

ICS 13.020.40

CCS Z 05

DB4401

广 州 市 地 方 标 准

DB4401/T 243—2024

污染源污水监测现场质量控制技术规范

Technical specifications for on-site quality control of pollution
source wastewater monitoring

2024-01-23 发布

2024-02-23 实施

广州市市场监督管理局 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 现场监测人员	2
5 监测设备与辅助用品	2
6 现场调查	2
7 采样点位与位置	2
8 监测项目与分析方法	3
8.1 监测项目	3
8.2 分析方法	3
9 现场采样与监测	3
9.1 样品采集	3
9.2 现场监测项目的测定	4
9.3 现场记录填写	4
10 样品保存、运输和交接	4
11 现场监测数据审核	5
12 监测过程摄录	5
12.1 摄录内容	5
12.2 摄录要求	5
13 其他	5
附录 A（资料性） 现场调查情况表	6
附录 B（资料性） 便携式快速仪器法测定水质	7
附录 C（资料性） 便携式快速仪器法在现场监测环节的质控应用	17
参考文献	19

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广州市生态环境局提出并归口。

本文件起草单位：广东省广州生态环境监测中心站、深圳准诺检测有限公司。

本文件主要起草人：陈鸿展、张倩华、陈俊文、刘建辉、苏涛、李列波、刘伟佳、朱建雄、张树杰、何俊杰、林媛、柳钢、陈丰妹、邓拓宇、陈佩瑶、彭伟志、唐菲菲、郑海燕、张爱萍、姚海历。

污染源污水监测现场质量控制技术规范

1 范围

本文件规定了污染源污水监测现场质量控制的术语和定义，现场监测人员，监测设备与辅助用品，现场调查，采样点位与位置，监测项目与分析方法，现场采样与监测，样品保存、运输和交接，现场监测数据审核和监测过程摄录等要求。

本文件适用于生态环境监测机构对污染源污水开展执法和日常监管的监测活动。

注：生态环境监测机构是依法成立，依据相关标准或技术规范开展生态环境监测，向社会出具具有证明作用的数据、结果，并能够承担相应法律责任的专业技术机构。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- HJ 91.1 污水监测技术规范
- HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则
- HJ 354 水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N等）验收技术规范
- HJ 355 水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N等）运行技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

污染源 pollution source

向环境排放有毒有害物质或对环境产生有害影响的场所、材料、产品、设备和装置，分为天然污染源和人为污染源。

3.2

污水 wastewater

在生产与生活活动中排放的水的总称。

3.3

全程空白样品 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的样品。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。

3.4

排污单位 enterprises and institutions for sewage discharge

向外环境或公共处理设施排放污染物的企（事）业单位。

4 现场监测人员

- 4.1 现场监测人员应掌握与所处岗位相适应的环境保护基础知识、法律法规、评价标准、监测标准或技术规范、质量控制要求，包括但不限于点位布设、样品采集、现场测试、样品保存与运输等过程的要求。
- 4.2 承担工作前应经培训及能力确认，能力确认方式应包括基础理论、基本技能、样品分析的培训与考核等。
- 4.3 现场测试和采样应至少有 2 名现场监测人员在场。

5 监测设备与辅助用品

- 5.1 根据污染源污水监测的具体任务，应携带必要的监测设备与辅助用品，主要包括：
- a) 水温计、pH 计、流量计等现场测试仪器；
 - b) 满足监测项目分析方法要求的样品容器，如方法未明确的，可根据 HJ 91.1 要求准备；
 - c) 不与水样发生物理化学反应、从而引起水样组分浓度变化的采样器，如重金属采样不得使用不锈钢采样器，挥发性有机物采样不得使用聚乙烯、聚四氟乙烯采样器；
 - d) 样品低温保存箱（温度可控制在 0℃~5℃）、样品箱；
 - e) 样品保存剂；
 - f) 记录表格、标签及样品容器封条（封条不可重复使用，使用后应能易于辨别是否曾被打开）。
- 5.2 现场测试仪器应由经过授权的人员进行操作并对其进行正常维护，保持设备外观整洁，标识齐全有效，定期核查关键性能指标并记录，确保其功能正常，能够满足监测工作要求。
- 5.3 属于国家强制检定的现场测试仪器，应依法送检，检定合格并在有效期内使用；属于非强制检定的现场测试仪器应按照相应的校准规程定期自行校准或核查，或送有资质的计量检定/校准机构进行检定/校准。并对检定/校准结果是否满足方法要求进行确认，经确认满足方法要求方可使用。

6 现场调查

- 6.1 现场监测期间，现场监测人员应对排污单位进行现场监测调查，做好相应记录（见附录 A），由排污单位陪同人员或执法人员签字确认。
- 6.2 现场监测调查主要包括下列内容：
- a) 排污单位名称；
 - b) 监测期间主要产品的生产负荷；
 - c) 污水处理设施的处理工艺、工艺流程及运行情况；
 - d) 污水排放情况及处理负荷；
 - e) 污水排放去向、排放方式；
 - f) 是否存在干扰因素；
 - g) 其它情况说明等。

7 采样点位与位置

- 7.1 排污单位已设置规范排放口时，应在排污单位设置的规范排放口混合均匀处采样；对排放含第一类污染物的污水，应在其产生车间或车间处理设施的排放口、总排放口或法定边界外环境处采样。
- 7.2 排污单位存在其他不符合法律、法规和排放标准规定的其他排放口设置要求的，现场监测人员应

参照排放标准、监测标准和技术规范，根据实际排污情况选择采样点位，并记录说明。

7.3 排污单位有污水处理设施、间歇排污的，经执法人员确认，可在其污水处理后连通外环境的收集（储存、暂存）池（槽、罐、沟）内采样，并记录说明采样点污水是否外排。

7.4 排污单位停产或没有排污，经执法人员确认其曾经持续或间歇排污、而且无可处理相应污染因子防治措施的，经核实生产工艺后，可在其产污环节之后的污水收集（储存、暂存）池（槽、罐、沟）内采样，并记录说明。

