

水质采样 样品的保存和管理
技术规定

GB 12999—91

Water quality sampling—Technical regulation
of the preservation and handling of samples

本标准是水质采样标准第三部分。

本标准参照采用 ISO 5667—3 : 1985 《水质——采样——样品保存和管理技术指导》。

1 主要内容与适用范围

本标准适用于天然水、生活污水及工业废水等，当所采集的水样（瞬时样或混合样）不能立即在现场分析，必须送往实验室测试时，本标准所提供的样品保存技术与管理程序是适用的。

2 样品保存

各种水质的水样，从采集到分析这段时间里，由于物理的、化学的、生物的作用会发生不同程度的变化，这些变化使得进行分析时的样品已不再是采样时的样品，为了使这种变化降低到最小的程度，必须在采样时对样品加以保护。

2.1 水样变化的原因

2.1.1 生物作用：细菌、藻类及其他生物体的新陈代谢会消耗水样中的某些组分，产生一些新的组分，改变一些组分的性质，生物作用会对样品中待测的一些项目如溶解氧、二氧化碳、含氮化合物、磷及硅等的含量及浓度产生影响。

2.1.2 化学作用：水样各组分间可能发生化学反应，从而改变了某些组分的含量与性质。例如溶解氧或空气中的氧能使二价铁、硫化物等氧化；聚合物可能解聚；单体化合物也有可能聚合。

2.1.3 物理作用：光照、温度、静置或振动，敞露或密封等保存条件及容器材质都会影响水样的性质。如温度升高或强振动会使得一些物质如氧、氰化物及汞等挥发；长期静置会使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 CaCO_3 及 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 等沉淀。某些容器的内壁能不可逆地吸附或吸收一些有机物或金属化合物等。

水样在贮存期内发生变化的程度主要取决于水的类型及水样的化学性质和生物学性质。也取决于保存条件、容器材质，运输及气候变化等因素。

必须强调的是这些变化往往是非常快。常在很短的时间里样品就明显地发生了变化，因此必须在一切情况下采取必要的保护措施，并尽快地进行分析。

保护措施在降低变化的程度或减缓变化的速度方面是有作用的，但到目前为止所有的保护措施还不能完全抑制这些变化，而且对于不同类型的水，产生的保护效果也不同，饮用水很易贮存，因其对生物或化学的作用很不敏感，一般的保护措施对地面水和地下水可有效的贮存，但对废水就不同了。采自不同地点或废水性质不同其保存的效果也就不同，如采自城市污水和污水处理厂的水其保存效果不同，采自生化处理厂的废水及未经处理的污水其保存效果也不同。

由于样品中成分性质不同，有的分析项目要求单独取样，有的分析项目要求在现场分析，有些项目的样品能保存较长时间。

由于采样地点和样品成分的不同，迄今为止还没有找到适用于一切场合和情况的绝对准则。

在各种情况下, 存储方法应与使用的分析技术相匹配, 本标准规定了最通用的适用技术。

2.2 盛装水样容器的选择及清洗

盛装水样容器材质的选择及清洗是样品保存的首要问题。

2.2.1 对容器的要求

选择容器的材质必须注意以下几点:

2.2.1.1 容器不能引起新的沾污。一般的玻璃在贮存水样时可溶出钠、钙、镁、硅、硼等元素, 在测定这些项目时应避免使用玻璃容器, 以防止新的污染。

2.2.1.2 容器器壁不应吸收或吸附某些待测组分。一般的玻璃容器吸附金属, 聚乙烯等塑料吸附有机物质, 磷酸盐和油类, 在选择容器材质时应予以考虑。

2.2.1.3 容器不应与某些待测组分发生反应。如测氟时, 水样不能贮于玻璃瓶中, 因为玻璃与氟化物发生反应。

2.2.1.4 深色玻璃能降低光敏作用。

2.2.2 容器的清洗规则

根据水样测定项目的要求来确定清洗容器的方法。

2.2.2.1 用于进行一般化学分析的样品

分析地面水或废水中微量化学组分时, 通常要使用彻底清洗过的新容器, 以减少再次污染的可能性。清洗的一般程序是, 用水和洗涤剂洗, 再用铬酸-硫酸洗液, 然后用自来水蒸馏水冲洗干净即可, 所用的洗涤剂类型和选用的容器材质要随待测组分来确定。测磷酸盐则不能使用含磷洗涤剂; 测硫酸盐或铬则不能用铬酸-硫酸洗液。测重金属的玻璃容器及聚乙烯容器通常用盐酸或硝酸 ($c=1\text{ mol/L}$) 洗净并浸泡一至两天然后用蒸馏水或去离子水冲洗。

