



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 91.1-2019

部分代替 HJ/T 91-2002

污水监测技术规范

Technical specifications for wastewater monitoring

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-12-24 发布

2020-03-24 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 采样点位..... | 2 |
| 6 监测采样..... | 3 |
| 7 样品保存、运输和交接..... | 7 |
| 8 监测项目与分析方法..... | 7 |
| 9 监测数据处理..... | 8 |
| 10 质量保证与质量控制..... | 10 |
| 附录 A（资料性附录） 常用污水监测项目的采样和水样保存要求..... | 13 |

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》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，保护生态环境，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，采样点位，监测采样，样品保存、运输和交接，监测项目与分析方法，监测数据处理，质量保证与质量控制等技术要求。

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：

——增加了监测方案制定的内容；

——增加了附录A，给出常用污水监测项目的采样和水样保存要求；

——删除了建设项目污水处理设施竣工环境保护验收监测、应急监测、资料整编等内容；

——修改了适用范围、术语和定义中污水内容的相关表述；

——完善了采样点位、监测采样、分析方法、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）中涉及污水监测的部分废止。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站、江苏省南京环境监测中心、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2019年12月24日批准。

本标准自2020年3月24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，采样点位，监测采样，样品保存、运输和交接，监测项目与分析方法，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或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，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
- HJ 168 环境监测 分析方法标准制修订技术导则
- HJ 630 环境监测质量管理技术导则
- HJ/T 92 水污染物排放总量监测技术规范
- HJ/T 372 水质自动采样器技术要求及检测方法
- 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）
- CJ/T 3008.1 城市排水流量堰槽测量标准 三角形薄壁堰
- CJ/T 3008.2 城市排水流量堰槽测量标准 矩形薄壁堰
- CJ/T 3008.3 城市排水流量堰槽测量标准 巴歇尔量水槽
- CJ/T 3008.4 城市排水流量堰槽测量标准 宽顶堰
- CJ/T 3008.5 城市排水流量堰槽测量标准 三角形剖面堰
- RB/T 214 检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

污水集中处理设施 concentrated wastewater treatment facilities

为两家及两家以上排污单位提供污水处理服务的污水处理设施，包括各种规模和类型的城镇污水集中处理设施、工业集聚区（经济技术开发区、高新技术产业开发区、出口加工区等各类工业园区）污水集中处理设施，以及其他由两家及两家以上排污单位共用的污水处理设施等。

3.2

瞬时水样 instantaneous sample

从污水中随机手工采集的单一水样。

3.3

等时混合水样 equal time composite 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。

3.4

等比例混合水样 equal proportional composite 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。

3.5

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。

3.6

全程序空白样品 whole program blank sample

将实验用水代替实际样品，置于样品容器中并按照与实际样品一致的程序进行测定。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、运输以及所有的分析步骤等。

3.7

实验室空白样品 laboratory blank sample

将实验用水代替实际样品，按照与实际样品一致的分析步骤进行测定。

4 监测方案制定

监测方案的主要内容包括但不限于：监测目的、监测点位、监测项目、监测方法、采样频次、采样器材、现场测试仪器、样品保存、运输和交接、采样安全以及监测质量保证和质量控制措施等。

5 采样点位

5.1 排放口设置要求

5.1.1 排放口应满足现场采样和流量测定的要求，原则上设在厂界内，或厂界外不超过10 m 的范围内。

5.1.2 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，须设置一段能满足采样条件和流量测量

的明渠。

5.1.3 污水面在地面以下超过 1 m 的排放口，应配建取样台阶或梯架。监测平台面积应不小于 1 m²，平台应设置不低于 1.2 m 的防护栏。

5.1.4 排放口应按照 GB 15562.1 的要求设置明显标志，并应加强日常管理和维护，确保监测人员的安全，经常进行排放口的清障、疏通工作；保证污水监测点位场所通风、照明正常；产生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。

