

附件：

# 国家地表水环境质量监测网采测分离 采样技术导则

中国环境监测总站

二〇二〇年十月修订

# 目 录

1 总则 .....	1
1.1 适用范围.....	1
1.2 监测断面.....	1
1.3 监测指标.....	1
1.4 工作程序.....	1
2 术语和定义.....	3
2.1 总氮.....	3
2.2 铜、铅、锌、镉.....	3
2.3 砷、硒、汞.....	3
2.4 氰化物.....	3
2.5 挥发酚.....	3
2.6 石油类.....	3
2.7 阴离子表面活性剂.....	3
2.8 潮汐河流.....	4
2.8 感潮断面.....	4
2.9 退平潮.....	4
2.10 结冰期.....	4
2.11 冰封期.....	4
2.12 化冰期.....	4
2.13 一般监测项目.....	4
2.14 单独采集项目.....	4
2.15 全程序空白.....	4
2.16 现场平行样.....	5
2.17 采样机构.....	5
2.18 分析测站.....	5
3 采样方案的制定.....	6
3.1 确认定断面.....	6
3.2 确定采样人员.....	7
3.3 采样器材、现场监测仪器、固定剂准备.....	7
3.4 采样时间、路线和交通工具.....	8
3.5 应急预案.....	8
3.6 安全保障.....	8
4 采样器材的准备工作.....	9
4.1 采样器材介绍.....	9
4.2 采样器.....	9
4.3 石油类采样器.....	9
4.4 静置装置、虹吸装置.....	10

4.5	可溶态重金属抽滤装置.....	10
4.6	过滤筛网.....	10
4.7	离心机.....	10
4.8	绞车.....	10
4.9	破冰工具及冰雪清理工具.....	10
4.10	执法记录仪.....	11
4.11	水深计.....	11
4.12	测距仪.....	11
4.13	温度记录仪.....	11
4.14	定位系统终端.....	11
4.15	冷藏箱.....	11
4.16	便携式大功率移动电源.....	11
4.17	数据终端.....	11
4.18	固定剂箱.....	12
4.19	个人防护用品.....	12
5	样品瓶的准备工作.....	13
5.1	样品瓶介绍.....	13
5.2	洗涤液的配制.....	13
5.3	样品瓶的清洗.....	14
5.4	样品瓶洗净的判断标准和要求.....	16
6	纯水和固定剂的准备工作.....	18
6.1	纯水的准备工作.....	18
6.2	固定剂及配套设备的准备工作.....	20
7	采样点位确认.....	22
7.1	扫码签到.....	22
7.2	采样现场记录.....	22
7.3	采样条件判断.....	24
7.4	测量河宽和水深.....	24
8	水样采集和保存剂添加技术要求.....	26
8.1	使用采样器采水.....	26
8.2	现场项目监测.....	26
8.3	一般监测项目的采样方法.....	26
8.4	单独采集项目的采样方法.....	27
8.5	总磷的采样方法.....	29
8.6	质控样品的采样方法.....	29
8.7	采样完成后的工作.....	30
9	特殊点位水样采集技术要点.....	31
9.1	受藻类影响的河流湖库点位.....	31
9.2	感潮断面.....	31

9.3 多泥沙断面.....	32
9.4 水深小于 0.5m 断面.....	32
9.5 冰封期采样.....	33
10 水样冷藏运输要求.....	37
10.1 装入冷藏箱.....	37
10.2 水样运输交接.....	37
10.3 水样运输.....	37
10.4 与分析测站的交接.....	37
11 质量保证与质量控制要求.....	39
11.1 采样人员.....	39
11.2 采样用试剂.....	39
11.3 采样设备和器皿.....	39
11.4 采样点位.....	39
11.5 采样过程中质量保证.....	39
11.6 采样过程中质量控制.....	40
附录 A（资料性附录）国家地表水环境监测网分析及检出限 .....	41
附录 B（资料性附录）领取记录汇总表 .....	42
附录 C（资料性附录）样品瓶、固定剂种类及水样保存要求 .....	45
附录 D（资料性附录）数据终端技术要求.....	46
附录 E（资料性附录）地表水采样记录表 .....	47
附录 F（资料性附录）国家地表水环境监测网采测分离流程示意图.....	48

# 1 总则

## 1.1 适用范围

本技术导则适用于国家地表水环境监测网的采样任务。

## 1.2 监测断面

国家地表水环境监测网涉及我国长江、黄河、珠江、松花江、淮河、海河、辽河、浙闽片河流、西北诸河和西南诸河十大流域的干流及各级重要支流，涉及面积超过100km<sup>2</sup>（或储水量在10亿立方米以上）的重要湖泊，库容在10亿立方米以上的重要水库和部分重要湖库。

监测断面类型分为河流断面和湖库点位。

## 1.3 监测指标

### 1.3.1 河流断面

《地表水环境质量标准》（GB3838）表1中20项指标：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。入海口断面增测硝酸盐氮和亚硝酸盐氮。

### 1.3.2 湖库点位

在河流断面20项指标基础上，增测叶绿素a。

## 1.4 工作程序

1.4.1 中国环境监测总站（以下简称“总站”）根据监测任务制定采样计划，并下达到承担样品采集任务的机构（以下简称“采样机构”）。

1.4.2 采样机构制定当次的采样方案，合理安排所负责的所有断面，每个断面指定一名采样员担任采样小组长，每个采样小组至少由两名采样人员组成。

1.4.3 采样小组长组织采样人员按照本导则要求做好采样前的准备工作。

1.4.4 采样小组到达采样点位，确认采样位置，开启执法记录仪，记录断面周边环境状况，准备开始采样。

1.4.5 采样小组完成样品采集与保存。

1.4.6 采样组长确认样品采集完成，并进行相关的检查工作。

1.4.7 采样小组完成采样工作后，将样品瓶装入具有冷藏降温避震功能的冷藏箱，放置温度记录仪，贴上封条，使用铅封封闭箱体。

1.4.8 样品有效期开始计时，采样机构需在 18h 内将样品送达指定分析测站。

1.4.9 样品运输到指定地点，与接驳人员完成样品交接。

1.4.10 接驳人员确认收到所有样品后，对样品箱进行混合，在规定时间内，将样品冷藏运输至指定分析测站，完成样品交接。

1.4.11 分析测站人员按照要求，接收合格样品后，确认采样完成。若样品不满足要求，分析测站接样人员退回不合格样品，总站确认后，重新下达采样任务，采样流程重新开始。

## 2 术语和定义

### 2.1 总氮

指在《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》（HJ636）规定的条件下，能测定的样品中溶解态及悬浮物中氮的总和。包括亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氨及大部分有机含氮化合物中的氮。

### 2.2 铜、铅、锌、镉

铜、铅、锌、镉，指的是溶解态含量。即采样后在现场立即用 0.45 $\mu\text{m}$  的微孔滤膜抽滤后，再进行测定的含量。

### 2.3 砷、硒、汞

砷、硒、汞，指的是总量。即未经过滤的样品经消解后所测得的含量。

### 2.4 氰化物

指在 pH=4 介质中，硝酸锌存在下，加热蒸馏，能形成氰化氢的氰化物，包括全部简单氰化物（多为碱金属和碱土金属的氰化物）和锌氰络合物，不包括铁氰化物、亚铁氰化物、铜氰络合物、镍氰络合物和钴氰络合物。

### 2.5 挥发酚

指随水蒸汽蒸馏出并能和 4-氨基安替比林反应生成有色化合物的挥发性酚类化合物，结果以苯酚计。

### 2.6 石油类

指在《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ970）规定的条件下，能够被正己烷萃取，萃取液经无水硫酸钠脱水，再经硅胶镁吸附除去动植物油类等极性物质后得到的物质。

### 2.7 阴离子表面活性剂

指普通合成洗涤剂的主要活性成分。使用最广泛的阴离子表面活性剂是直链烷基苯磺酸钠（LAS），《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法》（GB/T7494）采用 LAS 作为标准物质，其烷基碳链在 C10~C13 之间，平均碳数为 12，平均分子量为

344.4。

## **2.8 潮汐河流**

指受潮汐影响的入海河流。

## **2.8 感潮断面**

指在潮汐河流河口至潮区界间布设的断面。感潮断面应采集退平潮位的水样。

## **2.9 退平潮**

指平潮过后，海面开始下降，降落到一定高度后，水位在短时间内不退也不涨的现象。

## **2.10 结冰期**

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。

## **2.11 冰封期**

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。

## **2.12 化冰期**

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。

## **2.13 一般监测项目**

一般监测项目包括：高锰酸盐指数、化学需氧量、氨氮、总氮、总磷、砷、硒、汞、铬（六价）、氟化物、氰化物、挥发酚、阴离子表面活性剂、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮。

## **2.14 单独采集项目**

单独采集项目包括：铜、铅、锌、镉、石油类、叶绿素 a、五日生化需氧量、硫化物。

## **2.15 全程序空白**

指按照与实际样品一致的程序进行测定的实验室用纯水。所谓一致的程序指在采样现场分装，添加固定剂，冷藏运输以及所有的分析步骤等。目的在于确认采样、保存、运输、前处理和分析全过程中是否存在污染和干扰。



### **2.16 现场平行样**

指采用相同的采样步骤，同时分装的两份水样。其测定结果可以反映采样与实验室测定的精密度。

### **2.17 采样机构**

指负责水样采集、监测、运输的机构。

### **2.18 分析测站**

指负责样品分析的机构。

## 3 采样方案的制定

### 3.1 确认断面

制定方案前，首先确定需要完成采样的所有断面的基本情况，必要时进行现场踏勘，确认断面采样方式，包括船只采样、桥梁采样、涉水采样、其他采样方法等。

#### 3.1.1 船只采样

湖库点位和水体较深的河流断面宜采用船只采样。采样机构需提前根据断面实际情况，确定需使用船只的规格，采样前准备好所需船只，并准备好救生衣等防护用品。如遇大风但未封航的情况，可选择使用更大的船只进行采样，以确保采样安全。上采样船前，采样人员要穿好救生衣、必要时系好安全绳，摆放并固定采样器、现场监测项目设备、静置桶、样品瓶、样品标签、固定剂、绞车等，确保采样人员和设备的安全。采样船应位于下游方向，船头朝向上游，关闭发动机（水流较急时除外），采样人员应在船前部采样，尽量使采样器远离船体，避免搅动底部沉积物造成水样污染。当船上不具备静置条件时间，应返回岸上后立即静置。

