

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 493—2009

代替 GB 12999—91

水质采样 样品的保存 和管理技术规定

**Water quality sampling — technical regulation
of the preservation and handling of samples**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-09-27 发布

2009-11-01 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	I
1、适用范围.....	1
2、样品的保存.....	1
3、样品的标签设计.....	5
4、样品的运输.....	6
5、样品的接收.....	7
6、样品的质量控制规定.....	7
7、常用样品保存技术.....	7

前 言

为了贯彻《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，规范水质样品的保存和管理，制定本标准。

本标准规定了水样从容器的准备到添加保护剂等各环节的保存措施以及样品的标签设计、运输、接收和保证样品保存质量的条款。

本标准对《水质采样 样品的保存和管理技术规定》（GB 12999-91）进行了修订，原标准起草单位：中国环境监测总站，首次发布于：1991年，本次是第一次修订。

主要修订内容：

——增加单项样品的最少采样量及量化部分保存剂的加入量。

——增加分析项目的容器洗涤方法。删除“分析地点”和“建议”合并为“备注”。

——增加待测项目，其中理化和化学指标 33 项，如高锰酸盐指数、凯氏氮、总氮、甲醛、挥发性有机物、农药类、除草剂类、邻苯二甲酸酯类等；增加生物指标 4 项；增加放射学指标 10 项。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1991 年 1 月 25 日批准、发布的国家环境保护标准《水质采样 样品的保存和管理技术规定》（GB 12999-91）废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、辽宁省环境监测中心站。

本标准环境保护部 2009 年 9 月 27 日批准。

本标准自 2009 年 11 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质采样 样品的保存和管理技术规定

1 适用范围

本标准规定了水样从容器的准备到添加保护剂等各环节的保存措施以及样品的标签设计、运输、接收和保证样品保存质量的通用技术。

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 样品的保存

各种水质的水样，从采集到分析这段时间内，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 物理作用：光照、温度、静置或震动，敞露或密封等保存条件及容器材质都会影响水样的性质。如温度升高或强震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 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 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。

2.1.2 化学作用：水样及水样各组分可能发生化学反应，从而改变某些组分的含量与性质。例如空气中的氧能使二价铁、硫化物等氧化，聚合物解聚，单体化合物聚合等。

2.1.3 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。

2.2 样品保存环节的预防措施

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。

这些变化往往非常快。样品常在很短的时间里明显地发生变化，因此必须在一切情况下采取必要的保存措施，并尽快地进行分析。保存措施在降低变化的程度或缓慢变化的速度方面是有作用的，但

到目前为止所有的保存措施还不能完全抑制这些变化。而且对于不同类型的水，产生的保存效果也不同，饮用水很易贮存，因其对生物或化学的作用很不敏感，一般的保存措施对地面水和地下水可有效的贮存，但对废水则不同。废水性质或废水采样地点不同，其保存的效果也就不同，如采自城市排水管网和污水处理厂的废水其保存效果不同，采自生化处理厂的废水及未经处理的废水其保存效果也不同。

分析项目决定废水样品的保存时间，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。

2.2.1 容器的选择

采集和保存样品的容器应充分考虑以下几方面（特别是被分析组分以微量存在时）：

2.2.1.1 最大限度地防止容器及瓶塞对样品的污染。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。一些有色瓶塞含有大量的重金属。

2.2.1.2 容器壁应易于清洗、处理，以减少如重金属或放射性核类的微量元素对容器的表面污染。

2.2.1.3 容器或容器塞的化学和生物性质应该是惰性的，以防止容器与样品组分发生反应。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 防止容器吸收或吸附待测组分，引起待测组分浓度的变化。微量金属易于受这些因素的影响，其他如清洁剂、杀虫剂、磷酸盐同样也受到影响。

2.2.1.5 深色玻璃能降低光敏作用。

2.2.2 容器的准备

2.2.2.1 一般规则

所有的准备都应确保不发生正负干扰。

尽可能使用专用容器。如不能使用专用容器，那么最好准备一套容器进行特定污染物的测定，以减少交叉污染。同时应注意防止以前采集高浓度分析物的容器因洗涤不彻底污染随后采集的低浓度污染物的样品。

