



中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 164—2004

地下水环境监测技术规范

Technical specifications for environmental monitoring of groundwater

2004-12-09 发布

2004-12-09 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

依据《中华人民共和国环境保护法》第十一条“国务院环境保护行政主管部门建立监测制度、制定监测规范”和《中华人民共和国水污染防治法》的要求,积极开展地下水环境监测,掌握地下水环境质量,保护地下水水质,防治地下水污染,以保障人体健康,特制定本技术规范。

本规范规定了地下水环境监测点网的布设与采样、样品管理、监测项目和监测方法、实验室分析、监测数据的处理与上报、地下水环境监测质量保证等项工作的要求。

本规范由国家环境保护总局科技标准司提出。

本规范由中国环境监测总站、浙江省环境监测中心站负责起草。

本规范委托中国环境监测总站负责解释。

本规范为首次发布,于2004年12月9日起实施。

地下水环境监测技术规范

1 总则

1.1 适用范围

本规范适用于地下水的环境监测,包括向国家直接报送监测数据的国控监测井,省(自治区、直辖市)级、市(地)级、县级控制监测井的背景值监测和污染控制监测。

本规范不适用于地下热水、矿水、盐水和卤水。

1.2 引用标准

以下标准和规范所含条文,在本规范中被引用即构成本规范的条文,与本规范同效。

GB 6816 水质 词汇 第一部分和第二部分

GB 12997 水质 采样方案设计技术规范

GB 12998 水质 采样技术指导

GB 12999 水质采样 样品的保存和管理技术规范

GB 8170 数值修约规则

GB 5084 农田灌溉水质标准

GB/T 14848 地下水质量标准

卫生部《生活饮用水卫生规范》(2001 年)

当上述标准和规范被修订时,应使用其最新版本。

1.3 术语

1.3.1

地下水 groundwater

狭义指埋藏于地面以下岩土孔隙、裂隙、溶隙饱和层中的重力水,广义指地表以下各种形式的水。

1.3.2

重力水 gravity water

岩土中在重力作用下能自由运动的地下水。

1.3.3

含水层 aquifer

能够贮存、渗透的饱水岩土层。

1.3.4

隔水层 confining bed

结构致密、透水性极弱的导水速率不足以对井或泉提供明显水量的岩土层。

1.3.5

包气带 aeration zone

地面以下潜水面以上与大气相通的地带。

1.3.6

上层滞水 perched water

包气带中局部隔水层上所积聚的具有自由水面的重力水。

1.3.7

潜水 hpreatic water

地表以下、第一个稳定隔水层以上具有自由水面的地下水。

1.3.8

承压水 confined water

充满于上、下两个相对隔水层之间的含水层,对顶板产生静水压力的地下水。

1.3.9

含水介质 water-bearing medium

贮存地下水且水流在其中运动的岩土物质。

1.3.10

孔隙水 pore water

存在于岩土体孔隙中的重力水。

1.3.11

裂隙水 fissure water

贮存于岩体裂隙中的重力水。

1.3.12

岩溶水 karst water

贮存于可溶性岩层溶隙(穴)中的重力水。

1.3.13

泉 spring

地下水的天然露头。

1.3.14

矿泉 mineral spring

含有一定数量矿物质和气体,有时水温超过 20℃ 的泉。

1.3.15

水文地质条件 hydrogeological condition

地下水埋藏、分布、补给、径流和排泄条件,水质和水量及其形成地质条件等的总称。

1.3.16

水文地质单元 hydrogeologic unit

具有统一补给边界和补给、径流、排泄条件的地下水系统。

1.3.17

地下水埋深(地下水埋藏深度) buried depth groundwater table

从地表面至地下水潜水面或承压水面的垂直深度。

1.3.18

水位 stage

自由水面相对于某一基面的高程。

1.3.19

静水位(天然水位) static water level (natural water level)

抽水前井孔中的稳定地下水位。

1.3.20

动水位 dynamic water level

抽水试验过程中井孔内某时刻的水位。

1.3.21

水深 depth

水体的自由水面到其床面的竖直距离。

1.3.22

地下热水 geothermal water

温度显著高于当地平均气温,或高于观测深度内围岩温度的地下水。

1.3.23

地下盐水 salt groundwater

总矿化度在 10~50 g/L 之间的地下水。

1.3.24

地下卤水 underground brine

总矿化度大于 50 g/L 的地下水。

1.3.25

矿水 mineral water

含有某些特殊组分或气体,或者有较高温度、具有医疗作用的地下水。

1.3.26

地下水位下降漏斗区 region of groundwater depression cone

开采某一含水层,当开采量持续大于补给量时,形成地下水面向下凹陷、形似漏斗状的水位下降区。

1.3.27

地下水污染 groundwater pollution

污染物沿包气带竖向入渗,并随地下水流扩散和输移导致地下水体污染的现象。

1.3.28

自净 self-purification

水体依靠自身能力,在物理、化学或生物方面的作用下,使水体中污染物无害化或污染物浓度下降的过程。

1.3.29

地下水水质监测 monitoring of groundwater quality

为了掌握地下水环境质量状况和地下水体中污染物的动态变化,对地下水的各种特性指标取样、测定,并进行记录或发生讯号的程序化过程。

1.3.30

水样 water sample

为检验各种水质指标,连续地或不连续地从特定的水体中取出尽可能有代表性的一部分水。

1.3.31

采样 sampling

为检验各种规定的水质特性,从水体中采集具有代表性水样的过程。

1.3.32

瞬时水样 snap sample

从水体中不连续地随机(就时间和地点而言)采集的单一样品。

1.3.33

自动采样 automatic sampling

采样过程中不需人干预,通过仪器设备按预先编定的程序进行连续或不连续的采样。

2 地下水监测点网设计

2.1 监测点网布设原则

2.1.1 在总体和宏观上应能控制不同的水文地质单元,须能反映所在区域地下水系的环境质量状况和地下水质量空间变化。

2.1.2 监测重点为供水目的的含水层。

2.1.3 监控地下水重点污染区及可能产生污染的地区,监视污染源对地下水的污染程度及动态变化,以反映所在区域地下水的污染特征。

2.1.4 能反映地下水补给源和地下水与地表水的水力联系。

2.1.5 监控地下水水位下降的漏斗区、地面沉降以及本区域的特殊水文地质问题。

2.1.6 考虑工业建设项目、矿山开发、水利工程、石油开发及农业活动等对地下水的影响。

2.1.7 监测点网布设密度的原则为主要供水区密,一般地区稀;城区密,农村稀;地下水污染严重地区密,非污染区稀。尽可能以最少的监测点获取足够的有代表性的环境信息。

2.1.8 考虑监测结果的代表性和实际采样的可行性、方便性,尽可能从经常使用的民井、生产井以及泉水中选择布设监测点。

2.1.9 监测点网不要轻易变动,尽量保持单井地下水监测工作的连续性。

2.2 监测点网布设要求

2.2.1 在布设监测点网前,应收集当地有关水文、地质资料,包括:

2.2.1.1 地质图、剖面图、现有水井的有关参数(井位、钻井日期、井深、成井方法、含水层位置、抽水试验数据、钻探单位、使用价值、水质资料等)。

2.2.1.2 作为当地地下水补给水源的江、河、湖、海的地理分布及其水文特征(水位、水深、流速、流量),水利工程设施,地表水的利用情况及其水质状况。

2.2.1.3 含水层分布,地下水补给、径流和排泄方向,地下水质类型和地下水资源开发利用情况。

2.2.1.4 对泉水出露位置,了解泉的成因类型、补给来源、流量、水温、水质和利用情况。

2.2.1.5 区域规划与发展、城镇与工业区分布、资源开发和土地利用情况,化肥农药施用情况,水污染源及污水排放特征。

2.2.2 国控地下水监测点网密度一般不少于每一百平方千米 0.1 眼井,每个县至少应有 1~2 眼井,平原(含盆地)地区一般为每一百平方千米 0.2 眼井,重要水源地或污染严重地区适当加密,沙漠区、山丘区、岩溶山区等可根据需要,选择典型代表区布设监测点。省控、市控地下水监测点网密度可根据 2.1 和 2.2.3 的要求自定。

2.2.3 在下列地区应布设监测点(监测井)

2.2.3.1 以地下水为主要供水水源的地区。

2.2.3.2 饮水型地方病(如高氟病)高发地区。

2.2.3.3 对区域地下水构成影响较大的地区,如污水灌溉区、垃圾堆积处理场地区、地下水回灌区及大型矿山排水地区等。

2.3 监测点(监测井)设置方法

2.3.1 背景值监测井的布设

为了解地下水体未受人为影响条件下的水质状况,需在研究区域的非污染地段设置地下水背景值监测井(对照井)。

根据区域水文地质单元状况和地下水主要补给来源,在污染区外围地下水水流上方垂直水流方向,设置一个或数个背景值监测井。背景值监测井应尽量远离城市居民区、工业区、农药化肥施放区、农灌区及交通要道。

2.3.2 污染控制监测井的布设

污染源的分布和污染物在地下水中扩散形式是布设污染控制监测井的首要考虑因素。各地可根据当地地下水流向、污染源分布状况和污染物在地下水中扩散形式,采取点面结合的方法布设污染控制监测井,监测重点是供水水源地保护区。

2.3.2.1 渗坑、渗井和固体废物堆放区的污染物在含水层渗透性较大的地区以条带状污染扩散,监测井应沿地下水流向布设,以平行及垂直的监测线进行控制。

2.3.2.2 渗坑、渗井和固体废物堆放区的污染物在含水层渗透性小的地区以点状污染扩散,可在污染源附近按十字形布设监测线进行控制。

2.3.2.3 当工业废水、生活污水等污染物沿河渠排放或渗漏以带状污染扩散时,应根据河渠的状态、地下水流向和所处的地质条件,采用网格布点法设垂直于河渠的监测线。

2.3.2.4 污灌区和缺乏卫生设施的居民区生活污水易对周围环境造成大面积垂直的块状污染,应以平行和垂直于地下水流向的方式布设监测点。

2.3.2.5 地下水位下降的漏斗区,主要形成开采漏斗附近的侧向污染扩散,应在漏斗中心布设监测点,必要时可穿过漏斗中心按十字形或放射状向外围布设监测线。

2.3.2.6 透水性好的强扩散区或年限已久的老污染源,污染范围可能较大,监测线可适当延长,反之,可只在污染源附近布点。

2.3.3 区域内的代表性泉、自流井、地下长河出口应布设监测点。

2.3.4 为了解地下水与地表水体之间的补(给)排(泄)关系,可根据地下水流向在已设置地表水监测断面的地表水体设置垂直于岸边线的地下水监测线。

2.3.5 选定的监测点(井)应经环境保护行政主管部门审查确认。一经确认不准任意变动。确需变动时,需征得环境保护行政主管部门同意,并重新进行审查确认。

2.4 监测井的建设与管理

2.4.1 应选用取水层与监测目的层相一致、且是常年使用的民井、生产井为监测井。监测井一般不专门钻凿,只有在无合适民井、生产井可利用的重污染区才设置专门的监测井。

2.4.2 监测井应符合以下要求:

2.4.2.1 监测井井管应由坚固、耐腐蚀、对地下水水质无污染的材料制成。

2.4.2.2 监测井的深度应根据监测目的、所处含水层类型及其埋深和厚度来确定,尽可能超过已知最大地下水埋深以下 2 m。

2.4.2.3 监测井顶角斜度每百米井深不得超过 2°。

2.4.2.4 监测井井管内径不宜小于 0.1 m。

2.4.2.5 滤水段透水性能良好,向井内注入灌水段 1 m 井管容积的水量,水位复原时间不超过 10 min,滤水材料应对地下水水质无污染。

2.4.2.6 监测井目的层与其他含水层之间止水良好,承压水监测井应分层止水,潜水监测井不得穿透潜水含水层下的隔水层的底板。

2.4.2.7 新凿监测井的终孔直径不宜小于 0.25 m,设计动水位以下的含水层段应安装滤水管,反滤层厚度不小于 0.05 m,成井后应进行抽水洗井。

2.4.2.8 监测井应设明显标识牌,井(孔)口应高出地面 0.5~1.0 m,井(孔)口安装盖(保护帽),孔口地面应采取防渗措施,井周围应有防护栏。监测水量监测井(或自流井)尽可能安装水量计量装置,泉水出口处设置测流装置。

2.4.3 水位监测井不得靠近地表水体,且必须修筑井台,井台应高出地面 0.5 m 以上,用砖石浆砌,并用水泥沙浆护面。人工监测水位的监测井应加设井盖,井口必须设置固定点标志。

