

GW I-B1

水样采集与送检技术要求

中国地质调查局
2006 年 8 月

目 录

1	适用范围	2
2	引用标准及规范	2
3	术语	2
4	总 则	3
5	采样方法	3
6	采样要求	4
7	采样类型	5
8	采样量	10
9	采样记录	10
10	采样质量监控	11
11	采样容器	11
12	保存方法	12
13	保存条件	14
14	水样的运输	14
15	检测实验室	14
16	检测协议	14
17	检测结果的质量评估	15
18	附表	21

1 适用范围

2.1 本技术要求为中国地质调查局地质调查实施项目《全国地下水资源及其环境地质问题调查评价》(以下简称“项目”)专门制定。

2.2 本技术要求规定了地下水、地表水和大气降水样品的采集、保存和送检等技术要求。

2.3 本技术要求适用于“项目”中水样的采集、保存和送检。

2.4 本技术要求可供相关工作参考。

2 引用标准及规范

水样的采取、保存和送检规程	地发[1986]558 号
水质采样技术规程	SL 187-96
水质监测规范	SD 127-84
水质采样技术指导	GB 12998-91
水质采样、样品的保存和管理技术规定	GB 12999-91
大气降水样品的采集与保存	GB 13580-92
水质、湖泊和水库采样技术指导	GB/T 14581- 93
地下水动态监测规程	DZ/T 0133- 94
National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data	USGS 标准
地下水水质检验方法、水样的采集和保存	DZ/T 0064.2-93
环境水质监测质量保证手册(第二版)	化学工业出版社

3 术语

3.1 水样 Water Sample

为了解天然水体的物质成分及物理化学性质,而从指定的水域中间断或连续地采集一部分具有代表性的、能提供分析、鉴定、试验的水体实物。

3.2 采样(取样) Sampling

指从水体中采集一部分具有代表性的水样,以供检验各种规定的特性指标的过程。

3.3 采样点 Sampling Point

指在采样垂线上采集样品的确切位置。

3.4 采样时间 Sampling Time

指每次采样所需时间的长短,又叫做采样时段。

3.5 采样器 Sampler

指间接或连续地取得水样,对各种规定特性指标进行检验所使用的装置。

3.6 采样井,监测井 Sampling Well

指用作地下水动态观测或在抽水试验中用作监测地下水位、水质、水量、水温变化的钻孔、民井或生产井。

4 总 则

水分析数据是水文地质、工程地质、环境地质和环境质量评价的重要依据。水样的采取与保存是水分析工作的重要环节，是保证水样中被测组分具有真实性的首要条件。要获得水分析的可靠数据，不仅应采用灵敏、准确的分析方法和科学、严谨的质量管理制度，而且要有正确的采样方法及必要的保存措施，以防止从采样到分析这段时间内水质发生物理、化学和生物化学变化，使分析数据具有与现代测试技术水平相应的准确度，提高水分析结果的可比性和应用效果。为了严格和统一水样的采取、保存和送检要求，特编写了本技术要求，望参照执行。

本技术要求参考了原中国地质矿产部颁发的《水样的采取、保存与送检规程》和水利部《水质分析规程》等有关规定。针对《全国地下水资源及其环境问题调查评价》项目的特点，总结了地表水、地下水和大气降水样品的采取、保存与送检要求，并增加了气体样品绝对含量的采取方法、样品的质量监控以及送样协议等内容。

5 采样方法

5.1 地表水采样方法

根据采样器原理可分为自动采样、半自动采样与手工采样。

根据水样采集形式可分为瞬时采样和混合采样，其中混合采样又可分为时间积分、深度积分和面积积分三种。

时间积分采样适用于采集一定时间内某一特定深度的混合水样。

深度积分采样适用于采集某特定断面垂线表层和底层之间，或沿垂线不同深度的混合水样。

面积积分采样适用于采集横断面上各采样点的混合水样。

根据采样位置及季节可分为涉水采样、桥梁采样、船只采样、缆道采样和冰上采样五种。

5.2 地下水采样方法

地下水采样较常用的采样方法有井（泉）口采样、钻井采样、抽取采样和深度采样四种。

采样时直接用采样瓶，从井口水龙头或生产井排液管中采集水样，也可以从距配水系统最近的水龙头或井口储水箱中取样。

钻井采样适用于了解劣质地下水所处的水平位置和研究含水层内地下水水质沿垂向变化情况。通常在钻挖测井过程中用抓斗式采样器或气提泵采集样品。

抽取采样适用于地下水质在竖直方向是均匀的地方，或所要求的是近似平均成分的垂直混合样品。采样时直接通过一根安放于测井内的管子抽取水样或经采样瓶虹吸抽取，也可以通过气动法压缩气体（一般用氮气）将水柱从测井内推至地面。

深度采样适用于样品的来源是已知的情况和不稳定性分析参数的采样。采样时将深水采样器放至井中，让它在指定深度灌满水，然后将采样器提至地面，并将水样转入采样瓶中。

5.3 大气降水采样方法

降水采样较常用的采样方法有瞬时采样、混合采样和定向采样三种。

瞬时采样通常为人工采样，即当采样人员在现场或每天进行采样时，在降水开始时放一个干净的采样桶（上口直径 40cm、高 20cm），并在降水终止时立即移走。但对非现场采样，也可以使用专用自动采样器采集，每 24h 更换一次采样桶。

混合采样通常为自动采样，即自动采样器的盖子在采样过程中对每一次降水都自动打开，样品依次收集在一个采样桶内。在没有自动采样器的地方，单独用桶来采集每次降水样品，然后混合在一个大瓶中可以取得相同的结果。

定向采样适用于确定降水中污染物来自的方向。定向采样器包括一个漏斗和一个风向标，漏斗底部的出口能根据风向标的指向将降水引入相应的瓶中。

6 采样要求

6.1 地表水采样要求

- （1）采样应在自然水流状态下进行，尽量不扰动水流与底部沉积物，以保证样品代表性；
- （2）污水流入河流后，应在充分混合的地点以及流入前的地点采样；
- （3）采样时，采样器或采样瓶应用采样的水冲洗三至四次，再正式采集样品；
- （4）采样时间应选择采样前连续 3 天无降雨，水质较稳定的日子（特殊需要除外）；
- （5）应采集足够体积的水样用于复制水样和质量控制检验；
- （6）每个水样均应按样品保存方法保存，保存条件见表 1。