5.1.5 经生态环境主管部门确认的排放口不得随意改动。因生产工艺或其他原因需变更排放口时，须按 5.1.1~5.1.4 的要求重新确认。

5.2 监测点位设置

5.2.1 污染物排放监测点位

在污染物排放（控制）标准规定的监控位置设置监测点位。

对于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，根据环境管理要求确定的应在车间或生产设施排放口监控的水污染物，在含有此类水污染物的污水与其他污水混合前的车间或车间预处理设施的出水口设置监测点位，如果含此类水污染物的同种污水实行集中预处理，则车间预处理设施排放口是指集中预处理设施的出水口。如环境管理有要求，还可同时在排污单位的总排放口设置监测点位。

对于其他水污染物，监测点位设在排污单位的总排放口。如环境管理有要求，还可同时在污水集中处理设施的排放口设置监测点位。

5.2.2 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进水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进水口和污水处理单元的出水口设置监测点位。

5.2.3 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；如环境管理要求雨水经处理后排放的，监测点位按 5.2.1 设置。

6 监测采样

6.1 监测准备

6.1.1 采样器材和现场测试仪器的准备

6.1.1.1 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，如要求不明确时，可按照附录 A 执行。

6.1.1.2 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。采样器具可选用聚乙烯、不锈钢、聚

四氟乙烯等材质，样品容器可选用硬质玻璃、聚乙烯等材质。

6.1.1.3 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生物死亡或促进生物生长的化学物质。

6.1.1.4 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。

6.1.1.5 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。

6.1.2 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、标签、安全防护用品等辅助用品。

6.2 现场监测调查

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

现场监测调查内容包括：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、污水处理设施处理工艺、污水处理设施运行是否正常及运行负荷、污水排放去向及排放规律等。

6.3 采样方式和采样频次

6.3.1 采样方式

6.3.1.1 基本要求

采集的水样应具有代表性，能反映污水的水质情况，满足水质分析的要求。水样采集方式可通过手工或自动采样，自动采样时所用的水质自动采样器应符合 HJ/T 372 的相关要求。

6.3.1.2 瞬时采样

下列情况适用瞬时采样：

- a) 所测污染物性质不稳定，易受到混合过程的影响；
- b) 不能连续排放的污水，如间歇排放；
- c) 需要考察可能存在的污染物，或特定时间的污染物浓度；
- d) 需要得到污染物最高值、最低值或变化情况的数据；
- e) 需要得到短期（一般不超过 15 min）的数据以确定水质的变化规律；
- f) 需要确定水体空间污染物变化特征，如污染物在水流的不同断面和（或）深度的变化情况；
- g) 污染物排放（控制）标准等相关环境管理工作中规定可采集瞬时水样的情况。

当排污单位的生产工艺过程连续且稳定，有污水处理设施并正常运行，其污水能稳定排放的（浓度变化不超过 10%），瞬时水样具有较好的代表性，可用瞬时水样的浓度代表采样

时间段内的采样浓度。

6.3.1.3 混合采样

下列情况适用混合采样：

- a) 计算一定时间的平均污染物浓度；
- b) 计算单位时间的污染物质量负荷；
- c) 污水特征变化大；
- d) 污染物排放（控制）标准等相关环境管理工作中规定可采集混合水样的情况。

混合采样包括等时混合水样和等比例混合水样两种。

当污水流量变化小于平均流量的 20%，污染物浓度基本稳定时，可采集等时混合水样。

当污水的流量、浓度甚至组分都有明显变化，可采集等比例混合水样。等比例混合水样一般采用与流量计相连的水质自动采样器采集，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。

6.3.2 采样频次

6.3.2.1 排污单位的排污许可证、相关污染物排放（控制）标准、环境影响评价文件及其审批意见、其他相关环境管理规定等对采样频次有规定的，按规定执行。

6.3.2.2 如未明确采样频次的，按照生产周期确定采样频次。生产周期在 8 h 以内的，采样时间间隔应不小于 2 h；生产周期大于 8 h，采样时间间隔应不小于 4 h；每个生产周期内采样频次应不少于 3 次。如无明显生产周期、稳定、连续生产，采样时间间隔应不小于 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。雨水排放口有明显水流动时，可采集一个或多个瞬时水样。

