

# 地表水水质自动监测站安装验收 技术要求

(试行)

中国环境监测总站

2019年12月



# 目 录

前 言 .....	II
1 适用范围 .....	1
2 引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 系统组成 .....	3
5 安装条件 .....	5
6 安装要求 .....	6
7 系统调试技术要求 .....	8
8 试运行技术要求 .....	10
9 验收技术要求 .....	11
10 档案与记录 .....	13
附录 A 基础设施核查表 .....	15
附录 B 仪器调试性能指标要求 .....	22
附录 C 地表水水质自动监测站调试报告 .....	27
附录 D 系统集成与仪器关键参数统计表 .....	38
附录 E 地表水水质自动监测站试运行报告 .....	44
附录 F 地表水水质自动监测站验收监测报告 .....	52
附录 G 地表水水质自动监测站验收报告 .....	55
附录 H 地表水水质自动监测站固定资产卡 .....	58
附录 I 实际水样比对——实验室分析方法 .....	59

## 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，规范地表水水质自动监测站的安装、调试、试运行及验收相关技术要求，保证水站建设质量，制定本要求。

本要求明确了水质自动监测站系统组成、仪器设备安装条件核查、仪器设备安装、系统调试、试运行、验收、档案与记录等技术要求，适用于固定式、简易式、小型式、水上固定平台和浮船式等地表水水质自动监测站的安装、调试、试运行及验收。

本要求由中国环境监测总站组织制订。

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

本要求由中国环境监测总站解释。

# 地表水水质自动监测站安装验收技术要求（试行）

## 1 适用范围

本要求明确了地表水水质自动监测站（以下简称“水站”）系统组成、安装条件、设备安装、系统调试、试运行、验收及档案与记录等要求。

本要求适用于固定式、简易式、小型式和浮船式等地表水自动监测站的安装、调试、试运行及验收。本规定适用的监测项目为常规五参数、氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮、叶绿素 a、蓝绿藻密度等参数，其他参数可参照本要求。

## 2 引用文件

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

GB 3838	地表水环境质量标准
GB 5023	额定电压 450-750 伏及以下聚氯乙烯绝缘电缆
GB 50057	建筑物防雷设计规范
GB 50093	自动化仪表工程施工及验收规范
GB 50168	电气装置安装工程电缆线路施工及验收规范
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 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要求。

### 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,跨度值通常采用 II 类水质标准限值的 2 倍;为 III~V 类时,跨度值通常采用水质类别标准限值的 2 倍;

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

### 3.6

#### 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。

### 3.7

#### 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。

### 3.8

#### 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。

### 3.9

#### 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。

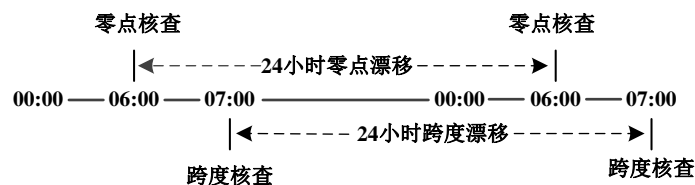


图 3-1 24 小时零点漂移和跨度漂移检测方法示例

### 3.10

#### **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，采集的水样经过 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。

### 3.11

#### **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。

### 3.12

#### **过程日志 Process logs**

水站进行采配水、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。

### 3.15

#### **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 系统组成

固定式、简易式、小型式水站由监测站房、采水单元、配水单元、分析单元、质控单元、留样单元、控制单元和辅助单元等组成，水站系统组成如下图。

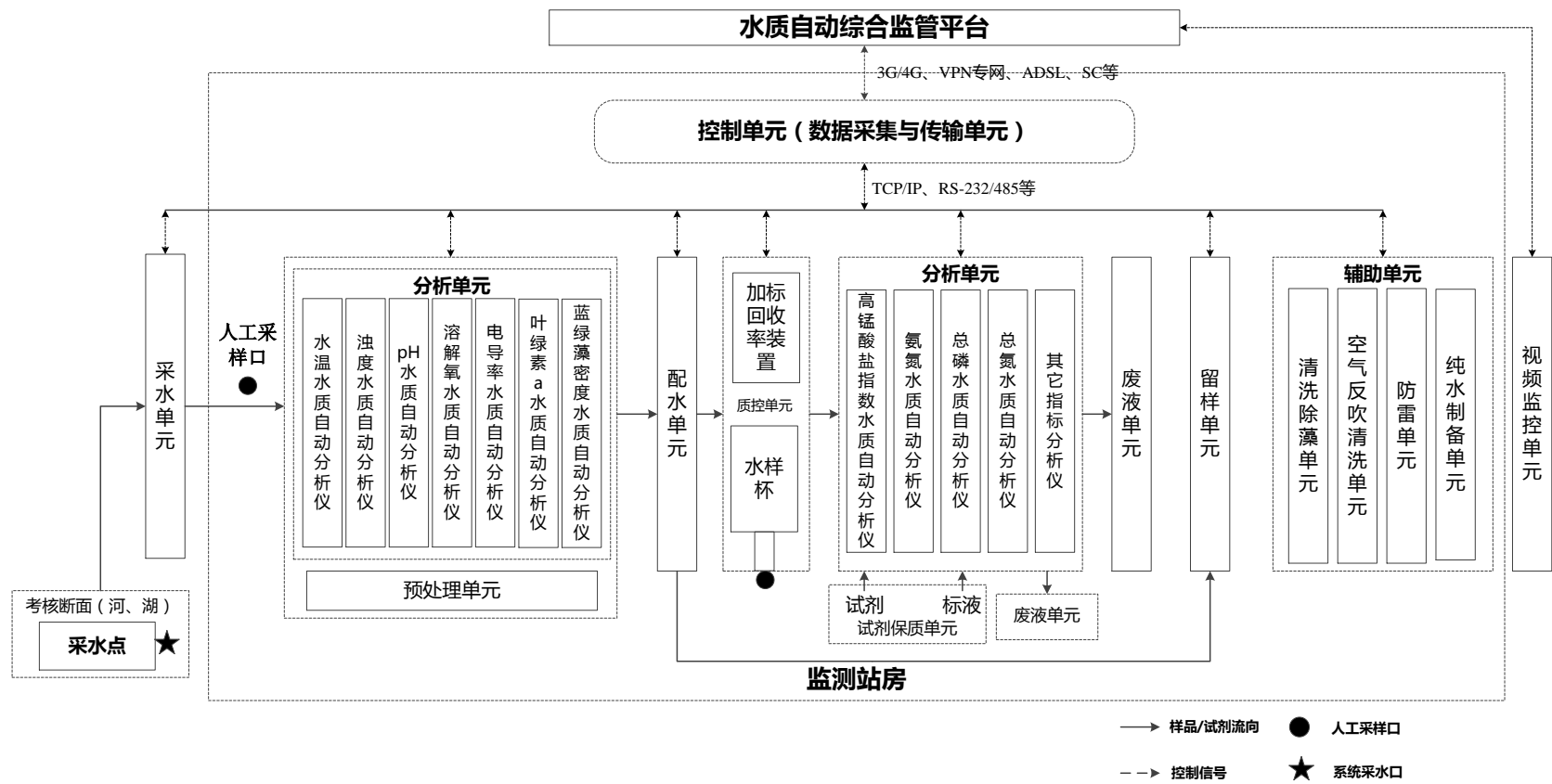


图 4-1 系统组成示例图



浮船式水质自动监测站（以下简称浮船站）由浮体平台（船体、浮柱、防撞装置等）、预处理单元、分析单元、控制单元和辅助单元（供电单元、视频监控单元、安防单元等）等组成，浮船站系统组成如下图。

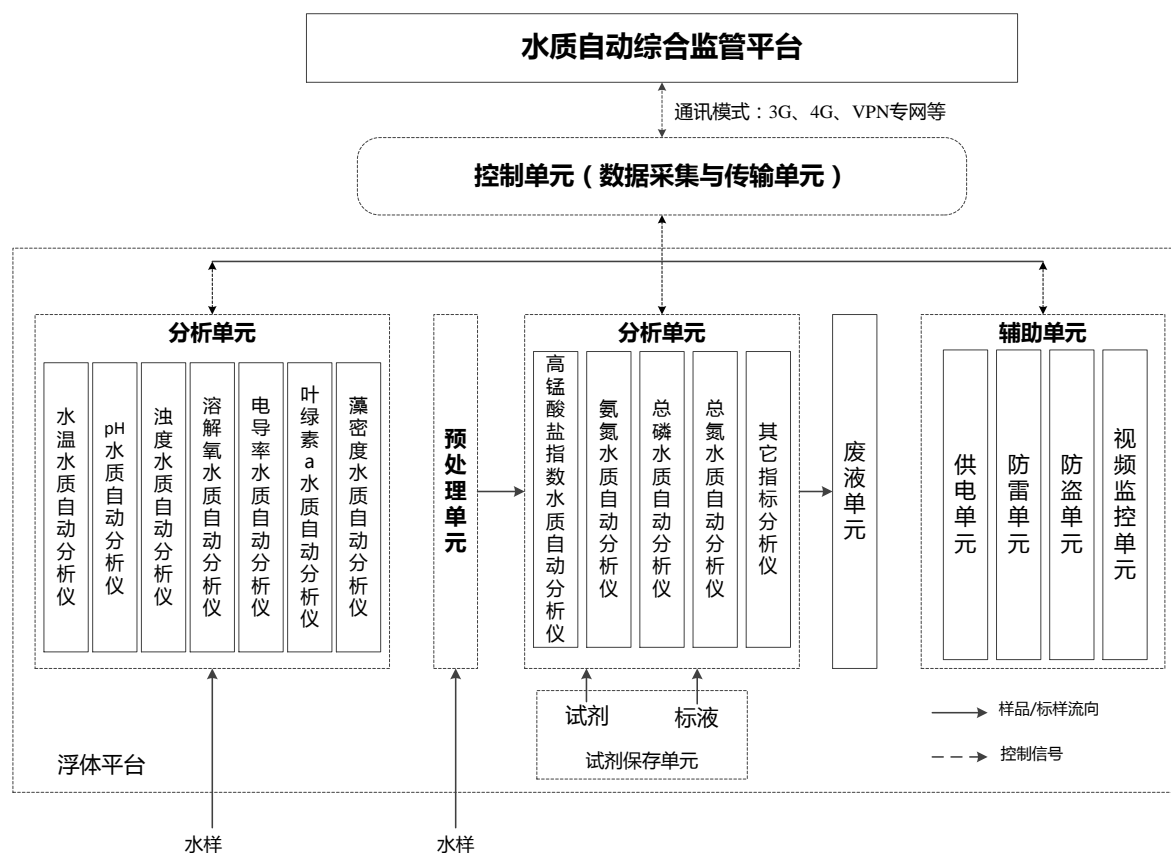


图 4-2 系统组成示例图

## 5 安装条件

仪器设备安装前，应首先确认监测站房和采水单元等基础设施是否满足地表水自动监测站站房与采排水技术规定的要求，主要进行如下检查，具体要求按照附录 A 基础设施核查表逐项进行检查。

