

# 地表水水质自动监测站运行维护 技术要求

(试行)

中国环境监测总站

2019 年 12 月

# 目 次

前 言 .....	II
1 适用范围 .....	1
2 引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 运行维护基本要求 .....	3
5 质量保证与质量控制 .....	4
6 运行维护 .....	8
7 运维档案与记录 .....	12
附录 A 水质自动监测站质控措施检测方法 .....	14
附录 B 实际水样比对——样品采集与保存 .....	17
附录 C 实际水样比对——实验室分析方法 .....	19

## 前 言

为贯彻《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，加强环境管理，规范和指导地表水水质自动监测站运行维护工作，制定本规定。

本要求明确了固定式、简易式、小型式和浮船式水质自动监测站（以下简称水站）运行维护、质量保证与质量控制措施和运行记录等技术要求。

本要求由中国环境监测总站组织制订。

本要求主要起草人：陈亚男、姚志鹏、刘允、李东一、杨凯、王延军、王亮、申田田、何纪平、李旭冉。

本要求由中国环境监测总站解释。

# 地表水水质自动监测站运行维护技术要求

## 1 适用范围

本规定明确了固定式、简易式、小型式和浮船式水质自动监测站（以下简称水站）运行维护、质量保证与质量控制措施和运行记录等技术要求。

本规定适用于固定式、简易式、小型式和浮船式水质自动监测站的质量保证与质量控制以及远程维护、现场维护、应急维护。本规定适用的监测项目为常规五参数、高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮、叶绿素a、蓝绿藻密度等参数，其他监测项目可参照本规定。

## 2 引用文件

本规定内容引用了下列文件中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本规定。

GB 3838	地表水环境质量标准
GB/T 8170	数值修约规则与极限数值的表示和判定
HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ/T 96	pH 水质自动分析仪技术要求
HJ/T 97	电导率水质自动分析仪技术要求
HJ/T 98	浊度水质自动分析仪技术要求
HJ/T 99	溶解氧（DO）水质自动分析仪技术要求
HJ/T 100	高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求
HJ/T 101	氨氮水质自动分析仪技术要求
HJ/T 102	总氮水质自动分析仪技术要求
HJ/T 103	总磷水质自动分析仪技术要求
HJ/T 372	水质自动采样器技术要求及检测方法
HJ 731	近岸海域水质自动监测技术规范
HJ 915	地表水自动监测技术规范（试行）

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本规定。

### 3.1

**固定式水质自动监测站** Stationary water quality automatic monitoring system

指自动监测站站房内部有完善的仪器间、质控间以及生活间等功能区的水站，站房结构一般是砖混结构，简称固定式水站。

### 3.2

**简易式水质自动监测站** Simplified water quality automatic monitoring system

指自动监测站站房内部只有仪器间和质控间功能区，或将监测仪器间和质控间合并建设的水站，简称简易式水站。

### 3.3

#### 小型式水质自动监测站 Small water quality automatic monitoring system

指将一套地表水水质自动监测系统直接集成于一台控制柜或金属箱体中，可直接安装于现场，无需另外的站房建设的水站，其柜体一般由外箱体、内部金工件及附件装配组成，人员无法直接进入内部维护，简称小型式水站。

### 3.4

#### 浮船式水质自动监测站 Floating type automatic monitoring system

指以单体舱式浮船为载体的水质自动监测系统。

### 3.5

#### 跨度 Span

跨度是根据监测项目的水质类别要求监测仪器需满足的测量范围。

当监测项目的水质类别为Ⅰ~Ⅱ类时，跨度范围最大值通常采用Ⅱ类水质标准限值的 2 倍；为Ⅲ~Ⅴ类时，跨度范围最大值通常采用水质类别标准限值的 2 倍；

总磷(湖、库)Ⅰ~Ⅲ类水跨度范围最大值通常为 0.2mg/L；当监测项目无水质标准限值时，跨度范围最大值为监测项目上一周水质平均值的 2 倍。

### 3.6

#### 跨度值 Full span

跨度范围最大值简称跨度值，简写为“FS”。

### 3.7

#### 零点核查 Zero check

监测仪器测试浓度为跨度值 0~20%左右的标准溶液，判断仪器可靠性的措施。

### 3.8

#### 跨度核查 Span check

监测仪器测试浓度为跨度值 20~80%左右的标准溶液，判断仪器可靠性的措施。

### 3.9

#### 24 小时零点漂移 24 hours zero drift

监测仪器以 24 小时为周期，测试浓度为跨度值 0~20%左右的标准溶液，仪器指示值在 24 小时前后的变化，具体示例如图 3-1。

### 3.10

#### 24 小时跨度漂移 24 hours span drift

监测仪器以 24 小时为周期，测试浓度为跨度值 20~80%左右的标准溶液，仪器指示值在 24 小时前后的变化，具体示例如图 3-1。

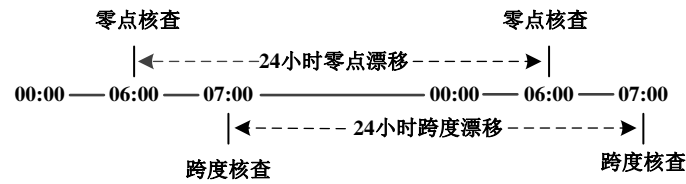


图 3-1 24 小时零点漂移和跨度漂移检测方法示例

### 3.11

#### 集成干预检查 Integrated interference test

系统开始采水时在采水口处人工采集水样，经预处理后取上清液摇匀直接经监测仪器测试，与系统自动监测的结果进行比对，用于检查系统集成对水样代表性的影响。

### 3.12

#### 多点线性核查 Multipoint linear verification

水质自动分析仪依次测试均匀覆盖跨度范围内的四个浓度的标准溶液，根据测试结果进行线性拟合，用以判断仪器可靠性的措施。

### 3.13

#### 过程日志 Process logs

水站进行采水、预处理及配水、分析、清洗至流程结束整个监测过程的状态信息，应至少包括各步骤启动时间、工作状态、分析过程等信息。

### 3.14

#### 无效数据 Invalid data

系统处于维护期间、不满足质控要求的区间、中心平台未获取到、未通过审核的水样数据。

## 4 运行维护基本要求

### 4.1 运维单位

运维单位应建立覆盖人、机、料、法、环等环节的运维管理体系,保障地表水水质监测系统正常可靠运行。

### 4.2 运维人员

运维人员应经培训合格后上岗，具有相关的专业知识，能独立完成水站维护工作。

### 4.3 监测频次

常规五参数、叶绿素a、蓝绿藻密度应按照1h为周期的频次进行监测，其他监测项目应按照4h为周期的频次进行监测，具体为0:00、4:00、8:00、12:00、16:00、20:00，必要时可进行加密监测。

### 4.4 水站运维管理手册

运维单位应根据水站的配置、仪器性能、断面上下游污染源分布情况以及支流汇入等情况，编制水站运维管理手册。

### 4.5 运维计划与运维报告

#### 4.5.1 运维计划

运维单位定期制定运维计划，内容包括维护时间、维护人员、维护内容（试剂更换、耗材更换、仪器校准、部件清洗）等。

#### 4.5.2 运维报告

运维单位每月3日前应提交上月运维报告，内容包括水站参数配置、维护人员、实际巡检日期、维护内容、维护效果等。

### 4.6 质控计划与质控报告

#### 4.6.1 质控计划

运维单位每月最后一周应制定下月质控计划，内容包括水站各监测项目质控措施及计划质控时间、质控测试所采用标准溶液浓度等。

#### 4.6.2 质控报告

运维单位每月3日前应提交上月质控报告，内容包括水站名称、仪器配置、维护人员、已实施的质控措施、质控实施日期、各监测项目标准溶液浓度、质控结果说明、校准及维护措施数据有效率等。

## 5 质量保证与质量控制

### 5.1 总体目标

建立由日质控、周核查、月质控等多级质控措施以及仪器关键参数上传、远程控制等组成的多维度质控体系，以保证地表水水质自动监测站数据质量。

### 5.2 总体要求

（1）当监测项目水体浓度连续超出仪器当前跨度值时，应重新确定跨度，并进行标样核查；当监测项目水质类别发生变化且未超出当前跨度值时，可继续使用当前跨度；

（2）当监测项目上一个月20 d以上为I~II类时，质控措施应按照I~II类水体的质控要求进行；否则质控措施应按照III~劣V类水体的质控要求进行；

（3）自动监测仪器零点核查、跨度核查、水样测试应使用同一量程或同一稀释流程（稀释倍数），所选跨度核查液浓度应大于当前水体浓度值；

（4）每周进行的质控措施，与前一次间隔时间不得小于4d；每月开展的质控措施，与前一次间隔时间不得小于15d；

（5）所有维护及质控测试均应形成记录。

### 5.3 质量保证与质量控制措施及实施

#### 5.3.1 质量保证与质量控制实施要求

水站应按照表1规定的质控项目开展水站质控措施，实施频次应不低于表1规定。

a) 针对所有水站，氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮应每24小时至少进行1次零点核查和跨度核查；每月至少进行1次多点线性核查；

b) 针对III~劣V类水体，氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮每月至少进行1次加标回收率自动测试（浮船站除外）；

c) 针对III~劣V类水体，氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮每月至少进行1次实际水样比对，I、II类水体至少半年进行一次实际水样比对；

- d) 针对Ⅲ~劣Ⅴ类水体，氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮每月至少进行 1 次集成干预检查（浊度大于 1000NTU 可不进行集成干预检查）；
- e) 常规五参数应每月进行一次实际水样比对；每周进行一次标样核查，浮船站如遇到天气原因无法登船的可延后进行。
- f) 叶绿素 a、蓝绿藻密度应每月进行一次多点线性核查。