对于新容器，一般应先用洗涤剂清洗，再用纯水彻底清洗。但是，用于清洁的清洁剂和溶剂可能引起干扰，例如当分析富营养物质时，含磷酸盐的清洁剂的残渣污染。如果使用，应确保洗涤剂和溶剂的质量。如果测定硅、硼和表面活性剂，则不能使用洗涤剂。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后用蒸馏水或去离子水冲洗。

2.2.2.2 清洁剂清洗塑料或玻璃容器

此程序如下：

- a) 用水和清洗剂的混合稀释溶液清洗容器和容器帽；
- b) 用实验室用水清洗两次；
- c) 控干水并盖好容器帽。

2.2.2.3 溶剂洗涤玻璃容器

此程序如下：

- a) 用水和清洗剂的混合稀释溶液清洗容器和容器帽；
- b) 用自来水彻底清洗；
- c) 用实验室用水清洗两次；
- d) 用丙酮清洗并干燥；
- e) 用与分析方法匹配的溶剂清洗并立即盖好容器帽。

2.2.2.4 酸洗玻璃或塑料容器

此程序如下：

- a) 用自来水和清洗剂的混合稀释溶液清洗容器和容器帽；
- b) 用自来水彻底清洗；
- c) 用10%硝酸溶液清洗；
- d) 控干后，注满10%硝酸溶液；
- e) 密封，贮存至少24小时；
- f) 用实验室用水清洗，并立即盖好容器帽。

2.2.2.5 用于测定农药、除草剂等样品的容器的准备

因聚四氟乙烯外的塑料容器会对分析产生明显的干扰，故一般使用棕色玻璃瓶。按一般规则清洗（即用水及洗涤剂-----铬酸-硫酸洗液-----蒸馏水）（见2.2.2.4）后，在烘箱内180℃下4小时烘干。冷却后再用纯化过的己烷或石油醚冲洗数次。

2.2.2.6 用于微生物分析的样品

用于微生物分析的容器及塞子、盖子应经高温灭菌，灭菌温度应确保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（见2.2.2.3）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 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 计量)

2.2.3 容器的封存

对需要测定物理-化学分析物的样品, 应使水样充满容器至溢流并密封保存, 以减少因与空气中氧气、二氧化碳的反应干扰及样品运输途中的震荡干扰。但当样品需要被冷冻保存时, 不应溢满封存。

2.2.4 生物检测的处理保存

用于化学分析的样品和用于生物分析的样品是不同的。加入到生物检测的样品中的化学品能够固定或保存样品, “固定”是用于描述保存形态结构, 而“保存”是用于防止有机质的生物化学或化学退化。保存剂, 从定义上说, 是有毒的, 而且保存剂的添加可能导致生物的死亡。死亡之前, 震动可引起那些没有强核壁的脆弱生物, 在“固定”完成之前就瓦解。为使这种影响降低到最低, 保存剂快速进入核中是非常重要的, 有一些保存剂, 例如卢格氏溶液可导致生物分类群的丢失, 在特定范围的特定季节内可能就成为问题。如在夏季, 当频繁检测硅-鞭毛虫时, 就可以通过添加防腐剂, 如卢格氏碱性溶液来解决。

生物检测样品的保存应符合下列标准:

- a) 预先了解防腐剂对预防生物有机物损失的效果。
- b) 防腐剂至少在保存期间, 能够有效地防止有机质的生物退化。
- c) 在保存期内, 防腐剂应保证能充分研究生物分类群。

2.2.5 放射化学分析样品的处理、保存

用于化学分析的样品和用于放射化学分析的样品是不同的。安全措施依赖于样品的放射能的性质。这类样品的保存技术依赖放射类型和放射性核素的半衰期。

2.2.6 样品的冷藏、冷冻

在大多数情况下, 从采集样品后到运输到实验室期间, 在1-5°C冷藏并暗处保存, 对保存样品就足够了。冷藏并不适用长期保存, 对废水的保存时间更短。

零下20°C的冷冻温度一般能延长贮存期。分析挥发性物质不适用冷冻程序。如果样品包含细胞, 细菌或微藻类, 在冷冻过程中, 会破裂、损失细胞组分, 同样不适用冷冻。冷冻需要掌握冷冻和融化技术, 以使样品在融化时能迅速地、均匀地恢复其原始状态, 用干冰快速冷冻是令人满意的方法。一般选用塑料容器, 强烈推荐聚氯乙烯或聚乙烯等塑料容器。