- a) 站房面积、装修、暖通配置、安全防护等是否满足要求；
- b) 站房是否满足“四通一平”要求（通电、通水、通网、通路、地基平整）；
- c) 确认自动监测站站房与采水点位选址是否科学合理，是否经过论证；
- d) 确认自动监测站采水点位与手工断面两者水质类别是否一致；
- e) 采水管线是否接入设备安装区，确保室外采水管道的清洗配套装置、防堵塞装置和保温配套装置及采水泵电缆等的安全使用；
- f) 浮船站应在监测点位附近寻找适合浮船吊装卸货的泊岸或码头，同时应考虑吊装和现场拼装工序对当地交通的影响。

## 6 安装要求

### 6.1 安装准备

承建单位进行设备安装前应做以下准备：

- a) 测量仪器间尺寸，勘察采水方式；
- b) 按照安装操作手册和现场实际情况，制定施工方案，建立施工档案；
- c) 根据供货合同清单，复核货物及安装工具是否完备。如安装浮船站，需准备专用吊具及牵引船只。

### 6.2 固定式、简易式、小型式水站现场安装

- a) 机柜布局按照配水方向，分析仪器摆放顺序依次应为常规五参数、氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮及其他设备；
- b) 应预留扩展参数的安装与接入空间；
- c) 柜体应放置于平整坚实地面，避免设备在运行过程中遭受较大震动；小型站应做好墩基设计与建设工作，保证不影响进样和排水；
- d) 柜体与仪器不应有电位差，机柜间不应有电位差，应就近接入等电位接地网；
- e) 柜体内部按照水电隔离原则进行布置，标识明确、布线美观；
- f) 柜体或支撑架与各仪器的连接及固定部位应受力均匀、连接可靠，必要时具备减振措施。

### 6.3 浮船站现场安装

- a) 安装前应对浮柱、防撞装置、踏板等外围组件进行组装，浮柱、防撞装置等船体组件应紧固安装，保证浮船可抵御 8 级大风；
- b) 浮船站吊装前应检查船体组件安装是否牢固，吊具与船体的连接是否可靠，确保吊装工作安全进行；
- c) 浮船牵引操作应符合行船安全要求，保证浮船平稳、安全抵达监测点位；
- d) 根据现场水深、流向等水文条件选择合适的锚定方式；锚应选择防腐蚀、耐磨损材料，锚链应保证足够的强度，锚链长度宜介于最大水深的 1.2~1.5 倍之间。

### 6.4 集成管线连接

#### 6.4.1 管路连接

- a) 集成管路连接应做到水电分离、标识清晰、流向明确、设计合理，便于维护；
- b) 采水管路的管径、水压和水量应满足水站正常运行的要求；
- c) 管路应选择化学稳定性好、不改变水样代表性的材质，应有足够的强度；
- d) 预处理系统须严格执行相关技术规范，结合在线监测仪器对水样的要求，在不改变水样代表性的前提下，可采用沉淀、过滤、匀化等预处理方式；
- e) 当水体浊度较大，不能满足仪器测量时，预处理单元可切换至旁路系统，旁路系统不应改变水样代表性；
- f) 管路应布设整齐，连接可靠，安装高度利于排空；
- g) 管路上的配套部件应易于拆卸和清洗；
- h) 主管路采用串联方式，无阻拦式过滤装置；仪器之间的管路采用并联方式，每台仪器配备各自的水样杯，任何仪器的配水管路出现故障不能影响其他仪器的测试；

- i) 站房内原水管路应设置人工取样口；
- j) 管道的配水管线铺设要科学合理，便于检修，进水管、配水管、清洗管、排水管应用明显标识进行区分。

#### 6.4.2 电气连接

- a) 电缆和信号管线等应加保护套管，敷设科学合理，并在电缆和管线两端标注明显标识；控制单元应标注电气接线图，电缆线路的施工应满足《电气装置安装工程电缆线路施工及验收规范》（GB 50168）的相关要求；
- b) 控制柜配电装置应对各分析仪器、采水泵、留样器等单独配电并接地，安装独立的漏电保护开关，确保某一设备出现故障时，不影响其他仪器正常工作；
- c) 敷设电缆不宜交叉，应避免电缆之间及电缆与其他硬物体之间的摩擦；固定时，松紧应适当；塑料绝缘、橡皮绝缘多芯控制电缆的弯曲半径，不应小于其外径的 10 倍。电力电缆的弯曲半径应符合《电气装置安装工程电缆线路施工及验收规范》（GB 50168）的相关要求；
- d) 控制电缆与电力电缆交叉敷设时，宜成直角；当平行敷设时，其相互间的距离应符合设计文件规定；在电缆槽内，控制电缆与电力电缆应用金属隔板隔开敷设；
- e) 信号线路敷设应尽量远离强磁场和强静电场，防止信号受到干扰；
- f) 应根据采水泵功率选择合适的电缆线，同时应符合国标《额定电压 450-750 伏及以下聚氯乙烯绝缘电缆》（GB 5023）的相关要求。

#### 6.4.3 数据传输与通信线路连接

- a) 水站控制单元与各分析仪器采用总线连接，可采用一主多从，电气连接采用 RS-232/485 或者 TCP/IP 总线形式，通讯链路总线示意图如图 6-1 所示；
- b) 信号线应采用双绞屏蔽电缆，具有抗干扰能力，信号传输距离应尽可能缩短，以减少信号损失；信号线应与电力电缆分离。

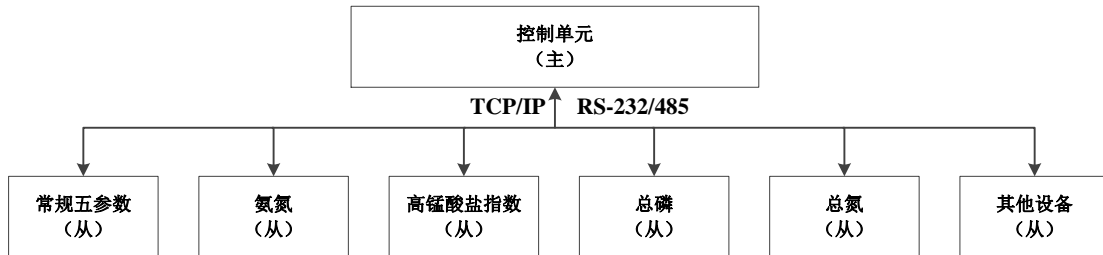


图 6-1 控制单元与各仪器通讯链路总线连接示意图

#### 6.5 集成配套设备安装

- a) 应安装电力稳压设备，保障系统供电稳定（浮船站除外）；
- b) 应安装不间断电源设备，断电后至少能保证仪器完成一个测量周期和数据上传，且待机不少于 1h（浮船站除外）；
- c) 应能够将清洁水或压缩空气送至采样头，消除采样头单向输水形成的淤积，防止藻类生长聚集和泥沙沉积（浮船站除外）；
- d) 管路中阀门等部件应安装在便于检修、观察和不受机械损坏的位置。

## 6.6 分析仪器安装要求

- a) 常规五参数应原水测量，不进行任何预处理；
- b) 氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮及其他仪器取样管至取样杯之间的管路长度不应超过 2m；
- c) 自动分析仪器工作所需的高压气体钢瓶，应有固定支架，防止钢瓶跌倒；
- d) 仪器高温、强辐射等部件或装有强腐蚀性液体的装置，应有警示标识；
- e) 仪器应安装通讯防雷模块。

## 6.7 辅助设施安装

- a) 自动灭火装置安装应牢固且朝向仪器方向，应有效辐射所有分析设备（浮船站除外）；
- b) 留样器可根据设置条件进行自动留样，留样后自动密封（浮船站除外）；
- c) 视频监控设备应安装在合适的位置，可监视设备的整体运行情况，观察取水单元工作状况，水位、流向等水文情况，同时也可观察水站院落、站房、供电线路等周边环境，并能够远程查看视频图像信息；
- d) 安装站房门禁系统，可自动记录站房出入情况并上传平台。

## 7 系统调试技术要求

### 7.1 功能检查

#### 7.1.1 系统功能

- a) 系统组成完整；应具有良好的扩展性和兼容性，能够方便地接入新的监测设备；
- b) 系统和仪器应能够实现对氨氮、高锰酸盐指数、总磷和总氮水质自动分析仪器零点核查、跨度核查、加标回收率自动测试等功能（浮船站除外）；
- c) 系统应具有异常信息记录、上传功能，包括采水故障、部件故障、超标报警、缺试剂报警等信息；
- d) 系统应具有仪器关键参数上传、远程设置功能，能接受远程控制指令；
- e) 系统应具有分析仪器及系统过程日志和环境参数记录功能，并能够上传至平台；
- f) 在不影响试剂溶解性的情况下，系统应保证分析仪器运行时所用的化学试剂处于  $4\pm 2^{\circ}\text{C}$  低温保存（浮船站除外）；
- g) 系统及仪器应具有断电再度通电后自动排空、自动清洗管路、自动复位到待机状态的功能；
- h) 视频应实现全方位、多视角、全天候式监控，视频图像应清晰，应满足至少 1 个月的存储能力；
- i) 浮船站应能够采集蓄电池电量信息，当电量低于 20% 时应进行低电量报警；
- j) 浮船站当舱室出现漏水时应发出水浸报警；
- k) 浮船站应具有船体、电源、通信三级防雷设计，应符合防雷规范的要求；
- l) 当船体周边有人或物非法接近时，应发出接近报警；当舱门被非法开启时，应发出开舱报警；视频监控单元应根据上述报警事件联动进行视频录制；
- m) 浮船站应配备不少于 3 套水上救生用品（救生衣和救生圈）。

#### 7.1.2 仪器功能

- a) 氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮自动分析仪应具有自动标样核查、空白校准、标样校准等功能；
- b) 仪器应具有量程切换功能；
- c) 仪器应具有异常信息记录、上传功能，包括部件故障、超标报警、缺试剂报警等信息；
- d) 仪器应具有过程日志记录功能；
- e) 仪器应具有 RS-232/485、TCP/IP 等标准通讯接口；
- f) 仪器应具有 1 小时 1 次的监测能力。

