国家地表水水质自动监测站补充监测 技术规定 (试行)

中国环境监测总站

2021年1月

前 言

为充分发挥“十四五”期间国控地表水水质自动监测站作用，保证水质数据连续性，确保自动监测数据真实、可靠，有效支撑水环境质量评价、考核、排名等工作，特制定本规定。

本规定明确了地表水水质自动监测站（以下简称水质站）非正常运行期间采取的采样、补测以及质量保证与质量控制相关技术要求。

本规定由中国环境监测总站组织制订，由中国环境监测总站解释。

地表水水质自动监测站补充监测技术规定

1 适用范围

本规定明确了地表水水质自动监测站（以下简称水站）非正常运行期间采取的采样、补测以及质量保证与质量控制相关技术要求，实际水样比对工作参照执行。

本规定适用的监测项目为 pH、溶解氧、高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮等参数。

2 引用文件

《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）

《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）

《国家地表水水质自动监测站运行管理办法》（环办监测〔2019〕2号）

《国家地表水水质自动监测站运行维护管理实施细则（试行）》（总站水字〔2019〕649号）

《地表水水质自动监测站运行维护技术要求（试行）》（总站水字〔2019〕649号）

《地表水总磷现场前处理技术规定（试行）》（总站水字〔2019〕603号）

《国家地表水水质自动监测数据审核技术细则（试行）》（总站水字〔2020〕553号）

《国家地表水水质自动监测数据审核管理办法》（总站水字〔2020〕554号）

《国家地表水环境质量监测网采测分离采样技术导则》（总站水字〔2020〕595号）

《国家地表水环境质量监测网采测分离现场监测技术导则》（总站水字〔2020〕596号）

《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书（试行）》（中国环境出版社，2017）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本规定。

3.1 非正常运行

指水站受停运、高浊度、高盐度、低水位、采水管路或位置影响等情况的运行，导致全月可参与评价的自动监测数据不足 6 个的情况。

3.2 水质评价数据

指由水站仪器、移动监测车设备、CMA 实验室等方式产生的符合评价要求的有效数据。

3.3 结冰期

指河流、湖泊等水体从开始形成结冰形态到水面完全被冰层覆盖的阶段。结冰期一般无法进行冰面安全作业。

3.4 冰封期

指河流、湖泊等水体的表面完全被冰层覆盖并具备一定程度承载能力的阶段，一般能够在冰面上安全作业

3.5 化冰期

指河流、湖泊等水体的表面冰层开始融化至完全融化成水面的阶段。化冰期一般无法进行冰面安全作业。

3.6 断流

指河流的河道内水流消失的现象。本规定特指由于某些自然原因和人为因素，水站采水口处无水、目视采水口上游无来水、采水口水体上下游不连续，导致无法实现自动采集水样或自动采集水样不具代表性的现象。

3.7 预处理备案

指针对不同时空的水环境差异，运维单位按照“一站一策”原则，将通过实际水样比对等方式确认的适用于该水站运行的关键信息（预处理单元、系统参数、仪器测量原理等）进行备案，并在备案中明确了能够满足该水站正常运行的水体最高浊度、盐度等水环境条件。

4 监测要求、指标与频次

4.1 监测要求

国控水站每月参与水质评价的指标为 pH、溶解氧、高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮（湖库）共 6 项，且每个指标的自动监测数据均不得少于 6 个。为了保证水质评价所需的数据量，非正常运行期间，当全月可参与评价的自动监测数据不足 6 个时，应进行人工补测。

4.2 监测方式

补测高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮（湖库）时，应优先使用水站自动监测仪器，其次可采用移动监测车或 CMA 实验室等方式进行。补测 pH 和溶解氧时，应使用便携仪器（经有资质的部门检定或校准且在有效期内）在原位进行。

因断流（包括冰层下无水）、结/化冰期、洪水等不可抗力因素影响不具备采样条件的，经总站确认同意后，可不开展补测，但需完成采样现场情况的记录工作。

4.3 监测指标

非正常运行期间受影响且自动监测数据不足 6 个的指标。

4.4 监测频次

运维单位应根据水站前期运行情况预判可参评数据量，制定补测计划。

水站运行但全月可参与评价的自动监测数据不足 6 个时，采用自动监测仪器补测至 6 个（每周不多于 2 次）；采用移动监测车（实验室仪器）和 CMA 实验室补测的全月不得少于 1 次。