2.2.7 过滤和离心

采样时或采样后, 用滤器(滤纸、聚四氟乙烯滤器、玻璃滤器)等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。滤器的选择要注意与分析方法相匹配、用前清

洗及避免吸附、吸收损失。因为各种重金属化合物、有机物容易吸附在滤器表面，滤器中的溶解性化合物如表面活性剂会滤到样品中。一般测有机项目时选用砂芯漏斗和玻璃纤维漏斗，而在测定无机项目时常用0.45 μ m的滤膜过滤。

过滤样品的目的就是区分被分析物的可溶性和不可溶性的比例（例如可溶和不可溶金属部分。）

2.2.8 添加保存剂

①控制溶液pH值：测定金属离子的水样常用硝酸酸化至pH 1-2，既可以防止重金属的水解沉淀，又可以防止金属在器壁表面上的吸附，同时在pH 1-2 的酸性介质中还能抑制生物的活动。用此法保存，大多数金属可稳定数周或数月。测定氰化物的水样需加氢氧化钠调至pH 12 。测定六价铬的水样应加氢氧化钠调至pH 8，因在酸性介质中，六价铬的氧化电位高，易被还原。保存总铬的水样，则应加硝酸或硫酸至pH 1-2。

②加入抑制剂：为了抑制生物作用，可在样品中加入抑制剂。如在测氨氮、硝酸盐氮和COD的水样中，加氯化汞或加入三氯甲烷、甲苯作防护剂以抑制生物对亚硝酸盐、硝酸盐、铵盐的氧化还原作用。在测酚水样中用磷酸调溶液的pH值，加入硫酸铜以控制苯酚分解菌的活动。

③加入氧化剂：水样中痕量汞易被还原，引起汞的挥发性损失，加入硝酸---重铬酸钾溶液可使汞维持在高氧化态，汞的稳定性大为改善。

④加入还原剂：测定硫化物的水样，加入抗坏血酸对保存有利。含余氯水样，能氧化氰离子，可使酚类、烃类、苯系物氯化生成相应的衍生物，为此在采样时加入适当的硫代硫酸钠予以还原，除去余氯干扰。样品保存剂如酸、碱或其他试剂在采样前应进行空白试验，其纯度和等级必须达到分析的要求。

加入一些化学试剂可固定水样中的某些待测组分，保存剂可事先加入空瓶中，亦可在采样后立即加入水样中。所加入的保存剂不能干扰待测成分的测定，如有疑问应先做必要的实验。当加入保存剂的样品，经过稀释后，在分析计算结果时要充分考虑。但如果加入足够浓的保存剂，因加入体积很小，可以忽略其稀释影响。固体保存剂，因会引起局部过热，相反地影响样品，应该避免使用。

所加入的保存剂有可能改变水中组分的化学或物理性质，因此选用保存剂时一定要考虑到对测定项目的影响。如待测项目是溶解态物质，酸化会引起胶体组分和固体的溶解，则必须在过滤后酸化保存。

必须要做保存剂空白试验，特别对微量元素的检测。要充分考虑加入保存剂所引起待测元素数量的变化。例如，酸类会增加砷、铅、汞的含量。因此，样品中加入保存剂后，应保留做空白实验。

3 样品的标签设计

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。水样标签应事先设计打印，内容一般包括：采样目的，项目唯一性编号，监测点数目、位置，采样时间，日期，采样人员，保存剂的加入量等。标签应用不退色的墨水填写，并牢固地粘贴于盛装水样的容器外壁上。对于未知的特殊水样以及危险或潜在危险物质如酸，应用记号标出，并将现场水样情况作详细描述。

对需要现场测试的项目，如pH、电导率、温度、流量等应按下表进行记录，并妥善保管现场记录。

采样现场数据记录

项目名称:										
样品描述:										
采样地点	样品编号	采样日期	时 间		pH	温度	其他参量			备 注
			采样开始	采样结束						

采样人:

交接人:

复核人:

审核人:

注：备注中应根据实际情况填写如下内容：水体类型、气象条件（气温、风向、风速、天气状态）、采样点周围环境状况、采样点经纬度、采样点水深、采样层次等。

4 样品的运输

水样采集后必须立即送回实验室，根据采样点的地理位置和每个项目分析前最长可保存时间，选用适当的运输方式，在现场工作开始之前，就要安排好水样的运输工作，以防延误。

水样运输前应将容器的外（内）盖盖紧。装箱时应用泡沫塑料等分隔，以防破损。同一采样点的样品应装在同一包装箱内，如需分装在两个或几个箱子中时，则需在每个箱内放入相同的现场采样记录表。运输前应检查现场记录上的所有水样是否全部装箱。要用醒目色彩在包装箱顶部和侧面标上“切勿倒置”的标记。

每个水样瓶均需贴上标签，内容有采样点位编号、采样日期和时间、测定项目、保存方法，并写

明用何种保存剂。

装有水样的容器必须加以妥善的保存和密封，并装在包装箱内固定，以防在运输途中破损。保存方法见表1-表3，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。

在水样运送过程中，应有押运人员，每个水样都要附有一张管理程序管理卡。在转交水样时，转交人和接受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，应防止差错并妥善保管以备查。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。

在运输途中如果水样超过了保质期，管理员应对水样进行检查。如果决定仍然进行分析，那么在出报告时，应明确标出采样和分析时间。

5 样品的接收

水样送至实验室时，首先要检查水样是否冷藏，冷藏温度是否保持1-5℃。其次要验明标签，清点样品数量，确认无误时签字验收。如果不能立即进行分析，应尽快采取保存措施，防止水样被污染。

6 样品的质量控制规定

样品保存剂如酸、碱或其他试剂在采样前应进行空白实验，其纯度和等级必须达到分析的要求。

7 常用样品保存技术

表 1-表 3 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，因此下表所列的要求不可能是绝对的准则。因此每个分析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存剂及容器之间有不相容的情况。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找出最适宜的保存方法和容器。

表 1-表 3 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，需要验证一下按照下述方法处理过的每种类型样品的稳定性

表 1 物理、化学及生化分析指标的保存技术

序号	测试项目/ 参数	采样容器	保存方法及保存剂用量	可保存时间	最少采 样量 (ml)	容器洗 涤方法	备注
1	pH	P 或 G		12 h	250	I	尽量现场测定
2	色度	P 或 G		12 h	250	I	尽量现场测定
3	浊度	P 或 G		12 h	250	I	尽量现场测定
4	气味	G	1-5℃冷藏	6 h	500		大量测定可带离 现场
5	电导率	P 或 BG		12 h	250	I	尽量现场测定
6	悬浮物	P 或 G	1-5℃暗处	14 d	500	I	
7	酸度	P 或 G	1-5℃暗处	30 d	500	I	
8	碱度	P 或 G	1-5℃暗处	12 h	500	I	
9	二氧化碳	P 或 G	水样充满容器，低于取样温度	24 h	500		最好现场测定
10	溶解性固体 (干残渣)	见“总固体(总残渣)”					
11	总固体(总残 渣,干残渣)	P 或 G	1-5℃冷藏	24 h	100		
12	化学需氧量	G	用 H ₂ SO ₄ , pH≤2	2 d	500	I	
		P	-20℃冷冻	1 m	100		最长 6m
13	高锰酸盐指 数	G	1-5℃暗处冷藏	2 d	500	I	尽快分析
		P	-20℃冷冻	1 m	500		
14	五日生化需 氧量	溶解氧瓶	1-5℃暗处冷藏	12 h	250	I	
		P	-20℃冷冻	1 m	1000		冷冻最长可保持 6m (浓度< 50mg/L 保存 1m)

