

第四章 水样的测定

第一节 水质监测方案的制订 与水样的采集

- 水质监测方案的制订
- 采样布点与采样时间
- 水样的采集与保存

成都理工大学环境与土木工程学院 程温莹

一、 水质监测方案的制订

- 监测方案是一项监测任务的总体构思和设计，总体方案因分析监测对象和要求不同，取样问题的复杂程度可有甚大差别。
- 监测方案制订程序与内容：
明确监测目的 → 调查研究 → 确定监测对象设计监测网点、采样时间和采样频率 → 选定采样方法和分析测定技术 → 提出监测报告要求，制订质量保证程序、措施和方案的实施计划等。

(一) 水质监测的对象和目的

- 环境水体：地表水（江、河、湖、库、海水）和地下水；
- 水污染源：生活污水、医院污水及各种废水。
- 对它们进行监测的目的可概括为以下几个方面：
 - （1）以掌握水质现状及其发展趋势。
 - （2）为污染源管理和排污收费提供依据。
 - （3）为分析判断事故原因、危害及采取对策提供依据。
 - （4）环境保护管理工作提供有关数据和资料。
 - （5）为开展水环境质量评价、预测预报及进行环境科学研究提供基础数据和手段。

(二) 监测项目

- 1、地面水监测项目
- 2、工业废水监测项目
- 3、生活废水监测项目
- 4、医院污水监测项目

(三) 采样

- 1、对环境样品的取样基本要求是所取得的样品应具有代表性和有效性。
- 2、取样质量保证
 - 常采用的质控样有：
 - （1）室内空白样
 - （2）现场空白样
 - （3）现场平行样
 - （4）现场加标样或质控样

(四) 水质监测分析方法

- 1、选择原则：要根据监测对象的性质、含量范围及测定要求等因素选择适宜监测方法和技术。
 - 灵敏度能满足定量的要求；
 - 方法成熟、准确；
 - 操作简便、易于掌握；选择性高。

2、常用水质监测方法测定项目

方法	测定项目
重量法	SS、可滤残渣、矿化度、油类、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 等
容量法	酸度、碱度、 CO_2 溶解氧、总硬度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、氯、氟、 Cl^- 、 F^- 、 CN^- 、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 、 Cl_2 、COD、BOD ₅ 、挥发酚等
分光光度法	Ag、Al、As、Be、Bi、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Th、U、Zn、氨氮、 NO_3^- 、 N 、 NO_2^- 、 N 、凯氏氮、 PO_4^{3-} 、P、Cl ₂ 、 CS_2 、 SO_4^{2-} 、 BO_3^{3-} 、 Cl^- 、挥发酚、甲醛、三氯乙醛、苯胺类、硝基苯类、阴离子洗涤剂
荧光分光光度法	Se、Be、U、油类、BaP等
原子吸收法	Ag、Al、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、K、Na、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Te、Ti、Zn等
氢化物及冷原子吸收法	As、Sb、Bi、Ge、Sn、Pb、Se、Te、Hg
原子荧光法	As、Sb、Bi、Se、Hg等
火焰光度法	Li、Na、K、Sr、Ba等
电极法	Eh 、pH、DO、F ⁻ 、 Cl^- 、 CN^- 、 S^{2-} 、 NO_3^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等
离子色谱法	F ⁻ 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等
气相色谱法	Be、Se、苯系物、挥发性卤代烃、氯苯类、六六六、DDT、有机磷农药、三氯乙醛、硝基苯类、PCB等
液相色谱法	多环芳烃类
ICP-AES	用于水中基体金属元素，污染金属以及底质中多种元素的同时测定

各类分析方法在水质监测中所占比重

方法	我国水和废水监测分析方法		美国水和废水标准检验法	
	测定项目数	比例(%)	测定项目数	比例(%)
重量法	7	3.9	13	7.0
容量法	35	19.4	41	21.9
分光光度法	63	35.0	70	37.4
荧光光度法	3	1.7		
原子吸收法	24	13.3	23	12.3
火焰光度法	2	1.1	4	2.1
原子荧光法	3	1.7		
电极法	5	2.8	8	4.3
极谱法	9	5.0		
离子色谱法	6	3.3		
气相色谱法	11	6.1	6	3.2
液相色谱法	1	0.5		
其他	11	6.1	22	11.8
合计	180	100	187	100

