2) 硝酸：优级纯（要检测其中微量元素的含量）。

(3) 硫酸：优级纯。

(4) 碳酸钙的纯制：将化学纯碳酸钙或通过 0.2mm 筛孔的大理石粉末 100g 置于 1L 量筒或烧杯内，加入煮沸过的冷蒸馏水，搅拌数分钟后放置过夜。倒出上层清液，加入煮沸过的冷蒸馏水搅拌，再放置过夜。如此反复处理 4—5 次。将所得粉末在 105—110℃ 温度下烘干，然后贮藏在玻璃瓶中备用。

(5) 20% 醋酸锌溶液：称取 20g 醋酸锌（2 个结晶水）溶于 100mL 蒸馏水中。

表 1 一些测定项目样品的保存方法

测定项目	最少采样量 (mL)	盛样容器	保存方法	允许保存时间 (d)	备 注
Eh	100	G, P	4℃	2	最好现场测定
NO_3^-	100	G, P	原样保存	1/3	最好现场测定或开瓶后立即测定
pH, NH_4^+	100	G, P	原样保存	3	
K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} F^-	500	G, P	原样保存	30	对矿化度高的重碳酸型水, HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 游 CO_2 应在现场测定
Fe^{3+} , Fe^{2+}	250	G, P	加入硫酸-硫酸铵	30	现场固定
侵蚀性 CO_2	250	G, P	加入碳酸钙	30	现场固定
磷酸盐	100	G	加硝酸酸化, 使 $\text{pH} \leq 2$	10	现场固定
可溶性硅酸	100	P	含量 $< 100\text{mg/L}$ 时, 原样保存; $> 100\text{mg/L}$ 时, 酸化, 使 $\text{pH} \leq 2$	20	现场固定
NO_2^-	100	G, P	原样或 $\text{pH} \leq 2$	20	
总铬	100	G, P	加硝酸酸化, 使 $\text{pH} \leq 2$	30	现场固定
六价铬	100	G, P	原样保存	30	
Mo, Se, As	100	G, P	原样或加酸, 使 $\text{pH} \leq 2$	15	
Li, Rb, Cs Ba, Sr	200	G, P	原样或加酸, 使 $\text{pH} \leq 2$	30	
微量金属	1000	G, P	加硝酸; 使 $\text{pH} \leq 2$	7	现场固定