15	总有机碳	G	用 H ₂ SO ₄ , pH≤2; 1-5℃	7 d	250	I	
		P	-20℃冷冻	1 m	100		
16	溶解氧	溶解氧瓶	加入硫酸锰, 碱性 KI 叠氮化钠溶液, 现场固定	24 h	500	I	尽量现场测定
17	总磷	P 或 G	用 H ₂ SO ₄ , HCl 酸化至 pH≤2	24 h	250	IV	
		P	-20℃冷冻	1 m	250		
18	溶解性正磷酸盐	见“溶解磷酸盐”					
19	总正磷酸盐	见“总磷”					
20	溶解磷酸盐	P 或 G 或 BG	1-5℃冷藏	1 m	250		采样时现场过滤。
		P	-20℃冷冻	1 m	250		
21	氨氮	P 或 G	加 H ₂ SO ₄ , pH≤2	24 h	250	I	
22	氨类, (易释放、离子化)	P 或 G	用 H ₂ SO ₄ , pH1—2; 1-5℃	21 d	500		保存前现场离心
		P	-20℃冷冻	1 m	500		
23	亚硝酸盐氮	P 或 G	1-5℃冷藏避光保存	24 h	250	I	
24	硝酸盐氮	P 或 G	1-5℃冷藏	24 h	250	I	
		P 或 G	用 HCl, pH1—2	7 d	250		
		P	-20℃冷冻	1 m	250		
25	凯氏氮	P 或 BG	用 H ₂ SO ₄ , pH1—2, 1-5℃避光	1 m	250		
		P	-20℃冷冻	1 m	250		
26	总氮	P 或 G	用 H ₂ SO ₄ , pH1—2	7 d	250	I	
		P	-20℃冷冻	1 m	500		

27	硫化物	P 或 G	水样充满容器。1L 水样加 NaOH 至 pH9, 加入 5%抗坏血酸 5ml, 饱和 EDTA 3ml, 滴加饱和 Zn(Ac) ₂ , 至胶体产生, 常温避光	24 h	250	I	
28	硼	P	水样充满容器密封	1 m	100		
29	总氰化物	P 或 G	NaOH, pH ≥9 1-5℃冷藏	7 d, 如果硫化物存在, 保存 12 小时	250	I	
30	pH=6 时释放的氰化物	P	加 NaOH 到 pH > 12; 1-5℃暗处冷藏	24 h	500		
31	易释放氰化物	P	加 NaOH 到 pH > 12; 1-5℃暗处冷藏	7 d	500		24h (存在硫化物时)
32	F ⁻	P	1-5℃, 避光	14 d	250	I	
33	Cl ⁻	P 或 G	1-5℃, 避光	30 d	250	I	
34	Br ⁻	P 或 G	1-5℃, 避光	14 h	250	I	
35	I ⁻	P 或 G	NaOH, pH 12	14 h	250	I	
36	SO ₄ ²⁻	P 或 G	1-5℃, 避光	30 d	250	I	
37	PO ₄ ³⁻	P 或 G	NaOH, H ₂ SO ₄ 调 pH=7, CHCl ₃ 0.5%	7 d	250	IV	
38	NO ₂ , NO ₃	P 或 G	1-5℃冷藏	24 h	500		保存前现场过滤
		P	-20℃冷冻	1 m	500		
39	碘化物	G	1-5℃冷藏	1 m	500		
40	溶解性硅酸盐	P	1-5℃冷藏	1 m	200		现场过滤
41	总硅酸盐	P	1-5℃冷藏	1 m	100		
42	硫酸盐	P 或 G	1-5℃冷藏	1 m	200		

43	亚硫酸盐	P 或 G	水样充满容器。100 ml 加 1 ml 2.5% EDTA 溶液，现场固定。	2 d	500		
44	阳离子表面 活性剂	G 甲醇清 洗	1-5℃冷藏	2 d	500		不能用溶剂清洗。
45	阴离子表面 活性剂	P 或 G	1-5℃冷藏用 H ₂ SO ₄ , pH 1-2	2 d	500	IV	不能用溶剂清洗。
46	非离子表面 活性剂	G	水样充满容器。1-5℃冷藏,加入 37%甲醛，使样品成为含 1%的甲 醛溶液。	1 m	500		不能用溶剂清洗。
47	溴酸盐	P 或 G	1-5℃	1 m	100		
48	溴化物	P 或 G	1-5℃	1 m	100		
49	残余溴	P 或 G	1-5℃避光	24 h	500		最好在采集后 5 分 钟内现场分析
50	氯胺	P 或 G	避光	5 min	500		
51	氯酸盐	P 或 G	1-5℃冷藏	7 d	500		
52	氯化物	P 或 G		1 m	100		
53	氯化溶剂	G, 使用 聚四氟乙 烯瓶盖	水样充满容器。1-5℃冷藏; HCL, pH1-2 如果样品加氯, 250 ml 水样加 20 mg Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	24 h	250		
54	二氧化氯	P 或 G	避光	5 min	500		最好在采集后 5 分 钟内现场分析
55	余氯	P 或 G	避光	5 min	500		最好在采集后 5 分 钟内现场分析
56	亚氯酸盐	P 或 G	避光 1-5℃冷藏	5 min	500		最好在采集后 5 分 钟内现场分析
57	氟化物	P(聚四氟 乙烯除 外)		1 m	200		