6.2 地下水采样要求

- （1）采样方法应使采集水样的组成能正确反映出地下水的时空变化，保证在含水层采集样品的代表性；
- （2）采样前应彻底清洗井口或井管，清除因井口玷污或井管腐蚀而被污染的滞水；
- （3）采样时，应该用采样的水将采样器或采样瓶冲洗三至四次，再正式采集样品；
- （4）采样过程中应尽量避免或减轻样品与大气发生接触，以防止样品发生变化；
- （5）从抽水井中取样时，应先开动水泵，将停滞在抽水管内的水抽出，并使新鲜水达到停滞水的 3 倍以上体积之后再取样；
- （6）用于示踪试验或挥发性有机物质的分析时，一般不宜利用提水桶或取样器进行取样；
- （7）取样时要注意井中滤水管的位置与取水段层位一致；
- （8）为取样专门开凿钻井时，应尽量不要用水冲洗钻孔，并待停钻且井内水位稳定后再进行取样。如果钻孔用水冲洗过，必须先抽水，然后再取样。深井、定深和分层取样，应采用专门器具；
- （9）取平行水样时，必须在相同条件下同时采集，容器材料也应相同；

(10) 采集的每个样品，均应在现场立即用石蜡封好瓶口，并贴上标签。标签上应注明样品编号、采样日期、水源种类、岩性、浊度、水温、气温及加入的保护剂量和测定要求等；

(10) 样品采集后应根据分析参数的特性，严格按分析方法要求进行保存；

(12) 为避免样品间的交叉污染，应将样品进行隔离放置。

6.3 大气降水采样要求

(1) 样品容器的材质应选用石英玻璃、聚四氟乙烯或高密度聚乙烯材料，以防降水中微量金属和有机物吸附到容器壁上；

(2) 漏斗和收集瓶在每次采样前应清洗干净，并做空白值实验，以防止样品容器带来的污染；

(3) 采集降水样品时，采样器放置的相对高度应在 1.2m 以上，并尽可能避开污染源，四周无遮挡雨、雪的高大树木或建筑物；

(4) 在降水前，必须盖好采样器，只有在降水真实出现之后才打开，每次降水取全过程水样（降水开始至结束）。

7 采样类型

7.1 地表水采样类型

地表水采样类型可分为单水样（瞬时水样）、混合水样和综合水样。

7.1.1 单水样

适用于非均匀水体、不稳定参数和污染程度的监测。单水样无论在水面、规定深度或底层，通常均可手工瞬时采集，也可以用自动化方法采集。

7.1.2 混合水样

混合水样是在一个取样瓶中按等体积或体积加权法混入数个水样，然后按规定的项目对水体进行分析。混合水样适用于水质在横向或垂直方向上分布均匀的水体。混合水样可以按时间混合，也可以按流量比例混合。

7.1.3 综合水样

综合水样适用于评价一条江河某一横断面水质的总值或平均值，以及几条废水渠道分别进入综合处理厂时水质状况。单水样混合为一个样品的采样时间应尽可能接近，以便得到需要的综合水样数据。

7.2 地下水采样类型

7.2.1 测定铁和亚铁水样的采取

指定要求测定二价铁和三价铁时，须用聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶取水样 250mL，加 1+1 硫酸溶液 2.5mL，硫酸铵 0.5~1.0g，用石蜡密封瓶口，送实验室检测。

7.2.2 侵蚀性二氧化碳水样的采取

测定水中侵蚀性二氧化碳的取样，应在采取简分析或全分析样品的同时，另取一瓶 250mL 的水样，加入 2g 大理石粉末，瓶内应留有 10~20mL 容积的空间，密封送检。

7.2.3 测定硫化物水样的采取

在 500mL 的玻璃瓶中，先加入 10mL 的 200g/L 醋酸锌溶液和 1mL 的 1mol/L 氢氧化钠溶液，然后将瓶装满水样，盖好瓶盖，反复振摇数次，再以石蜡密封瓶口，贴好标签，注明加入醋酸锌溶液的体积，送检。

7.2.4 测定溶解氧水样的采取

最好进行原位测试，对于不具备条件者，可用下述方法采取：

(1) 应用碘量法测定水中溶解氧，水样需直接采集到样品瓶中。在采集水样时，要注意不使水样暴气或有气泡残存在采样瓶中。如样品不是用溶解氧瓶直接采集，而需要从采样器（或采样瓶）分装时，溶解氧样品必须最先采集，而且应在采样器从水中提出后立即进行。即用乳胶管一端连接采水器的放水嘴或用虹吸法与采样瓶连接，乳胶管的另一端插入溶解氧瓶底。注入水样时，先慢速注至小半瓶，然后迅速充满，在保持溢流状态下，缓慢地撤出管子，迅速塞好瓶塞。

(2) 在取样前先准备一个容积为 200~300mL 的磨口玻璃瓶，先用欲取水样洗涤 2~3 次，然后将虹吸管直接通入瓶底取样。待水样从瓶口溢出片刻，再慢慢将虹吸管从瓶中抽出，用移液管加入 1mL 碱性碘化钾溶液（如水的硬度大于 7mol/L 时，可再多加 2mL），然后加入 3mL 氯化锰溶液。应注意的是，加碱性碘化钾和氯化锰溶液时，应将移液管插入瓶底后再放出溶液；然后迅速塞好瓶塞（不留空间），摇匀后密封，记下加入试剂的总体积及水温。

7.2.5 测定有机农药残留量的水样

取水样 3~5L 于硬质玻璃瓶中（不能用塑料瓶），加酸酸化，使水样 $\text{pH} \leq 2$ ，摇匀，密封，低温保存。

7.2.6 气体样品的采取

(1) 地下水溶解气体（绝对）含量分析样品的采集：

① 采样量可从数毫升至数十毫升不等，由分析系统（特别是质谱计）灵敏度决定。采样器应从实验室取得，并接受实验人员的技术指导。

② 采样器为配有专用卡件、一头接有玻璃视窗的紫铜管。分析 O_2 、 N_2 、 CO_2 等常量气体组分含量样品的采集亦可使用配有两个金属真空阀门的不锈钢管采样器。

③ 开泵抽出三倍井管体积的水后，开始测量水温和电导率，该两项指标皆稳定不变后方可采样。

④ 用紫铜管采样器采集样品时，将紫铜管一端接一根约 2 米长塑料管，插入泵口水流中，在玻璃管视窗的另一端接一长度在 2 米以上的塑料管。观察玻璃管视窗，视窗中气泡完全消失后，继续过水 3 分钟，然后用专用卡件在紫铜管上截取所需体积的水样。