表 1 质控措施及实施频次

质控措施	水质类别		质控频次	实施对象
	I~II类水体	III~劣V类水体		
零点核查	√	√	每天	氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮
24 小时零点漂移	√	√	每天	
跨度核查	√	√	每天	
24 小时跨度漂移	√	√	每天	
标样核查	√	√	每 7 天	常规五参数
多点线性核查	√	√	每月	氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮、叶绿素 a、蓝绿藻密度
实际水样比对	/	√	每月	常规五参数、氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮
集成干预检查	/	√	每月	氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮（浮船站除外）
加标回收率自动测试	/	√	每月	

### 5.3.2 维护后质控措施实施要求

- a) 更换试剂（清洗水除外）后，应进行校准；
- b) 当监测仪器关键部件更换后，应进行多点线性核查，必要时应开展实际水样比对；
- c) 当监测仪器长时间停机恢复运行时应进行多点线性核查和集成干预检查。

### 5.3.3 其它质控要求

- a) 监测仪器不允许屏蔽负值；
- b) pH 选用 25℃时 pH 值为 4.01、6.86、9.18 左右的标准 pH 缓冲溶液进行核查，每月至少应进行 2 个不同浓度标准溶液核查；
- c) 溶解氧每月应进行无氧水核查和空气中饱和溶解氧核查；
- d) 电导率和浊度每月应采用与监测断面水质监测项目浓度相接近的标准溶液及其 2 倍左右浓度标准溶液进行核查；
- e) 当水站相关质控测试结果接近质控要求限值时应及时进行预防性维护；
- f) 多点线性核查未通过时，维护后应先进行零点/跨度核查，通过后再进行多点线性核查；
- g) 加标回收率、集成干预检查、实际水样比对未通过时，应进一步排查原因，直至核查通过；
- h) 每月对备机进行一次标样核查，标样核查结果应上传平台；



i) 监测仪器斜率  $k$ 、截距  $b$ 、消解温度、消解时间等关键参数变更须通过运维单位三级审核，否则参数更改后的测试数据将视为无效数据。

#### 5.4 质控措施技术要求

##### 5.4.1 氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮质控措施技术要求

氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮零点核查、24 小时零点漂移、跨度核查、24 小时跨度漂移、多点线性核查、加标回收率测试、集成干预检查、实际水样比对应满足表 2 要求。

表 2 氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮质控措施技术要求

质控措施		技术要求				检测方法	备注	
		高锰酸盐指数		氨氮	总磷			总氮
零点 核查	I~Ⅲ类水体	±1.0mg/L		±0.2mg/L	±0.02mg/L	±0.3mg/L	附录 A.1-a	
	Ⅳ~劣Ⅴ类水体	±5%FS						
	注：湖库总磷 I~Ⅳ类水体为±0.02mg/L；V~劣Ⅴ类水体为±5%FS。							
24 小时零点漂移		±10%		±5%			附录 A.1-b	
跨度核查		±10%（非浮船站）	±15%（浮船站）	±10%			附录 A.1-c	
24 小时跨度漂移		±10%（非浮船站）	±15%（浮船站）	±10%			附录 A.1-d	
多点线性核查	相关系数 r	≥0.98					附录 A.1-e	可使用当日日质控测试结果且在当日完成
	示值误差（浓度>20%FS）	±10%						
	示值误差（浓度≤20%FS）	参照零点核查要求						
实际水样比对		$Cx > BIV$		相对误差≤20%			附录 A.1-h	
		$BII < Cx \leq BIV$		相对误差≤30%				
		$Cx \leq BII$		相对误差≤40%				
		除湖库总磷外，当自动监测结果和实验室分析结果均低于BII时，认定比对实验结果合格。 当湖库总磷自动监测结果和实验室分析结果均低于 BIII 时，认定比对实验结果合格。 注：①Cx为实验室分析结果； ②B 为《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）规定的水质类别限值； ③总氮河流无水质类别标准，可参考湖库标准。						
加标回收率自动测试		80%~120%					附录 A.1-f	
集成干预检查		I~Ⅱ类水体	两者结果均低于 BII时，认定集成干预检查结果合格(湖库总磷两者结果均低于 BIII时，认定比对实验结果合格)。				附录 A.1-g	浮船站除外
		Ⅲ~劣Ⅴ类水体	±10%					

##### 5.4.2 常规五参数质控措施实施要求

常规五参数每周开展的标准溶液考核和每月开展的实际水样比对应满足表 3 要求。

表 3 常规五参数质控措施要求

监测项目	技术要求		检测方法
	标准溶液考核	实际水样比对	

水温	/		±0.5℃		附录 A.2
pH	±0.15		±0.5		附录 A.2
溶解氧	±0.3mg/L		±0.5mg/L		附录 A.2
			溶解氧过饱和时不考核		
电导率	标准溶液值>100μS/cm	±5%	电导率>100μS/cm	±10%	附录 A.2
	标准溶液值≤100μS/cm	±5μS/cm	电导率≤100μS/cm	±10μS/cm	
浊度	浊度≤30NTU; 浊度≥1000NTU	不考核	浊度≤30NTU; 浊度≥1000NTU	不考核	附录 A.2
	30NTU<浊度≤50NTU	±15%	30NTU<浊度≤50NTU	±30%	
	50NTU<浊度<1000NTU	±10%	50NTU<浊度<1000NTU	±20%	

#### 5.4.3 叶绿素 a、蓝绿藻密度

叶绿素 a、蓝绿藻密度多点线性核查每个浓度的示值误差、多点线性核查相关系数应满足表 4 要求。

表 4 叶绿素 a、蓝绿藻密度质控措施要求

监测项目	质控项目	技术要求	检测方法
叶绿素 a	多点线性核查	零点绝对误差应为 $\leq 3$ 倍检出限，其他点相对误差应 $\leq \pm 5\%$ ，线性相关系数应 $\geq 0.993$	附录 A.3
蓝绿藻密度	多点线性核查		

#### 5.5 监测数据有效性评价

##### 5.5.1 有效性评价

- 当零点核查、24 小时零点漂移、跨度核查、24 小时跨度漂移任意一项不满足表 2 要求时，则前 24 小时数据无效；
- 水站维护、水质自动分析仪故障和质控测试期间所有缺失的监测数据均视为无效数据；
- 当常规五参数标样核查结果不满足表 3 要求时，则此次至上次核查期间获取的监测数据为无效数据；
- 质控合格后数据经审核通过后才视为有效数据。

##### 5.5.2 测试结果计算的修约标准

在测试计算中，所有质控测试结果计算的修约方法遵守《数值修约规则与极限数值的表示和判定》要求，具体监测项目质控测试结果计算的小数位数见下表。

表 5 监测项目质控测试结果修约要求

指标		保留小数位数
相对误差 (%)		1
绝对误差	水温 ( $^{\circ}\text{C}$ )	1
	pH (无量纲)	2
	溶解氧 ( $\text{mg/L}$ )	2
	电导率 ( $\mu\text{S/cm}$ )	1
	浊度 (NTU)	1
	高锰酸盐指数 ( $\text{mg/L}$ )	1
	氨氮 ( $\text{mg/L}$ )	2

	总磷 (mg/L)	3
	总氮 (mg/L)	2
	叶绿素 a (μg/L)	3
	蓝绿藻密度 (cells/mL)	1
	相关系数	3
	加标回收率 (%)	1

### 5.5.3 数据有效率计算

- a) 数据有效率计算如下：(应获取数据-无效数据)/应获取数据\*100%；
- b) 因停电、停水（自来水）或采水设施损坏等原因导致的停站的缺失数据不纳入应获取数据；
- c) 因断流或水位过低、地震、封航、暴雨、台风等不可抗力因素停站或无法维护导致的无效数据不纳入应获取数据。

## 6 运行维护

### 6.1 远程维护

运维人员应每天通过平台查看监测数据，对水站运行状态和数据质量进行相应判断，对站点的运维情况及相关信息进行统计和评价。

#### 6.1.1 远程巡视

每日对水站运行条件及设备运行状况进行远程查看，具体工作如下：

- a) 检查数据采集与传输状况，确认是否获取了水站全部仪器的监测数据和过程日志；
- b) 根据仪器质控结果、过程日志判断仪器运行情况及数据的可靠性；
- c) 对前一天监测数据有效性进行审核并对异常数据进行标记，形成监测数据审核日志；
- d) 远程监视采水设施、水位以及站房内外情况，如发现异常，应及时上报；
- e) 远程查看是否存在非法入侵行为；
- f) 远程查看浮船站是否存在船体移位告警，如发现异常应及时上报；
- g) 远程查看浮船站船体蓄电池电量，如电量过低应及时进行充电。

#### 6.1.2 远程控制

- a) 通过远程控制，可对监测仪器进行校时、复位、水样/标样测试、校准、清洗等工作；
- b) 当监测数据出现异常时，运维人员远程发送必要的质控测试命令，根据测试结果综合判断数据有效性。一旦确定水质发生重大变化或仪器设备故障，应及时赴现场处理。

## 6.2 现场维护

### 6.2.1 例行巡检

- a) 检查采水点水体颜色、臭味、漂浮物、水位变化及杂物存在情况，并及时进行清理；
- b) 检查站房空调及保温措施，保持温度稳定；检查站房内水泵及空压机固定情况，避免设备振动的影响；检查空压机、不间断电源（UPS）、除藻装置、纯水机等辅助设备运行状态，及时更换耗材；
- c) 检查水站电路系统是否正常，接地线路是否可靠，检查采样和排水管路是否有漏液或堵塞现象；
- d) 检查采配水单元是否正常，如采水浮筒固定情况、自吸泵、增压泵、空气泵等运行

