



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 442.3-2020

代替 HJ 442-2008

近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

Technical specification for offshore environmental monitoring

Part 3 offshore seawater quality monitoring

(发布稿)

本电子版为发布稿，请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2020-12-16 发布

2021-03-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 近岸海域水质监测一般要求.....	1
4 水质样品采集、保存和运输.....	2
5 水质样品分析.....	10
6 水质监测质量控制.....	10
附录 A（资料性附录） 水文气象项目观测方法.....	14
附录 B（资料性附录） 水质监测项目分析方法.....	15
附录 C（规范性附录） 连续流动比色法测定河口与近岸海域海水中氨.....	22
附录 D（规范性附录） 连续流动比色法测定河口与近岸海域海水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮.....	26
附录 E（规范性附录） 连续流动比色法测定河口与近岸海域海水中活性磷酸盐.....	30
附录 F（规范性附录） 连续流动比色法测定河口与近岸海域海水中活性硅酸盐.....	33
附录 G（规范性附录） 原子荧光法测定近岸海域海水中硒.....	36

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国海洋环境保护法》《中华人民共和国防治陆源污染物污染损害海洋环境管理条例》《中华人民共和国防治海岸工程建设项目污染损害海洋环境管理条例》《近岸海域环境功能区管理办法》，规范近岸海域生态环境质量监测，保护生态环境，保证全国近岸海域环境监测的科学性、准确性、系统性、可比性和代表性，制定本标准。

本标准首次发布于 2008 年，原标准起草单位为中国环境监测总站和浙江省舟山海洋生态环境监测站。本次为第一次修订。修订后标准由下列十个部分组成。

- 第一部分 总则
- 第二部分 数据处理与信息管理的
- 第三部分 近岸海域水质监测
- 第四部分 近岸海域沉积物监测
- 第五部分 近岸海域生物质量监测
- 第六部分 近岸海域生物监测
- 第七部分 入海河流监测
- 第八部分 直排海污染源及对近岸海域水环境影响监测
- 第九部分 近岸海域应急与专题监测
- 第十部分 评价及报告

本标准作为修订后标准的第三部分，针对原标准中海水水质样品采集、保存、运输、现场和实验室分析、质量控制的方法和程序的内容，主要修订以下几方面内容：

- 细化了海水水质采样装置的相关内容；
- 完善了海水水质现场测试项目、测试方法的选择要求；
- 修订了部分海水水质样品保存时间；
- 补充了可选择的海水水质标准分析方法；
- 增加了现场测试质量控制和分析人员自我质量控制。

本标准的附录 A、B 为资料性附录，附录 C~附录 G 为规范性附录。

自本标准实施之日起，《近岸海域环境监测规范》（HJ 442-2008）废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站、浙江省舟山海洋生态环境监测站、天津市生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2020 年 12 月 16 日批准。

本标准自 2021 年 03 月 01 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

近岸海域环境监测技术规范

第三部分 近岸海域水质监测

1 适用范围

本标准规定了近岸海域水质监测样品采集、保存、运输、现场测试、实验室分析和质量控制的基本方法和程序。

本标准适用于近岸海域水质、河口及咸淡混合水域水质监测（不包括入海河流入海断面的入海污染物监测）。包括容器准备和洗涤、样品采集、前处理、现场测试、实验室分析和质量控制。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 3097 海水水质标准

GB 12763.4 海洋调查规范 第四部分：海水化学要素调查

HJ 168 环境监测分析方法标准制修订技术导则

HJ 442.1 近岸海域环境监测技术规范 第一部分 总则

HJ 442.2 近岸海域环境监测技术规范 第二部分 数据处理与信息管理

HJ 442.6 近岸海域环境监测技术规范 第六部分 近岸海域生物监测

HJ 442.10 近岸海域环境监测技术规范 第十部分 评价及报告

HJ 730 近岸海域环境监测点位布设技术规范

3 近岸海域水质监测一般要求

近岸海域水质监测实施方案制定按 HJ 442.1 相关要求确定；监测点位布设按 HJ 730 相关要求执行；数据处理、统计、汇总、审核与报送按 HJ 442.2 要求执行；水质评价与报告编写按 HJ 442.10 要求执行。

例行水质监测频次一般为每年进行 3 次，采样时间安排在 3~5 月、7~8 月和 9~11 月，两次监测时间间隔原则上应为 2 个月以上。

近岸海域水质监测的必测项目根据 GB 3097 并依据监测目的确定，同时测定水深、盐度、叶绿素 *a*、实际采样经纬度等；选测项目包括氧化还原电位、硅酸盐、水文和气象参数等；叶绿素 *a* 相关分析和质量控制参见 HJ 442.6 相关要求；每次监测的项目，在制定监测方案时，根据监测目的有针对性地选取。

其他监测的水质监测项目、时间、频次等依据监测目的确定。

4 水质样品采集、保存和运输

4.1 容器及采样器械准备

4.1.1 容器的选择

采样、样品保存的容器选择决定样品在分析前是否发生物理、化学和生物等反应，影响分析的准确性。在选择容器时应考虑以下因素：

- a) 容器材质的化学稳定性强，不与被测组分发生反应，且器壁不应吸收或吸附待测组分，便于清洗，并具有一定的抗震性，能适应较大的温差变化，封口严密；
- b) 一般选择由硬质玻璃和聚乙烯塑料等稳定性强材料制成的样品容器，大多数含无机成分的样品，多采用聚乙烯、聚四氟乙烯和多碳酸酯聚合物材质制成的容器；常用的高密度聚乙烯，适合于水中硅酸盐、钠盐、总碱度、氯化物、电导率、pH 分析和测定的样品贮存；对光敏物质多使用吸光玻璃质材料，如棕色瓶，必要时采用锡箔遮光；常用玻璃质容器适合于有机化合物和生物品种样品的贮存；塑料容器适合于放射性核素和大部分痕量元素及常规监测项目的水样贮存；带有氯丁橡胶圈和油质润滑阀门的容器不适合有机物和微生物样品的贮存；
- c) 一般装贮水样使用细口容器，容器封口材料与容器材质一致，封口瓶塞不得混用；在特殊情况下需要用木塞或橡皮塞时，必须用稳定的金属箔包裹；有机物和细菌样品容器不得用橡皮塞；碱性的液体样品容器不能用玻璃塞；禁止使用纸团和金属材料塞。

4.1.2 容器的洗涤

新容器必须去油污并对可能产生污染影响的物质进行彻底清洗方可使用。一般容器清洗使用的洗涤剂种类需根据待测物质的组分进行选择。常规监测的容器洗涤方法见表 1。

- a) 新采购的容器清洗：采用一般洗涤剂或无磷洗涤剂清洗时，先用软毛刷刷洗容器内外表面及盖子，用自来水冲洗干净，然后用符合监测项目分析要求的纯水冲洗 3 次；
- b) 具塞玻璃瓶清洗：要注意磨口部位可能存在的溶出、吸附和附着现象的处理，确实不能刷洗干净的容器不能用于采样；
- c) 聚乙烯瓶清洗：特别注意吸附油分、重金属、沉淀物及有机物，确实不能刷洗干净的容器不能用于采样；
- d) 贮存石油类和有机物水样的玻璃瓶清洗：用自来水、铬酸洗液、自来水和纯水清洗烘干后，用纯化过或合格的萃取液淋洗 3 次，阴干后分装在包装箱内，避免污染；
- e) 叶绿素 *a*、有毒藻类样品瓶的洗涤：依次用自来水和蒸馏水洗净；
- f) 用于贮存检验细菌水样的容器：按一般方法清洗后，将容器置于高压锅中于 120℃ 并保持 15 min，或在 160℃ 烘箱内烘烤 2 h 予以灭菌；
- g) 活性磷酸盐、总磷样品瓶的洗涤：必须使用无磷洗涤剂清洗后，再经 (1+3) 盐酸浸泡 24 h，纯水洗净后，用铝箔盖住瓶口保存备用；
- h) 贮存计数和生化分析的水样瓶：用硝酸溶液长时间浸泡，然后用蒸馏水淋洗以除去

任何可能存在的重金属和铬酸盐残留物,如果待测定的有机成分需经萃取后进行测定,也可以用萃取剂处理玻璃瓶。

表1 海水样品容器选择、洗涤、采集、处理和保存

项目	容器 ^a	洗涤方法 ^b	样品量 (ml) ^c	现场处理方式	保存方法	最长保存时间
pH	P、G	I	50	-	现场测定	-
水色	-	-	-	-	现场测定	-
粪大肠菌群	P、G	I	60	不应冲洗,直接采样	现场测定; 或冷藏 ^d	2 h; 或 24 h
悬浮物	P、G	I	1000	最好现场过滤	冷藏并暗处保存	-
浊度	P、G	I	50	-	最好现场测定; 冷藏并暗处保存; 加 0.5%HgCl ₂ 保存	-; 24 h; 22 d
溶解氧	G	I	50~250	-	碘量法加 MnCl ₂ 和碱性 KI, 现场测定; 电极法现场测定	-
化学需氧量	P、G	I	300	直接测定 ^e	最好现场测定; 冷藏, 加硫酸至 pH<2; 或冷冻 ^f	- 数 h; 或 7 d
生化需氧量	G	I	1000	-	最好现场测定, 冷藏; 或冷冻	6 h; 或 48 h
氨氮	P、G	II	50	0.45 μm 滤膜过滤	现场测定或冷冻; 加氯仿 0.2%, 冷藏	现场测定或 7 d; ≤20 μg/L 3 h, >20 μg/L 14 d
硝酸盐氮	P、G	II	50	0.45 μm 滤膜过滤	现场测定; 或冷冻	-; 或 30 d
亚硝酸盐氮	P、G	II	50	0.45 μm 滤膜过滤	现场测定; 或冷冻	3 h; 或 7 d
活性硅酸盐	P	II	50	0.45 μm 滤膜过滤	现场测定; 或冷冻	-; 或 60 d
活性磷酸盐	P、G	II	50	0.45 μm 滤膜过滤	现场测定; 或冷冻	-; 或 60 d
总有机碳	G	I	100	不过滤; 0.45 μm 滤膜过滤	现场测定; 加浓硫酸至 pH≤2; 加浓硫酸至 pH≤2, 冷藏	-; 24 h; 或 7 d
有机氯农药	G	III	500	现场萃取	加硫酸至 pH<2, 冷藏	7 d
有机磷农药	G	III	500	现场萃取	加硫酸至 pH<2, 冷藏	7 d
狄氏剂	G	III	2000	现场萃取	冷藏	10 d
多氯联苯	G	III	2000	现场萃取	冷藏	7 d
多环芳烃	A	III	2000	现场萃取	冷藏	7 d
挥发性酚	BG	I	500	-	加磷酸至 pH<4, 加 1 g CuSO ₄	24 h
氰化物	G	I	500	-	加 NaOH, pH>12	24 h
硫化物	G	I	2000	-	每升水样加 1ml 50g/L 醋酸锌; 或加 2 ml 50 g/L 醋酸锌 和 2 ml 40 g/L NaOH	24 h; 或 7 d
阴离子表面活性剂	G	III	500	-	-; 或加硫酸至 pH<2	24 h; 或 48 h
重金属	P	IV	500~1000	0.45 μm 滤膜过滤	加硝酸至 pH<2	90 d
石油类	G	III	500~1000	-	加硫酸至 pH<2, 现场萃取后冷藏; 或采样 4 h 内加硫酸至 pH<2, 现场萃取后冷藏	48 h; 或 20 d