2.2.2.2 用于测定农药、除草剂等样品

一般使用棕色玻璃瓶。因除聚四氟乙烯 (PTFT) 外的塑料容器会对分析产生明显的干扰, 按一般规则清洗 (即用水及洗涤剂——铬酸-硫酸洗液——蒸馏水) 后, 在烘箱内 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 4 h 烘干。冷却后再用纯化过的己烷或石油醚冲洗数次。

2.2.2.3 用于微生物分析的样品

容器及塞子、盖子应经灭菌温度并且在此温度下不释放或产生出任何能抑制生物活性、灭活或促进生物生长的化学物质。

玻璃容器, 按一般清洗原则洗涤用硝酸浸泡再用蒸馏水冲洗以除去重金属或铬酸盐残留物。

在灭菌前可在容器里加入硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 以除去余氯对细菌的抑制作用。(以每 125 ml 容器加入 0.1 ml 的 10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 计量。)

2.3 水样的过滤和离心分离

在采样时或采样后不久, 用滤纸滤膜或砂芯漏斗, 玻璃纤维等来过滤样品或将样品离心分离都可以除去其中的悬浮物, 沉淀、藻类及其他微生物。

在分析时, 过滤的目的主要是区分过滤态和不可过滤态, 在滤器的选择上要注意可能的吸附损失, 如测有机项目时一般选用砂芯漏斗和玻璃纤维过滤, 而在测定无机项目时则常用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤。

2.4 水样的保存措施

2.4.1 将水样充满容器至溢流并密封

为避免样品在运输途中的振荡, 以及空气中的氧气、二氧化碳对容器内样品组分和待测项目的干扰, 为对酸碱度、BOD、DO 等产生影响, 应使水样充满容器至溢流并密封保存。但对准备冷冻保存的样品不能充满容器, 否则水结冰之后, 因体积膨胀致使容器破裂。

2.4.2 冷藏

水样冷藏时的温度应低于采样时水样的温度, 水样采集后立即放在冰箱或冰-水浴中, 置暗处保存, 一般于 $2\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏, 冷藏并不适用长期保存, 对废水的保存时间则更短。

2.4.3 冷冻 (—20℃)

一般能延长贮存期,但需要掌握熔融和冻结的技术,以使样品在融解时能迅速地、均匀地恢复其原始状态。水样结冰时,体积膨胀,一般都选用塑料容器。

2.4.4 加入保护剂(固定剂或保存剂)

投加一些化学试剂可固定水样中某些待测组分,保护剂应事先加入空瓶中,有些亦可在采样后立即加入水样中。

经常使用的保护剂有各种酸、碱及生物抑制剂,加入量因需要而异。

所加入的保护剂不能干扰待测成分的测定,如有疑义应先做必要的实验。

所加入的保护剂,因其体积影响待测组分的初始浓度,在计算结果时应予以考虑,但如果加入足够浓的保护剂,因加入体积很小而可以忽略其稀释影响。

所加入的保护剂有可能改变水中组分的化学或物理性质,因此选用保护剂时一定要考虑到对测定项目的影响。如因酸化会引起胶体组分和悬浮在颗粒物上固态的溶解,如待测项目是溶解态物质,则必须在过滤后酸化保存。

对于测定某些项目所加的固定剂必须要做空白试验,如测微量元素时就必须确定固定剂可引入的待测元素的量。(如酸类会引入不可忽视量的砷、铅、汞。)

必须注意:某些保护剂是有毒有害的,如氯化汞(HgCl_2)、三氯甲烷及酸等,在使用及保管时一定要重视安全防护。

2.5 常用样品保存技术

表1列出的是有关水样保存技术的要求,样品的保存时间,容器材质的选择以及保存措施的应用都要取决于样品中的组分及样品的性质,而现实中的水样又是千差万别的,因此表1中所列的要求不可能是绝对的准则。因此每个分析工作者都应结合具体工作验证这些要求是否适用,在制定分析方法标准时也应明确指出样品采集和保存的方法。

此外,如果要采用的分析方法和使用的保护剂及容器材质间有不相容的情况,则常需从同一水体中取数个样品,按几种保存措施分别进行分析以求出最适宜的保护方法和容器。

表1 常用样品保存技术

(本表内容只是保存样品的一般要求。由于天然水和废水的性质复杂,在分析之前,需要验证一下按下述方法处理过的每种类型样品的稳定性)

