

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 92—2002

水污染物排放总量监测技术规范

Technical Requirements for Monitoring of
Total Amount of Pollutants in Waste Water

2002—12-25发布

2003—01-01实施

国家环境保护总局 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 引用标准	1
3 定义	1
4 监测方案的制订	2
5 采样点位	3
5.1 点位的设置原则	3
5.2 点位设置	3
5.3 采样点位的管理	3
6 监测采样	3
6.1 采样时间与频次的确定原则	3
6.2 采样时间与频次的要求	4
6.3 采样方法	4
7 流量测量	5
8 监测项目与分析方法	6
9 质量保证	10
10 总量核定	13

前 言

为配合国家水污染物排放总量控制制度的实施，指导水污染物排放总量监测工作，制定本规范。

本规范规定了水污染物排放总量监测方案的制订、采样点位的设置、监测采样方法、监测频次、水流量测量、监测项目与分析方法、质量保证和总量核定等的要求。

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负责起草。

本规范由国家环境保护总局负责解释。

本规范为首次发布，自2003年01月01日起实施。

水污染物排放总量监测技术规范

1 范围

本规范适用于企事业单位水污染物排放总量的监测，还适用于建设项目“三同时”竣工验收、市政污水排放口以及排污许可证制度实施过程中的水污染物排放总量监测。

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 12997—91 水质 采样方案设计技术规定；

GB 12998—91 水质 采样技术指导；

GB 15562.1—1995 环境保护图形标志 排放口（源）；

GB 8978—1996 污水综合排放标准；

HJ/T 15—1996 超声波明渠污水流量计；

HJ/T XX—2002 地表水和污水监测技术规范。

CJ/T 3008.1~5—93 城市排水流量堰槽测量标准；

CJ/T 3017—93 浅水流量计

ISO 555—1:1973 明渠中液流的测量 稳流测量的稀释法 第一部分 恒流注射法；

ISO 555—2:1987 明渠中液流的测量 稳流测量的稀释法 第二部分 积分法；

ISO 555—3:1987 明渠中液流的测量 稳流测量的稀释法 第三部分 恒流积分法和放射示踪剂积分法；

ISO 748:1979 明渠中液流的测量 速度面积法；

ISO 1070:1973 明渠中液流的测量 斜速面积法；

ISO 4359:1983 明渠水流测量 矩形、梯形和U形测流槽；

ISO 4360:1984 堰、槽明渠水流测量 三角剖面堰；

ISO 4377:1982 明渠水流测量 平坦V形堰；

当上述标准和规范被修订时，应使用其最新版本。

3 定义

3.1 瞬时水样

指从水中不连续地随机（如时间、流量和地点）采集的样品。

3.2 混合水样

3.2.1 等比例混合水样

指在某一时段内，在同一采样点所采水样量随时间或流量成比例的混合水样。

3.2.2 等时混合水样

指在某一时段内，在同一采样点按等时间间隔采等体积水样的混合水样。

3.3 比例采样器

是一种专用的自动水质采样器，采集的水样量随时间和流量成一定比例，使其任一时段所采集的混合水样的污染物浓度，反映该时段的平均浓度。

3.4 自动采样

采样过程通过仪器设备按预先设定的程序进行的连续或不连续采样。

4 监测方案的制订

4.1 监测方案的制订要求

4.1.1 实施总量监测前应制定统一的监测方案。

4.1.2 监测方案的制订是排污单位的职责，由排污单位在环境保护行政主管部门所属的环境监测站的指导下制订。经地（市）级以上环境保护行政主管部门审定批准。

4.2 总量监测的方式

4.2.1 物料衡算

日排水量 100 吨以下的排污单位，以物料衡算法、排污系数法统计排污总量，并按 6.2.4 的规定进行。目前尚没有规定排污系数或物料衡算误差超过 30% 的排污单位，按 4.2.2 执行。

4.2.2 环境监测与统计相结合

日排水量大于或等于 100 吨，小于 500 吨的排污单位，每年至少监测 4 次，即每季度或隔月采样监测，核实其排水量，污染物排放浓度及总量，并要与环境统计数据进行核对。二者之差超过 30% 的排污单位，按 4.2.3 执行。