7.5 发现暗管，虽无当场排污，经执法人员确认在外环境有该排污单位排放污染物痕迹的，可在此暗管连通的污水收集（储存、暂存）池（槽、罐、沟）内采样，并记录说明。

7.6 在与外界雨水沟（井、渠）交汇前，经执法人员确认不存在倒灌等外界污染时，可在排污单位连通外环境的雨水沟（井、渠）中任何一处采样，并记录说明。

7.7 在污水量过少等不能满足检测要求特殊情况，执法人员现场检查时确需采样的，应在采样记录和出具的报告中说明相关情况。

7.8 现场可采用附录 B 的方法开展污染物和污水去向排查，优化点位布设。

8 监测项目与分析方法

8.1 监测项目

8.1.1 污水监测项目可参考排污许可证、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 可根据生态环境管理部门要求、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：

- a) 优先选用污染物排放（控制）标准中规定的分析方法；
- b) 若适用性满足要求，其他国家、行业标准分析方法也可选用；
- c) 尚无国家、行业标准分析方法的，所选方法应按照 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。

9 现场采样与监测

9.1 样品采集

9.1.1 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。采样方式和采样频次按 HJ 91.1 的相关要求执行。

9.1.2 采样前应检查采样器材是否完好、洁净。用于微生物等组分测试的样品容器应经灭菌处理，在采样前包装应完整，避免采样前造成容器污染。除动植物油、石油类、挥发性有机物、微生物等监测项目外，采样前先用水样荡涤采样容器、样品容器 2 次~3 次，荡涤污水应妥善处理，不得影响样品。监测分析方法、标准另有规定的按相应规定执行。

9.1.3 采样时应去除水面杂物、垃圾等漂浮物，不可搅动水体底部沉积物，采样过程中应避免因接触采样容器及瓶盖的内部而导致样品污染。

9.1.4 污水量过少而又需采样时，可多次采集至洁净储水容器，保证足够容量后分装入样品容器，标准分析方法有特殊要求的项目除外。

9.1.5 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，

应按照监测项目的分析方法要求执行；如分析方法未明确要求，可按照 HJ 91.1 执行。

9.1.6 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。

9.1.7 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；样品数量较少时，每批次至少采集 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。

9.1.8 现场可采用附录 B 的方法对污染物浓度进行判断，采集现场加标样品，加标量一般为样品粗判浓度的 0.5 倍~3 倍，现场加标控制指标可参照分析方法中的要求执行。

9.1.9 现场可采用附录 C 的方法对样品采集、样品保存与运输等环节加强质量控制。

9.1.10 采集样品后，现场监测人员应立即填制样品标签及样品封条。样品标签应贴在样品盛装容器上，样品封条应贴在样品盛装容器封口处。现场监测人员和排污单位陪同人员应在封条上签名并注明封存日期。现场未有排污单位陪同人员或陪同人员不肯配合的，应记录说明。

9.2 现场监测项目的测定

9.2.1 水温、pH 值、流量等能在现场测定的监测项目或分析方法中要求在现场完成测定的监测项目，宜在现场测定，并按照方法要求实施质控措施。

9.2.2 可采用附录 B 的方法对水质进行现场测定。

9.3 现场记录填写

9.3.1 样品采集、现场测试、样品保存与运输等监测活动的记录应在现场及时记录。

9.3.2 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。如原始记录上内容有误需要改正时，应在错误的内容上划以斜线，再将正确内容补写，并在其下方签上姓名及日期。

9.3.3 样品采集时间应具体到分钟。

9.3.4 现场记录应包含以下内容：

- a) 监测目的、排污单位名称、气象条件、采样日期、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、排水去向、排放方式及排放规律；
- b) 现场测试项目和监测方法、现场测试仪器型号与编号、仪器校准情况；
- c) 采样时间、采样点位、水样感官指标的描述、采样方法、采样项目、项目采样量、采样方式、样品编号、保存方法、采样容器材质信息；
- d) 现场测试记录应有监测人员、校核人员、审核人员签名；
- e) 排污单位陪同人员或执法人员签名；
- f) 其他需要说明的有关事项及现场特殊情况等。

10 样品保存、运输和交接

10.1 样品采集后应尽快送实验室分析，确保样品时效性。样品运输前应将容器盖紧。装箱时可采用泡沫塑料等减震材料分隔固定，以防破损，运输箱不能倒置。除防震、避免日光照射和低温运输外，还应防止沾污。

10.2 同一采样点的样品（含质控样品）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。

10.3 现场监测人员与实验室接样人员进行样品交接时，应对样品时效性、完整性和保存条件进行检查

和记录，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。

11 现场监测数据审核

11.1 现场监测人员负责填写原始记录。

11.2 校核人员应检查数据记录是否完整、抄写是否有误、数据是否异常等，并考虑以下因素：监测方法、监测条件、数据的有效位数、数据计算和处理过程、法定计量单位和质量控制数据等。

11.3 审核人员应对数据的准确性、逻辑性、可比性和合理性进行审核，重点考虑以下因素：

- a) 监测点位；
- b) 监测工况；
- c) 与历史数据的比较；
- d) 总量与分量的逻辑关系；
- e) 同一监测点位的同一监测因子，连续多次监测结果之间的变化趋势；
- f) 同一监测点位、同一时间（段）的样品，有关联的监测因子分析结果的相关性和合理性等。

12 监测过程摄录

12.1 摄录内容

12.1.1 每个监测点位均应拍摄照片，照片至少包括如下要素：现场监测人员、监测设备、监测点位排污标识牌（如有）、排污单位陪同人员（如有）、污水是否排放。出现非正常排污、水样异常、现场监测数据超标时，应对异常情况、监测仪器示值进行拍摄。