水站运行但全月自动监测数据无法参与评价时,采用自动监测仪器补测的全月不得少于 6 次,每周不多于 2 次;采用移动监测车(实验室仪器)和 CMA 实验室补测的全月不得少于 1 次。

停运期间补测频次为每周 2 次。

5 补测条件及要求

5.1 受高浊度影响

当水样浊度超出该站备案范围导致自动监测受到影响,数据不能用于水质评价时,应手工采样并预处理后,采用水站自动监测仪器、移动监测车设备或送至有 CMA 资质的实验室进行水样分析。

5.2 受高盐度影响

当水样盐度超出该站备案范围导致自动监测受到影响,数据不能用于水质评价时,应手工采样并预处理后,将水样送至有 CMA 资质的实验室进行分析。

5.3 受低水位影响

当采水口处水位不足 0.5 m 且自动采样搅动底泥影响自动监测数据准确性时,应手工采样并预处理后,优先选择水站自动监测仪器进行分析,不具备条件的可采用移动监测车、CMA 实验室等方式进行分析。

5.4 受采水设施影响

因采水设施原因(如采水管路长度等)导致自动监测受到影响,数据不能用于水质评价时,应手工采样并预处理后,优先选择水站自动监测仪器进行分析,不具备条件的可采用移动监测车、CMA 实验室等方式进行分析。

5.6 受藻类影响

因藻类聚集导致自动监测受到影响,数据不能用于水质评价时,应手工采样并预处理后,送至有 CMA 资质的实验室进行水样分析。

5.7 受停运影响

开展停运补测时,应手工采样并预处理后,优先选择水站自动监测仪器进行分析,不具备条件的可采用移动监测车、CMA 实验室等方式进行分析。

5.8 受站点搬迁影响

因水站搬迁停运,且搬迁后的水站未正常运行,应在搬迁后的水站采水口处手工采样并预处理后,采用移动监测车、CMA 实验室等方式进行分析。

5.9 受临时替代断面影响

因河道整治等原因生态环境部批准采用临时替代断面采样的,开展采测分离人工采样分析, 水站可停运不补测。

6 样品采集、保存与运输要求

6.1 采样位置

原则上应在采水口处(原位)采集水样进行补测, 地方生态环境主管部门应保障采样条件。采水口处不具备采集水样条件时, 也可在站房内采集源水进行补测。

6.2 采样技术要求

高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮等监测指标手工采样时应满足附录 1 的相关要求。采用移动监测车(实验室仪器)和 CMA 实验室分析时, 应采集平行样品和全程序空白样品。

除总磷外其他监测项目采集的水样应先经 63 μm 筛网过滤, 然后沉降 30 min, 最后采用虹吸方式取上清液。

总磷预处理方式如下:

一般水体和感潮河段水样前处理方法见表 1。如遇到藻类聚集, 应过 63 μm 的过滤筛(网)后再按表 1 要求执行。

表 1 总磷预处理方法

水体类型	原水浊度 (NTU)	处理方式	具体技术要求
一般水体	≤ 200	自然沉降	沉降 30 min, 取上清液
	200~500	自然沉降	沉降 60 min, 取上清液
	> 500	离心	2000 r/min, 2 min, 取上清液
感潮河段	≤ 200	自然沉降	沉降 30 min, 取上清液
	> 200	离心	2000 r/min, 1 min, 取上清液

6.3 样品保存与运输技术要求

采用水站自动监测仪器和移动监测车(自动监测仪器)分析的样品不用添加保存剂, 须在当日内完成分析。

采用移动监测车(实验室仪器)和 CMA 实验室分析的样品应满足《地表水水质自动监测站运行维护技术要求》(附录 B 实际水样比对——样品采集与保存)“B.3 样品保存与运输技术要求”。