1 待测项目		2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存时间	6 建 议
A 物理、 化学及 生化分析	pH	P或G		现 场		现场直接测试
	酸度及碱度	P或G	在2~5℃暗处冷藏	实验室	24 h	水样充满容器
	溴	G		实验室	6 h	最好在现场进行测试
	电导	P或G	冷藏于2~5℃	实验室	24 h	最好在现场进行测试
	色度	P或G	在2~5℃暗处冷藏	现场、实验室	24 h	
	悬浮物及沉积物	P或G		实验室	24 h	单独定容采样
	浊度	P或G		实验室	尽快	最好在现场测试
	臭氧			现场		

续表

	1 待测项目	2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存时间	6 建 议
A 物 理 、 化 学 及 生 化 分 析	余氯	P 或 G		现场		最好在现场分析, 如果做不到, 在现场用过量 NaOH 固定。保存不应超过 6 h
	二氧化碳	P 或 G		见酸碱度		
	溶解氧	(溶解氧瓶)	现场固定氧并 存放在暗处	现场、实验室	几小时	碘量法加 1 ml 1 mol/L 高 锰 酸 钾 和 2 ml 1 mol/L 碱性碘化钾
	油脂、油类、碳 氢化合物、石 油及衍生物	分析时 使用的溶 剂冲洗容器	现场萃取 冷冻至 -20°C	实验室 实验室	24 h 数月	建议于采样后立即加入 在分析方法中所用的萃 取剂, 或进行现场萃取
	离子型表 面活性剂	G	在 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下冷藏 硫酸酸化 $\text{pH}<2$	实验室 实验室	尽快 48 h	
	非离子型表 面活性剂	G	加入 40% (V/V) 的甲醛, 使样品成为含 1% (V/V) 的甲醛溶液, 在 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下冷藏, 并使水样充满容 器	实验室	1 月	
	砷		加 H_2SO_4 使 $\text{pH}<2$ 加碱调节 $\text{pH}=12$	实验室 实验室	数月	不能使用硝酸酸化 生活污水及工业废 水应使用这种方法
	硫化物		每 100 ml 加 2 ml 2mol/L 醋酸锌并加入 2 ml 2mol/L 的 NaOH 并 冷藏	实验室	24 h	必须现场固定
	总氯	P	用 NaOH 调节至 $\text{pH}>12$	实验室	24 h	

续表

1 待测项目	2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存时间	6 建 议
A 物理、化学及生化分析	COD	G 在 2~5℃暗处冷藏 用 H ₂ SO ₄ 酸化至 pH<2 -20℃冷冻（一般不使用）	实验室 实验室 实验室	尽快 1 周 1 月	如果 COD 是因为存在有机物引起的，则必须加以酸化 COD 值低时，最好用玻璃瓶保存
	BOD	G 在 2~5℃暗处冷藏 -20℃冷冻（一般不使用）	实验室 实验室	尽快 1 月	BOD 值低时，最好用玻璃容器
	基耶达氮 氨 氮	P 或 G P 或 G 用硫酸 H ₂ SO ₄ 酸化至 pH<2 并在 2~5℃冷藏	实验室	尽快	为了阻止硝化细菌的新陈代谢，应考虑加入杀菌剂如丙烯基硫脲或氯化汞或三氯甲烷等
	硝酸盐氮	P 或 G 酸化至 pH<2 并在 2~5℃冷藏	实验室	24 h	有些废水样品不能保存，需要现场分析
	亚硝酸盐氮	P 或 G 在 2~5℃下冷藏	实验室	尽快	
	有机碳	G 用 H ₂ SO ₄ 酸化至 pH<2 并在 2~5℃冷藏	实验室 实验室	24 h 1 周	应该尽快测试，有些情况下，可以应用干冻法（-20℃） 建议于采样后立即加入在分析方法中所用的萃取剂，或在现场进行萃取
	有机氯农药	G 在 2~5℃冷藏			
	有机磷农药		实验室	24 h	建议于采样后立即加入分析方法中所用萃取剂，或在现场进行萃取
	“游离”氰化物	P 保存方法取决于分析方法	实验室	24 h	
	酚	BG 用 CuSO ₄ 抑制生化用并用 H ₂ PO ₄ 酸化或用 NaOH 调节至 pH>12	实验室	24 h	保存方法取决于所用的分析方法