2.4.4 在水位监测井附近选择适当建筑物建立水准标志。用以校核井口固定点高程。

2.4.5 监测井应有较完整的地层岩性和井管结构资料,能满足进行常年连续各项监测工作的要求。

2.4.6 监测井的维护管理

2.4.6.1 应指派专人对监测井的设施进行经常性维护,设施一经损坏,必须及时修复。

2.4.6.2 每两年测量监测井井深,当监测井内淤积物淤没滤水管或井内水深低于 1 m 时,应及时清淤或换井。

2.4.6.3 每 5 年对监测井进行一次透水灵敏度试验,当向井内注入灌水段 1 m 井管容积的水量,水位复原时间超过 15 min 时,应进行洗井。

- 2.4.6.4 井口固定点标志和孔口保护帽等发生移位或损坏时,必须及时修复。
- 2.4.6.5 对每个监测井建立《基本情况表》(见表 2-1),监测井的撤销、变更情况应记入原监测井的《基本情况表》内,新换监测井应重新建立《基本情况表》。

表 2-1 地下水监测井基本情况表

监测井编号				位置	_____市(县) _____区(乡、镇) _____街(村)					
监测井名称					_____号 _____方向距离 _____m					
监测井类型					东 经 _____° _____' _____", 北 纬 _____° _____' _____"					
成井单位				成井日期				建立资料日期		
井深/m				井径/mm				井口标高/m		
静水位标高/m				流域(水系)				地面高程/m		
地下水类型			地层结构					监测井地理 位置图	监测井撤销、 变更说明	
埋藏条件	含水介质 类型	使用功能	深度/m	厚度/m	地层结构	岩性描述			年 月 日	
注：“埋藏条件”按潜水、潜水、承压水填写,“含水介质类型”按孔隙水、裂隙水、岩溶水填写。										

3 地下水样品的采集和现场监测

3.1 采样频次和采样时间

3.1.1 确定采样频次和采样时间的原则

- 3.1.1.1 依据不同的水文地质条件和地下水监测井使用功能,结合当地污染源、污染物排放实际情况,力求以最低的采样频次,取得最有时间代表性的样品,达到全面反映区域地下水质状况、污染原因和规律的目的。
- 3.1.1.2 为反映地表水与地下水的水力联系,地下水采样频次与时间尽可能与地表水相一致。
- 3.1.2 采样频次和采样时间
- 3.1.2.1 背景值监测井和区域性控制的孔隙承压水井每年枯水期采样 1 次。
- 3.1.2.2 污染控制监测井逢单月采样 1 次,全年 6 次。
- 3.1.2.3 作为生活饮用水集中供水的地下水监测井,每月采样 1 次。
- 3.1.2.4 污染控制监测井的某一监测项目如果连续两年均低于控制标准值的 1/5,且在监测井附近确实无新增污染源,而现有污染源排污量未增的情况下,该项目可每年在枯水期采样 1 次进行监测。一旦监测结果大于控制标准值的 1/5,或在监测井附近有新的污染源或现有污染源新增排污量时,即恢复正常采样频次。
- 3.1.2.5 同一水文地质单元的监测井采样时间尽量相对集中,日期跨度不宜过大。
- 3.1.2.6 遇到特殊的情况或发生污染事故,可能影响地下水水质时,应随时增加采样频次。

3.2 采样技术

3.2.1 采样前的准备

3.2.1.1 确定采样负责人

采样负责人负责制定采样计划并组织实施。采样负责人应了解监测任务的目的是要求,并了解采

样监测井周围的情况,熟悉地下水采样方法、采样容器的洗涤和样品保存技术。当有现场监测项目和任务时,还应了解有关现场监测技术。

3.2.1.2 制定采样计划

采样计划应包括:采样目的、监测井位、监测项目、采样数量、采样时间和路线、采样人员及分工、采样质量保证措施、采样器材和交通工具、需要现场监测的项目、安全保证等。

3.2.1.3 采样器材与现场监测仪器的准备

采样器材主要是指采样器和水样容器。

(1) 采样器

地下水水质采样器分为自动式和人工式两类,自动式用电动泵进行采样,人工式可分活塞式与隔膜式,可按要求选用。

地下水水质采样器应能在监测井中准确定位,并能取到足够量的代表性水样。

采样器的材质和结构应符合《水质采样器技术要求》中的规定。

(2) 水样容器的选择及清洗

水样容器的选择原则:

- a. 容器不能引起新的玷污;
- b. 容器壁不应吸收或吸附某些待测组分;
- c. 容器不应与待测组分发生反应;
- d. 能严密封口,且易于开启;
- e. 容易清洗,并可反复使用。

水样容器选择、洗涤方法和水样保存方法见附录 A。附录 A 中所列洗涤方法指对在用容器的一般洗涤方法。如新启用容器,则应做更充分的清洗,水样容器应做到定点、定项。

(3) 现场监测仪器

对水位、水量、水温、pH 值、电导率、浑浊度、色、臭和味等现场监测项目,应在实验室内准备好所需的仪器设备,安全运输到现场,使用前进行检查,确保性能正常。

3.2.2 采样方法

3.2.2.1 地下水水质监测通常采集瞬时水样。

3.2.2.2 对需测水位的井水,在采样前应先测地下水位。

3.2.2.3 从井中采集水样,必须在充分抽汲后进行,抽汲水量不得少于井内水体积的 2 倍,采样深度应在地下水水面 0.5 m 以下,以保证水样能代表地下水水质。

3.2.2.4 对封闭的生产井可在抽水时从泵房出水管放水阀处采样,采样前应将抽水管中存水放净。

3.2.2.5 对于自喷的泉水,可在涌口处出水水流中心采样。采集不自喷泉水时,将停滞在抽水管的水汲出,新水更替之后,再进行采样。

3.2.2.6 采样前,除五日生化需氧量、有机物和细菌类监测项目外,先用采样水荡洗采样器和水样容器 2~3 次。

3.2.2.7 测定溶解氧、五日生化需氧量和挥发性、半挥发性有机污染物项目的水样,采样时水样必须注满容器,上部不留空隙。但对准备冷冻保存的样品则不能注满容器,否则冷冻之后,因水样体积膨胀使容器破裂。测定溶解氧的水样采集后应在现场固定,盖好瓶塞后需用水封口。

3.2.2.8 测定五日生化需氧量、硫化物、石油类、重金属、细菌类、放射性等项目的水样应分别单独采样。

3.2.2.9 各监测项目所需水样采集量见附录 A,附录 A 中采样量已考虑重复分析和质量控制的需,并留有余地。

3.2.2.10 在水样采入或装入容器后,立即按附录 A 的要求加入保存剂。

3.2.2.11 采集水样后,立即将水样容器瓶盖紧、密封,贴好标签,标签设计可以根据各站具体情况,一

般应包括监测井号、采样日期和时间、监测项目、采样人等。

3.2.2.12 用墨水笔在现场填写《地下水采样记录表》，字迹应端正、清晰，各栏内容填写齐全。

3.2.2.13 采样结束前，应核对采样计划、采样记录与水样，如有错误或漏采，应立即重采或补采。

3.2.3 采样记录

地下水采样记录包括采样现场描述和现场测定项目记录两部分，各省可按表 3-1 的格式设计全省统一的采样记录表。每个采样人员应认真填写《地下水采样记录表》。

表 3-1 地下水采样记录表

监测站名_____

监测井编号	监测井名称	采样日期			采样时间	采样方法	采样深度 / m	气温 /℃	天气状况	现场测定记录									样品性状	样品瓶数量
		年	月	日						水位 / m	水量 / (m³/s)	水温 /℃	色	臭和味	浑浊度	肉眼可见物	pH 值	电导率 / (μS/cm)		
固定剂加入情况										备 注										

采样人员_____记录人员_____

3.3 地下水采样质量保证

3.3.1 采样人员必须通过岗前培训、持证上岗，切实掌握地下水采样技术，熟知采样器具的使用和样品固定、保存、运输条件。

3.3.2 采样过程中采样人员不应有影响采样质量的行为，如使用化妆品，在采样时、样品分装时及样品密封现场吸烟等。汽车应停放在监测点(井)下风向 50 m 以外处。

3.3.3 每批水样，应选择部分监测项目加采现场平行样和现场空白样，与样品一起送实验室分析。

3.3.4 每次测试结束后，除必要的留存样品外，样品容器应及时清洗。

3.3.5 各监测站应配置水质采样准备间，地下水水样容器和污染源水样容器应分架存放，不得混用。地下水水样容器应按监测井号和测定项目，分类编号、固定专用。

3.3.6 同一监测点(井)应有两人以上进行采样，注意采样安全，采样过程要相互监护，防止中毒及掉入井中等意外事故的发生。

3.4 地下水现场监测

凡能在现场测定的项目，均应在现场测定。

3.4.1 现场监测项目

包括水位、水量、水温、pH 值、电导率、浑浊度、色、臭和味、肉眼可见物等指标,同时还应测定气温、描述天气状况和近期降水情况。

3.4.2 现场监测方法

3.4.2.1 水位

(1) 地下水水位监测是测量静水位埋藏深度和高程。水位监测井的起测处(井口固定点)和附近地面必须测定高度。可按 SL 58—93《水文普通测量规范》执行,按五等水准测量标准监测。

(2) 水位监测每年 2 次,丰水期、枯水期各 1 次。

(3) 与地下水有水力联系的地表水体的水位监测,应与地下水水位监测同步进行。

(4) 同一水文地质单元的水位监测井,监测日期及时间尽可能一致。

(5) 有条件的地区,可采用自记水位仪、电测水位仪或地下水多参数自动监测仪进行水位监测。

(6) 手工法测水位时,用布卷尺、钢卷尺、测绳等测具测量井口固定点至地下水水面竖直距离两次,当连续两次静水位测量数值之差不大于 $\pm 1\text{ cm}/10\text{ m}$ 时,将两次测量数值及其均值记入表 3-1《地下水采样记录表》内。

(7) 水位监测结果以米(m)为单位,记至小数点后两位。

(8) 每次测水位时,应记录监测井是否曾抽过水,以及是否受到附近井的抽水影响。

3.4.2.2 水量

(1) 生产井水量监测可采用水表法或流量计法。

(2) 自流水井和泉水水量监测可采用堰测法或流速仪法。

(3) 当采用堰测法或孔板流量计进行水量监测时,固定标尺读数应精确到毫米(mm)。

(4) 水量监测结果(m^3/s)记至小数点后两位。

3.4.2.3 水温

(1) 对下列地区应进行地下水温度监测:

- a. 地表水与地下水联系密切地区;
- b. 进行回灌地区;
- c. 具有热污染及热异常地区。

(2) 有条件的地区,可采用自动测温仪测量水温,自动测温仪探头应放在最低水位以下 3 m 处。

(3) 手工法测水温时,深水水温用电阻温度计或颠倒温度计测量,水温计应放置在地下水水面以下 1 m 处(对泉水、自流井或正在开采的生产井可将水温计放置在出水水流中心处,并全部浸入水中),静置 10 min 后读数。

(4) 连续监测两次,连续两次测值之差不大于 0.4°C 时,将两次测量数值及其均值记入表 3-1《地下水采样记录表》内。

(5) 同一监测点应采用同一个温度计进行测量。

(6) 水温监测每年 1 次,可与枯水期水位监测同步进行。

(7) 监测水温的同时应监测气温。

(8) 水温监测结果($^\circ\text{C}$)记至小数点后一位。

3.4.2.4 pH 值

用测量精度高于 0.1 的 pH 计测定。测定前按说明书要求认真冲洗电极并用两种标准溶液校准 pH 计。

3.4.2.5 电导率

用误差不超过 1% 的电导率仪测定,报出校准到 25°C 时的电导率。

3.4.2.6 浑浊度

用目视比浊法或浊度计法测量。

3.4.2.7 色

- (1) 黄色色调地下水色度采用铂-钴标准比色法监测。
- (2) 非黄色色调地下水,可用相同的比色管,分取等体积的水样和去离子水比较,进行文字定性描述。

3.4.2.8 臭和味

测试人员应不吸烟,未食刺激性食物,无感冒、鼻塞症状。

(1) 原水样的臭和味

取 100 mL 水样置于 250 mL 锥形瓶内,振摇后从瓶口臭水的气味,用适当词语描述,并按六级记录其强度,见表 3-2。

与此同时,取少量水样放入口中(此水样应对人体无害),不要咽下去,品尝水的味道,加以描述,并按六级记录强度等级,见表 3-2。

(2) 原水煮沸后的臭和味

将上述锥形瓶内水样加热至开始沸腾,立即取下锥形瓶,稍冷后按(1)法嗅气和尝味,用适当的词句加以描述,并按六级记录其强度,如表 3-2。

表 3-2 臭和味的强度等级

等 级	强 度	说 明
0	无	无任何臭和味
1	微弱	一般饮用者甚难察觉,但臭、味敏感者可以发觉
2	弱	一般饮用者刚能察觉
3	明显	已能明显察觉
4	强	已有很显著的臭和味
5	很强	有强烈的恶臭或异味
注:有时可用活性炭处理过的纯水作为无臭对照水。		