项目	容器 ^a	洗涤方法 ^b	样品量 (ml) ^c	现场处理方式	保存方法	最长保存时间
汞	G、BG	IV	100~500	直接测定 ^e	加硫酸至 pH<2	90 d
砷	P	IV	50~200	0.45 μm 滤膜过滤	加硫酸至 pH<2	90 d
六价铬	P、G	IV	50~200	0.45 μm 滤膜过滤	加 NaOH 或硫酸至 pH=8	24 h
总磷	P、G	II	50~200	-	冷藏； 或冷冻	24 h； 或 60 d
总氮	P、G	II	50~500	-	加入 2 ml 硫酸，冷藏	28 d
溶解态总磷	P、G	II	50~200	0.45 μm 滤膜过滤	冷藏； 或冷冻	24 h； 或 60 d
溶解态总氮	P、G	II	50~500	0.45 μm 滤膜过滤	加入 2 ml 硫酸，冷藏	28 d
嗅和味	G	I	-	-	-	现场测定
盐度	P、G	I	250	-	-	现场测定 或 90 d
氯化物	P、G	I	100	-	-	30 d
硒	P、G	IV	100~500	0.45 μm 滤膜过滤	加硝酸至 pH<2	90 d
叶绿素 _a	P、G	I	250~4000	-	冷冻	25 d

a P—聚乙烯容器（或采样器）；G—玻璃容器；BG—硼硅玻璃容器；A—棕色（琥珀色）容器。
b 洗涤方法 I 表示：洗涤剂洗 1 次，自来水 3 次，去离子水 2~3 次；
洗涤方法 II 表示：无磷洗涤剂洗 1 次，自来水 2 次，(1+3) 盐酸浸泡 24 h，去离子水清洗；
洗涤方法 III 表示：铬酸洗液洗 1 次，自来水 3 次，去离子水 2~3 次，萃取液 2 次；
同时，油类和有机污染物在按相应的洗涤方法洗涤后，如有必要，应使用纯化过或合格的有机溶剂或提取液淋洗 3 次，阴干后分装在包装箱内，避免污染；
洗涤方法 IV 表示：洗涤剂洗 1 次，自来水 2 次，(1+3) 硝酸浸泡 24 h，去离子水清洗；
同时，样品保存方法及保存时间应与采用的方法保持一致。
c 所标量为常用方法样品量，需根据分析方法调整样品的采样体积。
d 冷藏：指在 0℃~4℃ 下保存。
e 按标准应测试非过滤态样品，不过滤直接按上表保存方法进行样品处理；若需要测试过滤态时，经 0.45 μm 滤膜过滤。
f 冷冻：指在 -20℃ 下保存。

4.1.3 滤膜选择与检验

现场或实验室需要对样品过滤时，通常按照分析项目采用玻璃纤维或醋酸纤维滤膜，滤膜不应吸附或污染待测项目。在使用滤膜前，应有充分依据表明使用的滤膜不对待测项目产生影响，或在使用前通过实验进行验证。

4.1.4 采样装置

4.1.4.1 技术要求

- a) 具有良好的注充性和密闭性，采样器的结构要严密，关闭系统可靠，且不易被堵塞，海水与采样器中水样交换要充分迅速；
- b) 材质耐腐蚀、无沾污、无吸附，痕量金属采水器应是非金属结构，常以聚四氟乙烯、聚乙烯及聚碳酸脂等为主体材料，如果采用金属材质，则在金属结构表面加非金属材料涂层；
- c) 结构简单、轻便、易于冲洗、易于操作和维修，采样残留样品转移方便；
- d) 能够抵抗恶劣气候的影响，适应在广泛的近岸海域环境条件下操作；

e) 价格合理，容易推广使用。

4.1.4.2 采样器

采样器根据采样的实际情况进行选择，采样器一般包括以下几个种类：

- a) 瞬时样品采样器，包括：
 - 1) 近岸表层采水器：在可以伸缩的长杆上连接包着塑料的瓶夹，采样瓶固定在塑料瓶夹上，采样瓶即为样品瓶；
 - 2) 抛浮式采水器：采样瓶安装在可以开启的不锈钢做成的固定架里，钢架以固定长度的尼龙绳与浮球连接，通常用来采集表层石油烃类等水样；
 - 3) 深度综合法采样器：深度综合法采样需要一套用以夹住采样瓶并使之沉入水中的机械装置，加重物的采样瓶沉入水中，同时通过注入阀门使整个垂直断面的各层水样进入采样瓶；
 - 4) 使用瞬时样品采样器时，为了使水样在各种深度按比例采取，采样瓶沉降或提升的速度随深度不同也应相应变化，同时还应具备可调节的注孔，用以保持在水压变化的情况下，注入流量恒定；在无上述采样设备时，可以采用开-闭式采水器分别采集各深度层的样品，然后混合。
- b) 开-闭式采水器：是一种简便易行的采样器，两端开口，顶端与底端各有可以开启的盖子，采水器呈开启状沉入水中，到达采样深度时，两端盖子按指令关闭，此时即可以取到所需深度的样品。
- c) 选定深度定点采水器（闭-开-闭式采水器）：固定在采样装置上的采样瓶呈闭合状潜入水体，当采样器到达选定深度，按指令打开，采样瓶里充满水样后，按指令呈关闭状；用非金属材料构成的闭-开-闭式采水器非常适合痕量金属样品的采集。
- d) 泵吸系统采水器：利用泵吸系统采水器，可以获取很大体积的水样，又可以按垂直和水平方向研究水体的“精微结构”而进行连续采样，并可与温盐深仪（CTD）等监测器联用，使之具有独特之处；取样泵的吸入高度要最小，整个管路系统要严密。

4.1.4.3 采样缆绳及其他设备

为防止采样过程的样品沾污，水文钢丝绳应以非金属材料涂敷或以塑料绳代替。使锤应以聚四氟乙烯、聚乙烯等材质喷涂。

水文绞车也应采取防沾污措施。其主要技术参数为：

- a) 额定负荷 70 kg，最大负荷 80 kg；
- b) 水文绳长度 100 m (Φ 4 mm)；
- c) 支架水平角 30°~80°；
- d) 回转角度 360°；
- e) 整机重量 50 kg；
- f) 直读机械式计数器；
- g) 整机各部件可拆卸，安装简便；
- h) 采集海水金属样品的水文绞车推荐采用凯夫拉（Kevlar）缆绳。

4.1.4.4 监测用船

采样监测用船要求见 HJ 442.1 的相关要求。

4.2 水质样品采集

4.2.1 采样前检查

每次采样前，均应仔细检查装置的性能及采样点周围的状况。

4.2.2 采样

- a) 流动的水体岸上采样时，采样人员站在岸边，必须面对水流动方向操作，若底部沉积物受到扰动，则不能继续取样；
- b) 船上采样时，应防止船上各种污染源可能带来的影响，应顺风逆流采样（租用小船时，一般应在船头采样）；采痕量金属水样应尽量避免使用铁质或其他金属制成的容器；表层采样，采集 0.1 m~1 m 水层水样；
- c) 中、底层水样采集根据水深确定，底层水样在离海底 1 m~2 m 范围取样，采集水样时，注意不可在被悬浮沉积物富集的底层水（一般为离海底 1 m 内）附近采集底层水样；避免采集受船只螺旋桨剧烈搅动的水体；当水体表面漂浮杂质时，应防止其进入采样器，否则重新采样；
- d) 采集多层次深水水域的样品，按从深到浅的顺序采集；采水器容积不能一次完成采样时，可进行多次采样；测溶解氧、生化需氧量、pH 等项目的水样，采样时需充满，避免残留空气对测定项目的干扰；其他定测项目，装水样至少留出容器体积 10% 的空间，以便样品分析前充分摇匀；取样时，应沿样品瓶内壁注入，放水管不要插入液面下装样（溶解氧等特殊要求除外）；
- e) 除现场测定项目外，样品采集后应按要求现场加保存剂，颠倒数次使保存剂在样品中均匀分散；水样取好后，仔细塞好瓶塞，不能有漏水现象；如将水样转送它处或不能立刻分析时，应采用必要的防漏封口措施；
- f) 过滤采用的滤膜，通常按照分析项目采用玻璃纤维或醋酸纤维滤膜，应符合分析方法要求。

4.2.3 采样层次

采集不同层次样品的方法按照 GB17378.3 要求确定，见表 2 所示。

表2 采样层次要求

水深范围 (m)	标准层次	底层与相邻标准层最小距离 (m)
<10	表层 ^a	/
10~25	表层, 底层 ^b	/
25~50	表层、10 m、底层	5
50~100	表层、10 m、50 m、以下水层酌情加层、底层	10

a 表层系指海面以下 0.1 m~1 m；
b 对河口及港湾海域最好取离海底 2 m 的水层，深海或大风浪时可酌情增大离底层的距离。

4.2.4 现场采样操作的一般要求

- a) 项目或技术负责人负责同船长协调海上作业与船舶航行的关系,在保证安全的前提下,航行应满足监测作业的需要;
- b) 按监测方案要求,获取样品和资料;
- c) 水样分装顺序的基本原则是:不需过滤的样品先分装,需过滤的样品后分装;一般按悬浮物和溶解氧(生化需氧量)→pH→营养盐→重金属→化学需氧量(其他有机物测定项目)→叶绿素 *a*→浮游植物(水采样)的顺序进行;如化学需氧量和重金属汞需测试非过滤态,则按悬浮物和溶解氧(生化需氧量)→化学需氧量(其他有机物测定项目)→汞→pH→盐度→营养盐→其他重金属→叶绿素 *a*→浮游植物(水采样)的顺序进行;
- d) 在规定时间内完成应在海上现场测试的样品,同时做好非现场检测样品的预处理;
- e) 采样事项:
 - 1) 船到达点位前 20 min,停止排污和冲洗甲板,关闭厕所通海管路,直至监测作业结束;
 - 2) 严禁用手沾污所采样品,防止样品瓶塞(盖)沾污;
 - 3) 观测和采样结束,应立即检查有无遗漏,然后方可通知船方启航;
 - 4) 在大雨等特殊气象条件下应停止海上采样工作;
 - 5) 遇有赤潮和溢油等情况,应按应急监测规定要求进行跟踪监测。
- f) 样品采集后,必须尽量保持待测项目与采样时状态相同,确保采集到的样品合格,具有代表性和真实性;采样前必须对被监测的海域水体的采样断面、采样点、采样时间、采样频率及样品数目进行周密的考虑与设计,使采集到的样品经分析所得数据能够客观地反映和表征水体的真实情况。

4.2.5 样品采集一般步骤

针对海水具有的流动性、多变性和复杂特性,需要根据实际条件规范的采样程序。其中常用采水器的使用方法程序如下:

a) 单层采水器采样

将洗净并经特殊处理的样品瓶固定在采水器上,连接启瓶盖(塞)装置,检查各部位连接是否可靠;将采水器慢慢放入水体中;到达预定深度后,打开瓶盖(塞),从水面观察不到冒气泡,样品瓶充满后迅速提出水面,盖上盖子,便获得所需样品。

b) 闭-开-闭式采水器采样

固定好采水器,检查固定是否牢靠,开启采水器锁合装置,关闭采水器出水口;将采水器放入水体中,应保持与水面垂直,当水深流急时,应加重铅锤的重量;采水器到达预定深度后,打开使锤使采水器锁合,稍停片刻即可提出水面。在样品分装前,先放掉少量水样,再分装;在采样过程中,避免碰撞和采样不当。

c) 泵式采水器采样

连接采样装置,开启真空泵,堵住采水管的进水口,检查采样系统的密封性能;将采水管的进水口通过钢丝绳沉降到所需深度(一般由绞车操作),开启真空泵抽吸,当采样瓶中

水样体积达到采水管内容积 5 倍以上后, 关闭气路, 将采样管内的水倒掉; 将采水管上端插到采样瓶底部, 以 1 L/min 的速度抽吸水样。待采样瓶充满水样后, 关闭气路, 迅速从采样瓶中取出水管, 把水样分装到样品瓶中。

d) 聚乙烯桶采样

采样前先要用水样冲洗桶体 2~3 次; 采样时桶口迎着水流方向浸入水中, 水充满桶后, 迅速提出水面, 避免水面漂浮的物质进入采样桶 (一般情况下, 不采用桶采样)。