情况、手阀电动阀工作情况等；需要时应清洗采配水单元，包括采水头、泵体、沉降池、过滤头、水样杯、阀门及相关管路等，对于无法清洗干净的应及时更换；

e) 检查控制单元运行状态是否正常，工控机操作系统及软件有无中毒现象；

f) 检查上传至平台的数据与现场数据的一致性；检查仪器与控制单元的通讯线路是否正常；

g) 查看水质监测仪器及辅助设备的运行状态，判断运行是否正常；检查有无漏液；

h) 检查试剂状况，是否需要添加或更换试剂。所用纯水和试剂须达到相关技术要求，更换周期不得超过规定的试剂保质期；

i) 应及时清除站房周围的杂草和积水，站房是否有漏水现象，检查防雷设施是否可靠，站房外围的其他设施是否有损坏或被水淹没，在封冻期来临前做好采水管路和站房保温等维护工作；

j) 整理站房及仪器，完成废液收集并按相关规定要求做好处置工作，且留档备查；保持站房及各仪器干净整洁，及时关闭门窗，避免日光直射仪器设备；

k) 检查浮船站船体是否发生较大位移，如存在较大位移时应重新进行锚定；

l) 检查浮船站供电是否正常；

m) 检查浮船站温度传感器、警示灯、舱室漏水报警设备、防雷装置等辅助单元的运行状态。

## 6.2.2 定期养护

水站定期养护项目及最低频次不得低于下表要求。

表 6 定期养护内容及频次要求

工作内容		周	月	季度	半年	年	备注
站房	消防设施更换					√	
	防雷检测					√	
	空调及供暖设施维护			√			浮船站除外
	船体清洗				√		
采配水单元	潜水泵清洗		√				
	采水辅助设施			√			
	五参数检测池清洗	√					
	沉降池清洗		√				
	过滤器清洗	√					
	水样杯清洗	√					
分析单元	试剂更换		√				可根据仪器要求执行
	耗材及配件更换				√		

工作内容		周	月	季度	半年	年	备注
	废液处置		√				
	保养检修		√				
	试剂贮存箱温度检查	√					
控制单元及数据采集传输单元	网络通讯设备检查			√			
	工控机检查			√			
辅助设备	稳压电源检查		√				
	UPS 检查		√				
	空压机检查		√				
	纯水机滤芯维护			√			
	太阳能板检查		√				
	太阳能板清洁		√				
	风力发电机		√				
	蓄电池		√				
	舱室漏水报警设备	√					
	警示灯					√	
	自动定位系统					√	
	视频设备检查		√				
自动采样器		√					
数据备份			√				
备机维护			√				

#### 6.2.2.1 站房

- 定期对站房进行全面的养护；
- 保证站房内空调及供暖设施运行正常；
- 定期对站房内灭火装置进行维护；
- 每年需通过具有资质的专业机构对防雷设施进行检测、维护或更换，并出具报告。

#### 6.2.2.2 分析单元

- 定期按需对监测仪器进行校准；
- 应定期更换易耗品及备品备件；
- 定期清洗和更换仪器管路；

- d) 建立零配件库，根据不同零配件和易耗件的使用情况提前备货；
  - e) 应根据试剂的更换周期定期更换试剂，试剂的更换周期原则上不得超过30天；
- 试剂更换后，应按需求进行仪器校准或标液核查，同时更换时应做好记录；
- f) 应根据使用寿命定期更换监测仪器的光源、电极、泵、阀、传感器等关键零部件；定期对监测仪器光路、液路、电路板和各种接头及插座等进行检查和清洁处理。

#### 6.2.2.3 控制单元及通讯单元

- a) 定期复位工控机查看是否可以自动启动，并运行操作系统、加载现场监控软件，查看串口通讯是否正常；
- b) 定期对网络通讯设备进行重启，查看启动后是否通讯正常；
- c) 每月检查开机过程中硬件自检过程是否有异常数据传输和报警；
- d) 每月对工控机操作系统及软件进行一次杀毒操作，保证软件正常运行。

#### 6.2.2.4 其他站辅助设备

- a) 定期检查稳压电源及UPS的输出是否符合技术要求，异常情况须及时排查处理；
- b) 每月至少检查一次空气压缩机气泵和清水增压泵的工作状况，并对空气过滤器进行放水；
- c) 定期检查并清洗自动留样器取样头滤网，检查采样泵、采样分配单元、低温冷藏模块、传感器等的工作状况是否正常，采样瓶是否清洁、是否破损；
- d) 定期检查摄像头是否破损，视频设备功能是否正常，包括摄像机、视频存储、云台控制等；
- e) 定期检查浮船站蓄电池工作状态，必要时采用发电机或外接电源进行充电；
- f) 定期检查舱室漏水报警设备工作状态；
- g) 定期检查救生设施工作状态。

#### 6.2.2.5 备机

每月对备用仪器进行一次标样核查，核查结果应符合5.4规定的质控测试要求。

#### 6.2.2.6 数据备份

每月对监测数据进行一次备份，备份数据单独存储。

### 6.3 应急维护

#### 6.3.1 数据异常处置

##### 6.3.1.1 出现以下情况的可确认为数据异常

- a) 监测中断的数据；
- b) 监测数据长时间不变或短时间突变；
- c) 监测仪器设备状态参数异常、过程日志异常或监测仪器设备故障的监测数据；
- d) 通过监测项目之间相关性分析、气象条件、水站所在地历史数据分析认为明显违背常理的监测数据。

6.3.1.2 发生数据异常情况时，根据现场情况应采取标样核查、现场排查、实际水样比对等措施进行排查，查明并分析原因，记录备案并上报。

当水质监测数据异常或水质下降至水质类别发生变化时应启动留样（浮船站除外），留样后应按照应急维护要求执行。

- a) 确认仪器通讯存在障碍或仪器状态异常、仪器故障的，应尽快前往现场查明原因，

进行故障处理；

- b) 远程启动标样核查，核查未通过时应前往现场查明原因，进行故障处理。

### 6.3.2 水站系统异常处理

- a) 当水站出现故障时运维单位应在规定时间内响应并解决；
- b) 对于在现场能够诊断明确且可通过更换备件解决的问题则在现场进行检修；
- c) 对于其它不易诊断和检修的故障，或48小时内无法排除的仪器故障，应采用备用仪器替代发生故障的仪器，同时对备机开展标样核查；
- d) 当浮船站确认遭遇了非法入侵、碰撞损坏、舱室渗水、GPS位置大范围偏移、电量不足等情况时，应进行应急维护。

### 6.3.3 人工补测要求

- a) 水站日常监测的项目均为补测项目；
- b) 因给水故障、采水设施故障或采水点位无法正常采水导致国控水站停运，在保证自动监测仪器满足相关质控要求的前提下，运维单位可采取人工采水自动监测仪器补测的方式，保障国控水站仪器每日上传1-2组有效数据；也可人工取样送具有CMA资质的实验室分析，停运超过48小时补测1组实验室分析数据，后续每周保证2组实验室分析数据直至国控水站恢复正常运行；
- c) 因供电故障或其他原因导致国控水站停运，超过48小时需补测1组实验室分析数据，后续每周保证2组实验室分析数据直至国控水站恢复正常运行（两次补测间隔不得小于2天）；
- d) 当发生台风、暴风雪、地震、洪水、泥石流、塌方、断流、结/化冰期等不可抗力因素导致无法人工采样时的缺失数据将不进行补测。

## 7 运维档案与记录

### 7.1 技术档案和运维记录的基本要求

7.1.1 水站运行技术档案包括仪器的说明书、系统安装调试记录、试运行记录、验收监测记录、质控报告、仪器的适用性检测报告以及各类运行记录；

7.1.2 运行记录应清晰、完整、填报及时。

### 7.2 运维记录表要求

运维单位可根据实际需求及管理需要自行设计各类记录表，各记录表包含内容至少包含如下内容。

#### a) 水站基本情况信息表

需包含水站所在流域及水体名称、水站名称、水站地址、经纬度、上下游污染情况、支流汇入情况、水系图、运维单位、水站类型、站房面积、采水方式、取水口与岸边距离、取水口到站房距离、通讯方式、投运时间、监测项目、设备型号及出厂编号、生产商、仪器分析原理、适用性检测报告编号、运维商等信息。

#### b) 水站仪器关键参数设置及变更记录表

需包含水站名称、仪器名称及型号、测量原理及分析方法、测试周期、仪表关键参数（包括工作曲线斜率和截距、线性相关系数、消解温度及时间、显色温度及时间）、水样进样量、试剂用量等信息。