## 7.2 采配水单元调试

- a) 采配水应满足 1 小时为周期的运行要求；
- b) 通过控制单元依次操作各单元，检查采水泵、增压泵、空压机、除藻单元、液位计、各阀门、液位开关、压力开关、匀化装置等部件工作状态是否正常（浮船站除外）；
- c) 执行采配水分步流程，检查采配水管路有无漏液，五参数检测池、预处理水箱等排水是否彻底，有无残留（浮船站除外）；
- d) 执行清洗流程，检查自动反清（吹）洗是否正常，检查清洗管路有无漏液（浮船站除外）。

## 7.3 仪器要求及调试

### 7.3.1 仪器要求

- a) 常规五参数、高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮分析仪器须通过环境监测仪器质量监督检验中心的适用性检测；
- b) 针对 I 类目标水体，各分析仪器检出限应小于该监测项目的水质类别限值；
- c) 监测项目浓度连续超出仪器当前跨度值时，应重新确定跨度，仪器应能够切换量程满足新跨度的要求。

### 7.3.2 仪器调试

仪器调试应开展自动分析仪器准确度、重复性、检出限、多点线性核查、集成干预检查、加标回收率测试、实际水样比对等测试，其测试指标应满足附录 B 要求。跨度值应根据监测项目的水质状况确定。

## 7.4 控制单元调试

- a) 检查 VPN 设备、光纤收发器、无线模块连接是否正确；
- b) 检查控制单元与仪器之间的通讯是否正常，检查仪器监测数据与控制单元采集的数据是否一致；按照国家地表水自动监测仪器通信协议技术要求进行调试，并按照附录 C.10 做好记录；
- c) 检查控制单元中分析仪器关键参数与仪器设置的参数是否一致。

## 7.5 辅助设备调试

- a) 检查废液收集或废液自动处理装置是否满足要求；
- b) 检查站内安防、温湿度传感器等是否正常；

- c) 按要求进行视频监控设备操作，检查图像是否清晰，检查视频焦距调整是否正常，视频存储功能是否正常；
- d) 检查站内稳压电源、不间断电源等设备是否正常（浮船站除外）；
- e) 异常留样功能测试，验证自动留样器工作是否正常，检查留样完毕后能否进行自动密封（浮船站除外）；
- f) 检查浮船站非法接近报警、开舱报警、水浸报警、高温报警、GPS 定位等功能是否正常。

## 7.6 系统联调

### 7.6.1 系统调试

设定系统运行周期（常规五参数、叶绿素 a、蓝绿藻密度 1 小时/次，其他监测项目按 4 小时/次测试，并进行加密监测测试），同时以 24 小时为周期进行零点核查/漂移测试、跨度核查/漂移测试，设定加标回收率自动测定周期，进行完整流程调试，包括采水、预处理、配水、自动分析检测、质控检测、管路清洗、数据采集传输等流程，进行水站系统全流程自动测试，验证系统是否正常运行，质控测试是否满足《地表水水质自动监测站运行维护技术规定（征求意见稿）》中的要求。

### 7.6.2 联网调试

- a) 设置控制单元与平台通讯参数，检查通信是否正常，检查仪器、控制单元及平台的数据及相关信息是否一致，并按照国家地表水自动监测系统通信协议技术要求进行调试，并按照附录 C.10 做好记录；
- b) 检查水站分析仪器数据是否可实时、准确上传至平台，数据时间、数据标识是否正确；
- c) 检查水站运行状态及仪器关键参数信息是否实时、准确上传至平台；
- d) 验证数据管理平台与水站分析仪器的各项远程控制指令，包括仪器远程参数设置、远程质控、远程启动测量、远程调阅设备运行日志等；
- e) 检查水站视频是否可以远程查看，视频图像是否清晰。

## 7.7 关键参数建档

系统调试完毕后，应完整记录系统集成及仪器的关键参数，保证与上传至平台的信息保持一致，按照附录 D 进行记录，同时做好存档。

## 8 试运行技术要求

- a) 联网调试完成后系统进入试运行，试运行应连续运行 30 天；
- b) 试运行开始前应制定维护方案和质控计划；
- c) 试运行期间维护及质控测试应按照《地表水水质自动监测站运行维护技术规定（征求意见稿）》中质控措施技术要求开展；
- d) 试运行期间质控测试结果按照《地表水水质自动监测站运行维护技术规定（征求意见稿）》中的要求进行评价；

e) 试运行期间数据有效率评价参考《地表水水质自动监测站运行维护技术规定（征求意见稿）》中的相关要求，水质每个监测项目的数据有效率不小于 80%，试运行期间当出现数据有效率无法达标时应重新进行试运行；

f) 试运行期间因电力系统、采水系统等外界因素造成试运行期间系统故障，系统恢复正常后顺延相应的时间；因系统自身故障造成运行中断，系统恢复正常后重新开始试运行；

g) 试运行期间应做好系统故障统计、试剂及标准溶液更换记录、易耗品更换记录等工作；

h) 试运行期间监测数据应上传至平台；

i) 编制系统试运行报告，报告模板参考附录 E。

## 9 验收技术要求

水质验收主要包括验收检查和仪器设备验收监测（含备机）。验收监测报告模板见附录 F，验收报告模板见附录 G。

### 9.1 验收申请要求

9.1.1 当水质完成联网调试和试运行通过后可申请水质验收。

9.1.2 当水质发生如下重大调整时，应重新进行验收申请。

a) 更换仪器设备；

b) 站址发生变化。

### 9.2 验收检查

验收当日按照以下资料清单进行现场检查，并对部分项目内容进行抽查。

(1) 站房和采水设施验收报告（浮船站除外）；

(2) 水质地理位置、经纬度、周边支流汇入及污染源情况、水文情况、点位水系图等资料；

(3) 水质监测点位论证报告（浮船站除外）；

(4) 水质基础设施核查报告（浮船站除外）；

(5) 水质安装调试报告（含功能检查报告、仪器设备调试记录、集成及辅助单元调试记录等）；

(6) 系统集成及仪器关键参数记录表（主要包括集成采配水关键参数及仪器的关键参数和信息）；

(7) 水质试运行报告；

(8) 环境监测仪器质量监督检验中心出具的仪器适用性检测报告、仪器说明书及水质维护手册；

(9) 水质运行维护方案及计划；

(10) 水质技术档案，包括但不限于下列内容：

a) 现场仪器设备维护记录；

b) 系统集成及仪器的配置及关键参数记录；

c) 水质故障统计表。

(12) 保障制度，包括但不限于下列内容：

- a) 车站运行维护管理制度；
- b) 车站运行管理人员岗位职责；
- c) 车站质量管理保障制度；
- d) 车站岗位培训及考核制度；
- e) 车站建设、运行维护和质量控制的档案管理制度。

(13) 固定资产登记

完成验收后，承建单位应填写《水质自动监测站固定资产卡片》，水质自动监测站固定资产卡片模板参见附录 H。

9.3 验收监测

9.3.1 标准溶液考核

9.3.1.1 常规五参数、叶绿素 a、蓝绿藻密度

pH 采用 4.01、6.86、9.18 三种浓度进行测试；电导率、浊度采用当前断面浓度附近的标准样进行测试；溶解氧采用空气中的饱和溶解氧进行测试。

叶绿素 a 采用浓度均匀分布跨度值范围内 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，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。

蓝绿藻密度采用浓度为 0、25000、50000、150000 cells/mL 附近的标准溶液进行多点线性核查，其中标准溶液采用标准物质或等效物质配置。

注：评价湖库富营养状态的叶绿素 a 划分标准

	贫营养	中营养	富营养	重富营养
叶绿素 a	<3μg/L	3~11μg/L	11~78μg/L	>78μg/L

9.3.1.2 其他监测项目

监测项目水质类别为 I~II 类水时：氨氮采用 0.4 mg/L 左右、高锰酸盐指数采用浓度为 3.2 mg/L 左右、总磷采用 0.08 mg/L 左右、总氮采用 0.4 mg/L 左右的标准溶液进行测试。监测项目水质类别为 III~劣 V 类水体时：氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮采用跨度值 20%，50%，80% 左右的三种标准溶液进行测试。

表 9-1 标准溶液考核技术要求

监测参数	示值误差	
pH	±0.15pH	
溶解氧	±0.3 mg/L	
电导率	标准溶液值 > 100 μS/cm	±5%
	标准溶液值 ≤ 100 μS/cm	±5 μS/cm
浊度	浊度 ≤ 30 NTU；浊度 ≥ 1000 NTU	不考核
	30 NTU < 浊度 ≤ 50 NTU	±15%
	50 NTU < 浊度 < 1000 NTU	±10%
叶绿素 a	零点绝对误差应为 ≤ 3 倍检出限，其他点相对误差应 ≤ ±5%，线性相关系数应 ≥ 0.993	
蓝绿藻密度		
氨氮	±10%	



高锰酸盐指数	±10% (非浮船站)	±15% (浮船站)
总磷	±10%	
总氮	±10%	

### 9.3.2 实际水样比对

开展实际水样比对,自动监测系统采样时,进行人工采样或通过自动留样方式进行采样,连续进行6次,实验室按照附录I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,自动监测仪器与实验室分析结果组成一个数据对,比对结果应满足表9-2的要求,6组数据对中合格率应不小于80%。

表 9-2 实际水样比对技术要求

项目	实际水样比对要求	
pH	±0.5	
水温	±0.5℃	
溶解氧	±0.5 mg/L; 溶解氧过饱和时不考核	
电导率	水样浓度 > 100μS/cm	±10%
	水样浓度 ≤ 100μS/cm	±10μS/cm
浊度	浊度 ≤ 30NTU; 浊度 ≥ 1000NTU	不考核
	30NTU < 浊度 ≤ 50NTU	±30%
	50NTU < 浊度 < 1000 NTU	±20%
氨氮	①	
高锰酸盐指数		
总磷		
总氮		
<p>注: ①当 <math>C_x &gt; B_{IV}</math>, 水样比对的相对误差在 ±20% 以内;  当 <math>B_{II} &lt; C_x \leq B_{IV}</math>, 水样比对的相对误差在 ±30% 以内;  当 <math>C_x \leq B_{II}</math>, 水样比对的相对误差在 ±40% 以内;  当自动监测结果和实验室分析结果均 ≤ B II 时, 认定比对实验结果合格。  式中: <math>C_x</math> —— 实验室分析结果;  <math>B</math> —— GB 3838 表 1 中相应的水质类别浓度标准限值。  总氮河流无水质类别标准; 可参考湖库标准。</p>		