4.2.3 等比例采样实验室分析

日排水量大于或等于 500 吨，小于 1000 吨的排污单位，使用连续流量比例采样，实验室分析混合样；或以每小时为间隔的时间比例采样，实验室分析混合样。

4.2.4 自动在线监测

日排水量大于或等于 1000 吨的排污单位，流量比例采样或等时间间隔采样方式与自动在线监测系统配合使用，要逐步实现自动在线监测。

4.3 监测方案的主要内容

4.3.1 生产概况。包括生产工艺流程、生产状况、产品及主要原辅材料的性质、产品年产量、原辅料年使用量、年用水量、中间体等内容及工况的控制和记录检查；

4.3.2 工艺特点及产污环节、生产及排污情况；

4.3.3 采样点性质、名称、位置和编号；

4.3.4 排放污染物种类及数量、排放规律、排污去向；

4.3.5 总量排放限值和总量排放削减、物料平衡、水平衡和污水的循环利用情况；

4.3.6 监测项目和分析方法；

4.3.7 采样方式、采样器设备及运行情况；

4.3.8 采样频次、采样时间、采样量等；

4.3.9 样品保存及贮运；

4.3.10 流量测量和自动监测仪器，测量流量方法和监测方法，监测频次，仪器的维护及注意事项；

4.3.11 质量保证要求；

4.3.12 数据自动传输及储存情况；

4.3.13 数据处理及审核、上报要求及上报方式。

4.4 监测方案制订步骤

4.4.1 准备阶段

收集有关环境保护方面的法律、法规、标准和规范。

4.4.2 实地调查

组织有关人员深入现场，详细了解排污单位生产和排污、排污规律和监测点位等基本情况。

4.4.3 制订方案

根据有关资料和实地调查情况，按 4.2 总量监测方式中的要求，并根据 4.3 监测方案的主要内容，制订出详细的监测方案。

4.5 监测方案的执行

4.5.1 总量监测方案须报地（市）级以上的环境保护行政主管部门审定批准后方可执行。

4.5.2 总量监测要由资质考核合格的监测单位（或实验室）按总量监测方案实施监测，排污单位的监测结果须经环境保护行政主管部门所属的环境监测站审核合格后，才能按污染物排放核定要求参加排污总量的核算。

4.5.3 方案可按年度进行调整。当实际生产情况发生较大变化时，可对变化部分进行调整或变更。监测方案的调整或变更须得到环境保护行政主管部门的认可和批准。

4.5.4 如果主导产品和工艺条件改变时，排污单位要重新制订监测方案。

5 采样点位

5.1 点位的设置原则

5.1.1 一类污染物采样点设置在车间或车间处理设施排放口，二类污染物采样点设置在排污单位的总排口。

5.1.2 在废水外排污口（以下简称排污口）设置监测点位前，须进行排污口规范化整治。为便于流量测量，排放一类污染物的车间排污口也须进行规范化整治。

5.1.3 采样点设置必须能够满足污水测流和自动监测要求。

5.2 点位设置

采样点位设置应根据排污单位的生产状况及排水管网设置情况，由地方环境保护行政主管部门所属环境监测站会同排污单位及其主管部门环保机构共同确定，并报同级环境保护行政主管部门确认。

5.3 采样点位的管理

5.3.1 采样点处必须设置明显标志。采样点一经确定，不得随意改动。标志内容包括点位名称、编号、排污去向、主要污染因子等。排污口按 GB15562.1 对排放口（源）要求设置。

5.3.2 经确定的采样点必须建立采样点管理档案，内容包括采样点性质、名称、位置和编号，采样点测流装置，排污规律和排污去向，采样的方式、频次及污染因子等。

5.3.3 排污单位须加强采样点位的日常管理。经确认的采样点是法定排污监测点，如因生产工艺或其它原因需变更时，应按 5.2 的要求重新确认，排污单位必须经常进行排污口的清障、疏通及日常管理和维护。

6 监测采样

6.1 采样时间和频次的确定原则

采样频次的优化首先要对正常生产状况下的生产周期实施加密监测。生产周期大于 24h，且连续生产并排污，应进行大于该工艺过程实际需要小时数的过程监测；生产工艺过

程小于 24h，生产、排污连续，应进行大于或等于 24h 的过程监测；小于 24h 且间歇、不连续生产和排污的，应进行从生产开始到生产结束的全过程监测。

大于（或等于）24h 过程监测的采样频次为 2h 一次，同步测量流量。小于 24h 过程监测的采样频次每小时一次，同步测量流量。

根据加密监测结果，并运用采样频次优化方法，进行采样时间的选择和最佳采样频次的确定，采集到的水样应能反映排放污染物浓度和总量的实际情况。

6.2 采样时间与频次的要求

6.2.1 废水的采样时间、频次应能反映污染物排放的变化特征而具有较好的代表性，经地方环境保护行政主管部门认可，获得的污染物排放总量计算结果能作为总量控制、总量考核、总量收费等方面的依据。