关键参数变更后情况及变更原因说明。

c) 水站远程巡视记录表

需包含水站名称、巡视日期、天气情况、运维单位、巡视人员、各仪器工作状态、监测数据获取状况、24 小时零点核查和跨度核查情况、视频监视情况和异常情况处理措施等信息。

d) 水站巡检维护记录表

需包含水站名称、维护日期、运维单位、维护人员、巡检内容及处理说明（包含采样单元检查、仪器设备检查、数据采集传输单元检查、辅助单元检查和异常情况处理）等。

e) 水站试剂及标准样品更换记录表

需包含水站名称、维护日期、运维单位、维护人员、仪器名称、试剂名称、标液浓度、试剂体积、试剂配置时间、试剂有效期、试剂更换时间等信息。

f) 监测仪器校准记录表

需包含水站名称、测试日期、运维单位、测试人员、仪器名称、本次校准及校准后标液核查情况（包含校准试剂、校准是否通过、核查时间、核查是否合格）等信息。

g) 仪器设备检修记录表

需包含水站名称、维护日期、运维单位、维护人员、故障仪器或设备型号及编号、故障情况及发生时间、检修情况说明、部件更换说明、修复后质控测试情况说明、正常投入使用时间等信息。

h) 易耗品和备品备件更换记录表

需包含水站名称、维护日期、运维单位、维护人员、易耗品或备品备件名称、规格型号、数量、更换日期、更换原因说明等信息。

i) 废液处置记录表

应记录废液处置时间、处置方式、处置量、处置经手人（运维人员）、处置单位等信息。



## 附录 A 水质自动监测站质控措施检测方法

### A.1 氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮质控措施检测方法

#### a) 零点核查

监测仪器测试浓度为跨度值0~20%左右的标准溶液，计算测试结果相对无标准溶液浓度值的误差，以绝对误差（AE）表示，计算公式如下：

$$AE = x_i - c \dots\dots\dots (1)$$

式中：AE——绝对误差，mg/L；

$x_i$ ——仪器测定值，mg/L；

c——标准溶液浓度值，mg/L。

#### b) 24 小时零点漂移

监测仪器采用跨度值 0~20%左右的标准溶液以 24 小时为周期进行零点漂移测试，计算测试值 24 小时前后的变化，计算公式如下：

$$ZD = \frac{x_i - x_{i-1}}{S} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：ZD——24小时零点漂移；

$x_i$ ——当日仪器测定值，mg/L；

$x_{i-1}$ ——前一日仪器测定值，mg/L；

S——仪器跨度值，mg/L。

#### c) 跨度核查

监测仪器测试跨度值20%~80%左右的标准溶液对水质自动分析仪进行跨度核查，计算测试结果相对于标准溶液浓度值的误差，以相对误差（RE）表示，计算公式如下：

$$RE = \frac{x_i - c}{c} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中：RE——相对误差；

$x_i$ ——仪器测定值，mg/L；

c——标准溶液浓度值，mg/L。

#### d) 24 小时跨度漂移

监测仪器采用跨度值20%~80%左右的标准溶液，以24小时为周期进行跨度漂移测试，计算公式如下：

$$SD = \frac{x_i - x_{i-1}}{S} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中：SD——24小时跨度漂移；

$x_i$ ——当日仪器测定值，mg/L；

$x_{i-1}$ ——前一日仪器测定值，mg/L；

S——仪器跨度值，mg/L。

#### e) 多点线性核查

指水质自动分析仪依次测试跨度范围内四个点（含零点、低、中、高四个浓度）的标准

溶液，基于最小二乘法进行线性拟合，并计算每个点测试的示值误差和拟合曲线的线性相关系数，计算公式如下。

空白样测试的示值误差以绝对误差表示，其它三个浓度标准溶液测试的示值误差以相对误差表示。

$$r = \frac{\sum_{i=1}^4 (C_i - \bar{C}) \times (x_i - \bar{x})}{\sqrt{\sum_{i=1}^4 (C_i - \bar{C})^2 \times \sum_{i=1}^4 (x_i - \bar{x})^2}} \dots\dots\dots (5)$$

式中：  $r$  ——线性相关系数；  
 $x_i$  ——不同浓度标准溶液仪器测定值，mg/L；  
 $\bar{x}$  ——不同浓度标准溶液仪器测定值的平均值，mg/L；  
 $C_i$  ——标准溶液浓度值，mg/L；  
 $\bar{C}$  ——标准溶液浓度值平均值，mg/L。

**f) 加标回收率自动测定**

仪器进行一次实际水样测定后，对同一样品加入一定量的标准溶液，仪器测试加标后样品，以加标前后水样的测定值变化计算回收率。

$$R = \frac{B - A}{\frac{V_1 \times C}{V_2}} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中：  
 $R$  ——加标回收率；  
 $B$  ——加标后水样测定值；  
 $A$  ——样品测定值；  
 $V_1$  ——加标体积，mL；  
 $C$  ——加标样浓度，mg/L；  
 $V_2$  ——加标后水样体积，mL。

**注：**当被测水样浓度低于分析仪器的4倍检出限时，加标量应为分析仪器4倍检出限左右浓度，否则加标量为水样浓度的0.5~3倍，加标量应尽量与样品待测物浓度相等或相近，加标体积不得超过样品体积的1%；水样加标时应保证加标后的水样浓度测试时应与水样测试在同一量程。

**g) 集成干预检查**

系统开始采水时在采水头所在位置处人工采集水样，照附录B.2经预处理后取上清液摇匀直接经监测仪器测试，与系统自动监测的结果进行比对，用于检查系统集成对水样代表性的影响。

$$RE_i = \frac{A_1 - A_2}{A_1 + A_2} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$RE_i$ —仪器相对偏差；

$A_1$ —系统自动测试结果；

$A_2$ —人工采样仪器测试结果。

#### **h) 实际水样比对**

自动监测系统采水时，在站房内人工采集源水，按照附录 B.2 经预处理后取上清液送 CMA 实验室，实验室按照附录 C 的分析方法开展实验室手工分析，计算自动监测的结果相对于实验室手工分析结果的误差。

### **A.2 常规五参数质控措施检测方法**

#### **a) 标样核查**

使用标准溶液（购买标准溶液或自行配制）对自动监测仪器进行标样核查；标样核查结果以绝对误差或相对误差表示。

#### **b) 实际水样比对**

在站房内采集源水经过认证的便携式仪器或与 CMA 实验室进行实际水样比对，计算自动监测的结果相对于便携式仪器或实验室测试结果的误差，以绝对误差或相对误差表示。

### **A.3 叶绿素 a 和蓝绿藻密度水质分析仪质控措施核查方法**

#### **a) 多点线性核查**

叶绿素 a 采用浓度均匀分布跨度范围内 4 个标准溶液进行多点线性核查。当水体为贫营养、中营养时，叶绿素 a 跨度值为中营养标准限值的 2.5 倍，富营养值跨度值为标准限值的 2.5 倍；重富营养跨度值采用上一周的水质平均值的 2.5 倍。蓝绿藻密度浓度为采用 0、25000、50000、150000 cells/mL 附近的标准溶液进行多点线性核查。其中叶绿素 a 和蓝绿藻密度的标准溶液采用标准物质或等效物质配置。将测试结果与标准溶液浓度基于最小二乘法进行线性拟合，并计算每种标准溶液的示值误差和拟合曲线的线性相关系数（参考公式 5）。

## 附录 B 实际水样比对——样品采集与保存

### B.1 样品采集位置

在站房内采集源水开展实际水样比对。

### B.2 样品采集技术要求

现场采集的原水样品不得少于 10 升，如果沉降后不能满足取样量要求应适当增加采样量。原水样品需要满足高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮等 4 个项目的分析。实际水样比对采样时均需采集全程序空白样品和现场平行样品。

除总磷外其他监测项目采集的水样应先经  $63\ \mu\text{m}$  筛网过滤，然后沉降 30min，最后采用虹吸方式取上清液按表 B-1 进行样品分装和保存。

总磷预处理方式如下：

水体类型	样品浊度（NTU）	处理方式	具体技术要求
一般水体 （如遇到藻类聚集，应先过 $63\ \mu\text{m}$ 的过滤筛（网））	$\leq 200$	自然沉降	沉降 30min，取上清液
	200~500	自然沉降	沉降 60min，取上清液
	$> 500$	离心	2000r/min，2min，取上清液
感潮河段	$\leq 200$	自然沉降	沉降 30min，取上清液
	$> 200$	离心	2000r/min，1min，取上清液

### B.3 样品保存与运输技术要求

样品采集完成后，按照表 B-1 要求进行冷藏避光保存，且必须在样品保存有效期内完成分析。

表 B-1 样品采集保存及运输要求

监测项目	采样瓶要求		运输及保存要求	固定剂及用量	保存有效期
	规格	容积			
高锰酸盐指数	棕色高硼硅玻璃	1 L	$0^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$ 、避光	加入浓硫酸，调节样品 $\text{pH}\leq 2$	2 d
总氮					7 d
氨氮					7 d
总磷	棕色高硼硅玻璃	500 mL	$0^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$ 、避光	不添加	24 h

注：硫酸至少应为分析纯。

### B.4 质量控制与质量保证

#### B.4.1 全程序空白样品

每个断面所有分析项目均需采集一个全程序空白样品。

#### B.4.2 现场平行样品

B.4.2.1 每个断面所有分析项目均需采集一个现场平行样品。

B.4.2.2 采集现场平行样时，应等体积同时从沉淀或离心后样品中以虹吸法分装成 2 份，并

分别加入保存剂，注意虹吸管口保持插入深度一致且不要装完一份瓶样品再装另一份样品。

### **B.4.3 水样标签和采样记录注意事项**

#### **B.4.3.1 水样标签要求**

每一份样品都应附一张完整的水样标签。标签内容至少包括“项目唯一性编号”，“监测项目”，“采样完成时间（精确到时）”和“是否加入保存剂”等信息。

#### **B.4.3.2 采样记录注意事项**

采样记录应及时完整记录采样现场的情况。采样记录的内容至少包括“样品唯一性编码”，“采样点位”，“监测项目”，“保存条件”，“水体表观特征”，“天气状况”、“样品浊度”等信息。

### **B.4.4 其他**

开展现场采样时，应根据任务要求制定监测方案或采样计划，明确监测点位、监测项目和监测方法等内容。可使用地理信息定位、照相或录音录像等辅助手段，保证采样过程客观、真实和可追溯。采样应至少有两名监测人员在场。