#### 3.1.2 桥梁采样

桥梁采样安全、可靠、方便，不受天气和洪水的影响，适合于频繁采样，并能在横向和纵向准确控制采样点的位置。桥梁采样时采样机构需初步了解桥与水面距离，断面所处河流深度以及河流宽度等信息，依据实际情况准备测量工具、采样工具和其他辅助工具等。采样前，在采样车后方摆放交通警示设备（如交通锥），人员在采样车前方进行采样。确认安全后，再有序摆好物资、穿上救生衣（天色较暗或能见度差时需要贴上反光条，加以警示），必要时系好安全绳。时刻注意来往车辆，确保采样人员和设备的安全。

#### 3.1.3 涉水采样

较浅的小河和靠近岸边水浅的采样点可涉水采样。涉水采样时采样人员应穿戴涉水服、救生衣，佩戴安全绳，采样人员应站在下游，向上游方向采集水样，采样时避免搅动沉积物而污染水样。

#### 3.1.4 其他采样方法

在无船无桥且水体较深无法进行涉水采样的特殊情况下，经综合研判后可在岸边进行采样，并保证过程规范性；此外，采样机构可使用无人船、无人机或其他手段采样（使用无人机、无人船采样应参照相关技术规范进行）。使用无人船、无人机采样需确保采样点的准确，避免采集水体的死水区、回水区等不具代表性的水样，注意避免在不安全的点位进行水样的采集。

### 3.1.5 感潮断面采样

采样机构需提前了解海洋部门公布的潮汐表，查找离断面最近的港口的潮汐时间，再根据采样断面与港口之间的潮时差来推算得到或提前咨询采样断面附近居民了解潮汐时间。根据潮汐时间，确认退平潮的时间，尽量选择昼间退平潮期间采样。

### 3.1.6 冰封期采样

冰上作业时，采样机构需提前了解水面冰封情况，判断断面冰封进程，结冰期、化冰期采样人员不可进行冰上作业。采样前需确定采样安全性，准备好冰上作业工具和安全防护工具。在确保安全条件下选择破冰采样。

### 3.1.7 雨季采样

雨季采样，采样机构需提前了解断面采样期间降雨情况，避开大雨或暴雨对河流水质影响较大或地表有明显径流时期，等水质稳定以后再进行采样。梅雨季节或频繁降雨期间，可采集有代表性样品。水样收集环节应注意遮雨，防止雨水进入采样容器，采样时应避开水面漂浮物，同时应避免扰动底部沉积物。

## 3.2 确定采样人员

每个断面至少安排 2 名采样人员，并指定 1 名采样小组长。对于采样垂线数超过 3 条、水深超过 5m 需采集中下层水样或冰上作业的断面，需增加采样人员。

一般情况下，建议点位数 < 4 个的断面至少安排 2 名采样人员，点位数为 4~6 个的断面应至少安排 3 名采样人员，点位数为 9 个的断面安排不少于 4 名采样人员。

## 3.3 采样器材、现场监测仪器、固定剂准备

按照断面情况，组织专人准备采样器材、现场监测仪器、固定剂和纯水，并通知到采样小组长。每个采样小组根据所分配的断面情况，领取设备，做好领取记录，领

取记录表格按照附录 B 填写。

现场监测仪器由专人完成校准并填写校准记录，校准记录随现场监测设备带至采样现场。

由专人负责样品瓶的清洗与空白检验，固定剂、纯水的制备与检验，每月出具检验报告。

### **3.4 采样时间、路线和交通工具**

按照国家监测方案的要求，所有断面需在每月指定时间内完成采样。采样机构根据断面位置、断面样品采集量、采样人员数量、指定分析测站位置等，合理设计采样路线、采样时间，准备充足的采样车辆和接驳车辆，制定采样计划，按时提交总站。

### **3.5 应急预案**

采样机构综合考虑断面的路况、天气及疫情影响等原因，提前预判可能出现的状况，做好应急预案，确保样品采集的顺利完成。如遇到台风、暴雨、暴雪、洪水、地震、疫情等异常情况，应及时报告总站，启动异常情况应急预案，确保采样人员的安全。

### **3.6 安全保障**

采样机构需根据断面基本情况，采取相应的安全措施，确保采样人员和仪器安全。船只采样，应选择较大且坚固的船只，严禁超载超员，船上配备有救生衣、安全绳、医药箱等装备。在繁忙航道上采样时，船只应悬挂信号旗，避免与其他过往船只发生碰撞；桥梁采样，应做好安全提示，密切注意来往车辆；涉水采样，采样人员应穿戴安全绳，密切注意河流水位情况，水位上涨应迅速返回岸上；冰封期采样，岸边须保证至少 1 名监视人员，要预先小心检查薄冰层位置和范围，做好标志，行走和采样时人员适当分散，防止采样人员掉入冰内。

## 4 采样器材的准备工作

### 4.1 采样器材介绍

采样器材包括：采样器、盛水容器、样品瓶和其他所需辅助设备。

采样器包括：长柄勺、表层采样器、深层采样器及石油类采样器等。

盛水容器可使用塑料桶（冬季采样需要具备保温功能）。

其他所需辅助设备包括虹吸装置、可溶态重金属抽滤装置、过滤筛（网）、离心设备、绞车、破冰工具及冰雪清理工具、计算机、二维码打印机、定位系统终端、数据终端、执法记录仪、测距仪、水深计、绳索、冷藏箱、温度记录仪、移动电源等。

### 4.2 采样器

#### 4.2.1 长柄勺

采集水深小于 0.5m 或仅具备岸边采样条件的水样，建议使用长柄勺，材质为 PVC。

#### 4.2.2 表层采样器

采集表层水样，可使用表层采样器。以 2.5~10L 为宜，此采样器两端开口，侧面可带刻度、温度计的玻璃或塑料的圆筒。下侧端接有硅胶管，底部加重物的一种装置。顶端和底端各有同向向上开启的盖子，当采样器沉入水中时，两端各自的盖子随之向上开启，水不停留在采样器中，到达预定深度上提，两端盖子随之关闭，即采集到所需深度的样品。

#### 4.2.3 深层采样器

采集中下层水样，建议使用深层采样器。

### 4.3 石油类采样器

使用石油类采样器采集石油类样品。

石油类采样器具有闭-开-闭功能，能够采集水面下 30cm 柱状水样。采样器瓶塞应使用聚四氟乙烯材质或其他疏油材质，新购买的石油类采样器需使用正己烷进行清洗 2~3 次。

#### 4.4 静置装置、虹吸装置

使用 20L 左右的塑料桶作为静置装置，需配备倒计时器；使用硅胶管（不能用乳胶管）及洗耳球自制虹吸装置，也可使用手持式取水泵。

#### 4.5 可溶态重金属抽滤装置

重金属抽滤装置由无油隔膜式真空泵、全玻璃过滤器（溶剂过滤器）、微孔滤膜三部分构成。全玻璃过滤器包括过滤杯（300mL 或 500mL）、集液瓶（0.5L、1L 或 2L）、砂芯过滤头、固定夹、软管等。

也可采用满足要求的一体式便携抽滤装置。需选用 0.45 $\mu\text{m}$  孔径的水系微孔滤膜，滤膜的安装需要用塑料镊子进行操作。水系微孔滤膜每月采样任务出发前需进行抽检，使用纯水通过装有 0.45 $\mu\text{m}$  的抽滤装置（滤膜预先用纯水润洗抽滤三次），接取抽滤后的纯水 250mL，混匀，进行检验。各项目方法检出限详见附录 A

#### 4.6 过滤筛网

用于自然沉降 30min 后，仍然存在大量沉降性固体或藻类爆发时的河流湖库水样采集。

过滤筛网的材质选用尼龙材质，过滤筛网的孔径选择 63 $\mu\text{m}$ 。

#### 4.7 离心机

用于自然沉降 30min 后，仍然存在大量沉降性固体的多泥沙河流或感潮断面水样前处理。

最高转速应达到 2000r/min，选配 250mL 及以上离心瓶。

#### 4.8 绞车

安装在采样船或桥梁上，通过挂载综合深度的采样设备，采集不同深度的水样，可以使用手摇或电动绞车。

#### 4.9 破冰工具及冰雪清理工具

用于北方冬季冰封断面水样采集。常见的破冰工具包括冰钎、电动或手摇钻冰机、锤。破冰工具材质要求：冰钎或钻冰机钻头必须为不锈钢材质；锤为铸铁或不锈钢，重量大于 10kg。

破冰后的冰面清理工具可选择塑料雪铲。

#### **4.10 执法记录仪**

用于实时记录采样全过程。技术参数要求如下：便携、操作简便，像素不小于 500 万，能够拍摄 720P 格式视频，视频储存量不小于 18h。

#### **4.11 水深计**

可使用铅锤（铅锤重量在 5~10kg，随着水深增加应加大铅锤重量）测深仪或便携式水深计测量水深。

#### **4.12 测距仪**

可使用皮尺、钢卷尺或激光测距仪测量河宽。测距仪应满足现场测量河面宽度需求，精度达到 1m。

#### **4.13 温度记录仪**

用于实时记录冷藏箱内的温度。技术参数要求如下：便携小巧，温度范围涵盖 0~5℃，能够通过 USB 接口连接电脑，自动上传数据和下载数据（文件格式为 excel、word、pdf 版本）或可以通过蓝牙连接数据终端 APP 同步温控数据。

#### **4.14 定位系统终端**

用于采样断面的经纬度确认。技术参数要求如下：精度高、稳定性好，便携，能够转换经纬度，直接显示当前地点经纬度，应至少支持北斗或 GPS 一种系统。

#### **4.15 冷藏箱**

用于样品采集完毕后的冷藏存储，应有较大容积，温控范围应覆盖 0~5℃，可实时显示箱内温度。箱内除防震膜外，需额外配置防震减震措施，避免运输中样品瓶破损。

#### **4.16 便携式大功率移动电源**

用于离心机、冷藏箱供电。

#### **4.17 数据终端**

可用于现场拍照，操作系统 APP 等，做到专机专用。详细配置见附录 D。

#### **4.18 固定剂箱**

用于放置固定剂，要求箱体防震防水防腐蚀。

#### **4.19 个人防护用品**

包括救生衣、安全绳、交通锥、反光衣、棉布手套、一次性手套、口罩等。



## 5 样品瓶的准备工作

### 5.1 样品瓶介绍

样品瓶包括硬质玻璃瓶（G）和聚乙烯瓶（P）。

样品瓶数量按照采样点进行统计（采样点根据断面需采集的垂线数和垂线数上的采样层数统计），同时还需按照全程序空白样、平行样的要求准备相应数量的样品瓶。

各监测项目的采样瓶配置按照附录 C 准备。

### 5.2 洗涤液的配制

5.2.1 一般洗涤液的配制方法：将适量表面活性剂（洗洁精、洗衣粉、肥皂水）等溶解于自来水中，配成溶液。

5.2.2 “1+3”硝酸溶液的配制方法：1 体积的硝酸加上 3 体积的水配成的溶液。

5.2.3 “1+1”硝酸溶液的配制方法：1 体积的硝酸加上 1 体积的水配成的溶液。

5.2.4 铬酸洗液的配制方法：将 25g 重铬酸钾固体在加热条件下溶于 50mL 水中，然后向溶液中缓慢注入 450mL 浓硫酸，边注入边搅拌，即配成铬酸洗液。配好的洗液应为深褐色。待溶液冷却后，储于磨口塞小口瓶中密塞备用。