6.2.2 废水流量和污染物浓度应同时测量，并尽可能实现流量与污染物浓度的同步连续监测。不能实施排污总量的同步连续监测时，监测结果应能反映正常和非正常生产状况下的实际污染物排放总量。

6.2.3 对不能实行连续监测的排污单位，采样及测流时间、频次应视生产周期和排污规律而定。在实施监测前，应摸清废水排放规律，并运用增加监测频次（如每个生产周期采集 20 个以上的水样），进行采样测流时间段的选择和最佳采样测流频次的确定。

对于生产稳定且污染物排放有规律的排放源，可取 24h 混合样。排污无规律的排放源适当增加监测频次。其中无论何种情况均须对生产周期内最大排污情况进行监测。

6.2.4 环境保护行政主管部门所属环境监测站对实施排污总量控制的单位进行监督监测，并根据监测结果，确定具体的监督监测频次和监测时间。环境保护行政主管部门所属的监测站对排污单位的总量控制监督监测，重点污染源（日排水大于 100 吨的企业）每年 4 次以上（一般每个季度一次），一般污染源（日排水量 100 吨以下的企业）每年 2~4 次（上、下半年各 1~2 次）。

6.2.5 总量监测使用的自动在线监测仪，必须经国务院环境保护行政主管部门确认的具有相应资质的环境监测仪器检测机构认可，同时对监测系统进行现场适用性检测。

6.2.6 排污单位如有污水处理设施并能正常运行，或有废水调节池使废水能稳定排放，则污染物排放曲线比较平稳，如安装了自动在线监测仪，监督监测可采集瞬时水样。

6.3 采样方法

6.3.1 采样容器

应根据废水特性选用不同材质的容器进行采样。通常，有机样品使用简易玻璃采样瓶，无机样品使用聚乙烯塑料采样瓶（桶）。自动采样容器应满足相应的污水采样器技术要求。

6.3.2 采样位置

含石油类和动植物油废水采样位置一般要设置在测流堰跌水处或巴歇尔槽出水处，且在水面至水面下 5cm~30cm 处；在测流堰跌水处，或使排水形成水跃，采集混匀的水样；

受悬浮物影响较大的监测项目，自动采样时应在排污渠（道、沟）水面下 5cm，距渠（道、沟）边和水路中心点的 1/2 处采样；手工采样与油类采样相同，应采集含悬浮物的均匀水样。

氰化物和 Pb、Cd、Hg、As 和 Cr(VI) 采样，应避开水面进行。

含油废水样品，应分别单独定容采样，其中油全量转移测定。

6.3.3 废水样品采集

所采集的废水样主要是瞬时样和比例混合样。

6.3.3.1 瞬时水样

一些排污单位的生产工艺过程连续且稳定，瞬时样品具有较好的代表性，则可以用瞬时采样的方法。

对有污水处理设施并正常运转或建有调节池的污染源，其废水为稳定排放的，监测时亦可采集瞬时废水样。

6.3.3.2 时间比例混合水样

当废水流量变化小于 20%，污染物浓度随时间变化较小时，按等时间间隔采集等体积水样混合。

6.3.3.3 流量比例混合水样

流量比例混合水样一般采用与流量计相连的自动采样器采取。比例混合水样分为连续比例混合水样和间隔比例混合水样两种。连续比例混合水样是在选定采样时段内，根据废水排放流量，按一定比例连续采集的混合水样。间隔比例混合水样是根据一定的排放量间隔，分别采取与排放量有一定比例关系的水样混合而成。

6.3.4 水样保存

水样保存方法见 HJ/T XX—2002《地表水和污水监测技术规范》。

7 流量测量

7.1 实行总量监测的企事业单位的排污口必须安装符合有关技术要求的自动污水流量测流装置，所选择污水流量装置必须适应于污水特性和污水排放。

7.2 可用流速仪法、堰槽法、容器法、浮标法和压差法等方法使用超声波式、电容式、浮子式或潜水电磁式污水流量计测量污水流量，所使用的流量计必须符合有关标准规定。HJ/T 15 中对超声波明渠污水流量计做出了规定。

7.3 在采样点须修建能满足采样和安装流量计的建筑物，一般修建满足采样测流的阴井或 10m 左右的平直明渠。如建设标准的测流槽（如矩形、梯形或 U 形槽等）、或者建设标准的测流堰（如矩形薄壁堰、三角薄壁堰等），所使用的测流槽、堰必须符合有关标准规定的要求。常用简易测流方法对排污口的要求如下：