## 10 档案与记录

### 10.1 技术档案和运行记录的基本要求

- a) 本站技术档案除验收资料清单中所要求资料外,还应包含本站各类运行记录表格;
- b) 当本站发生变化需要修改技术档案时应经申请允许后再执行,并及时做好归档工作;
- c) 本站各类运行记录应按月进行归档;
- d) 运行记录应清晰、完整,现场记录应在现场及时填写,应能从记录中查阅和了解仪

器设备的使用、维修和性能检验等全部历史资料，与仪器相关的记录可放置在现场并妥善保存。

附录 A 基础设施核查表

表 A-1: 地表水水质自动监测站站房检查表

站点名称:

检查单位:

检查时间:

检查内容	检查项目名称	技术要求	是否符合要求 (是打√, 否打×)	备注
监测站房 要求	基本情况	是否进行站点论证, 并出具论证报告。		
		站房类型: <input type="checkbox"/> 固定式水站 <input type="checkbox"/> 简易式水站 <input type="checkbox"/> 小型式水站 <input type="checkbox"/> 浮船式水站 <input type="checkbox"/> 水上固定平台		说明:
		施工单位资质审查, 提供建设合同及设计图纸。		
		站房能抵御 100 年一遇的洪水, 同时能提供站房与被测河道(湖库)位置平面示意图。		
	面积	水站仪器间面积_____m <sup>2</sup> , 净高_____m。		
		水站安装仪器的单面连续墙面的净长度_____ m。		
		水站质控间面积_____m <sup>2</sup> 。		
		水站值班室面积_____m <sup>2</sup> 。		
	结构	水站为砖房的, 使用年限应满足至少 50 年, 抗震基本烈度为 7 度。		
		水站为轻钢结构的, 站房内部进行隔热保温处理, 钢架结构站房夹层应采用保温防火材质, 地板应具有防滑设计。		
	安全	站房外应设有院墙或一定的防护设施。		

检查内容	检查项目名称	技术要求	是否符合要求 (是打√, 否打×)	备注
		站房应设火灾自动报警及自动灭火装置;火灾自动报警系统的设计应符合《火灾自动报警系统设计规范》(GB 50116)的规定;配置的自动灭火装置且具有国家强制性产品认证证书。		
		站房内应至少配置感烟探测器,宜采用感烟与感温两种探测器组合。		
		站房应设置防盗措施,门窗加装防盗网或红外报警系统。		
		站房大门设置门禁装置。		
	周围环境	站房周围水泥地面、平整干净、利于排雨水,适当绿化。		
	站房内部配置	应在站房指定位置预留进样水管口和排出水水管口、自来水管手阀接口。		
		预留地线汇流排或接地箱。		
		潜水泵电缆线和进样水管同时从预留进样水管口引入仪器间。		
		质控间配置不小于120L的冷藏柜一台。		
		质控室内应配有防酸碱化学实验台、洗涤台、上下水和冷藏柜。		
		仪器间应配置办公桌椅及文件柜一套。		
		仪器室应安装排风换气装置,保障空气通畅。		
		室内地面应可以防水、防滑,最好铺设防滑地面砖,应留有地漏和排水系统相连。		
道路	路况	与干线公路相通,通往水质自动监测站应有硬化道路,路宽≥3m,站房前有适量空地停放车辆。		
暖通	空调	空调具有来电自启动功能。		
		空调室外机应加装防盗网或其他安全保障措施。		
	暖气	北方固定站应有取暖设施,室内温度要求18-28℃之间。		
	去湿	室内注意防潮,南方和沿海地区必要时安装除湿装置,室内湿度要求60%以下。		

检查内容	检查项目名称	技术要求	是否符合要求 (是打√, 否打×)	备注
照明	室内照明	站房每 20m <sup>2</sup> 配 2 盏 40W 节能日光灯。		
		仪器间墙面设置至少 3 个五孔插座。		
供电	电源容量	主电源 380V 交流电、三相四线制、频率 50Hz。		
		电源总容量应大于站房全部用电设备实际用量的 1.5 倍。		
		供电稳定, 电源引入符合国标, 并提供站房主电源线缆布置图。		
	站房配电	监测仪器室内为水质自动监测系统配置专用动力配电箱。		
		电源分相使用, A 相: 照明、暖通等; B 相: 系统、仪器; C 相: 水泵及其他。		
		电源系统配备 UPS 和三相稳压电源, 备用电池应保证突然断电后各自动分析仪能继续完成一个测量周期。		
		配电箱进行重复接地, 零地相位差为零。		
总电源接入处和配电箱内应安装电源防雷保护装置。				
电源动力线和通讯线、信号线具备屏蔽功能, 分开铺设, 以免产生电磁干扰。				
通讯	网络	水站网络通讯建设应以光纤/ADSL 有线网络为主。确实无法满足的, 可选用无线网络进行传输, 带宽不低于 20M, 满足监测数据传输要求。		
防雷	防雷要求	站房和供电设施应设置防雷设施, 设施具备三级电源防雷和通讯防雷功能, 应符合《建筑物防雷设计规范》(GB50057-2010) 的要求。		
		对建筑物电力线(二级)、通讯线路(光缆、电话)雷电入侵防护, 安装防雷保护器, 具有三级防雷装置。		
		提供具资质单位出具的防雷检测报告, 并对避雷针的接地装置, 每 5 年监测一次接地电阻值。		
	防雷保护	加装电源防雷保护器。		
		加装通讯网络、电话防雷保护器。		

检查内容	检查项目名称	技术要求	是否符合要求 (是打√, 否打×)	备注
		审核水电站系统的避雷和地线设计图纸, 并提供资质单位具体的检查和检测报告。		
接地	接地阻值	按地线制作要求作好地线, 接地电阻小于 10Ω, 仪器设备接地电阻小于 4Ω。		
	接地端子	仪器间在指定的位置留有地线汇流排(端子)。在电源箱内预留至少 3 个接地端子。		
视频监控	视频功能要求	视频监控设备分别安装在站房外取水口、站房外、站房仪器室三处位置, 其设备应满足总站下发的文件要求。		
		视频监控单元应具备实时监控功能、云台操作功能、录像存储功能、语音监听功能和简单的远程维护功能。		
		可通过平台软件对前端设备进行校时、重启、修正参数、软件升级、远程维护等操作。		
		视频监控支持前端存储和中心存储, 前端存储至少满足 30 天的存储能力。		
		网络红外球形摄像机带云台、带红外功能。		
	高清网络摄像机应选用可接驳符合 ONVIF、PSLA、RTSP 标准及众多主流厂商的网络摄像机; 支持不低于 200 万像素高清网络视频的预览、存储和回放; 支持 IPC 集中管理; 支持智能搜索、回放及备份。			
	视频监控布设	站房外取水口: 安装在靠近取水口岸边, 安装高度应满足 50 年一遇的防洪要求, 固定监控视角, 用于监控取水口及站房周边情况; 视频照射距离≥50m。		
站房周围环境: 应安装网络红外球型摄像机, 可监控站房周围环境, 视频照射距离≥200m。				
站房仪器室: 安装于站房仪器室内, 固定监控视角且范围可覆盖仪器室内部所有仪器设备, 视频照射距离≥30m。				
检查结论				

表 A-2：地表水水质自动监测站采水设施检查表

站点名称：

检查单位：

检查时间：

检查内容	检查项目名称	技术要求	是否符合要求 (是打√, 否打×)	备注	
采水单元	采水方式	采水方式：_____		此处说明采水方式	
	采水施工	提供采水设计方案和工程图纸。			
		如采水装置位于航道，应设有警示标识。			
		采水管室外部分埋设或加保护管明铺。			
		北方地区应有防冻保温措施，如增设伴热带等。			
		采样装置的吸水口应设在水下 0.5~1 米范围内，并能够随水位变化适时调整位置。			
	采水泵	管路敷设于预留的地沟内，上部设置水泥盖板防止人为踩踏；埋地管路置于镀锌钢管内。			
		采水系统应具备双泵/双管路轮换功能，配置双泵/双管路采水，一用一备。 潜水泵或自吸泵：满足采水距离，采水泵和采水头具备安全的固定方式，能提供最大扬程、电压（380V 或 220V）和所需功率的参数。			
	采水管路	采水管路进入站房的位置应靠近仪器安装墙面的下方，并设保护套管。			
		采水管径应大于 DN25，采用耐用、耐热、耐压及环保材质，不改变水样代表性。			
		采水管路不可加装单向阀等装置，阻碍系统反清洗功能。			
		采水管路应易于拆卸和清洗。			
			采水管道铺设平滑并具有一定坡度，尽可能减少弯头数量，避免管道内部存水。		

检查内容	检查项目名称	技术要求	是否符合要求 (是打√, 否打×)	备注
		采水管路应具有防意外堵塞和方便泥沙沉积后的清洗功能。		
给水	清洁水	站房内引入自来水或井水。		
		供水水量瞬时最大流量 3m <sup>3</sup> /h, 压力不小于 0.05MPa。		
		自来水应引入质控室实验台, 方便洗涤。		
排水	排水管	排水总管径不小于 DN150, 以保证排水畅通。		
		排水总管应防冻保温, 排水口应保持排水通畅。		
		排水管出水口高于河水最高洪水水位。		
		排水直接排入市政管道或敷设排水管道到河流下游, 距采水点下游 20m 以上。		
	生活污水	生活污水排到化粪池、市政管网等专门设施。		
检查结论				



A.1 采水点位与考核断面水质比对结果

水质自动监测站采水点位水质比对结果

水质类别是否一致： <input type="checkbox"/> 一致 <input type="checkbox"/> 不一致 补充说明：																
比对监测结果（单位：mg/L，pH 无量纲）																
次数	采水点位								考核断面							
	水质类别	pH	溶解氧	氨氮	总磷	总氮	高锰酸盐指数	...	水质类别	pH	溶解氧	氨氮	总磷	总氮	高锰酸盐指数	...
1																
2																
3																
4																
5																
注：①采样为每天一次，连续开展 5 天；②河流总氮不进行比对。																