12.1.2 样品现场添加保存剂、封瓶并贴封条、样品放入冷藏箱（含温度示值）等环节应进行拍摄。

12.1.3 生产状况、污水处理设施运行情况、排污单位陪同人员签名过程（应能识别其正脸）等环节应进行拍摄。

12.1.4 可结合实际需要对监测过程进行录像。

12.2 摄录要求

12.2.1 拍摄时要分清主次，拍摄的角度、构图和方式应能反映监测环节或过程的内容，并具有代表性，避免将监测无关的人员和事物拍入照片。

12.2.2 因恶劣天气、光照不足、设备故障等特殊情况无法拍摄的，应在采样记录注明原因。

12.2.3 摄录资料应与现场监测原始记录内容相互统一，相互印证。

12.2.4 图像资料应清晰，显示拍摄日期。一般情况下照片应不低于 500 万像素，视频清晰度应不低于 720 p。

12.2.5 图像电子文件以 JPEG、TIFF、PDF 为通用格式；视频和多媒体电子文件以 MPEG、AVI 为通用格式。

13 其他

13.1 污水自动监测设备比对监测质量控制措施按 HJ 354、HJ 355 的相关要求执行。

13.2 排污单位自行监测现场质量控制措施可参照附录 A、附录 B、附录 C 执行。

13.3 其他质量控制措施按 HJ 91.1 的相关要求执行。

13.4 原始记录、摄录资料、监测报告等应一并归档保存，档案的保存期限应符合生态环境监测领域相关法律法规和技术文件的规定。

附 录 A
(资料性)
现场调查情况表

现场调查情况表记录格式见表 A.1。

表 A.1 现场调查情况表

单位名称						
现场调查情况	生产工况					
	主要产品	设计产能	实际产量	负荷	备注	
	污水处理设施					
	处理工艺	是否运行	是否存在不正常使用情况		备注	
	污水处理工艺流程示意图：					
	污水排放情况					
	设计污水处理量	实排水量	负荷	排放去向	监测期间是否正在外排	备注
	是否发现存在干扰采样因素					
	是否存在倒灌					
	其它情况					
监测人员：			排污单位陪同人员或执法人员：			
注 1：填写生产负荷最大的 2 个主要产品。 注 2：本表仅供参考，不作硬性要求，各生态环境监测机构可结合自身实际修改表格。						

附 录 B
(资料性)
便携式快速仪器法测定水质

B.1 氨氮的测定**B.1.1 原理与检出限****B.1.1.1 水质便携式快速检测仪器工作原理**

将水样加入至预制试剂管进行显色反应,基于分光光度法通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度,对该物质进行定量分析的方法。

B.1.1.2 化学反应原理

以游离态的氨或铵离子等形式存在的氨氮与纳氏试剂反应生成淡红棕色络合物,该络合物的吸光度与氨氮含量成正比,于波长 $420\text{ nm}\pm 10\text{ nm}$ 处测量吸光度。

B.1.1.3 检出限

当水样体积为5 mL,使用 $\phi 16\text{ mm}$ 比色管时,本方法氨氮的检出限为0.05 mg/L,测定下限为0.20 mg/L(均以N计)。

B.1.2 干扰因素消除

若水样浑浊或有颜色对测定产生干扰时,在测定范围允许的情况下,可通过稀释消除干扰。

B.1.3 试剂和材料

B.1.3.1 实验用水:GB/T 6682,三级。

B.1.3.2 酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):分析纯。

B.1.3.3 氢氧化钠(NaOH):分析纯。

B.1.3.4 碘化钾(KI):分析纯。

B.1.3.5 碘化汞(HgI_2):分析纯。

B.1.3.6 氯化铵(NH_4Cl):优级纯,在 $100\text{ }^\circ\text{C}\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥2 h。

B.1.3.7 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

B.1.3.8 氨氮预制试剂一,酒石酸钾钠溶液, $\rho=50\text{ g/L}$ 。

称取 50.0 g 酒石酸钾钠(B.1.3.2)溶于 1000 mL 水中,加热煮沸以驱除氨,充分冷却后稀释至 1000 mL。或直接购买市售预制试剂。

B.1.3.9 氨氮预制试剂二,纳氏试剂。

称取 16.0 g 氢氧化钠(B.1.3.3),溶于 50 mL 水中,冷却至室温。

称取 7.0 g 碘化钾(B.1.3.4)和 10.0 g 碘化汞(B.1.3.5),溶于水中,然后将此溶液在搅拌下,缓慢加入到上述 50 mL 氢氧化钠溶液中,用水稀释至 100 mL。贮于聚乙烯瓶中,用聚乙烯盖子盖紧,使用时转移至 10 mL 滴瓶中,于暗处存放,有效期 1 年。或直接购买市售预制试剂。

B.1.3.10 氨氮标准贮备液 $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

称取 3.8190 g 氯化铵(B.1.3.6),溶于水中,移入 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线,在 $2\text{ }^\circ\text{C}\sim$

5℃有效期1个月。或直接购买市售有证标准物质。

B.1.3.11 氨氮标准使用液 $\rho=10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

吸取10.00 mL氨氮标准贮备液(B.1.3.10)于1000 mL容量瓶中,加水(B.1.3.1)至标线,混匀。临用前配制。

B.1.3.12 氨氮调零试剂:满足GB/T 6682三级要求的实验室用水。

B.1.3.13 调碱剂:称取1.0 g氢氧化钠(B.1.3.3),溶于100 mL水中,冷却至室温。当测量加入酸性保存剂(硫酸、硝酸、盐酸)的水样时,加入适量调碱剂到水样中,将pH调节到6.0~8.0之间,可用于氨氮检测。