7.3.1 流速仪法

排污截面底部需硬质平滑，截面形状为规则的几何形，排污口处有不小于 3m 的平直过流水段，且水位高度不小于 0.1m。

7.3.2 堰槽法

排放口处应修建一段满足 CJ/T3008.1~5—93《城市排水流量堰槽测量标准》的明渠式测流段。

7.3.3 容器法

适用于流量小于每日 50 吨的排放口。但溢流口与接纳水体应有适当落差或能用导水管形成落差。

7.3.4 浮标法

排污口上溯有一段底壁平滑且长度不小于 10m，无弯曲、有一定液面高度的排污渠道，并经常进行疏通、消障。

7.3.5 电磁式流量计

排污口有一段不小于 2m 的规则平直段，直渠段须符合 CJ/T 3017-93 的要求，排污口宽度 0.8~1.5m，液面高度不得小于 0.4m。

7.3.6 电表式明渠流量计

排污口有一段不小于 2m 的规则段，排污渠底宽 1m 左右。

7.4 污水流量测量应能满足总量监测的需要，污水测流须与污染物浓度监测同步。

7.5 所用测量装置要具有流量自动记录功能且经济实用，便于制造安装。

8 监测项目与分析方法

8.1 不同类型排污单位生产的产品不同，生产工艺不同，排放的污染物也不同。水污染物总量控制的监测项目应以反映区域环境主要污染特征为主，同时兼顾不同类型污染源废水的特征，对废水特征污染因子进行污染物总量监测。

8.2 为正确确定监测项目，排污单位应提供有关生产工艺、产品、原材（辅）料等资料，各级环境保护行政主管部门和监测人员应深入现场了解生产工艺和废水排放特征。

8.3 国家规定实施水污染物总量控制的项目是 COD、石油类、氨氮、氰化物、As、Hg、Cr(VI)、Pb 和 Cd。各省（自治区、直辖市）、市环境保护行政主管部门可根据本辖区环境管理的需要适当调整总量控制项目。报上一级环境保护行政主管部门批准。各级环境保护行政主管部门所属环境监测（中心）站对水污染物实施总量控制监督监测。

8.4 各排污单位对水污染物总量监测应包括表 1 中所列必测项目，且在采样监测时，以污水原始样品进行分析，不能过滤或澄清后测定。排污申报的水污染物项目，由各级环境保护行政主管部门和环境监测站认定。

表 1 水污染物排放总量监测项目^{①④}

排污企业类别	必测项目	选测项目	
黑色金属矿山（包括磷铁矿、赤铁矿、锰矿等）	COD、重金属 ^② 、As、石油类	悬浮物、Cu、Zn	
黑色冶金（包括选矿、烧结、炼焦、炼钢、炼铁、轧钢等）	COD、重金属 ^② 、As、氰化物、石油类	悬浮物、Cu、Zn	
选矿药剂业	COD、重金属 ^② 、石油类、As	悬浮物	
有色金属矿山及冶炼（包括选矿、烧结、电解、精炼等）	COD、重金属 ^② 、石油类、氰化物、As、	悬浮物	
火力发电（热电）	COD、重金属 ^② 、石油类		
煤矿（包括洗煤）	COD、重金属 ^② 、As	悬浮物、挥发酚、氨氮	
焦化	COD、氰化物、石油类	悬浮物、挥发酚、TOC、氨氮	
石油开采	石油类、COD、氨氮、As		
石油炼制（含乙烯行业）	石油类、COD、As	悬浮物、BOD ₅ 、TOC、硫化物	
化学矿开采	硫铁矿	重金属 ^② 、As	悬浮物、硫化物
	磷矿	氰化物、COD、石油类	悬浮物、总磷
	汞矿	Hg、COD、石油类、As	悬浮物
无机原料	硫酸	重金属 ^② 、COD	
	氯碱	COD、Hg	悬浮物
	铬盐	Cr(VI)、COD	总铬