6.3.2.3 为确认自行监测的采样频次，排污单位也可在正常生产条件下的一个生产周期内进行加密监测：周期在 8 h 以内的，每小时采 1 次样；周期大于 8 h 的，每 2 h 采 1 次样；但每个生产周期采样次数不少于 3 次；采样的同时测定流量。

6.4 采样位置

采样位置应在污水混合均匀的位置，如计量堰跌水处、巴歇尔量水槽喉管处等。

6.5 样品采集

6.5.1 采样前要认真检查采样器具、样品容器及其瓶塞（盖），及时维修并更换采样工具中的破损和不牢固的部件。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。

6.5.2 到达监测点位，采样前先将采样容器及相关工具排放整齐。

6.5.3 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。

- 6.5.4 采样前先用水样荡涤采样容器和样品容器 2~3 次。
- 6.5.5 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、保存期限和采集的水样体积等，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。
- 6.5.6 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，同步填写现场记录。
- 6.5.7 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，应详细记录实际情况。

6.5.8 其他要求

- a) 部分监测项目采样前不能荡洗采样器具和样品容器，如动植物油类、石油类、挥发性有机物、微生物等；
- b) 部分监测项目在不同时间采集的水样不能混合测定，如水温、pH 值、色度、动植物油类、石油类、生化需氧量、硫化物、挥发性有机物、氰化物、余氯、微生物、放射性等；
- c) 部分监测项目保存方式不同，须单独采集储存，如动植物油类、石油类、硫化物、挥发酚、氰化物、余氯、微生物等；
- d) 部分监测项目采集时须注满容器，不留顶上空间，如生化需氧量、挥发性有机物等。

6.6 现场监测项目的测定

6.6.1 现场监测项目的测定

水温、pH 值等能在现场测定的监测项目或分析方法中要求须在现场完成测定的监测项目，应在现场测定。

6.6.2 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的，可采用流量计的流量值。采用明渠流量计测定流量，应按照 CJ/T 3008.1~5 等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，排放口处须有 3~5 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。

6.6.3 水样感官指标的描述

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

6.7 现场记录

现场记录应包含以下内容：监测目的、排污单位名称、气象条件、采样日期、采样时间、现场测试仪器型号与编号、采样点位、生产工况、污水处理设施处理工艺、污水处理设施运

行情况、污水排放量/流量、现场测试项目和监测方法、水样感官指标的描述、采样项目、采样方式、样品编号、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。

6.8 采样安全

现场监测人员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，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，必要时穿戴救生衣。

7 样品保存、运输和交接

7.1 样品保存与运输

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分析测试。如要求不明确时，可按照附录 A 执行。

7.1.2 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。

7.1.3 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。

7.2 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，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 监测项目与分析方法

8.1 监测项目

8.1.1 排污单位的污水监测项目应按照排污许可证、污染物排放（控制）标准、环境影响评价文件及其审批意见、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。

8.1.2 各级生态环境主管部门或排污单位可根据本地区水环境质量改善需求、污染源排放特征等条件，增加监测项目。

8.2 分析方法

8.2.1 监测项目分析方法应优先选用污染物排放（控制）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 HJ 168 的要求进行方法确认和验证。

8.2.2 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。

8.2.3 除分析方法有规定的，污水分析前须摇匀取样，不能过滤或澄清。

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 6.2、6.7 的相关内容执行。

9.1.1.2 交接记录

交接记录按 7.2 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。

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 原始记录表格应有统一编号，个人不得擅自销毁或损坏，用毕按期归档保存。