注意事项：

（1）配制各洗涤液时佩戴防酸手套和防护镜，在通风橱中操作。

（2）配制铬酸洗液前使用研钵把重铬酸钾研磨成黄色粉末，将重铬酸钾粉末加到热水中，充分搅拌，使其尽可能的溶解，然后使用玻璃棒多次慢慢加入少量浓硫酸，并均匀搅拌。

（3）配好的铬酸洗液要放凉，再小心地转移到棕色小口瓶中，用封口膜封口，防止其吸水。

（4）用过的铬酸洗液不能随意乱倒。只要洗液未变为绿色，应倒回原瓶，以备下次使用。若洗液变为绿色，表明洗液已失去清洁去污能力，要倒入废液桶内，作为危废处理。

（5）铬酸洗液具有强腐蚀性，会灼伤皮肤、破坏衣物，如皮肤、衣物不慎沾上洗

液，要立即用水冲洗。

### 5.3 样品瓶的清洗

#### 5.3.1 I 洗涤方式

清洗样品瓶前先用肥皂将手洗干净，以防手上油污附在样品瓶上。

样品瓶和瓶盖先用自来水冲刷去灰尘，再用毛刷蘸洗涤液（肥皂液等）仔细刷净内外表面。尤其应注意玻璃采样瓶磨砂部分和瓶口边缘处，之后边刷边用自来水冲至无洗涤液，再用自来水冲洗 3~5 次，蒸馏水充分荡洗 1 次，自然晾干，待抽检。

已洗净的样品瓶不能再用布或纸擦干，避免布或纸的纤维留在瓶壁上。

#### 5.3.2 II 洗涤方式

清洗样品瓶前先用肥皂将手洗干净，以防手上油污附在样品瓶上。

样品瓶和瓶盖先用自来水冲刷去灰尘，再用毛刷蘸洗涤液（肥皂液等）仔细刷净内外表面。尤其应注意样品瓶磨砂部分和瓶口边缘处，之后边刷边用自来水冲至无洗涤液，再用自来水冲洗 2~3 次，“1+3”硝酸荡洗 1 次，自来水洗 3 次，蒸馏水洗 1 次，自然晾干，待抽检。

已洗净的样品瓶不能再用布或纸擦干，避免布或纸的纤维留在瓶壁上。

#### 5.3.3 III 洗涤方式

清洗样品瓶前先用肥皂将手洗干净，以防手上油污附在样品瓶上。

样品瓶和瓶盖先用自来水冲刷去灰尘，再用毛刷蘸洗涤液（肥皂液等）仔细刷净内外表面。尤其应注意样品瓶磨砂部分和瓶口边缘处，之后边刷边用自来水冲至无洗涤液，再用自来水冲洗 2~3 次，“1+3”硝酸荡洗 1 次（建议样品瓶在“1+3”硝酸溶液中浸泡 24h 以上），自来水洗 3 次，去离子水洗 1 次，自然晾干，待抽检。

已洗净的样品瓶不能再用布或纸擦干，避免布或纸的纤维留在瓶壁上。

#### 5.3.4 IV 洗涤方式

清洗样品瓶前先用肥皂（不得用含磷洗涤剂）将手洗干净，以防手上油污附在采样瓶上。

先将样品瓶和瓶盖用自来水和毛刷刷刷，倾尽样品瓶内水，以免洗液被水稀释后降低洗液的效率。再在样品瓶中加入少量的铬酸洗液，将瓶倾斜慢慢转动，使瓶内管壁全部被洗液

润湿，转动一会儿后（如果用铬酸洗液浸泡样品瓶一段时间或者使用热的铬酸洗液，洗涤效果会更好）。将铬酸洗液倒回原洗液瓶中，再用自来水洗 3 遍把残留的铬酸洗液洗去，最后再用蒸馏水洗 1 遍，自然晾干，待抽检。

已洗净的样品瓶不能再用布或纸擦干，避免布或纸的纤维留在瓶壁上。

### 5.3.5 V 洗涤方式

清洗样品瓶前先用肥皂将手洗干净，以防手上油污附在样品瓶上。

样品瓶和瓶盖先用自来水冲刷去灰尘，再用毛刷蘸洗涤液（肥皂液等）仔细刷净内外表面。尤其应注意瓶口边缘处，之后边刷边用自来水冲至无洗涤液，再用自来水冲洗 2~3 次，在“1+1”硝酸溶液中浸泡 24h 以上，自来水洗 3 次，去离子水洗 1 次，自然晾干，待抽检。

已洗净的样品瓶不能再用布或纸擦干，避免布或纸的纤维留在瓶壁上。

### 5.3.6 VI 洗涤方式

清洗样品瓶前先用肥皂将手洗干净，以防手上油污附在采样瓶上。

先将样品瓶和瓶盖用自来水和毛刷刷刷，倾尽样品瓶内水，以免洗液被水稀释后降低洗液的效率。再在样品瓶中加入少量的铬酸洗液，将瓶倾斜慢慢转动，使瓶内管壁全部被洗液润湿，转动一会儿后（如果用铬酸洗液浸泡样品瓶一段时间或者使用热的铬酸洗液，洗涤效果会更好）。将铬酸洗液倒回原洗液瓶中，把残留的铬酸洗液洗去，用甲醇荡洗（振摇 1min），然后依次用自来水洗 3 遍、最后再用蒸馏水洗 1 遍，自然晾干，待抽检。

已洗净的样品瓶不能再用布或纸擦干，避免布或纸的纤维留在瓶壁上。

**表 5-1 样品瓶洗涤方式**

依次顺序	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
洗涤方式	铬酸洗液	洗涤剂	自来水	蒸馏水	“1+3”硝酸	“1+1”硝酸	甲醇	自来水	蒸馏水	去离子水
I		1 次	3~5 次	1 次						
II		1 次	2~3 次		1 次			3 次	1 次	
III		1 次	2~3 次		浸泡 24h 以上			3 次		1 次
IV	1 次		3 次	1 次						
V		1 次	2-3 次			浸泡 24h 以上		3 次		1 次
VI	1 次						荡洗 1min	3 次	1 次	

（注：各洗涤方式清洗顺序按照数字序号依次进行，蒸馏水和去离子水可使用二级水替

代。)

注意事项: 清洗干净的采样瓶需按照清洗方式分类放置, 不得与未清洗采样瓶混放, 建议在采样瓶上粘贴洗涤方式标识。

#### 5.4 样品瓶洗净的判断标准和要求

5.4.1 玻璃样品瓶的内外器壁不应附着油污和不溶物, 可以被水完全润湿, 器壁上留有一层薄而均匀的水膜, 而不挂水珠。

5.4.2 样品瓶清洗完后, 填写表 5-2 样品瓶清洗检查记录表。

表 5-2 样品瓶清洗记录表

序号	监测项目	洗涤类型	清洗方式	清洗数量	清洗人	清洗时间	备注
1	高锰酸盐指数、氨氮、化学需氧量、总氮	I	洗涤剂清洗 1 次, 自来水清洗 3~5 次, 蒸馏水清洗 1 次				
2	挥发酚	I					
3	氰化物	I					
4	硫化物	I					
5	五日生化需氧量	I					
6	氟化物	I					
7	叶绿素 a	I					
8	硝酸盐氮、亚硝酸盐氮	I					
9	石油类	II	洗涤剂清洗 1 次, 自来水清洗 2~3 次, “1+3” 硝酸清洗 1 次, 自来水清洗 2~3 次, 蒸馏水清洗 1 次				
10	砷、硒、汞	III	洗涤剂清洗 1 次, 自来水清洗 2~3 次, “1+3” 硝酸浸泡 24h 以上, 自来水清洗 2~3 次, 去离子水清洗 1 次				
11	铬 (六价)	III					
12	总磷	IV	铬酸清洗 1 次, 自来水清洗 2~3 次, 蒸馏水清洗 1 次				
13	铜、铅、锌、镉	V	洗涤剂清洗 1 次, 自来水清洗 2~3 次, “1+1” 硝酸浸泡 24h 以上, 自来水清洗 2~3 次, 去离子水清洗 1 次				
14	阴离子表面活性剂	VI	铬酸清洗 1 次, 自来水清洗 2~3 次, 蒸馏水清洗 1 次, 甲醇荡洗 1min, 自来水清洗 3 次, 蒸馏水清洗 1 次				

#### 5.4.3 样品瓶空白本底测试

样品瓶空白本底测试指用纯水注入样品瓶后作为一个样品, 按照实际样品分析程

序测定空白试验结果，检验样品瓶是否合格。按照《地表水监测采测分离采样用试剂耗材检验技术规定（试行）》（总站水字〔2018〕536号）对样品瓶进行检验。

#### 5.5.3.1 需添加固定剂项目样品瓶的检验

取两份纯水样品于相应的样品瓶中，用一次性滴管加入规定量的固定剂，混匀，在水平振荡器上振荡 5h，然后按照对应项目的检测方法测定水样浓度。

#### 5.5.3.2 不需添加固定剂项目样品瓶的检验

向相应的样品瓶中加入纯水，于水平振荡器上振荡 5h，然后按照对应项目的检测方法测定水样浓度。

#### 5.5.3.3 检验要求

每种材料不同规格的样品瓶每批至少抽取 5%（不够 100 个样品瓶，最少抽测 5 个）经清洗后的样品瓶，按项目进行空白试验。分析测试方法应使用国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书推荐方法，优先选用方法检出限低的方法。各项目方法检出限详见附录 A。空白试验结果低于检出限，抽检结果合格。当检测结果高于检出限时，应查找原因，重复清洗本批次至合格为止。