7 分析方法选择

pH 和溶解氧补测时应采用便携仪器（经有资质的部门检定或校准且在有效期内）进行原位监测，操作方法参见《国家地表水环境质量监测网采测分离现场监测技术导则》。

高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮采用水站自动监测仪器和移动监测车（自动监测仪器）进行分析的，应保证自动监测仪器满足相关质控要求；采用移动监测车（实验室仪器）和 CMA 实验室分析的，分析方法应满足《地表水水质自动监测站运行维护技术要求》附录 C 相关要求。

8 质量保证与质量控制

8.1 总体要求

根据水站非正常运行期间各指标补测的方式，分别确定质量保证和质量控制措施，以保证补测数据质量。

8.2 质控保证与质量控制措施

8.2.1 pH 和溶解氧

采用便携仪器对 pH 和溶解氧补测时，质控要求参见《国家地表水环境质量监测网采测分离现场监测技术导则》。

8.2.2 高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮

高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮采用水站自动监测仪器补测时，应保证仪器日质控、每月多点线性、实际水样比对合格，具体要求参见《地表水水质自动监测站运行维护技术要求》；采用实验室补测时，质控要求具体参见《地表水水质自动监测站运行维护技术要求》附录 C。

9 数据报送与审核

9.1 数据报送

水站非正常运行期间人工补测应报送的数据包括：采样记录/关键环节照片/视频，现场监测记录表、水样交接记录表、监测结果、质控记录等。

采用便携式仪器进行原位监测时，监测结果应在 2 日内由运维单位人工录入平台，现场监测记录/照片/视频、仪器检定/校准记录作为附件同步上传。

采用水站自动监测仪器和移动监测车（自动监测仪器）分析时，应实现仪器与“国家水质自动综合监管平台”的互联互通，相关数据上传至平台（采样记录表、采样关键环节照片/视频由运维人员填报至运维记录中）。

采用移动监测车（实验室仪器）和 CMA 实验室分析时，监测结果应在每月 30 日前由运维单位人工录入平台，采样记录/关键环节照片/视频、水样交接记录、监测报告、质控结果（实验室空白、有证标样、平行样、全程序空白、校准-曲线中间点、加标回收样）、分光光度标准曲线原始记录（标准溶液浓度、标准溶液体积、标准溶液加入量、吸光度、减空白后校正吸光度、截距 a 、斜率 b 、相关系数 r ）作为附件同步上传。

9.2 数据审核

数据审核员对相关材料进行审查，在确定材料完整、数据上传（录入）无误、质控有效后判定监测数据的有效性。

附录 1 国家地表水自动监测站非正常运行人工采样要点

1 受高浊度、高盐度、低水位、藻类、冰封期影响水站采样技术要点

1.1 受高浊度影响水站

高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮（湖库）等监测指标受高浊度影响的水站，应测量和记录水样浊度。

1.2 受高盐度影响水站

高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮（湖库）等监测指标受潮汐影响的水站，采集退平潮位的水样，测量和记录原水盐度。为保证采样安全，一般应根据潮汐变化，选择日间退潮时间完成采样。

1.3 受低水位影响水站

1) 采样时不可搅动水底部的沉积物，不能混入漂浮于水面上的物质。

2) 若采样点位的河水比较浅，采水位置无桥梁和采样船无法到达，在确保安全的情况下选择涉水采样。采样者应站在下游，向上游方向采集水样。不具备涉水采样条件时，也可采用岸边采样方式采集样品，用长把采水装置或容器在水深的 1/2 处采集水样，应对现场拍照，进行记录。

1.4 受藻类影响的河流湖库水站

1) 采样点位如有藻类大量聚集，应尽可能避开藻类对水质分析有影响的地方采集水样。如无法避开藻类，要利用船只前进，在冲开藻类聚集的间隙采样，并对现场拍照，进行记录。