3.4.2.9 肉眼可见物

将水样摇匀,在光线明亮处迎光直接观察,记录所观察到的肉眼可见物。

3.4.2.10 气温

可用水银温度计或轻便式气象参数测定仪测量采样现场的气温。

3.4.3 现场监测仪器设备的校准

3.4.3.1 自记水位仪和电测水位仪应每季校准 1 次,地下水多参数自动监测仪每月校准 1 次,以便及时消除系统误差。

3.4.3.2 布卷尺、钢卷尺、测绳等水位测具每半年检定 1 次(检定量具为 50 m 或 100 m 的钢卷尺),其精度必须符合国家计量检定规程允许的误差规定。

3.4.3.3 水表、堰槽、流速仪、流量计等计量水量的仪器每年检定 1 次。

3.4.3.4 水温计、气温计最小分度值应不大于 0.2℃,最大误差不超过±0.2℃,每年检定 1 次。

3.4.3.5 pH 计、电导率仪、浊度计和轻便式气象参数测定仪应每年检定 1 次。

3.4.3.6 目视比浊法和目视比色法所用的比色管应成套。

4 样品管理

4.1 样品运输

4.1.1 不得将现场测定后的剩余水样作为实验室分析样品送往实验室。

4.1.2 水样装箱前应将水样容器内外盖盖紧,对装有水样的玻璃磨口瓶应用聚乙烯薄膜覆盖瓶口并用

- 细绳将瓶塞与瓶颈系紧。
- 4.1.3 同一采样点的样品瓶尽量装在同一箱内,与采样记录逐件核对,检查所采水样是否已全部装箱。
- 4.1.4 装箱时应用泡沫塑料或波纹纸板垫底和间隔防震。有盖的样品箱应有“切勿倒置”等明显标志。
- 4.1.5 样品运输过程中应避免日光照射,气温异常偏高或偏低时还应采取适当保温措施。
- 4.1.6 运输时应有押运人员,防止样品损坏或受玷污。

4.2 样品交接

样品送达实验室后,由样品管理员接收。

- 4.2.1 样品管理员对样品进行符合性检查,包括:
- 4.2.1.1 样品包装、标志及外观是否完好。
- 4.2.1.2 对照采样记录单检查样品名称、采样地点、样品数量、形态等是否一致,核对保存剂加入情况。
- 4.2.1.3 样品是否有损坏、污染。
- 4.2.2 当样品有异常,或对样品是否适合监测有疑问时,样品管理员应及时向送样人员或采样人员询问,样品管理员应记录有关说明及处理意见。
- 4.2.3 样品管理员确定样品唯一性编号,将样品唯一性标识固定在样品容器上,进行样品登记,并由送样人员签字,见表 4-1。
- 4.2.4 样品管理员进行样品符合性检查、标识和登记后,应尽快通知实验室分析人员领样。

表 4-1 样品登记表

监测站名 _____

送样日期	送样时间	监测点(井)名称	样品编号	监测项目	样品数量	样品性状	采样日期	送样人员	监测后样品处理情况

接样人员 _____

4.3 样品标识

- 4.3.1 样品唯一性标识由样品唯一性编号和样品测试状态标识组成。各监测站可根据具体情况确定唯一性编号方法。唯一性编号中应包括样品类别、采样日期、监测井编号、样品序号、监测项目等信息。
- 样品测试状态标识分“未测”、“在测”、“测毕”3种,可分别以“☐”、“☒”、“☒”表示。样品初始测试状态“未测”标识由样品管理员标识。
- 4.3.2 样品唯一性标识应明示在样品容器较醒目且不影响正常监测的位置。
- 4.3.3 在实验室测试过程中由测试人员及时做好分样、移样的样品标识转移,并根据测试状态及时作好相应的标记。
- 4.3.4 样品流转过程中,除样品唯一性标识需转移和样品测试状态需标识外,任何人、任何时候都不得

随意更改样品唯一性编号。分析原始记录应记录样品唯一性编号。

4.4 样品贮存

- 4.4.1 每个监测站应设样品贮存间,用于进站后测试前及留样样品的存放,两者需分区设置,以免混淆。
- 4.4.2 样品贮存间应置冷藏柜,以贮存对保存温度条件有要求的样品。必要时,样品贮存间应配置空调。
- 4.4.3 样品贮存间应有防水、防盗和保密措施,以保证样品的安全。
- 4.4.4 样品管理员负责保持样品贮存间清洁、通风、无腐蚀的环境,并对贮存环境条件加以维持和监控。
- 4.4.5 地下水样品变化快、时效性强,监测后的样品均留样保存意义不大,但对于测试结果异常样品、应急监测和仲裁监测样品,应按样品保存条件要求保留适当时间。留样样品应有留样标识。

5 监测项目和分析方法

5.1 监测项目

5.1.1 监测项目确定原则

- 5.1.1.1 选择 GB/T 14848《地下水质量标准》中要求控制的监测项目,以满足地下水质量评价和保护的要求。
- 5.1.1.2 根据本地区地下水功能用途,酌情增加某些选测项目。
- 5.1.1.3 根据本地区污染源特征,选择国家水污染物排放标准中要求控制的监测项目,以反映本地区地下水主要水质污染状况。
- 5.1.1.4 矿区或地球化学高背景区和饮水型地方病流行区,应增加反映地下水特种化学组分天然背景含量的监测项目。
- 5.1.1.5 所选监测项目应有国家或行业标准分析方法、行业性监测技术规范、行业统一分析方法。
- 5.1.1.6 随着本地区经济发展、监测条件的改善及技术水平的提高,可酌情增加某些监测项目。

5.1.2 监测项目

5.1.2.1 常规监测项目

常规监测项目见表 5-1。

表 5-1 地下水常规监测项目表

必 测 项 目	选 测 项 目
pH 值、总硬度、溶解性总固体、氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、挥发性酚、总氰化物、高锰酸盐指数、氟化物、砷、汞、镉、六价铬、铁、锰、大肠菌群	色、臭和味、浑浊度、氯化物、硫酸盐、碳酸氢盐、石油类、细菌总数、硒、铍、钼、镍、六六六、滴滴涕、总 α 放射性、总 β 放射性、铅、铜、锌、阴离子表面活性剂

5.1.2.2 特殊项目选测

(1) 生活饮用水

可根据 GB 5749《生活饮用水卫生标准》和卫生部《生活饮用水水质卫生规范》(2001 年)中规定的项目选取。

(2) 工业用水

工业上用作冷却、冲洗和锅炉用水的地下水,可增测侵蚀性二氧化碳、磷酸盐、硅酸盐等项目。

(3) 城郊、农村地下水

考虑施用化肥和农药的影响,可增加有机磷、有机氯农药及凯氏氮等项目。

当地下水用作农田灌溉时,可按 GB 5084《农田灌溉水质标准》中规定,选取全盐量等项目。

(4) 北方盐碱区和沿海受潮汐影响的地区

可增加电导率、溴化物和碘化物等监测项目。

(5) 矿泉水

应增加水量、硒、锶、偏硅酸等反映矿泉水质量和特征的特种监测项目。

(6) 水源性地方病流行地区

应增加地方病成因物质监测项目。如：

- a. 在地甲病区,应增测碘化物;
- b. 在大骨节病、克山病区,应增测硒、钼等监测项目;
- c. 在肝癌、食道癌高发病区,应增测亚硝胺以及其他有关有机物、微量元素和重金属项目。

(7) 地下水受污染地区

根据污染物的种类和浓度,适当增加或减少有关监测项目。如：

- a. 放射性污染区应增测总 α 放射性及总 β 放射性监测项目;
- b. 对有机物污染地区,应根据有关标准增测相关有机污染物监测项目;
- c. 对人为排放热量的热污染源影响区域,可增加溶解氧、水温等监测项目。

(8) 在区域水位下降漏斗中心地区、重要水源地、缺水地区的易疏干开采地段,应增测水位。

5.2 分析方法

5.2.1 分析方法选择原则

5.2.1.1 优先选用国家或行业标准分析方法。

5.2.1.2 尚无国家或行业标准分析方法的监测项目,可选用行业统一分析方法或行业规范。

5.2.1.3 采用经过验证的 ISO、美国 EPA 和日本 JIS 方法体系等其他等效分析方法,其检出限、准确度和精密度应能达到质控要求。

5.2.1.4 采用经过验证的新方法,其检出限、准确度和精密度不得低于常规分析方法。

5.2.2 分析方法

地下水监测分析方法见附录 B。

6 实验室分析及质量控制

6.1 实验室分析基础条件

6.1.1 监测人员

6.1.1.1 监测人员技术要求

地下水监测人员应具备扎实的环境监测、分析化学基础理论和专业知识;正确熟练地掌握地下水监测操作技术和质量控制程序;熟知有关环境监测管理的法规、标准和规定;学习和了解国内外地下水监测新技术,新方法。

6.1.1.2 监测人员持证上岗制度

凡承担地下水监测工作、报告监测数据者,必须参加持证上岗考核。经考核合格、并取得(某项目)合格证者,方能报出(该项目)监测数据。

6.1.2 实验室环境

6.1.2.1 实验室环境条件要求

(1) 实验室应保持整洁、安全的操作环境,通风良好、布局合理,相互有干扰的监测项目不在同一实验室内操作,测试区域应与办公场所分离。

(2) 监测过程中有废雾、废气产生的实验室和试验装置,应配置合适的排风系统;产生刺激性、腐蚀性、有毒气体的实验操作应在通风柜内进行。

(3) 分析天平应设置专室,安装空调、窗帘,南方地区最好配置去湿机,做到避光、防震、防尘、防潮、防腐蚀性气体和避免空气对流,环境条件满足规定要求。

(4) 化学试剂贮藏室必须防潮、防火、防爆、防毒、避光和通风,固体试剂和酸类、有机类等液体试剂

应隔离存放。

(5) 对监测过程中产生的“三废”应妥善处理,确保符合环保、健康、安全的要求。

6.1.2.2 实验室环境条件的监控

(1) 监测项目或监测仪器设备对环境条件有具体要求和限制时,应配备对环境条件进行有效监控的设施。

(2) 当环境条件可能影响监测结果的准确性和有效性时,必须停止监测。

6.1.3 实验用水

一般分析实验用水电导率应小于 $3.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。特殊用水则按有关规定制备,检验合格后使用。应定期清洗盛水容器,防止容器玷污而影响实验用水的质量。

6.1.4 实验器皿

根据监测项目的需要,选用合适材质的器皿,必要时按监测项目固定专用,避免交叉污染。使用后应及时清洗、晾干、防止灰尘玷污。

6.1.5 化学试剂

应采用符合分析方法所规定等级的化学试剂。配制一般试液,应采用不低于分析纯级的试剂。取用试剂时,应遵循“量用为出、只出不进”的原则,取用后及时盖紧试剂瓶盖,分类保存,严格防止试剂被玷污。固体试剂不宜与液体试剂或试液混合贮存。经常检查试剂质量,一经发现变质、失效,应及时废弃。

6.2 监测仪器

6.2.1 根据监测项目和工作量的要求,合理配备地下水采样、现场监测、实验室测试、数据处理和维持环境条件所要求的所有仪器设备。

6.2.2 用于采样、现场监测、实验室测试的仪器设备及其软件应能达到所需的准确度,并符合相应监测方法标准或技术规范的要求。

6.2.3 仪器设备在投入使用前(服役前)应经过检定/校准/检查,以证实能满足监测方法标准或技术规范的要求。仪器设备在每次使用前应进行检查或校准。

6.2.4 对在用仪器设备进行经常性维护,确保功能正常。

6.2.5 对监测结果的准确度和有效性有影响的测量仪器,在两次检定之间应定期用核查标准(等精度标准器)进行期间核查。

6.3 试剂的配制和标准溶液的标定

6.3.1 根据使用情况适量配制试液。选用合适材质和容积的试剂瓶盛装,注意瓶塞的密合性。

6.3.2 用工作基准试剂直接配制标准溶液时,所用溶剂应为 GB 6682—1992《分析实验室用水规格和试验方法》规定的二级以上纯水或优级纯(不得低于分析纯)溶剂。称样量不应小于 0.1 g ,用检定合格的容量瓶定容。

