

中国环境监测总站文件

总站水字〔2018〕199号

关于开展国家地表水环境质量监测网采测分离 分析测站质量检查工作的通知

各省（自治区、直辖市）环境监测中心（站）：

为进一步推进国家地表水环境质量监测网采测分离工作，提升国家地表水环境质量监测网实验室分析的规范性和统一性，保证监测数据的准确性和可靠性，定于2018年5月-8月开展国家地表水环境质量监测网采测分离分析测站质量检查工作，有关事项通知如下。

一、检查对象

在采测分离工作中，承担实验室分析任务的302个环境监测站。

二、时间安排

质量检查主要分为三个阶段：

第一阶段（5月-6月），各省自查：各省级监测站按照技术方案（见附件）要求，组织对本省所辖分析测站进行质量检查，实现对象全覆盖。

第二阶段（7月），重点抽查：根据第一阶段自查情况及例行工作完成情况，按30%比例选取部分分析测站，由监测总站组织专家

进行重点抽查。

第三阶段（8月），专项检查：针对发现的重点问题，或存在较大争议的区域，由监测总站组织专家分区分片开展专项检查。

三、检查内容

以实验室质量管理体系运行为基础，以采测分离发现的主要问题为重点，强化监测过程的规范性和监测结果的准确性。根据实际情况，通过盲样考核方式，对分析测站进行质控考核。

四、有关要求

1.强化省内自查。各省要认真组织，充分动员，将第一阶段省内自查作为质量检查的重要基础，真正把问题排查出来。

2.成立检查专家组。由监测总站在专家库中选取 60 名专家，成立质量检查专家组，负责重点抽查和专项检查阶段检查工作。

3.建立问题反馈机制。对发现的问题，及时以整改清单的形式进行反馈，强化督导检查，推动问题整改到位。

联系人：滕 曼 （010）8494 3186

许秀艳 （010）8494 3261

李文攀 （010）8494 3093

附件：国家地表水环境质量监测网采测分离分析测站质控自查技术方案



附件：

国家地表水环境监测网采测分离分析测站 质控自查技术方案

针对国家网地表水采测分离分析过程中存在的问题，为加强对分析测站质量管理体系运行的监督检查，提高样品测定操作的规范性，请各省组织开展省内的地表水采测分离质控自查，具体技术方案如下：

一、检查依据

《关于开展国家地表水环境监测网采测分离工作的通知》（环办监测[2017]76号）；

《国家地表水环境监测网监测任务作业指导书（试行）》（中国环境出版社，2017.7）；

《环境监测质量管理技术导则》（HJ 630-2011）；

地表水相关项目的监测方法标准和技术规范；

《检验检测机构资质认定评审准则》（国认实〔2016〕33号）。

二、检查范围

承担国家网地表水采测分离任务的分析测站。

三、检查涉及的项目

（一）河流断面监测项目

《地表水环境质量标准》表1中20项指标，包括高锰酸盐指数、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、总磷、总氮、铜、锌、氟化物、硒、砷、汞、镉、铬（六价）、铅、氰化物、挥发

酚、石油类、阴离子表面活性剂和硫化物。

（二）湖库点位监测项目

《地表水环境质量标准》表 1 中 20 项指标，另增加叶绿素 a。

（三）具有入海控制功能的断面监测项目

《地表水环境质量标准》表 1 中 20 项指标，另增加硝酸盐氮和亚硝酸盐氮。

四、检查内容

（一）体系运行情况检查

重点针对质量管理体系运行中的以下关键环节进行检查，具体检查条款详见附表 1。

1. 技术人员

检查技术人员是否具备分析能力，并持证上岗。

2. 监测方法

检查实验室是否按照《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书（试行）》要求使用方法，针对标准变更、扩项等项目是否有方法证实材料。

若测定的样品为入海口样品，检查测定方法是否适用于高盐样品。

3. 仪器设备

检查实验室所使用仪器设备的管理情况。查看仪器设备档案是否齐全，仪器是否定期进行检定或校准，并对检定或校准结果进行确认，仪器标识是否合理，使用记录是否完整。

4. 标准物质（样品）

检查标准物质（样品）的使用是否合理，所使用的标准物质（样品）是否具有溯源性，是否按要求进行了期间核查。

5. 试剂和耗材

检查实验室是否对可能影响数据质量的关键试剂和耗材进行识别，是否有关键试剂和耗材的管理程序，是否对关键试剂和耗材进行验收和质量检查。重点检查实验用水、盐酸、四氯化碳、4-氨基安替比林、过硫酸钾和氢氧化钠等。