58	铍	P 或 G	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml	14 d	250	酸洗III	
59	硼	P	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10ml	14 d	250	酸洗 I	
60	钠	P	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10ml	14 d	250	II	
61	镁	P G 或	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10ml	14 d	250	酸洗 II	
62	钾	P	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10ml	14 d	250	酸洗 II	
63	钙	P 或 G	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10ml	14 d	250	II	
64	六价铬	P 或 G	NaOH, pH 8-9	14 d	250	酸洗III	
65	铬	P 或 G	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml	1 m	100	酸洗	
66	锰	P 或 G	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml	14 d	250	III	
67	铁	P 或 G	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml	14 d	250	III	
68	镍	P 或 G	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml	14 d	250	III	
69	铜	P	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml	14 d	250	III	
70	锌	P	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml	14 d	250	III	
71	砷	P 或 G	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml, DDTC 法, HCl 2 ml	14 d	250	III	使用氢化物技术分析砷用盐酸
72	硒	P 或 G	1L 水样中加浓 HCl 2 ml	14 d	250	III	
73	银	P 或 G	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 2 ml	14 d	250	III	
74	镉	P 或 G	HNO ₃ ,1L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml	14 d	250	III	如用溶出伏安法测定, 可改用 1L 水样中加浓 HClO ₄ 19ml

表 1 (续)

75	铈	P 或 G	HCl, 0.2% (氢化物法)	14 d	250	III	
76	汞	P 或 G	HCl, 1%如水样为中性, 1 L 水样中加浓 HCl 10 ml	14 d	250	III	
77	铅	P 或 G	HNO ₃ , 1%如水样为中性, 1L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml	14 d	250	III	如用溶出伏安法测定, 可改用 1L 水样中加浓 HClO ₄ 19ml
78	铝	P 或 G 或 BG	用 HNO ₃ , pH 1-2	1 m	100	酸洗	

79	铀	酸洗 P 或酸洗 BG	用 HNO ₃ , pH 1-2	1 m	200		
80	钒	酸洗 P 或酸洗 BG	用 HNO ₃ , pH 1-2	1 m	100		
81	总硬度	见“钙”					
82	二价铁	P 酸洗 或 BG 酸洗	用 HCl pH 1-2,避免接触空气	7 d	100		
83	总铁	P 酸洗或 BG 酸洗	用 HNO ₃ , pH1-2	1 m	100		
84	锂	P	用 HNO ₃ , pH1-2	1 m	100		
85	钴	P 或 G	用 HNO ₃ , pH1-2	1 m	100	酸洗	
86	重金属 化合物	P 或 BG	用 HNO ₃ , pH1-2	1 m	500		最长 6m
87	石油及 衍生物	见“碳氢化合物”					
88	油类	溶剂洗 G	用 HCl 至. pH≤2	7 d	250	II	
89	酚类	G	1-5℃避光。用磷酸调至 pH≤2, 加入抗坏血酸 0.01-0.02 g 除去 残余氯	24 h	1000	I	
90	苯酚指 数	G	添加硫酸铜,磷酸酸化至 pH<4	21 d	1000		
91	可吸附 有机卤 化物	P 或 G	水样充满容器。用 HNO ₃ . pH 1-2; 1-5℃避光保存	5 d	1000		
		P	-20℃冷冻	1 m	1000		
92	挥发性 有机物	G	用 1+10 HCl 调至 pH≤2, 加入抗坏血酸 0.01-0.02 g 除去 残余氯; 1-5℃避光保存	12 h	1000		