2) 将采样器中每次采集的水样，全部通过 63 μm 的过滤筛（网）过滤。

1.5 冰冻断面

1) 在确保安全条件下，进行钻冰采样。

2) 水体封冻，采集冰下水深 0.5 m 处的水样，水深小于 0.5 m 时，在水深 1/2 处采样。

3) 破开冰面后，观察水体是否为活水，如有水涌出，需进行采样，否则不采样，但需拍照并做好记录，按相关规定上报。

4) 无论采用何种方式开展冰面钻孔，都应采取措施避免所采样品受钻冰影响而沾污，从而影响样品代表性。

5) 采样时，如果环境温度过低，样品进入容器内即结冰，可不用样品荡洗。

6) 建议在采样前将固定剂提前加入到样品瓶中，防止水样倒入容器后因冻冰而无法加入固定剂或无法与固定剂混匀。

1.6 雨季采样

- 1) 应注意避开初期雨水，等水质稳定以后再行采样。
- 2) 应注意遮雨，防止雨水进入采样容器。
- 3) 尽量避免因雨水冲刷而造成的沉积物搅动对水样的污染。
- 4) 注意避开水体漂浮物。

2 沉砂池采样

在站房内采水时，应在沉砂池采样。根据原水浊度，按照“6.2 采样技术要求”对水样进行前处理。

3 平行样采集

现场平行样品采集时，应完全同步进行水样前处理、水样分装、添加固定剂、冷藏储存等采样操作步骤。采集时，注意分样要均匀，可以采取每瓶各三分之一的灌装方式，也可以使用分样工具，确保现场平行样品的均匀性。

4 全程序空白样采集

指按照与实际样品一致的程序进行测定的实验室用纯水。一致的程序是指采样现场灌装，添加固定剂，冷藏运输以及所有的分析步骤等。

附录 2

1 现场采样记录表

站点名称:				采样日期:	
采样人:				记录人:	
采样时间	浊度/盐度	采样位置	样品类别	采集参数	样品编号
		采水口 (原位) □	水样	☐ 总磷	
				☐ 高锰酸盐指数 ☐ 氨氮 ☐ 总氮	
			平行样	☐ 总磷	
				☐ 高锰酸盐指数 ☐ 氨氮 ☐ 总氮	
		沉砂池 □	水样	☐ 总磷	
				☐ 高锰酸盐指数 ☐ 氨氮 ☐ 总氮	
			平行样	☐ 总磷	
				☐ 高锰酸盐指数 ☐ 氨氮 ☐ 总氮	
全程序空白样	/	/	全程序空白样	☐ 总磷	
				☐ 高锰酸盐指数 ☐ 氨氮 ☐ 总氮	
备注					

注：原则上应在原位采样；原位不具备采集水样条件时，也可在站房内采集源水进行补测（在备注中说清无法原位采样的具体原因）。

2 现场采样/原位监测影像记录技术要求

序号	监测步骤	拍摄形式	拍摄内容	说明事项	报送要求
1	破冰位置	照片	拍摄破冰位置近景和远景（所有破冰位置）各一张	近景反映破冰动作；远景反映破冰位置在规定采样点范围内	存档备查/ 上传平台
2	破冰后情况	视频	破冰涌水情况	清晰反映出涌水速度及水体性状	
3	现场监测仪器现场核查	照片	拍摄 pH、溶解氧、电导率核查数值；数值出现异常情况须现场校准，并拍摄现场校准数值	显示仪器核查示值(要求环境背景能体现是在采样现场)及校准液标签信息	
4	测量水温	照片	显示水样的水温数值	/	
5	测量 pH	照片	显示水样的 pH 数值	/	
6	测量电导率/盐度	照片	显示水样的电导率数值（盐度）	感潮河段、入海控制断面、高盐度湖泊必测盐度	
7	测量溶解氧	照片	显示水样的溶解氧数值	/	
8	测量浊度	照片	显示水样的浊度数值	/	
9	水样采集	照片	从采水器倒入静置桶（用滤网过滤时，须体现过滤前后水样情况）	/	
10	离心/过滤前后对比	照片	需要离心时，以及藻类聚集水样经 63 μm 的过滤筛（网）过滤时，用两个透明玻璃瓶（容积不少于 500 ml）分别装取离心/过滤前、后的水样	在一张照片内同时显示离心/过滤前后采样瓶水体性状（背景为白底或自然光）	
11	总磷样品	照片	水体颜色、浑浊度等性状	拍摄背景为白底	
12	加固定剂	视频	拍摄加固定剂的全过程，包括加入量、具体操作以及 pH 值验证等	需体现样品标签、固定剂标签和 pH 比色情况，须分别在镜头前停顿 2 秒钟	
13	样品装箱	照片	显示冰排、温度计摆放位置	/	
14	现场填写纸质记录表	照片	包括所有填写完整的纸质记录表	拍摄记录表格	