(五) 结果表达、质量保证及实施进度计划

- 对监测中获得的众多数据，应进行科学地计算和处理，并按照要求的形式在监测报告中表达出来。
- 水质分析结果的表示：毫升/升、微升/升、百万分率（ppm）
- 质量保证**概括了保证水质监测数据正确可靠的全部活动和措施。质量保证贯穿监测工作的全过程。
- 实施进度计划**是实施监测方案的具体安排，要切实可行，使各环节工作有序、协调地进行。

二、 采样布点与采样时间

(一) 采样点的布设

1、地面水

(1) 基础资料的收集

(2) 监测断面和采样点的设置

- 江、河、水系
- 湖泊(水库)

第二节 采样布点与采样时间

- 一、采样点的布设
- (一) 地面水
- 1、基础资料的收集

水体沿岸的资源现状、水资源的用途；饮用水源分布和重点水源保护区；水流域土地功能及近期使用计划等。

水体沿岸城市分布、工业布局、污染源及其排污情况、城市给排水情况等。

历年的水质资料等

水体的水文、气候、地质和地貌资料。

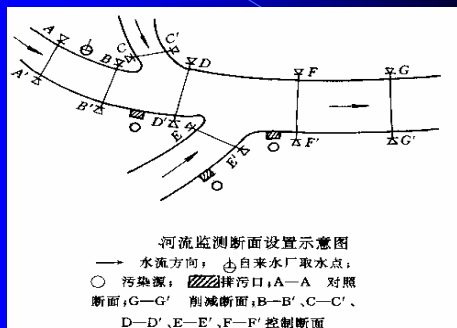
2、监测断面和采样点的设置

江、河、水系

(1) 监测断面的设置原则

- 有大量废水排入河流的主要居民区、工业区的上游和下游。
- 湖泊、水库、河口的主要入口和出口。
- 饮用水源区、水资源集中的水域、主要风景游览区、水上娱乐区及重大水力设施所在地等功能区。
- 较大支流汇合口上游和汇合后与干流充分混合处，入海河流的河口处，受潮汐影响的河段和严重水土流失区。
- 国际河流出国境线的出入口处。
- 应尽可能与水文测量断面重合，并要求交通方便，有明显岸边标志。

(2) 监测断面的设置



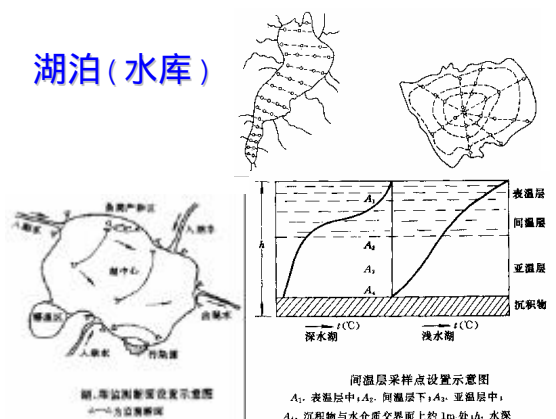
(3) 采样点位的确定 每个监测断面中垂线的设置

当水面宽 小于50m时	设一条中泓垂线
水面宽为 100—1000m时	设左、中、右三条垂线(中泓、左、右近岸有明显水流处)
水面宽大于 1500m时	至少要设置5条等距离采样垂线；较宽的河口应酌情增加垂线数。

每条垂线上采样点的设置

水深度 (m)	每条垂线上采样点数
小于或等于5	在水面下0.3—0.5m处设一个采样点
水深 5—10	在水面下0.3—0.5m处和河底以上约0.5m处各设一个采样点
水深10—50	设三个采样点(水面下和河底0.3—0.5m处各一点, 1/2水深处一点)
水深超过50	应酌情增加采样点数

湖泊(水库)