93	除草剂 类	G	加入抗坏血酸 0.01-0.02 g 除去 残余氯; 1-5℃避光保存	24 h	1000	I	
94	酸性除 草剂	G (带聚四氟 乙烯瓶塞或 膜)	HCL, pH1-2, 1-5℃冷藏 如果样品加氯, 1000 ml 水样加 80 mg Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	14 d	1000	萃取样 品同时 萃取采 样容器	不能用水样冲洗采 样容器,不能水样充 满容器。
95	邻苯二 甲酸酯 类	G	加入抗坏血酸 0.01-0.02 g 除去 残余氯; 1-5℃避光保存	24 h	1000	I	
96	甲醛	G	加入 0.2-0.5 g/L 硫代硫酸钠除 去残余氯; 1-5℃避光保存	24 h	250	I	
97	杀虫剂 (包含 有机氯、 有机磷、 有机氮)	G (溶剂洗, 带聚四氟乙 烯瓶盖) 或P(适用草 甘磷)	1-5℃冷藏	萃取 5 d	1000-3 000 不能 用水 样冲 洗采 样 容 器, 不能 水 样充 满 容 器		萃取应在采样后 24h 内完成。

表 1 (续)

98	氨基甲酸酯 类杀虫剂	G 溶剂 洗	1-5℃	14 d	1000		如果样品被加氯, 1000ml 水加 80mgNa ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O
		P	-20℃冷冻	1 m	1000		
99	叶绿素	P 或 G	1-5℃冷藏	24 h	1000		棕色采样瓶
		P	用乙醇过滤萃取后, -20℃冷冻	1 m	1000		
		P	过滤后-80℃冷冻	1 m	1000		
100	清洁剂	见“表面活性剂”					
101	胂	G	用 HCl 酸化到 1	24 h	500		

			mol/l。避光				
102	碳氢化合物	G 溶剂（如戊烷）萃取	用 HCl 或 H ₂ SO ₄ pH 1-2	1 m	1000		现场萃取不能用水 样冲洗采样容器,不 能水样充满容器
103	单环 芳香烃	G(带聚四氟乙烯薄膜)	水样充满容器。 用 H ₂ SO ₄ , pH 1-2 如果样品加氯, 采 样前 1000 ml 样 加 80 mg Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	7 d	500		
104	有机氯	见“可吸附有机卤化物”					
105	有机金属化 合物	G	1-5℃冷藏	7 d	500		萃取应带离现场
106	多氯联苯	G 溶剂洗, 带聚四氟 乙烯瓶盖	1-5℃冷藏	7 d	1000		尽可能现场萃取。不 能用水样冲洗采样 容器,如果样品加氯, 采样前 1000ml 样加 80mgNa ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O
107	多环芳烃	G 溶剂洗, 带聚四氟 乙烯瓶盖	1-5℃冷藏	7 d	500		尽可能现场萃取。如 果样品加氯, 采样前 1000ml 样加 80mgNa ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O
108	三卤甲烷类	G, 带聚四氟乙烯薄 膜的小瓶	1-5℃冷藏, 水样充 满容器	14 d	100		如果样品加氯, 采样 前 100ml 样加 8mgNa ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O

注：1) P. 为聚乙烯瓶（桶） G 为硬质玻璃瓶 BG 为硼硅酸盐玻璃瓶

2) y 表示年, m 表示月, w 表示周, d 表示天, h 表示小时, min 表示分。

3) I, II, III, IV 表示四种洗涤方法。如下：

I：洗涤剂洗一次，自来水洗三次，蒸馏水洗一次。对于采集微生物和生物的采样容器，须经 160℃干热灭菌 2 h。经灭菌的微生物和生物采样容器必须在两周内使用，否则应重新灭菌。经 121℃高压蒸汽灭菌 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。细菌检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 2h 后送实验室分析。

II：洗涤剂洗一次，自来水洗二次，(1+3) HNO₃ 荡洗一次，自来水洗三次，蒸馏水洗一次。

III：洗涤剂洗一次，自来水洗二次，(1+3) HNO₃ 荡洗一次，自来水洗三次，去离子水洗一次。

IV：铬酸洗液洗一次，自来水洗三次，蒸馏水洗一次。如果采集污水样品可省去用蒸馏水、去离子水清洗的步骤。

表 2 生物、微生物指标的保存技术

待测项目	采样容器	保存方法及保存剂用量	最少采样量 (ml)	可保存时间	容器洗涤方法	备注
一、微生物分析						
细菌总数 大肠菌总数 粪大肠菌 粪链球菌 沙门氏菌 志贺氏菌等	灭菌容器 G	1-5℃冷藏		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) 的硫代硫酸钠以消除氯或溴对细菌的抑制作用。 对重金属含量高于 0.01 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
二、生物学分析（本表所列的生物分析项目，不可能包括所有的生物分析项目，仅仅是研究工作所常涉及的动植物种群）						
鉴定和计数						
底栖无脊椎动	P 或 G	加入 70%乙醇	1000	1 年		样品中的水应先倒出以