4.2.6 特殊项目的采样步骤

a) 溶解氧、生化需氧量样品的采集

应用碘量法测定水中溶解氧, 水样需直接采集到样品瓶中。采样时, 要注意不使水样曝气或残存气体。如使用有机玻璃采水器、球阀式采水器、颠倒采水器等则必须防止搅动水体, 溶解氧样品需最先采集。将乳胶管的一端接上玻璃管, 另一端套在采水器的出水口, 放出少量水样荡洗水样瓶两次; 将玻璃管插到分析瓶底部, 慢慢注入水样, 待水样装满并溢出约为瓶子体积的 1/2 时, 将玻璃管慢慢抽出; 立即用自动加液器 (管尖靠近液面) 依次注入 1.0 ml 氯化锰溶液和 1.0 ml 碱性碘化钾溶液; 塞紧瓶塞并用手抓住瓶塞和瓶底, 并把瓶缓慢地上下颠倒 20 次, 使样品与固定液充分混匀。等样品瓶内沉积物降至瓶体 2/3 以下时方可进行分析。如样品瓶泡在水中, 允许存放 24 h。避免阳光直射和温度剧烈变化, 如温差较大, 应在 12 h 内测定。

b) pH 样品的采集

用少量水样荡洗水样瓶两次, 慢慢将其充满, 立即盖紧瓶塞, 置于室内, 等水样温度接近室温时进行测定。如加 1 滴氯化汞溶液固定, 盖好瓶盖, 混合均匀, 允许保存 24 h。

c) 浑浊度、悬浮物及残渣样品的采集

水样采集后, 应尽快从采样器中放出样品; 在水样装瓶的同时摇动采样器, 防止悬浮物在采样器内沉降; 除去非代表性杂质如树叶、柱状物等。

d) 油类样品的采集

测定水中油含量应用单层抛浮式采水器固定样品瓶在水体中直接灌装, 采样后立即提出水面, 在现场萃取; 油类样品的容器不应预先用海水冲洗。

e) 营养盐样品的采集

营养盐采样器应尽量采用一次性合格的样品瓶; 若重复使用, 应该在使用前, 用 1 mol/L 盐酸溶液漂洗, 依次再用自来水、去离子水洗净, 采样时须用海水漂洗, 最好将采样器放在较深处, 然后提到采样深度。采用多通道 CTD 采样器采样时, 应按照操作说明提供的清洗方式清洗, 并避免污染。

样品采集: 采样器内不同层次有不同的浓度梯度, 分样时先放掉少量水样, 混匀后再分装样品; 在采样时, 要立即分装样品; 在灌装样品时, 样品瓶和盖至少洗两次 (每次约为瓶容量的 1/10); 灌装水样量应是瓶容量的 3/4; 过滤器要有 10 cm~15 cm 软塑料管连接, 以防沾污; 采样时, 要常换手套; 应防止船上排污水的污染、船体的扰动; 要防止空气污染, 特别是防止船烟和吸烟者的污染。

过滤: 为除去颗粒物, 水样须用 0.45 μm 滤膜过滤处理; 过滤时, 要防止人为 (如手

触及) 的污染; 过滤器不要用橡皮塞, 过滤器注入水样后要盖上铝箔真空过滤。

在采集和处理过程中, 不得同时开展使用氨水和硝酸等的实验和前处理, 如应注意避免使用硝酸固定重金属对营养盐样品的沾污。

f) 重金属样品的采集

水样采集后, 要防止现场大气降尘带来的沾污, 尽快放出样品、过滤并装入采样瓶保存; 防止采样器内样品中所含污染物随悬浮物的下沉而降低含量, 灌装样品时必须边摇动采水器边灌装; 立即用 0.45 μm 滤膜过滤处理, 过滤后水样用硝酸酸化至 $\text{pH} < 2$, 塞上塞子存放在洁净环境中。

在采集和样品过滤过程中, 应特别避免任何可能出现的污染, 如头屑和医用胶布对水样造成沾污。

g) 汞样品的采集

用硬质玻璃瓶装水样, 要采取严格的防沾污措施, 避免来自周围环境的污染。水样用硫酸酸化至 $\text{pH} < 2$, 塞紧塞子后存放在洁净的环境中。

h) 挥发性有机化合物样品的采集

灌装水样应尽量避免产生气泡和搅动, 并且使水样充满瓶体, 不留顶部空间, 如有余氯可添加抗坏血酸除去, 并用盐酸酸化至 $\text{pH} < 2$, 然后用带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖封瓶, 放入冷藏箱保存。

4.3 水质样品保存与运输

4.3.1 样品贮存基本要求

水样贮存基本要求根据保存目的和可能发生的变化确定, 包括:

- a) 抑制微生物作用;
- b) 减缓化合物或络合物的水解及氧化还原作用;
- c) 减少组分的挥发和吸附损失;
- d) 防污染。

4.3.2 样品保存方法

水样的保存方法根据项目保存要求可采用冷藏法、冷冻法、容器充满法和化学法等方法。具体要求参见表 1。

4.3.3 样品运输

采样容器和采集后的样品, 除现场测定样品外, 应采取防止破碎、挤压措施, 保持样品完整性。

样品运输过程中应注意以下几点:

- a) 样品装运前必须逐件与样品登记表、样品标签和采样记录进行核对, 核对无误后分类装箱;
- b) 塑料容器要拧紧内外盖, 贴好密封带;
- c) 玻璃瓶要塞紧磨口塞, 然后用铝箔包裹, 样品包装要严密, 装运中能耐颠簸;

- d) 用隔板隔开玻璃容器，填满装运箱的空隙，使容器固定牢靠；
- e) 溶解氧样品要用泡沫塑料等软物填充包装箱，以免振动和曝气，并要冷藏运输；
- f) 不同季节应采取不同的保护措施，保证样品的运输环境条件；在装运的液体样品容器侧面上要粘贴上“此端向上”的标签，“易碎—玻璃”的标签应贴在箱顶上；
- g) 样品运输应附有清单，清单上注明：实验室分析项目、样品种类和总数；
- h) 设专门的样品保管室，并由专人负责样品及相应采样记录的交接，及时作好样品的保存与分析测试过程完成后样品的清理；
- i) 作好样品交接、保存与清理的过程记录。

4.3.4 样品交接

水样移交实验室时，应填写样品交接记录，样品管理员在认真清点样品状态、数目及检查标签正确无误后，送样者与接收者双方在交接记录单上签字，并按测试流转状态区存放样品。样品交接记录由双方各存一份备查。交接过程中如发现编号错乱、盛样容器种类不符合要求或采样不符合要求，应立即查明原因补采或重采；在无法重新采样时，应在数据上报或报告结果时说明情况。

分析人员接到样品后，应查看样品是否符合分析方法要求，若不符合，样品作废，应重新采集样品；在无法重新采样时，应在数据上报或报告结果时说明情况。

5 水质样品分析

5.1 分析方法的选择

监测分析方法按照 HJ 442.1 的相关要求选择。常用现场测试和实验室分析方法参见附录 A 和附录 B。

5.2 分析方法的验证

按照 HJ 442.1 的相关要求，在初次使用方法、条件发生变化时开展方法的验证和确认并符合相关要求后，方可用于样品测定。

6 水质监测质量控制

6.1 基本要求及措施选择

组织机构、人员、仪器设备等基本要求按照 HJ 442.1 相关规定执行。

水质监测的质量控制基本要求按照 HJ 442.1 的相关规定执行，水质监测的质量控制措施依据项目的监测分析方法确定。常规监测项目的常用质量控制方法见表 3。常规方法以保证监测质量为前提选择和实施。

对现场项目或参数仪器，应按 HJ 442.1 的相关要求，按照说明书要求进行校准。

表 3 近岸海域水质常规监测项目常用质控方法^a

序号	项目	容器检查 ^b	现场空白	现场平行	实验平行	加标回收 ^c	标样控制 ^d	留样复测 ^e	其他 ^f
1	漂浮物质	/	/	/	/	/	/	/	/
2	水色	/	/	/	/	/	/	/	/
3	悬浮物	/	√	√	/	/	/	/	操作程序
4	大肠菌群	√	/	/	√	/	/	/	/
5	粪大肠菌群	√	√	/	√	/	/	/	/
6	水温	/	/	/	/	/	/	/	温度计的校准
7	pH	/	/	√	/	/	√	/	pH 计校准
8	溶解氧(碘量法)	√	/	√	/	/	/	/	电化学探头法 现场测试仪器 校准
9	化学需氧量	√	√	√	√	/	√	√ ^g	/
10	生化需氧量	√	√	√	√	/	√	/	/
11	氨氮	√	√	√	√	√	√	√ ^g	快速测定的仪器 校准
12	硝酸盐氮	√	√	√	√	√	√	√ ^g	快速测定的仪器 校准
13	亚硝酸盐氮	√	√	√	√	√	√	√ ^g	快速测定的仪器 校准
14	活性磷酸盐	√	√	√	√	√	√	√ ^g	快速测定的仪器 校准
15	汞	√	√	√	√	√	√	√ ^g	/
16	铜、铅、锌、镉、镍、铬	√	√	√	√	√	√	√	/
17	六价铬	√	√	√	√	√	√	/	/
18	砷	√	√	√	√	√	√	√	/
19	硒	√	√	√	√	√	√	√	/
20	氰化物	√	√	√	√	/	√	/	/
21	硫化物	√	√	√	√	/	√	/	/
22	挥发性酚	√	√	√	√	/	√	/	/
23	石油类	√	√	/	/	/	√	/	/
24	六六六	√	√	√	√	√	√	√	/
25	滴滴涕	√	√	√	√	√	√	√	/
26	马拉硫磷	√	√	√	√	√	√	√	/
27	甲基对硫磷	√	√	√	√	√	√	√	/
28	苯并(a)芘	√	√	√	√	√	√	√	/
29	阴离子表面活性剂	√	√	√	√	/	√	/	/
30	盐度	/	√	√	√	/	√	√	现场测试的仪器 校准
31	电导率	√	/	/	/	/	/	/	仪器校准
32	活性硅酸盐	√	√	√	√	√	√	√ ^g	/
33	总氮	√	√	√	√	√	√	/	/
34	总磷	√	√	√	√	√	√	/	/
35	多氯联苯	√	√	√	√	√	√	√	/
36	多环芳烃	√	√	√	√	√	√	√	/
37	狄氏剂	√	√	√	√	√	√	√	/

a 质控方法根据项目的特性和保存时间等确定其适用性，具体以保证监测质量为前提选用。

b 按照 HJ 442.1，抽测检查清洗后的采样容器。

c 加标回收率样品的加标量应为水质样品浓度的 0.5~3 倍。

d 部分项目目前暂不能获得标准样品（标准物质、质控样），但从技术角度为可实施。

e 根据表 1 的样品保存方法和保存时间，确定留样的有效时间；保存时间少于 48 h 的，一般不采用本方法。

f 主要指现场测试或快速测定方法的质控要求。

g -20℃冷冻保存，并能及时分析样品。

6.2 水质样品采集质量控制要求

水质样品采集的质量控制与实验室分析内部他控相结合,属于实验室内部质量控制的他控方法。一般由质控人员负责安排和检查,实验室分析人员根据质控人员安排进行分析,质控人员负责结果评价。