2、地下水 (1) 调查研究和收集资料

收集、汇总监测区域的水文、地质、气象等方面的有关资料和以往的监测资料

测量或查知水位、水深,以确定采水器和泵的类型,所需费用和采样程序

调查监测区域邻近水系污染源的状况和污染程度

在完成以上调查的基础上,确定主要污染源和污染物,并根据地区特点与地下水的主要类型把地下水分成若干个水文地质单元

2、采样点的设置

(1) 背景值监测点的设置

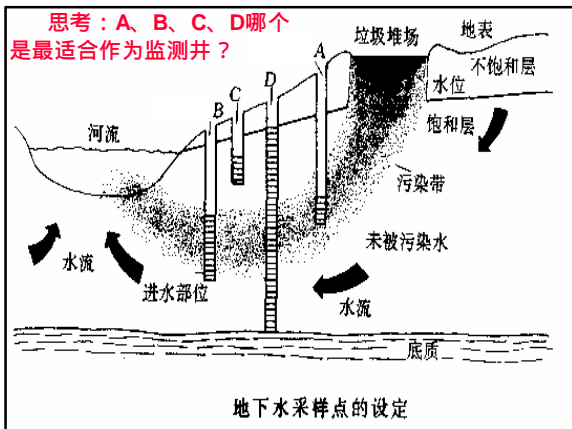
- 污染区外围不受或少受污染的地方。
- 在垂直于地下水流方向的上方。

(2) 监测井(点)的布设

- 点状污染区: 距污染源最近的地方。
- 块状污染区: 地下水流向的平行和垂直方向上。
- 条(带)状污染区: 网格布点法。
- 一般监测井在液面下0.3~0.5m处采样。

作为水源的地下水,用现有水井作日常监测水质的采样点

地下水受到污染需研究时,需设置新的采样点



3、水污染源样品

(1) 工业废水

在调查了解用水水质、生产工艺、排污物种类和排污去向等现状的基础上，按下列原则布设采样点：

- 在车间废水(或经过处理废水)出口处布点作一类污染的采样。
- 在废水总排出口布点作二类污染物采样。
- 已有废水处理设施的工厂，在处理设施的排放口布设采样点。
- 在排污渠道上，采样点应设在渠道较直、水量稳定，上游无污水汇入的地方。

(2) 生活污水和医院污水

- 城市生活污水的采样点应设在全市总排污口处；市政排污管接入河(海)口处；污水处理厂进出口、污水泵站的进水口及安全溢流口处。

4、底质

底质是指江、河、湖、库和港湾、河口等水体底部的表层沉积物。其采样点的布设原则为：

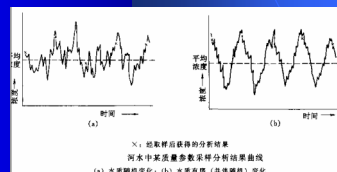
- 底质采样断面的设置应与水质采样断面趋同，似便于将底质的组成、性质及受污状况与水质的对应项作对比研究。
- 底质采样点尽可能与水质采样点位于同一垂线上。

(二) 采样时间和采样频率的确定

1、采样时间和采样频率的含义

- 采样时间**
 - 相应于被分析监测对象的被测定质量参数随时间发生变化的周期。
 - 指在某采样点进行采样的约定时日和时刻；
 - 指采样持续时间。
- 采样频率**：采样频率(度)是指在一个时段内的采样次数，它取决于：
 - 分析监测对象的被测定物的内在变异性；
 - 评价环境质量所需数据的精确程度。

样品分析结果与采样时间的关系



2、采样时间和采样频率确定的一般原则

水系类别	采样时间和采样频率
较大水系、干流和中、小河流	全年采样不少于6次；采样时间为丰水期、枯水期和平水期，每期采样两次。
流经城市工业区污染较重的河流、游览水域饮用水源地	全年采样不少于12次；采样时间为每月一次或视具体情况选定。底泥每年在枯水期采样一次。
潮汐河流	全年在丰、枯、平水期采样，每期两天，分别在大潮期和小潮期进行，每次应采集当天涨、退潮水样分别测定。
排污渠	每年采样不少于三次。
湖泊、水库	全年采样两次，枯、丰水期各1次
设有监测站的湖库	每月采样1次，全年不少于12次
有废水排入的湖库	应酌情增加采样次数。
背景断面	每年采样1次

三、水样的采集和保存方法

(一) 采样方法

1、地面水样

- 采样方法**：对于河流、湖泊、水库等天然水系，常用的采样方法有借助于船只或桥梁的采样法或涉水采样法。采样时要注意安全，并防止水质污染。
- 水样的类型**
 - 瞬时水样
 - 混合水样(时间混合水样)：平均混合采样法
 - 综合水样：比例组合采样法