排污企业类别		必测项目	选测项目
有机原料		COD	TOC、氨氮
塑料		COD、石油类	BOD ₅ 、氨氮
化纤		COD、石油类	BOD ₅ 、氨氮
橡胶		COD、石油类、Cr(VI)	BOD ₅ 、氨氮
制药		COD、石油类、氨氮	重金属 ^② 、总氮、硝基苯、BOD ₅
染料		COD、石油类、Cr(VI)	TOC、BOD ₅ 、挥发酚
颜料		COD、重金属 ^② 、As	悬浮物
油漆		COD、石油类、Cr(VI)、Pb	BOD ₅ 、TOC
合成洗涤剂		COD、石油类、氨氮	总磷、阴离子表面活性剂、BOD ₅ 、TOC
合成脂肪酸		COD、动植物油、石油类、氨氮	BOD ₅ 、TOC
橡胶制品和天然橡胶加工		COD、石油类、氨氮	悬浮物
感光材料		COD、氰化物、重金属 ^②	TOC
其它有机化工		COD、石油类、氰化物	悬浮物、TOC
化肥	磷肥	COD、氨氮	悬浮物、总磷
	氮肥	COD、氨氮	悬浮物、总氮
农药	有机磷	COD	有机磷农药类 ^③ 、TOC、总磷
	有机氯	COD	有机氯农药类 ^③ 、TOC
电镀		重金属 ^② 、氰化物	悬浮物
机械制造		COD、石油类、重金属 ^②	
电子仪器、仪表		COD、氰化物、重金属 ^②	
造纸		COD	悬浮物、BOD ₅ 、挥发酚、氨氮
纺织、印染		COD、Cr(VI)	TOC、阴离子表面活性剂、BOD ₅ 、氨氮
皮革		COD、石油类、动植物油、Cr(VI)	悬浮物、总铬
水泥		COD	悬浮物
油毡		COD、石油类	悬浮物
玻璃、玻璃纤维		COD、氰化物	悬浮物、氟化物
陶瓷制造		COD、重金属 ^② 、石油类	悬浮物、BOD ₅
石棉（开采与加工）		COD、石油类	悬浮物
木材加工		COD、石油类	
食品		COD、石油类、动植物油、氨氮	BOD ₅ 、总氮、总磷
制糖业		COD、石油类、动植物油、氨氮	悬浮物、BOD ₅ 、总氮、总磷
屠宰及肉类加工		COD、石油类、动植物油、氨氮	悬浮物、BOD ₅ 、总氮、总磷
饮料生产		COD、石油类、氨氮	悬浮物、BOD ₅
电池		重金属 ^②	悬浮物
绝缘材料		COD	悬浮物、TOC
兵器工业	弹药装药	COD、石油类	悬浮物

排污企业类别		必测项目	选测项目
	火工品	COD、Pb、氰化物、石油类	悬浮物、TOC
	火炸药	COD、Pb、石油类	悬浮物、BOD ₅ 、TOC
航天推进剂		COD、氰化物	悬浮物、BOD ₅ 、石油类、TOC
船舶工业		COD、石油类、氰化物、Cr(VI)	悬浮物
酒精及发酵酿造工业		COD、石油类、氨氮	悬浮物、总氮、总磷
货车洗刷和洗车		COD、石油类、氨氮	悬浮物、BOD ₅ 、重金属 ^②
管道运输业		COD、石油类	悬浮物、BOD ₅
卫生用品制造业		COD、石油类、氨氮	悬浮物、总氮、总磷
生活污水		COD、石油类、动植物油、氨氮	悬浮物、BOD ₅ 、TOC、总氮、总磷
医院污水		COD、石油类、氨氮、Hg、As、Pb	悬浮物、BOD ₅ 、TOC、总氮、总磷、余氯
城市综合污水		COD、重金属 ^② 、石油类、动植物油、氨氮	悬浮物、BOD ₅ 、总氮、总磷
三产、生活、有生活设施机关事业单位和非生产性科研单位、大专院校。		COD、重金属 ^② 、As、氰化物、石油类、氨氮、	悬浮物、BOD ₅ 、总氮、总磷、阴离子表面活性剂
生产性科研事业单位及有生产的大专院校。		COD、重金属 ^② 、As、氰化物、石油类、氨氮、	悬浮物、BOD ₅ 、总氮、总磷、阴离子表面活性剂
规模养殖业		COD、氨氮	BOD ₅ 、总氮、总磷

注：①各行业的特征污染物可根据排放去向和对环境的影响程度确定为必测项目或选测项目。

②重金属系指 Hg、Cd、Pb 及 Cr(VI)等，各企业具体制定项目须和地方环境监测站协商确定，并经地方环境保护行政主管部门认定。

③含除草剂、灭菌剂、杀虫剂。

④特征污染物发生变化时，地方环境保护行政主管部门负责及时调整项目，同时报上一级环境保护行政主管部门批准。

8.5 监测方法

实施总量控制的项目及其监测方法见表 2。

表 2 水污染物排放总量监测项目和监测方法

项 目	监测方法 ^①	依 据
COD _{Cr}	1. 重铬酸钾法	GB 11914—89
	2. 库仑法	②
	3. 快速 COD _{Cr} 法、催化快速法、密封催化法	②
	4. 自动在线监测法（库仑法、光度法等）	②
石油类、动植物油	1. 重量法	②
	2. 红外分光光度法	GB/T16488—1996
	3. 自动在线监测法（红外法、荧光法）	
氨氮	1. 纳氏试剂光度法	GB 7479—87
	2. 滴定法	GB 7478—87
	3. 水杨酸分光光度法	GB 7481—87
	4. 电极法	②