6.3.3 用工作基准试剂标定标准滴定溶液的浓度时,须两人进行实验,分别各做四平行,取两人八平行测定结果的平均值为标准滴定溶液的浓度。其扩展不确定度一般不应大于 0.2% 。

6.3.4 试剂瓶上应贴有标签,标明试剂名称、浓度、配制日期和配制人。需避光试剂应用棕色试剂瓶盛装并避光保存。试剂瓶中试液一经倒出,不得返回。保存于冰箱内的试液,取用时应将试剂瓶置于室温使其温度与室温平衡后再量取。

6.4 原始记录

6.4.1 实验室分析原始记录包括分析试剂配制记录、标准溶液配制及标定记录、校准曲线记录、各监测项目分析测试原始记录、内部质量控制记录等。地下水监测项目较多,分析方法各异,测试仪器亦各不相同,各地可根据需要自行设计各类实验室分析原始记录表式。

6.4.2 分析原始记录应包含足够的信息,以便在可能情况下找出影响不确定度的因素,并使实验室分析工作在最接近原来条件下能够复现。记录信息包括样品名称,样品编号,样品性状,采样时间和地点,

分析方法依据,使用仪器名称和型号、编号,测定项目,分析时间,环境条件,标准溶液名称、浓度、配制日期,校准曲线,取样体积,计量单位,仪器信号值,计算公式,测定结果,质控数据,测试分析人员、校对人员签名等。

6.4.3 记录要求

6.4.3.1 记录应使用墨水笔或签字笔填写,要求字迹端正、清晰。

6.4.3.2 应在测试分析过程中及时、真实填写原始记录,不得凭追忆事后补填或抄填。

6.4.3.3 对于记录表式中无内容可填的空白栏,应用“/”标记。

6.4.3.4 原始记录不得涂改。当记录中出现错误时,应在错误的数字上划一横线(不得覆盖原有记录的可见程度),如需改正的记录内容较多,可用框线画出,在框边处添写“作废”两字,并将正确值填写在其上方。所有的改动处应有更改人签名或盖章。

6.4.3.5 对于测试分析过程中的特异情况和有必要说明的问题,应记录在备注栏内或记录表边旁。

6.4.3.6 记录测量数据时,根据计量器具的精度和仪器的刻度,只保留一位可疑数字,测试数据的有效位数和误差表达方式应符合有关误差理论的规定。

6.4.3.7 数值修约按 GB 8170《数字修约规则》执行。

6.4.3.8 应采用法定计量单位,非法定计量单位的记录应转换成法定计量单位的表达,并记录换算公式。

6.4.3.9 测试人员应根据标准方法、规范要求对原始记录作必要的数据处理。在数据处理时,发现异常数据不可轻易剔除,应按数据统计规则进行判断和处理。

6.4.4 异常值的判断和处理

一组监测数据中,个别数据明显偏离其所属样本的其余测定值,即为异常值。对异常值的判断和处理,参照 GB 4883—85《数据的统计处理和解释 正态样本异常值的判断和处理》进行。

6.4.4.1 对同一样品的分析测试结果

(1) 判断测试结果方差中异常值用科克伦(Cochran)最大方差检验方法;

(2) 判断实验室内重复或平行测定结果中的异常值用格拉布斯(Grubbs)法或狄克逊(Dixon)法;

(3) 判断多个实验室平均值中的异常值用格拉布斯(Grubbs)法。

6.4.4.2 地下水监测中不同的时空分布出现的异常值,应从测点周围当时的具体情况(地质水文因素变化、气象、附近污染源情况等)进行分析,不能简单地用统计检验方法来决定取舍。

6.5 有效数字及近似计算

6.5.1 有效数字用于表示测量数字的有效意义,指测量中实际能测得的数字。由有效数字构成的数值,其倒数第二位以上的数字应是可靠的(确定的),只有末位数字是可疑的(不确定的)。对有效数字的位数不能任意增删。

6.5.2 由有效数字构成的测定值必然是近似值,因此,测定值的运算应接近似计算规则进行。

6.5.3 数字“0”,当它用于指小数点的位置、而与测量的准确度无关时,不是有效数字;当它用于表示与测量准确程度有关的数值大小时,即为有效数字。这与“0”在数值中的位置有关。

(1) 第一个非零数字前的“0”不是有效数字。

(2) 非零数字中的“0”是有效数字。

(3) 小数中最后一个非零数字后的“0”是有效数字。

(4) 以“0”结尾的整数,往往不易判断此“0”是否为有效数字,可根据测定值的准确程度,以指数形式表达。

6.5.4 一个分析结果的有效数字位数,主要取决于原始数据的正确记录和数值的正确计算。在记录测量值时,要同时考虑到计量器具的精密度和准确度,以及测量仪器本身的读数误差。对检定合格的计量器具,有效位数可以记录到最小分度值,最多保留一位不确定数字(估计值)。

以实验室最常用的计量器具为例:

(1) 用万分之一天平(最小分度值为 0.1 mg)进行称量时,有效数字可以记录到小数点后面第四位,如称取 1.223 5 g,此时有效数字为五位;称取 0.925 4 g,则为四位有效数字。

(2) 用玻璃量器量取体积的有效数字位数是根据量器的容量允许差和读数误差来确定的。如单标线 A 级 50 mL 容量瓶,准确容积为 50.00 mL;单标线 A 级 10 mL 移液管,准确容积为 10.00 mL,有效数字均为四位;用分度移液管或滴定管,其读数的有效数字可达到其最小分度后一位,保留一位不确定数字。

(3) 分光光度计最小分度值为 0.005,因此,吸光度一般可记到小数点后第三位,且其有效数字位数最多只有三位。

(4) 带有计算机处理系统的分析仪器,往往根据计算机自身的设定打印或显示结果,可以有很多位数,但这并不增加仪器的精度和数字的有效位数。

(5) 在一系列操作中,使用多种计量仪器时,有效数字以最少的一种计量仪器的位数表示。

6.5.5 表示精密度的有效数字根据分析方法和待测物的浓度不同,一般只取一位有效数字。当测定次数很多时,可取两位有效数字,且最多只取两位有效数字。

6.5.6 分析结果有效数字所能达到的数位不能超过方法检出限的有效数字所能达到的数位。如方法的检出限为 0.02 mg/L,则分析结果报 0.088 mg/L 就不合理,应报 0.09 mg/L。

6.5.7 在数值计算中,当有效数字位数确定之后,其余数字应按修约规则一律舍去。

6.5.8 在数值计算中,某些倍数、分数、不连续物理量的数值,以及不经测量而完全根据理论计算或定义得到的数值,其有效数字的位数可视为无限。这类数值在计算中按需要几位就可以写几位。

6.5.9 近似计算规则

(1) 加法和减法

几个近似值相加减时,其和或差的有效数字决定于绝对误差最大的数值,即最后结果的有效数字自左起不超过参加计算的近似值中第一个出现的可疑数字。在小数的加减计算中,结果所保留的小数点后的位数与各近似值中小数点后位数最小者相同。在运算过程中,各数值保留的位数可以比小数点后位数最小者多保留一位小数,计算结果则按数值修约规则处理。当两个很接近的近似数值相减时,其差的有效数字位数会有很多损失。因此,如有可能,应把计算程序组织好,使尽量避免损失。

(2) 乘法和除法

几个近似值相乘除时,所得积与商的有效数字位数决定于相对误差最大的近似值,即最后结果的有效数字位数要与近似值中有效数字位数最少者相同。在运算过程中,可先将各近似值修约至比有效数字位数最小者多保留一位,最后将计算结果按上述规则处理。

(3) 乘方和开方

近似值乘方或开方时,原近似值有几位有效数字,计算结果就可以保留几位有效数字。

(4) 对数和反对数

在近似值的对数计算中,所取对数的小数点后的位数(不包括首数)应与真数的有效数字位数相同。

(5) 求 4 个或 4 个以上准确度接近的数值的平均值时,其有效数字位数可增加一位。

6.6 校准曲线的制作

校准曲线是描述待测物质浓度或量与相应测量仪器的响应量或其他指示量之间定量关系的曲线。某方法标准曲线的直线部分所对应的待测物质浓度或量的变化范围,称为该方法的线性范围。

6.6.1 按分析方法步骤,通过校准曲线的制作,确定本实验室条件下的测定上限和下限,使用时,只能用实测的线性范围,不得将校准曲线任意外延。

6.6.2 制作校准曲线时,包括零浓度点在内至少应有 6 个浓度点,各浓度点应较均匀地分布在该方法的线性范围内。

6.6.3 制作校准曲线用的容器和量器,应经检定合格,使用的比色管应配套。

6.6.4 校准曲线制作应与批样测定同时进行。

6.6.5 校准曲线制作一般应按样品测定的相同操作步骤进行(如经过实验证实,标准溶液系列在省略部分操作步骤后,测量的响应值与全部操作步骤具有一致结果时,可允许省略部分操作步骤),测得的仪器响应值在扣除零浓度的响应值后,绘制曲线。

6.6.6 用线性回归方程计算出校准曲线的相关系数、截距和斜率,应符合标准方法中规定的要求,一般情况相关系数的绝对值 $|r|$ 应 ≥ 0.999 。

6.6.7 用线性回归方程计算测量结果时,要求 $|r| \geq 0.999$ 。

6.6.8 对某些分析方法,如石墨炉原子吸收分光光度法、原子荧光法、等离子发射光谱法、离子色谱法、气相色谱法等,应检查测量信号与测定浓度的线性关系,当 $r \geq 0.999$ 时,可用回归方程处理数据;若 $r < 0.999$,而测量信号与浓度确实存在一定的线性关系,可用比例法计算结果。

6.6.9 校准曲线相关系数只舍不入,保留到小数点后出现非9的一位,如0.999 89 $\rightarrow$ 0.999 8。如果小数点后都是9时,最多保留小数点后4位。校准曲线斜率 b 的有效位数,应与自变量 x 的有效数字位数相等,或最多比 x 多保留一位。截距 a 的最后一位数,则和因变量 y 数值的最后一位取齐,或最多比 y 多保留一位数。

6.7 监测结果的表示方法

6.7.1 监测结果的计量单位应采用中华人民共和国法定计量单位。

6.7.2 浓度含量的表示

地下水环境化学监测项目浓度含量以mg/L表示,浓度较低时,则以 $\mu\text{g/L}$ 表示。总碱度、总硬度用 CaCO_3 mg/L表示。

总 α 放射性和总 β 放射性含量以Bq/L表示。

6.7.3 平行双样测定结果在允许偏差范围之内时,则用其平均值表示测定结果。

6.7.4 各监测项目不同监测方法的分析结果,其有效数字最多位数和小数点后最多位数列于附录B。

6.7.5 当测定结果高于分析方法检出限时,报实际测定结果值;当测定结果低于分析方法检出限时,报所使用方法的检出限值,并加标志位“L”。

6.7.6 测定结果的精密度表示

(1) 平行样的精密度用相对偏差表示。

平行双样相对偏差的计算方法:

$$\text{相对偏差}(\%) = \frac{A - B}{A + B} \times 100\%$$

式中:

A, B ——同一水样两次平行测定的结果。

多次平行测定结果相对偏差的计算方法:

$$\text{相对偏差}(\%) = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中:

x_i ——某一测量值;

$\bar{x}$ ——多次测量值的均值。

(2) 一组测量值的精密度常用标准偏差或相对标准偏差表示。标准偏差或相对标准偏差的计算方法:

$$\text{标准偏差}(s) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\text{相对标准偏差}(RSD, \%) = (s/\bar{x}) \times 100$$

式中:

x_i ——某一测量值;

$\bar{x}$ ——一组测量值的平均值；

n ——测量次数。

6.7.7 测定结果的准确度表示

(1) 以加标回收率表示时的计算式：

$$\text{回收率}(P, \%) = \frac{\text{加标试样的测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加标量}} \times 100$$

(2) 根据标准物质的测定结果，以相对误差表示时的计算式：

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{\text{测定值} - \text{保证值}}{\text{保证值}} \times 100$$

6.8 实验室内部质量控制

6.8.1 实验室质量控制是地下水监测质量保证的重要组成部分，包括实验室内部质量控制和实验室间质量控制，前者是实验室内部对分析质量进行控制的过程，后者是指由外部有工作经验和技术水平的第三方或技术组织（如实验室认证管理机构、上级监测机构），通过发放考核样品等方式，对各实验室报出合格分析结果的综合能力、数据的可比性和系统误差作出评价的过程。