若全程序空白样有检出，对应项目的样品瓶适当增加抽测比例。

填写表 5-3 样品瓶空白本底测试抽测记录，原始记录须定期归档备查。

**表 5-3 样品瓶空白本底测试抽测记录**

抽测项目 (批次)	样品瓶数 量(个)	抽测数量 (个)	检测 方法	检出限 (mg/L)	抽测结果 (mg/L)	是否 合格	分析 人员	分析 时间	备注

## 6 纯水和固定剂的准备工作

### 6.1 纯水的准备工作

#### 6.1.1 总体要求

纯水是分析工作必要条件之一，实验室用水的质量应符合《分析实验室用水规格和试验方法》（GB/T6682）要求。实验室必须配备纯水机，所有实验室分析用水须使用各项指标满足使用要求的纯水机出水，不允许使用市售蒸馏水、纯水等。

#### 6.1.2 纯水间环境要求

纯水应在独立的制水间制备。制水间应无污染、无干扰，不得有酸、碱、试剂等储存；不得将纯水机安装在化学分析实验室内。

#### 6.1.3 纯水机出水要求

出水至少为二级水，建议配备一级水出水的纯水机。二级水适用于无机痕量分析等试验，如原子吸收光谱分析用水；一级水适用于严格要求的分析试验，包括对颗粒有要求的实验，如高效液相色谱分析用水。

#### 6.1.4 纯水储存容器要求

容器、空气和管路都会对纯水质量带来一定的影响，所以应避免传送、保存、使用中器皿和环境对纯水的污染。必须重视纯水的贮存条件，防止暴露在空气中，溶入二氧化碳和其他杂质；盛装纯水的容器应根据纯水用途选择适当，尽量减少变质机会，并应注意贮存时间不宜过长。在进行分析测试前，应先进行空白试验，以检验纯水是否符合要求。

储存容器：使用密闭、专用聚乙烯容器，外观做好“纯水”标识。

新容器在使用前需用盐酸溶液（质量分数为 20%）浸泡 2d~3d，再用纯水反复冲洗，并注满浸泡 6h 以上。

#### 6.1.5 纯水日常检验要求

按照《地表水监测采测分离采样用试剂耗材检验技术规定（试行）》（总站水字〔2018〕536 号）对纯水进行检验。

检验频率：每次采样前，准备纯水时，应检验一次。

检验项目：电导率、可氧化物质含量、吸光度。

检验标准：依据《分析实验室用水规格和试验方法》（GB/T6682），采测分离监测任务中纯水质量应达到表 6-1 要求。

**表 6-1 纯水质量要求**

项目名称	限值
电导率（25℃）/（mS/m）	≤0.10
吸光度（254nm，1cm 光程）	≤0.01
可氧化物质含量（以 O 计）mg/L	≤0.08

6.1.5.1 电导率检验方法

配备具有温度自动补偿功能的电导率仪，“在线”电导池电极常数为  $0.01\text{cm}^{-1}$ ~ $0.1\text{cm}^{-1}$ 。将电导池在水处理装置流动出水口处，调节流速，赶净管道及电导池内的气泡，即可进行测量，记录测得电导率值。

6.1.5.2 吸光度检验方法

选择 1cm 和 2cm 的石英比色皿各一个，注入待测纯水，在紫外分光光度计上，于 254nm 处，以 1cm 比色皿中水样为参比，测定 2cm 吸收池中水样的吸光度。

6.1.5.3 可氧化物质检验方法

量取 1000mL 纯水，注入烧杯，加入 5.0mL 硫酸溶液（20%），混匀后加入 1.00mL 高锰酸钾溶液(0.01mol/L)，混匀，盖上表面皿，加热至沸并保持 5min，溶液的粉红色不得完全消失。

填写表 6-2 纯水检验情况记录，原始记录须定期归档备查。

**表 6-2 纯水检验情况记录表**

序号	纯水机编号	检验结果			制备体积（L）	是否合格	检验人员	检验日期	备注
		电导率（25℃）/（mS/m）	吸光度（254nm，1cm）	可氧化物质含量（以 O 计）mg/L					
1									
2									
3									
4									
5									

## 6.2 固定剂及配套设备的准备工作

### 6.2.1 固定剂

固定剂主要包括 10 种类型：浓酸 4 种（浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、浓磷酸）、固体 2 种（氢氧化钠、硫酸铜）、溶液 4 种（乙酸锌乙酸钠溶液、1%碳酸镁悬浊液、4g/L 氢氧化钠溶液、40g/L 氢氧化钠溶液）。各项目所需固定剂种类、储存容器及配制浓度见附录 C。

除碳酸镁外，所有采测分离监测的试剂均应为优级纯及以上。准备好的固定剂，包括刚开封分装的浓酸，均应做好试剂标识、贴好标签，标明“固定剂名称、浓度、配制日期、配制人、固定剂有效日期”等信息。浓酸的分装日期即为配制日期。

每次准备固定剂时，需填写固定剂准备记录表（表 6-3），原始记录须定期归档备查。

表 6-3 固定剂准备情况记录表

序号	固定剂	储存瓶种类	试剂	移取量 (mL) 或称取量 (g)	定容体积 (mL)	浓度	配置日期	配置人	适用项目
1									
2									
3									
4									
5									

### 6.2.2 固定剂箱

采样机构需配备专用的具备防震功能的固定剂箱，可自行设计或购买成品，不允许将固定剂随意放置在纸板箱或水桶内，以防沾污和意外。箱体粘贴“请勿倒置”字样。

### 6.2.3 固定剂添加用具及其他辅助工具

固定剂添加用具可使用一次性滴管。若使用非一次性的添加用具，须与固定剂固定配套，以免混淆，污染固定剂和水样。每月采样任务出发前，一次性滴管需按照步骤 6.2.4 有关要求进行检查。



固定剂辅助工具还包括广泛 pH 试纸、精密 pH 试纸、滤纸、一次性手套等。

采样机构根据断面数量提前准备足量的添加用具。使用一次性用具添加时，采用一剂一管、一用一弃的原则，不得重复使用。

使用完的一次性滴管应统一放置，送回实验室后按危废处理流程统一处理。

添加强酸强碱固定剂时，必须佩戴防酸碱手套，做好防护措施。

#### 6.2.4 固定剂使用前抽检

按照《地表水监测采测分离采样用试剂耗材检验技术规定（试行）》（总站水字〔2018〕536号）对固定剂进行检验。

抽检时间：每次采样任务开始前、采样任务结束后。

抽检要求：抽检必须覆盖固定剂添加的所有分析项目，所有分装后的固定剂均需检验。

抽检方法：取两份纯水样品于相应的样品瓶中，用一次性滴管加入规定量的固定剂，然后按照固定剂对应项目的检测方法，测定水样浓度。如果检测结果小于方法检出限，则该瓶固定剂及一次性滴管合格；否则，应逐一排查原因，通过更换或不用某种试剂、耗材确认污染源。优先选用方法检出限低的方法。各项目方法检出限详见附录 A。

## 7 采样点位确认

### 7.1 扫码签到

到达采样现场后，采样人员使用数据终端打开国家考核断面样品采集保存与交接管理系统 APP（以下简称“APP”），进入程序，扫描断面桩二维码，开始采样工作。在无断面桩的情况下，在 APP 确定的点位开始采样工作。

扫码签到的步骤如下：

（1）在进行现场确认及采样时需打开并调整好执法记录仪，按照《国家地表水采测分离现场监测影像记录技术要求》（总站水字〔2019〕557号）对采样过程中的相关环节进行拍摄，做到采样全流程留痕可追溯。

（2）采样当日，采样人员需使用定位系统终端按照指定采样点的经纬度进行定位。到达现场后，确保现场监测和采样工作的安全后，在采样断面桩位置进行扫码签到，同时使用 APP 拍摄断面桩、断面桩位置、扫码签到动作照片。若无断面桩需打开 APP，在 APP 中确定采样点并进行定位系统终端签到。

（3）签到工作完成后，采样人员要对采样断面及其周边环境进行勘探，并通过 APP 选择对应项目拍摄采样现场的周围环境照片，主要包括断面上游、下游、左岸、右岸（采样人员面向下游，左边为左岸，右边为右岸）、水面（若湖库断面水流不明显，无法判断水流方向，则拍东南西北四方位图片）等，拍摄照片要求一定要能反映水体状况及周边环境。

此外，为保证工作人员及现场监测设备的安全，需掌握现场环境条件，即对温度、气压等进行测量，并使用黑色签字笔现场填写《地表水采样记录表》，见附录 E，要求字迹应端正、清晰，项目完整。

### 7.2 采样现场记录

采样现场的扫码签到、河宽水深测量、现场仪器校准核查、现场监测、水样收集、沉降离心、虹吸分装、固定剂添加、装箱封存等所有环节均需留有照片或视频记录，照片和视频内容应不少于表 7-1 的要求。

表 7-1 照片和视频拍摄基本要求

序号	监测步骤	拍摄形式	拍摄内容	说明事项	报送要求
1	现场监测全过程	视频	记录现场监测全过程，从断面桩扫码至样品封箱装车	须包含样品采集的全过程，采集后的样品需全程处于视频内	存档备查
2	扫码签到	照片	断面桩全貌、扫码的工作人员、断面桩位置信息（例如附近的河流、桥等）	/	现场上传系统
3	环境踏勘	照片	拍摄上游、下游、左岸、右岸、水面全貌、环境条件（气温、气压等）各一张	清晰反映断面周边环境，特别是存在排污口、居民区、船只码头、畜禽养殖等情况	
4	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	
5	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	
6	测量河宽	照片	测河宽动作	/	
7	测量水深	照片	测水深动作	/	
8	现场监测仪器现场核查	照片	拍摄 pH、溶解氧、电导率、浊度核查数值；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	
9	测量水温	照片	显示水样的水温数值	/	
10	测量 pH	照片	显示水样的 pH 数值	/	
11	测量电导率/盐度	照片	显示水样的电导率数值（盐度）	感潮断面、高盐度湖泊必测盐度	
12	测量溶解氧	照片	显示水样的溶解氧数值	/	
13	测量浊度	照片	显示水样的浊度数值	/	
14	水样采集	照片	从采水器转移至静置桶过程（用滤网过滤时，须体现过滤过程）	/	
15	采集石油类样品	照片	样品采集后提拉过程	清晰反映石油类采样量	
16	抽滤	照片	体现抽滤操作	不限于抽滤过程中的某个环节	
17	沉降前后对比	照片	用两个透明玻璃瓶（容积不少于 500mL）分别装取沉降前、后的水样	在一张照片内同时显示沉降前后样品瓶水体性状（背景为自然光）	
18	离心前后对比	照片	需要离心时，用两个透明玻璃瓶（容积不少于 500mL）分别装取离心前、后的水样	在一张照片内同时显示离心前后样品瓶水体性状（背景为白底）	
19	总磷样品	照片	水体颜色、浑浊度等性状	拍摄背景为白底	
20	样品分装	视频	拍摄从静置桶虹吸到各个样品瓶的操作全过程	分装 BOD <sub>5</sub> 要求体现出引流管插入位置、瓶口溢水；分装硫化物要求体现出先加乙酸锌乙酸钠然后注水至瓶颈处，再加氢氧化钠，水样不得溢出	
21	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，须分别在执法记录仪镜头前停顿 2 秒钟	
22	样品装箱	照片	显示冰排、温度计摆放位置	/	
23	箱号、封条、铅封	照片	显示封条和铅封的完好性及铅封的编码	/	
24	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	