- a) 样品瓶空白检查:抽查 10% (不得少于 2 个) 洗涤后的样品瓶进行空白测试,当测定结果大于检出限,应查找原因,若是由试剂引起,则更换试剂,若是由样品瓶引起的,则该批项目样品瓶须重新洗涤,直至测试合格;
- b) 水质采样应在前甲板采集,以减少污染影响;前甲板不具备采集条件的,必须避免船舶自身可能对样品采集的污染;
- c) 水质样品采集过程,采用现场空白样、现场平行样、现场加标样进行样品采集、贮运过程中的质量控制;采样质量控制样品数量应为水样总数的 10%以上,其固定剂的添加、运输保存、分析与样品同等处理;
- d) 现场空白样,一批不得少于 1 个,测定结果应小于该项目分析方法的最低检出限,并与实验室空白比较无显著差异,实验室空白每天至少 1 个,标准方法中对现场空白有明确规定的按方法要求执行;现场平行样应占样品总量的 10%以上,每批样品不少于 1 个;
- e) 现场加标样或质控样或二者加和总数应占样品总量的 10%以上,每批样品不少于 1 个,标准方法中对现场加标样或质控样有明确规定的按方法要求执行;
- f) 现场平行样、现场加标样的合格判定,一般按照采用的标准方法要求范围执行,对标准方法无要求的可按表 4 实验室质量控制参考标准执行要求;标准样品/标准物质、质控样的合格判定,一般按照标准样品/标准物质或质控样标准范围执行,对标准样品/标准物质或质控样标准值范围严于标准方法要求、或标准样品/标准物质或质控样标准值范围严于表 4 要求的,可按采用的标准方法要求或参考表 4 实验室质量控制参考标准执行;
- g) 对于特殊项目, pH 按照 GB 12763.4 的要求和方法,测量值应控制在在实际值的 ± 0.1 (pH 值) 范围内;粪大肠菌群有精密度评价标准为 $3.27\bar{R}$ (参见 HJ 442.6),与数量级无关;悬浮物的两次称量的重量差 ≤ 0.4 mg。

表 4 实验室质量控制参考标准

分析结果所在数量级 (mg/L)	精密度 (%)			准确度 (%)		
	平行双样相对偏差	实验室内相对标准偏差	实验室间相对标准偏差	加标回收率	实验室内相对误差	实验室间相对误差
100	1.0	≤ 5	≤ 10	95~105	$\leq \pm 5$	$\leq \pm 10$
10	2.5	≤ 5	≤ 10	90~110	$\leq \pm 5$	$\leq \pm 10$
1	5	≤ 10	≤ 15	90~110	$\leq \pm 10$	$\leq \pm 15$
0.1	10	≤ 10	≤ 15	80~110	$\leq \pm 10$	$\leq \pm 15$
0.01	20	≤ 15	≤ 20	60~110	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$
0.001	30	≤ 15	≤ 20	60~120	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$

0.0001	50	≤20	≤25	60~120	≤±20	≤±25
--------	----	-----	-----	--------	------	------

6.3 实验室质量控制

6.3.1 分析人员自我质量控制

样品分析人员实验室质量控制是分析实验人员的自控方法，由实验室分析人员在每次分析中实施。

- a) 按照要求，开展方法的验证和确认；
- b) 水质监测实验室分析人员自我质量控制亦采用平行样分析、加标样分析、标准样品/标准物质或质控样分析等方法；
- c) 平行样测定应为 2 个以上，当样品数量少于 10 个时，每批样品至少分析 1 个（组）；
- d) 加标样、标准样品/标准物质或质控样测定应为 2 个或 2 个以上；当样品数量少于 10 个时，每批样品测定数不少于 1 个（组）；
- e) 分析平行样、加标样、标准样品/标准物质或质控样时，一般应在标准曲线（或工作曲线）完成或核对后，分析 1 个标准样品/标准物质或质控样，其他根据情况分析；
- f) 样品加标回收率的加标量应控制在实际样品浓度水平的 0.5~3 倍之间，加标后样品浓度应控制在校准曲线有效范围内，未检出样品一般情况下不应选为加标回收率实验样品；
- g) 准确度检查一般按照采用的标准方法要求和标准样品/标准物质或质控样标准范围判断；对标准方法无要求、标准样品/标准物质或质控样标准值范围小于标准方法要求、或标准样品/标准物质或质控样标准值范围严于表 4 要求的，可参照表 4 要求执行；
- h) 精密度检查一般按采用测定平行样，按标准方法要求判断，方法无要求的参考表 4 要求判断；
- i) 参照 HJ 168 和采用的分析方法，确定数据有效位数，确认数据有效位数的最后一位与检出限有效位数的最后一位一致，有效数据位数与要求一致。

6.3.2 实验室内部他控要求

实验室他控是专职质控人员对监测质量进行控制的方法。包括：

- a) 采用对容器检查控制清洗容器符合质量控制要求，通过密码平行样分析、加标样分析、标准样品/标准物质或质控样分析等方法检查；
- b) 每批清洗容器检查应抽取 10%或不少于 2 个，污染因子测定结果应为小于检出限；
- c) 加标样、标准样品/标准物质或质控样的总测定率应达到 10%以上；当样品数量少于 10 个时，每批样品测定数不少于 1 个（组）；样品加标回收率，不得超出方法给出的范围值，加标量应控制在实际样品浓度水平的 0.5~3 倍之间；
- d) 水质监测的准确度和精密度检查采用密码标准样品/标准物质、质控样、加标回收样、平行样进行；
- e) 数据审核参照 HJ 442.2 相关规定执行。

附录 A
(资料性附录)
水文气象项目观测方法

表 A.1 水文气象项目观测方法

观测项目	推荐的分析方法	最多有效位数	小数点后最多位数	检出限 (量)	采用标准
海况	目视法	-	-	-	GB 12763.2
风速	风速风向仪测定法	3	1	0.1 m/s	GB 12763.3
风向	风速风向仪测定法	3	0	1°	GB 12763.3
气温	干湿球温度计测定法	3	1	0.1℃	GB 12763.3
气压	空盒气压表测定法	5	1	0.1 hPa	GB 12763.3
天气现象	目视法	-	-	-	GB 12763.3

附录 B
(资料性附录)
水质监测项目分析方法

表 B.1 水质监测项目分析方法

序号	监测项目	分析方法 ^a	方法编号或来源	检出限 ^b	测定下限	检测范围
1	透明度	透明圆盘法	GB 17378.4-2007 (22)	-	-	-
2	水色	比色法	GB 17378.4-2007 (21)	-	-	-
3	嗅和味	感官法	GB 17378.4-2007 (24)	-	-	-
4	水深	水深测量	GB/T 12763.2-2007 (4.8)	-	-	-
5	水温	表层水温表法	GB 17378.4-2007 (25.1)	-	-	-5℃~40℃
		颠倒温度表法	GB 17378.4-2007 (25.2)	-	-	-20℃~50℃
		温度计或颠倒温度计测定法	GB/T 13195	-	-	水温计法: -6℃~40℃; 深水温度计: -2℃~40℃; 颠倒温度计: 主温度计-2℃~32℃; 辅助温度计-20℃~50℃
6	盐度	盐度计法	GB 17378.4-2007 (29.1)	2	-	2~42
		温盐深仪 (CTD) 法	GB 17378.4-2007 (29.2)	-	-	-
7	水温和盐度	温盐深仪 (CTD) 法	GB/T 12763.2-2007 (5, 6)	-	-	-
8	pH	pH 计法	GB 17378.4-2007 (26)	-	-	0~14
9	溶解氧	电化学探头法	HJ 506	-	-	饱和度 0~100%
		碘量法	GB 17378.4-2007 (31)	-	-	
		碘量滴定法	GB/T 12763.4-2007 (5) ^c	-	0.08 mg/L	0.08 mg/L~16 mg/L

序号	监测项目	分析方法 ^a	方法编号或来源	检出限 ^b	测定下限	检测范围
		光学传感器法	ISO 17289:2014	0.1 mg/L	-	饱和度 0~100%
10	悬浮物	重量法	GB 17378.4-2007 (27)	2 mg/L	-	-
11	叶绿素 <i>a</i>	分光光度法	GB 17378.7-2007 (8.2)	-	-	-
		荧光分光光度法	GB 17378.7-2007 (8.1)	-	-	-
12	总大肠菌群和粪大肠菌群	发酵法	GB 17378.7-2007 (9.1)	20 个/L	-	-
13	粪大肠菌群	滤膜法	GB 17378.7-2007 (9.2)	-	-	-
14	化学需氧量	碱性高锰酸钾法	GB 17378.4-2007 (32)	0.15 mg/L	-	-
		便携式光谱仪法	HY/T 147.1-2013 (15)	1.8 mg/L		
15	生化需氧量	五日培养法 (BOD ₅)	GB 17378.4-2007 (33.1)	1 mg/L	-	-
		两日培养法 (BOD ₂)	GB 17378.4-2007 (33.2)	-	-	-
16	氨氮	连续流动比色法	附录 C	0.001 mg/L	-	0~3.36 mg/L
		靛酚蓝分光光度法	GB 17378.4-2007 (36.1)	-	-	-
		靛酚蓝法	GB/T 12763.4-2007(附录 C)	-	0.0007 mg/L	0.0007 mg/L~0.112 mg/L
		次溴酸盐氧化法	GB 17378.4-2007 (36.2)	-	-	-
		次溴酸钠氧化法	GB/T 12763.4-2007 (12)	-	0.0004 mg/L	0.0004 mg/L~0.112 mg/L
		气相分子吸收光谱法	HJ/T 195	0.020 mg/L	0.080 mg/L	0.080 mg/L~100 mg/L
17	铵盐	流动分析法	HY/T 147.1-2013 (9.1)	1.08 μg/L	-	-
18	硝酸盐氮、亚硝酸盐氮	连续流动比色法	附录 D	0.001 mg/L	-	0~1.75 mg/L
19	硝酸盐氮	镉柱还原法	GB 17378.4-2007 (38.1)	-	-	-
		镉铜柱还原法	GB/T 12763.4-2007(附录 B)	-	0.0006 mg/L	0.0006 mg/L~0.196 mg/L
		锌-镉还原法	GB 17378.4-2007 (38.2)	-	-	-

序号	监测项目	分析方法 ^a	方法编号或来源	检出限 ^b	测定下限	检测范围
		锌镉还原法	GB/T 12763.4-2007 (11)	-	0.0007 mg/L	0.0007 mg/L~0.224 mg/L
		流动分析法	HY/T 147.1-2013 (8.1)	0.6 µg/L	-	-
		气相分子吸收光谱法	HJ/T 198	0.006 mg/L	0.024 mg/L	0.024 mg/L~10 mg/L
20	亚硝酸盐氮	萘乙二胺分光光度法	GB 17378.4-2007 (37)	-	-	-
		重氮-偶氮法	GB/T 12763.4-2007 (10)	-	0.0003 mg/L	0.0006 mg/L~0.056 mg/L
		流动分析法	HY/T 147.1-2013 (7.1)	0.35 µg/L	-	-
		气相分子吸收光谱法	HJ/T 197	0.003 mg/L	0.012 mg/L	0.012 mg/L~10 mg/L
21	非离子氨	换算	GB 3097-1997 (附录 B)	-	-	-
22	活性磷酸盐	磷钼蓝萃取分光光度法	GB 17378.4-2007 (39.2)	0.2 µg/L	-	-
		磷钼蓝分光光度法	GB 17378.4-2007 (39.1)	-	-	-
		抗坏血酸还原磷钼蓝法	GB/T 12763.4-2007 (9)	-	0.0006 mg/L	0.0006 mg/L~0.149 mg/L
		连续流动比色法	附录 E	0.001 mg/L	-	0~3 mg/L
23	汞	原子荧光法	GB 17378.4-2007 (5.1)	0.007 µg/L	-	-
		冷原子吸收分光光度法	GB 17378.4-2007 (5.2)	0.001 µg/L	-	-
		金捕集冷原子吸收光度法	GB 17378.4-2007 (5.3)	0.0027 µg/L	-	-
24	铜、铅、镉、锌	阳极溶出伏安法	GB 17378.4-2007 (6.2,7.2,8.2,9.2)	铜: 0.6 µg/L; 铅: 0.3 µg/L; 镉: 0.09 µg/L; 锌: 1.2 µg/L	-	-
25	铜、铅、镉、钒、铀、镍、钴	在线螯合预富集电感耦合等离子体质谱法	USEPA 200.10	铜: 0.023 µg/L; 铅: 0.074 µg/L; 镉: 0.041 µg/L; 钒: 0.014 µg/L; 铀: 0.031 µg/L;	-	-