续表

1 待测项目	2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存时间	6 建 议
叶绿素	P 或 G	2~5 °C下冷藏 过滤后冷冻滤渣	实验室 实验室	24 h 1 月	
胂	G	用 HCl 调至 1mol/L (每升 样品 100 ml)并于暗处贮存	实验室	24 h	
洗涤剂	见表面活性剂				
汞	P、BG		实验室	2 周	保存方法取决于分析方法
铝	P	在现场过滤并用	实验室	1 月	滤渣用于测定不可过滤态
可过滤铝		硝酸酸化滤液至 pH<2 (如测定时用原子吸收法 则不能用 H ₂ SO ₄ 酸化)			
附着在悬浮 物上的铝		现场过滤	实验室	1 月	
总铝		酸化至 pH<2	实验室	1 月	取均匀样品消解后测定 酸化时不能使用 H ₂ SO ₄
钡	P 或 G	见铝			
镉	P 或 BG	见铝			
铜		见铝			
总铁	P 或 BG	见铝			
铅	P 或 BG	见铝			酸化时不能使用 H ₂ SO ₄
锰	P 或 BG	见铝			
镍	P 或 BG	见铝			
银	P 或 BG	见铝			
锡	P 或 BG	见铝			
铀	P 或 BG	见铝			
锌	P 或 BG	见铝			
总铬	P 或 G	酸化使 pH<2	实验室	尽快	不得使用磨口及内壁已 磨毛的容器,以避免对 铬的吸附
六价铬	P 或 G	用氢氧化钠调节使 pH7~9			

A
物理、化学及生化分析

续表

1 待测项目	2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存时间	6 建 议
钴 钙	P 或 BG P 或 BG	见铝 — 过滤后将滤液酸化至 pH <2	实验室 实验室	24h 数月	酸化时不要用 H ₂ SO ₄ , 酸化的样品可 同时用于测钙和其他 金属
总硬度		见钙			
镁	P 或 BG	见钙			
锂	P	酸化至 pH<2	实验室		
钾	P	见锂			
钠	P	见锂			
溴化物及含 溴化合物	P 或 G	于 2~5 °C 冷藏	实验室	尽快	样品应避光保存
氯化物	P 或 G	—	实验室	数月	
氟化物	P	—	实验室	若样品是 中性的可 保存数月	
碘化物	非光化玻璃	于 2~5 °C 冷藏 加碱调整 pH=8	实验室	24 h 1 个月	样品应避免日光直射
正磷酸盐	BG	于 2~5 °C 冷藏	实验室	24 h	样品应立即过滤并应 尽快分析溶解的磷酸 盐
总磷	BG	— 用 H ₂ SO ₄ 酸化至 pH<2	实验室 实验室	24 h 数月	
硒	G 或 BG	用 NaOH 调节 pH>1.1			
硅酸盐		过滤并用 H ₂ SO ₄ 酸化至 pH<2 于 2~5 °C 冷藏	实验室	24 h	
总硅	P	—	实验室	数月	
硫酸盐	P 或 G	于 2~5 °C 下冷藏	实验室	一周	
亚硫酸盐	P 或 G	在现场按每 100 ml 水样 加 1 ml 25% (m/m) 的 EDTA 溶液	实验室	1 周	
硼及硼酸盐	P	—	实验室	数月	

A
物
理
、
化
学
及
生
化
分
析

续表

1 待测项目		2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存时间	6 建 议
B 微生物分析	细菌总计数 大肠菌总数 粪便大肠菌 粪便链球菌 沙门氏菌 志贺氏菌等	灭菌容器 G	2~5℃冷藏	实验室	尽快(地表水、污水及饮用水)	取氯化或溴化过的水样时,所用的样品瓶消毒之前,按每 125 ml 加入 0.1 ml 10% (m/m) 的硫代硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 以消除氯或溴对细菌的抑制作用。 对重金属含量高于 0.01 mg/L 的水样,应在容器消毒之前,按每 125 ml 容积加入 0.3 ml 的 15% (m/m) EDTA
	鉴定和计数 (1) 底栖类无脊椎动物 ——大样品	P 或 G	加入 70% (V/V) 乙醇 加入 40% (V/V) 的中性甲醛(用硼酸钠调节)使水样成为含 2~5% (V/V) 的溶液	实验室 实验室	1 年 1 年	样品中的水应先倒出以达到最大的防腐剂的浓度
	小样品(如参考样品)		转入防腐溶液,含 70% (V/V) 乙醇、40% (V/V) 甲醛和甘油,其三者比例为 100+2+1	实验室		当心甲醛蒸气!工作范围内不应大量存放
	(2) 水中周丛生物	G	1 份体积样品加入 100 份芦格氏溶液。芦格氏溶液,每升用 150 g 碘化钾, 100 g 碘, 18 ml 乙酸 $\rho=1.04 \text{ g/L}$, 配成水样,应存放于冷暗处	实验室	1 年	
C 生物学分析	(3) 浮游植物 浮游动物	G	见“水中周丛生物” 加 40% (V/V) 甲醛,使成 4% (V/V) 的福尔马林或加芦格氏溶液	实验室 实验室	1 年 1 年	若发生脱色则应加更多的芦格氏溶液