附录 B 仪器调试性能指标要求

仪器名称	技术指标	技术要求		检测方法	备注
水温水质自动分析仪	分析方法	热电阻或热电偶		/	
	检测范围	0℃~60℃, 可调		/	
	准确度	±0.5℃		HJ 915-2017/7.3.3.1	
pH水质自动分析仪	分析方法	玻璃电极法		/	
	检测范围	pH 0~14 (0~40℃), 可调		/	
	准确度	±0.1pH 以内		HJ 915-2017/7.3.3.1	
	重复性	±0.1pH 以内		HJ/T 96-2003/8.3.1	
	响应时间	≤30s		HJ/T 96-2003/8.3.5	
	实际水样比对试验	±0.5pH 以内		HJ/T 96-2003/8.3.8	只测试当前水体
电导率水质自动分析仪	分析方法	电极法		/	
	检测范围	0~500 mS/m (0~40℃), 可调		/	
	准确度	电导率>100μS/cm	±5%	HJ 915-2017/7.3.3.1	采用水体浓度附近的标准溶液
		电导率≤100μS/cm	±5μS/cm		
	重复性	≤5%		HJ/T 97-2003/7.4.1	
	响应时间 (T <sub>90</sub> )	≤30s		HJ/T 97-2003/7.4.4	
	实际水样比对试验	电导率>100μS/cm	±10%	HJ/T 97-2003/7.4.7	只测试当前水体
电导率≤100μS/cm		±10μS/cm			
浊度水质自动分析仪	分析方法	光散射法		/	
	检测范围	0~1000NTU, 可调		/	
	准确度	±10%		HJ 915-2017/7.3.3.1	采用水体浓度附近的标准溶液
	重复性	±5%		HJ/T 98-2003/8.3.1	
	实际水样比对试验	±20%		HJ/T 98-2003/8.3.6	只测试当前水体
溶解氧水质自动分析仪	分析方法	电化学法、荧光法		/	
	检测范围	0~20 mg/L, 可调		/	
	重复性	±0.3mg/L		HJ/T 99-2003/8.3.1	

仪器名称	技术指标	技术要求		检测方法	备注	
	准确度	$\pm 0.3\text{mg/L}$		HJ 915-2017/7.3.3.1		
	响应时间 ( $T_{90}$ )	2min 以内		HJ/T 99-2003/8.3.4		
	实际水样比对 试验	$\pm 0.5\text{mg/L}$		HJ/T 99-2003/8.3.7	只测试当前水体	
高锰酸盐 指数水质 自动分析 仪	分析方法	高锰酸钾氧化法		/		
	检测范围	0~20mg/L, 可调		/		
	准确度	$\pm 10\%$		HJ 915-2017/7.3.3.1	⑥	
	重复性	$\leq 5\%$		HJ 915-2017/7.3.3.2		
	葡萄糖试验	$\pm 5\%$		HJ/T100-2003/9.4. 4		
	检出限	$\leq 0.5\text{mg/L}$		HJ 915-2017/7.3.3.3		
	多点线性核查	零点示值误差	$\pm 1.0\text{mg/L}$		①	
		其他点示值误差	$\pm 10\%$			
		直线相关系数	$\geq 0.98$			
	集成干预检查	$\pm 10\%$		②	浮船站除外	
	加标回收率测 试	80%~120%		③	浮船站除外	
实际水样比对	④		⑤			
氨氮水质 自动分析 仪	分析方法	纳氏试剂分光光度法、水杨酸分光光度法、氨气敏电极法		/		
	检测范围	0~10 mg/L, 可调		/		
	准确度	$\pm 10.0\%$		HJ 915-2017/7.3.3.1	⑥	
	重复性	$\leq 5.0\%$		HJ 915-2017/7.3.3.2		
	检出限	$\leq 0.05\text{mg/L}$		HJ 915-2017/7.3.3.3		
	多点线性核查	零点示值误差	$\pm 0.2\text{mg/L}$		①	
		其他点示值误差	$\pm 10\%$			
		直线相关系数	$\geq 0.98$			
	集成干预检查	$\pm 10\%$		②	浮船站除外	
加标回收率测	80%~120%		③	浮船站除外		

仪器名称	技术指标	技术要求		检测方法	备注	
	试					
	实际水样比对	④		⑤		
总磷水质自动分析仪	分析方法	钼酸铵分光光度法		/		
	检测范围	0~2mg/L, 可调		/		
	准确度	±10%		HJ 915-2017/7.3.3.1	⑥	
	重复性	≤5%		HJ 915-2017/7.3.3.2		
	检出限	≤0.01mg/L		HJ 915-2017/7.3.3.3		
	多点线性核查	零点示值误差	±0.02mg/L		①	
		其他点示值误差	±10%			
		直线相关系数	≥0.98			
	集成干预检查	±10%		②	浮船站除外	
	加标回收率测试	80%~120%		③	浮船站除外	
实际水样比对	④		⑤			
总氮水质自动分析仪	分析方法	过硫酸钾消解-紫外分光光度法		/		
	检测范围	0~20mg/L, 可调		/		
	准确度	±10%		HJ915-2017/7.3.1	⑥	
	重复性	≤5%		HJ915-2017/7.3.2		
	检出限	≤0.1mg/L		HJ915-2017/7.3.3		
	多点线性核查	零点示值误差	±0.3mg/L		①	
		其他点示值误差	±10%			
		直线相关系数	≥0.98			
	集成干预检查	±10%		②	浮船站除外	
	加标回收率测试	80%~120%		③	浮船站除外	
实际水样比对	④		⑤			
蓝绿藻密度水质自动分析仪	分析方法	荧光法		/		
	检测范围	0~200,000 cells/mL				
	准确度	±10%		HJ 915-2017/7.3.3.1	采用水体浓度附近的标准物质或等效物质配置	
	重复性	≤10%		HJ 915-2017/7.3.3.2		
	检出限	≤200 cells/ml		HJ915-2017/7.3.3.3		
叶绿素 a 水	分析方法	荧光法、分光光度法		/		

仪器名称	技术指标	技术要求	检测方法	备注
水质自动分析仪	检测范围	0~500µg/L	/	
	准确度	±10%	HJ 915-2017/7.3.3.1	采用水体浓度附近的标准物质或等效物质配置
	重复性	≤10%	HJ 915-2017/7.3.3.2	
	检出限	≤0.1µg/L	HJ915-2017/7.3.3.3	

① 多点线性核查

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，根据测试结果进行线性拟合，计算拟合曲线的相关系数和每个标液浓度测试的误差值。

② 集成干预检查检测方法

指在采水口处人工采集水样，采集的水样经过 63 µm 筛网过滤，然后沉降 30min，最后采用虹吸方式取上清液摇匀直接经自动分析仪器直接测试，与系统自动测定的结果进行比对，检查系统集成对水质的影响。

$$RE_i = \frac{|A_2 - A_1|}{\frac{A_2 + A_1}{2}} \times 100\%$$

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。

③ 加标回收自动测试检测方法

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计算回收率。

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

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：**当被测水样浓度小于等于分析仪器的 4 倍检出限时，加标量应为分析仪器 4 倍检出限浓度；加标量应尽量与样品待测物含量相等或相近，并注意对样品体积的影响；当被测水样浓度高于分析仪器的 4 倍检出限

仪器名称	技术指标	技术要求	检测方法	备注
<p>时，加标量为水样浓度的 0.5~3 倍。当加标浓度超出分析仪器的量程时，分析仪器自动切换到合适量程进行测试。</p> <p>④ 实际水样比对技术要求</p> <p>注：当 <math>Cx &gt; B_{IV}</math>，水样比对的相对误差在 <math>\pm 20\%</math> 以内；</p> <p>当 <math>B_{II} &lt; Cx \leq B_{IV}</math>，水样比对的相对误差在 <math>\pm 30\%</math> 以内；</p> <p>当 <math>Cx \leq B_{II}</math>，水样比对的相对误差在 <math>\pm 40\%</math> 以内；</p> <p>当自动监测结果和实验室分析结果均 <math>\leq B_{II}</math> 时，认定比对实验结果合格。</p> <p>式中： <math>Cx</math> ——仪器测定浓度；</p> <p><math>B</math> ——GB 3838 表 1 中相应的水质类别标准限值， <math>B_{II}</math>、 <math>B_{IV}</math> 代表 II 类水质、IV 类水质的标准限值。</p> <p>⑤ 实际水样比对检测方法</p> <p>开展实际水样比对，实验室按照国家标准方法开展实验室手工分析，自动监测的结果相对于实验室手工分析结果的相对误差应满足要求。</p> <p>⑥ 高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮准确度采用浓度为跨度值 50% 左右的标准溶液，重复性采用浓度为跨度值 80% 左右的标准溶液。</p>				

# 地表水水质自动监测站 调试报告 (模板)

断面名称:

站点名称:

站点编号:

承建单位:

二〇 年 月 日

注: 本报告内容为参考性内容, 可根据实际需求进行修改。

# 说明

1. 报告内容需填写齐全、清楚、签名清晰。

2. 主要内容至少包括下述内容：

a) 系统及仪器功能检查表；

b) 仪器性能指标测试，主要包括准确度、重复性、检出限、多点线性核查、集成干预检查、实际水样比对等；

c) 系统各单元调试记录。

3. 本报告应作为水站的技术档案进行归档保存。



## C.1 功能核查

表 C-1 系统集成及仪器功能核查表

项目	内容	是否具备功能 (是打√, 否打×)		备注
系统集成功能	系统配有稳压电源、UPS 电源，一旦出现过压或欠压情况，稳压电源可确保站点用电正常；断电后至少能保证仪器完成一个测量周期和数据上传，且待机不少于 1h。			浮船站除外
	系统安装有电源防雷及通讯防雷器，一旦出现雷击时，可通过一级防雷及二级防雷有效地隔断感应雷的伤害。			
	建议系统配备有纯水机并自动为监测设备制备纯水，确保仪器测试时所需纯水。			浮船站除外
	系统通过安装在集成管路里的传感器或其它感应装置，能够对取水是否成功进行判断。			
	能够通过平台远程对系统进行设置，能接受远程控制指令。			
	系统根据设定的清洗周期自动对采水管路、水样箱进行自来水清洗，并生成相关日志。			浮船站除外
	系统能够根据设定周期自动进行高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮水质自动分析仪器加标回收率自动测试功能。			浮船站除外
	系统配备有试剂冷藏装置，除低温析出试剂外其他试剂应处于 4±2℃ 低温保存。			浮船站除外
	系统能根据实际需求实现异常留样，留样后自动密封等；留样器可根据设置条件进行自动留样，留样后自动密封。			小型站、浮船站除外
	具有良好的扩展性和兼容性，能够方便地接入新的监测参数。			小型站、浮船站除外
	监控视频能实现全方位、多视角、全天候式监控，视频图像是否清晰，满足 1 个月的存储能力。			
	检查浮船站蓄电池充电是否正常。			
船体是否具有一定的保温和防晒措施，当温度高于				