9.1.2.3 原始记录应及时记录，不得以回忆方式填写或转誊。

9.1.2.4 原始记录可采取纸质或电子介质的方式。采用电子介质方式记录时，存储的原始记录应采取适当措施备份保存，保证可追溯和可读取，防止记录丢失、失效或篡改。

9.1.2.5 纸质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，应在错误的数字上划以斜线，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”。

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

9.1.2.7 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 分析结果的表示按照分析方法中的要求执行。

9.2.2 分析结果有效数字所能达到的小数点后位数，应与分析方法检出限的保持一致；分析结果的有效数字一般不超过3位。

9.2.3 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）。

9.2.4 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。

9.2.5 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。

9.2.6 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。

9.2.7 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

数值修约规则执行 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 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。

9.6 监测结果的表示方法

9.6.1 监测结果的表示应根据相关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。

9.6.2 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，报使用的“方法检出限”，并加标志位“L”表示。

9.7 监测数据的处理

对低于分析方法检出限的有效测定结果，按以下原则进行数据处理：

- a) 日均浓度值统计时以 1/2 方法检出限参与计算；
- b) 总量统计时按 HJ/T 92 执行；
- c) 对于某一类污染物的测定，如果每个分项项目的监测结果均小于方法检出限，在填报总量的结果时，可表述为“未检出”检并备注出每个分项项目的方法检出限；当其中某一个或某几个分项的监测结果大于方法检出限时，总量的结果为所有分项之和，低于方法检出限的分项以 0 计。

10 质量保证与质量控制

10.1 质量保证

从事污水监测的组织机构、监测人员、监测仪器与设备设施等按 RB/T 214、HJ 630、HJ/T 373 等相关内容执行。

10.2 采样质量控制

10.2.1 基本要求

对不同的监测项目，按选用分析方法中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。

10.2.2 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，空白测定值应满足分析方法中的要求，一般应低于方法检出限。如分析方法中未明确，每批次水样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,掌握全过程操作步骤和环境条件对样品的影响。

10.2.3 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,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、动植物油类、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%的现场平行样品(自动采样除外),样品数量较少时,每批次水样至少做1份样品的现场平行样品。当现场平行样品测定结果差异较大时,应对水样进行复核,检查采样和分析过程对结果的影响。

10.3 实验室分析质量控制

10.3.1 实验室空白样品

每批次水样分析时,空白样品对被测项目有响应的,至少做2个实验室空白,测定结果应满足分析方法中的要求,一般应低于方法检出限。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。

10.3.2 校准曲线控制

监测项目的校准曲线(包括工作曲线和标准曲线)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。

校准曲线需定期核查,不得长期使用,不同实验人员、实验仪器之间不得相互借用。

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须与样品测定同时进行。

校准曲线相关系数 r 按照分析方法中的要求确定。如分析方法中未规定,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。

10.3.3 精密度控制

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。

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;平行双样测定值均低于测定下限的,不作相对偏差的计算要求。

一组测量值的精密度用标准偏差或相对标准偏差表示。

10.3.4 准确度控制

10.3.4.1 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。

10.3.4.2 标准样品/有证标准物质测定

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，须另行配制。

10.3.4.3 加标回收

加标回收试验包括基体加标及基体加标平行等。

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~3 倍，但加标后的总浓度应不超过校准曲线的线性范围。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。

10.3.5 其他

实验室其他质量控制措施的相关内容执行 HJ 630。

附录 A
(资料性附录)