注意事项:

(1) 所有上传系统的照片及视频应有经纬度、时间水印等信息。

(2) 采样完成后, 采样人员须在现场将断面/点位的现场照片上传系统, 视频当天上传系统; 现场不具备上传条件的, 可在采样完成后 48h 内完成, 逾期系统将关闭上传通道。

(3) 照片尺寸不小于 1600×1200, 像素不小于 500 万, 视频为 720p 格式。

### 7.3 采样条件判断

采样人员采样前对断面的采样条件进行判断, 按照不同采样条件下的采样技术要求完成采样。对于断流、结冰期、化冰期等不具备采样条件的断面, 经总站确认同意后, 可不进行样品采集, 但需完成采样现场情况的记录工作。

7.3.1 断面断流的判定: 监测断面处无水, 或目视监测断面上游无来水或水体不连续。

7.3.2 冰封期断面的判定: 地表水被冰层完全覆盖, 能够在冰面上安全作业的时期。冰封期的断面, 上层指采集冰下水深 0.5m 处的水样; 下层指河底以上 0.5m 处; 中层指冰下 1/2 水深处; 水深小于 0.5m 时, 在水深 1/2 处采样。

7.3.3 结冰期、化冰期断面的判定: 地表水部分冰封或水面有流冰、浮冰、冰表积水, 无法进行冰面上安全作业的时期。

7.3.4 受藻类影响的河流、湖库点位: 采样点位有藻类大量聚集。

7.3.5 感潮断面: 对于潮汐河流, 如果水样的盐度大于 2‰, 可不进行中下层样品采集, 但需在 APP 中记录盐度值。

7.3.6 多泥沙断面: 指水样静置 30min 后, 仍含有大量可沉降性固体, 需进一步通过离心进行水样采集前处理的断面。

### 7.4 测量河宽和水深

对于河流断面, 需使用测距仪和水深计, 测量河流的宽度和深度。按照 HJ/T91 (详见表 7-2 和表 7-3) 的要求, 判断需要采集的垂线数和垂线上的采样点数, 分别采集水样。

对于湖库点位, 需使用水深计, 测量湖库深度, 按照表 7-4 的要求, 判断需要采

集的采样点数，分别采集水样。

如果断面无法按照规定布设垂线，需第一时间上报总站，拍照并在样品采集记录表中写明情况。

**表 7-2 河流断面采样垂线的设置**

水面宽	垂线	说明
≤50m	一条（中泓）	垂线布设应避免污染带，同时在污染带增加监测垂线
50~100m	二条（近左、右岸有明显水流处）	
>100m	三条（左、中、右）	

**表 7-3 河流断面采样垂线上采样点数的设置**

水深	采样点数	说明
≤5m	上层一点	1、上层指水面下 0.5m 处，水深<0.5m 时，在水深 1/2 处 2、下层指河底以上 0.5m 处 3、中层指 1/2 水深处
5~10m	上、下层两点	
>10m	上、中、下层三点	

**表 7-4 湖（库）采样点的设置**

水深	分层情况	采样点数	说明
≤5m		一点（水面下 0.5m 处）	1、分层是指湖水温度分层状况 2、水深不足 1m，在 1/2 水深处设置采样点 3、有充分证据证实垂线水质均匀时，可酌情减少采样点
5~10m	不分层	二点（水面下 0.5m，水底上 0.5m）	
	分层	三点（水面下 0.5m，1/2 斜温层，水底上 0.5m 处）	
>10m		除水面下 0.5m，水底上 0.5m 处外，按每一斜温层分层 1/2 处设置	

## 8 水样采集和保存剂添加技术要求

### 8.1 使用采样器采水

8.1.1 准备好采样器、现场监测仪器、静置桶、样品瓶、样品标签、固定剂、绞车、滑轮、个人防护用品等物资。

8.1.2 将采样器固定于采样绳或绞车钢索上。

8.1.3 采集中下层水样时，选取适用采样器、铅锤、手摇或电动绞车（带深度计数器）等采样工具。在船只或桥梁上固定好滑轮、绞车，检查滑轮、绞车牢固度，保证能够安全操作，绞车应避开采样船发动机尾气位置。

8.1.4 将采样器缓慢垂降至河流表面，使用夹子、记号笔、绸带等在采样绳上做好标记。

8.1.5 按照采样深度将采样器沉入水中，通过皮尺等丈量沉入水面下的采样器深度，至采样点采集水样。使用水样荡洗采样器具、静置桶等器材 2~3 次。

8.1.6 正式开始水样采集工作，采集足够量的水样。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。

注意事项：采样绳不得固定于采样人员身上，应放于采样人员身侧，避免采样器坠落绊倒采样人员，发生危险。

### 8.2 现场项目监测

现场监测项目原则上应进行原位监测。若条件不允许，可使用采样器采水，转移至监测容器中，进行取样监测，具体要求参照《国家地表水环境质量监测网采测分离现场监测技术导则》。

### 8.3 一般监测项目的采样方法

8.3.1 将采水器中每次采集的水样，沿着桶壁缓缓注入容积较大的静置桶（不少于 20L）中，也可使用采水器底部硅胶管将水样沿桶壁转移到静置桶中，避免曝气，储够用量后，打开计时器，沉降 30min。沉降时，静置桶要加盖防尘盖，以防止水样在沉降过程中受到污染。

8.3.2 沉降完成后，使用虹吸装置移取水样，虹吸管应保持插至水样表层 50mm 位置，

移取水样荡洗样品瓶及瓶盖 2~3 次，再使用虹吸装置移取水样至样品瓶中。

注意事项：挥发酚和氟化物应避光保存。在分装完后需立即套上锡纸或黑色袋。氟化物可以直接采用黑色聚乙烯瓶；挥发酚由于需要判断是否已添加硫酸铜（溶液为蓝色），故不能直接采用棕色玻璃瓶。

8.3.3 对应不同的采样项目使用一次性滴管，添加相应的固定剂。添加完固定剂后，使用一次性滴管蘸取水样，用 pH 试纸测试 pH 是否在规定范围内，切勿添加过量。固定剂的添加按照附录 C 执行。

8.3.4 盖好瓶盖，确保样品瓶密封，贴上标签。

## 8.4 单独采集项目的采样方法

### 8.4.1 铜、铅、锌、镉

8.4.1.1 安装抽滤装置。抽滤装置漏斗管下端的斜面朝向抽气嘴，不可靠得太近，以免使滤液从抽气嘴抽走。检查过滤头与抽滤瓶之间连接是否紧密，抽气泵接口是否漏气。使用塑料镊子将 0.45 $\mu\text{m}$  的滤膜放在玻璃砂芯过滤器上（切勿用手直接取用滤膜），并将硼硅酸盐玻璃圆形刻度漏斗配套安装好，夹好弹簧夹。先用纯水冲洗滤膜，并检查是否漏液，如果漏液，重新安装，确保抽滤系统正常抽滤。

8.4.1.2 铜、铅、锌、镉样品必须在采样现场进行抽滤。样品瓶不得用未抽滤水样润洗。将采样器中采集的水样，转移至可溶态重金属抽滤装置进行抽滤。

8.4.1.3 打开抽气泵开关，开始抽滤。抽滤少量水样荡洗抽滤瓶三次，再继续抽滤至需求水量为止。抽滤过程中，如果抽滤速度过慢，更换滤膜后继续抽滤。抽滤完成后，先拔掉抽滤瓶接管，旋开安全瓶上的旋塞恢复常压，最后关抽气泵。

8.4.1.4 水样应从抽滤瓶上口倒出。先用抽滤后的水样荡涤样品瓶及瓶盖 2~3 次，再将抽滤后的水样装于 250mL 聚乙烯样品瓶中。

8.4.1.5 固定剂加入浓硝酸，使硝酸含量达 1%。水样 pH 值为 7 左右时，推荐浓硝酸加入量为 2.5mL。

8.4.1.6 盖好瓶盖，确保样品瓶密封，贴上标签。

注意事项：

(1) 使用一体式便携抽滤装置的，按照操作说明书参照 8.4.1.1 至 8.4.1.6 进行抽滤。

(2) 滤膜需采用 0.45 $\mu\text{m}$  孔径的水系微孔滤膜。

(3) 荡洗抽滤瓶时要遵守“少量多次”的原则，同时一定要将滤膜完全湿润，润洗后的水样倒入废液桶。

(4) 每次过滤后需用去离子水清洗过滤装置，以防样品交叉污染。

(5) 在船上不具备过滤条件的，可在返回岸上后立即进行抽滤。

#### 8.4.2 石油类

8.4.2.1 单独采样，采样前于断面下游先用水样荡洗石油类采样器 2~3 次。采集的水样不进行自然沉降。采样时不可搅动水底部的沉积物。

8.4.2.2 将干燥的 1000mL 棕色玻璃瓶装到石油类采样器支架中，采样前先破坏可能存在的油膜，将其放到水下 30cm 深度，边采水边向上提升，在到达水面时采样瓶内剩余适当空间，采样量在 500~750mL 之间，不得采集过满。

8.4.2.3 固定剂加入浓盐酸，使用一次性滴管蘸取水样，用 pH 试纸测试  $\text{pH} \leq 2$ 。

8.4.2.4 盖好瓶盖，确保样品瓶密封，贴上标签。

注意事项：

(1) 石油类采集需使用干燥样品瓶，不得用水样润洗。

(2) 石油类不进行中下层水样的采集。

(3) 由于采集石油类样品时对采样体积有一定的要求，且采集的样品体积不足或过量时必须换瓶重新采样。采样小组需配备充足的石油类采样瓶。

#### 8.4.3 叶绿素 a

8.4.3.1 将采样器中采集的水样，直接移取至 500mL 棕色玻璃瓶。如果水样中含沉降性固体（如泥沙等），用铝箔避光沉降 30min，取上层水样转移至采样瓶。

