

水环境常规污染指标监测质量控制要点解析

李丽华

河南名扬环保工程有限公司 河南 济源 459000

摘 要：水环境常规污染指标监测是水质评估、污染治理和环境管理的基础性工作，其数据质量直接关系到决策的科学性与有效性。本文系统解析了水环境常规污染指标监测全过程的质量控制要点，涵盖采样、样品运输与保存、实验室分析、数据处理与审核等关键环节，并针对化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、总磷、总氮等典型指标提出了专项质量控制策略。研究表明，质量控制不应被视为孤立的检验步骤，而应作为贯穿监测全链条的系统性工程，唯有将规范操作、科学管理与技术赋能有机结合，方能从根本上保障监测数据的代表性、准确性和可追溯性。

关键词：水环境监测；常规污染指标；质量控制；监测误差；数据可靠性

引言

随着我国水污染防治攻坚战持续深入，水环境质量监测网络日益加密，监测频次与指标数量不断攀升。常规污染指标——包括 pH、溶解氧（DO）、化学需氧量（COD）、高锰酸盐指数、五日生化需氧量（BOD₅）、氨氮（NH₃-N）、总磷（TP）、总氮（TN）、悬浮物（SS）等——是反映水体受有机污染、富营养化程度及生态健康状况的核心参数。然而，监测数据的有效性并非天然具备，从现场采样到最终报告出具的每一个环节均可能引入误差，这些误差的累积效应往往使最终结果偏离真实状况。近年来，生态环境部通报的多起监测数据质量问题，暴露出部分监测机构在操作规范性、质控意识和管理制度上的短板。因此，深入解析常规污染指标监测的质量控制要点，构建覆盖“采、运、测、审”全流程的质控体系，已成为提升水环境监测数据公信力的迫切需求。

1 水环境常规污染指标监测质量控制概述

1.1 常规污染指标的内涵与监测要求

水环境常规污染指标通常分为三类：第一类是感官性状与物理指标，如水温、pH、悬浮物、电导率等，反映水体的基本物理化学背景；第二类是耗氧有机污染指标，包括 COD、BOD₅ 和高锰酸盐指数，它们通过化学或生物氧化过程间接表征水体中有机物含量；第三类是营养盐指标，即氨氮、总磷、总氮，是评价水体富营养化风险的关键参数。这些指标的监测需遵循《地表水环境质量标准》（GB3838）、《水质采样技术指导》（HJ494）以及各指标对应的方法标准（如 HJ828、HJ505、HJ535、HJ636 等）。标准中对采样容器材质、

保存剂种类、存放时限、分析精度等均有明确规定，任何偏离都可能使结果失去法律效力。值得强调的是，常规监测不等同于简单操作，不同指标对于干扰因素的敏感程度差异显著——例如，BOD₅ 测定受硝化作用干扰、总磷测定受含磷洗涤剂残留污染、pH 测定受温度补偿校准影响——这就要求监测人员不仅要“会做”，更要“懂原理”，方能在质控环节有的放矢。

1.2 质量控制的基本原理与目标

质量控制的本质是通过系统化手段将监测误差控制在允许范围内。误差来源可归为四类：采样误差（包括点位代表性、采样深度、器具洁净度等）、运输保存误差（温度变化、光照、生物降解等）、分析误差（试剂纯度、仪器漂移、操作手法等）和数据处理误差（单位换算、有效数字取舍、离群值处理等）。质量控制的目标并非追求绝对“零误差”，而是确保总不确定度不超过标准方法规定的限值，并保证数据的可追溯性与可比性^[1]。现代质量控制理论强调“预防优于检验”，即质量控制活动应前移至监测方案设计阶段，通过制定详细的作业指导书、明确关键控制点（Critical Control Points）、建立预警阈值，实现从“事后纠偏”向“过程受控”的转变。此外，质量控制的另一重要目标是实现数据的时空可比性——同一断面不同时期、不同断面同一时期的数据必须具备统计可比基础，这要求质控措施在不同批次的监测中保持高度一致性。