## 附录 C 实际水样比对——实验室分析方法

### C.1 预处理要求

水样在现场预处理后实验室不再进行分析方法以外的预处理，但测试前必须上下颠倒摇匀 30 秒后并在 2 分钟内完成取样。

### C.2 高锰酸盐指数的测定（酸性法）（参考 GB/T 11892-1989）

#### C.2.1 方法原理

样品中加入已知量的高锰酸钾和硫酸，在沸水浴中加热 30 min，高锰酸钾将样品中的某些有机物和无机还原性物质氧化，反应后加入过量的草酸钠还原剩余的高锰酸钾，再用高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸钠。通过计算得到样品中高锰酸盐指数。

注 1：高锰酸盐指数是个相对的条件性指标，其测定结果与溶液的酸度、高锰酸盐浓度、加热温度和时间有关。因此，测定时必须严格遵守操作规定，使结果具可比性。当水样的高锰酸盐指数值超过 4.5 mg/L 时，则酌情分取少量试样，并用水稀释后再行测定。酸性法适用于氯离子含量不超过 300 mg/L 的水样。氯离子浓度高于 300 mg/L，采用在碱性介质中氧化的测定方法。

方法检出限为 0.5 mg/L。

#### C.2.2 试剂

除非另有说明，均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂，实验用水需使用新制备的蒸馏水、RO 反渗透膜法制备的三级水或同等纯度以上不含有机物或还原性物质的水。

注 2：交换树脂法得到的含有有机物或还原性物质的去离子水不可使用。

C.2.2.1 不含还原性物质的水：将 1 L 实验用水置于全玻璃蒸馏器中，加入 10 mL 硫酸（C.2.2.3）和少量高锰酸钾溶液（C.2.2.7），蒸馏。弃去 100 mL 初馏液，余下馏出液贮于具玻璃塞的细口瓶中。

C.2.2.2 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

C.2.2.3 硫酸：1+3 溶液。

在不断搅拌下，将 100 mL 硫酸（C.2.2.2）慢慢加入到 300 mL 水中。趁热加入数滴高锰酸钾溶液（C.2.2.8）直至溶液出现粉红色。

C.2.2.4 氢氧化钠：500 g/L 溶液。

称取 50 g 氢氧化钠溶于水并稀释至 100 mL。

C.2.2.5 草酸钠标准贮备液：浓度  $C(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  为 0.1000 mol/L。

称取 0.6705 g 经 120°C 烘干 2 h 并放冷的草酸钠（ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ）溶解水中，移入 100 mL 容量瓶中，再用水稀释至标线，混匀，置 4°C 保存。或购买有证标准溶液。

C.2.2.6 草酸钠标准溶液：浓度  $C_1(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  为 0.0100 mol/L。

吸取 10.00 mL 草酸钠标准贮备液（C.2.2.5）于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。或购买有证标准溶液。

C.2.2.7 高锰酸钾标准贮备液：浓度  $C_2(1/5 \text{ KMnO}_4)$  约为 0.1 mol/L。

称取 3.2 g 高锰酸钾溶解于水并稀释至 1000 mL。于 90°C~95°C 水浴中加热此溶液两小时，冷却。存放两天后，倾出上清液或用玻璃砂芯漏斗过滤，贮于棕色瓶中。

C.2.2.8 高锰酸钾标准溶液：浓度  $C_3$  ( $1/5 \text{ KMnO}_4$ ) 约为 0.01 mol/L。

吸取 100 mL 高锰酸钾标准贮备液 (C.2.2.7) 于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀，使用当天标定其浓度。

### C.2.3 仪器和设备

C.2.3.1 沸水浴装置。

C.2.3.2 250 mL 锥形瓶。

C.2.3.3 25 或 50 mL 酸式滴定管 (数字滴定仪)。

C.2.3.4 定时钟。

C.2.3.5 常用的实验室仪器和设备。

### C.2.4 分析测试

#### C.2.4.1 空白试验

取 100 mL 实验用水，按步骤 C.2.4.3、C.2.4.4 测定，记录下消耗的高锰酸钾溶液 (C.2.2.8) 体积  $V_0$ 。空白样品的测定值应小于方法检出限。

#### C.2.4.2 高锰酸钾标准溶液的标定

将空白试验 (C.2.4.1) 或水样滴定后的溶液加热至 80°C 以上，准确加入 10.00 mL 草酸钠溶液 (C.2.2.6)。用高锰酸钾溶液 (C.2.2.8) 继续滴定至刚出现粉红色，并保持 30 s 不退。记录下消耗的高锰酸钾溶液 (C.2.2.8) 体积  $V_2$ 。计算高锰酸钾溶液的校正系数  $K$  值 ( $K=10.00/V_2$ )。

注 3:  $K$  值应介于 0.950~1.01 之间。

C.2.4.3 吸取 100.0 mL 经充分摇动、混合均匀的样品 (或分取适量，用水稀释至 100 mL)，置于 250 mL 锥形瓶中，加入 5 mL 硫酸 (C.2.2.3)，准确加入 10.00 mL 高锰酸钾溶液 (C.2.2.8)，摇匀。将锥形瓶置于沸水浴内，必须保证每一个样品恒温时间为 30 min (水浴沸腾，开始计时)。保证每个样品的加热时间都是相同的。

C.2.4.4 取出锥形瓶后，趁热加入 10.00 mL 草酸钠溶液 (C.2.2.6)，摇匀后溶液变为无色。立即用高锰酸钾溶液 (C.2.2.8) 滴定至刚出现粉红色，并保持 30 s 不退。记录消耗的高锰酸钾溶液体积  $V_1$ 。整个过程时间控制在 5 min 以内。

注 4: 沸水浴的水面要高于锥形瓶内的液面。样品量以加热氧化后残留的高锰酸钾 (C.2.2.8) 为其加入量的 1/2~1/3 为宜。加热时，如溶液红色退去，说明高锰酸钾量不够，须重新取样，经稀释后测定。滴定时温度如低于 60°C，反应速度缓慢，因此应加热至 80°C 左右。若溶液温度过低，需适当加热。沸水浴温度为 98°C。如在高原地区，报出数据时，需注明水的沸点 (记录当地海拔高度，用温度计测试沸水温度并记录)。

#### C.2.4.5 结果表示

高锰酸盐指数 ( $I_{Mn}$ ) 以每升样品消耗毫克氧数来表示 ( $O_2$ , mg/L)，按式 (1) 计算。

$$I_{Mn} = \frac{[(10+V_1)K-10] \times C \times 8 \times 1000}{100} \quad (1)$$

式中：V<sub>1</sub>——样品滴定（C.2.4.4）时，消耗高锰酸钾溶液体积，mL；

K——校正系数；

C——草酸钠标准溶液（C.2.2.6），0.0100 mol/L；

8——1/2 氧摩尔质量，g/mol。

如样品经稀释后测定，按式（2）计算。

$$I_{Mn} = \frac{\{[(10+V_1)K-10]-[(10+V_0)K-10]\times f\}\times C\times 8\times 1000}{V_3} \quad (2)$$

式中：V<sub>0</sub>——空白试验（C.2.4.1）时，消耗高锰酸钾溶液体积，mL；

V<sub>3</sub>——测定时所取样品体积，mL；

f——稀释样品时，实验用水在 100 mL 测定用体积内所占比例（例如：10 mL 样品用水稀释至 100 mL，则，f=0.90）。

当测定结果<100 mg/L 时，保留至小数点后一位，当测定结果≥100 mg/L 时，保留三位有效数字。

## C.2.5 质量保证和质量控制

### C.2.5.1 实验室空白

每批次（≤20 个）样品应至少测定 2 个实验室空白样品，空白样品的测定值应小于方法检出限。

### C.2.5.2 精密度控制

每批次（≤20 个）样品，应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。当样品含量≤2.0 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差应≤25%，样品含量>2.0 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差应≤20%。

### C.2.5.3 准确度控制

每批次（≤20 个）样品，应至少测定 1 个有证标准样品，有证标准样品的测定值应在允许范围内。

## C.3 高锰酸盐指数的测定（碱性法）

### C.3.1 方法原理

当样品中氯离子浓度高于 300 mg/L 时，则采用碱性法。

在碱性溶液中，加入一定量高锰酸钾溶液于水样中，加热一定时间以氧化水中的还原性无机物和部分有机物。加酸酸化后，加入过量草酸钠溶液还原剩余的高锰酸钾，再以高锰酸钾溶液滴定至微红色。

### C.3.2 试剂

同酸性法。

### C.3.3 仪器和设备

同酸性法。

### C.3.4 分析测试

C.3.4.1 吸取 100.0 mL 经充分摇动，混合均匀的样品（或酌情少取，用水稀释至 100 mL）于 250 mL 锥形瓶中，加入 0.5 mL 氢氧化钠溶液（C.2.2.4），摇匀。准确加入 10.00 mL 高锰酸钾溶液（C.2.2.8）。



C.3.4.2 将锥形瓶置于沸水浴内 30 min（从水浴重新沸腾起计时），沸水浴的液面要高于反应溶液的液面。

C.3.4.3 取出锥形瓶，加入 10 mL 硫酸（C.2.2.3）并保证溶液呈酸性。准确加入 10.00 mL 草酸钠溶液（C.2.2.6）至溶液变为无色。

C.3.4.4 趁热迅速用高锰酸钾溶液（C.2.2.8）滴定至溶液刚出现粉红色，并保持 30 s 不退。记录消耗的高锰酸钾溶液体积。整个过程时间控制在 5 min 以内。