6.8.2 各实验室应采用各种有效的质量控制方式进行内部质量控制与管理，并贯穿于监测活动的全过程。

6.8.3 分析方法的适用性检验

分析人员在承担新的监测项目和分析方法时，应对该项目的分析方法进行适用性检验，包括空白值测定，分析方法检出限的估算，校准曲线的绘制及检验，方法的精密度、准确度及干扰因素等试验。以了解和掌握分析方法的原理、条件和特性。

6.8.3.1 空白值测定

空白值是指以实验用水代替样品，其他分析步骤及所加试液与样品测定完全相同的操作过程所测得的值。影响空白值的因素有：实验用水质量、试剂纯度、器皿洁净程度、计量仪器性能及环境条件、分析人员的操作水平和经验等。一个实验室在严格的操作条件下，对某个分析方法的空白值通常在很小的范围内波动。空白值的测定方法是：每批做平行双样测定，分别在一段时间内（隔天）重复测定一批，共测定 5~6 批。

按下式计算空白平均值：

$$\bar{b} = \frac{\sum X_b}{mn}$$

式中：

$\bar{b}$ ——空白平均值；

X_b ——空白测定值；

m ——批数；

n ——平行份数。

按下式计算空白平行测定（批内）标准偏差：

$$S_{wb} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n X_{ij}^2 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^m (\sum_{j=1}^n X_{ij})^2}{m(n-1)}}$$

式中：

S_{wb} ——空白平行测定（批内）标准偏差；

X_{ij} ——为各批所包含的各个测定值；

i ——代表批；

j ——代表同一批内各个测定值。

6.8.3.2 检出限的估算

检出限为某特定分析方法在给定的置信度(通常为 95%)内可从样品中检出待测物质的最小浓度。所谓“检出”是指定性检出,即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。检出限受仪器的灵敏度和稳定性、全程序空白试验值及其波动性的影响。

对不同的测试方式检出限有几种估算方法:

(1) 根据全程序空白值测试结果来估算

a. 当空白测定次数 $n > 20$ 时,

$$DL = 4.6 \sigma_{wb}$$

式中:

DL ——检出限;

σ_{wb} ——空白平行测定(批内)标准偏差($n > 20$ 时)。

当空白测定次数 $n < 20$ 时,

$$DL = 2\sqrt{2}t_f S_{wb}$$

式中:

t_f ——显著性水平为 0.05(单侧)、自由度为 f 的 t 值;

S_{wb} ——空白平行测定(批内)标准偏差($n < 20$ 时);

f ——批内自由度,等于 $m(n-1)$, m 为批数, n 为每批平行测定个数。

b. 对各种光学分析方法,可测量的最小分析信号 X_L 以下式确定:

$$X_L = \bar{X}_b + KS_b$$

式中:

$\bar{X}_b$ ——空白多次测量平均值;

S_b ——空白多次测量的标准偏差;

K ——根据一定置信水平确定的系数,当置信水平约为 90%时, $K=3$ 。

与 $X_L - \bar{X}_b$ (即 KS_b) 相应的浓度或量为检出限 DL :

$$DL = (X_L - \bar{X}_b) / S = 3 S_b / S$$

式中:

S ——方法的灵敏度(即校准曲线的斜率)。

为了评估 $\bar{X}_b$ 和 S_b ,空白测定次数必须足够多,最好为 20 次。

当遇到某些仪器的分析方法空白值测定结果接近于 0.000 时,可配制接近零浓度的标准溶液来代替纯水进行空白值测定,以获得有实际意义的数值以便计算。

(2) 不同分析方法的具体规定

a. 某些分光光度法是以吸光度(扣除空白)为 0.010 相对应的浓度值为检出限。

b. 色谱法:检测器恰能产生与噪音相区别的响应信号时所需进入色谱柱的物质最小量为检出限,一般为噪音的两倍。

c. 离子选择电极法:当校准曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时,其交点所对应的浓度值即为离子选择电极法的检出限。

实验室所测得的分析方法检出限不应大于该分析方法所规定的检出限,否则,应查明原因,消除空白值偏高的因素后,重新测定,直至测得的检出限小于或等于分析方法的规定值。

6.8.3.3 精密度检验

精密度是指使用特定的分析程序,在受控条件下重复分析测定均一样品所获得测定值之间的一致性程度。

(1) 精密度检验方法

检验分析方法精密度时,通常以空白溶液(实验用水)、标准溶液(浓度可选在校准曲线上限浓度值的 0.1 和 0.9 倍)、地下水样、地下水加标样等几种分析样品,求得批内、批间标准偏差和总标准偏差。各类偏差值应等于或小于分析方法规定的值。

(2) 精密度检验结果的评价

- a. 由空白平行试验批内标准偏差,估计分析方法的检出限;
- b. 比较各溶液的批内变异和批间变异,检验变异差异的显著性;
- c. 比较天然地下水样与标准溶液测定结果的标准差,判断天然地下水样中是否存在影响测定精度的干扰因素;
- d. 比较地下水加标样品的回收率,判断天然地下水中是否存在改变分析准确度的组分。

6.8.3.4 准确度检验

准确度是反映方法系统误差和随机误差的综合指标。检验准确度可采用:

- (1) 使用标准物质进行分析测定,比较测得值与保证值,其绝对误差或相对误差应符合方法规定要求。
- (2) 测定加标回收率(加标量一般为样品含量的 0.5~2 倍,且加标后的总浓度不应超过方法的测定上限浓度值),回收率应符合方法规定要求。
- (3) 对同一样品用不同原理的分析方法测试比对。

6.8.3.5 干扰试验

通过干扰试验,检验实际样品中可能存在的共存物是否对测定有干扰,了解共存物的最大允许浓度。干扰可能导致正或负的系统误差,干扰作用大小与待测物浓度和共存物浓度大小有关。应选择两个(或多个)待测物浓度值和不同浓度水平的共存物溶液进行干扰试验测定。

6.8.4 实验室分析质量控制程序

6.8.4.1 对送入实验室的水样应首先核对采样单、样品编号、包装情况、保存条件和有效期等。符合要求的样品方可开展分析。

6.8.4.2 每批水样分析时,应同时测定现场空白和实验室空白样品,当空白值明显偏高、或两者差异较大时,应仔细检查原因,以消除空白值偏高的因素。

6.8.4.3 校准曲线控制

(1) 用校准曲线定量时,必须检查校准曲线的相关系数、斜率和截距是否正常,必要时进行校准曲线斜率、截距的统计检验和校准曲线的精密度检验。

(2) 校准曲线斜率比较稳定的监测项目,在实验条件没有改变、样品分析与校准曲线制作不同时进行的情况下,应在样品分析的同时测定校准曲线上 1~2 个点(0.3 倍和 0.8 倍测定上限),其测定结果与原校准曲线相应浓度点的相对偏差绝对值不得大于 5%~10%,否则需重新制作校准曲线。

(3) 原子吸收分光光度法、气相色谱法、离子色谱法、冷原子吸收(荧光)测汞法等仪器分析方法校准曲线的制作必须与样品测定同时进行。

6.8.4.4 精密度控制

凡样品均匀能做平行双样的分析项目,每批水样分析时均须做 10% 的平行双样,样品数较小时,每批应至少做一份样品的平行双样。平行双样可采用密码或明码两种方式,地下水监测平行双样允许偏差见附录 C。若测定的平行双样允许偏差符合附录 C 规定值,则最终结果以双样测试结果的平均值报出;若平行双样测试结果超出附录 C 的规定允许偏差时,在样品允许保存期内,再加测一次,取相对偏差符合附录 C 规定的两个测试结果的平均值报出。

6.8.4.5 准确度控制

地下水水质监测中,采用标准物质和样品同步测试的方法作为准确度控制手段,每批样品带一个已知浓度的标准物质或质控样品。如果实验室自行配制质控样,应与国家标准物质比对,并且不得使用与绘制校准曲线相同的标准溶液配制,必须另行配制。常规监测项目标准物质测试结果的允许误差见附录 C。

当标准物质或质控样测试结果超出了附录 C 规定的允许误差范围,表明分析过程存在系统误差,本批分析结果准确度失控,应找出失控原因并加以排除后才能再行分析并报出结果。

对于受污染的或样品性质复杂的地下水,也可采用测定加标回收率作为准确度控制手段。地下水各监测项目加标回收率允许范围见附录 C。

6.8.4.6 原始记录和监测报告的审核

地下水监测原始记录和监测报告执行三级审核制。第一级为采样或分析人员之间的相互校对,第二级为科室(或组)负责人的校核,第三级为技术负责人(或授权签字人)的审核签发。

第一级主要校对原始记录的完整性和规范性,仪器设备、分析方法的适用性和有效性,测试数据和计算结果的准确性,校对人员应在原始记录上签名。

第二级主要校核监测报告和原始记录的一致性,报告内容完整性、数据准确性和结论正确性。

第三级审核监测报告是否经过了校核,报告内容的完整性和符合性,监测结果的合理性和结论的正确性。

第二、第三级校核、审核后,均应在监测报告上签名。

6.9 实验室间质量控制

6.9.1 主动、积极、有计划地参加由外部有工作经验和技术水平的第三方或技术组织组织的实验室间比对和能力验证活动,以不断提高各实验室监测技术水平。

6.9.2 国家、省、市环境监测站应制订并实施年度实验室间比对、质控考核计划,定期使用标准物质或稳定的模拟地下水样对下级站组织实验室间比对和质控考核活动,判断各实验室间测定结果间是否存在显著差异,以利有关实验室及时查找原因,减少系统误差。

6.9.3 上级环境监测机构定期对下属监测站的质量保证工作进行检查、指导,组织优质实验室和优秀监测人员的考评工作,并经常组织技术讲座、培训和技术交流等活动,以不断提高环境监测队伍整体技术水平。

7 资料整编

7.1 原始资料收集与整理

7.1.1 各环境监测站应指派专人负责地下水监测原始资料的收集、核查和整理工作。收集、核查和整理的内容包括监测任务下达,监测井布设,样品采集、保存、运送过程,采样时的气象、水文、环境条件,监测项目和分析方法,试剂、标准溶液的配制与标定,校准曲线的绘制,分析测试记录及结果计算,质量控制等各个环节形成的原始记录。核查人员对各类原始资料信息的合理性和完整性进行核查,一旦发现可疑之处,应及时查明原因,由原记录人员予以纠正;当原因不明时,应如实向科室主任或监测报表(或报告)编制人说明情况,但不得任意修改或舍弃可疑数据。

7.1.2 收集、核查、整理好的原始资料及时提交监测报表(或报告)编制人,作为编制监测报表(或报告)的唯一依据。

7.1.3 整理好的原始资料与相应的监测报表(或报告)一起,须经科室主任校核、技术负责人(或授权签字人)审核后,方能上报监测报表(或报告)。

7.1.4 将审核后的原始资料与相应的监测报表(或报告)副本一起装订成册,妥善保管,定期存档。

7.2 绘制监测点(井)位分布图

监测点(井)位分布图幅面为 A3 或 A4,正上方为正北指向。底图应含河流、湖泊、水库,城镇,省、市、县界,经纬线等,应标明比例尺和图例。每个监测点(井)旁应注明监测点(井)编号及监测点(井)名称。对某一监测点(井)如须详细表述周围地质构造、污染源分布等信息时可采用局部放大法。

7.3 开发地下水监测信息管理系统

开发地下水监测信息管理系统,是实现地下水监测信息“传输—处理—综合—发布—共享”为一体的、为地下水环境保护提供优质服务的重要技术支撑。

7.3.1 需求分析

为开发地下水监测信息管理系统,首先应进行充分的系统需求分析。以本规范为基础,详细分析本规范全部内容,包括监测点(井)分类、监测目的、监测项目、样品采集、测试分析过程、资料整理等,同时通过系统调研,了解各级环境保护行政主管部门、科研单位、社会公众等不同用户对地下水监测信息的各种需求,编写系统分析报告,并附有数据流程图、输入表及输出表等。系统分析报告应通过有关专家审定。

7.3.2 编码

地下水监测信息管理系统的开发要使用大量的信息编码(或称代码),如监测点(井)位编码、监测点(井)类型编码、河流编码、流域编码、使用功能编码、监测期编码、监测项目编码、分析方法编码、分析仪器编码等等。在编码时,应优先使用国家标准编码法,没有国家标准时,应采用行业标准编码法。只有在既无国家标准、又无行业标准时,方可自行编码。编码时要注意编码的科学性、唯一性和可扩充性。