⑤ 用配有金属真空阀门的不锈钢管采样器采样的过程与用紫铜管采样器的采样过程一

致，不同之处是通过旋转真空阀门截取水样。

⑥采样器应装在专用木箱内，采样后 1 周内送达实验室。

(2) 地下水溶解气体（相对）含量分析样品的采集：

①逸出气体样品的采取：水中逸出气体样品的采取，一般用排水集气原理，如图 1 所示。将连接在集气管 2 上的玻璃漏斗沉入水中，待水面升到弹簧夹 5 以上时关闭弹簧夹 5；再将注满水的下口瓶 3 提升，使水注入集气管 2 中。待集气管 2 充满水后（不得留有气泡），关闭弹簧夹 4 和 6；再将下口瓶 3 注满水，并置于低于集气管 2 的位置。将漏斗 1 移至水底气体逸出处，打开弹簧夹 4 和 5，气体即沿漏斗 1 进入集气管 2 内；待集气管 2 中的水被排尽后，关闭弹簧夹 4 和 5。这样，集气管中便收集好待测气体，即可送实验室分析。

还可另用一种方法采集气体样品。选一带橡皮塞 5 的 250mL 的玻璃瓶 4，配一玻璃漏斗 1；在橡皮塞 5 上钻两个圆孔，分别插入末端带皮管及弹簧夹的两支玻璃管 6、7，一支玻璃管与玻璃漏斗 1 相连（见图 2）。采样时，先将玻璃瓶 4 注满水（不得留有空气），夹上弹簧夹 2、3；然后，将玻璃瓶 4 倒置于水中，并将玻璃漏斗 1 对准水底气体逸出处，打开弹簧夹 2、3；待气体快要充满玻璃瓶时（瓶中要保留约 10mL 水样），关上弹簧夹 2、3，拔去漏斗 1，扎紧橡皮管，并立即用蜡密封瓶口；将玻璃瓶倒置于木箱中，送实验室分析。

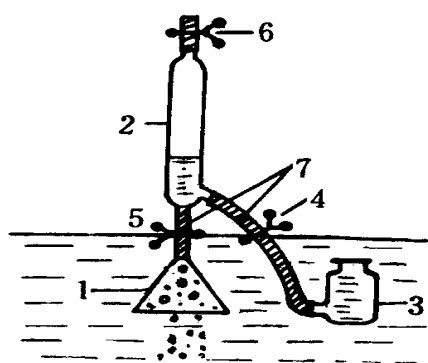


图 1

1—玻璃漏斗；2—集气管；3—下口瓶；
4、5、6—弹簧夹；7—橡皮管

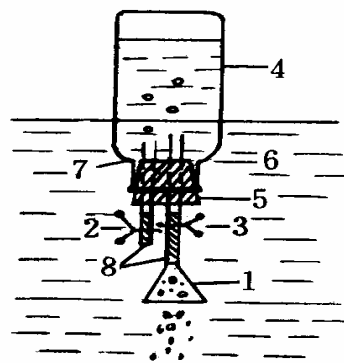


图 2

1—玻璃漏斗；2、3—弹簧夹；4—玻璃瓶；
5—橡皮塞；6、7—玻璃管；8—橡皮管

②溶解气体样品的采取与分离：溶解气体试样，一般在现场采用真空法分离采集。其取样分离装置如图 3 所示。取一个 5L 的大玻璃瓶 2，配一两孔橡皮塞 3，其中插有两根紫铜管 8、9；一根紫铜管下端接有橡皮球胆 1。在玻璃瓶 2 的 3000mL 处作一标记。在取样和分离溶解气体前，应检查玻璃瓶是否密封。其方法是：向瓶中注入 40mL 水样，塞紧瓶塞 3，夹紧弹簧夹 5，打开弹簧夹 6，用真空泵抽尽球胆中的空气；再关闭弹簧夹 6，打开弹簧夹 5，将玻璃瓶内抽成真空（抽到瓶中水沸腾冒泡，直至不再冒泡为止）；关闭弹簧夹 5，将瓶倒置，如瓶子完全密闭，则无气泡逸出水面；反之，则表明漏气，须查明原因，重新抽真空。密闭性检查后，即可进行溶解气体的分离。将橡皮管 10（管中应预先充满待取水样，以防空气进入真空瓶中）插入待取水源中，打开弹簧夹 5 将水样引入真空瓶 2 中；当水样体积达 3000mL 标记处时，关闭弹簧夹 5，拔掉橡皮管 10，同时接上事先已充满水样的集气管 11 等排水集气装置（图 3）；打开弹簧夹 6，使大气进入球胆；此时，溶解气体集中于瓶颈处。打开弹簧夹 5 和集气管 11 的上、下旋塞，15、16（旋塞上应涂以高真空油脂），借助降低下

口瓶 12 的位置，将瓶颈处的溶解气体引入集气管 11 中（集气管的体积应与水样中溶解气体的多少相匹配）；待溶解气体完全抽出后，关闭弹簧夹 5，及集气管上的旋塞 15、16。进行上述一次操作，水中溶解气体尚不能完全分离。因此，须用真空泵再次将球胆抽成真空。此时，瓶中水样又恢复到 3000mL 标记处，瓶中再次形成低压；将球胆重新充入空气，仍用排水集气法将分离出的溶解气体收集在集气管中。如此反复分离 3~5 次，则可基本上分离完全。然后将集气管用石蜡密封，贴上标签，注明水温、大气温度、取样时气压、溶解气体体积及取样毫升数，速送实验室分析。实验室只接收分离后的气样，不接收水样。

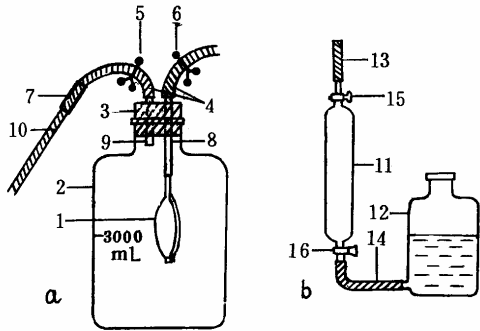


图 3

1—橡皮球胆；2—玻璃瓶；3—橡皮塞；4、10、13、14—橡皮管；5、6—弹簧夹；
7—橡皮管接头；8、9—紫铜管；11—集气管；12—下口瓶；15、16—集气管旋塞

7.2.7 测氨水样的采取

在条件允许的情况下，应尽可能利用预先抽成真空的玻璃扩散器（见图 4）直接从水源处取样。取样时，将真空扩散器的水平进水口沉入水中，然后打开弹簧夹 3，水即被吸入扩散器中，吸至 100mL 刻度时关闭弹簧夹 3，并记录取样时间（年、月、日、时、分）。取样时勿使扩散器的进水口露出水面，以免吸入空气。取好的样品，应尽量避免震动。由于氨的半衰期比较短，为保证分析的准确性，最好在取样后 24h 内进行测定，条件不允许时，最多也不得超过 3d。