注1: B.1.3.8~B.1.3.13或按仪器说明书给出的试剂配方方法进行配制。

注2: 除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。

B.1.4 仪器和设备

便携式快速检测仪器:具有光源(420 nm \pm 10 nm波长)、滤光片、检测模块、AD放大电路等硬件,适配 ϕ 16 mm比色管,基于分光光度法通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度,对该物质进行定量分析,能够现场快速检测氨氮的检测仪器。

B.1.5 测定步骤

B.1.5.1 仪器调零

仪器测定时,将5.00 mL氨氮调零试剂(B.1.3.12)加入装有1.00 mL氨氮预制试剂一(B.1.3.8)的比色管中,再加入0.10 mL氨氮预制试剂二(B.1.3.9),摇晃均匀显色10 min后于仪器上测量,可用于调零作用。或按照仪器使用说明书进行准备,进行调零。

B.1.5.2 校准曲线绘制

可使用仪器内置的校准曲线进行样品测定,也可自行绘制校准曲线,校准曲线的绘制如下:

分别吸取0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL和2.50 mL氨氮标准使用液(B.1.3.11)至装有1.00 mL氨氮预制试剂一(B.1.3.8)的比色管中,依次补充5.00 mL、4.75 mL、4.50 mL、4.00 mL与2.50 mL水(B.1.3.1)至比色管,各比色管氨氮浓度 ρ 为0.00 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L,再加入0.10 mL氨氮预制试剂二(B.1.3.9),摇晃均匀显色10 min后于仪器上测量吸光度。

以空白校正后的吸光度值为横坐标,以其对应氨氮质量浓度为纵坐标,绘制校准曲线。

B.1.5.3 样品测定

B.1.5.3.1 测定前应确保水样pH值在6.0~8.0之间,必要时采用调碱剂(B.1.3.13)或硫酸(B.1.3.7)进行调节。

B.1.5.3.2 在装有1.00 mL氨氮预制试剂一(B.1.3.8)的比色管中加入5.00 mL水样,再加入0.10 mL氨氮预制试剂二(B.1.3.9),摇晃均匀显色10 min后于仪器上测量,或按照仪器使用说明书进行准备,现场测定。

B.1.5.4 结果计算及表示

直接读取测量结果。经过稀释的样品,读数乘稀释倍数,即为样品的浓度值。

B.1.6 精密度和正确度

B.1.6.1 精密度

6家实验室分别对不同浓度的氨氮有证标准溶液进行精密度实验，氨氮的室内相对标准偏差的范围为0.47%~3.3%；室间相对标准偏差范围为2.4%~3.1%。

B.1.6.2 正确度

6家实验室分别对不同浓度的氨氮有证标准溶液进行正确度实验，得到氨氮的相对误差为-3.9%~5.8%。

6家实验室分别对不同浓度的氨氮实际水样加标进行正确度实验，得到氨氮的回收率范围为94.2%~103%。

B.1.7 质量保证

B.1.7.1 应每月对仪器进行校准曲线绘制，校准曲线回归方程的相关系数 ≥ 0.995 。

B.1.7.2 每连续测定20个样品或每批次(≤ 20 个样品/批)应带1个中间校核点，中间校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过10%。

B.1.7.3 每连续测定20个样品或每批次(≤ 20 个样品/批)应分析1个有证标准样品或标准物质，测定结果应在保证值范围内。

B.1.7.4 每20个样品或每批次(≤ 20 个样品/批)应分析1个平行样，测定结果相对偏差应不超过20%。

B.1.8 注意事项

若调碱剂(B.1.3.13)或硫酸(B.1.3.7)加入体积大于样品体积的1%，样品体积应进行校正。校正后的浓度 C_1 按式(B.1)计算。

$$C_1 = \frac{C_2(V_1+V_2)}{V_1} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

C_1 ——校正后浓度(mg/L)；

C_2 ——样品浓度测定值(mg/L)；

V_1 ——水样体积量(mL)；

V_2 ——调碱剂或硫酸加入量(mL)。

B.2 磷酸盐的测定

B.2.1 原理与检出限

B.2.1.1 水质便携式快速检测仪器工作原理

将水样加入至预制试剂管进行显色反应，基于分光光度法通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度，对该物质进行定量分析的方法。

B.2.1.2 化学反应原理

正磷酸盐(以P计)在酸性介质中、钼盐存在下，与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸，该化合物立即被抗坏血酸还原生成蓝色络合物，于波长700 nm \pm 20 nm处测量吸光度。

B.2.1.3 检出限

当水样体积为5 mL，使用 ϕ 16 mm比色管时，本方法磷酸盐(以P计)的检出限为0.02 mg/L，测定下限为0.08 mg/L。

B.2.2 干扰因素消除

若水样浑浊或有颜色对测定产生干扰时，在测定范围允许的情况下，可通过稀释消除干扰。

B.2.3 试剂和材料

B.2.3.1 实验用水：GB/T 6682，三级。

B.2.3.2 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

B.2.3.3 钼酸铵（ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）：分析纯。

B.2.3.4 酒石酸锑钾（ $\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ）：分析纯。

B.2.3.5 抗坏血酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）：分析纯。

B.2.3.6 磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）：优级纯，在 $100\text{ }^\circ\text{C}\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h。

B.2.3.7 氢氧化钠（ NaOH ）：分析纯。

B.2.3.8 磷酸盐预制试剂一，钼酸盐溶液。

溶解 2 g 钼酸铵（B.2.3.3）于 25 mL 水中。溶解 0.028 g 酒石酸锑钾（B.2.3.4）于 25 mL 水中。将 12 mL 硫酸（B.2.3.2）加入到 38 mL 水中，冷却到室温后在不断搅拌情况下把钼酸铵溶液徐徐加入，再加入酒石酸锑钾溶液并混合均匀，稀释至 100 mL。或直接购买市售预制试剂。