常用污水监测项目的采样和水样保存要求

如监测项目采用的分析方法中未明确采样容器材质、保存剂及其用量、保存期限和采集的水样体积等内容时，可按表 A.1 执行。

表 A.1 常用污水监测项目的采样和保存技术

| 序号 | 项目 | 采样容器 ¹ | 采集或保存方法 | 保存期限 ² | 建议采样量 ³ (ml) | 备注 |
|----|-----------|-------------------|---|-------------------|-------------------------|----|
| 1 | pH 值 | P 或 G | | 12 h | 250 | |
| 2 | 色度 | P 或 G | | 12 h | 1000 | |
| 3 | 悬浮物 | P 或 G | 冷藏 ^a , 避光 | 14 d | 500 | |
| 4 | 五日生化需氧量 | 溶解氧瓶 | 冷藏 ^a , 避光 | 12 h | 250 | |
| | | P | -20℃ 冷冻 | 30 d | 1000 | |
| 5 | 化学需氧量 | G | H ₂ SO ₄ , pH≤2 | 2 d | 500 | |
| | | P | -20℃ 冷冻 | 30 d | 100 | |
| 6 | 氨氮 | P 或 G | H ₂ SO ₄ , pH≤2 | 24 h | 250 | |
| | | P 或 G | H ₂ SO ₄ , pH≤2, 冷藏 ^a | 7 d | 250 | |
| 7 | 总氮 | P 或 G | H ₂ SO ₄ , pH≤2 | 7 d | 250 | |
| | | P | -20℃ 冷冻 | 30 d | 500 | |
| 8 | 总磷 | P 或 G | HCl, H ₂ SO ₄ , pH≤2 | 24 h | 250 | |
| | | P | -20℃ 冷冻 | 30 d | 250 | |
| 9 | 石油类和动植物油类 | G | HCl, pH≤2 | 7 d | 500 | |
| 10 | 挥发酚 | G | H ₃ PO ₄ , pH 约为 2, 用 0.01~0.02 g 抗坏血酸除去残余氯 | 24 h | 1000 | |
| 11 | 总有机碳 | G | H ₂ SO ₄ , pH≤2 | 7 d | 250 | |

| 序号 | 项目 | 采样容器 ¹ | 采集或保存方法 | 保存期限 ² | 建议采样量 ³ (ml) | 备注 |
|----|----------|-------------------|--|-------------------|-------------------------|------------------|
| | | P | -20℃冷冻 | 30 d | 100 | |
| 12 | 阴离子表面活性剂 | P 或 G | | 24 h | 250 | |
| | | 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 | 急性毒性 | G (带聚四氟乙烯衬垫瓶盖) | 水样充满采样瓶, 采样后密封瓶口, 冷藏 ^a | 24 h | | |
| 15 | 氟化物 | P | 冷藏 ^a , 避光 | 14 d | 250 | |
| 16 | 氯化物 | P 或 G | 冷藏 ^a , 避光 | 30 d | 250 | |
| 17 | 余氯 | P 或 G | 避光 | 5 min | 500 | 最好在采集后 5 分钟内现场分析 |
| 18 | 二氧化氯 | P 或 G | 避光 | 5 min | 500 | 最好在采集后 5 分钟内现场分析 |
| 19 | 溴化物 | P 或 G | 冷藏 ^a , 避光 | 14 h | 250 | |
| 20 | 碘化物 | P 或 G | NaOH, pH 约为 12 | 14 h | 250 | |
| 21 | 单质磷 | P 或 G | pH 6~7 | 48 h | | |
| 22 | 磷酸盐 | P 或 G | NaOH, H ₂ SO ₄ 调 pH 约为 7, CHCl ₃ 0.5% | 7 d | 250 | |
| 23 | 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 EDTA 3 ml, 滴加饱和 Zn (AC) ₂ 至胶体产生, 常温蔽光 | 24 h | 250 | |
| 24 | 硫酸盐 | P 或 G | 冷藏 ^a , 避光 | 30 d | 250 | |
| 25 | 硫氰酸盐 | G | 1 L 水样中加入 2.5 g Na ₂ SO ₃ , 在不断摇动下加 100 g/L NaOH 溶液调至 pH ≥ 12, 冷藏 ^a | 24 h | | |
| 26 | 硝酸盐氮 | P 或 G | 冷藏 ^a , 避光 | 24 h | 250 | |