采样器械和装置

- 水样采集器种类和形式十分多，常用的有手动式、机械式和自动式3类，应根据取样对象特点和各采样器的不同功能来择优选定。

(1) 手动式

- 采集表层水：可用桶、瓶等容器直接采取。一般将其沉至水面下0.3—0.5m处采集。

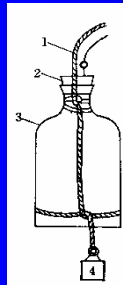
采集深层水

- 测定溶解气体(如DO)时采样

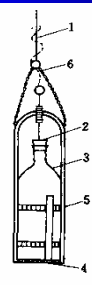
采集深层水

常用采水器

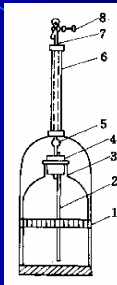
急流采水器



简易型



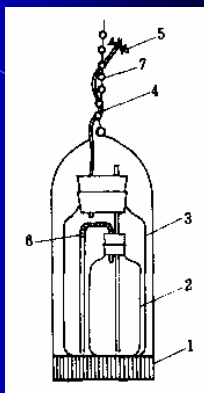
常用型



1. 铁框
2. 长玻璃管
3. 采样瓶
4. 橡胶塞
5. 短玻璃管
6. 钢管
7. 橡胶管
8. 夹子

测定溶解气体(如DO)时用双瓶采水器采样

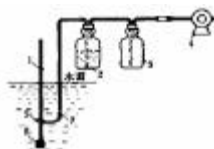
1. 带重锤的铁框，
2. 小瓶，3. 大瓶，
4. 橡胶管，5. 夹子，
6. 塑料管，7. 绳子



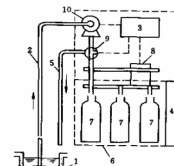
(2) 自动水质采水器

泵式采水装置

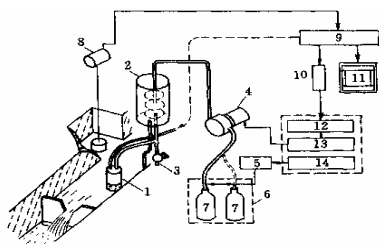
固定式自动采水装置



泵式采水装置
1—喷嘴；2—采样瓶；3—安全瓶；4—重锤；



固定式自动采水装置
1—喷嘴；2—采样瓶；3—高位槽(含自动控制单元)；
4—冷却单元；5—溢流管；6—储样室；
7—水样瓶；8—水流切换器-阀；10—采水泵



比例组合式自动采水装置
1—采水泵；2—溢流槽；3—排水管；4—臂式泵；
5—流量切换器；6—贮样室；7—水样瓶；8—振荡选择器；
9—分配器；10—脉冲变压器；11—记录仪；12—采水比设置；13—马达驱动回路；14—计时器

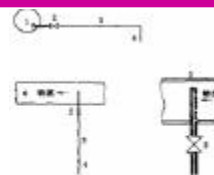
2、废水或污水采样方法

(1) 采样方法

- 水质稳定的情况下用瞬时采样法(瞬时废水样)。
- 废、污水排放量比较恒定的可采用平均混合采样法(平均混合废水样)。
- 排放量随时间变化的可采用比例组合采样法(比例组合废水样)。

(2) 采样器

- 浅水采样
- 深层水采样
- 自动采样
- 在废水或污水处理厂向治理设备或管道中取样



向废水或污水管道中取样的装置
1—喷嘴；2—采样瓶；3—高位槽；4—重锤；
5—加酸塑料软管；6—流量切换器；7—溢流管

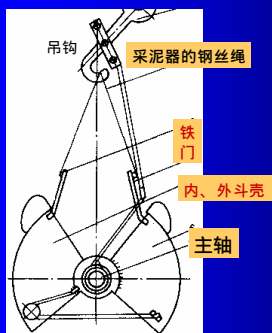
3、地下水样的采集

- 从监测井中采集水样常利用抽水机设备。对于无抽水设备的水井，可选择适合的专用采水器采集水样。
- 对于喷泉水，可在涌水口处直接采样。
- 对于自来水，也要先将水龙头完全打开，放水数分钟，排出管道中积存的死水后再采样。
- 地下水的水质比较稳定，一般采集瞬时水样，即能有较好的代表性。