项 目	监测方法 ^①	依 据
	5.气相分子吸收法	②
Hg	1. 冷原子吸收法	GB 7468—87
	2. 冷原子荧光法	②
	3. 原子荧光法	②
	4. 双硫脲光度法	GB 7469—87
As	1. 硼氢化钾—硝酸银分光光度法	GB 11900—89
	2. 二乙基二硫化代氨基甲酸银光度法	GB 7485—87
	3. 氢化物发生—原子吸收分光光度法	②
	4. 原子荧光法	②
氰化物	1. 异烟酸—吡啶啉酮光度法	GB7486—87
	2. 硝酸银滴定法	GB7486—87
	3. 吡啶—巴比妥酸光度法	GB7486—87
	4. 异烟酸—巴比妥酸分光光度法	②
	5. 离子选择电极法	②
Cr(VI)	1. 二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7467—87
	2. APDC—MIBK 萃取原子吸收法	EPA 7197
	3. 差示脉冲极谱法	EPA 7198
	4. 流动注射在线分离原子吸收法	②
Pb	1. 原子吸收分光光度法	GB7475—87
	2. 双硫脲分光光度法	GB7470—87
	3. 示波极谱法	GB/T13896—92
	4. 在线富集流动注射—火焰原子吸收法	②
Cd	1. 原子吸收分光光度法	GB7475—87
	2. 双硫脲分光光度法	GB7471—87
	3. 在线富集流动注射—火焰原子吸收法	②
悬浮物	1.重量法	GB 11901—89
生化需氧量	1.稀释与接种法	GB 7488—87
	2.微生物传感器快速测定法	HJ/T86—2002
总有机碳	1. 燃烧氧化—非分散红外吸收法	HJ/T 71—2001
	2. 自动在线监测法（燃烧氧化）	②
挥发酚	1.4—氨基安替比林直接光度法	GB 7490—87
	2.4—氨基安替比林萃取光度法	GB 7490—87
硝基苯类	1.气相色谱法	GB 13194—91
	2.还原—偶氮光度法（一硝基和二硝基化合物）	GB 4918—85
	3.氯代十六烷基吡啶光度法（三硝基化合物）	GB 4918—85
	4.GC/MS 法	②
总氮	1.碱性过硫酸钾消解—紫外分光光度法	GB 11894—89
	2.气相分子吸收法	②
总磷	1.钼酸铵分光光度法	GB 11893—89
	2.孔雀绿—磷钼杂多酸分光光度法	②
	3.离子色谱法	②

项 目	监测方法 ^①	依 据
硫化物	1.亚甲基蓝分光光度法	GB/T 16489—1996
	2.间接原子吸收法	②
	3.碘量法	②
铜	1.火焰原子吸收法	GB 7475—87
	2.流动注射—在线富集火焰原子吸收法	②
	3.阳极溶出伏安法	②
	4.示波极谱法	②
	5.等离子发射光谱法	②
	6.APDC—MIBK 萃取火焰原子吸收法	②
锌	1.火焰原子吸收法	GB 7475—87
	2.双硫脲分光光度法	GB 7472—87
	3.流动注射—在线富集火焰原子吸收法	②
	4.阳极溶出伏安法	②
	5.示波极谱法	②
	6. 等离子发射光谱法	②
阴离子表面活性剂	1.电位滴定法	GB 13199—91
	2.亚甲基蓝分光光度法	GB 7494—87

注：①BOD₅、COD 等监测可使用快速方法，COD 也可用 TOC 作为比对方法，必须用 COD 上报数据，但需进行适用性检验（即同一水样与标准方法对照测定结果误差≤10%）。

②《水和废水监测分析方法（第四版）》（中国环境科学出版社，2002）

9 质量保证

9.1 质量保证要求

为确保废水总量监测数据的可靠性，按国家环境保护总局颁发的《环境监测质量保证管理规定（暂行）》要求，实施监测全过程质量保证。环境保护行政主管部门的监测站应对下级监测站及企事业单位监测站或实验室进行计量认证或实验室的资质考核。