项目	内容	是否具备功能 (是打√, 否打×)		备注
	45℃应发出高温报警。			
	浮船站舱室出现漏水时是否能够发出水浸报警。			
	当船体周边有人或物非法接近时能否发出非法接近报警, 当舱门被非法开启时, 能否发出开舱报警, 同时视频监控单元能否进行视频录制。			
	浮船站是否配备3套以上的水上救生用品(救生衣和救生圈)。			
控制软件功能	发生采水故障时能否记录信息并上传平台。			
	仪器及采配水部件发生故障时能否记录信息并上传平台。			
	超量程时能否报警, 能否记录异常信息并上传平台。			
	超标报警时能否报警, 能否记录异常信息并上传平台。			
	缺试剂报警时能否报警, 能否记录异常信息并上传平台。			
	能够保存仪器关键参数并能够上传至平台。			
	能够保存高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮水质自动分析仪器过程日志并能够上传至平台。			
	能够保存系统过程日志, 并能够上传至平台。			
	能够记录环境参数并能够上传至平台。			
	浮船站控制单元是否能够采集蓄电池组电量信息, 当电量低于20%时是否进行报警。			
采集的数据是否添加标识。				
仪器功能	仪器可自行设定自动标样核查周期, 并根据周期自动进行标样核查、零点漂移、跨度漂移测试。			
	高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮水质自动分析仪可自动进行空白校准和标样校准。			
	仪器可根据测试结果自动判别选择最佳量程进行测试, 自动切换到高量程或低量程重新对水样进行测试。			
	仪器具有异常信息记录、上传功能, 如零部件故障、超量程报警、超标报警、缺试剂报警等信息。			
	高锰酸盐指数、氨氮、总磷和总氮水质自动分析仪器			

项目	内容	是否具备功能 (是打√, 否打×)		备注
	测试过程日志记录及关键参数记录。			
	断电再度通电后自动排空水样和试剂、自动清洗管路、自动复位到待机状态的功能。			
	仪器具有 RS-232、RS-485 或 TCP/IP 标准通讯接口。			
	水质自动分析仪器具备 1 小时 1 次的监测能力。			

C.2 自动站仪器性能考核结果

表 C-2 仪器调试性能考核结果

站点名称:		站房类型:		测试时间:	
监测项目	性能指标	测试结果	技术要求	考核结果 (合格√, 不合格×)	
	准确度				
	重复性				
	检出限				
	...				
监测项目	性能指标	测试结果	技术要求	考核结果 (合格√, 不合格×)	
	准确度				
	重复性				
	检出限				
	...				

测试人:

复核人:

审核人:

表 C-3 仪器准确度考核原始记录表

本站名称:	断面名称:	断面编码:
仪器名称:	仪器型号:	仪器编号:
测试时间:	温度:	湿度:
测定次数	仪器测定值 (mg/L)	标准溶液浓度 (mg/L)
1		
2		
3		
4		
5		
6		
平均值		
相对误差		
技术要求		
结果判定 (合格√, 不合格×)		

测试人:

复核人:

审核人:

表 C-4 仪器重复性考核原始记录表

本站名称:	断面名称:	断面编码:
仪器名称:	仪器型号:	仪器编号:
测试时间:	温度:	湿度:
测定次数	仪器测定值 (mg/L)	标准溶液浓度 (mg/L)
1		
2		
3		
4		
5		
6		
平均值		
相对标准偏差		
技术要求		
结果判定 (合格√, 不合格×)		

测试人:

复核人:

审核人:

表 C-5 仪器检出限考核原始记录表

水站名称:	断面名称:	断面编码:
仪器名称:	仪器型号:	仪器编号:
测试时间:	温度:	湿度:
测定次数	仪器测定值 (mg/L)	标准溶液浓度 (mg/L)
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
标准偏差		
检出限		
技术要求		
结果判定 (合格√, 不合格×)		

测试人:

复核人:

审核人:

表 C-6 多点线性核查考核原始记录表

水站名称:	断面名称:	断面编码:	仪器名称:
仪器型号:	仪器编号:	测试时间:	温湿度:
测定次数	标准溶液浓度 (mg/L)	仪器测定值 (mg/L)	准确度
1			
2			
3			
4			
相关系数 $\gamma$			
技术要求	(相关系数及准确度)		
结果判定 (合格√, 不合格×):			

测试人:

复核人:

审核人:

表 C-7 加标回收率自动测试记录表

仪器编号:		测试时间:		温度:		湿度:	
加标回收率 技术要求		是否合格 (合格√, 不合格×)					

表 C-8 集成干预检查实验考核原始记录表

系统测试结果 (mg/L)		仪器测试结果 (mg/L)		相对偏差		技术要求		是否合格 (合格√, 不合格×)	
------------------	--	------------------	--	------	--	------	--	------------------	--

表 C-9 仪器实际水样比对实验考核原始记录表

系统测试结果 (mg/L)		实验室测试结果 (mg/L)		相对误差		技术要求		是否合格 (合格√, 不合格×)	
------------------	--	-------------------	--	------	--	------	--	------------------	--

### C.3 系统调试记录

项目		核查结果 (合格√, 不合格×)		
<b>采配水单元</b>				
采水泵、增压泵、空压机、除藻单元、液位计、各阀门、液位开关、压力开关、匀化装置等部件工作状态是否正常				
采配水管路有无漏液, 常规五参数检测池、预处理水箱等排水是否彻底, 有无残留				
清洗管路有无漏液, 自动反(吹)清洗是否正常				
<b>控制单元</b>				
VPN 设备、光纤收发器、无线模块连接是否正确				
单点控制命令是否执行	水泵启动		自来水清洗	
	零点核查		跨度核查	
	加标回收率测试		停止仪器测试	
	仪器初始化(清洗)		留样器启动	
检查数据标识是否符合要求	周期数据		低于检出限数据	
	超跨度数据		异常数据	
	维护数据			
是否采集仪器关键参数, 并检查与仪器设置是否一致	消解温度		消解时间	
	显色时间		显色温度	
	校准系数		测量信号值	
	曲线斜率		曲线相关系数	
是否采集报警信息, 并检查与仪器实际运行情况是否一致	曲线截距			
	缺试剂报警		缺水样报警	
	缺蒸馏水报警		超量程告警	
	缺标液报警		传感器异常	
	试剂余量报警		部件异常	
	信号异常		浮船站低电量报警	
<b>辅助单元</b>				
废液收集装置或废液自动处理装置能力是否满足要求				
安防、温湿度传感器等是否正常				
稳压电源是否正常				
UPS 是否正常				
设定自动留样阈值, 验证自动留样器是否启动工作				



留样完毕后留样瓶能否自动密封					
<b>联网调试</b>					
确认水站与中心平台通讯链路是否正常，能够远程查看数据					
检查现场 端能否执 行平台反 控指令	启动采水		清洗管路		
	水样测试		零点核查测试		
	加标回收率测试		跨度核查测试		
	远程调整摄像头角度				
关键参数 上传是否 正确	消解温度		消解时间		
	显色时间		静置时间		
	量程上限		校准系数		
	工作曲线		相关系数		
	测试信号值		仪器跨度值		
能否远程 查看报警 信息	缺试剂报警		缺水样报警		
	缺蒸馏水报警		超量程告警		
	缺标液报警		传感器异常		
	漏液告警		部件异常		
	信号异常		量程切换报警		
能否支持远程设置仪器关键参数					
检查仪器、控制单元及平台监测数据是否一致					
远程查看系统日志，确认与控制单元信息是否一致					
远程查看仪器日志，确认与控制单元信息是否一致					
能够远程查看现场端运行状态					
能够远程查看试剂余量，远程查看结果与现场试剂余量是否一致					
监测数据 标识是否 正确	正常		超上限		
	超下限		电源故障		
	仪器故障		仪器通信故障		
	仪器离线		取水点无水样		
	手工输入数据		维护调试数据		
能否远程 查看现场 运行状态	离线		待机		
	测量		维护		
	清洗		故障		
	校准		标样核查		
能否远程查看现场门禁记录信息					

附录 D 系统集成与仪器关键参数统计表

设备名称	关键参数名称	参数设置		备注	
系统集成	采水时长				
	超声波时间				
	沉降时间				
	清洗时间				
高锰酸盐指数 (ORP 电极或光度滴定法)	跨度值				
	样品体积/次				
	消解液体积/次				
	氧化剂体积/次				
	还原液体积/次				
	消解时间及温度				
	工作曲线一	标液浓度		信号值	
	曲线方程:				
	工作曲线二	标液浓度		信号值	
	曲线方程:				
空白信号					
校准系数					
测量量程					
测量精度					
测量检出限					
高锰酸盐指数 (消解-比色法)	跨度值				
	样品体积/次				
	消解液体积/次				
	氧化剂体积/次				
	还原液体积/次				
	显色剂体积				

	消解时间及温度			
	显色时间及温度			
	工作曲线一	标液浓度	信号值	
		曲线方程:		
	工作曲线二	标液浓度	信号值	
		曲线方程:		
空白信号				
校准系数				
测量量程				
测量精度				
测量检出限				
总磷（钼酸铵光度法）	跨度值			
	样品体积/次			
	消解液体积/次			
	还原液体积/次			
	显色剂体积/次			
	消解时间及温度			
	显色时间及温度			
	工作曲线一	标液浓度	信号值	
		曲线方程:		
	工作曲线二	标液浓度	信号值	

		曲线方程:		
	空白信号			
	校准系数			
	测量量程			
	测量精度			
总氮(碱性过硫酸钾-紫外光度法)	测量检出限			
	跨度值			
	样品体积/次			
	消解液体积/次			
	调节液体积/次			
	中和液体积/次			
	消解时间及温度			
	工作曲线			
	工作曲线方程			
	空白信号			
	校准系数			
	测量量程			
	测量精度			
测量检出限				
总氮(碱性过硫酸钾-还原显色法)	跨度值			
	样品体积/次			
	消解液体积/次			
	缓冲液体积/次			
	中和液体积/次			
	显色剂体积/次			
	消解时间及温度			
	显色时间及温度			
	工作曲线一	标液浓度	信号值	
		曲线方程:		
	工作曲线二	标液浓度	信号值	

	曲线方程:			
	空白信号			
	校准系数			
	测量量程			
	测量精度			
	测量检出限			
氨氮（水杨酸比色法）	跨度值			
	样品体积/次			
	显色剂体积/次			
	氧化剂体积/次			
	中和液体积/次			
	吸收液体积/次			
	消解时间及温度			
	显色时间及温度			
	工作曲线一	标液浓度	信号值	
	曲线方程:			
	工作曲线二	标液浓度	信号值	
曲线方程:				
空白信号				
校准系数				
测量量程				
测量精度				
测量检出限				
氨氮（纳氏试剂法）	跨度值			
	样品体积/次			
	显色剂体积/次			
	中和液体积/次			
	吸收液体积/次			
	消解时间及温度			
	显色时间及温度			

	工作曲线一	标液浓度	信号值	
		曲线方程:		
	工作曲线二	标液浓度	信号值	
		曲线方程:		
	空白信号			
浓度系数				
测量量程				
测量精度				
测量检出限				
氨氮（电极法）	跨度值			
	样品体积/次			
	标样一体积/次			
	标样二体积/次			
	调节液体积/次			
	反应时间及温度			
	工作曲线一	标液浓度	信号值	
		曲线方程:		
	工作曲线二	标液浓度	信号值	
曲线方程:				
空白信号				
校准系数				

---

	测量量程		
	测量精度		
	测量检出限		

# 地表水水质自动监测站 试运行报告 (模板)

报告编号:

站点名称:

断面名称:

断面编号:

承建单位:

二〇 年 月 日

注: 本报告内容为参考性内容, 可根据实际需求进行修改。



---

## 说明

1.报告内容需填写齐全、清楚、签名清晰。

2.主要内容至少包括下述内容：

- a) 试运行期间质控数据；
- b) 试运行期间数据有效率统计；
- c) 试运行期间日报、月报；
- d) 试运行维护计划与质控计划；
- e) 试运行维护情况。

## 一、概述

## 二、试运行情况

### 1. 维护计划与质控计划

### 2. 质控测试情况

站点名称:		断面名称:		断面编码:
监测项目	性能指标	结果	技术要求	考核结果 (合格√, 不合格×)
	数据有效率			
	每日质控			
	多点线性核查			
	实际水样比对			
	集成干预检查			
	加标回收率			
	...			
监测项目	性能指标	结果	技术要求	考核结果 (合格√, 不合格×)
	数据有效率			
	每日质控			
	多点线性核查			
	实际水样比对			
	集成干预检查			
	加标回收率			
	...			