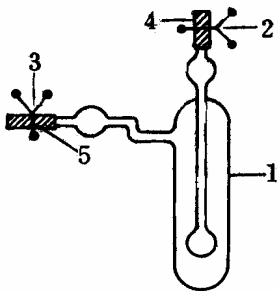


图 4

1—玻璃扩散器；2、3—弹簧夹；
4、5—橡皮管

如没有扩散器，亦可用 500mL 玻璃瓶，取满水样（不留空隙），密封，记录取样时间，尽快送实验室。

7.2.8 一般细菌检测水样的采取

一般细菌分析的水样，所需体积为 100~200mL。取样前，对玻璃容器要做严格的灭菌处理。采样时，要直接取有代表性的样品；不需用水样洗瓶，严防污染。采样后，瓶内应留有一定空间，密封，并于 0~10℃ 的暗处保存，或将样品放在有冰块的容器中运送。在有冷藏的条件下，最多不得超过 24h 送到实验室；若无冷藏条件，则应在 6~9h 内送到实验室。

采样时应注意：在采集表层水样时，应用手握着瓶底，将瓶颈伸进水面下约 25~40cm 处。灌水时将瓶颈轻轻向上倾，瓶口直接对着水流。在不流动的水面采样，应握住瓶水平向前推，直至充满水为止，迅速盖上瓶盖裹好包装纸。

采集一定深度的水样，应使用单层采样器或深层采样器。采样时将样品瓶固定在采样器中，放入水体到达指定层次，用挂绳打开瓶盖，待水灌满后，迅速提出水面盖紧瓶塞，用包裹纸包裹好，按样品保存条件保存。

7.2.9 测定 pH 值水样的采取

由于水样的 pH 值不稳定，且不宜保存，最好进行原位测试。如果不具备条件，可按下述方法，采集样品后应立即灌装。灌装样品前，每个样品瓶及瓶塞（盖）必须用水样充分荡洗。在样品灌装时，应从采样瓶底部慢慢将样品容器完全充满，并且紧密封严，以隔绝空气的作用。

7.2.10 测定电导率水样的采取

最好进行原位测试，对于不具备条件的，可按测定 pH 样品（见 7.2.9）要求采集，也可以从测定 pH 的样品中，分取部分样品用于电导率的测定（但不能用已测定过 pH 的样品再去测定电导率）。

7.2.11 生化需氧量（BOD）

测定生化需氧量的水样应按测定溶解氧样品（见 7.2.4）要求采集。

7.2.12 混浊度、悬浮物

测定混浊度、悬浮物用的水样，在样品采集后，应尽快从采样器中放出样品，在装瓶的同时摇动采样器，防止悬浮物在采样器内沉降。

7.2.13 重金属、化学耗氧量（COD）

采集测定重金属和部分有机物的水样，在样品采集后，应尽快从采样器中放出样品，并边摇动采样器（或采样瓶）边向样品容器灌装样品，防止待测物质在采样器内随悬浮物沉降。

7.2.14 油类

测定水中溶解的或乳化的油含量时，应用单层采水器固定样品瓶在水体中直接灌装（严禁预先用水样冲洗），采样后迅速提出水面，保持一定的顶空体积，在现场用石油醚萃取。

测定水体中包括油膜的油含量时，应一并采集水面上的油膜样品，同时测量油膜厚度和覆盖面积。

7.2.15 氟利昂（CFC）样品的采取

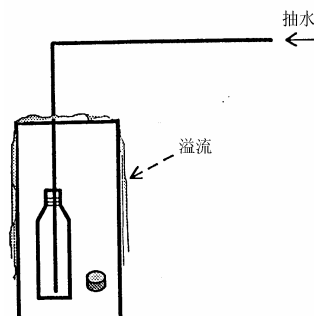
在野外用一个 50mL 的带有金属箔衬塞子的玻璃瓶采集水样，该金属箔衬塞子密封性很好，在金属箔衬表面吸附的 CFC 和空气很容易被水冲走。把空的玻璃瓶和塞子放进一个金属桶内，这个金属桶必须高于玻璃瓶。用于分析 CFC 的地下水样通过一个适当的管子（金属、聚四氟乙烯或尼龙）直接通到玻璃瓶的底部，而其他的塑料管不适合取样（很重要!）。当金属筒注满水时，溢流应持续至少 5 分钟，直到驱走样瓶中所有的空气（CFC 污染）。在这种情况下，取样开始之前，玻璃瓶的内表面和塞子吸附的气体和 CFCs 应用大量的水冲洗

干净。溢流之后（最少 5 分钟），从玻璃瓶中取出管子，在水中用塞子盖紧玻璃瓶。应确认在水中玻璃瓶被盖紧（仍然在金属筒内），此时金属桶仍用水冲洗，从而避免样品被空气污染。

密封的玻璃瓶被运输到实验室分析。如果可能的话，用胶带固定塞子和玻璃瓶，防止运输过程中塞子的松动和样品渗漏。

采样时应注意：

一次可以在一个金属桶内放多个玻璃瓶采取平行样，但是瓶子应该依次被充分冲洗，以确保每个瓶子内表面吸附的空气和 CFC 被冲净。



7.2.16 测定氢氧同位素的水样

取水样 100mL 于硬质玻璃瓶中（尽量注满，不留空隙），密封，送实验室供测定氢、氧稳定同位素用。

取水样 1L 于玻璃瓶中，密封，记录取样日期（年、月、日），供测定氙用。

8 采样量

8.1 简分析

其项目有 pH 值、游离二氧化碳、氯离子、硫酸根、重碳酸根、碳酸根、氢氧根、钾离子、钠离子、钙离子、镁离子、总硬度及 TDS 等。

采样体积为 0.5~1L。

8.2 全分析

其项目除含简分析项目外，另增加氨离子、全铁（二价铁离子和三价铁离子）、亚硝酸根、硝酸根、氟离子、磷酸根、可溶性二氧化硅及耗氧量等项目。

采样体积为 1~2L。

8.3 微量分析

主要包括：Cu、Pb、Zn、Cd、Mn、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、Ni、Co、 Cr^{6+} 、总Cr、V、W、Hg、Sr、Ba、U、Ra、Th、B、Se、Mo、As、Rb、Cs、Li等。

采样体积为 1~2L。

8.4 污染组份

主要包括有机氮、有机磷、硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮、氯化物、硫酸盐、氟化物、生化需氧量、苯类、烃类、酚、氰、TDS、BOD、COD 等。

采样体积为 5L。

9 采样记录

应详细记录河流(湖泊、水库)和孔(井、泉) 名称与编号、采样点位置、采样时间、采样人员、天气情况、现场测定参数及质量控制等(见附表 1)。

所有记载应完整、清楚、准确，并在离开采样点之前完成。

10 采样质量监控

10.1 采样器空白样

采样器空白样是指用纯水注入或流经该采样器后作为一个样品，然后分析所需要的各个参数，检验采样器周期性使用后所引起的空白变化。

10.2 现场空白样

现场空白样即在采样现场以纯水作样品，按测定项目的采集方法的要求，与样品同等条件下装瓶、保存、运输和送交实验室分析；通过现场空白样检验，掌握采样过程中操作步骤和环境条件对样品质量影响的状况。