B.2.3.9 磷酸盐预制试剂二，抗坏血酸。

称取 0.021 g 抗坏血酸（B.2.3.5）于塑料管中，避光保存。或直接购买市售预制试剂。

B.2.3.10 磷标准贮备液 $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

称取 4.394 g 磷酸二氢钾（B.2.3.6），溶于水中，移入 1000 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硫酸（B.2.3.2）稀释至标线，有效期 6 个月。可购买市售有证标准物质。

B.2.3.11 磷标准中间液 $\rho=10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

吸取 10.00 mL 磷标准贮备液（B.2.3.10）于 1000 mL 容量瓶中，加水（B.2.3.1）至标线，混匀。临用前配制。

B.2.3.12 磷标准使用液 $\rho=1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

吸取 10.00 mL 磷标准中间液（B.2.3.11）于 100 mL 容量瓶中，加水（B.2.3.1）至标线，混匀。临用前配制。

B.2.3.13 磷酸盐调零试剂：满足 GB/T 6682 三级要求的实验室用水。

B.2.3.14 调碱剂：称取 1.0 g 氢氧化钠（B.2.3.7），溶于 100 mL 水中，冷却至室温。当测量加入酸性保存剂（硫酸、硝酸、盐酸）的水样时，加入适量调碱剂到水样中，将 pH 调节到 6.0~8.0 之间，可用于磷酸盐检测。

注 1：B.2.3.8~B.2.3.14 或按仪器说明书给出的试剂配方方法进行配制。

注 2：除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

B.2.4 仪器设备

便携式快速检测仪器：具有光源（ $700\text{ nm}\pm 20\text{ nm}$ 波长）、滤光片、检测模块、AD 放大电路等硬件，适配 $\Phi 16\text{ mm}$ 比色管，基于分光光度法通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度，对该物质进行定量分析，能够现场快速检测磷酸盐的检测仪器。

B.2.5 测定步骤

B.2.5.1 仪器调零

仪器测定时，将 5.00 mL 磷酸盐调零试剂（B.2.3.13）加入装有 2.00 mL 磷酸盐预制试剂一（B.2.3.8）的比色管中，再加入一份磷酸盐预制试剂二（B.2.3.9），摇晃均匀显色 5 min 后于仪器上测量，可用

于调零作用。或按照仪器使用说明书进行准备，进行调零。

B.2.5.2 校准曲线绘制

可使用仪器内置的校准曲线进行样品测定，也可自行绘制校准曲线，校准曲线的绘制如下：

分别吸取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 和 5.00 mL 磷标准使用液（B.2.3.12）至装有 2.00 mL 磷酸盐预制试剂一（B.2.3.8）的比色管中，依次补充 5.00 mL、4.50 mL、4.00 mL、3.00 mL 与 0.00 mL 水（B.2.3.1）至比色管，各比色管磷浓度 ρ 为 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、1.00 mg/L，再加入一份磷酸盐预制试剂二（B.2.3.9），摇晃均匀显色 5 min 后于仪器上测量吸光度。

以空白校正后的吸光度值为横坐标，以其对应磷酸盐质量浓度为纵坐标，绘制校准曲线。

B.2.5.3 样品测定

B.2.5.3.1 测定前应确保水样 pH 值在 6.0~8.0 之间，必要时采用调碱剂（B.2.3.14）或硫酸（B.2.3.2）进行调节。

B.2.5.3.2 在装有 2.00 mL 磷酸盐预制试剂一（B.2.3.8）的比色管中加入 5.00 mL 水样，再加入一份磷酸盐预制试剂二（B.2.3.9），摇晃均匀显色 5 min 后于仪器上测量，或按照仪器使用说明书进行准备，现场测定。

B.2.5.4 结果计算及表示

直接读取测量结果。经过稀释的样品，读数乘稀释倍数，即为样品的浓度值。

B.2.6 精密度和正确度

B.2.6.1 精密度

6 家实验室分别对不同浓度的磷酸盐有证标准溶液进行精密度实验，磷酸盐的室内相对标准偏差的范围为 0.41%~4.3%；室间相对标准偏差范围为 2.1%~3.7%。

B.2.6.2 正确度

6 家实验室分别对不同浓度的磷酸盐有证标准溶液进行正确度实验，得到磷酸盐的相对误差为 -3.5%~3.9%。

6 家实验室分别对不同浓度的磷酸盐实际水样加标进行正确度实验，得到磷酸盐的回收率范围为 96.2%~105%。

B.2.7 质量保证

B.2.7.1 应每月对仪器进行校准曲线绘制，校准曲线回归方程的相关系数 ≥ 0.995 。

B.2.7.2 每连续测定 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个样品/批）应带 1 个中间校核点，中间校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过 10%。

B.2.7.3 每连续测定 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个样品/批）应分析 1 个有证标准样品或标准物质，测定结果应在保证值范围内。

B.2.7.4 每 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个样品/批）应分析 1 个平行样，测定结果相对偏差应不超过 20%。

B.2.8 注意事项

若调碱剂（B.2.3.14）或硫酸（B.2.3.2）加入体积大于样品体积的 1%，样品体积应进行校正。校正后的浓度 C_1 按式（B.1）计算。

B.3 总氯的测定

B.3.1 原理与检出限

B.3.1.1 水质便携式快速检测仪器工作原理

将水样加入至预制试剂管进行显色反应,基于分光光度法通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度,对该物质进行定量分析的方法。

B.3.1.2 化学反应原理

在 pH 为 6.2~6.5 条件下,存在过量的碘化钾时,单质氯、次氯酸、次氯酸盐和氯胺与 DPD 反应生产红色化合物,于 515 nm±20 nm 波长处测定其吸光度,测得总氯。