6. 记录和监测报告

抽查实验室的地表水监测项目的技术记录，记录内容是否完整可追溯；抽查实验室的地表水监测报告，检查报告的三级审核是否到位，是否有内控不合格的现象，是否有数据结果的有效位数保留不当的现象。

（二）重点项目检查

对采测分离问题突出项目的监测原始记录、监测报告等资料进行重点检查，并查看分析人员操作的规范性，分析影响数据质量的关键因素，查找导致数据偏差的原因，具体检查条款详见附表 2。

1. 内部质控措施

检查实验室是否按照要求进行内部质控，使用的内部质控措施是否完善合理，是否对质控数据进行评价，并根据评价结果采取相应的整改措施。

2. 前处理过程

检查样品前处理过程是否严格按方法要求进行操作，实验室空白是否按照与样品同样的过程进行前处理。

3. 操作规范性

重点检查化学需氧量、石油类、挥发酚、高锰酸盐指数、总磷、氨氮和总氮等。

（三）盲样考核

针对采测分离中与同步监测结果差异较大的项目、超标项目等，建议采取盲样考核的方式，考察分析测站对具体项目的分析测试能力。

附表 1

分析测站质量管理体系运行情况检查记录表

测站名称:

检查项目和内容		检查结果	备注
人员	1 人员持证上岗，有培训和考核记录		
仪器设备	2 仪器设备管理程序完善合理，仪器设备档案齐全		
	3 仪器设备检定/校准合格且在有效期内，并对仪器设备的检定/校准结果进行了确认（包括证书信息是否完整无误、检定/校准指标是否完全，是否满足方法需求等）		
	4 仪器设备使用记录填写规范及时，有维护保养记录		
标样与试剂	5 所用有证标准物质，在有效期内，并定期进行期间核查		
	6 对关键试剂和耗材进行了验收和的质量检查，有关键试剂和耗材的目录，有验收和检查的作业		

检查项目和内容			检查结果	备注
		指导书和记录		
方法	7	地表水采样分离项目所用分析方法为作业指导书要求的方法，如使用其他方法，进行了方法比对		
	8	扩项方法、标准变更等的方法证实材料齐全、完善		
记录和报告	7	原始记录内容准确、清晰、完整，原始记录中的数据与仪器设备电脑中数据一致		
	8	监测报告经过三级审核，无明显的文字错误，数据的有效位数保留正确		
质控计划和总结	9	有年度质量控制计划和总结，总结中对质控数据进行了统计与评价，并根据评价结果采取了相应的整改措施		

检查人员：

日期：

附表 2

分析测站重点项目检查记录表

测站名称:

检查项目和内容		检查结果	备注
一、化学需氧量 (HJ 828-2017)			
1.1	硫酸为优级纯, 重铬酸钾为基准试剂	(记录试剂是否满足要求, 并记录厂家)	
1.2	硫酸亚铁铵溶液在每日临用前标定, 且标定时做平行双样		
1.3	选择适合浓度的重铬酸钾溶液进行回流氧化		
1.4	从冷凝管上端缓慢加入硫酸银-硫酸溶液		
1.5	自溶液开始沸腾起保持微沸回流 2h, 不能暴沸		
1.6	待溶液冷却至室温后再加入指示剂进行滴定		
1.7	准确判断滴定终点		
1.8	对于浓度较高的水样, 应先通过试验确定稀释倍数		
1.9	当测定结果小于 100mg/L 时保留至整数位, 当测定结果大于或等于 100mg/L 时保留三位有效数字		
1.10	每批样品至少做 2 个空白试验		
1.11	每批样品应至少测定 10% 的平行双样, 样品数量少于 10		