注：①试运行期间数据有效率评价参考《地表水水质自动监测站运行维护技术规定（征求意见稿）》的相关要求；

②：每日质控指每日开展的零点核查、跨度检查、24 小时零点漂移和跨度漂移的质控措施。

### 3. 试运行情况

## 三、存在问题与改进方案

## 四、质控数据原始记录表

### 1. 原始记录

表 E-1 每日质控测试记录表

站点名称：			断面名称：		断面编码：	
仪器名称：			仪器型号：		仪器编号：	
零点核查液浓度：		跨度核查液浓度：		跨度值：		通过率：
时间	测试结果	示值误差	零点漂移	测试结果	示值误差	跨度漂移

测试人：    复核人：    审核人：

注：①每日质控指每日开展的零点核查、跨度检查、24 小时零点漂移和跨度漂移的质控措施；

②通过率指每日质控通过次数/总每日质控次数。

表 E-2 多点线性核查考核原始记录表

本站名称:	断面名称:	断面编码:	仪器名称:
仪器型号:	仪器编号:	测试时间:	温湿度:
测定次数	标准溶液浓度 (mg/L)	仪器测定值 (mg/L)	准确度
1			
2			
3			
4			
相关系数 $\gamma$			
技术要求	(相关系数及准确度)		
结果判定 (合格√, 不合格×):			

测试人:

复核人:

审核人:

表 E-3 集成干预检查实验考核原始记录表

本站名称:		断面名称:			断面编码:	
监测项目	监测时间	系统测试结果 (mg/L)	仪器测试结果 (mg/L)	相对偏差	技术要求	是否合格(合格√, 不合格×)

测试人:

复核人:

审核人:

表 E-4 加标回收率自动测试记录表

水站名称:	断面名称:	断面编码:	仪器型号:	
仪器编号:	测试时间:	温度:	湿度:	
样品体积 (mL)	加标样		加标前样品测定结果(mg/L)	加标后样品测定结果(mg/L)
	加标液浓度 (mg/L)	加标体积 (mL)		
加标回收率				
技术要求				
是否合格 (合格√, 不合格×)				

测试人:

复核人:

审核人:

表 E-5 仪器实际水样比对实验考核原始记录表

水站名称:		断面名称:			断面编码:	
监测项目	监测时间	系统测试结果	实验室测试结果	相对误差	技术要求	是否合格 (合格√, 不合格×)

测试人:

复核人:

审核人:

## 2. 水质试运行报表

表 E-6 试运行期间数据报表

水质名称							统计日期					
测试时间	水温 (°C)	pH	溶解氧 (mg/L)	电导率 (uS/cm)	浊度 (NTU)	氨氮 (mg/L)	高锰酸盐指数 (mg/L)	总磷 (mg/L)	总氮 (mg/L)	叶绿素 a (µg/L)	蓝绿藻密度 (cells/mL)	...
...												

## 3. 易耗品更换记录表

E-7 易耗品更换记录表

设备名称		规格型号		设备编号	
序号	易耗品名称	规格型号	单位	数量	更换原因说明 (备注)
维护保养人:		时间:		核查人:	时间:

#### 4. 系统故障统计表

E-8 系统故障统计表

设备名称		规格型号		设备编号	
序号	故障时间	故障名称	故障原因	修复时间	备注
维护保养人:		时间:		核查人:	

#### 5. 试剂及标准溶液更换记录表

E-9 试剂更换记录表

仪器名称	试剂名称	更换时间	配制时间	试剂体积	配制人员	更换人员
维护保养人:		时间:		核查人:		时间:

E-10 标准溶液更换记录表

设备名称		规格型号		设备编号			
序号	试剂名称	标准样品浓度	配制时间	更换时间	数量	配制人员	更换人员
维护保养人:		时间:		核查人:		时间:	

# 地表水水质自动监测站 验收监测报告 (模板)

报告编号:

站点名称:

断面名称:

断面编号:

二〇 年 月 日

注: 本报告内容为参考性内容, 可根据实际需求进行修改。



## 一、概述

## 二、验收监测要求

本次标准溶液考核结果需符合表 F-1 要求，实际水样比对需符合表 F-2 的要求。

表 F-1 标准溶液考核技术要求

监测参数	示值误差	
pH	±0.15 pH	
溶解氧	±0.3 mg/L	
电导率	标准溶液值 > 100 μS/cm	±5%
	标准溶液值 ≤ 100 μS/cm	±5 μS/cm
浊度	浊度 ≤ 30 NTU；浊度 ≥ 1000 NTU	不考核
	30 NTU < 浊度 ≤ 50 NTU	±15%
	50 NTU < 浊度 < 1000 NTU	±10%
叶绿素 a	零点绝对误差应为 ≤ 3 倍检出限，其他点相对误差应 ≤ ±5%，线性相关系数应 ≥ 0.993	
蓝绿藻密度		
氨氮	±10%	
高锰酸盐指数	±10%（非浮船站）	±15%（浮船站）
总磷	±10%	
总氮	±10%	

表 F-2 实际水样比对技术要求

项目	实际水样比对要求	
pH	±0.5	
水温	±0.5℃	
溶解氧	±0.5 mg/L；溶解氧过饱和时不考核	
电导率	水样浓度 > 100 μS/cm	±10%
	水样浓度 ≤ 100 μS/cm	±10 μS/cm
浊度	浊度 ≤ 30 NTU；浊度 ≥ 1000 NTU	不考核
	30 NTU < 浊度 ≤ 50 NTU	±30%
	50 NTU < 浊度 < 1000 NTU	±20%
氨氮	①	
高锰酸盐指数		
总磷		
总氮		
注：①当 $C_x > BIV$ ，水样比对的相对误差在 ±20% 以内；		

当  $B_{II} < Cx \leq B_{IV}$ ，水样比对的相对误差在±30%以内；  
 当  $Cx \leq B_{II}$ ，水样比对的相对误差在±40%以内；  
 当自动监测结果和实验室分析结果均≤B II时，认定比对实验结果合格。  
 式中： $Cx$ ——实验室分析结果；  
 $B$ ——GB 3838 表 1 中相应的水质类别浓度标准限值。  
 总氮河流无水质类别标准，可参考湖库标准。

### 三、 监测结果

表 F-3 监测仪器标准溶液考核原始记录表

序号	监测项目	标准溶液浓度	仪器测试结果	相对误差	合格与否
1	pH				
2	溶解氧				
3	电导率				
4	浊度				
5	高锰酸盐指数				
6	氨氮				
7	总磷				
8	总氮				
9	...				

表 F-4 实际水样比对检测原始记录表

序号	监测项目	自动测试结果	实验室测试结果	相对误差	合格与否
1	水温				
2	pH				
3	溶解氧				
4	电导率				
5	浊度				
6	高锰酸盐指数				
7	氨氮				
8	总磷				
9	总氮				
	...				

### 四、 验收监测比对原始记录（由具备资质的实验室提供）

# 地表水水质自动监测站 验收报告

项目编号:

站点名称:

断面名称:

断面编号:

承建单位:

二〇 年 月 日

注: 本报告内容为参考性内容, 可根据实际需求进行修改。

# 目 录

- 1、概述
- 2、水质自动监测站概况
  - 2.1 地理位置、经纬度、周边情况及水文情况
  - 2.2 水站仪器设备配置、仪器型号、编号、供货厂家说明
- 3、合同完成情况说明
- 4、仪器设备安装调试情况
- 5、试运行考核情况
  - 5.1 试运行质控情况
  - 5.2 水站运行情况
    - 5.2.1 子站与监控中心的数据传输情况
    - 5.2.2 系统仪器设备故障情况和故障次数统计
    - 5.2.3 试运行期间出现的问题
- 6、验收监测情况
- 7、结论和建议

---

## 附件

- (1) 责任环境保护行政主管部门出具的站房和采水设施验收报告（浮船站除外）；
- (2) 水站地理位置、经纬度、周边支流汇入及污染源情况、水文情况、点位水系图等资料；
- (3) 责任环境保护行政主管部门出具的水站监测点位论证报告；
- (4) 水站基础设施核查报告（浮船站除外）；
- (5) 仪器适用性检测报告；
- (6) 到货签收表；
- (7) 水站安装调试报告（含功能检查报告、仪器设备调试记录、集成及辅助单元调试记录等）；
- (8) 系统集成及仪器关键参数记录表（主要包括集成采配水关键参数及仪器的关键参数和信息）；
- (9) 水站试运行报告；
- (10) 水站验收监测报告；
- (11) 仪器说明书及水站维护手册；
- (12) 水站运行维护方案及计划；
- (13) 水站技术档案，包括但不限于下列内容：
  - a) 现场仪器设备维护记录；
  - b) 系统集成及仪器的配置及关键参数记录；
  - c) 水站故障统计表。
- (14) 保障制度，包括但不限于下列内容：
  - a) 水站运行维护管理制度；
  - b) 水站运行管理人员岗位职责；
  - c) 水站质量管理保障制度；
  - d) 水站岗位培训及考核制度；
  - e) 水站建设、运行维护和质量控制的档案管理制度。
- (15) 固定资产登记

附录 H 地表水水质自动监测站固定资产卡

地表水水质自动监测站固定资产卡

卡片编号：\_\_\_\_\_

日期：\_\_\_\_\_

水站名称		所属流域		
断面名称		断面编码		
行政区		运维机构名称		
联系人		联系电话		
传真		邮政编码		
联系地址				
所属项目名称				
经费来源		总投资		
合同号		验收日期		
设备/设施名称	规格型号	安装时间	数量（台/套）	费用（万元）
站房				
常规五参数水质自动分析仪				
叶绿素 a 水质自动分析仪				
蓝绿藻密度水质自动分析仪				
氨氮水质自动分析仪				
高锰酸盐指数水质自动分析仪				
总氮水质自动分析仪				
总磷水质自动分析仪				
留样单元				
采水单元				
配水单元				
控制单元				
质控单元				
VPN 通讯系统				
...				