B.3.1.3 检出限

当水样体积为 5 mL,使用 ϕ 16 mm 比色管时,本方法总氯的检出限为 0.03 mg/L,测定下限为 0.12 mg/L。

B.3.2 干扰因素消除

若水样浑浊或有颜色对测定产生干扰时,在测定范围允许的情况下,可通过稀释消除干扰。

B.3.3 试剂和材料

B.3.3.1 实验用水:GB/T 6682,三级。

B.3.3.2 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4):分析纯。

B.3.3.3 EDTA 二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):分析纯。

B.3.3.4 N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$):分析纯。

B.3.3.5 碘化钾 (KI):分析纯。

B.3.3.6 碘酸钾 (KIO_3):优级纯,在 120 °C~140 °C 干燥 2 h。

B.3.3.7 氢氧化钠 (NaOH):分析纯。

B.3.3.8 硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84$ g/mL。

B.3.3.9 总氯预制试剂一,磷酸盐缓冲溶液:pH=6.5。

称取 2.40 g 磷酸二氢钾 (B.3.3.2) 溶于 80 mL 水中,再加入 0.5 g EDTA 二钠 (B.3.3.3) 混匀,稀释至 100 mL。或直接购买市售预制试剂。

B.3.3.10 总氯预制试剂二,N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐。

称取 0.010 g N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐 (B.3.3.4) 于塑料管中,避光保存。或直接购买市售预制试剂。

B.3.3.11 总氯预制试剂三,碘化钾溶液, $\rho=200$ g/L。

称取 20.0 g 碘化钾 (B.3.3.5) 溶于 100 mL 水中,稀释至 100 mL。贮于聚乙烯瓶中,用聚乙烯盖子盖紧,使用时转移至 10 mL 滴瓶中,于暗处存放。或直接购买市售预制试剂。

B.3.3.12 碘酸钾标准贮备液 $\rho=1006$ $\mu\text{g/mL}$ 。

称取 1.006 g 碘酸钾 (B.3.3.6),溶于水中,移入 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线,混匀。可购买市售有证标准物质。

B.3.3.13 碘酸钾标准使用液 $\rho=10.06$ $\mu\text{g/mL}$ 。

吸取 10.00 mL 碘酸钾标准贮备液 (B.3.3.12) 于 1000 mL 容量瓶中,加水 (B.3.3.1) 至标线,混匀。临用前配制。相当于 10 $\mu\text{g/mL}$ Cl_2 。

B.3.3.14 总氯调零试剂:满足 GB/T 6682 三级要求的实验室用水。

B.3.3.15 调碱剂:称取 15.0 g 氢氧化钠 (B.3.3.7),溶于 100 mL 水中,冷却至室温。当测量加入酸

性保存剂（硫酸、硝酸、盐酸）的水样时，加入适量调碱剂到水样中，将 pH 调节到 6.0~8.0 之间，可用于总氯检测。

注 1：B.3.3.9~B.3.3.15 或按仪器说明书给出的试剂配方方法进行配制。

注 2：除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。

B.3.4 仪器和设备

便携式快速检测仪器：具有光源（515 nm±20 nm 波长）、滤光片、检测模块、AD 放大电路等硬件，适配 Φ 16 mm 比色管，基于分光光度法通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度，对该物质进行定量分析，能够现场快速检测总氯的检测仪器。

B.3.5 测定步骤

B.3.5.1 仪器调零

仪器测定时，将 5.00 mL 总氯调零试剂（B.3.3.14）加入装有 1.00 mL 总氯预制试剂一（B.3.3.9）的比色管中，依次加入一份的总氯预制试剂二（B.3.3.10），再加入 0.10 mL 的总氯预制试剂三（B.3.3.11），摇晃均匀显色 2 min 后于仪器上测量，可用于调零作用。或按照仪器使用说明书进行准备，进行调零。

B.3.5.2 校准曲线绘制

可使用仪器内置的校准曲线进行样品测定，也可自行绘制校准曲线，校准曲线的绘制如下：

分别吸取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL 和 2.50 mL 碘酸钾标准使用液（B.3.3.13）至装有 1.00 mL 总氯预制试剂一（B.3.3.9）的比色管中，依次补充 5.00 mL、4.75 mL、4.50 mL、4.00 mL、2.50 mL 水（B.3.3.1）至比色管，各比色管氯浓度 ρ 为 0.00 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L，依次加入一份的总氯预制试剂二（B.3.3.10），再加入 0.10 mL 的总氯预制试剂三（B.3.3.11），摇晃均匀显色 2 min 后于仪器上测量吸光度。

以空白校正后的吸光度值为横坐标，以其对于总氯质量浓度为纵坐标，绘制校准曲线。

B.3.5.3 样品测定

B.3.5.3.1 测定前应确保水样 pH 值在 6.0 至 8.0 之间，必要时采用调碱剂（B.3.3.14）或硫酸（B.3.3.8）进行调节。

B.3.5.3.2 在装有 1.00 mL 总氯预制试剂一（B.3.3.9）的比色管中加入 5.00 mL 水样，依次加入一份的总氯预制试剂二（B.3.3.10），再加入 0.10 mL 的总氯预制试剂三（B.3.3.11），摇晃均匀显色 2 min 后于仪器上测量，或按照仪器使用说明书进行准备，现场测定。

B.3.5.4 结果计算及表示

直接读取测量结果。经过稀释的样品，读数乘稀释倍数，即为样品的浓度值。

B.3.6 精密度和正确度

B.3.6.1 精密度

6 家实验室分别对不同浓度的总氯有证标准溶液进行精密度实验，总氯的室内相对标准偏差的范围为 0.56%~4.6%；室间相对标准偏差范围为 0.94%~2.1%。

B.3.6.2 正确度

6家实验室分别对不同浓度的总氯有证标准溶液进行正确度实验,得到总氯的相对误差为-2.5%~4.6%。

6家实验室分别对不同浓度的总氯实际水样加标进行正确度实验,得到总氯的回收率范围为97.7%~103%。

B.3.7 质量保证

B.3.7.1 应每月对仪器进行校准曲线绘制,校准曲线回归方程的相关系数 ≥ 0.995 。

B.3.7.2 每连续测定20个样品或每批次(≤ 20 个样品/批)应带1个中间校核点,中间校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过10%。