高锰酸钾标准溶液的标定同酸性法。

高锰酸钾溶液校正系数的测定与酸性法相同。

#### C.3.4.5 结果表示

同酸性法。

#### C.3.5 质量保证和质量控制

同酸性法。

### C.4 氨氮的测定（纳氏试剂分光光度法）（参考 HJ 535-2009）

#### C.4.1 方法原理

经预处理后的水样，加入纳氏试剂，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黄棕色胶态化合物或淡红棕色络合物，络合物的吸光度与氨氮含量成正比，于波长 420 nm 处测量吸光度。当水样体积为 50 mL，使用 20 mm 比色皿时，本方法的检出限为 0.025 mg/L，测定上限为 2.0 mg/L（均以 N 计）。

#### C.4.2 试剂

除非另有说明，分析时所用试剂均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水均为无氨水。

##### C.4.2.1 无氨水

实验室纯水器直接制备，或直接购买市售纯水，需检验确认满足实验空白要求。

##### C.4.2.2 轻质氧化镁（MgO）

不含碳酸盐，在 500 °C 下加热氧化镁 0.5 h，以除去碳酸盐。

##### C.4.2.3 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.18 \text{ g/mL}$ 。

C.4.2.4 纳氏试剂，可选择下列任意一种方法配制，亦可直接购买市售经检验符合要求的纳氏试剂。

a) 二氯化汞-碘化钾-氢氧化钾（ $\text{HgCl}_2\text{-KI-KOH}$ ）溶液。

称取 15.0 g 氢氧化钾（KOH），溶于 50 mL 水中，冷却至室温。

取 5.0 g 碘化钾（KI），溶于 10 mL 水中，在搅拌下，将 2.50 g 二氯化汞（ $\text{HgCl}_2$ ）粉末分多次加入碘化钾溶液中，直到溶液呈深黄色或出现淡红色沉淀溶解缓慢时，充分搅拌混和，并改为滴加二氯化汞饱和溶液，当出现少量朱红色沉淀不再溶解时，停止滴加。

在搅拌下，将冷却的氢氧化钾溶液缓慢地加入到上述二氯化汞和碘化钾的混合液中，并稀释至 100 mL，于暗处静置 24 h，倾出上清液，贮于聚乙烯瓶内，用橡皮塞或聚乙烯盖子盖紧，存放暗处，有效期 30 d。

b) 碘化汞-碘化钾-氢氧化钠（ $\text{HgI}_2\text{-KI-NaOH}$ ）溶液。

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

称取 7.0 g 碘化钾 (KI) 和 10.0 g 碘化汞 (HgI<sub>2</sub>)，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。贮于聚乙烯瓶内，用橡皮塞或聚乙烯盖子盖紧，于暗处存放，有效期 60 d。

注 1：纳氏试剂的配制过程对空白的吸光度有较大影响，配制过程中注意如下：汞盐溶液要多搅拌，让其尽可能溶解后静置，底层不溶性残渣弃掉，静置期间要对容器密封，防止空气中氨的溶解而导致空白升高；氢氧化钠（钾）溶液一定要溶解至室温后再和汞盐溶液混合；混合时一定要缓缓将汞盐溶液和碱液混合，边加入边搅拌，保证生成的沉淀及时溶解。

注 2：为了保证纳氏试剂有良好的显色能力，配制 HgCl<sub>2</sub>-KI-KOH 溶液时务必控制 HgCl<sub>2</sub> 的加入量，至微量 HgI<sub>2</sub> 红色沉淀不再溶解时为止；配制 100 mL 纳氏试剂所需 HgCl<sub>2</sub> 与 KI 的用量之比约为 2.3:5；在配制时为了加快反应速度、节省配制时间，可低温加热进行，防止 HgI<sub>2</sub> 红色沉淀的提前出现。

注 3：纳氏试剂在使用过程中应尽可能减少在空气中的暴露时间，要求密封保存，防止空气中氨的溶入导致空白升高。

注 4：纳氏试剂可存放更长时间，但延长纳氏试剂的保存期，可能造成空白实验吸光度增大或斜率变小，经检验空白试验或斜率不满足要求时，应重新配制。

C.4.2.5 酒石酸钾钠溶液： $\rho(\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ g/L}$ 。

称取 50.0 g 酒石酸钾钠 (KNaC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O) 溶于 100 mL 水中，加热煮沸以驱除氨，充分冷却后稀释至 100 mL。

注 5：酒石酸钾钠试剂中铵盐含量较高时，仅加热煮沸或加纳氏试剂沉淀不能完全除去氨。此时采用加入少量氢氧化钠溶液，煮沸蒸发掉溶液体积的 20%~30%，冷却后用无氨水稀释至原体积。

注 6：溶液的保存要密封，防止被污染而导致空白升高。

C.4.2.6 硫酸锌溶液： $\rho(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 硫酸锌 (ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) 溶于水中，稀释至 100 mL。

C.4.2.7 氢氧化钠溶液 I： $\rho(\text{NaOH}) = 250 \text{ g/L}$ 。

称取 25 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 100 mL。

C.4.2.8 氢氧化钠溶液 II： $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ 。

称取 4 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 100 mL。

C.4.2.9 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ 。

取 8.5 mL 盐酸于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线。

C.4.2.10 硼酸溶液： $\rho(\text{H}_3\text{BO}_3) = 20 \text{ g/L}$ 。

称取 20 g 硼酸溶于水，稀释至 1000 mL。硼酸溶液不可现用现配，需放置 24h 后方可使用。

C.4.2.11 溴百里酚蓝指示剂 (bromthymol blue)： $\rho = 0.5 \text{ g/L}$ 。

称取 0.05 g 溴百里酚蓝溶于 50 mL 水中，加入 10 mL 无水乙醇，用水稀释至 100 mL。

C.4.2.12 氨氮标准贮备溶液： $\rho(\text{N}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 3.8190 g 氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl，优级纯，在 100°C~105°C 干燥 2 h)，溶于水中，移入

1000 mL 容量瓶中，稀释至标线，可在 2℃~5℃条件下保存 30 d。也可使用国家有证标准物质。

C.4.2.13 氨氮标准工作溶液： $\rho(\text{N})=10\text{ mg/L}$ 。

吸取 5.00 mL 氨氮标准贮备溶液于 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度。临用前配制。

#### C.4.3 仪器和设备

C.4.3.1 可见分光光度计：具 20 mm 比色皿。

C.4.3.2 具塞磨口玻璃比色管：50 mL。

C.4.3.3 一般实验室常用仪器和设备。

#### C.4.4 前处理

C.4.4.1 取适量样品调节 pH 值至中性。

C.4.4.2 将 50 mL 硼酸溶液移入接收瓶内，确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。分取 250 mL 样品，移入烧瓶中，加几滴溴百里酚蓝指示剂，必要时，用氢氧化钠溶液 II 或盐酸溶液调 pH 值至 6.0（指示剂呈黄色）~7.4（指示剂呈蓝色）之间，加入 0.25 g 轻质氧化镁及数粒玻璃珠，立即连接氮球和冷凝管。加热蒸馏，使馏出液速率约为 10 mL/min，待馏出液达 200 mL 时，停止蒸馏，加水定容至 250 mL。

注 7：蒸馏过程中，某些有机物很可能与氨同时馏出，对测定有干扰，其中有些物质（如甲醛）可以在酸性条件（ $\text{pH}<1$ ）下煮沸除去。

注 8：由于被蒸馏溶液中的氨氮从液相中逃逸主要发生在蒸馏中前期，尤其对于氨氮浓度较高的水样，氨气在水样未沸腾的前期已经从液相中大量逸出，为了保证吸收效率，开始加热一定不能过快，缓缓升温，否则易造成氨吸收不完全。

注 9：蒸馏器清洗：向蒸馏烧瓶中加入 350 mL 水，加数粒玻璃珠，装好仪器，蒸馏到至少收集 100 mL 水，将馏出液及瓶内残留液弃去。

注 10：所有类型样品均需采用预蒸馏方式进行前处理。

#### C.4.5 分析测试

##### C.4.5.1 标准曲线的绘制

在 8 个 50 mL 比色管中，分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 和 10.00 mL 氨氮标准工作溶液，其所对应的氨氮含量分别为 0  $\mu\text{g}$ 、5.0  $\mu\text{g}$ 、10.0  $\mu\text{g}$ 、20.0  $\mu\text{g}$ 、40.0  $\mu\text{g}$ 、60.0  $\mu\text{g}$ 、80.0  $\mu\text{g}$  和 100  $\mu\text{g}$ ，加水至标线，加入 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液，摇匀。加入纳氏试剂 1.5 mL（C.4.2.4 a）或 1.0 mL（C.4.2.4 b）混匀。放置 10 min（当采用商品化试剂时，根据显色情况可适当调整显色时间）后，在波长 420 nm 下，用 20 mm 比色皿，以水作参比，测量吸光度。由测得的吸光度，减去零浓度空白管的吸光度后，得到校正吸光度，绘制以氨氮含量（ $\mu\text{g}$ ）对校正吸光度的标准曲线。

注 11：根据实际样品的浓度范围，标准曲线范围可适当调整，包含 0 mg/L 浓度点在内至少 6 个点。

注 12：标准曲线斜率范围 0.00600~0.00780，截距 $\leq\pm 0.005$ ，相关系数不得小于 0.9990。

注 13：在使用商品化纳氏试剂时，需弄清该试剂的主要成分是二氯化汞还是碘化汞，最终确认纳氏试剂的加入量。

#### C.4.5.2 试样测定

取经预处理的水样 50 mL（若水样中氨氮浓度超过 2 mg/L，可适当少取水样体积），按与校准曲线相同的步骤测量吸光度。

注 14：采用蒸馏法-硼酸吸收液法测定结果有时存在严重偏低情况，可将吸收后的硼酸溶液用氢氧化钠溶液调 pH 值至 7~9 左右（碱性不宜过大，否则待测氨氮可转化为氨气逃逸）后再加入掩蔽剂、纳氏试剂测定，如果出现红色沉淀，说明水样的酸碱性不符合要求。