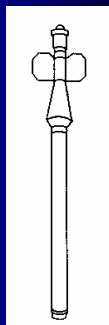
4、底质(沉积物)样品的采集

- 由于底质比较稳定，受水文、气象条件影响较小，故采样频率远较水样低，一般每年枯水期采样1次，必要时可在丰水期增采1次。
- 底质采样器通常有如下几种：
 - 简易采样用具 当水深小于0.6m时，可用长柄塑料勺直接采集表层底质。
 - 掘式(抓式)采泥器 适用于采集量较大的表层底质样品。在水流平稳且水深较浅的水域可选用张口面积0.025m²规格的，对于水深流急的水体，应选用张口面积0.05~0.10m²的采泥器。
 - 管式泥芯采样器 适用于采集柱状样品。采样分析结果可反映污染物在底质中垂直分布状况。

0.025m²掘式采泥器



重力管状式底质采样器



(二) 流量的测量

1、流速仪法

- 对于水深大于0.05m，流速大于0.015m/s的河、渠，可用流速仪测定水流速度，然后按下式计算流量：

$$Q = V * S$$

$$V = k \frac{N}{t} + C$$

- 式中：Q—水流量(m³/s)；
V—水流断面平均流速(m/s)；
S—水流断面面积(m²)。
- LS45型旋杯式浅水低流速仪，其测速范围为0.015~0.5m/s，工作水深为0.05~1.0m。
- XKC-3型信控测流仪，其测速范围为0.1~4.0cm/s，工作水深大于0.1m。

2、浮标法

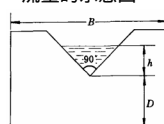
- 浮标法是一种粗略测量流速的简易方法。测量时，选择一平直河段，测量该河段2m间距内水流横断面的面积，求出平均横断面面积。在上游投入浮标，测量浮标流经确定河段(L)所需时间，重复测量几次，求出所需时间的平均值(t)即可计算出流速(L/t)，再按下式计算流量：

$$Q = 60V * S$$

- 式中
- Q—水流量(m³/min)；
- V—水流平均流速(m/s)，其值一般取0.7L/t；
- S—水流平均横断面面积(m²)。

3、堰板法

- 这种方法适用于不规则的污水沟、污水渠中水流量的测量。该方法是用三角形或矩形、梯形堰板拦住水流，形成溢流堰，测量堰板前后水头和水位计算流量。
- 三角堰法测量流量的示意图



B—堰上游水流宽度(m)
h—过堰水头高度(m)
D—从水流底至堰缘的高度(m)；

流量计算式：
$$Q = Kh^{\frac{5}{2}}$$

$$K = 1.354 + \frac{0.004}{h} + \left(0.14 + \frac{0.2}{\sqrt{D}} \right) \left(\frac{h}{B} - 0.09 \right)^2$$

- Q—水流量(m³/s)；
- h—过堰水头高度(m)；
- K—流量系数；
- D—从水流底至堰缘的高度(m)；
- B—堰上游水流宽度(m)。

4、其他方法

- 容积法、污水流量计法（WML型污水流量计、WMJ—型污水流量计），测定污水流量简便、准确。
- 压差法，根据工业用水平衡算法或排水管径大小测量法估算污水流量。

（三）水样的保存

1、水样的运输

- 贮存水样的容器：常用的容器材质有硼硅玻璃、石英、聚乙烯和聚四氟乙烯。
- 水样的记录：对采集的每一个水样，都应做好记录，并在采样瓶上贴好标签，运送到实验室。
- 水样的运输时间：
 - 通常以24小时作为最大允许时间；
 - 最长贮存时间一般为：

清洁水样	72h
轻污染水样	48h
严重污染水样	12h

2、水样的保存方法

- （1）冷藏或冷冻法
- （2）加入化学试剂保存法
 - 加入生物抑制剂
 - 控制水样pH值
 - 加入氧化剂或还原剂

3、底质样品保存方法

- 一般用不易破碎的广口瓶盛样。