8.4.3.2 添加 0.5mL 碳酸镁悬浊液（1%）固定剂。

8.4.3.3 盖好瓶盖，确保样品瓶密封，贴上标签。

注意事项：叶绿素 a 采集需使用干燥样品瓶，不得用水样润洗。

#### 8.4.4 五日生化需氧量

8.4.4.1 将虹吸管末端插入五日生化需氧量样品瓶底部，缓慢放出水样，虹吸管保持样品瓶液面以下，随着液面上升缓慢提起，水样注满样品瓶，溢出样品瓶三分之一水量。

8.4.4.2 轻敲瓶壁赶走瓶内可能存在的气泡。

8.4.4.3 盖上瓶塞，倒置检查瓶内气泡，确保样品瓶密封，贴上标签。



注意事项：

(1) 五日生化需氧量使用干燥的样品瓶。采样前，不得使用水样对样品瓶及瓶塞进行荡洗。

(2) 第一个分装五日生化需氧量，第二个分装总磷，然后其他项目。

#### 8.4.5 硫化物

8.4.5.1 先加入适量乙酸锌-乙酸钠溶液，再虹吸水样至瓶颈时加入氢氧化钠溶液至刚有白色沉淀产生，继续虹吸水样充满样品瓶，水样不得溢出。

8.4.5.2 轻敲瓶壁赶走瓶内可能存在的气泡。

8.4.5.3 盖上瓶塞，倒置检查瓶内气泡，确保样品瓶密封，贴上标签。

注意事项：虹吸过程中不得产生曝气，虹吸管沿着样品瓶口壁缓慢放出水样。

### 8.5 总磷的采样方法

参照《地表水总磷前处理技术规定（试行）》（总站水字〔2019〕603号）要求，对原水进行前处理后转移至总磷样品瓶中，具体见表 8-1。

表 8-1 总磷样品前处理方法

原水浊度 (NTU)	处理方式及技术要求	
	一般水体 (如遇到藻类聚集，应先过 63 $\mu$ m 的过滤筛(网)后 再按要求执行前处理)	感潮河段
$\leq 200$	自然沉降，30min，取上清液	自然沉降，30min，取上清液
200~500	自然沉降，60min，取上清液	离心，2000r/min，1min，取上清液
$> 500$	离心，2000r/min，2min，取上清液	

### 8.6 质控样品的采样方法

#### 8.6.1 全程序空白样品

全程序空白样品必须在采样现场采集，不得提前在实验室内分装。使用纯水荡洗样品瓶及瓶盖 2~3 次，再将纯水分装至样品瓶中。如分析项目需添加固定剂保存，应与采集的水样同时加入固定剂，然后同步进行冷藏储存、运输交接等操作。

注意事项：

(1) 全程序空白使用的纯水应与现场清洗用纯水分开。建议使用体积较小的水桶，

将纯水进行分装，做好标识。

(2) 石油类、五日生化需氧量、叶绿素 a 的样品瓶无需荡洗，直接分装至干燥的样品瓶中。

(3) 铜、铅、锌、镉的全程序空白，应在现场将纯水通过抽滤装置进行抽滤，抽取少量纯水样荡洗抽滤瓶 2~3 次，使用抽滤后的纯水荡洗样品瓶及瓶盖 2~3 次，再分装样品。

## 8.6.2 现场平行样品

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等体积轮流分装方式，也可以使用双虹吸管或三通分样工具，确保现场平行样品的均匀性。

注意事项：

(1) 石油类项目无需采集现场平行样。

(2) 硫化物、五日生化需氧量平行样应使用三通管或双虹吸管等体积同时分装。

## 8.7 采样完成后的工作

8.7.1 首先应清点样品数量、核对项目、采样量和固定剂的添加情况。

8.7.2 在系统 APP 上核对记录是否填写完整，包括固定剂添加种类、固定剂添加量、样品状态感官描述（浑浊，颜色）、现场沉降方式等。确认无误后放入冷藏箱内封存，使用封条和铅封封闭冷藏箱。

8.7.3 在系统 APP 上点击提交采样结束。

8.7.4 清洗整理采样器具及现场监测仪器。

8.7.5 采样过程中产生的固体和液体废弃物应分别放置在专门的收集容器中，统一进行回收处理。

## 9 特殊点位水样采集技术要点

### 9.1 受藻类影响的河流湖库点位

采样点位如有藻类大量聚集，应尽量避免在藻类对水质分析有影响的点位处采集水样。如果采样点位避不开藻类，要利用船只前进，冲开藻类聚集的间隙，在船前舷快速采样，并对现场拍照，进行记录。

#### 9.1.1 一般监测项目的采集要点

将采样器中采集的水样，全部通过 63 $\mu\text{m}$  的过滤筛（网），转移至一个较大的静置用容器中，储够需用量后，按照 8.3 相同的步骤完成样品采集。

#### 9.1.2 铜、铅、锌、镉的采集要点

铜、铅、锌、镉水样可先通过 63 $\mu\text{m}$  的过滤筛（网），后立即通过可溶态重金属抽滤装置进行抽滤。

#### 9.1.3 叶绿素 a 的采集要点

叶绿素 a 水样建议采集 0.5m 以下水样，避开表层藻类的影响。

9.1.4 石油类的采样方法无需特殊处理，按照 8.4.2 相同的步骤完成样品采集。

#### 9.1.5 五日生化需氧量、硫化物的采集要点

将采样器中采集的水样，全部通过 63 $\mu\text{m}$  的过滤筛（网），转移至一个较大的静置用容器中，储够需用量后，按照 8.4.4、8.4.5 相同的步骤完成样品采集。

### 9.2 感潮断面

#### 9.2.1 合理安排采样时间

潮水处于平潮期的时间约为 1h，根据要采集断面的垂线和层数的数量估算采样所需时间，开始采样的时间可比退平潮的时间适当提前。

#### 9.2.2 感潮断面前处理方式

感潮河段受涨落潮的影响，泥沙含量大，自然沉降 30min 后，水样中仍含有大量沉降性固体，可使用离心方式进行沉降。参照《地表水总磷前处理技术规定（试行）》（总

站水字(2019)603号)要求,当水样浊度大于 200NTU,推荐离心技术参数为 2000r/min, 1min。

具体操作步骤为:将采样器中每次采集的水样,置于离心机中,以 2000r/min 的转速,稳定离心 1min,将离心处理后的水样集中存放入一个不小于 5L 的容器中,储够需用量后,混匀。使用虹吸装置移取水样,虹吸管应保持插至水样表层 50mm 位置,移取水样荡洗样品瓶及瓶盖 2~3 次,再使用虹吸装置移取水样至样品瓶中。

### 9.2.3 离心沉降采集的项目

高锰酸盐指数、化学需氧量、氨氮、总氮、总磷、砷、硒、汞等测定总量的监测项目受水体中含有的大量沉降性固体影响较大,可采用离心沉降的方式对水样进行前处理。铜、铅、锌、镉监测项目水样可先使用离心方式沉降,随后立即通过可溶态重金属抽滤装置进行抽滤。

其他项目水样参照 8 水样采集和保存剂添加技术要求对应方法进行采集。

## 9.3 多泥沙断面

多泥沙断面含沙量比较大,水样自然沉降 30min 后,仍含有大量沉降性固体,现场可使用离心方式进行沉降。参照《地表水总磷前处理技术规定(试行)》(总站水字(2019)603号)要求,当水样浊度大于 500NTU,推荐离心技术参数为 2000r/min, 2min。

具体操作步骤为:将采样器中每次采集的水样,置于离心机中,以 2000r/min 的转速,稳定离心 2min,将离心处理后的水样集中存放入一个不小于 5L 的容器中,储够需用量后,混匀,使用虹吸装置移取水样,虹吸管应保持插至水样表层 50mm 位置,移取水样荡洗样品瓶及瓶盖 2~3 次,再使用虹吸装置移取水样至样品瓶中。

高锰酸盐指数、化学需氧量、氨氮、总氮、总磷、砷、硒、汞等测定总量的监测项目受水体中含有的大量沉降性固体影响较大,可采用离心沉降的方式对水样进行前处理。铜、铅、锌、镉监测项目水样可先使用离心方式沉降,随后立即通过可溶态重金属抽滤装置进行抽滤。

其他项目水样参照 8 水样采集和保存剂添加技术要求对应方法进行采集。

## 9.4 水深小于 0.5m 断面

### 9.4.1 采样方式

采样时采样点位的河水比较浅，断面位置无桥梁，采样船无法到达，在确保安全的情况下选择涉水采样。

涉水采样时，尽量避免搅动沉积物而污染水样。采样人员应站在下游，面向上游方向采集水样。

#### 9.4.2 一般监测项目的采集要点

9.4.2.1 采样前先用水样荡洗采样器具，采样时不可搅动水底部的沉积物，不能混入水面上的漂浮物质。

9.4.2.2 将每次采集的水样，转移至一个较大的静置用容器中，储够需用量后，在静置容器中沉降 30min，使用虹吸装置移取水样，虹吸管应保持插至水样表层 50mm 位置，移取水样荡洗样品瓶及瓶盖 2~3 次，再用虹吸装置移取水样至样品瓶中。

9.4.2.3 此后操作按照 8.3 相同的步骤完成样品采集。

#### 9.4.3 单独采集项目的采集要点

##### 9.4.3.1 铜、铅、锌、镉

采样前先用水样荡洗采样器具，采样时不可搅动水底部的沉积物，不能混入水面上的漂浮物质。

将每次采集的水样，转移至一个较大的静置用容器中，储够需用量后，移取水样至可溶态重金属抽滤装置进行抽滤，滤膜使用 0.45 $\mu\text{m}$  的微孔滤膜。

此后操作与 8.4.1 步骤一致。

##### 9.4.3.2 石油类

涉水采样时，采样人员站在下游，面向上游，用手握住干燥的石油类样品瓶，瓶口朝下，进入水体约 30cm 处，缓慢将瓶口向上，采集水样。待水样采集至所需位置时，迅速将样品瓶移出水面。采样时不可搅动水底部的沉积物。

若水较浅，无法采集 30cm 处的柱状水样时（容易搅动水底部的沉积物），则采样位置在水深的 1/2 处用样品瓶直接采集水样。无法直接采集样品时，利用采样器具采集后转入样品瓶中，并记录水面油膜情况。使用 APP 拍摄现场采样照片，上传系统。

此后操作与 8.4.2 步骤一致。

## 9.5 冰封期采样

### 9.5.1 采集前的安全检查

9.5.1.1 结冰期和化冰期，冰层的安全系数较低，随着气温的变化冰层承重能力处于不稳定阶段，冰上作业的安全性达不到保障时可不开展冰上作业。特别是，地表水部分冰封或水面有流冰、浮冰、冰表积水等情况时不可进行冰上作业。春季化冰期，冰层呈暗灰色，冰质较软，不安全，冰层厚度小于 30cm 时建议取消采样。