注：所有照片及视频应有水站名称、经纬度、时间水印等信息。

3 pH现场监测记录表

站点名称					
分析方法名称及编号					
仪器名称及型号		监测日期			
仪器编号		仪器精度			
仪器溯源方式		仪器溯源有效期			
仪器核查					
缓冲溶液 1 温度 (°C)	pH 值	仪器示值	缓冲溶液 2 温度 (°C)	pH 值	仪器示值
监测结果					
监测位置		水温 (°C)	pH 值		
备注：					

分析人：

审核人：

年 月 日

年 月 日

4 溶解氧测定原始记录表

站点名称				
方法原理	☐ 覆膜电极法		☐ 荧光法	
仪器名称及型号		监测日期		
仪器编号		仪器精度		
仪器溯源方式		仪器溯源有效期		
仪器校准				
校准日期:		校准结果: ☐ 通过 ☐ 不通过		
大气压 (kpa)	零点校准 仪器示值	饱和溶解氧校准		
		温度 (°C)	饱和溶解氧浓度值	仪器示值
监测结果				
监测位置	大气压 (kpa)	温度 (°C)	溶解氧值	
备注:				

分析人:

审核人:

年 月 日

年 月 日

6 高锰酸盐指数（质控）测定原始记录表

精密 度 检 查	平行样 样品编号		平行样 样品编号		平行样 样品编号	
	样品浓度 (mg/L)		样品浓度 (mg/L)		样品浓度 (mg/L)	
	均值 (mg/L)		均值 (mg/L)		均值 (mg/L)	
	相对偏差 (%)		相对偏差 (%)		相对偏差 (%)	
	是否合格	☐ 是 ☐ 否	是否合格	☐ 是 ☐ 否	是否合格	☐ 是 ☐ 否
准 确 度 检 查	质控样 样品编号					
	保证值 (mg/L)					
	测定值 (mg/L)					
	是否合格	☐ 是 ☐ 否				

分析人：

复核人：

审核人：

年 月 日

年 月 日

年 月 日

7 分光光度法测定（氨氮）原始记录表

采样日期		年 月 日 时			分析日期		年 月 日 时		
仪器名称及型号				仪器编号					
分析方法名称及编号					参比液				
仪器溯源方式			仪器溯源有效期			前处理方式			
测定波长 (nm)		显色时间 (min)		比色皿厚度 (cm)		显色温度 (°C)			
序号	样品编号	取样体积 (ml)	稀释倍数	稀释后取样体积 (ml)	吸光度 (A)	减空白后吸光度 (A)	样品浓度 (mg/L)		
回归方程	截距 a = 斜率 b = 相关系数 r =					绘制时间			
回归方式	☐ 浓度~吸光度 (定容体积: ml)				☐ 绝对量~吸光度				
	☐ 体积~吸光度 (标准使用液浓度: mg/L)								
计算公式: 样品浓度 (mg/L) = $\frac{m}{V}$ m : 根据校准曲线计算出的样品量 (μg); V : 取样体积 (ml)									

分析人:

复核人:

审核人:

年 月 日

年 月 日

年 月 日

8 分光光度法（氨氮质控）测定原始记录表

精 密 度 检 查	平行样 样品编号		平行样 样品编号		平行样 样品编号	
	样品浓度 (mg/L)		样品浓度 (mg/L)		样品浓度 (mg/L)	
	均值 (mg/L)		均值 (mg/L)		均值 (mg/L)	
	相对偏差 (%)		相对偏差(%)		相对偏差 (%)	
	是否合格	☐ 是 ☐ 否	是否合格	☐ 是 ☐ 否	是否合格	☐ 是 ☐ 否
准 确 度 检 查	质控样 样品编号			加标回收样样品编 号		
	保证值 (mg/L)			标准溶液浓度 (mg/L)		
				加标量 (mg/L)		
	测定值 (mg/L)			加标样测定值 (mg/L)		
				样品测定值 (mg/L)		
				回收率 (%)		
是否合格	☐ 是 ☐ 否		是否合格	☐ 是 ☐ 否		