B.3.7.3 每连续测定20个样品或每批次(≤ 20 个样品/批)应分析1个有证标准样品或标准物质,测定结果应在保证值范围内。

B.3.7.4 每20个样品或每批次(≤ 20 个样品/批)应分析1个平行样,测定结果相对偏差应不超过20%。

B.3.8 注意事项

测定时,样品应避免强光、振摇和温热。若调碱剂(B.3.3.15)或硫酸(B.3.3.8)加入体积大于样品体积的1%,样品体积应进行校正。校正后的浓度 C_1 按式(B.1)计算。

B.4 六价铬的测定

B.4.1 原理与检出限

B.4.1.1 水质便携式快速检测仪器工作原理

将水样加入至预制试剂管进行显色反应,基于分光光度法通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度,对该物质进行定量分析的方法。

B.4.1.2 化学反应原理

在酸性溶液中,六价铬与二苯基碳酰二肼反应生成紫红色化合物,于波长 $540\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$ 处进行分光光度法测定。

B.4.1.3 检出限

当水样体积为5 mL,使用 $\phi 16\text{ mm}$ 比色管时,本方法六价铬的检出限为0.02 mg/L,测定下限为0.08 mg/L。

B.4.2 干扰因素消除

若水样浑浊或有颜色对测定产生干扰时,在测定范围允许的情况下,可通过稀释消除干扰。

B.4.3 试剂和材料

B.4.3.1 实验用水:GB/T 6682,三级。

B.4.3.2 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

B.4.3.3 磷酸(H_3PO_4): $\rho=1.69\text{ g/mL}$ 。

B.4.3.4 二苯基碳酰二肼($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$):分析纯。

B.4.3.5 氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$):分析纯。

B.4.3.6 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):优级纯,在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥2 h。

B.4.3.7 氢氧化钠(NaOH):分析纯。

B.4.3.8 六价铬预制试剂一,硫磷混酸溶液。

分别移取 0.25 mL 硫酸 (B. 4. 3. 2) 与 0.25 mL 磷酸 (B. 4. 3. 3) 加入至 90 mL 水中, 冷却后稀释至 100 mL。或直接购买市售预制试剂。

B. 4. 3. 9 六价铬预制试剂二, 二苯基碳酰二肼显色剂。

分别称取 0.00056 g 二苯基碳酰二肼 (B. 4. 3. 4) 与 0.033 g 氨基磺酸 (B. 4. 3. 5) 混合均匀, 加入到塑料管中, 避光保存。或直接购买市售预制试剂。

B. 4. 3. 10 六价铬标准贮备液 $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$ 。

称取 2.8290 g 重铬酸钾 (B. 4. 3. 6), 溶于水中, 移入 1000 mL 容量瓶中, 稀释至标线, 混匀。

B. 4. 3. 11 六价铬标准中间液 $\rho=10 \mu\text{g/mL}$ 。

吸取 10.00 mL 六价铬标准贮备液 (B. 4. 3. 10) 于 1000 mL 容量瓶中, 加水 (B. 4. 3. 1) 至标线, 混匀。临用前配制。

B. 4. 3. 12 六价铬标准使用液 $\rho=1 \mu\text{g/mL}$ 。

吸取 10.00 mL 六价铬标准中间液 (B. 4. 3. 11) 于 100 mL 容量瓶中, 加水 (B. 4. 3. 1) 至标线, 混匀。临用前配制。

B. 4. 3. 13 六价铬调零试剂: 满足 GB/T 6682 三级要求的实验室用水。

B. 4. 3. 14 调碱剂: 称取 15.0 g 氢氧化钠 (B. 4. 3. 7), 溶于 100 mL 水中, 冷却至室温。当测量加入酸性保存剂 (硫酸、硝酸、盐酸) 的水样时, 加入适量调碱剂到水样中, 将 pH 调节到 6.0~8.0 之间, 可用于六价铬检测。

注 1: B. 4. 3. 8~B. 4. 3. 14 或按仪器说明书给出的试剂配方方法进行配制。

注 2: 除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

B. 4. 4 仪器和设备

便携式快速检测仪器: 具有光源 (540 nm \pm 10 nm 波长)、滤光片、检测模块、AD 放大电路等硬件, 适配 Φ 16 mm 比色管基于分光光度法通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度, 对该物质进行定量分析, 能够现场快速检测六价铬的检测仪器。

B. 4. 5 测定步骤

B. 4. 5. 1 仪器调零

仪器测定时, 将 5.00 mL 六价铬调零试剂 (B. 4. 3. 13) 加入装有 1.00 mL 六价铬预制试剂一 (B. 4. 3. 8) 的比色管中, 再加入一份六价铬预制试剂二 (B. 4. 3. 9), 摇晃均匀显色 5 min 后于仪器上测量, 可用于调零作用。或按照仪器使用说明书进行准备, 进行调零。

B. 4. 5. 2 校准曲线绘制

可使用仪器内置的校准曲线进行样品测定, 也可自行绘制校准曲线, 校准曲线的绘制如下:

分别吸取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 和 5.00 mL 六价铬标准使用液 (B. 4. 3. 12) 至装有 1.00 mL 六价铬预制试剂一 (B. 4. 3. 8) 的比色管中, 依次补充 5.00 mL、4.50 mL、4.00 mL、3.00 mL 与 0.00 mL 水 (B. 4. 3. 1) 至比色管, 各比色管六价铬浓度 ρ 为 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、1.00 mg/L, 再加入一份六价铬预制试剂二 (B. 4. 3. 9), 摇晃均匀显色 5 min 后于仪器上测量吸光度。