#### C.4.5.3 实验室空白试验

以无氨水代替水样，测定实验室空白样品。

#### C.4.5.4 计算

水样中氨氮的质量浓度（以 N 计）按以下公式计算：

$$\rho = \frac{A_s - A_b - a}{b \times V}$$

式中： $\rho$ ——水样中氨氮的质量浓度，mg/L；

$A_s$ ——水样的吸光度；

$A_b$ ——实验室空白的吸光度；

$a$ ——校准曲线的截距；

$b$ ——校准曲线的斜率；

$V$ ——所取水样的体积，mL。

当测定结果<10.0 mg/L 时，保留至小数点后两位；当测定结果≥10.0 mg/L 时，保留三位有效数字。

#### C.4.6 质量保证和质量控制

C.4.6.1 每批样品至少测定一个实验室空白，实验室空白的吸光度应≤0.060。

C.4.6.2 精密度控制：每批样品（≤20 个）应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应测定一个平行双样，当样品含量≤1.0 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差应≤20%；当样品含量为> 1.0 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差应≤15%。

C.4.6.3 准确度控制：每批次样品（≤20 个），应至少测定一个有证标准样品和一个基体加标回收样品（前处理前加标），有证标准样品的测定值应在允许的范围内。样品含量≤1.0 mg/L 时，加标回收率为 70%~130%；样品含量为>1.0 mg/L 时，加标回收率为 80%~120%。

#### C.5 总磷的测定（钼酸铵分光光度法）（参考 GB/T 11893-89）

##### C.5.1 方法原理

在中性条件下用过硫酸钾使试样消解，将所含磷全部氧化为正磷酸盐。在酸性介质中，正磷酸盐与钼酸铵反应，在锑盐存在下生成磷钼杂多酸后，立即被抗坏血酸还原，生成蓝色的络合物。

当样品体积为 25 mL 时，本方法的检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

##### C.5.2 试剂

C.5.2.1 硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）：密度为 1.84 g/mL。

C.5.2.2 硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）：1+1。

C.5.2.3 硫酸： $c(1/2 H_2SO_4) \approx 1 \text{ mol/L}$ 。

将 27 mL 硫酸（2.1）加入到 973 mL 水中。

C.5.2.4 过硫酸钾：50 g/L 溶液。

将 5 g 过硫酸钾（ $K_2S_2O_8$ ）溶解于水，并稀释至 100 mL。

C.5.2.5 抗坏血酸：100 g/L 溶液。

溶解 10 g 抗坏血酸（ $C_6H_8O_6$ ）于水中，并稀释至 100 mL。此溶液贮于棕色的试剂瓶中，在冷处可稳定几周。如出现变色或浑浊不可使用。

C.5.2.6 钼酸盐溶液

溶解 13 g 钼酸铵[ $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ]于 100 mL 水中，溶解 0.35 g 酒石酸锑钾[ $KSbC_4H_4O_7 \cdot 1/2H_2O$ ]于 100 mL 水中，在不断搅拌下把钼酸铵溶液徐徐加到 300 mL 硫酸（C.5.2.2）中，加酒石酸锑钾溶液并且混合均匀。此溶液贮存于棕色试剂瓶中，在冷处可保存二个月。

C.5.2.7 氢氧化钠（NaOH）：1 mol/L。

40 g 氢氧化钠溶于水，并稀释至 1 L。

C.5.2.8 氢氧化钠（NaOH）：6 mol/L。

240 g 氢氧化钠溶于水，并稀释至 1 L。

C.5.2.9 磷标准贮备溶液

称取  $0.2197 \pm 0.001 \text{ g}$  于  $110^\circ\text{C}$  干燥 2h 在干燥器中放冷的磷酸二氢钾（ $KH_2PO_4$ ），用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中，加入大约 800 mL 水、加 5 mL 硫酸（C.5.2.2）用水稀释至标线并混匀。1.00 mL 此标准溶液含 50.0  $\mu\text{g}$  磷。本溶液在玻璃瓶中可贮存至少六个月。也可直接购买市售有证磷标准溶液。

C.5.2.10 磷标准使用溶液

将 10.0 mL 的磷标准贮备溶液（C.5.2.9）转移至 250 mL 容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。每毫升此标准溶液含 2.0  $\mu\text{g}$  磷。使用当天配制。

C.5.2.11 浊度-色度补偿液

混合两个体积硫酸（C.5.2.2）和一个体积抗坏血酸溶液（C.5.2.5），使用当天配制。

C.5.2.12 本标准所用试剂除另有说明外，均应使用符合国家标准的分析试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

### C.5.3 仪器和设备

C.5.3.1 高压蒸气消毒器或一般压力锅（ $1.1 \sim 1.4 \text{ kg/cm}^2$ ）。

C.5.3.2 50 mL 比色管。

C.5.3.3 分光光度计。

C.5.3.4 实验室其他常用设备。

注 1：所有玻璃器皿推荐使用稀盐酸或稀硝酸浸泡，也可用不含磷酸盐的洗涤剂清洗。

### C.5.4 前处理

取 25.0 mL 样品于 50 mL 比色管中（C.5.3.2）。取样时应仔细摇匀，以得到溶解部分和悬浮部分均具有代表性的试样。如样品中含磷浓度较高，试样体积可以减少。

### C.5.5 分析测试

#### C.5.5.1 空白试样

按样品前处理的步骤进行空白试验，用水代替试样，并加入与测定时相同体积的试剂。

#### C.5.5.2 测定

##### a) 过硫酸钾消解

样品在消解前，应调节至中性后摇匀取样。每个样品取两份试样，其中一份作为参比试样使用，另一份作为实际水样用于分析测定。向每份试样中加 4mL 过硫酸钾（C.5.2.4），将比色管的盖子盖紧后，用一小块布和线将玻璃塞扎紧或用其他方法固定，放在大烧杯中置于高压蒸气消毒器（C.5.3.1）中加热，待压力达到 1.1 kg/cm<sup>2</sup>，相应温度为 120℃时，保持 30 min 后停止加热。待压力表读数降至零后，取出放冷。

##### b) 发色

对于参比试样消解液，只加入 3mL 浊度-色度补偿液（C.5.2.11）；对于分析测定用的实际水样消解液，分别加入 1 mL 抗坏血酸溶液（C.5.2.5）混匀，30 s 后加 2 mL 钼酸盐溶液（C.5.2.6）充分混匀。

##### c) 分光光度测量

室温下放置 15 min 后，使用光程为 30 mm 比色皿，分别在 700 nm 波长下，以水做参比，测定吸光度。从试样的吸光度中扣除参比试样的吸光度后，从对应的工作曲线（C.5.5.2（4））上查得磷的含量。

注 2：室温低于 13℃时，可在 20℃~30℃水浴中显色 15min。比色皿用后应以稀硝酸浸泡片刻，以除去吸附的钼蓝有色物。显色 15min 时，需要尽快测定吸光度，放置越久，测定结果越低。

##### d) 校准曲线的绘制

取 7 支比色管（C.5.3.2）分别加入 0.0 mL，0.50 mL，1.00 mL，3.00 mL，5.00 mL，10.0 mL，15.0 mL 磷酸盐标准溶液（C.5.2.10）。加水至 25 mL。然后按测定步骤（C.5.5.2 a）、C.5.5.2 b）和 C.5.5.2 c））进行测定。以水做参比，测定吸光度。扣除空白试验的吸光度后，和对应的磷的含量绘制工作曲线。

#### C.5.5.3 结果计算与表示

总磷含量以 C（mg/L）表示，按下式计算：

$$C = \frac{m}{V}$$

式中：m——试样测得含磷量，μg；

V——测定用试样体积，mL。

当测定结果 < 10.0 mg/L 时，保留至小数点后两位；当测定结果 ≥ 10.0 mg/L 时，保留三位有效数字。

#### C.5.6 质量保证和质量控制

C.5.6.1 实验室空白：每批样品（≤20 个）至少测定一个实验室空白样品，空白样品测定值应低于方法检出限。

C.5.6.2 校准曲线：线性相关系数应达到 0.999 以上。

C.5.6.3 每批样品（≤20 个）应测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应≤10%。否则，需重新绘制校准曲线。

C.5.6.4 精密度控制：每批样品（≤20 个）应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应测定 1 个平行双样。当样品含量≤0.03 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差应≤25%；当样品含量>0.03 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差应≤10%。

C.5.6.5 准确度控制：每批样品（≤20 个）至少测定一个有证标准样品和一个基体加标回收样品，有证标准样品的测定值应在允许的范围内。样品含量≤0.03 mg/L 时，加标回收率为 70%～130%；样品含量>0.03 mg/L 时，加标回收率为 80%～120%。

### C.5.7 注意事项

砷大于 2 mg/L 干扰测定，用硫代硫酸钠去除；硫化物大于 2 mg/L 干扰测定，通氮气去除；铬大于 50 mg/L 干扰测定，用亚硫酸钠去除；亚硝酸盐大于 1 mg/L 有干扰，用氧化消解或加氨磺酸均可以除去；铁浓度为 20 mg/L，使结果偏低 5%；铜浓度达 10 mg/L 不干扰；氟化物小于 70 mg/L 也不干扰；水中大多数常见离子对显色的影响可以忽略。