续表

1 待测项目	2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存时间	6 建 议
本表所列的生物分析项目，仅仅是研究工作所常涉及的动物、植物种群生物学分析		于 2~5 °C 冷藏	现场或实验室 现场	24 h	不要冷冻到 -20 °C，尽快进行分析，不得超过 24 h
	P 或 G	过滤后冷藏于 2~5 °C -20 °C 保存 -20 °C 保存 -20 °C 保存 过滤并冷藏 -20 °C 保存	实验室	6 个月	
	P 或 G	过滤后冷藏至 2~5 °C， 保存于干燥器皿中	实验室	24 h	尽快分析，不得超过 24 h
	P 或 G	2~5 °C 冷藏 冻结至 -20 °C	实验室 实验室	36 h 36 h	保存期随所用分析方法不同
D 放射 学 分 析	P 或 G	有关放射性分析用的样品保存方法所进行的许多研究都表明不可能找到适用于一切情况的保存办法。必须依据分析的类型 [测量总放射性 (α 、 β 、 γ 辐射) 或是测量一个或多个放射性核素的放射性]。保存这类样品主要的问题在于容器的壁及样品中的悬浮物质的吸附现象以及放射性核素的保存期。因此选择容器很重要，必要时应进行解吸附处理。通常采用的保存方法既可单独使用亦可结合起来使用。如用 HNO_3 酸化样品至 $\text{pH} < 2$ ，或冷冻至 -20 °C，或加入稳定剂	实验室	依赖于放射性核素的半衰期	

注：① P—聚乙烯；G——玻璃；BG—硼硅玻璃。

② 有 “—” 者表示不采取任何保存措施。

3 水样的管理

样品是从各种水体及各类型水中取得的实物证据和资料，水样妥善而严格的管理是获得可靠监测数据的必要手段，本标准规定了水样管理方法和程序。

3.1 水样的标签设计

水样采集后，往往根据不同的分析要求，分装成数份，并分别加入保存剂。对每一份样品都应附一张完整的水样标签。水样标签的设计可以根据实际情况，一般包括：采样目的，课题代号，监测点数目、位置，监测日期，时间，采样人员等。标签应用不退色的墨水填写，并牢固地贴于盛装水样的容器外壁上。

对需要现场测试的项目，如 pH 值、电导、温度、流量等应按表 2 进行记录，并妥善保管现场记录（见表 2）。

表 2 采样现场数据记录

采样人员_____

现场数据记录

采样地点	样品编号	采 样 日 期	时间，h		pH	温度	其 他 参 量		
			采 样 开 始	采 样 结 束					

3.2 水样的运送

装有水样的容器必须加以妥善的保护和密封，并装在包装箱内固定，以防在运输途中破损，包括材料和运输水样的条件都应严格要求。除了防震、避免日光照射和低温运输外，还要防止新的污染物进入容器和沾污瓶口使水样变质。

在水样转运过程中，每个水样都要附有一张管理程序登记卡（见表 3）。在转交水样时，转交人和接收人都必须清点和检查水样并在登记卡上签字，注明日期和时间。

管理程序登记卡是水样在运输过程中的文件，必须妥为保管，防止差错和备查。尤其是通过第三者把水样从采样地点转移到实验室分析人员手中时，这张管理程序登记卡就显得更为重要了（见表 3）。

表 3 管理程序记录卡片

课题编号			课题名称			样 品 容 器 编 号	备 注					
采样人员（签字）												
采样点 编 号	日 期	时 刻	混合样	定时样	采样点 位 置							
转交人签字：		日期	时刻	接收人签字：		转交人签字：		日期	时刻	接收人签字：		
转交人签字：		日期	时刻	接收人签字：		转交人签字：		日期	时刻	接收人签字：		
转交人签字：		日期	时刻	接收人签字：		转交人签字：		备 注				

3.3 实验室对水样的接收

水样送至实验室时，首先要核对水样，验明标签，确切无误时签字验收。

如果不能立即进行分析时，则应尽快采取保存措施，并防止水样被污染。

附加说明：

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人陈娴文。

本标准由国家环境保护局负责解释。