| 序号 | 项目 | 采样容器 ¹ | 采集或保存方法 | 保存期限 ² | 建议采样量 ³ (ml) | 备注 |
|----|-------|-------------------|--|-------------------|-------------------------|------------------|
| | | P 或 G | HCl, pH 1~2 | 7 d | 250 | |
| | | P | -20℃冷冻 | 30 d | 250 | |
| 27 | 亚硝酸盐氮 | P 或 G | 冷藏 ^a , 避光 | 24 h | 250 | |
| 28 | 氰化物 | P 或 G | NaOH, pH≥9, 冷藏 ^a | 7 d | 250 | 如果硫化物存在, 保存 12 h |
| 29 | 汞 | P 或 G | HCl1%, 如水样为中性, 1 L 水样中加浓 HCl10 ml | 14 d | 250 | |
| 30 | 铬 | P 或 G | HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml | 30 d | 100 | |
| 31 | 六价铬 | P 或 G | NaOH, pH 8~9 | 14 d | 250 | |
| 32 | 银 | P 或 G | HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10ml | 14 d | 250 | |
| 33 | 铍 | P 或 G | HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml | 14 d | 250 | |
| 34 | 钠 | P | HNO ₃ , 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml | 14 d | 250 | |
| 35 | 镁 | P 或 G | HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml | 14 d | 250 | |
| 36 | 钾 | P | HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml | 14 d | 250 | |
| 37 | 钙 | P 或 G | HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml | 14 d | 250 | |
| 38 | 锰 | P 或 G | HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml | 14 d | 250 | |
| 39 | 铁 | P 或 G | HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml | 14 d | 250 | |
| 40 | 镍 | P 或 G | HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml | 14 d | 250 | |
| 41 | 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 | |
| 42 | 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 | |

| 序号 | 项目 | 采样容器 ¹ | 采集或保存方法 | 保存期限 ² | 建议采样量 ³ (ml) | 备注 |
|----|-----|-------------------|--|-------------------|-------------------------|----|
| 43 | 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 | |
| 44 | 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 | |
| 45 | 铊 | 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 | |
| 46 | 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 | |
| 47 | 硼 | P | HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml | 14 d | 250 | |
| 48 | 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 | |
| 49 | 锂 | P | HNO ₃ , pH1~2 | 30 d | 100 | |
| 50 | 钒 | P | HNO ₃ , pH1~2 | 30 d | 100 | |
| 51 | 钴 | P 或 G | HNO ₃ , pH1~2 | 30 d | 100 | |
| 52 | 铝 | P 或 G | HNO ₃ , pH1~2 | 30 d | 100 | |
| 53 | 铊 | P 或 G | HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml | 14 d | 1000 | |
| 54 | 钼 | P 或 G | HNO ₃ , pH1~2 | 14 d | | |
| 55 | 烷基汞 | P | 如在数小时内样品不能分析, 应在样品瓶中预先加入 CuSO ₄ , 加入量为每升 1 g (水样处理时不再加入), 冷藏 ^a | | 2500 | |
| 56 | 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 | |