7.3.3 原始数据

地下水监测信息管理系统应能存贮监测原始数据及其一系列相关的背景数据,即任一个监测数据要与监测点(井)位、点(井)位类型、监测时间、分析方法、分析仪器、气象参数、水文地质参数及其他相关信息关联。这有利于监测数据的深加工利用,以满足不同处理方法和不同用户的要求。

7.3.4 计量单位

地下水监测信息管理系统中所有信息、数据的计量单位均应使用中华人民共和国法定计量单位。

7.3.5 数据准确性

一个建立在计算机上的信息系统能否成功运行,主要取决于能否正确地存入准确有效的数据。地下水监测信息管理系统存贮的数据必须是按本规范要求测得的、有效的、有质量保证的数据。系统应有数据检查、修改的功能,以保证贮存在计算机内数据的准确性。

对计算机管理的数据录入报表,填报人员、复核人员及技术负责人(或授权签字人)要认真检查、复核和审核。

7.3.6 数据上报

我国环境监测信息管理现状是分级管理、逐级上报。管理级别分为国家、省(自治区、直辖市)、地(市、州)和县(县级市)四级。各级环境监测网络的牵头单位分别是中国环境监测总站、省(自治区、直辖市)环境监测中心站、地(市、州)环境监测站和县级环境监测站。各级环境监测网络站组成成员及控制的监测井名单由同级环境保护行政主管部门公布。下级网络站的信息管理系统应含有上一级网络站所需要的监测信息,以利于逐级上报时提取。

7.3.7 系统目标

地下水监测信息管理系统应具有灵活、开放、可扩充的特点,界面友好、操作简便、与其他系统兼容性好并留有扩充空间和二次开发的余地。除满足本规范要求的各类监测报表外,还应满足环境保护行

政主管部门例行报表、报告及辅助决策要求,同时应满足信息传输、各类用户随机查询和网上发布的要求。

7.4 监测报表格式

7.4.1 监测项目和分析方法表

表 7-1 地下水监测项目和分析方法表

监测站名_____ 年度_____

监测项目	分析方法和标准代号	使用仪器名称及型号	检 出 限
注 1: 按本站实际情况填写此表; 注 2: “监测项目”栏必测项目在上,选测项目在下。			

填表人_____ 复核人_____ 审核人_____

填表日期 年 月 日

7.4.2 监测点(井)位汇总

表 7-2 地下水监测点(井)位汇总表

监测站名_____ 年度_____

监测井 编号	监测井 名称	所在位置				流域 水系	水位/ m	埋深/ m	地下水类型		使用功能	开始监测时间	
		市(县)	区(乡、镇)	东经	北纬				埋藏 条件	含水介 质类型		年	月
注 1: “埋藏条件”按滞水、潜水、承压水填写;“含水介质类型”按孔隙水、裂隙水、岩溶水填写。 注 2: “开始监测时间”指设监测点(井)后开始监测的年、月。													

填表人_____ 复核人_____ 审核人_____

填表日期 年 月 日

7.4.3 监测结果汇总

表 7-3 地下水水质监测结果汇总表

监测站名_____年度_____

监测井编号	监测井名称	地下水类型	使用功能	采样日期				
				月 日				
监 测 项 目	计 量 单 位		监 测 结 果					
注 1：监测结果如小于检出限时填所使用方法的检出限值，并在后面加“L”（如 0.001 L），监测结果大于测量上限时，填最大可测量值再在后面加“G”（如 99.9 G）；								
注 2：监测项目按本站实测项目填写，必测项目在上，选测项目在下。								

填表人_____ 复核人_____ 审核人_____

填表日期 年 月 日

7.4.4 监测结果年度统计

表 7-4 地下水监测结果年度统计表

监测站名_____年度_____

统计类别 ()	监测项目 统计指标						
	样本数						
	最大值						
	最小值						
	平均值						
	超标率(%)						
	样本数						
	最大值						
	最小值						
	平均值						
	超标率(%)						
注 1：根据统计需要，“统计类别”可以有多种选择，如监测站位(井)、监测水期、地下水层次、地下水类型等；							
注 2：“监测项目”栏按本站实测项目填写，必测项目、选测项目自左至右依次填写；							
注 3：超标率(%) = $\frac{\text{超标样本数}}{\text{样本数}} \times 100$							

填表人_____ 复核人_____ 审核人_____

填表日期 年 月 日

附 录 A
(规范性附录)

水样保存、容器的洗涤和采样体积

项 目 名 称	采样容器	保存剂及用量	保存期	采样量 ^① /mL	容器洗涤
色 [*]	G,P		12 h	250	I
臭和味 [*]	G		6 h	200	I
浑浊度 [*]	G,P		12 h	250	I
肉眼可见物 [*]	G		12 h	200	I
pH 值 [*]	G,P		12 h	200	I
总硬度 ^{**}	G,P		24 h	250	I
		加 HNO ₃ , pH<2	30 d		
溶解性总固体 ^{**}	G,P		24 h	250	I
总矿化度 ^{**}	G,P		24 h	250	I
硫酸盐 ^{**}	G,P		30 d	250	I
氯化物 ^{**}	G,P		30 d	250	I
磷酸盐 ^{**}	G,P		24 h	250	IV
游离二氧化碳 ^{**}	G,P		24 h	500	I
碳酸氢盐 ^{**}	G,P		24 h	500	I
钾	P	HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL	14 d	250	II
钠	P	HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL	14 d	250	II
铁	G,P	HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL	14 d	250	III
锰	G,P	HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL	14 d	250	III
铜	P	HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL ^②	14 d	250	III
锌	P	HNO ₃ , 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL ^②	14 d	250	III
钼	P	加 HNO ₃ , pH<2	14 d	250	III
钴	P	加 HNO ₃ , pH<2	14 d	250	III
挥发性酚类 ^{**}	G	用 H ₃ PO ₄ 调至 pH=2, 用 0.01~0.02 g 抗坏血酸除去余氯	24 h	1 000	I
阴离子表面活性剂 ^{**}	G,P		24 h	250	IV
高锰酸盐指数 ^{**}	G		2 d	500	I
溶解氧 ^{**}	溶解氧瓶	加入硫酸锰、碱性碘化钾溶液, 现场固定	24 h	250	I
化学需氧量	G	H ₂ SO ₄ , pH<2	2 d	500	I
五日生化需氧量 ^{**}	溶解氧瓶	0~4℃ 避光保存	12 h	1 000	I
	P	冷冻保存	24 h	1 000	I
硝酸盐氮 ^{**}	G,P		24 h	250	I
亚硝酸盐氮 ^{**}	G,P		24 h	250	I

续表

项 目 名 称	采样容器	保存剂及用量	保存期	采样量 ^① /mL	容器洗涤
氨氮	G,P	H ₂ SO ₄ ,pH<2	24 h	250	I
氟化物**	P		14 d	250	I
碘化物**	G,P		24 h	250	I
溴化物**	G,P		14 h	250	I
总氰化物	G,P	NaOH,pH>9	12 h	250	I
汞	G,P	HCl,1%,如水样为中性,1 L 水样中加浓 HCl 2 mL	14 d	250	Ⅲ
砷	G,P	H ₂ SO ₄ ,pH<2	14 d	250	I
硒	G,P	HCl,1 L 水样中加浓 HCl 10 mL	14 d	250	Ⅲ
镉	G,P	HNO ₃ ,1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL ^②	14 d	250	Ⅲ
六价铬	G,P	NaOH,pH=8—9	24 h	250	Ⅲ
铅	G,P	HNO ₃ ,1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL ^②	14 d	250	Ⅲ
铍	G,P	HNO ₃ ,1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL	14 d	250	Ⅲ
钡	G,P	HNO ₃ ,1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL	14 d	250	Ⅲ
镍	G,P	HNO ₃ ,1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 mL	14 d	250	Ⅲ
石油类	G	加入 HCl 至 pH<2	7 d	500	Ⅱ
硫化物	G,P	1 L 水样加 NaOH 至 pH=9,加入 5%抗坏血酸 5 mL,饱和 EDTA 3 mL,滴加饱和 Zn(Ac) ₂ 至胶体产生,常温避光	24 h	250	I
滴滴涕*	G		24 h	1 000	I
六六六*	G		24 h	1 000	I
有机磷农药**	G		24 h	1 000	I
总大肠菌群**	G(灭菌)	水样中如有余氯应在采样瓶消毒前按每 125 mL 水样加 0.1 mL 100 g/L 硫代硫酸钠,以消除氯对细菌的抑制作用	6 h	150	I
细菌总数**	G(灭菌)	4℃保存	6 h	150	I
总α放射性	P	HNO ₃ ,pH<2	5 d	5 000	I
总β放射性					

续表

项 目 名 称	采样容器	保存剂及用量	保存期	采样量 ^① /mL	容器洗涤
苯系物**	G	用 1+10 HCl 调至 pH≤2,加入 0.01~0.02 g抗坏血酸除去余氯	12 h	1 000	I
烃类**	G		12 h	1 000	I
醛类**	G	加入 0.2~0.5 g/L 硫代硫酸钠除去余氯	24 h	250	I

注 1: “*”表示应尽量现场测定;
“**”表示低温(0~4℃)避光保存。

注 2: G 为硬质玻璃瓶;P 为聚乙烯瓶(桶)。

注 3: ① 为单项样品的最少采样量;
② 如用溶出伏安法测定,可改用 1 L 水样中加 19 mL 浓 HClO₄。

注 4: I、II、III、IV 分别表示四种洗涤方法:
I——洗涤剂洗 1 次,自来水洗 3 次,蒸馏水洗 1 次;
II——洗涤剂洗 1 次,自来水洗 2 次,1+3 HNO₃ 荡洗 1 次,自来水洗 3 次,蒸馏水洗 1 次;
III——洗涤剂洗 1 次,自来水洗 2 次,1+3 HNO₃ 荡洗 1 次,自来水洗 3 次,去离子水洗 1 次;
IV——铬酸洗液洗 1 次,自来水洗 3 次,蒸馏水洗 1 次。

注 5: 经 160℃干热灭菌 2 h 的微生物采样容器,必须在两周内使用,否则应重新灭菌。经 121℃ 高压蒸气灭菌 15 min 的采样容器,如不立即使用,应于 60℃ 将瓶内冷凝水烘干,两周内使用。细菌监测项目采样时不能用水样冲洗采样容器,不能采混合水样,应单独采样后 2 h 内送实验室分析。

附 录 B
(规范性附录)
地下水监测分析方法(4)

序号	监测项目	分 析 方 法	最低检出 浓度(量)	有效数字 最多位数	小数点后最 多位数(5)	方法依据
1	水温	温度计法	0.1℃	3	1	GB/T 13195—1991
2	色度	铂钴比色法	—	—	—	GB/T 11903—1989
3	臭和味	臭气和尝味法	—	—	—	(2)
4	浑浊度	1. 分光光度法	3 度	3	0	GB/T 13200—1991
		2. 目视比浊法	1 度	3	0	GB/T 13200—1991
		3. 浊度计法	1 度	3	0	(1)
5	pH 值	玻璃电极法	0.1(pH 值)	1	1	GB/T 6920—1986
			0.01(pH 值)	2	2	
6	溶解性总固体	重量法	4 mg/L	3	0	GB/T 11901—1989
7	总矿化度	重量法	4 mg/L	3	0	(1)
8	全盐量	重量法	10 mg/L	3	0	HJ/T 51—1999
9	电导率	电导率仪法	1 μS/cm(25℃)	3	0	(1)
10	总硬度	1. EDTA 滴定法	5.00 mg/L	3	2	GB/T 7477—1987
		2. 钙镁换算法	(以 CaCO ₃ 计)			
		3. 流动注射法	—			—
11	溶解氧	1. 碘量法	0.2 mg/L	3	1	GB/T 7489—1987
		2. 电化学探头法	—	3	1	GB/T 11913—1989
12	高锰酸盐指数	1. 酸性高锰酸钾氧化法	0.5 mg/L	3	1	GB/T 11892—1989
		2. 碱性高锰酸钾氧化法	0.5 mg/L	3	1	GB/T 11892—1989
		3. 流动注射连续测定法	0.5 mg/L	3	1	(1)
13	化学需氧量	1. 重铬酸盐法	5 mg/L	3	0	GB/T 11914—1989
		2. 库仑法	2 mg/L	3	0	
		3. 快速 COD 法 (①快速密闭催化消解法 ②节能加热法)	2 mg/L	3	0	需与 GB/T 11914— 1989 方法进行对照 (1)
14	生化需氧量	1. 稀释与接种法	2 mg/L	3	1	GB/T 7488—1987
		2. 微生物传感器快速测定法		3	1	HJ/T 86—2002
15	挥发性酚类	1. 4-氨基安替比林萃取光度法	0.002 mg/L	3	3	GB/T 7490—1987
		2. 蒸馏后溴化容量法	—	—	—	GB/T 7491—1987
16	石油类	1. 红外分光光度法	0.01 mg/L	3	2	GB/T 16488—1996
		2. 非分散红外光度法	0.02 mg/L	3	2	GB/T 16488—1996
17	亚硝酸盐氮	1. N-(1-萘基)-二乙胺光度法	0.003 mg/L	3	3	GB/T 7493—1987
		2. 离子色谱法	0.05 mg/L	3	2	(1)
		3. 气相分子吸收法	5 μg/L	3	1	(1)