分析人：

复核人：

审核人：

年 月 日

年 月 日

年 月 日

9 分光光度法（总磷）测定原始记录表

采样日期		年 月 日 时		分析日期		年 月 日 时	
仪器名称及型号							
分析方法名称及编号							
环境温度 (°C)		环境湿度 (%)		参比液			
仪器编号		仪器溯源有效期		仪器溯源方式			
测定波长 (nm)		显色时间 (min)		比色皿厚度 (cm)		显色温度 (°C)	
序号	样品编号	取样体积 V (ml)	稀释倍数	稀释后取样 体积 (ml)	吸光度 (A)	减空白后吸 光度 (A)	样品浓度 (mg/L)
回归 方程	截距 $a =$ 斜率 $b =$ 相关系数 $r =$					绘制时间	
回归 方式	☐ 浓度~吸光度 (定容体积: ml); ☐ 绝对量~吸光度; ☐ 体积~吸光度 (标准使用液浓度: mg/L)						
计算公式: 样品浓度 (mg/L) = $\frac{m}{V}$ m : 根据校准曲线计算出的样品量 (μg); V : 样品的体积 (ml)。							

分析人:

复核人:

审核人:

年 月 日

年 月 日

年 月 日

10分光光度法（总磷质控）测定原始记录表

精密 度 检 查	平行样 样品编号		平行样 样品编号		平行样 样品编号	
	样品浓度 (mg/L)		样品浓度 (mg/L)		样品浓度 (mg/L)	
	均值 (mg/L)		均值 (mg/L)		均值 (mg/L)	
	相对偏差 (%)		相对偏差 (%)		相对偏差 (%)	
	是否合格	☐ 是 ☐ 否	是否合格	☐ 是 ☐ 否	是否合格	☐ 是 ☐ 否
准 确 度 检 查	质控样 样品编号			加标回收样样品 编号		
	保证值 (mg/L)			标准溶液浓度 (mg/L)		
				加标量 (mL)		
	测定值 (mg/L)			加标样测定值 (mg/L)		
				样品测定值 (mg/L)		
				回收率 (%)		
是否合格	☐ 是 ☐ 否		是否合格	☐ 是 ☐ 否		

分析人：

复核人：

审核人：

年 月 日

年 月 日

年 月 日

13总氮质控测定原始记录表

精密 度 检 查	平行样 样品编号		平行样 样品编号		平行样 样品编号	
	样品浓度 (mg/L)		样品浓度 (mg/L)		样品浓度 (mg/L)	
	均值 (mg/L)		均值 (mg/L)		均值 (mg/L)	
	相对偏差 (%)		相对偏差 (%)		相对偏差 (%)	
	是否合格	☐ 是 ☐ 否	是否合格	☐ 是 ☐ 否	是否合格	☐ 是 ☐ 否
准 确 度 检 查	质控样样品编 号		加标回收样 样品编号			
	保证值 (mg/L)		标准溶液浓度 (mg/L)			
			加标量 (ml)			
	测定值 (mg/L)		加标样测定值 (mg/L)			
			样品测定值 (mg/L)			
			回收率 (%)			
是否合格	☐ 是 ☐ 否	是否合格	☐ 是 ☐ 否			

分析人：

复核人：

审核人：

年 月 日

年 月 日

年 月 日

14总氮校准曲线原始记录表

分析日期	年 月 日 时			分析方法名称及编号				测定波长 (nm)	
比色皿厚度 (cm)		参比液		仪器名称及型号				仪器编号	
仪器溯源方式			仪器溯源有效期		显色时间 (min)			显色温度 (°C)	
标准曲线	分析编号	空白							
	标准溶液加入体积 (ml)								
	标准溶液加入量 (µg)								
	标准溶液浓度 (mg/L)								
	吸光度 (A ₂₂₀)								
	吸光度 (A ₂₇₅)								
	A ₂₂₀ -2A ₂₇₅								
	减空白后吸光度 (A)								
	回归方程	截距 a =		斜率 b =			相关系数 r =		
标液配制情况									
标液名称		标液浓度 (mg/L)			配制日期		年 月 日 时		

分析人:

年 月 日

复核人:

年 月 日

审核人:

年 月 日