| 序号 | 项目 | 采样容器 ¹ | 采集或保存方法 | 保存期限 ² | 建议采样量 ³ (ml) | 备注 |
|----|---------------------|--------------------------|--|-----------------------|-------------------------|--|
| 57 | 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) 5 d (测定) | 1000~3000 | |
| 58 | 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 ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O |
| 59 | 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 | |
| 60 | 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 | |
| 61 | 挥发性卤代烃 | G (棕色, 带聚四氟乙烯瓶盖) | 如果水样含有余氯, 向采样瓶中加入 0.3~0.5 g 抗坏血酸或 Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O。采样时样品沿瓶壁注入, 防止气泡产生, 水样充满后不留液上空间, 冷藏 ^a | 7 d | 40 | 所有样品均采集平行样 |
| 62 | 甲醛 | G | 加入 0.2~0.5 g/L Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O 除去残余氯, 冷藏 ^a , 避光 | 24 h | 250 | |
| 63 | 三氯乙醛 | G | 中性条件下冷藏 ^a | 3 d | | |
| 64 | 丙烯醛 | G (棕色, 带聚四氟乙烯衬垫瓶盖) | 采样前须加入 0.3 g 抗坏血酸于样品瓶中; 采集样品时, 应使水样在样品瓶中溢流而不留气泡, 再加入数滴 1+9(V/V) H ₃ PO ₄ 溶液固定, 使样品的 pH 值为 4~5, 冷藏 ^a , 避光 | 5 d | 40 | |
| 65 | 三乙胺 | G | | 24 h | | |
| 66 | 丙烯酰胺 | G (棕色, 带聚四氟乙烯衬垫瓶盖) | 冷藏 ^a , 避光 | 7 d (萃取) 30 d (测定) | 250 | |
| 67 | 酚类 | G | H ₃ PO ₄ , pH 约为 2, 用 0.01~0.02 g 抗坏血酸除 | 24 h | 1000 | |

| 序号 | 项目 | 采样容器 ¹ | 采集或保存方法 | 保存期限 ² | 建议采样量 ³ (ml) | 备注 |
|----|-------------|-------------------------|---|-----------------------|-------------------------|--|
| | | | 去残余氯, 冷藏 ^a , 避光 | | | |
| 68 | 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 | |
| 69 | 胍 | G | HCl, pH 约为 1, 避光 | 24 h | 500 | |
| 70 | 苯系物 | G | 水样充满容器, 并加盖瓶塞, 冷藏 ^a | 14 d | | |
| 71 | 氯苯 | G | 水样充满容器, 并加盖瓶塞, 不得有气泡。冷藏 ^a | 7 d | 1000 | |
| 72 | 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 ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O |
| 73 | 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 ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O |
| 74 | 二噁英类 | 对二噁英类无吸附作用不锈钢或玻璃材质可密封器具 | 4~10℃的暗冷处, 密封遮光 | | | 尽快进行分析测定 |
| 75 | 吡啶 | G | 水样充满容器, 赶出气泡, 塞紧瓶塞 (瓶塞不能使用橡皮塞或木塞), 冷藏 ^a | 48 h | | |
| 76 | 梯恩梯、黑索今、地恩梯 | G (棕色) | 冷藏 ^a , 避光 | 7 d (萃取) 30 d (测定) | | |
| 77 | 彩色显影剂总量 | G (棕色) | 水样充满容器, 避免光、热和剧烈振动; 按 1 L 样品中加入 0.1 g Na ₂ SO ₃ 的比例加入保护剂, 冷藏 ^a | 48 h | | |
| 78 | 显影剂及其氧化物总量 | G (棕色) 或 P | 避免光、热和剧烈振动; 按 1 L 样品中加入 0.1 g Na ₂ SO ₃ 的比例加入保护剂, 冷藏 ^a | 48 h | | |

| 序号 | 项目 | 采样容器 ¹ | 采集或保存方法 | 保存期限 ² | 建议采样量 ³ (ml) | 备注 |
|---|---|-------------------|---|-------------------|-------------------------|--|
| 79 | 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 | 如水样中有余氯，每1 L样品中加入80 mg Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O |
| 80 | 蛔虫卵 | P | 常温下运回实验室，立即进行过滤和沉淀 | | 10 L | |
| 81 | 总α放射性、总β放射性 | P | HNO ₃ ，1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml | 30 d | 2000 | 如果样品已蒸发，不酸化 |
| 82 | 铀 | P | | 30 d | 2000 | |
| <p>注 1：P 为聚乙烯瓶等材质塑料容器，G 为硬质玻璃容器。</p> <p>注 2：h：小时；d：天。</p> <p>注 3：每个监测项目的建议采样量应保证满足分析所需的最小采样量，同时考虑重复分析和质量控制等的需要。</p> <p>^a 冷藏温度范围为：0~5℃。</p> | | | | | | |