## 附录 I 实际水样比对——实验室分析方法

### I.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。

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

#### I.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。

#### I.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。

I.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（I.2.2.3）和少量高锰酸钾溶液（I.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。

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

I.2.2.3 硫酸：1+3 溶液。

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

I.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。

I.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℃ 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℃ 保存。或购买有证标准溶液。

I.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 (I.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。

I.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。

I.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 (I.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。

### I.2.3 仪器和设备

I.2.3.1 沸水浴装置。

I.2.3.2 250 mL 锥形瓶。

I.2.3.3 25 或 50 mL 酸式滴定管 (数字滴定仪)。

I.2.3.4 定时钟。

I.2.3.5 常用的实验室仪器和设备

### I.2.4 分析测试

#### I.2.4.1 空白试验

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

#### I.2.4.2 高锰酸钾标准溶液的标定

将空白试验 (I.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 (I.2.2.6)。用高锰酸钾溶液 (I.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 (I.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。

I.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 (I.2.2.3), 准确加入 10.00 mL 高锰酸钾溶液 (I.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。

I.2.4.4 取出锥形瓶后, 趁热加入 10.00 mL 草酸钠溶液 (I.2.2.6), 摇匀后溶液变为无色。立即用高锰酸钾溶液 (I.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 (I.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)。



#### I.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:  $V_1$ ——样品滴定 (I.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 (I.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:  $V_0$ ——空白试验 (I.2.4.1) 时, 消耗高锰酸钾溶液体积, mL;

$V_3$ ——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  $\geq 100$  mg/L 时, 保留三位有效数字。

### I.2.5 质量保证和质量控制

#### I.2.5.1 实验室空白

每批次 ( $\leq 20$  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。

#### I.2.5.2 精密度控制

每批次 ( $\leq 20$  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  $\leq 2.0$  mg/L 时, 平行双样测定结果的相对偏差应  $\leq 25\%$ , 样品含量  $> 2.0$  mg/L 时, 平行双样测定结果的相对偏差应  $\leq 20\%$ 。

#### I.2.5.3 准确度控制

每批次 ( $\leq 20$  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之内。

### I.3 高锰酸盐指数的测定 (碱性法)

#### I.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。

### I.3.2 试剂

同酸性法。

### I.3.3 仪器和设备

同酸性法。

### I.3.4 分析测试

I.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（I.2.2.4），摇匀。准确加入 10.00 mL 高锰酸钾溶液（I.2.2.8）。

I.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。

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

I.3.4.4 趁热迅速用高锰酸钾溶液（I.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。

### I.3.4.5 结果表示

同酸性法。

### I.3.5 质量保证和质量控制

同酸性法。

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

### I.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）。

### I.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。

#### I.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。

#### I.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。

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

I.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 ( $\text{KOH}$ )，溶于 50 mL 水中，冷却至室温。

取 5.0 g 碘化钾 ( $\text{KI}$ )，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 ( $\text{NaOH}$ )，溶于 50 mL 水中，冷却至室温。

称取 7.0 g 碘化钾 ( $\text{KI}$ ) 和 10.0 g 碘化汞 ( $\text{HgI}_2$ )，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  $\text{HgCl}_2\text{-KI-KOH}$  溶液时务必控制  $\text{HgCl}_2$  的加入量，至微量  $\text{HgI}_2$  红色沉淀不再溶解时为止；配制 100 mL 纳氏试剂所需  $\text{HgCl}_2$  与  $\text{KI}$  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  $\text{HgI}_2$  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。

I.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 ( $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 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。

I.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 ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于水中，稀释至 100 mL。

I.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。

#### I.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。

#### I.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。

#### I.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。

#### I.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。

#### I.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 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 优级纯, 在  $100^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$  干燥 2 h), 溶于水中, 移入 1000 mL 容量瓶中, 稀释至标线, 可在  $2^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$  条件下保存 30 d。也可使用国家有证标准物质。

#### I.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。

### I.4.3 仪器和设备

I.4.3.1 可见分光光度计: 具 20 mm 比色皿。

I.4.3.2 具塞磨口玻璃比色管: 50 mL。

I.4.3.3 一般实验室常用仪器和设备。

### I.4.4 前处理

I.4.4.1 取适量样品调节 pH 值至中性。

I.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)  $\sim$  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。

### I.4.5 分析测试

#### I.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 μg、5.0 μg、10.0 μg、20.0 μg、40.0 μg、60.0 μg、80.0 μg 和 100 μg，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 (I.4.2.4 a) ) 或 1.0 mL (I.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 (μg) 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 浓度点在內至少 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。

#### I.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 II 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。

#### I.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。

#### I.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 $\geq 10.0$  mg/L 时，保留三位有效数字。

#### I.4.6 质量保证和质量控制

I.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 $\leq 0.060$ 。

I.4.6.2 精密度控制：每批样品（ $\leq 20$  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 $\leq 1.0$  mg/L 时，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ ；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 $\leq 15\%$ 。

I.4.6.3 准确度控制：每批次样品（ $\leq 20$  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范围内。样品含量 $\leq 1.0$  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%。

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

### I.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。

### I.5.2 试剂

I.5.2.1 硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）：密度为 1.84 g/mL。

I.5.2.2 硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）：1+1。

I.5.2.3 硫酸：c（ $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ ） $\approx 1$  mol/L。

将 27 mL 硫酸（2.1）加入到 973 mL 水中。

I.5.2.4 过硫酸钾：50 g/L 溶液。

将 5 g 过硫酸钾（ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）溶解于水，并稀释至 100 mL。

I.5.2.5 抗坏血酸：100 g/L 溶液。

溶解 10 g 抗坏血酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）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。

I.5.2.6 钼酸盐溶液

溶解 13 g 钼酸铵[ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]于 100 mL 水中，溶解 0.35 g 酒石酸锑钾[ $\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ]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（I.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。

I.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。

I.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。

I.5.2.9 磷标准贮备溶液

称取  $0.2197 \pm 0.001$  g 于  $110^\circ\text{C}$  干燥 2h 在干燥器中放冷的磷酸二氢钾（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ），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（I.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。

#### I.5.2.10 磷标准使用溶液

将 10.0 mL 的磷标准贮备溶液 (I.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。

#### I.5.2.11 浊度-色度补偿液

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

I.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和分析试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

### I.5.3 仪器和设备

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

I.5.3.2 50 mL 比色管。

I.5.3.3 分光光度计。

I.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。

### I.5.4 前处理

取 25.0 mL 样品于 50mL 比色管中 (I.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。

### I.5.5 分析测试

#### I.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。

#### I.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 (I.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 (I.5.3.1) 中加热, 待压力达到 1.1  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , 相应温度为 120 $^{\circ}\text{C}$  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 (I.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 (I.5.2.5) 混匀, 30 s 后加 2 mL 钼酸盐溶液 (I.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 (I.5.5.2 (4)) 上查得磷的含量。

注 2: 室温低于 13 $^{\circ}\text{C}$  时, 可在 20 $^{\circ}\text{C}$ ~30 $^{\circ}\text{C}$  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 (I.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 (I.5.2.10)。加水至 25 mL。然后按测定步骤 (I.5.5.2 a、I.5.5.2 b 和 I.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。

### I.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， $\mu\text{g}$ ；

V——测定用试样体积，mL。

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。

### I.5.6 质量保证和质量控制

I.5.6.1 实验室空白：每批样品 ( $\leq 20$  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。

I.5.6.2 校准曲线：线性相关系数应达到 0.999 以上。

I.5.6.3 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。

I.5.6.4 精密度控制：每批样品 ( $\leq 20$  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  $\leq 0.03 \text{ mg/L}$  时，平行双样测定结果的相对偏差应  $\leq 25\%$ ；当样品含量  $> 0.03 \text{ mg/L}$  时，平行双样测定结果的相对偏差应  $\leq 10\%$ 。

I.5.6.5 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  $\leq 0.03 \text{ mg/L}$  时，加标回收率为 70%~130%；样品含量  $> 0.03 \text{ mg/L}$  时，加标回收率为 80%~120%。

### I.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。

I.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)



## I.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。

## I.6.2 试剂

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

### I.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。

### I.6.2.2 氢氧化钠（NaOH）

含氮量应小于 0.0005%

### I.6.2.3 过硫酸钾（ $K_2S_2O_8$ ）

含氮量应小于 0.0005%。

### I.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。

### I.6.2.5 浓盐酸： $\rho$ （HCl）=1.19 g/mL。

### I.6.2.6 浓硫酸： $\rho$ （ $H_2SO_4$ ）=1.84 g/mL。

### I.6.2.7 盐酸溶液：1+9。

### I.6.2.8 硫酸溶液：1+35。

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

称取 20.0 g 氢氧化钠溶于少量水中，稀释至 100 mL。

### I.6.2.10 氢氧化钠溶液 II： $\rho$ （NaOH）=20 g/L。

量取 10.0 mL 氢氧化钠溶液 I，用水稀释至 100 mL。

### I.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℃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℃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。

### I.6.2.12 硝酸钾标准贮备液： $\rho$ （N）=100 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℃~10℃暗处保存，可稳定 180 d。也可直接购买

市售有证标准溶液。

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

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。

### I.6.3 仪器和设备

I.6.3.1 紫外分光光度计：具 10 mm 石英比色皿。

I.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℃~124℃。

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。

I.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（I.6.2.7）或硫酸溶液（I.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 15mL 左右纯水消解一次至两次。

I.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。

### I.6.4 前处理

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

### I.6.5 分析测试

#### I.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，关闭，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。

#### I.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。

#### I.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。

#### I.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。

### I.6.6 质量保证和质量控制

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

I.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。

I.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。

#### I.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  $\leq 1.00$  mg/L 时, 平行双样测定结果的相对偏差应  $\leq 10\%$ ; 当样品含量  $> 1.00$  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。

#### I.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% ~ 110% 之间。