9.5.1.2 对于流域广且气温变化剧烈或附近有水闸的河流断面，注意上游化冰期或开闸放水对冰封期断面采样安全所产生的影响。

9.5.1.3 冰上作业前，应先进行探冰，掌握冰况，防止坠冰，保证冰上作业的安全性。探冰时采样人员要穿好防寒服、救生衣，系好安全绳，与后方保障人员或者建筑物、树木、安全桩等连接，保障安全，一旦发生人员坠冰被困、溺水等事故，应采取紧急营救行动。

9.5.1.4 用冰钎探路时，要对冰层厚度、牢固度进行初步判断，并注意暗沟和薄冰层，做好标识，以保证安全到达采样点位。

9.5.1.5 为保证冰上作业的安全性，冰上作业时要穿防寒服、救生衣，系安全绳。严禁在夜间进行冰上作业，禁止在冰上嬉戏打闹，尽量避免在冰面上行驶车辆等。

## 9.5.2 采样条件判断

9.5.2.1 水体完全冰封时，应破冰采集水样，不应采集冰面上积水。可以通过观察冰层的透明度，确定河流是否有水：冰层清澈透明，河流有水几率较大；冰层呈白色不透明状，冰冻到底的几率较大。

9.5.2.2 对于冰层较厚的断面，若破冰后，水流上涌明显，可进行采样，否则应更换破冰位置。破冰后，立即观察上涌水性状，若发现水样有异色、异味、油膜等异常情况，须在附近适宜位置重新破冰，对比后判断点位代表性。

9.5.2.3 多次破冰后，只有个别破冰点有水，其他破冰点无水，则不应采样，第一时间上报总站，经确认后该断面按断流处理，通过系统 APP 拍照，做好记录并上传。

9.5.2.4 冬季化冰期存在冰水夹层区现象，破开表层冰层下是水或冰水混合物，水或冰水混合物之下仍是冰层，而且冰质较软较黏，继续用冰钎破冰比较困难，这种情况需采样人员特别注意，做好防护，确因特殊情况无法采样的，第一时间向总站报备，并做好记录。

## 9.5.3 确定河流主流和破冰作业

### 9.5.3.1 确定河流主流

破冰点应尽量选择河流主流上，一般情况下，河流主流可参考非结冰期河流主流位置。如无法确定河流主流，应在采样点横截面上取 3~6 个点位采用冰下水深探测设备或者破冰后测量冰下水深，确定水深最大点位采样点，并在初步确定的水深最大点位的上游方向每间隔 30 米，至少选取 3 个点位破冰检查河流流动情况，破冰点位均有活水涌出，可在采样点位采样。如上游破冰点位无活水涌出，按断流处理，使用 APP 拍摄现场照片，上传系统。

#### 9.5.3.2 破冰作业

在确保安全条件下，用雪铲清理采样点冰面上层冰雪及覆盖物，清理面积大于钻孔面积，保证冰面干净，然后使用冰钻等工具进行钻冰采样。针对冰层薄、无法上冰作业的，可在断面桥梁上使用铁锤等硬物，通过自由落体多次重击冰面破冰。无论采用什么方式钻冰孔，都应采取措施避免所采样品受钻冰或铁锤影响而沾污，从而影响样品代表性。

注意事项：

(1) 破冰后，有水缓慢涌出但未溢出冰面，水体呈黄色浑浊状，有异味等异常情况，判定为死水。

(2) 无论采用什么方式钻冰孔，都应采取措施避免所采样品受钻冰或铁锤影响而沾污，从而影响样品代表性。

(3) 冬季由于冰封，导致水下压力变大，破冰容易将底部淤泥带出，应谨慎操作，避免搅动底泥。破冰作业和采样过程中应避免搅动起底泥，若搅动起底泥且短时间内无法自然沉降的，应选择合适位置重新破冰采样。

#### 9.5.4 一般监测项目的采集要点

采样器需提前洗净、干燥，现场不用水样荡洗，单独使用，不可与其他断面采样器混用。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。

静置用容器需提前洗净、干燥，现场不用水样荡洗，单独使用，不可与其他断面静置用容器混用。将采样器中每次采集的水样，转移至一个较大的静置用容器中，储够需用量后，样品立即转移至采样车上或室内，在静置容器中沉降 30min，使用虹吸装置移取水样，虹吸管应保持插至水样表层 50mm 位置，移取水样荡洗样品瓶及瓶盖 2~3 次，再使用虹吸装置移取水样至样品瓶中。

此后操作按照 8.3 相同的步骤完成样品采集。

### 9.5.5 单独采集项目的采集要点

#### 9.5.5.1 铜、铅、锌、镉

采样器需提前洗净、干燥，现场不用水样荡洗，单独使用，不可与其他断面采样器混用。采集的水样立即运送至采样车或室内。

将采样器中采集的水样，转移至可溶态重金属抽滤装置进行抽滤，滤膜使用 0.45 $\mu\text{m}$  的微孔滤膜。

此后操作与 8.4.1 步骤一致。

#### 9.5.5.2 石油类

将干燥的石油类采样瓶装到石油类采样器支架中，采样前先破坏可能存在的油膜，将其放到水下 30cm 深度，边采水边向上提升，在到达水面时剩余适当空间。采集的水样立即运送至采样车上。

此后操作与 8.4.2 步骤一致。

#### 9.5.5.3 叶绿素 a

采样器需提前洗净、干燥，现场不用水样荡洗，单独使用，不可与其他断面采样器混用。单独采样，采样后立即运送至采样车或室内。

此后操作与 8.4.3 步骤一致。

#### 9.5.5.4 五日生化需氧量、硫化物

采样器需提前洗净、干燥，现场不用水样荡洗，单独使用，不可与其他断面采样器混用。单独采样，采样后立即运送至采样车或室内。

此后操作与 8.4.4、8.4.5 步骤一致。

注意事项：由于冰封期间天气寒冷，温度较低，现场环境中进行样品分装等易出现结冰现象，导致冻坏采样瓶的情况出现。为避免此类情况的发生，可以在车里或室内（汽车需处在热车状态，开启车内热风，保持车内温度在 0 $^{\circ}\text{C}$  以上）进行水样的静置、分装、加固定剂等操作。



## 10 水样冷藏运输要求

### 10.1 装入冷藏箱

采样人员完成样品采集后应立即将样品放入冷藏箱保存，所有冷藏箱内均应放置或配备连续温度记录仪，确保在样品送达任务监测站前能满足 0~5℃冷藏保存要求（当天送样冷藏箱温度低于环境温度即可），每个冷藏箱上必须使用有“国家地表水环境质量监测专用”字样的封条密封和一次性铅封。每个铅封都有唯一的编号标识，一经锁上，除非暴力破坏否则无法打开，破坏后的铅封无法重新使用。在样品送达分析测站前，封条、铅封不得损坏。

### 10.2 水样运输交接

各采样小组在冷藏箱装车完毕后，立即将样品运往接驳地点进行样品接驳。

各组样品运抵接驳地点后，接驳人员应拍摄与采样人员进行冷藏箱交接和混放过程，按照系统 APP 给出的运输工单核对冷藏箱数量、编码，检查封条、铅封是否完整。核对无误后，由接驳人员将收到的冷藏箱混合摆放。

### 10.3 水样运输

接驳人员在收到全部样品后，保持系统 APP 处于开启状态，合理规划路线，记录运输路径和行驶时间，在采样完成后 18h 内将样品送到指定的分析测站。

### 10.4 与分析测站的交接

接驳人员提前联系分析测站的接样员，告知到达时间，并与接样员共同确认来样数量和规格。交接过程中，分析测站接样人员应检查冷藏箱封条完整性，核对铅封编码。符合后，可开箱查验样品。

若出现以下情况，分析测站可拒收样品，通过系统 APP 提出退样申请，并立即将不合规定的情况拍照上传：

（1）当天送样的样品，打开冷藏箱时，箱内温度记录仪显示的温度高于环境温度；隔天送样的样品，打开冷藏箱时，箱内温度记录仪显示的温度不在 0~5℃，可申请退回该箱样品涉及断面的全部水样。

（2）从样品采集完成到样品运抵分析测站的总时长超过 18h（管理系统会自动对超过 18h 的样品进行标注提示），可申请退回超期样品涉及断面的全部水样。

(3) 样品瓶破裂或发生漏液，可申请退回破损样品涉及断面的全部水样。

(4) 冷藏箱的封条被撕开、铅封被损坏，可申请退回该箱样品所涉及断面的全部水样。

(5) 冷藏箱数量或编码，样品瓶数量、规格或编码与样品交接工单不符，可申请退回不符样品所涉及断面的全部水样。

(6) 添加固定剂的水样 pH 值不符合标准要求等，可申请退回不符样品所涉及断面的全部水样。

若未发现上述不合格情况，待分析监测站接样人员核对无误后，接驳人员打开系统 APP，与接样人员确认完成样品最终交接。

## 11 质量保证与质量控制要求

### 11.1 采样人员

采样人员应接受采样技术培训，熟悉质量保证内容、程序和方法，了解采样技术关键环节，掌握现场监测仪器性能，并通过考核持证上岗。

### 11.2 采样用试剂

采样用试剂购置选择合格供应商。到货检验时，需对所购试剂的外观、包装、规格、生产日期以及提供的证书进行检查。对所使用试剂做空白批次抽检并记录，合格后方可使用。每月形成试剂抽检报告提交总站。

### 11.3 采样设备和器皿

采样器具材质应符合相关技术规定，选择适合检测项目的材质，不得引入二次污染。样品瓶应按规范清洗，且应对其本底作抽样检验并记录，合格后方可使用。每月形成抽检报告提交总站。