续表

序号	监测项目	分析方法	最低检出 浓度(量)	有效数字 最多位数	小数点后最 多位数(5)	方法依据
18	氨氮	1. 纳氏试剂光度法	0.025 mg/L	3	3	GB/T 7479—1987
		2. 蒸馏和滴定法	0.2 mg/L	3	1	GB/T 7478—1987
		3. 水杨酸分光光度法	0.01 mg/L	3	2	GB/T 7481—1987
		4. 电极法	0.03 mg/L	3	2	
		5. 气相分子吸收法	0.000 5 mg/L	3	4	(1)
19	硝酸盐氮	1. 酚二磺酸分光光度法	0.02 mg/L	3	2	GB/T 7480—1987
		2. 紫外分光光度法	0.08 mg/L	3	2	(1)
		3. 离子色谱法	0.04 mg/L	3	2	(1)
		4. 气相分子吸收法	0.03 mg/L	3	2	(1)
		5. 离子选择电极流动注射法	0.21 mg/L	3	2	(1)
20	凯氏氮	蒸馏-光度法或滴定法	0.2 mg/L	3	1	GB/T 11891—1989
21	酸度	1. 酸碱指示剂滴定法	—	3	1	(1)
		2. 电位滴定法	—	4	2	(1)
22	总碱度	1. 酸碱指示剂滴定法	—	4	1	(1)
		2. 电位滴定法	—	4	2	(1)
23	氯化物	1. 硝酸银滴定法	2 mg/L	3	0	GB/T 11896—1989
		2. 电位滴定法	3.4 mg/L	3	1	(1)
		3. 离子色谱法	0.04 mg/L	3	2	(1)
		4. 离子选择电极流动注射法	0.9 mg/L	3	1	(1)
24	游离余氯和总氯	1. N,N-二乙基-1,4-苯二胺 滴定法	0.03 mg/L	3	2	GB/T 11897—1989
		2. N,N-二乙基-1,4-苯二胺 分光光度法	0.05 mg/L	3	2	GB/T 11898—1989
25	硫酸盐	1. 重量法	10 mg/L	3	0	GB/T 11899—1989
		2. 钼酸钡光度法	1 mg/L	3	0	(1)
		3. 火焰原子吸收法	0.2 mg/L	3	1	GB/T 13196—1991
		4. 离子色谱法	0.1 mg/L	3	1	(1)
26	氟化物	1. 离子选择电极法(含流动 电极法)	0.05 mg/L	3	2	GB/T 7484—1987
		2. 氟试剂分光光度法	0.05 mg/L	3	2	GB/T 7483—1987
		3. 茜素磺酸锆目视比色法	0.05 mg/L	3	2	GB/T 7482—1987
		4. 离子色谱法	0.02 mg/L	3	2	(1)
27	总氰化物	1. 异烟酸-吡唑啉酮比色法	0.004 mg/L	3	3	GB/T 7486—1987
		2. 吡啶-巴比妥酸比色法	0.002 mg/L	3	3	GB/T 7486—1987
28	硫化物	1. 亚甲基蓝分光光度法	0.005 mg/L	3	3	GB/T 16489—1996
		2. 直接显色分光光度法	0.004 mg/L	3	3	GB/T 17133—1997
		3. 间接原子吸收法	0.006 mg/L	3	3	(1)
		4. 碘量法	0.02 mg/L	3	2	(1)
29	碘化物	1. 催化比色法	1 μg/L	3	1	(1)
		2. 气相色谱法	1 μg/L	3	1	(2)

续表

序号	监测项目	分析方法	最低检出 浓度(量)	有效数字 最多位数	小数点后最 多位数(5)	方法依据
30	砷	1. 硼氢化钾-硝酸银分光光度法	0.000 4 mg/L	3	4	GB/T 11900—1989
		2. 氢化物发生原子吸收法	0.002 mg/L	3	3	(1)
		3. 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	0.007 mg/L	3	3	GB/T 7485—1987
		4. 等离子发射光谱法	0.1 mg/L	3	1	(1)
		5. 原子荧光法	0.5 μg/L	3	1	(1)
31	铍	1. 石墨炉原子吸收法	0.02 μg/L	3	2	HJ/T 59—2000
		2. 铬天菁 R 光度法	0.2 μg/L	3	1	HJ/T 58—2000
		3. 等离子发射光谱法	0.02 μg/L	3	2	(1)
32	镉	1. 在线富集流动注射-火焰原子吸收法	2 μg/L	3	0	环监测[1995] 079 号文
		2. 火焰原子吸收法	0.05 mg/L	3	2	GB/T 7475—1987
		(直接法)	1 μg/L	3	0	GB/T 7475—1987
		(螯合萃取法)	0.10 μg/L	3	2	(1)
		3. 石墨炉原子吸收法	1 μg/L	3	0	GB/T 7471—1987
		4. 双硫腙分光光度法	0.5 μg/L	3	1	(1)
		5. 阳极溶出伏安法	10 ⁻⁶ mol/L	3	1	(1)
		6. 示波极谱法	0.006 mg/L	3	3	(1)
33	六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	0.004 mg/L	3	3	GB/T 7467—1987
34	铜	1. 火焰原子吸收法	0.05 mg/L	3	2	GB/T 7475—1987
		(直接法)	1 μg/L	3	0	GB/T 7475—1987
		(螯合萃取法)	1.0 μg/L	3	1	(1)
		2. 石墨炉原子吸收法	0.06 mg/L	3	2	GB/T 7473—1987
		3. 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法	0.01 mg/L	3	2	GB/T 7474—1987
		4. 二乙氨基二硫代甲酸钠分光光度法	2 μg/L	3	0	(1)
		5. 在线富集流动注射-火焰原子吸收法	0.5 μg/L	3	1	(1)
		6. 阳极溶出伏安法	10 ⁻⁶ mol/L	3	1	(1)
35	汞	7. 示波极谱法	0.02 mg/L	3	2	(1)
		8. 等离子发射光谱法	0.1 μg/L	3	1	GB/T 7468—1987
		1. 冷原子吸收法	0.01 μg/L	3	2	(1)
36	铁	2. 原子荧光法	2 μg/L	3	0	GB/T 7469—1987
		3. 双硫腙光度法	0.03 mg/L	3	2	GB/T 11911—1989
		1. 火焰原子吸收法	0.03 mg/L	3	2	(1)
		2. 邻菲啰啉分光光度法	0.03 mg/L	3	2	(1)
		3. 等离子发射光谱法	0.03 mg/L	3	2	(1)

续表

序号	监测项目	分 析 方 法	最低检出 浓度(量)	有效数字 最多位数	小数点后最 多位数(5)	方法依据
37	锰	1. 火焰原子吸收法	0.01 mg/L	3	2	GB/T 11911—1989
		2. 高碘酸钾氧化光度法	0.05 mg/L	3	2	GB/T 11906—1989
		3. 等离子发射光谱法	0.001 mg/L	3	3	(1)
38	镍	1. 火焰原子吸收法	0.05 mg/L	3	2	GB/T 11912—1989
		2. 丁二酮肟分光光度法	0.25 mg/L	3	2	GB/T 11910—1989
		3. 等离子发射光谱法	0.01 mg/L	3	2	(1)
39	铅	1. 火焰原子吸收法	0.2 mg/L	3	1	GB/T 7475—1989
		(直接法)	10 µg/L	3	0	GB/T 7475—1989
		(螯合萃取法)				
		2. 石墨炉原子吸收法	1.0 µg/L	3	1	(1)
		3. 在线富集流动注射-火焰 原子吸收法	5.0 µg/L	3	1	环监[1995] 079号文
		4. 双硫脲分光光度法	0.01 mg/L	3	2	GB/T 7470—1987
		5. 阳极溶出伏安法	0.5 mg/L	3	1	(1)
		6. 示波极谱法	0.02 mg/L	3	2	GB/T 13896—1992
40	硒	7. 等离子发射光谱法	0.05 mg/L	3	2	(1)
		1. 原子荧光法	0.5 µg/L	3	1	(1)
		2. 2,3-二氨基萘荧光法	0.25 µg/L	3	2	GB/T 11902—1989
		3. 3,3'-二氨基联苯胺光 度法	2.5 µg/L	3	1	(3)
41	锌	4. 石墨炉原子吸收分光光 度法	15 µg/L	3	0	GB/T 15505—1995
		1. 火焰原子吸收法	0.02 mg/L	3	2	GB/T 7475—1987
		2. 在线富集流动注射-火焰 原子吸收法	2 µg/L	3	0	(1)
		3. 双硫脲分光光度法	0.005 mg/L	3	3	GB/T 7472—1987
		4. 阳极溶出伏安法	0.5 mg/L	3	1	(1)
		5. 示波极谱法	10 ⁻⁶ mol/L	3	1	(1)
42	钾	6. 等离子发射光谱法	0.006 mg/L	3	3	(1)
		1. 火焰原子吸收法	0.03 mg/L	3	2	GB/T 11904—1989
43	钠	2. 等离子发射光谱法	0.5 mg/L	3	1	(1)
		1. 火焰原子吸收法	0.010 mg/L	3	3	GB/T 11904—1989
44	钙	2. 等离子发射光谱法	0.2 mg/L	3	1	(1)
		1. 火焰原子吸收法	0.02 mg/L	3	2	GB/T 11905—1989
		2. EDTA 络合滴定法	1.00 mg/L	3	2	GB/T 7476—1987
45	镁	3. 等离子发射光谱法	0.01 mg/L	3	2	(1)
		1. 火焰原子吸收法	0.002 mg/L	3	3	GB/T 11905—1989
		2. EDTA 络合滴定法	1.00 mg/L	3	2	GB/T 7477—1987
		3. 等离子发射光谱法	0.002 mg/L	3	3	(Ca、Mg 总量) (1)

续表

序号	监测项目	分析方法	最低检出 浓度(量)	有效数字 最多位数	小数点后最 多位数(5)	方法依据
46	挥发性卤代烃	1. 气相色谱法	0.01~0.10 μg/L	3	2	GB/T 17130—1997
		2. 吹脱捕集气相色谱法	0.009~0.08 μg/L	3	3	(1)
		3. GC/MS 法	0.03~0.3 μg/L	3	2	(1)
47	苯系物	1. 气相色谱法	0.005 mg/L	3	3	GB/T 11890—1989
		2. 吹脱捕集气相色谱法	0.002~0.003 μg/L	3	3	(1)
		3. GC/MS 法	0.01~0.02 μg/L	3	2	(1)
48	甲醛	1. 乙酰丙酮光度法	0.05 mg/L	3	2	GB/T 13197—1991
		2. 变色酸光度法	0.1 mg/L	3	1	(1)
49	有机磷农药	1. 气相色谱法(乐果、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、敌敌畏、敌百虫)	0.05~0.5 μg/L	3	2	GB/T 13192—1991
		2. 气相色谱法(速灭磷、甲拌磷、二嗪农、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、溴硫磷、水胺硫磷、稻丰散、杀扑磷)	0.2~5.8 μg/L	3	1	GB/T 14552—1993
50	有机氯农药 (六六六、滴滴涕)	1. 气相色谱法	4~200 ng/L	3	0	GB/T 7492—1987
		2. GC/MS 法	0.5~1.6 ng/L	3	1	(1)
51	阴离子表面活性剂	1. 电位滴定法	5 mg/L	4	0	GB/T 13199—1991
		2. 亚甲蓝分光光度法	0.05 mg/L	3	2	GB/T 7494—1987
52	粪大肠菌群	1. 多管发酵法	—	—	—	(1)
		2. 滤膜法	—	—	—	(1)
53	细菌总数	培养法	—	—	—	(1)
54	总 α 放射性	1. 有效厚度法	1.6×10^{-2} Bq/L	3	1	(2)
		2. 比较测量法		3	1	(2)
		3. 标准曲线法		3	1	(2)
55	总 β 放射性	比较测量法	2.8×10^{-2} Bq/L	3	1	(2)