物类—大样品	P 或 G	加入 37%甲醛(用硼酸钠或四氮六甲圜调节至中性)用 100 g/L 福尔马林溶液稀释到 3.7%甲醛(相应的 1-10 的福尔马林稀释液)	1000	1 年(最少)3 个月	达到最大的防腐剂的浓度
底栖无脊椎动物类—小样品(如参考样品)	G	加入防腐溶液, 含 70%乙醇, 37%甲醛和甘油(比例是 100: 2: 1)	100	不确定	对无脊椎群, 如扁形动物, 须用特殊方法, 以防止被破坏
藻类	G 或 P 盖紧瓶盖	每 200 份, 加入 0.5-1 份卢格氏溶液 1-5℃暗处冷藏	200	6 m	碱性卢格氏溶液适用于新鲜水, 酸性卢格氏溶液适用于带鞭毛虫的海水。如果退色, 应加入更多的卢格氏溶液
浮游植物	G	见“海藻”	200	6 m	暗处
浮游动物	P 或 G	加入 37%甲醛(用硼酸钠调节至中性)稀释至 3.7%, 海藻加卢格氏溶液	200	1 y	如果退色, 应加入更多的卢格氏溶液
湿重和干重					
底栖大型无脊椎动物 大型植物 藻类 浮游植物 浮游动物 鱼	P 或 G	1-5℃冷藏	1000	24 h	不要冷冻到-20℃, 尽快分析, 不得超过 24 h
	P 或 G	加入 37%甲醛(用硼酸钠或四氮六甲圜调节至中性)用 100 g/L 福尔马林溶液稀释到 3.7%甲醛(相应的 1-10 的福	1000	最少 3 个月	水生附着生物和浮游植物的干重湿重测量通常以计数和鉴定环节测量的细胞体积为基础

		尔马林稀 液)				
灰分重量						
底栖大型无脊 椎动物 大型植物 藻类 浮游植物	P 或 G	加入 37%甲醛 (用硼酸钠或 四氮六甲圆调 节至中性)用 100 g/L 福尔马 林溶液稀释到 3.7%甲醛(相 应的 1-10 的福 尔马林稀 液)	1000	最少 3 个月		水生附着生物和浮游植 物的干重湿重测量通常 以计数和鉴定环节测量 的细胞体积为基础
干重和灰分重量						
浮游动物		玻璃纤维滤器 过滤并-20℃冷 冻	200	6m		
毒性试验						
	P 或 G	1-5℃冷藏	1000	24h		保存期随所用分析方法
	P	-20℃冷冻	1000	2w		不同

表 3：放射学分析的保存技术

待测项目	采样容器	保存方法及保存剂 用量	最少采样量 (ml)	可保存时间	备注
α 放射性	p	用 HNO ₃ , pH 1-2	2000	1m	如果样品已蒸发, 不 酸化
	p	1-5℃暗 处冷藏	2000	1m	
β 放射性 (放射碘)	p	用 HNO ₃ , pH 1-2	2000	1m	如果样品已蒸发, 不 酸化
	p		2000	1m	

除外)					
γ 放射性	P		5000	2 d	
放射碘	P		3000	2 d	1L 水样加入 2-4ml 次氯酸钠溶液 (10%), 确保过量氯。
氦同位素 镭 (氦生长测定法)	BG		2000	2 d	最少 4 周
其他方法 镭	P		2000	2m	最少 4 周
			2000	2m	
放射性铯	P		1000	1m	最少 2 周
放射性铯	P		5000	2 d	
含氡水	P			2m	样品需分析前蒸馏
钍	P		2000	1m	
			2000	1m	
钚	P		2000	1m	
			2000	1m	