检查项目和内容		检查结果	备注
	个时, 应至少测定 1 个平行双样, 平行双样的相对偏差应 ≤10%		
1.12	每批样品测定时, 应分析 1 个有证标准样品或质控样品, 其测定值应在保证值范围内或达到规定的质控要求		
二、石油类 (HJ 637-2012)			
2.1	使用 4cm 带盖石英比色皿进行测定		
2.2	盐酸为优级纯, 四氯化碳在 2800cm ⁻¹ ~3100cm ⁻¹ 之间无锐峰, 吸光度不超过 0.12		
2.3	使用 2000ml 分液漏斗进行萃取		
2.4	取样时将样品全部转移至分液漏斗中, 并用 25ml 四氯化碳洗涤样品瓶后, 全部转移至分液漏斗中		
2.5	静置分层后, 将下层有机相转移到已加入无水硫酸钠的具塞磨口锥形瓶中, 摇动数次		
2.6	将上层水相转移到 2000ml 量筒中, 测量样品体积并记录		
2.7	测定前应对光度计中设定的校正系数进行检验, 如果石油类标准溶液的测定值与标准值的相对误差在 ±10% 以内, 则校正系数可用, 否则应重新测定校正系数并检验, 直到符合条件为止		
2.8	当测定结果小于 10mg/L 时保留两位小数, 当测定结果大于或等于 10mg/L 时保留三位有效数字		

检查项目和内容		检查结果	备注
2.9	每批样品分析前，应先做方法空白实验，空白值应低于检出限		
三、挥发酚（HJ 503-2009）			
3.1	应使用无酚水		
3.2	4-氨基安替比林应进行提纯，	(记录试剂是否满足要求，并记录厂家)	
3.3	使用全玻璃蒸馏器，不得用橡胶塞、橡胶管连接蒸馏瓶及冷凝器，每次使用前应清洗整个蒸馏设备		
3.4	取样后蒸馏前，若试样未显橙红色，需补加磷酸溶液		
3.5	蒸馏过程若甲基橙红色褪去，应在蒸馏结束后，放冷，再加1滴甲基橙指示液		
3.6	若蒸馏后残液不呈酸性，应重新取样，增加磷酸溶液加入量，进行蒸馏		
3.7	萃取后，将三氯甲烷层通过干脱脂棉或滤纸，弃去最初滤出的数滴萃取液后，将余下的三氯甲烷直接放入比色皿中		
3.8	当测定结果小于0.1mg/L时保留四位小数，当测定结果大于或等于0.1mg/L时保留三位有效数字		
3.9	每批样品应带1个中间校核点，中间校核点测定值和校准曲线相应点浓度的相对误差不超过10%		
四、高锰酸盐指数（GB 11892-1189）			

检查项目和内容		检查结果	备注
4.1	草酸钠和高锰酸钾为有证标准溶液	(记录试剂是否满足要求,并记录厂家)	
4.2	滴定管或自动滴定装置经过检定/校准		
4.3	取样时先将样品充分摇动、混合均匀,准确量取 100.0ml 的样品		
4.4	对多个样品进行测定时,每个样品的水浴加热开始时间应有合理间隔		
4.5	水浴沸腾,开始计时,保证每一个样品恒温时间为 30 min		
4.6	从水浴锅中取出锥形瓶后,应于 80℃趁热加入草酸钠溶液		
4.7	加入草酸钠摇匀变为无色,应立即用高锰酸钾溶液滴定,至刚出现粉红色,并保持 30s 不退		
4.8	整个滴定过程控制在 5min 以内,滴定完成时温度应在 60℃ 以上		
4.9	空白滴定体积在 0.35-0.60ml 为宜		
4.10	样品在滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积在 4-6ml,否则应重新取样测定		
4.11	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		

检查项目和内容		检查结果	备注
4.12	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		
4.13	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 1 个平行双样。当样品含量≤2.0 mg/L 时，平行双样的相对偏差应≤25%，样品含量 > 2.0 mg/L 时，平行双样的相对偏差应≤20%		
4.14	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的范围		
五、氨氮 (HJ 535-2009)			
5.1	无氨水应经过检验确保满足实验室空白要求		
5.2	实验室为无氨环境，其他项目对氨氮测定无干扰。		
5.3	酒石酸钾钠溶液应经加热煮沸以驱除氨，若试剂中铵盐含量较高，应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		
5.4	若水样浑浊或有颜色，用预蒸馏法或絮凝沉淀法进行预处理		
5.5	絮凝后若使用滤纸过滤，应在过滤前用无氨水少量多次淋洗滤纸		
5.6	预蒸馏时用容量瓶取 250 ml 样品移入烧瓶中，用少量水润洗取样的容量瓶，把润洗液转移到蒸馏瓶中		