注：(1)《水和废水监测分析方法(第四版)》，中国环境科学出版社，2002 年。
(2)《生活饮用水卫生规范》，中华人民共和国卫生部，2001 年。
(3)《水和废水监测分析方法(第三版)》，中国环境科学出版社，1989 年。
(4)我国尚没有标准方法或国内标准方法达不到检出限要求的一些监测项目，可采用 ISO、美国 EPA 或日本 JIS 相应的标准方法，但在测定实际水样之前，要进行适用性检验，检验内容包括：检出限、最低检出浓度、精密密度、加标回收率等，并在报告数据时作为附件同时上报。考虑检测技术的进步，如溶解氧、化学需氧量、高锰酸盐指数等能实现连续自动监测的项目，可使用连续自动监测法，但使用前须进行适用性检验。
(5)小数点后最多位数是根据最低检出浓度(量)的单位选定的，如单位改变，其相应的小数点后最多位数也随之改变。

附 录 C
(规范性附录)
地下水监测实验室质量控制指标
——测定值的精密度和准确度允许差

项目	样品含量 范围/(mg/L)	精密度/%		准确度/%			适用的监测分析方法
		室内 ($ d_i /\bar{x}$)	室间 ($\bar{d}/\bar{x}$)	加标 回收率	室内 ($ RE $)	室间 ($ RE $)	
水温/℃		$ d_i =0.5℃$					温度计法
pH 值	1~14 单位	$ d_i =0.05$ 单位	$ d =0.1$ 单位				玻璃电极法
电导率/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	<100	≤ 10	≤ 15		≤ 8	≤ 10	电导仪法
	>100	≤ 8	≤ 10		≤ 5	≤ 5	
硫酸盐	1~10	≤ 15	≤ 20	90~110	≤ 10	≤ 15	离子色谱法 铬酸钡光度法 火焰原子吸收法
	10~100	≤ 10	≤ 15	90~110	≤ 8	≤ 10	离子色谱法 铬酸钡光度法
	>100	≤ 5	≤ 10	95~105	≤ 5	≤ 5	重量法
氯化物	1~50	≤ 10	≤ 15	90~110	≤ 10	≤ 15	离子色谱法 硝酸银滴定法 电位滴定法
	50~250	≤ 8	≤ 10	90~110	≤ 5	≤ 10	硝酸银滴定法 电位滴定法
	>250	≤ 5	≤ 5	95~105	≤ 5	≤ 5	
铁	<0.3	≤ 15	≤ 20	85~115	≤ 15	≤ 20	等离子发射光谱法 火焰原子吸收法 邻菲罗啉分光光度法
	0.3~1.0	≤ 10	≤ 15	90~110	≤ 10	≤ 15	火焰原子吸收法 EDTA 络合滴定法
	>1.0	≤ 5	≤ 10	95~105	≤ 5	≤ 10	
锰	<0.1	≤ 15	≤ 20	85~115	≤ 10	≤ 15	等离子发射光谱法 火焰原子吸收法 高碘酸钾氧化光度法
	0.1~1.0	≤ 10	≤ 15	90~110	≤ 5	≤ 10	火焰原子吸收法 高碘酸钾氧化光度法
	>1.0	≤ 5	≤ 10	95~105	≤ 5	≤ 10	
铜	<0.1	≤ 15	≤ 20	85~115	≤ 10	≤ 15	等离子发射光谱法 火焰原子吸收法 分光光度法 极谱法
	0.1~1.0	≤ 10	≤ 15	90~110	≤ 5	≤ 10	分光光度法 火焰原子吸收法
	>1.0	≤ 8	≤ 10	95~105	≤ 5	≤ 10	

续表

项目	样品含量 范围/(mg/L)	精密度/%		准确度/%			适用的监测分析方法
		室内 ($ d_i /\bar{x}$)	室间 ($\bar{d}/\bar{x}$)	加标 回收率	室内 ($ RE $)	室间 ($ RE $)	
锌	<0.05	≤20	≤30	85~120	≤10	≤15	等离子发射光谱法 火焰原子吸收法 双硫脲分光光度法 极谱法
	0.05~1.0	≤15	≤20	90~110	≤8	≤10	双硫脲分光光度法 火焰原子吸收法
	>1.0	≤10	≤15	95~105	≤5	≤10	
钾	<1.0	≤10	≤15	85~115	≤10	≤15	等离子发射光谱法 火焰原子吸收法
	1.0~3.0	≤10	≤15	90~110	≤8	≤10	火焰原子吸收法
	>3.0	≤8	≤10	95~105	≤8	≤8	
钠	<1.0	≤10	≤15	90~110	≤10	≤15	等离子发射光谱法 火焰原子吸收法
	1.0~10	≤10	≤15	95~105	≤8	≤10	火焰原子吸收法
	>10	≤8	≤10	95~105	≤5	≤8	
钙	<1.0	≤10	≤15	90~110	≤10	≤15	等离子发射光谱法 火焰原子吸收法
	1.0~5.0	≤10	≤15	95~105	≤8	≤10	火焰原子吸收法
	>5.0	≤8	≤10	95~105	≤5	≤8	
镁	<1.0	≤10	≤15	90~110	≤10	≤15	火焰原子吸收法 EDTA 络合滴定法
	>1.0	≤8	≤10	95~105	≤5	≤8	
总碱度 (以 CaCO ₃ 计)	<50	≤10	≤15	90~110	≤10	≤15	酸碱指示剂滴定法 电位滴定法
	>50	≤8	≤10	95~105	≤5	≤10	酸碱指示剂滴定法 电位滴定法
总硬度 (以 CaCO ₃ 计)	<50	≤10	≤15	90~110	≤10	≤15	EDTA 滴定法 流动注射法
	>50	≤8	≤10	95~105	≤5	≤10	EDTA 滴定法
溶解性总固体 总矿化度 全盐量	50~100	≤15	≤20	—	≤10	≤15	重量法
	>100	≤10	≤15	—	≤5	≤10	
挥发酚	<0.05	≤20	≤25	85~115	≤15	≤20	4-氨基安替比林光度法
	0.05~1.0	≤10	≤15	90~110	≤10	≤15	
	>1.0	≤8	≤10	90~110	≤8	≤10	溴化容量法 4-氨基安替比林光度法
阴离子表面 活性剂	<0.2	≤20	≤25	85~115	≤20	≤25	亚甲基蓝分光光度法
	0.2~0.5	≤15	≤20	85~115	≤15	≤20	
	>0.5	≤15	≤20	90~110	≤10	≤15	亚甲基蓝分光光度法 电位滴定法

续表

项目	样品含量 范围/(mg/L)	精密度/%		准确度/%			适用的监测分析方法
		室内 ($ d_i /\bar{x}$)	室间 ($\bar{d}/\bar{x}$)	加标 回收率	室内 ($ RE $)	室间 ($ RE $)	
氨氮	0.02~0.1	≤15	≤20	90~110	≤10	≤15	纳氏试剂光度法 水杨酸分光光度法
	0.1~1.0	≤10	≤15	95~105	≤5	≤10	
	>1.0	≤8	≤10	90~105	≤5	≤10	滴定法、电极法
亚硝酸盐氮	<0.05	≤15	≤20	85~115	≤15	≤20	N-(1-萘基)-乙二胺光度法
	0.05~0.2	≤10	≤15	90~110	≤8	≤15	离子色谱法 N-(1-萘基)-乙二胺光度法
	>0.2	≤8	≤10	95~105	≤8	≤10	离子色谱法
硝酸盐氮	<0.5	≤15	≤20	85~115	≤15	≤20	酚二磺酸分光光度法 离子色谱法 紫外分光光度法
	0.5~4	≤10	≤15	90~110	≤10	≤15	
	>4	≤5	≤10	95~105	≤8	≤10	离子色谱法
凯氏氮	<0.5	≤25	≤30	—	≤15	≤20	经消解、蒸馏,用纳氏试剂 比色法、水杨酸比色法、滴 定法测定
	>0.5	≤20	≤25	—	≤10	≤15	
高锰酸盐 指数	<2.0	≤20	≤25	—	≤20	≤25	酸性法、碱性法
	>2.0	≤15	≤20	—	≤15	≤20	
溶解氧	<4.0	≤10	≤15	—	—	—	碘量法 电化学探头法
	>4.0	≤5	≤10	—	—	—	
化学需氧量	5~50	≤20	≤25	—	≤15	≤20	重铬酸盐法
	50~100	≤15	≤20	—	≤10	≤15	
	>100	≤10	≤15	—	≤5	≤10	
五日生 化需氧量	<3	≤20	≤25	—	≤20	≤25	稀释与接种法
	3~100	≤15	≤20	—	≤15	≤20	
	>100	≤10	≤15	—	≤10	≤15	
氯化物	<1.0	≤10	≤15	90~110	≤10	≤15	离子选择电极法 汞试剂光度法 离子色谱法
	>1.0	≤8	≤10	95~105	≤5	≤10	
硒	<0.01	≤20	≤25	85~115	≤15	≤20	荧光分光光度法 原子荧光法
	>0.01	≤15	≤20	90~110	≤10	≤15	
总砷	<0.05	≤15	≤25	85~115	≤15	≤20	新银盐光度法 原子荧光法 Ag·DDC 光度法 Ag·DDC 光度法
	>0.05	≤10	≤15	90~110	≤10	≤15	
总汞	<0.001	≤30	≤40	85~115	≤15	≤20	冷原子吸收法 原子荧光法
	0.001~0.005	≤20	≤25	90~110	≤10	≤15	
	>0.005	≤15	≤20	90~110	≤10	≤15	冷原子吸收法 冷原子荧光法 双硫脲光度法

续表

项目	样品含量 范围/(mg/L)	精密度/%		准确度/%			适用的监测分析方法
		室内 ($ d_i /\bar{x}$)	室间 ($\bar{d}/\bar{x}$)	加标 回收率	室内 ($ RE $)	室间 ($ RE $)	
总镉	<0.005	≤15	≤20	85~115	≤10	≤15	石墨炉原子吸收法
	0.005~0.1	≤10	≤15	90~110	≤8	≤10	双硫腙光度法 阳极溶出伏安法 火焰原子吸收法
	>0.1	≤8	≤10	95~105	≤8	≤10	火焰原子吸收法 示波极谱法
六价铬	<0.01	≤15	≤20	90~110	≤10	≤15	二苯碳酰二肼光度法
	0.01~1.0	≤10	≤15	90~110	≤5	≤10	
	>1.0	≤5	≤10	90~105	≤5	≤10	
铅	<0.05	≤15	≤20	85~115	≤10	≤15	石墨炉原子吸收法
	0.05~1.0	≤10	≤15	90~110	≤8	≤10	双硫腙光度法 阳极溶出伏安法 火焰原子吸收法
	>1.0	≤8	≤10	95~105	≤5	≤10	火焰原子吸收法
总氰化物	<0.05	≤20	≤25	85~115	≤15	≤20	异烟酸-吡唑啉酮光度法
	0.05~0.5	≤15	≤20	90~110	≤10	≤15	吡啶-巴比妥酸光度法
	>0.5	≤10	≤15	90~110	≤10	≤15	硝酸银滴定法

说明：

1. 准确度控制用加标回收率和标准样(或质控样)最大允许相对误差(RE)表示。

2. 精密度控制以平行双样最大允许相对偏差表示。

3. 符号说明：

(1) d_i ——绝对偏差, $d_i = x_i - \bar{x}$

式中：

x_i ——平行双样单个测定值；

$\bar{x}$ ——平行双样的均值, $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2}{2}$ 。

(2) $|d_i|$ ——绝对偏差的绝对值

(3) $d_i/\bar{x}$ ——实验室内相对偏差,用%表示, $d_i/\bar{x} = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \times 100\%$

(4) $\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{1}{n} (|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|)$

$\bar{d}$ 为同一样品在实验室间平行双样绝对偏差绝对值之和的均值,又称平均偏差。

式中：

n ——为实验室总数。

(5) $\bar{d}/\bar{x}$ ——室间相对平均偏差。

式中：

$\bar{\bar{x}} = \sum_{i=1}^n \bar{x}_i = \frac{1}{n} (\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \cdots + \bar{x}_n)$,即为同一样品在实验室间平行双样均值的总均值。