9.2 现场质量保证

9.2.1 各级环境监测（中心）站应经常性的对所辖区内排污口的整治、管理和测流工作进行监督检查。

9.2.2 排污单位要对自动监测站（点）的仪器定期清洗和校准。

9.2.3 必须保证采样器、样品容器的清洁，避免水样受到沾污。

9.2.4 工业废水的采样，应特别注意样品的代表性，防止样品受污染，在输送、保存过程中保持待测组分不发生变化。必要时，采样人员应在现场加入保存剂进行固定，需要冷藏的样品应在低温下保存并将样品迅速送交实验室。为防止交叉污染，样品容器应定点定项使用。

自动采样器采集且不能进行自动在线监测的水样，应贮存于约 4℃的冰箱中保存。

9.2.5 采样时要详细了解排污单位的生产状况，包括原料种类、用量、半成品、成品种类及用量、用水量、用水部位、生产周期、工艺流程、废水来源、废水治理设施处理能力和运行状况等，特别注意是否存在异常情况。

9.2.6 采样时应认真填写采样记录，主要内容有：排污单位名称、样品类别、采样目的、采样日期、样品编号、采样地点、采样时间、监测项目和所加保存剂名称、废水外观特征描

述、流速、采样渠道水流所占截面积或堰槽水深、堰板尺寸，工厂车间生产状况和采样人等。

9.2.7 水样送交实验室时，应及时做好样品交接工作，并由送交人和接收人签字。

9.2.8 采样人员应考核合格，持证上岗。

9.2.9 采样时需采集不少于 10% 的现场平行样。

9.3 实验室质量保证

9.3.1 工业废水的分析应特别重视水中干扰物质对测定的影响，并保证分取测定水样的均匀性、代表性。

9.3.2 分析人员必须持证上岗，并熟悉和掌握有关分析方法，了解废水特征，发现有共存干扰物质应及时采取有效的消除措施。

9.3.3 注意实验室环境，防止交叉干扰；保证水和试剂的纯度要求；各种计量器具按有关规定，定期进行检定，加强经常性维护和正确使用，达到有效测量；需控制温度、湿度条件的实验室应配置相应的设备；尤其要重视所用标准溶液的准确性。

9.3.4 为保证分析结果准确可靠，每批样品应同时作空白试验，并控制空白试验值低于方法检出下限浓度的 1/2。每种水样的分析不得少于 2 个质控样和 5% 的加标样，并保证至少有 10% 的平行双样分析；还可采取分样送检、用不同原理的分析方法比对及样品比例稀释测定等措施，核对监测数据的可靠性。

9.3.5 校准曲线的要求

9.3.5.1 制备校准曲线一般应制备工作曲线（与样品的分析程序完全相同），只有经过充分验证、确认省略某些操作对校准曲线无显著影响时，方可免除这些操作，使用标准曲线。

9.3.5.2 在线性范围内，校准曲线至少有 6 个浓度点（包括零浓度点）。

9.3.5.3 通过实测确定在本实验室条件下曲线的线性范围，不得任意外延。

9.3.5.4 对有些斜率较为稳定的校准曲线，在实验条件没有改变的情况下，使用先前的校准曲线时，必须测定两个标准点，测定结果与原曲线相应点的相对偏差均应小于 5%，否则应重新制备曲线。当分析方法要求每次测定需同时制备校准曲线时，应按方法规定执行。各项目校准曲线使用周期见表 3。

表 3 分析项目校准曲线间隔时间表

项目	间隔时间（月）	备注
氰化物	2	
As	每批	工作曲线
Hg	每批	工作曲线
Pb、Cd	每批	工作曲线
石油类	每批	工作曲线
Cr(VI)	2	

9.3.6 样品分析的精密度

9.3.6.1 在每次监测过程中，必须在现场加采不少于 10% 的平行样（自动采样除外），并且还要在实验室内随机抽取不少于 10% 密码平行样作为质控检查样同时进行测定。

9.3.6.2 平行样相对允许差的计算方法

$$\text{相对允许差} = \frac{|x_1 - x_2|}{\bar{x}} \dots\dots\dots (1)$$

式中： x_1 、 x_2 —平行样的测定结果，mg/L；

\bar{x} — x_1 、 x_2 平行样测定结果的平均值，mg/L。

9.3.6.3 平行样测定结果的相对允许差，应视水样中测定项目的含量范围及水样实际情况确定，一般要求在20%以内精密度合格，但痕量有机污染物项目及油类的精密度可放宽至30%。

9.3.7 样品分析的准确度

准确度以加标回收样的百分回收率表示。

9.3.7.1 每组样品分析中，必须随机抽取不少于10%的样品进行加标回收（自动在线监测除外），作为质控检查样同时进行测定。加标量以相当于待测组分的浓度为宜，加标后总浓度不应大于方法上限的0.9倍。