检查项目和内容		检查结果	备注
5.7	预蒸馏开始加热不能过快，应缓缓升温，使馏出液速率约为 10 ml/min，待馏出液达 200 ml 时，停止蒸馏		
5.8	蒸馏后要清洗蒸馏器，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		
5.9	加入纳氏试剂后显色时间应控制在 10 ~ 30min 之间，显色温度控制在 20 ~ 25℃		
5.10	实验室空白的吸光度应 ≤ 0.030		
5.11	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，平行双样的相对偏差应 $\leq 20\%$ ；当样品含量为 > 1.0 mg/L 时，平行双样的相对偏差应 $\leq 15\%$ 。		
5.12	每批次样品(≤ 20 个)，应至少测定 1 个有证标准样品或基体加标回收样品，有证标准样品的测定值应在允许的范围以内。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%。		
5.13	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		
六、总磷 (GB 11893-1189)			

检查项目和内容		检查结果	备注
6.1	过硫酸钾应经过质量检验	(记录试剂是否满足要求,并记录厂家)	
6.2	若用洗涤剂清洗玻璃器皿,应用不含磷酸盐的洗涤剂		
6.3	样品在消解前,应调节至中性后(若原样未加酸为中性)摇匀取样		
6.4	样品消解后,从高压锅中取出放冷后用水稀释至标线		
6.5	如试样中含有浊度或色度时,需要进行浊度色度补偿		
6.6	比色时应以水做参比,测定吸光度。样品的吸光度扣除空白试验的吸光度后,从工作曲线上查得磷的含量		
6.7	校准曲线的线性相关系数应达到 0.999 以上		
6.8	每批样品(≤ 20 个)至少测定 1 个实验室空白样品,按与样品相同的前处理步骤进行空白试验,空白试验的吸光度值应小于 0.007		
6.9	每批样品(≤ 20 个)应测定 1 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 $\leq 10\%$		
6.10	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 $\leq 25\%$;当样品含量 > 0.03 mg/L 时,平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。		
6.11	每批样品(≤ 20 个)至少测定一个有证标准样品或基体加标		

检查项目和内容		检查结果	备注
	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%。		
6.12	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		
七、总氮 (HJ 636-2012)			
7.1	氢氧化钠和过硫酸钾应经过检验，含氮量应小于 0.0005%	(记录试剂是否满足要求，并记录厂家)	
7.2	无氨水应经过检验确保满足实验室空白要求		
7.3	实验室为无氨环境		
7.4	水样消解完后按住管塞将比色管中的液体多次颠倒混匀		
7.5	校准曲线的相关系数 r 应 ≥ 0.999		
7.6	每批样品(≤ 20 个)至少测定一个实验室空白样品，按与样品相同的前处理步骤进行空白样品测定，空白样品的校正吸光度应小于 0.030		
7.7	每批样品(≤ 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 ≤ 1.00 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ ；当样品		

检查项目和内容		检查结果	备注
	含量 > 1.00 mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差应 ≤5%。测定结果以平行双样的平均值报出。		
7.8	每批样品(≤20 个)至少测定 1 个有证标准样品或 10%的基体加标样品，有证标准样品的测定值应在允许的范围內。样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个基体加标样品，加标回收率应在 90%~110%之间		
7.9	每批样品(≤20 个)应测定 1 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%		
7.10	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		
八、总体			
8.1	接样人员接样时应检查样品冷藏箱的封条是否完好，冷藏箱内的温度是否满足要求，样品瓶时候有破裂或漏液，样品瓶数量、规格和编码是否与工单相符		
8.2	完成样品交接后，将所有样品按照项目分区存放，样品存放区应标识明显		
8.3	设置待检样品区、检毕样品区，标识清楚，样品按照测定阶段合理存放		
8.4	样品在方法规定的时间内完成前处理及分析测试		

检查项目和内容		检查结果	备注
8.5	严格按照方法要求进行样品前处理		
8.6	实验室空白采用与样品相同的过程测定		
8.7	当来样中有全程序空白样品时，应优先分析送测的全程序空白样品，同时分析实验室空白样品		
8.8	当实验室空白样品分析结果合格，全程序空白样品 1 分析结果不合格时，分析人员应立即对另两个全程序空白样品进行验证分析，并按要求对结果进行判定		
8.9	当全程序空白样品结果判定不合格时，分析人员应立即报告该站负责人，负责人向总站报告		
8.10	配制、移取和滴定溶液时要根据精密度要求选择适宜的玻璃器皿，操作应规范，防止交叉污染		
8.11	一旦发现常规污染物浓度异常、重金属、氰化物等浓度超过地表水Ⅲ类标准限值，应立即复测确认，并由技术负责人报告总站。应有相关检查和复测记录		

检查人员：

日期：