10.3 现场平行样

现场平行样是指在同等条件下重复采集两个或多个完全相同的子样，密码送实验室分析。现场平行样主要反映采样与实验室的精密度变化状况。

10.4 现场加标样

现场加标样是指取一组现场平行样，将实验室配制的一定浓度的被测参数的标准溶液，等量加入到其中一份已知体积的水样中，然后按采样要求处理，同时送实验室分析。获得的分析结果与实验室加标样对比，以掌握测定参数在采样、运输过程中的准确度变化情况。

11 采样容器

11.1 采样器选用原则

- (1) 凡采样器直接与水样有接触的部件，其材质不应影响原状水样产生不良影响；
- (2) 采样器应有足够的强度，且启动灵活、操作简单、密封性能好，一次最大采水量不应小于 1.0~5.0L；
- (3) 采样器应具有设计简单、表面光滑、容易清洗和没有流量干扰等特点，以免样品被采样器玷污失去真实性。

11.2 采样器清洗方法

11.2.1 一般采样器的清洗方法

- (1) 新的容器应使用不含磷酸盐的去污粉或洗涤剂，用软毛刷洗刷容器内外表面及盖子，以清除灰尘和包装材料；

- (2) 用自来水冲净采样器上残存的洗涤剂;
- (3) 用 10%硝酸或盐酸浸泡采样器;
- (4) 用自来水冲净采样器上的残酸,再用纯水冲洗数次,沥干备用;
- (5) 用贮样容器做采样器时,应按贮样容器清洗方法进行清洗。

11.2.2 特殊采样器的清洗

应按说明书要求进行。

11.2.3 指定采样容器的清洗

- (1) 新启用的硬质玻璃瓶和聚乙烯塑料瓶,必须先用 1+1 硝酸溶液浸泡一昼夜后,再分别选用不同的洗涤方法进行清洗;
- (2) 硬质玻璃瓶的洗涤:采样前先用 1+1 盐酸溶液洗涤,然后再用自来水冲洗;
- (3) 聚乙烯塑料瓶的洗涤:采样前先用 1+1 盐酸或硝酸溶液洗涤,也可用 10%的氢氧化钠或碳酸钠溶液洗涤,然后再用自来水冲洗,最后用少量蒸馏水冲洗;
- (4) 用洗净的取样容器在现场取样时,要先用待取水样的水洗涤 2~3 次;
- (5) 采样容器必须专项专用,严禁它用。

11.3 贮样器选用原则

- (1) 其材质不应对原状水样产生影响;
- (2) 采样器应有足够的强度,且启动灵活、操作简单、密封性能好。

11.4 贮样器清洗方法

贮存微量重金属水样的容器,应使用 1+4 硝酸浸泡 24h 以上,然后用自来水冲洗至近中性,再用纯水冲洗干净。

12 保存方法

12.1 水样过滤

对需要过滤处理的水样,为保证样品的稳定性,采样时或采样后应立即进行过滤处理,除去其中的悬浮物、沉淀、藻类及其他微生物。测有机项目时应用玻璃纤维或聚四氟乙烯过滤器;测无机项目时可用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤。

12.2 充满容器

采样时使样品充满容器至溢流并盖紧塞子,使水样上方没有空隙,这种方法可以减少运输过程中水样的晃动,避免溶解性气体逸出、pH 值变化、低价铁被氧化及挥发性有机物的挥发损失。但对准备冷冻保存的样品不能充满容器,以防因体积膨胀致使容器破裂。

12.3 冷藏与冷冻

冷藏与冷冻是短期内保存样品的一种较好方法。冷藏保存不应超过规定的保存期限，冷藏温度应控制在 2~5℃。冷冻（-20℃）保存应掌握好冷冻和解冻技术，使解冻后样品能迅速、均匀地恢复其原始状态。冷冻应选用聚乙烯塑料容器，玻璃容器不适于冷冻，用于微生物分析的样品不适于冷冻。

12.4 加入化学保存剂

对需要加入化学保存剂的水样，采样人员应严格按照所要求试剂纯度、浓度、剂量和试剂加入的顺序等具体规定，向水样中加入化学保存剂。所加入的化学保存剂不能干扰监测项目的测定。

12.5 特殊样品的保存

12.5.1 原水样

有些待测组分，不需或不能采用向样品中加入化学试剂的方法来保存。在目前不具备冷冻或深冻保存的条件下，只能控制从采样到测定的时间间隔。

（1）测定亚硝酸根、游离二氧化碳、pH 值等项目的样品，要求采集后立即送实验室。实验室在收到水样的当天，开瓶立即测定，并在 1d 内全部测定完毕。

（2）测定氨、耗氧量（COD）的样品，采好后应尽快送实验室（最多不超过 3d），实验室收样后，必须在 3d 内测定完毕。

（3）测定溴、碘、氟、氯根、重碳酸根、碳酸根、氢氧根、硫酸根、硝酸根、硼、钾、钠、钙、镁、砷、钼、硒、铬（六价）及可溶性二氧化硅（小于 100mg/L）等项目的样品，采好样后应在 10d 内送到实验室，实验室必须在 15d 内分析完毕。

12.5.2 酸化水样

供测定金属元素及汞、磷、可溶性二氧化硅（大于 100mg/L）等项目。取容积为 1L 的洁净硬质玻璃瓶或无色聚乙烯塑料瓶，先用待采水样洗 2~3 次，然后加入 1+1 硝酸溶液 5mL，再取满水样（如水样混浊，应先在现场过滤）。水样的 pH 值应小于 2。用石蜡封好瓶口，在 15d 内送实验室。实验室收样后，必须在 15d 内分析完毕。

若同时要求测定铀、镭、钍时，应改用 2L 的容器，加入 10mL 1+1 硝酸溶液，取满水样。

瓶盖绝不能用橡皮塞代替，密封时也不能用橡皮膏缠封，以防污染。

12.5.3 碱化水样

供测定挥发性酚类和氰化物用。用 1L 硬质玻璃瓶取满水样，立即加入 5mL 20%氢氧化钠溶液(或固体氢氧化钠 1g)，摇匀，使水样 pH 值大于 12。用石蜡密封，在阴凉处保存，在 24h 内送到实验室，并在 48h 内分析完毕。

13 保存条件

水样的保存条件应符合分析方法的要求。附表 1 推荐的常用样品保存技术，可作为保存样品的一般要求。由于天然水和废水的性质复杂，同样保存条件很难保证对不同类型样品中待测物都是可行的。因此，在采样前应根据样品的性质、组成和环境条件，检验其保存方法和选用保存剂的可靠性。