9.3.7.2 在分析方法给定值范围内加标样的回收率在70%~130%之间，准确度合格，否则进行复查。但痕量有机污染物项目及油类的加标回收率可放宽至60%~140%。

9.3.8 分析人员应在项目保存期尽快分析，并认真做好原始分析记录，进行正确的数据处理和有效的校核。并加强对异常数据的审核复查工作。

9.4 流量测量质量保证

9.4.1 为了测定废水流量或流速，必须对废水排口进行规范化整治。

9.4.2 污水流量计必须符合国家环境保护总局颁布的污水流量计技术要求。在国家正式颁布污水流量计系列化、标准化技术要求之前，污水流量计必须经清水测评和废水现场考评合格。

9.4.3 流量测量装置应具有足够的测量精度，应选用测定范围内的测量装置进行测量，测量流量时不应受污水杂物的影响。

9.4.4 测流时段内测得流量应与水量衡算结果误差不得大于10%。

9.4.5 因工业废水成分复杂，其中的强酸或强碱性物质对流量计或堰板有一定腐蚀作用，悬浮物对流量测量也会产生影响，为此必须加强流量计量装置的维护和保养。

9.4.6 流量计必须定期校正。

9.5 现场自动测试质量保证

9.5.1 任何自动在线监测仪器在使用之前，必须用现行国家标准监测分析方法进行可比性试验，确定无显著差异或者差异成定值时才能使用。

9.5.2 自动在线监测仪器必须经国务院环境保护行政主管部门确认的具有相应资质的环境监测仪器检测机构负责进行现场适用性检测。

9.5.3 自动在线监测仪器必须经过计量检定部门测试并取得计量合格证。

9.5.4 自动在线监测仪必须具备自动校准的功能，一般要求每测量20组数据（或3个工作日）校正1次。每个月还应使用手工测量做1次比对实验，以进行检查和校正。

9.5.5 在运行过程中须排污单位必须对安装的监测系统定期进行校验，并将定期校验结果报送当地环境保护行政主管部门。

9.5.6 安装自动在线监测仪的排污单位须在监测部门备案，每季度向监测部门上报排污总量测试结果。

9.5.7 若经过对比试验，自动在线监测仪器的测试结果与标准方法的结果误差平均在10%以内，可承认自动测试仪的测试结果。

9.5.8 环境保护行政主管部门所属环境监测单位应定期对企业安排的自动在线监测仪和流量计进行抽检和考核，每年不得少于2次。

9.6 审核制度

总量监测过程及报表需经监测人员、质控人员及技术负责人三级审核并签字。

10 总量核定

10.1 总量核定的目的

总量核定的目的是要通过排污监测对排污单位的审查,准确确定或核定该单位水污染物排放的总量。

10.2 总量核定的原则

10.2.1 总量核定应包括排污单位正常运行情况和非正常运行情况下的污染物全部排放过程。

10.2.2 正常运行是指各生产设施运转正常,各排污的处理设施运转正常,生产产品及产量必须相对稳定(变化在 $\pm 10\%$ 以内)。

10.2.3 非正常运行条件是指生产设施、排污处理设施、产品品种及数量变化较大。

10.3 总量核定的内容

总量核定的内容有:各排污口年、月、日污染物排放量,最高排放量;日排废水水量,月排废水水量,年排废水水量;日排废水中污染物平均浓度,月排放废水中污染物的算术平均浓度,日平均最高浓度;月排废水日数,年排废水日数。

10.4 总量核定的步骤和方法

排污单位的排污和生产、生活活动污染物处理设施运行状况以及整个排污单位管理水平密切联系在一起,因而总量核定也应与排污单位各项生产统计相结合,主要步骤和方法为:

10.4.1 了解监测生产情况,包括产品品种、产量、原(辅)料使用情况,废水处理情况,判断是否属于正常运行状况。

10.4.2 如系正常运行状况,即应按前述监测采样及测流要求实施监测。

10.4.3 如系非正常运行情况,应详细了解非正常运行的原因,持续时间,以及生产和废水处理运行情况,再按前述监测采样及测流要求实施监测。

10.4.4 根据实际监测情况,确定某一监测点某一时段内污染物排放总量。

污染物排放总量应包括正常和非正常情况下的排污量之和,冷却水不做为总量计算在内。

10.4.5 根据排污单位的年工作的实际天数计算出污染物年排放总量。

10.5 对某污染物监测结果小于规定监测方法检出下限时,此污染物不参与总量核定。

10.6 地方环境保护行政主管部门所属环境监测站派人监督总量核定的全过程,必要时进行加密监测验证。