序号	监测项目	分析方法 ^a	方法编号或来源	检出限 ^b	测定下限	检测范围
				镍: 0.081 μg/L; 钴: 0.021 μg/L		
26	铜、铅、锌、镉、 镍、铬、铍、锰、 钴、砷、铊	电感耦合等离子体质谱法	HY/T 147.1-2013 (5)	铜: 0.12 μg/L; 铅: 0.07 μg/L; 锌: 0.10 μg/L; 镉: 0.03 μg/L; 铬: 0.05 μg/L; 铍: 0.02 μg/L; 锰: 0.01 μg/L; 钴: 0.05 μg/L; 镍: 0.23 μg/L; 砷: 0.05 μg/L; 铊: 0.06 μg/L	-	-
27	铜、铅、镉、镍	无火焰原子吸收分光光度法	GB 17378.4-2007 (6.1,7.1,8.1,42)	铜: 0.2 μg/L; 铅: 0.03 μg/L; 镉: 0.01 μg/L; 镍: 0.5 μg/L	-	-
28	锌	火焰原子吸收分光光度法	GB 17378.4-2007 (9.1)	3.1 μg/L	-	-
29	总铬	无火焰原子吸收分光光度法	GB 17378.4-2007 (10.1)	0.4 μg/L	-	-
		二苯碳酰二肼分光光度法	GB17378.4-2007 (10.2)	0.3 μg/L	-	-
30	六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7467	0.004 mg/L	-	0.016 mg/L~1 mg/L
		便携式光谱仪法	HY/T 147.1-2013 (6)	16 μg/L	-	-
31	砷	原子荧光法	GB 17378.4-2007 (11.1)	0.5 μg/L	-	-
		砷化氢-硝酸银分光光度法	GB 17378.4-2007 (11.2)	0.4 μg/L	-	-

序号	监测项目	分析方法 ^a	方法编号或来源	检出限 ^b	测定下限	检测范围
		氢化物发生原子吸收分光光度法	GB 17378.4-2007 (11.3)	0.06 µg/L	-	-
		催化极谱法	GB 17378.4-2007 (11.4)	1.1 µg/L	-	-
32	硒	荧光分光光度法	GB 17378.4-2007 (12.1)	0.2 µg/L	-	-
		二氨基联苯胺分光光度法	GB 17378.4-2007 (12.2)	0.4 µg/L	-	-
		催化极谱法	GB 17378.4-2007 (12.3)	0.1 µg/L	-	-
		原子荧光法	附录 G	0.2 µg/L	-	-
33	氰化物	异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	GB 17378.4-2007 (20.1)	0.5 µg/L	-	-
		吡啶-巴比土酸分光光度法	GB 17378.4-2007 (20.2)	0.3 µg/L	-	-
		便携式光谱仪法	HY/T 147.1-2013 (16)	13.5 µg/L	-	-
34	硫化物	亚甲基蓝分光光度法	GB 17378.4-2007 (18.1)	0.2 µg/L	-	0.2 µg/L~10 µg/L
		离子选择电极法	GB 17378.4-2007 (18.2)	3.3 µg/L	-	-
		气相分子吸收光谱法	HJ/T 200	0.005 mg/L	0.020 mg/L	0.020 mg/L~10 mg/L
35	挥发性酚	4-氨基安替比林分光光度法	GB 17378.4-2007 (19)	1.1 µg/L	-	0.001 mg/L~10 mg/L
		流动注射和连续流动法	ISO 14402:1999	-	-	0.01 mg/L~1 mg/L
36	油类	荧光分光光度法	GB 17378.4-2007 (13.1)	1.0 µg/L	-	-
		紫外分光光度法	GB 17378.4-2007 (13.2)	3.5 µg/L	-	-
		重量法	GB 17378.4-2007 (13.3)	200 µg/L	-	-
37	总有机碳	总有机碳仪器法	GB 17378.4-2007 (34.1)	0.030 mg/L	-	-
		燃烧氧化—非分散红外吸收法	HJ 501	0.1 mg/L	-	>0.5 mg/L
38	六六六、滴滴涕	气相色谱法	GB 17378.4-2007 (14)	六六六: 0.001 µg/L 滴滴涕: 0.0038 µg/L	-	-
39		气相色谱-质谱法	HJ 699	0.021 µg/L~0.034 µg/L	-	>0.14 µg/L

序号	监测项目	分析方法 ^a	方法编号或来源	检出限 ^b	测定下限	检测范围
40	马拉硫磷和甲基对硫磷	气相色谱法	GB 13192	马拉硫磷：4.3×10 ⁻⁹ g； 甲基对硫磷：2.8×10 ⁻⁹ g	-	马拉硫磷：>6.4×10 ⁻⁴ mg/L； 甲基对硫磷：>4.2×10 ⁻⁴ mg/L
41	苯并[a]芘	液液萃取和固相萃取高效液相色谱法	HJ 478	0.0004 μg/L	-	>0.0016 μg/L
42	挥发性有机物	顶空气相色谱-质谱法	HJ 810	全扫描模式： 2 μg/L~10 μg/L； 选择离子模式： 0.4 μg/L~1.7 μg/L	全扫描模式： 8 μg/L~40 μg/L； 选择离子模式： 1.6μg/L~6.8 μg/L	-
		吹扫捕集/气相色谱-质谱法	HJ 639	用全扫描方式测定： 0.6 μg/L~5.0 μg/L； 用选择离子方式测定： 0.2 μg/L~2.3 μg/L	全扫描方式： 2.4 μg/L~20.0 μg/L 选择离子方式： 0.8 μg/L~9.2 μg/L	-
43	阴离子洗涤剂	亚甲基蓝分光光度法	GB 17378.4-2007（23）	0.010 mg/L	-	-
44	活性硅酸盐	硅钼蓝法	GB 17378.4-2007（17.2）	-	-	-
		硅钼蓝法	GB/T 12763.4-2007（8）	-	0.003 mg/L	0.003 mg/L~0.7 mg/L
		硅钼黄法	GB 17378.4-2007（17.1）	-	-	-
		硅钼黄法	GB/T 12763.4-2007（附录 A）	-	0.013 mg/L	0.013 mg/L~4.48 mg/L
		连续流动比色法	附录 F	0.002 mg/L	-	0~4.2 mg/L
45	硅酸盐	流动分析法	HY/T 147.4-2013（11）	0.84 μg/L	-	-
46	总氮	过硫酸钾氧化法	GB 17378.4-2007（41）	-	-	-
		过硫酸钾氧化法	GB/T 12763.4-2007（15）	-	0.053 mg/L	0.053 mg/L~0.448 mg/L
		流动分析法	HY/T 147.1-2013（12）	0.020 mg/L	-	-
47	总磷	过硫酸钾氧化法	GB 17378.4-2007（40）	-	-	-
		过硫酸钾氧化法	GB/T 12763.4-2007（14）	-	0.003 mg/L	0.003 mg/L~0.198 mg/L

序号	监测项目	分析方法 ^a	方法编号或来源	检出限 ^b	测定下限	检测范围
		流动分析法	HY/T 147.1-2013 (13)	0.010 mg/L	-	-
<p>a 其他方法按 HJ442.1 的相关要求选择。</p> <p>b 检出限、测定下限和检出范围来源于引用方法。</p> <p>c GB/T 12763.4-2007 方法可作为参考方法，一般在南海、大洋等较远海域或长期海上作业时的现场分析时采用。</p>						

附录 C

(规范性附录)

连续流动比色法测定河口与近岸海域海水中氨

C.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口与近岸海域海水中氨的测定。

C.2 方法原理

在60℃的碱性溶液中,氨与苯酚和次氯酸盐在亚硝酰基铁氰化钠的催化作用下反应,生成靛酚蓝。靛酚蓝在640 nm的吸光值与样品中氨含量成正比。

C.3 试剂和标准溶液

C.3.1 贮备溶液

C.3.1.1 络合剂贮备液。

溶解140 g二水合柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、5 g氢氧化钠 (NaOH)、10 g EDTA ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于约800 ml纯水中,混匀后稀释至1 L。该溶液的pH值约为13。可稳定保存两个月。

C.3.1.2 硫酸铵标准贮备液: $\rho=100 \text{ mg/L}$,以N计。

准确称量0.4721 g硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 预先在105℃烘干2 h),转移至装有约800 ml纯水的容量瓶中,溶解后加入数滴氯仿,准确定容至1000 ml,置于玻璃瓶中0℃~4℃下冷藏贮存。可稳定保存两个月。

C.3.1.3 低氨海水: $\rho < 7 \mu\text{g/L}$,以N计。

采集低氨海水,用0.45 μm 滤膜过滤, $\rho < 7 \mu\text{g/L}$,以N计。如无法获取,可购买低营养盐海水(盐度35; $\rho < 7 \mu\text{g/L}$,以N计)。

C.3.2 使用溶液

C.3.2.1 亚硝酰铁氰化钠溶液。

溶解0.25 g亚硝酰铁氰化钠 ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于400 ml纯水中,混匀,稀释至500 ml。室温下贮存于棕色瓶中。

C.3.2.2 苯酚溶液。

溶解1.8 g固体苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)和1.5 g氢氧化钠于100 ml纯水中。临用时配制。

C.3.2.3 次氯酸盐溶液。

溶解0.5 g氢氧化钠和0.2 g二氯异氰尿酸钠盐 (NaDTT , $\text{NaC}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$)于100 ml纯水中。临用时配制。

C.3.2.4 硫酸铵标准使用液: $\rho=5 \text{ mg/L}$,以N计。

溶解5.0 ml硫酸铵标准贮备液(C.3.1.2)于100 ml纯水中。临用时配制。

注:该溶液应根据配制标准曲线系列的需要稀释,曲线系列的浓度改变,使用液的浓度也应作相应的变化。

C.3.2.5 标准曲线系列溶液。

移取适量的硫酸铵标准使用液（C.3.2.4）于纯水或低营养盐海水中，配制一系列的标准曲线溶液，临用时配制。样品浓度应落于标准曲线的浓度范围之内，曲线浓度范围不超过两个数量级，曲线至少应包括五个逐级递增的不同浓度点。

C.4 仪器及设备

C.4.1 连续流动自动分析仪组成元件

C.4.1.1 自动进样器。

C.4.1.2 反应分析模块和加热器。

C.4.1.3 蠕动泵。

C.4.1.4 装有钨灯（380 nm~800 nm）的分光光度计或装有640 nm滤光片的光度计（最大狭缝宽度为2 nm）。

C.4.1.5 计算机数据处理系统。

C.4.2 玻璃器皿和材料

C.4.2.1 带有吸量球的自动移液管：100 μ l~1000 μ l、1 ml~10 ml两种不同规格。

C.4.2.2 可精确到0.1 mg的分析天平，用于配制标准溶液。

C.4.2.3 60 ml的玻璃瓶或高密度聚乙烯样品瓶，玻璃容量瓶和玻璃样品管。

C.4.2.4 烘箱。

C.4.2.5 干燥器。

C.4.2.6 孔径为0.45 μ m的薄膜过滤器，塑料洗瓶。

C.4.2.7 离心分离机。

C.4.2.8 超声波水浴清洗器。

C.5 校准与标准化

C.5.1 配制至少含五个点的标准系列用于校准。

C.5.2 每60个样品需测量一组标准曲线系列样品。或选取标准曲线一个中间浓度点，每测定10个样品对该浓度点进行校准，该点测定值与理论值相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则，重新测量一组标准曲线系列样品。