14 水样的运输

14.1 水样应在允许的保存期之内启运，并给检测预留足够的时间。

14.2 为防止水样在运输过程中因震动、碰撞而导致样品瓶破损，无论自行运输或委托运输，样品瓶皆应装箱并采取必要的减震措施。塑料瓶应避免挤压；玻璃瓶应避免碰撞。

14.3 水样在装运前应逐件检查样品标签，确保其不会脱落；应与采样记录进行核对，确认无误后方可装箱。

14.4 需冷藏保存的水样，应配备专用隔热容器，放入的制冷剂数量应能保证运输期间温度保持的需要。

14.5 检测细菌和溶解氧的样品除应冷藏运输外，应用较厚的泡沫塑料等软物填充包装箱，以免因强烈震动引起暴气。

14.6 冬季运输应采取保温措施，以避免水样结冰。

14.7 委托运输应在箱体上粘贴“易碎”和指示放置顶面的标志。

14.8 委托运输应指定专人接受，自行运输应有专人押送。

15 检测实验室

15.1 水样的检测应由通过国家或省级计量认证的实验室完成。

15.2 检测实验室应能独立承担 95%以上的送检项目，其它不能独立承担的项目应与协作实验室签有质量保证协议，并已纳入本实验室质量保证体系。

15.3 检测实验室应具有符合要求的样品存放环境(例如避光)和保存设备(例如冷藏柜)。

16 检测协议

16.1 送样人和实验室管理人员共同完成水样的清点并履行交接手续后，应签订检测协议（大批量样品）或填写带有协议内容的送样单（小批量样品）。

16.2 检测协议中除应明确检测项目和要求提交检测报告时间外，还应根据实际情况，将下列全部或部分条款写入协议。

检测开始时间；

检测完成时间；

水样保存措施；

检测完成后副样保存时间；

检测方法；

检测质量要求（检出限、精密度指标和准确度指标）；

质量监控方式（明确抽查检测项目、比例等）；

对现场质量监控样品的检测要求；

质量异议处理方式；

收费标准、方式；

违约责任。

16.3 检测协议（或送样单）一式二份，双方签字后生效。

17 检测结果的质量评估

17.1 阴、阳离子总量之间的关系

17.1.1 评估依据

水是电中性的，其所含阴离子所带负电荷总量应等于所含阳离子所带正电荷总量。这一关系的另一种表述方式为，阴离子 A^{z-} 以 $\frac{1}{z}A^{z-}$ 作基本单元的物质的量浓度之和与阳离子

K^{z+} 以 $\frac{1}{z}K^{z+}$ 作基本单元的物质的量浓度之和应相等，即：

$$\sum c\left(\frac{1}{z}A^{z-}\right) = \sum c\left(\frac{1}{z}K^{z+}\right) \quad (17-1)$$

式中： $\sum c\left(\frac{1}{z}A^{z-}\right)$ ——以 $\frac{1}{z}A^{z-}$ 作基本单元的阴离子物质的量浓度之和，其中 $\frac{1}{z}A^{z-}$

表示 Cl^- 、 $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$ 、 HCO_3^- 、 $\frac{1}{2}CO_3^{2-}$ 等

$\sum c\left(\frac{1}{z}K^{z+}\right)$ ——以 $\frac{1}{z}K^{z+}$ 作基本单元的阳离子物质的量浓度之和，其中 $\frac{1}{z}K^{z+}$

表示 K^+ 、 Na^+ 、 $\frac{1}{2}Ca^{2+}$ 、 $\frac{1}{2}Mg^{2+}$ 等

17.1.2 评估标准

因检测误差的存在，以实测结果计算得到的 $\sum c\left(\frac{1}{z}A^{z-}\right)$ 和 $\sum c\left(\frac{1}{z}K^{z+}\right)$ 不可能相等，

若以下式表示其相对差值：

$$D_r / \% = \frac{\left| \sum c\left(\frac{1}{z}A^{z-}\right) - \sum c\left(\frac{1}{z}K^{z+}\right) \right|}{\sum c\left(\frac{1}{z}A^{z-}\right) + \sum c\left(\frac{1}{z}K^{z+}\right)} \times 100 \quad (17-2)$$

则对全分析应满足：

$$D_r / \% < 10.65 / \left\{ \sum c \left(\frac{1}{z} A^{z-} \right) + \sum c \left(\frac{1}{z} K^{z+} \right) \right\} + 0.775 \quad (17-3)$$

对简分析应满足:

$$D_r / \% < 14.91 / \left\{ \sum c \left(\frac{1}{z} A^{z-} \right) + \sum c \left(\frac{1}{z} K^{z+} \right) \right\} + 1.085 \quad (17-4)$$

以上各式中的 $c \left(\frac{1}{z} A^{z-} \right)$ 和 $c \left(\frac{1}{z} K^{z+} \right)$ 的单位皆为 mmol/L。

17.1.3 卤水、严重污染的水的评估

卤水、严重污染的水不作此项评估。

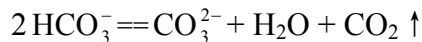
17.2 溶解性固体与各单项组分含量之间的关系

17.2.1 评估依据

溶解性固体与各单项组分质量浓度之间存在下列关系:

$$DS_c = \sum \rho(B) - \frac{1}{2} \rho(\text{HCO}_3^-) \quad (17-5)$$

式中: $B = K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、CO_3^{2-}、F^-、NO_3^-、SiO_2 \cdots$, 即表示各种无机矿物组分, 但不包括 NH_4^+ 和 NO_2^- 。 $\sum \rho(B)$ 表示上述各种无机矿物组分的质量浓度之和。在 $\sum \rho(B)$ 中减去重碳酸根质量浓度 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 的一半, 是因为在测定溶解性固体过程中的水样蒸干步骤有下列反应发生:



17.2.2 评估标准

因检测结果存在误差, 溶解性固体的实测值 DS_d 与通过各无机矿物组分测定结果得到的溶解性固体计算值 DS_c 并不相等, 若以下式表示其相对差值:

$$D_r / \% = \frac{|DS_d - DS_c|}{DS_d + DS_c} \times 100 \quad (17-6)$$

则当 $DS_d \leq 200 \text{mg/L}$ 时, 应满足:

$$D_r \leq 5.0\% \quad (17-7)$$

当 $DS_d > 200 \text{mg/L}$ 时, 应满足:

$$D_r \leq 3.0\% \quad (17-8)$$

17.2.3 卤水、严重污染的水的评估

卤水、严重污染的水不作此项评估。

17.3 电导率实测值与计算值之间的关系

17.3.1 评估依据

水样中的离子成分对电导率的贡献在一定浓度范围内和一定离子强度下与该种离子的浓度成正比，水样的电导率可由下式计算得到：

$$k = \sum \left\{ c \left(\frac{1}{z} B^{z\pm} \right) \times \left[\lambda_0 \left(\frac{1}{z} B^{z\pm} \right) - X(B^{z\pm}) \times \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right] \right\} \quad (17-9)$$