## C.6 总氮的测定（碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法）（参考 HJ 636-2012）

### C.6.1 方法原理

在 120℃～124℃下，碱性过硫酸钾溶液使样品中含氮化合物的氮转化为硝酸盐，采用紫外分光光度法于波长 220 nm 和 275 nm 处，分别测定吸光度  $A_{220}$  和  $A_{275}$ ，按以下公式计算校正吸光度  $A$ ，总氮（以 N 计）含量与校正吸光度  $A$  成正比。

$$A = A_{220} - 2A_{275}$$

当样品量为 10 mL 时，本方法的检出限为 0.05 mg/L，测定范围为 0.20 mg/L～7.00 mg/L。

### C.6.2 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为无氨水或新制备的去离子水。

#### C.6.2.1 无氨水

实验室纯水器直接制备，或直接购买市售纯水，需检验确定满足实验空白要求。

#### C.6.2.2 氢氧化钠（NaOH）

含氮量应小于 0.0005%

#### C.6.2.3 过硫酸钾（ $K_2S_2O_8$ ）

含氮量应小于 0.0005%。

#### C.6.2.4 硝酸钾（ $KNO_3$ ）：基准试剂或优级纯。

在 105℃～110℃下烘干 2 h，在干燥器中冷却至室温。

#### C.6.2.5 浓盐酸： $\rho(HCl) = 1.19 \text{ g/mL}$ 。

#### C.6.2.6 浓硫酸： $\rho(H_2SO_4) = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

#### C.6.2.7 盐酸溶液：1+9。

#### C.6.2.8 硫酸溶液：1+35。

#### C.6.2.9 氢氧化钠溶液 I： $\rho(NaOH) = 200 \text{ g/L}$ 。

称取 20.0 g 氢氧化钠溶于少量水中，稀释至 100 mL。

C.6.2.10 氢氧化钠溶液 II:  $\rho(\text{NaOH}) = 20 \text{ g/L}$ 。

量取 10.0 mL 氢氧化钠溶液 I，用水稀释至 100 mL。

C.6.2.11 碱性过硫酸钾溶液

称取 40.0 g 过硫酸钾溶于 600 mL 水中（可置于 50°C 水浴中加热至全部溶解）；另称取 15.0 g 氢氧化钠溶于 300 mL 水中。待氢氧化钠溶液温度冷却至室温后，混合两种溶液定容至 1000 mL，存放于聚乙烯瓶中，可低温保存 7 d。

注 1：在碱性过硫酸钾溶液配制过程中，温度过高会导致过硫酸钾分解失效，因此要控制水浴温度在 60°C 以下，而且应待氢氧化钠溶液温度冷却至室温后，再将其与过硫酸钾溶液混合、定容。

C.6.2.12 硝酸钾标准贮备液:  $\rho(\text{N}) = 100 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.7218 g 硝酸钾溶于适量水，移至 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。加入 1 mL~2 mL 三氯甲烷作为保护剂，在 0°C~10°C 暗处保存，可稳定 180 d。也可直接购买市售有证标准溶液。

C.6.2.13 硝酸钾标准使用液:  $\rho(\text{N}) = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

量取 10.00 mL 硝酸钾标准贮备液至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀，临用现配。

### C.6.3 仪器和设备

C.6.3.1 紫外分光光度计: 具 10 mm 石英比色皿。

C.6.3.2 高压蒸汽灭菌器: 最高工作压力处于 1.1~1.4 kg/cm<sup>2</sup>; 最高工作温度为 120°C~124°C。

注 2：使用高压蒸汽灭菌器时，应定期检定压力表，并检查橡胶密封圈密封情况，避免因漏气而减压。高压蒸汽灭菌器应每周清洗。

C.6.3.3 具塞磨口玻璃比色管: 25 mL。

注 3：实验中所用的玻璃器皿应用盐酸溶液（C.6.2.7）或硫酸溶液（C.6.2.8）浸泡，用自来水冲洗后再用无氨水冲洗数次，洗净后立即使用。为降低比色管空白，可在比色管中加入 15 mL 左右纯水消解一次至两次。

C.6.3.4 一般实验室常用仪器和设备。

注 4：测定应在无氨的实验室环境中进行，避免环境交叉污染对测定结果产生影响；实验所用的器皿和高压蒸汽灭菌器等均应无氨污染。

### C.6.4 前处理

取适量样品用氢氧化钠溶液 II（C.6.2.10）或（1+35）硫酸溶液（C.6.2.8）调节 pH 值至 5~9，待测。

### C.6.5 分析测试

#### C.6.5.1 校准曲线的绘制

分别量取 0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL 和 7.00 mL 硝酸钾标准使用液于 25 mL 具塞磨口玻璃比色管中，其对应的总氮（以 N 计）含量分别为 0  $\mu\text{g}$ 、2.00  $\mu\text{g}$ 、5.00  $\mu\text{g}$ 、10.0  $\mu\text{g}$ 、30.0  $\mu\text{g}$  和 70.0  $\mu\text{g}$ 。加水稀释至 10.00 mL，再加入 5.00 mL 碱性过硫酸钾溶液，塞



紧管塞，用纱布和线绳扎紧管塞，以防弹出。将比色管置于高压蒸汽灭菌器中，加热至顶压阀吹气，关阀，继续加热至 120℃开始计时，在 120℃~124℃之间保持 30 min。自然冷却、开阀放气，移去外盖，取出比色管冷却至室温，按住管塞将比色管中的液体颠倒混匀 2~3 次。

注 5：若比色管在消解过程中出现管口或管塞破裂，应重新取样分析。

每个比色管分别加入 (1+9) 盐酸溶液 1.0 mL，用水稀释至 25 mL 标线，盖塞混匀。使用 10 mm 石英比色皿，在紫外分光光度计上，以水作参比，分别于波长 220 nm 和 275 nm 处测定吸光度。零浓度的校正吸光度  $A_b$ 、其他标准系列的校正吸光度  $A_s$  及其差值  $A_r$  按公式 (1)、(2)、(3) 进行计算。以总氮 (以 N 计) 含量 ( $\mu\text{g}$ ) 为横坐标，对应的  $A_r$  值为纵坐标，绘制校准曲线。

$$A_b = A_{b220} - 2A_{b275} \quad (1)$$

$$A_s = A_{s220} - 2A_{s275} \quad (2)$$

$$A_r = A_s - A_b \quad (3)$$

式中： $A_b$ ——零浓度 (空白) 溶液的校正吸光度；

$A_{b220}$ ——零浓度 (空白) 溶液于波长 220 nm 处的吸光度；

$A_{b275}$ ——零浓度 (空白) 溶液于波长 275 nm 处的吸光度；

$A_s$ ——标准溶液的校正吸光度；

$A_{s220}$ ——标准溶液于波长 220 nm 处的吸光度；

$A_{s275}$ ——标准溶液于波长 275 nm 处的吸光度；

$A_r$ ——标准溶液校正吸光度与零浓度 (空白) 溶液校正吸光度的差。

#### C.6.5.2 试样测定

量取 10.00 mL 试样于 25 mL 具塞磨口玻璃比色管中，按照上述步骤进行测定。

注 6：试样中的含氮量超过 70  $\mu\text{g}$  时，可减少取样量并加水稀释至 10.00 mL。

注 7：总氮分析的实验室应避免硝酸的使用，以免给分析过程带来污染。

#### C.6.5.3 空白试验

用 10.00 mL 水代替试样，按照样品测定步骤进行测定。

#### C.6.5.4 计算

参照公式 (1) -- (3) 计算试样校正吸光度和空白试验校正吸光度差值  $A_r$ ，样品中总氮的质量浓度 (以 N 计) 按以下公式进行计算。

$$\rho = \frac{(A_r - a)}{bV} \times f$$

式中： $\rho$ ——样品中总氮的质量浓度，mg/L；

$A_r$ ——试样的校正吸光度与空白试验校正吸光度的差值；

$a$ ——校准曲线的截距；

$b$ ——校准曲线的斜率；

$V$ ——试样体积，mL；

$f$ ——稀释倍数。

当测定结果 $<10.0\text{ mg/L}$ 时，保留至小数点后两位；当测定结果 $\geq 10.0\text{ mg/L}$ 时，保留三位有效数字。

#### **C.6.6 质量保证和质量控制**

**C.6.6.1 校准曲线的相关系数  $r$  应 $\geq 0.999$ 。**

**C.6.6.2 每批样品（ $\leq 20$  个）至少测定一个实验室空白样品，空白样品的校正吸光度  $A_b$  应小于  $0.030$ 。超过该值时应检查实验用水、试剂（主要是氢氧化钠和过硫酸钾）纯度、器皿和高压蒸汽灭菌器的污染状况。**

**C.6.6.3 每批样品（ $\leq 20$  个）应测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 10\%$ 。否则，需重新绘制校准曲线。**

#### **C.6.6.4 精密度控制**

每批样品（ $\leq 20$  个）至少测定  $10\%$  的平行双样，样品数量少于  $10$  个时，应至少测定一个平行双样，当样品含量 $\leq 1.00\text{ mg/L}$ 时，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ ；当样品含量 $> 1.00\text{ mg/L}$ 时，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 5\%$ 。测定结果以平行双样的平均值报出。

#### **C.6.6.5 准确度控制**

每批样品（ $\leq 20$  个）至少测定一个有证标准样品和一个基体加标样品，有证标准样品的测定值应在允许的范围内。样品数量少于  $10$  个时，应至少测定一个基体加标样品，加标回收率应在  $90\% \sim 110\%$  之间。