C.5.3 以平行测定两次的方式先分析标准曲线系列的各标准点，然后分析实际样品。

C.5.4 标准曲线至少包含五个点，曲线相关性系数 r 应等于或大于0.995，曲线浓度范围不能超过两个数量级。

C.6 分析步骤

C.6.1 冰冻样品应先在室温下解冻。

C.6.2 开机预热30 min。

C.6.3 调整分析流程和泵管。

C.6.4 调整分光光度计的波长为640 nm，打开灯。

C.6.5 根据所测样品最高氨浓度设置合适的光度计量程。

- C. 6. 6 准备好所有的试剂和标准溶液。
- C. 6. 7 选择合适的载流。测定盐度波动不大（±2以内）或氨浓度较低（<20 μg/L，以N计）的样品时，建议采用与样品盐度接近的低营养盐海水作载液。测定盐度波动较大和样品浓度较高（>20 μg/L，以N计）的样品时，建议采用纯水作载液，同时进行盐度校正。
- C. 6. 8 泵入纯水至基线稳定后，加入试剂到进样通道，达到试剂基线稳定。
- C. 6. 9 准备好干净的样品杯，将标准曲线系列溶液、待分析样品、实验室试剂空白、实验室空白加标样、实验室基体加标样和质控样分别放置进样盘内，每十个样品测定一个空白。
- C. 6. 10 开始分析测试。
- C. 6. 11 分析结束后，泵入纯水清洗所有试剂管路。

C. 7 数据分析和计算

- C. 7. 1 氨浓度的计算通过标准曲线的回归方程求得，其中标准系列点的浓度为自变量，相关的响应峰值为因变量。
- C. 7. 2 河口和近岸海水基体效应校正。
- C. 7. 2. 1 当计算样品氨浓度时，需进行基体效应校正。
- C. 7. 2. 2 常用基体校正方程如下：

$$\rho = \rho_1 / 1.17 \text{ (mg/L, 以N计)} \quad (\text{C.1})$$

式中： ρ ——样品中氨的质量浓度（mg/L，以N计）；

ρ_1 ——从校准曲线上查得氨的质量浓度（mg/L，以N计）；

1.17——氨浓度系数。

- C. 7. 2. 3 结果以mg/L或μg/L表示，以N计。

C. 8 注意事项

- C. 8. 1 样品采集后需经0.45 μm滤膜过滤预处理，过滤后应立即分析。如若在3 h内不能分析，则应快速冷冻至-20℃保存。样品融化后立即分析。
- C. 8. 2 海水与纯水的不同折射率可引起负误差，不同的基体可引起正误差，应进行相应的校正。
- C. 8. 3 硫化氢浓度高于2 mg/L（以S计）时有负效应。可加入硫酸调节pH为3左右，再通氮气吹除。
- C. 8. 4 在pH约为13的碱性溶液中，海水中的钙和镁易形成氢氧化物沉淀，可加入柠檬酸钠和EDTA除去。
- C. 8. 5 载流和标准曲线溶液的盐度与样品不一致时，存在折射率和盐误差而需校正。对于低浓度样品（<20 μg/L，以N计），可用无营养盐海水配制与样品盐度接近的载流和校准溶液来消除基体干扰。
- C. 8. 6 应尽量减少实验室空气中的氨浓度，以避免污染样品或试剂。实验室内不能放置氨水，严禁吸烟，如有必要使用空气过滤器以获取无氨实验环境。
- C. 8. 7 实验中使用的所有玻璃器皿都应无氨残留，以避免污染样品或试剂。测定高浓度氨样品时，玻璃器皿依次用洗涤剂、自来水、体积分数为10%HCl、纯水清洗。因氨具有较强的表面反应性，在测定低浓度氨样品（<20 μg/L，以N计）时，需要更严格的清洗。塑料瓶

和玻璃容量瓶应放置于纯水中，用超声波清洗60 min。玻璃材质的瓶子和样品管可用纯水煮沸清洗。如有必要更换纯水重复清洗。

C. 8. 8 保证样品和试剂无颗粒物，如必要应先行过滤。

附录 D

(规范性附录)

连续流动比色法测定河口与近岸海域海水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮

D.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口与近岸海域海水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的测定。

D.2 方法原理

样品通过镀铜的镉还原柱，在缓冲溶液中硝酸盐被还原为亚硝酸盐。亚硝酸盐通过与磺胺和 N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐发生重氮偶氮反应，生成含氮的染料，然后在 540 nm 波长处测定。其吸光值与样品中的亚硝酸盐与硝酸盐浓度之和呈线性关系。硝酸盐浓度通过从亚硝酸盐与硝酸盐浓度之和中减去亚硝酸盐浓度获得，亚硝酸盐浓度是在没有通过镉柱的程序中测定的。本方法不存在明显的盐误差。

D.3 试剂和标准溶液

D.3.1 贮备溶液

D.3.1.1 磺胺贮备液。

溶解 10 g 磺胺 ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) 到 1 L 10% 的盐酸溶液中。

D.3.1.2 硝酸盐贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ ，以 N 计。

在 1 L 的长颈容量瓶中，加入 800 ml 纯水，溶解 0.7217 g 硝酸钾 (KNO_3 ，105℃ 烘干 1 h)，用纯水稀释到标线。将硝酸盐贮备液用聚乙烯瓶储存在 0℃~4℃ 的冰箱里。溶液稳定保存 6 个月。

D.3.1.3 亚硝酸盐贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ ，以 N 计。

在 1 L 的长颈容量瓶中预先加入 800 ml 纯水，溶解 0.4928 g 亚硝酸钠 (NaNO_2 ，105℃ 烘干 1 h)，用纯水稀释到标线。将亚硝酸盐贮备液用聚乙烯瓶储存在 0℃~4℃ 的冰箱里。溶液稳定保存 3 个月。

D.3.1.4 低营养盐含量海水： $\rho<7\text{ }\mu\text{g/L}$ ，以 N 计。

采集低营养盐海水，用 0.45 μm 滤膜过滤， $\rho<7\text{ }\mu\text{g/L}$ ，以 N 计。如无法获取，可购买低营养盐海水（盐度 35； $\rho<7\text{ }\mu\text{g/L}$ ，以 N 计）。

D.3.2 使用溶液

D.3.2.1 Brij-35 初始溶液。

向 1000 ml 纯水中添加 2 ml Brij-35（聚氧化乙烯 23 月桂基醚， $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$ ），轻轻摇匀。

D.3.2.2 磺胺溶液。

200 ml 磺胺贮备液（D.3.1.1）中加入 1 ml Brij-35 初始溶液（D.3.2.1），轻轻混匀。

注：Brij 溶液加入磺胺溶液而非缓冲溶液，目的为避免因 Brij 吸附作用降低镉柱的表面活性而缩短镉柱的使用寿命。

D. 3. 2. 3 盐酸萘乙二胺溶液。

在 1 L 纯水中溶解 1 g 盐酸萘乙二胺 ($C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$)。

D. 3. 2. 4 硫酸铜溶液 (2%)。

溶解 20 g 五水硫酸铜 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 于 1 L 纯水中。

D. 3. 2. 5 标准使用液 (5 mg/L, 以 N 计)。

用纯水稀释 5 ml 标准贮备液到 100 ml, 当天配制。

注: 此溶液为中间液, 为进一步配制标准溶液而准备, 标准使用液的浓度应该根据标准溶液的浓度范围来调整。

D. 3. 2. 6 校正标准溶液。

用纯水或者低营养盐海水, 稀释一定体积的标准使用液 (D.3.2.5) 到 100 ml, 制得一系列校准溶液, 使用当天配制。校准标准的浓度范围应该涵盖样品的预期浓度, 但不要超过两个数量级。一条校准曲线至少需要五个等量递增的标准点。

通过双重分析系统同步分析样品中硝酸盐与亚硝酸盐浓度之和、亚硝酸盐时, 应配制亚硝酸盐、硝酸盐的混标。总浓度 (亚硝酸盐+硝酸盐) 必须在亚硝酸盐与硝酸盐浓度之和测定系统的校正标准曲线中计算。

D. 3. 3 镉还原柱

可以使用市售的镉还原柱, 也可以使用实验室制备的镀铜镉粒还原柱。

D. 3. 3. 1 若使用镉还原柱, 可以通过下面的步骤活化:

在三个 50 ml 的烧杯里分别准备好纯水、0.5 mol/L 盐酸溶液和 2% 的硫酸铜溶液, 安装三个 10 ml 注射器。首先用 10 ml 纯水冲洗镉还原柱, 然后在 3s 内用 10 ml 0.5mol/L 的盐酸溶液冲洗它, 并立即用两注射器的纯水冲洗。用硫酸铜溶液缓慢的冲洗直到镉还原柱流出大量黑色的铜沉淀后停止。最后用纯水冲洗镉还原柱。

D. 3. 3. 2 镉还原柱的制备

D. 3. 3. 2. 1 用锉刀锉镉棒以获得新制的镉屑。

D. 3. 3. 2. 2 筛选镉屑, 保留粒径为 0.25 mm~0.71 mm (25~60 目) 的镉屑。

D. 3. 3. 2. 3 先用 10% 的盐酸冲洗镉屑两次, 然后用纯水冲洗。

D. 3. 3. 2. 4 轻轻倒出纯水, 加入 50 ml 2% 的硫酸铜溶液, 注入时, 出现褐色的胶状铜, 溶液蓝色褪去。倒出褪色的溶液再加入新的硫酸铜溶液并使其产生漩涡。重复这个步骤直到蓝色不再褪去。

D. 3. 3. 2. 5 用纯水冲洗镉屑直到蓝色溶液全部流出, 镉屑表面露出镀匀的铜微粒。保持镉屑浸没在水下, 避免镉粒暴露在空气中。

D. 3. 3. 2. 6 还原柱可以用 2 mm 直径的塑料或者玻璃管制备。用玻璃纤维装填还原柱底部。把还原柱注满水, 用一个连接在还原柱上端的 10 ml 移液管尖端转移镉屑。轻轻敲打管子和移液管尖端, 让镉粒分布均匀且紧密, 防止气泡进入。

D. 3. 3. 2. 7 在还原柱管上部装填玻璃纤维。如果使用 U 形管, 移液管尖端连接在另一端, 重复以上步骤。用一个充满缓冲溶液的塑胶管连接圆柱管的两端以形成一个封闭的循环。

D. 3. 3. 2. 8 若镉还原柱未按日连续使用, 在分析样品之前应该先活化。

D. 3. 3. 3 镉还原柱稳定性的测定

- D. 3. 3. 3. 1 泵入缓冲溶液和其他试剂溶液通过测试系统，以获得稳定的基线。
- D. 3. 3. 3. 2 连续从进样管中抽吸 0.7 mg/L (以 N 计) 的亚硝酸盐溶液，并记录稳定的信号。
- D. 3. 3. 3. 3 停止抽吸，在系统中安装镉还原柱，在安装时应确保没有气泡进入系统。重新抽吸并形成稳定的基线。
- D. 3. 3. 3. 4 连续从进样管中抽吸 0.7 mg/L (以 N 计) 的硝酸盐溶液，记录信号，信号会缓慢增大至 10 min~15 min 时趋于稳定。该稳定的信号应该接近于未经过还原柱的同浓度亚硝酸盐溶液的信号强度。
- D. 3. 3. 3. 5 通过测量硝酸盐标准溶液和同浓度的亚硝酸盐标准溶液的吸光率，可以确定还原柱的还原率，还原率通过下式计算：

$$\text{还原率} = \text{硝酸盐吸光率} / \text{亚硝酸盐吸光率} \quad (\text{D.1})$$

D. 4 仪器设备

D. 4. 1 气体隔断连续流动自动分析仪：

- D. 4. 1. 1 自动取样器；
- D. 4. 1. 2 带有硝酸盐反应管路的分析模块；
- D. 4. 1. 3 镉圈或者实验室制备的镀铜镉还原柱；
- D. 4. 1. 4 蠕动泵；
- D. 4. 1. 5 配有钨灯 (380 nm~800 nm) 的分光光度计或者装有 540 nm 滤光片 (宽度 2 nm) 的光度计；
- D. 4. 1. 6 计算机数据处理系统。