式中： k ——水样的电导率， $\mu \text{ S/cm}$

$c \left(\frac{1}{z} B^{z\pm} \right)$ ——离子 $B^{z\pm}$ 以 $\frac{1}{z} B^{z\pm}$ 为基本单元的物质的量浓度， mmol/L

$\lambda_0 \left(\frac{1}{z} B^{z\pm} \right)$ ——离子 $B^{z\pm}$ 以 $\frac{1}{z} B^{z\pm}$ 为基本单元的极限摩尔电导率， $\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}$

$X(B^{z\pm})$ ——由离子 $B^{z\pm}$ 决定的常量， $\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}$

z ——离子所带电荷数

I —— 离子强度， mol/L

上式中的 $\lambda_0 \left(\frac{1}{z} B^{z\pm} \right)$ 和 $X(B^{z\pm})$ 的值可在表 17—1 中查得。

离子强度 I 按下式计算：

$$I = \frac{1}{2000} \sum z \cdot c \left(\frac{1}{z} B^{z\pm} \right) \quad (17-10)$$

式中符号的含义和所采用的单位与(17—9)式相同。

17.3.2 评估标准

由于电离理论的不完善和检测误差的存在，电导率实测值 κ_d 和由单项离子含量检测结果得到得计算值 κ_c 并不相等。若以下式表示其相对差值：

$$D_r / \% = \frac{|\kappa_d - \kappa_c|}{\kappa_d + \kappa_c} \times 100 \quad (17-11)$$

则当电导率实测值在 $50 \mu \text{ S/cm} \sim 1500 \mu \text{ S/cm}$ 时，应满足：

$$D_r \leq 5.0\% \quad (17-12)$$

表 17—1 极限摩尔电导率 $\lambda_0(1/z B^{z\pm})$ 和常量 $X(B^{z\pm})$ 的值

离子 $B^{z\pm}$	$\lambda_0(1/z B^{z\pm}) /$ $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	$X(B^{z\pm}) /$ $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	离子 $B^{z\pm}$	$\lambda_0(1/z B^{z\pm}) /$ $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	$X(B^{z\pm}) /$ $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
K^+	73.5	46.1	Cl^-	76.4	47.8
Na^+	50.1	41.3	SO_4^{2-}	80.0	133.9
Ca^{2+}	59.5	115.1	HCO_3^-	44.5	40.5
Mg^{2+}	53.0	109.2	CO_3^{2-}	72.0	88.3
NH_4^+	73.5	45.8	NO_3^-	71.5	46.7
H^+	349.8	108.5	OH^-	198.0	81.5

17.3.3 严重污染水和电导率实测值超出指定范围的水的评估

严重污染水和电导率实测值超出指定范围的水不作此项评估。

17.4 电导率与总溶解性固体之间的关系

17.4.1 评估依据

电导率和总溶解性固体都是与水样中可溶性离子含量相关联的水质参数，二者存在一定的相互关系，定量表述这种相互关系的经验式为：

$$\lg TDS = 1.006 \lg k - 0.215 \quad (17-13)$$

式中的 TDS 表示总溶解性固体 (mg/L)，电导率 κ 的单位为 $\mu S/cm$ 。通过该式可由 k 的实测值估算 TDS。

式 (17—13) 的适用范围为：TDS = 50~5000mg/L。

17.4.2 评估标准

TDS与 k 虽具有相互关系，但由于各种不同来源的水样各种离子的比例不同，由电导率实测值 κ_d 通过 (17—13) 式得到的总溶解性固体计算值 TDS_c 与其实测值 TDS_d 之间的相对差值往往较大，但也能在一定范围内变动。若以下式表示此相对差值：

$$D_r / \% = \frac{|TDS_d - TDS_c|}{TDS_d} \times 100 \quad (17-14)$$

则一般应满足：

$$D_r \leq 25\% \quad (17-15)$$

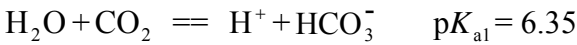
17.4.3 严重污染水和电导率实测值超出指定范围的水的评估

上述评估标准只能对分析结果的正确性做出粗略判断。严重污染的水（例如含有较多的游离酸或苛性碱）和超出 (17—13) 式适用范围的水不作此项评估。

17.5 pH 值与游离 CO₂、HCO₃⁻ 含量之间的关系

17.5.1 评估依据

受离解反应平衡式



控制，pH值与游离CO₂、HCO₃⁻的物质的量浓度[$c(\text{fCO}_2)$ 、 $c(\text{HCO}_3^-)$]间存在着下列定量关系：

$$\text{pH} = 6.35 + \lg c(\text{HCO}_3^-) - \lg c(\text{fCO}_2) + \lg \gamma_{\text{HCO}_3^-} \quad (17-16)$$

式中： $c(\text{HCO}_3^-)$ ——HCO₃⁻的物质的量浓度，mol/L

$c(\text{fCO}_2)$ ——游离 CO₂ 的物质的量浓度，mol/L

$\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ ——HCO₃⁻的活度系数

通过（17—10）式计算出离子强度 I 后，由表 17—2 可查得 $\lg \gamma_{\text{HCO}_3^-}$ 的值。

表 17—2 不同离子强度的 $\lg \gamma_{\text{HCO}_3^-}$ 值

$I/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.010
$-\lg \gamma_{\text{HCO}_3^-}$	0.015	0.021	0.026	0.029	0.033	0.035	0.038	0.040	0.042	0.045
$I/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.011	0.012	0.013	0.014	0.015	0.016	0.017	0.018	0.019	0.020
$-\lg \gamma_{\text{HCO}_3^-}$	0.046	0.048	0.050	0.052	0.053	0.055	0.056	0.057	0.059	0.060

17.5.2 评估标准

若以pH_d表示实测值，以pH_c表示由（17—16）式得出的计算值，则应有：

$$| \text{pH}_d - \text{pH}_c | \leq 0.25 \quad (17-17)$$

17.5.3 其它的评估

上述评估标准适用于pH_d<8.3，低矿化度（ $I < 0.02 \text{mol/L}$ ）的天然水。含游离无机强酸、有机酸类和有机碱类的水不作此项评估。

17.6 硬度、碱度与有关离子之间的关系

17.6.1 当“总碱度<总硬度”时：

$$\text{永久硬度} = \text{总硬度} - \text{总碱度} \quad (17-18)$$

$$\text{暂时硬度} = \text{总碱度} \quad (17-19)$$

$$\text{负硬度} = 0 \quad (17-20)$$

$$c(\text{Cl}^-) + c\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) + c(\text{NO}_3^-) + c(\text{F}^-) > c(\text{K}^+) + c(\text{Na}^+) \quad (17-21)$$