以空白校正后的吸光度值为横坐标, 以其对应六价铬质量浓度为纵坐标, 绘制校准曲线。

B. 4. 5. 3 样品测定

B. 4. 5. 3. 1 测定前应确保水样 pH 值在 6.0~8.0 之间, 必要时采用调碱剂 (B. 4. 3. 14) 或硫酸 (B. 4. 3. 2) 进行调节。

B. 4. 5. 3. 2 在装有 1.00 mL 六价铬预制试剂一 (B. 4. 3. 8) 的比色管中加入 5.00 mL 水样, 再加入一份

六价铬预制试剂二 (B.4.3.9)，摇晃均匀显色 5 min 后于仪器上测量，或按照仪器使用说明书进行准备，现场测定。

B.4.5.4 结果计算及表示

直接读取测量结果。经过稀释的样品，读数乘稀释倍数，即为样品的浓度值。

B.4.6 精密度和正确度

B.4.6.1 精密度

6 家实验室分别对不同浓度的六价铬有证标准溶液进行精密度实验，六价铬的室内相对标准偏差的范围为 0.28%~2.6%；室间相对标准偏差范围为 1.2%~1.9%。

B.4.6.2 正确度

6 家实验室分别对不同浓度的六价铬有证标准溶液进行正确度实验，得到六价铬的相对误差为 -2.6%~2.3%。

6 家实验室分别对不同浓度的六价铬实际水样加标进行正确度实验，得到六价铬的回收率范围为 96.9%~103%。

B.4.7 质量保证

B.4.7.1 应每月对仪器进行校准曲线绘制，校准曲线回归方程的相关系数 ≥ 0.995 。

B.4.7.2 每连续测定 20 个样品或每批次 (≤ 20 个样品/批) 应带 1 个中间校核点，中间校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过 10%。

B.4.7.3 每连续测定 20 个样品或每批次 (≤ 20 个样品/批) 应分析 1 个有证标准样品或标准物质，测定结果应在保证值范围内。

B.4.7.4 每 20 个样品或每批次 (≤ 20 个样品/批) 应分析 1 个平行样，测定结果相对偏差应不超过 20%。

B.4.8 注意事项

若调碱剂 (B.4.3.14) 或硫酸 (B.4.3.2) 加入体积大于样品体积的 1%，样品体积应进行校正。校正后的浓度 C_1 按式 (B.1) 计算。

附录 C

(资料性)

便携式快速仪器法在现场监测环节的质控应用

C.1 工作原理

采用便携式快速检测仪器分别在监测现场、水样送达实验室后测定水样中氨氮、磷酸盐、总氮和六价铬等项目，通过仪器操作系统对上述数据进行比对，判断样品的一致性，保障样品的真实性。便携式快速仪器法检测原理及方法详见附录 B。适用于污染源污水监测过程中，对现场采样、样品保存与运输等环节进行质量控制。

C.2 仪器设备及材料

便携式快速检测仪器及系统：仪器性能要求详见附录 B，仪器操作系统应具备现场检测数据加密、现场与质控检测数据比对的功能。

质控专用管：通过预先将检测所需的几种试剂进行称量、溶解、混合和分装等，得到独立包装、即开即用的 1 对相同的化学试剂产品（记为 A 管、B 管），具体项目反应原理及制作要求详见附录 B（A 管、B 管为对应参数试剂一）。

其它试剂耗材见附录 B。

C.3 工作流程

C.3.1 录入现场信息

根据现场布点情况确定质控点位，在便携式快速检测仪器系统输入行业、污染源污水排放限值、点位等信息。

C.3.2 现场检测

采集质控点位的水样 5.00 mL 加入 A 管，再加入对应参数其他试剂（详见附录 B），摇晃均匀显色完成后进行快速检测，检测数据现场不显示，加密后储存至系统，记为现场检测数据。

注：测定前确保水样 pH 值在 6.0~8.0 之间，必要时采用调碱剂或硫酸进行调节。

C.3.3 质控检测

从送达实验室的质控点位样品中，采用便携式快速检测仪器随机选取一份样品，抽取 5.00 mL 水样加入 B 管，再加入对应参数其他试剂（详见附录 B），摇晃均匀显色完成后进行快速检测，检测结果记为质控检测数据。

注 1：随机选取的质控水样仅限于未添加保存剂，或仅添加硫酸、硝酸、盐酸、氢氧化钠固定剂的水样。

注 2：测定前确保抽取的水样 pH 值在 6.0~8.0 之间，必要时采用调碱剂或硫酸进行调节。

C.3.4 结果与评价

采用便携式快速检测仪器对现场检测与质控检测数据进行解密并比对。当现场检测与质控检测结果均小于等于污水排放限值或均大于污水排放限值时，判定比对结果合格；否则比较两个数据的相对偏差（RD），相对偏差 $\leq 20\%$ 为合格，其余为不合格。

相对偏差计算见式（C.1）。

$$RD(\%) = \frac{|A - B|}{A + B} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(C.1)$$

式中：

RD——相对偏差（%）；

A ——A 管测定值（mg/L）；

B ——B 管测定值（mg/L）。

C.3.5 其它注意事项

如调碱剂或硫酸溶液加入体积大于样品体积的 1%，样品体积应进行校正。校正后的浓度 C_1 按式（B.1）计算。

参 考 文 献

- [1] GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
 - [2] GB/T 7467—1987 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
 - [3] HJ/T 373—2007 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）
 - [4] HJ 493—2009 水质 样品的保存和管理技术规定
 - [5] HJ 494—2009 水质 采样技术指导
 - [6] HJ 535—2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
 - [7] 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
 - [8] HJ 606—2011 工业污染源现场检查技术规范
 - [9] HJ 630—2011 环境监测质量管理技术导则
 - [10] RB/T 214—2017 检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求
 - [11] 国市监检测〔2018〕245号 环境检测机构资质认定生态环境监测机构评审补充要求
 - [12] 国家环境保护总局，《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法：第四版增补版. 北京：中国环境科学出版社，2002.
-