D. 4. 2 玻璃器皿及设备

- D. 4. 2. 1 100 μl ~1000 μl 和 1 ml~10 ml 自动移液管，配不同规格及使用方便的高品质移液管头。
- D. 4. 2. 2 精度为 0.1 mg 的分析天平。
- D. 4. 2. 3 容量为 60 ml 的高密度聚乙烯样品瓶，玻璃容量瓶和塑料取样管。
- D. 4. 2. 4 干燥炉。
- D. 4. 2. 5 干燥器。
- D. 4. 2. 6 薄膜过滤器，孔径 0.45 μm ，带有过滤器的塑料注射器。

D. 5 校准与标准化

- D. 5. 1 系统校准必须要当天配制五个校准标准。校准标准的浓度范围应包括样品浓度范围，但不要超过 2 个数量级。
- D. 5. 2 通过分析一系列标准溶液为每批样品建立一条曲线。每批样品不要超过 60 个。样品数量很多时，应分成几批，并对应每批样品做单独的工作曲线。
- D. 5. 3 在分析样品前，用相同的方法校准工作曲线。
- D. 5. 4 包含五个或者更多点的校准曲线的相关系数 r 应大于或等于 0.995。

D. 6 分析步骤

- D. 6.1 冰冻样品应先在室温下解冻。
- D. 6.2 打开连续流动分析仪器和数据处理系统，并至少预热 30 min。
- D. 6.3 根据分析亚硝酸盐或硝酸盐的类型设置分析通道，使镉柱开头处于关闭或打开状态。
- D. 6.4 设置分光光度计的波长为 540 nm。
- D. 6.5 根据样品中亚硝酸盐或硝酸盐最高浓度设定合适量程。
- D. 6.6 配制所有用到的试剂与标准。
- D. 6.7 运行系统使基线稳定。
- D. 6.8 使用干净的样品杯，把标准曲线溶液、试剂空白、空白加标样、实验室基体加标样、质控样、待测样品分别放在取样架上，在每 10 个样品间放置一个空白。
- D. 6.9 开始分析。
- D. 6.10 分析结束后，泵入纯水清洗所有试剂管路。

注：清洗时保证镉柱处于关闭状态。通过经常性向进样管交替泵入纯水、1 mol/L HCl 溶液、纯水、1 mol/L NaOH 来清洗管路系统尽量减少试剂基线的噪声。确认在 1 mol/L NaOH 泵入管路后用纯水清洗彻底，以免海水样进入后产生氢氧化镁沉淀。

D. 7 数据分析与计算

- D. 7.1 样品中硝酸盐的浓度通过曲线的回归方程求得，其中浓度为自变量，相应的峰高是因变量。
- D. 7.2 结果以 mg/L 或者 $\mu\text{g/L}$ 表示，以 N 计。

D. 8 注意事项

- D. 8.1 样品采集后需经 0.45 μm 滤膜过滤预处理，过滤后应立即分析。如若在 3 h 内不能分析，则应快速冷冻至 -20°C 保存。样品融化后立即分析。
- D. 8.2 所有实验室器皿的硝酸盐残留必须很低，以免沾污样品和试剂。用洗涤剂清洗器皿，然后依次用自来水，体积分数为 10% 的盐酸冲洗，最后用纯水彻底冲洗干净。
- D. 8.3 浓度高于 0.1 mg S/L 的硫化氢会在镉柱形成沉淀而干扰亚硝酸盐的分析。硫化氢应先与镉或铜盐形成沉淀而被除去。
- D. 8.4 溶液中的铁、铜或其他重金属在高于 1 mg/L 时会降低镉柱的还原率。加入 EDTA 可以络合这些金属离子。
- D. 8.5 活性磷酸盐浓度高于 0.1 mg/L 会降低镉柱的还原率，在分析之前应稀释溶液或者用氢氧化铁除去活性磷酸盐。
- D. 8.6 保证样品和试剂无颗粒物，如必要应先行过滤。

附录 E

(规范性附录)

连续流动比色法测定河口与近岸海域海水中活性磷酸盐

E.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口与近岸海域海水中活性磷酸盐的测定。

E.2 方法原理

在酸性介质中,低含量的活性磷酸盐与钼酸铵—酒石酸锑钾混合溶液反应生成磷钼酸铋盐(磷钼黄),磷钼黄被抗坏血酸溶液还原为磷钼蓝,它在880 nm处有吸收,吸光值与样品中的活性磷酸盐含量成正比。

E.3 试剂和标准溶液

E.3.1 贮备溶液

E.3.1.1 钼酸铵溶液: $\rho=40$ g/L。

在约400 ml纯水中溶解20.0 g四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,并稀释到500 ml,用塑料瓶贮存并避免阳光直射,可稳定保存约3个月。

E.3.1.2 酒石酸锑钾溶液: $\rho=3.0$ g/L。

在约800 ml纯水中溶解3.00 g半水合酒石酸锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$,或溶解3.22 g三水合酒石酸锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 稀释到1000 ml,棕色瓶中冷藏储存,可稳定保存约3个月。

E.3.1.3 抗坏血酸溶液。

在约700 ml纯水中溶解60.0 g抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)并稀释到1 L。加入1.0 g十二烷基硫酸钠 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}]$ 。在加入十二烷基硫酸钠前脱气。每周制备,颜色变黄弃用。

E.3.1.4 钼酸盐显色剂。

在1 L体积的容量瓶中,加入约500 ml去离子水,缓慢加入35.0 ml浓硫酸,摇晃混合,然后加入213 ml钼酸铵溶液(E.3.1.1)和72 ml酒石酸锑钾溶液(E.3.1.2),稀释到1 L,混匀,用超声波设备脱气。可在室温下保存,颜色变蓝弃用。

E.3.2 活性磷酸盐标准溶液

E.3.2.1 活性磷酸盐贮备液: $\rho=100$ mg/L,以P计。

称取0.439 g磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , 105℃烘1 h),溶解于纯水中并准确定容至1 L。在冰箱保存稳定期约为3个月。或者购买标准物质。

E.3.2.2 活性磷酸盐使用液: $\rho=10.0$ mg/L,以P计。

移取1.00 ml活性磷酸盐贮备液(E.3.2.1),于100 ml容量瓶中,加水稀释至标线,混匀。临用前配制。

E.3.2.3 标准曲线系列溶液

移取适量的活性磷酸盐使用液(E.3.2.2)于纯水中,配制一系列的标准曲线溶液。临用

时配制。样品浓度应落于标准曲线的溶度范围之内。曲线浓度范围不超过两个数量级。曲线至少应包括五个逐级递增的不同浓度点。

E. 4 仪器及设备

E. 4. 1 连续流动自动分析系统

- E. 4. 1. 1 取样器；
- E. 4. 1. 2 单通道或多通道比例进样泵；
- E. 4. 1. 3 反应单元和模块；
- E. 4. 1. 4 比色检测器；
- E. 4. 1. 5 加热单元；
- E. 4. 1. 6 计算机数据处理系统。

E. 4. 2 其他材料与设备

- E. 4. 2. 1 无磷的玻璃器皿和聚乙烯瓶。
- E. 4. 2. 2 孔径为0.45 μm 的薄膜过滤器。

E. 5 校准与标准化

- E. 5. 1 配制至少含五个点的标准系列用于校准。
- E. 5. 2 每60个样品需测量一组标准曲线系列样品。
- E. 5. 3 分析时，应先分析标准曲线系列各标准点，后分析实际样品。
- E. 5. 4 标准曲线至少包含五个点，曲线相关性系数 r 应等于或大于0.995，曲线浓度范围不能超过两个数量级。

E. 6 分析步骤

- E. 6. 1 冰冻样品应先在室温下解冻。
- E. 6. 2 调整分析流程并设置特性参数（管路、流速、进样量等参考仪器分析系统）。
- E. 6. 3 准备所有试剂和标准溶液。
- E. 6. 4 开机预热30 min。泵入去离子水通过所有试剂管路，检查管路是否泄漏，达到纯水基线稳定。泵入相应试剂到进样管道，达到试剂基线稳定。
- E. 6. 5 设定光度计波长为880 nm，设定好合适的比色计量程。
- E. 6. 6 使用干净的样品杯，把标准曲线溶液、试剂空白、空白加标样、实验室基体加标样、质控样、待测样品分别放在取样架上，在每10个样品间放置一个空白。
- E. 6. 7 开始分析测试。
- E. 6. 8 分析结束后，泵入纯水清洗所有试剂管路。

E. 7 数据计算

- E. 7. 1 磷质量浓度的计算通过标准曲线的回归方程求得，其中标准系列点的浓度为自变量，相关的响应峰值为因变量。
- E. 7. 2 测量结果应处于标准曲线的最高点和最低点之间，当水样的测定结果超过最高点时，

应进行稀释并重测。

E. 7.3 结果以mg/L或 $\mu\text{g/L}$ 表示，以P计。

E. 8 注意事项

E. 8.1 样品采集后需经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤预处理，过滤后应尽快分析。如果样品不能在24 h内测定，则应快速冷冻至 -20°C 保存，一般可存放2个月。样品融化后立即分析。

E. 8.2 在河口或近岸海域水体中，铜、砷和硅的浓度一般较低，不会对活性磷酸盐测定产生干扰。高浓度的铁会引起沉淀并损失溶解态磷。水样如采自深海缺氧的盆地时，如有硫化物影响，鉴于含硫高的样品大多活性磷酸盐也高，一般可通过水样稀释处理即可消除干扰。

E. 8.3 测定过程中的所有实验用品，其活性磷酸盐的残留应很低，对样品和试剂无沾污。可用体积分数为10% HCl清洗并用蒸馏水或去离子水冲洗干净。

E. 8.4 保证样品和试剂无颗粒物，如必要应先行过滤。

附录 F

(规范性附录)

连续流动比色法测定河口与近岸海域海水中活性硅酸盐

F.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口与近岸海域海水中活性硅酸盐的测定。

F.2 方法原理

在酸性介质中，样品中的活性硅酸盐与钼酸盐溶液反应生成硅钼黄，硅钼黄被抗坏血酸溶液还原为硅钼蓝，测定波长为660 nm或820 nm，吸光值与样品中的活性硅酸盐含量成正比。海水与纯水的不同折射率可引起正误差，应进行相应的校正。

F.3 试剂和标准溶液

F.3.1 贮备溶液

F.3.1.1 硫酸溶液： $c=0.05$ mol/L。

缓慢将2.8 ml分析纯浓硫酸加入到约800 ml的纯水中，冷却后稀释到1 L。

F.3.1.2 钼酸铵溶液（10 g/L）：在约800 ml硫酸溶液（F.3.1.1）中溶解10.0 g四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，并用硫酸溶液（F.3.1.1）稀释到1000 ml。用棕色塑料瓶贮存，可稳定保存约1个月，每次使用前检查，如瓶壁有白色沉淀出现或颜色变蓝时应重配。