17.6.2 当“总碱度>总硬度”时:

$$\text{永久硬度} = 0 \quad (17-22)$$

$$\text{暂时硬度} = \text{总硬度} \quad (17-23)$$

$$\text{负硬度} = \text{总碱度} - \text{总硬度} \quad (17-24)$$

$$c(\text{Cl}^-) + c\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) + c(\text{NO}_3^-) + c(\text{F}^-) < c(\text{K}^+) + c(\text{Na}^+) \quad (17-25)$$

17.7 现场质量监控样品检测结果

17.7.1 现场空白样品

现场空白样品与实验室空白样品的检测应同时进行, 在实验室空白样品检测合格的前提下, 通过现场空白样品检测结果 B_f 和检测方法检出限 L (99.6%置信度) 的比较, 对采样质量 (样品采集和保存过程中因污染所引入系统误差的大小) 做出评估。

(1) 若 $B_f \leq L$, 则判定采样过程未引入系统误差或引入的系统误差相对于检测方法的精密密度可忽略;

(2) 若 $L < B_f \leq 3L$, 则判定在采样过程中有系统误差引入, 但可对检测结果进行校正;

(3) 若 $B_f > 3L$, 则判定采样过程中所引入的系统误差已使该批样品对所检测项目失去了代表性, 应查明原因 (是否有来自储样容器和所加保护剂的污染等), 考虑对该项目重新采样分析。

17.7.2 现场加标样品

应同批进行未加标样品、现场加标样品和实验室加标样品的检测, 在实验室加标样品回收率 R_L 合格的前提下, 根据测得的现场加标样品回收率 R_f 是否落在允许的回收率范围, 对采样质量做出评估。

(1) 若检测方法中已给出允许回收率范围, 则 R_f 超出该范围时, 可判定在样品采集与储存过程中引入了系统误差。

(2) 若检测方法中未给出允许回收率范围, 则应进行不少于五次的回收量测定, 计算出以 90~110%为目标值的 95%置信区间, 作为允许回收率范围:

$$R_{\text{下限}} = 90\% - \frac{t_{0.05, n-1} \cdot S}{D} \times 100\% \quad (17-26)$$

$$R_{\text{上限}} = 110\% + \frac{t_{0.05, n-1} \cdot S}{D} \times 100\% \quad (17-27)$$

式中： $R_{\text{下限}}$ ——回收率允许下限
 $R_{\text{上限}}$ ——回收率允许上限
 $t_{0.05,n-1}$ ——显著性水平为 0.05，测定次数为 n 的单侧 t 检验临界值
 S ——回收量标准偏差
 D ——加标量（单位与 S 相同）

若 R_f 在上述允许回收率范围之内，则认为样品在采集与储存过程中未引入系统误差，否则，应对样品的代表性作进一步的评估。

17.7.3 现场平行样品

(1) 现场平行样品应同批检测，按下式计算相对差值：

$$D_r / \% = \frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \times 100 \tag{17—28}$$

式中的 X_1 和 X_2 为两个同批检测结果，单位为 mg/L 。

(2) 根据检测结果 $x = (X_1 + X_2)/2$ ，按下式计算允许相对差值：

$$D_{\text{允}} / \% = f \cdot x^{-0.182} \tag{17—29}$$

式中： $D_{\text{允}}$ —— 允许相对差值，%

f —— 系数（其值见表 17—3）

x —— 水样中各组分检测结果的平均值，其单位除主量元素含量应换算为 mg/L
 $\times 10^{-3}$ 外，其余均为 mg/L （见表 17—3）

表 17—3 不同检测项目允许相对差值计算式中的系数和单位

系数	项目	单位	备注
3.62	溶解性固体	mg/ml	或 $\text{mg/L} \times 10^{-3}$
6.25	$\text{K}^+ \text{Na}^+ \text{Ca}^{2+} \text{Mg}^{2+} \text{Cl}^- \text{CO}_3^{2-} \text{HCO}_3^- \text{SO}_4^{2-} \text{NO}_3^-$ 总硬度、游离 CO_2 侵蚀性 CO_2 COD S^{2-}	mg/ml	或 $\text{mg/L} \times 10^{-3}$
8.38	SiO_2 Cd 酚类 Hg Li	mg/L	
12.5	Fe Mn $\text{NO}_2^- \text{HBO}_2 \text{NH}_4^+ \text{H}_2\text{PO}_4^- \text{CN}^-$ Cu Pb Zn Co Ni Sr V Cr As Se Br I Ag	mg/L	
18.8	F Ba Mo 洗涤剂	mg/L	

(3) 比较 D_r 和 $D_{\text{允}}$ ，若 $D_r > D_{\text{允}}$ ，表明现场采样工作未能提供具有代表性的样品。

18 附表

表 1：一些测定项目样品的保存方法

表 2：水样标签和送样单

表 1:

一些测定项目样品的保存方法

测定项目	最少采样量(mL)	盛样容器	保存方法	允许保存时间(d)	备 注
Eh	100	G, P	4℃	2	最好现场测定
NO ₂ ⁻	100	G, P	原样保存	1/3	最好现场测定或开瓶后立即测定
pH, NH ₄ ⁺	100	G, P	原样保存	3	
K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , F ⁻	500	G, P	原样保存	30	对矿化度高的重碳酸型水, HCO ₃ ⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , 游CO ₂ , 应在现场测定
Fe ³⁺ 、Fe ²⁺	250	G, P	加入硫酸—硫酸铵	30	现场固定
侵蚀性CO ₂	250	G, P	加入碳酸钙	30	现场固定
磷酸盐	100	G	加硝酸酸化, 使 pH≤2	10	现场固定
可溶性硅酸	100	P	含量<100mg/L 时, 原样保存; 100mg/L 时, 酸化, 使 pH≤2	20	现场固定
NO ₃ ⁻	100	G, P	原样或 pH≤2	20	
总铬	100	G, P	加硝酸酸化, 使 pH≤2	30	现场固定
六价铬	100	G, P	原样保存	30	
Mo, Se, As	100	G, P	原样或加酸, 使 pH≤2	15	
Li, Rb, Cs, Ba, Sr	200	G, P	原样或加酸, 使 pH≤2	30	
微量元素	1000	G, P	加硝酸, 使 pH≤2	7	现场固定

注: P——指聚乙烯塑料瓶

G——硬质玻璃瓶