### 11.4 采样点位

采样时，断面横向和垂向点位的数目、位置应准确，每次采样位置应尽量保持一致。在同一采样垂线进行分层采样时，应自上而下进行，避免不同层次水体的搅扰。

### 11.5 采样过程中质量保证

11.5.1 除冰封期采样，水样收集前使用水样荡洗采样器材 2~3 次。

11.5.2 样品瓶只用于盛装水样，已经在试验中作为存储试剂用的瓶子不应用作贮存容器。

11.5.3 样品瓶内部或瓶塞内部不应用裸露的手、手套等触摸，以防污染。

11.5.4 水样采集后应尽快运到分析测站，并按水质采样规程、样品的保存和管理技术规定的样品保存方法进行保存。

11.5.5 采样时应避免剧烈搅动水体和扰动底部沉积物。当水体中有漂浮杂质时应防止漂浮杂质进入采样器。

11.5.6 用样品瓶直接采集表层水样时，瓶口应面对水流方向逆采。用船只采样时，采

样器应尽量远离船体逆流采集。在不流动的水面采样，应握住样品瓶水平向前推，直至充满水为止。

11.5.7 采样人员采样时不应使用化妆品，不应在采样时和分装样品及添加固定剂现场吸烟。汽车应关闭发动机，防止尾气对水样产生影响。

11.5.8 水样采集后应在现场根据所测项目的保存要求添加固定剂固定，并颠倒摇动数次，使固定剂在水样中均匀分散，石油类样品添加固定剂后需缓慢摇动混匀，不得颠倒摇动。

## **11.6 采样过程中质量控制**

11.6.1 采样过程中各关键环节须录制采样全过程视频，保证采样过程中样品的可溯源。

11.6.2 采样机构质控人员通过国家考核断面样品采集保存与交接管理系统对采样小组上传的采样照片与视频进行抽查或每季度对采样小组进行全程序跟踪检查，并填写质控检查记录。

11.6.3 采样机构需制定采样质控计划，每月向总站提交质控报告，内容包括：仪器设备的检定和校准记录，样品瓶、试剂、纯水的空白抽检记录等。

## 附录 A（资料性附录）

**表 A.1 国家地表水环境监测网分析方法及检出限**

序号	项目	分析方法	方法检出限	方法来源
1	高锰酸盐指数	酸性法/碱性法	0.5mg/L	GB11892-1989
2	化学需氧量	重铬酸盐法	4mg/L	HJ828-2017
3	氨氮	纳氏试剂分光光度法	0.03mg/L	HJ535-2009
4	总氮 (湖、库, 以 N 计)	碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法	0.05mg/L	HJ636-2012
5	铜、铅、锌、镉 (可溶态)	电感耦合等离子体 质谱法	铜0.08μg/L 铅0.09μg/L 锌0.7μg/L 镉0.05μg/L	HJ700-2014
6	铜、锌(可溶态)	电感耦合等离子体 发射光谱法	铜0.006mg/L 锌0.004 mg/L	HJ776-2015
7	锌(可溶态)	火焰原子吸收 分光光度法	0.05mg/L	GB/T7475-1987
8	铜、铅、镉 (可溶态)	石墨炉原子吸收 分光光度法	铜 0.001mg/L 铅 0.002mg/L 镉 0.0001mg/L	水和废水监测分析 方法第四版
9	硒、砷、汞 (总量)	原子荧光法	汞 0.04μg/L 砷 0.3μg/L 硒 0.4μg/L	HJ694-2014
10	总汞	冷原子吸收分光光度法	0.01μg/L	HJ597-2011
11	砷、硒 (总量)	电感耦合等离子体 质谱法	砷 0.2μg/L 硒 0.4μg/L	HJ700-2014
12	铬(六价)	二苯碳酰二肼 分光光度法	0.004mg/L	GB/T7467-1987
13	氰化物	异烟酸—吡唑啉酮分光光度法	0.004mg/L	HJ484-2009
14		异烟酸—巴比妥酸 分光光度法	0.001mg/L	HJ484-2009
15	挥发酚	4-氨基安替比林萃取分光 光度法	0.0003mg/L	HJ503-2009
16	石油类	紫外分光光度法	0.01mg/L	HJ970-2018
17	硫化物	亚甲基蓝分光光度法	0.005mg/L	GB/T16489-1996
18	叶绿素 a	分光光度法	2μg/L	HJ897-2017
19	总磷	钼酸铵分光光度法	0.01mg/L	GB/T11893-1989
20	五日生化需氧量	稀释与接种法	0.5mg/L	HJ505-2009
21	氟化物	离子色谱法	0.006mg/L	HJ84-2016
22		离子选择电极法	0.05mg/L	GB/T7484-1987
23	阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	0.05mg/L	GB7494-1987

## 附录 B（资料性附录）

### 表 B.1 采样设备领取记录汇总表

类别	设备名称	领取数量	是否完好	领取时间	领取人	备注	
常规断面携带设备	现场记录	标签					
		定位系统终端					
		现场采样记录					
		数据终端					
		执法记录仪					
	现场监测	激光测距仪/卷尺					
		水深计					
		温度计					
		溶解氧仪					
		pH 计					
		电导率仪					
		盐度计					
		浊度计					
	水样采集	塞氏盘					
		纯水					
		表层采样器					
		石油类采样器					
		静置桶					
		防尘盖					
		铝箔					
		采样绳					
		63μm 筛网					
		长柄勺					
	三通						
	硅胶管						
	洗耳球						
	玻璃棒						
	pH 试纸						
	一次性手套						
	重金属抽滤装置						
0.45μm 滤膜							

续表

类别	设备名称	领取数量	是否完好	领取时间	领取人	备注	
		塑料镊子					
		纯水洗瓶					
		离心机					
		车载电源或逆变器					
		废液桶					
		一次性滴管					
		垃圾收集袋					
	样品保存	固定剂及固定剂箱					
		冷藏设备					
		样品流转单					
		温度记录仪					
		防撞泡沫					
	安全辅助	交通锥					
		安全绳					
		警示牌					
		救生衣					
		防滑手套					
		无尘手套					
		护目镜					
特殊断面携带工具	采集中下层水样	深层采样器					
	冰冻断面	冰钻					
		冰钎					
		锤					

表 B.2 样品瓶领取记录表

序号	项目	样品瓶种类	领取数量	领取时间	是否完好	领取人	备注
1	高锰酸盐指数、化学需氧量、氨氮、总氮	1000mL 棕色玻璃瓶					
2	五日生化需氧量	1000mL 棕色玻璃瓶，实心塞					
3	挥发酚	1000mL 透明玻璃瓶					
4	总磷	1000mL 透明玻璃瓶					
5	石油类	1000mL 棕色，广口玻璃瓶					
6	叶绿素 a	500mL 棕色玻璃瓶					
7	硝酸盐氮、亚硝酸盐氮	500mL 棕色玻璃瓶					
8	硫化物	250mL 棕色玻璃瓶，实心塞					
9	阴离子表面活性剂	250mL 透明玻璃瓶					
10	铬（六价）	250mL 透明玻璃瓶					
11	氰化物	1000mL 白色聚乙烯瓶					
12	砷、硒、汞	500mL 白色聚乙烯瓶					
13	氟化物	250mL 黑色聚乙烯瓶					
14	铜、铅、锌、镉	250mL 白色聚乙烯瓶					



## 附录 C（资料性附录）

表 C.1 样品瓶、固定剂种类及水样保存要求

监测指标	样品瓶种类	洗涤方式	采样体积	固定剂	固定剂储存瓶种类	加入方式及理论加入量
高锰酸盐指数、化学需氧量、氨氮、总氮	棕色 G	I	1000mL	浓硫酸	G	加入浓硫酸，调节样品 pH≤2
挥发酚	G（套锡纸/黑塑料袋）	I	1000mL	浓磷酸、固体硫酸铜	G、P	加入浓磷酸，调节样品 pH≈4；加入 1g 硫酸铜，使样品中硫酸铜质量浓度约为 1g/L
石油类	棕色 G	II	500~750mL	浓盐酸	G	加入浓盐酸，调节样品 pH≤2
总磷	G	IV	1000mL	/	/	/
五日生化需氧量	棕色 G（实心塞）	I	1000mL	/	/	/
叶绿素 a	棕色 G	I	500mL	1% 碳酸镁悬浊液	G	加入 0.5mL 的 1% 碳酸镁悬浊液
硝酸盐氮、亚硝酸盐氮	棕色 G	I	500mL	/	/	/
铬（六价）	G	III	250mL	4g/L 氢氧化钠	P	加入氢氧化钠（4g/L），调节样品 pH≈8
硫化物	棕色 G（实心塞）	I	250mL	乙酸锌-乙酸钠溶液，40g/L 氢氧化钠	G、P	先加入 0.5mL 的乙酸锌-乙酸钠溶液（50g 乙酸锌和 12.5 g 乙酸钠溶于 1L 水中），再加入 0.25mL 氢氧化钠（40g/L）
阴离子表面活性剂	G	VI	250mL	/	/	/
氰化物	P	I	1000mL	固体氢氧化钠	P	加入氢氧化钠，调节样品 pH>12
砷、硒、汞	P	III	500mL	浓盐酸	G	加入 2.5mL 的浓盐酸
铜、铅、锌、镉	P	V	250mL	浓硝酸	G（避光）	加入 2.5mL 浓硝酸，使硝酸含量达 1%
氟化物	P（避光）	I	250mL	/	/	/

## 附录 D（资料性附录）

表 D.1 数据终端技术要求

操作系统	Android7.1及以上
RAM	6GB及以上
ROM	128GB及以上
SIM 接口	4G全网通
显示屏幕	5.5英寸及以上
分辨率	1080x2340及以上
电池容量	不小于3000mAh
定位系统	精度0-10米
拍照	后置1300W以上，自动对焦，前置500W以上

## 附录 E (资料性附录)

### 表 E.1 地表水采样记录表

水体名称		断面名称		经 度		断面周边环境描述	
				纬 度			
采样日期 (年 月 日)		天气状况		河流宽度 (m)		断面水质表观	
				河流深度 (湖库) (m)			

采样位置		采样时间	样品编号	监测项目	样品数量 (个)	样品储存容器			采样体积 (mL)	保存剂		保存方式 (填序号)	样品状态 感官描述
垂线	深度					材质	颜色	容量		名称 (填序号)	添加量 (mL)		
		时 分											
		时 分											
		时 分											
备注： 断面水质表观：水体颜色、气味、有无漂浮物等 断面周边环境：有无排污口，是否是死水区、回水区，有无居民区、工业区，有无居民区、工业区和农药化肥使用区等 水样前处理方式： <input type="checkbox"/> 静置 30min <input type="checkbox"/> 离心 <input type="checkbox"/> 过滤						样品保存剂： 1、浓硫酸；2、浓硝酸；3、浓盐酸；4、乙酸锌-乙酸钠；5、NaOH (40g/L)；6、NaOH (4g/L)；7、浓磷酸+固体硫酸铜 8、1%碳酸镁悬浊液；9、固体氢氧化钠			保存方式： 1.冷藏 2.避光 3.标签完好，采取有效减震措施 4.其他：				

采样人：

复核人：

审核人：

年 月 日

年 月 日

年 月 日

## 附录 F (资料性附录)

图 F.1 国家地表水环境质量监测网采测分离流程图