F.3.1.3 硅酸盐贮备液： $\rho=100$ mg/L。

称取0.6696 g六氟硅酸钠 $(\text{Na}_2\text{SiF}_6)$ ，105℃烘2 h于1 L塑料容量瓶中（预先装有约800 ml纯水），塑料薄膜密封后用涂特氟隆的转子搅拌至完全溶解，一般需2 h~24 h，用纯水准确定容至1 L。装在塑料瓶里妥善保存，可稳定保存1年。

F.3.1.4 无营养盐海水： $\rho<0.03$ mg/L，以Si计。

采集天然低营养盐海水（ $\rho<0.03$ mg/L，以Si计），0.45 μm 非玻璃滤膜过滤。

F.3.2 使用溶液

F.3.2.1 抗坏血酸溶液。

在200 ml纯水和12.5 ml丙酮中溶解4.4 g抗坏血酸 $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$ ，用纯水稀释到250 ml，在塑料瓶中0℃~4℃条件下可存放一周。溶液变棕色应重配。

F.3.2.2 草酸溶液。

在约800 ml纯水中溶解50 g草酸 $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ，稀释定容至1000 ml存放在塑料瓶中可稳定保存3个月左右。

F.3.2.3 标准曲线系列

用纯水或无营养盐海水稀释相应体积的硅酸盐贮备液（F.3.1.3），准备一系列校准标准点。配制的使用液应当天配制。校准曲线至少有五个浓度等梯度增加的标准点，浓度范围应不超过2个数量级，并包括实测样品浓度范围。

如样品的盐度变化范围很窄（ ± 2 之内），建议用无营养盐海水（F.3.1.4）稀释到相应

盐度测定标准曲线。如无异常，可不用进行折射率修正。如样品的盐度范围较大，建议用纯水作标准曲线测定，再进行折射率校正计算。

F. 3. 2. 4 含盐硅酸盐标准：如果校准曲线溶液不与实际样品的盐度一致，必须准备一系列含盐硅酸盐标准以消除因溶液中离子强度不同导致比色计响应差异而引起盐误差。

F. 4 仪器及设备

F. 4. 1 气体隔断连续流动自动分析系统

F. 4. 1. 1 自动进样器。

F. 4. 1. 2 硅酸盐分析模块。

F. 4. 1. 3 蠕动泵。

F. 4. 1. 4 单色计或配有钨灯（380 nm~800 nm）的分光光度计，流动池折射率要低。

F. 4. 1. 5 计算机数据处理系统。

F. 4. 2 玻璃器皿和用品

F. 4. 2. 1 全塑过滤系统，0.45 μm非玻璃滤膜，塑料洗瓶、移液管，60 ml聚乙烯塑料样品瓶和容量瓶。

F. 4. 2. 2 烘箱、干燥器和分析天平。

F. 5 校准与标准化

F. 5. 1 当天的系统校准至少有5个标准系列点。

F. 5. 2 每批次须新配系列校准曲线点，而每批次不超过60个样品。建议大批量样品分几批及其各自的标准曲线测试。

F. 5. 3 测定每批次样品前，应先进行校准曲线的测试。

F. 5. 4 校准曲线不少于5个标准点，相关系数 r 应等于或大于0.995。

F. 6 分析步骤

F. 6. 1 冰冻样品应先在室温下解冻，分析前应充分混匀水样。

F. 6. 2 开机预热30 min。

F. 6. 3 调整分析流程。

注：实验室应尽量恒温，室温的波动可能引起显色过程的反应动力学速度变化。分析模块应避免加热系统或空调机的气流。在船上等温度波动明显的情况，可加长混合圈使显色反应完全。

F. 6. 4 设定合适的光度计测定波长。

注：硅钼蓝的吸收峰有两个820 nm和660 nm，因检测器工作范围为380 nm~800 nm，本法测定用660 nm波长，也可达到满意的灵敏度。不过如有条件，820 nm的灵敏度更好。

F. 6. 5 根据样品的硅酸盐最高含量设定比色计的量程。

F. 6. 6 准备所用试剂和标准。

F. 6. 7 待测试系统达到稳定的基线。

测定盐度波动不大（±2之内）的样品时，建议采用与样品盐度接近的低营养盐海水代替纯水作载流。否则，用纯水作载流，同时进行校正。

F. 6. 8 使用干净的样品杯，把标准曲线溶液、试剂空白、空白加标样、实验室基体加标样、质控样、待测样品分别放在取样架上，同时按6.2要求，加入空白样品分析。

F. 6. 9 开始分析测试。

F. 6. 10 分析结束后，泵入纯水清洗所有试剂管路。

注：在每天分析结束，通过经常性向进样管交替泵入纯水、1 mol/L HCl溶液、纯水、1 mol/L NaOH来清洗管路系统尽量减少试剂基线的噪声。确认在1 mol/L NaOH泵入管路后用纯水清洗彻底，以免海水样进入后产生氢氧化镁沉淀。

F. 7 数据分析和计算

F. 7. 1 活性硅酸盐浓度的计算通过标准曲线的回归方程求得，其中标准的浓度为自变量而相关的响应峰值为因变量。

F. 7. 2 河口和近岸海域海水样品的盐误差校正。

F. 7. 2. 1 当样品中的盐度与以纯水配制的标准溶液和载流有明显区别时，必须进行由于离子强度不同而影响显色反应的盐误差校正。

F. 7. 2. 2 代表性的盐误差校正计算如下：

$$\rho = \rho_1 / (1 - 0.02186 \times \sqrt{S}) \quad (\text{F.1})$$

式中： ρ ——样品中硅的质量浓度（mg/L，以Si计）；

ρ_1 ——从校准曲线上查得硅的质量浓度（mg/L，以Si计）；

S ——盐度。

F. 7. 2. 3 结果以mg/L或 $\mu\text{g/L}$ 表示，以Si计。

F. 8 注意事项

F. 8. 1 样品采集后需经0.45 μm 非玻璃滤膜过滤预处理，过滤后应尽快分析。如果样品不能在24小时内测定，则应快速冷冻至 -20°C 保存。样品融化后立即分析。

F. 8. 2 采自深海缺氧的盆地的水样如存在硫化物影响，可用溴氧化或酸化后用氮气吹扫加以去除。活性磷酸盐含量大于0.15 mg/L（以P计）时会产生干扰，可在最后显色前用草酸加以消除干扰。氟化物含量大于50 mg/L（以F计）时会产生干扰，用硼酸与氟离子配位加以减少干扰。

F. 8. 3 测定硅酸盐时应避免使用硼硅酸玻璃器皿。样品瓶和容量瓶一般为聚乙烯塑料。

F. 8. 4 测定过程中的所有实验用品，其硅酸盐的残留应很低，对样品和试剂无沾污。可用体积分数为10% HCl清洗并用蒸馏水或去离子水冲洗干净。

F. 8. 5 如果载流和标准曲线溶液的盐度与样品不一致时，存在折射率和盐误差，应作校正。

F. 8. 6 保证样品和试剂无颗粒物，如必要应先行过滤。

附录 G

(规范性附录)

原子荧光法测定近岸海域海水中硒

G.1 适用范围和应用领域

本法适用于河口与近岸海域海水中硒的测定。

G.2 方法原理

经加入硫脲后样品中的硒还原成四价。在酸性介质中加入硼氢化钾溶液，四价硒形成硒化氢气体，由载气（氩气）直接导入石英管原子化器中，进而在氩氢火焰中原子化。基态原子受特种空心阴极灯光源的激发，产生原子荧光，通过检测原子荧光的相对强度，利用荧光强度与溶液中的硒含量成正比的关系，计算样品溶液中相应硒的含量。

G.3 试剂和标准溶液

G.3.1 硝酸、高氯酸、盐酸、氢氧化钾、硼氢化钾、硫脲均为优级纯。

G.3.2 硼氢化钾溶液： $\rho(\text{KBH}_4)=7 \text{ g/L}$ 。

称取7 g硼氢化钾于预先加有2 g氢氧化钾的200 ml去离子水中，用玻璃棒搅拌至溶解后，用脱脂棉过滤，稀释至1000 ml。此溶液现用现配。

G.3.3 硫脲溶液： $\rho(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})=100 \text{ g/L}$ 。

称取10 g硫脲微热溶解于100ml去离子水中。

G.3.4 硒标准贮备溶液： $\rho(\text{Se})=100 \text{ mg/L}$ 。

称取0.1000 g光谱纯硒粉于100 ml烧杯中，加10 ml HNO_3 ，低温加热溶解后，加3 ml HClO_4 蒸至冒白烟时取下，冷却后用去离子水吹洗杯壁并蒸至刚冒白烟，加水溶解。移入1000 ml容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀。

G.3.5 硒标准工作溶液：用硒标准贮备溶液（G.3.4）逐级稀释至含硒0.1 mg/L、1 mg/L和10 mg/L的标准工作溶液，并保持4 mol/L HCl浓度。

G.4 仪器及设备

G.4.1 硒高强度空心阴极灯。

G.4.2 原子荧光光谱仪，工作条件灯电流90 mA~100 mA，负高压260 V~280 V，氩气流量1000 ml/min，原子化温度200℃。

G.5 校准与标准化

G.5.1 当天的系统校准至少有5个标准系列点。

G.5.2 每批次须新配系列校准曲线点，而每批次不超过60个样品。建议大批量样品分几批及其各自的标准曲线测试。

G.5.3 测定每批次样品前，应先进行校准曲线的测试，各标准系列点平行测定。

G.5.4 校准曲线不少于5个标准点，相关系数 r 达到0.995。

G.6 分析步骤

移取20 ml水样于50 ml烧杯中，加入3 ml HCl，硫脲溶液（G.3.3）2 ml，混匀。放置20 min后，用定量加液器注入5.0 ml于原子荧光仪的氢化物发生器中，加入4 ml硼氢化钾溶液（G.3.2）进行测定，或通过蠕动泵进样测定（调整进样和硼氢化钾溶液流速为0.5 ml/s），但须通过设定程序保证进样量的准确性和一致性，记录相应的相对荧光强度值。从校准曲线上查得测定溶液中硒的浓度。

G.7 校准曲线的绘制

G.7.1 用硒标准贮备溶液（G.3.4）制成标准系列，在标准系列中硒的质量浓度分别为0.0 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、4.0 μg/L、8.0 μg/L、12.0 μg/L和16.0 μg/L。

G.7.2 准确移取相应量的标准工作溶液于100 ml容量瓶中，加入12 ml HCl、8 ml硫脲溶液（G.3.3），用去离子水定容，摇匀后按样品测定步骤进行操作。记录相对的荧光强度，绘制校准曲线。

G.8 数据分析及计算

由校准曲线查得测定溶液中硒元素的浓度，再根据水样的预处理稀释体积进行计算。

$$\rho = \rho_1 \times D \quad (\text{G.1})$$

式中： ρ ——样品中硒的质量浓度，μg/L；

ρ_1 ——从校准曲线上查得硒的质量浓度，μg/L；

D ——样品的稀释倍数。

G.9 精密度

用本方法六次测定含硒为2.6 μg/L的地表水试样，相对标准偏差为4.1%。按水样含量的1倍加入标准的回收率高于95.0%。

G.10 分析注意事项

G.10.1 分析中所用的玻璃器皿均需用HNO₃（1+1）溶液浸泡24 h，或热HNO₃荡洗后，再用去离子水洗净后方可使用。对于新器皿，应作相应的空白检查后才能使用。

G.10.2 对所用的每一瓶试剂都应做相应的空白试验，特别是盐酸要仔细检查。配制标准溶液与样品应尽可能使用同一瓶试剂。

G.10.3 用的标准系列必须每次配制，与样品在相同条件下测定。

G.10.4 该方法存在的主要干扰元素是高含量的Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Ag⁺、Hg²⁺以及形成氢化物砷、锑、铋和硒等元素之间的互相影响。一般的水样中，这些元素的含量在本方法的测定条件下，不会产生干扰。其他常见的阴阳离子没有干扰。