2 监测全过程的质量控制要点

2.1 采样阶段质量控制

采样是监测链条中最易引入误差且最难追溯的环节。其质量控制要点包括：第一，点位布设必须依据水

文特征、排污口分布和混合均匀度进行科学设计,确保所采样品具有空间代表性,避免在死水区、涡流区或表层浮渣处采集。第二,采样器具材质需符合待测指标要求,例如测定痕量重金属应用聚四氟乙烯瓶,测定有机指标禁用塑料容器以防吸附;采样前器具应经过酸洗、纯水冲洗并晾干。第三,采样方式需区分瞬时采样和混合采样——对于流量稳定的小河可采用瞬时样,对于大江大河或潮汐河段应采用等时等量混合样;采样深度应依据水体分层状况确定,一般取水面下 0.5m 处,但在分层水体中需分三层采样。第四,现场质控样品的采集不可忽视,包括现场空白(以纯水代替样品经历全流程)、平行样(同一采样点同步采集两份)、加标样(现场加入已知浓度标准物质)等,这些现场质控样品能有效甄别采样与运输环节引入的异常。第五,现场记录必须详实,包括天气状况、水温、水流速、感官描述、采样时间、容器编号等,为后续数据合理性判断提供佐证。

2.2 样品运输与保存质量控制

采样完成后至实验室分析之前的时间窗口,是样品性质变化最剧烈的阶段。生物降解、化学氧化、吸附/解吸、挥发及光化学反应均可能改变待测物浓度。质量控制要点如下:一是保存剂添加必须准确及时,例如 COD 测定需加硫酸至 $\text{pH} < 2$,氨氮测定需加硫酸至 $\text{pH} < 2$ 并冷藏,总磷测定需加硫酸至 $\text{pH} \leq 1$,而 BOD_5 则不加保存剂但需在 $0\sim 4^\circ\text{C}$ 暗处冷藏。二是运输温度控制,多数指标要求冷藏运输(4°C 左右),需配备温度记录仪或温度指示标签,确保样品始终处于规定温度范围内^[2]。三是运输时限管理, BOD_5 要求采样后 24h 内开始测定,COD、氨氮、总磷等虽可保存更长时间,但原则上应尽快分析;运输过程中应避免剧烈震荡导致溶解氧变化或细胞破裂。四是样品交接环节需执行“双签”制度,收样人员须检查样品包装完好性、温度是否达标、保存剂有无漏失,并记录样品状态是否与采样单一致。任何异常样品应予以拒收或标注说明,防止不合格样品进入分析流程。

2.3 实验室分析质量控制

实验室分析是质控措施最密集的阶段,主要涵盖以下层面。

2.3.1 试剂与仪器

实验用水须达到一级水或二级水标准,其电阻率、可溶性有机物含量需定期检验。试剂应选用优级纯或分析纯,并对每批新购试剂进行空白检验;标准溶液必须

使用有证标准物质(CRM)配制或直接购买市售标准样品,且在有效期内使用。仪器设备需按期检定校准,分光光度计应检测波长准确度和杂散光,pH 计需三点校准,溶解氧仪需进行零点和饱和校正,COD 消解器需定期核查温度均匀性。每台仪器应建立使用维护档案,记录校准日期、校准结果及维修历史。

2.3.2 空白试验与平行样

空白试验包括全程序空白(涵盖采样、运输、保存和分析全流程)和实验室空白(仅分析过程)。每批次样品(一般不超过 20 个)至少测定 2 个实验室空白,空白值若超过方法检出限或标准规定限值,则需查明污染源并重新分析该批次^[3]。平行样测定是评估精密度的基本手段,现场平行样和室内平行样的相对偏差应控制在各自标准允许范围内(通常 COD、氨氮等指标要求 $\leq 10\%$)。平行样的合格率可作为实验室日常质量考核的量化指标。

2.3.3 加标回收与标准物质验证

加标回收试验能有效反映基质效应对准确度的干扰。对于基体复杂的废水或地表水样品,每批次至少选取 1~2 个实际样品进行加标回收测定,回收率一般要求在 $80\%\sim 120\%$ 之间,不同指标可能有更严格的规定。同时,每批次应附带分析一个有证标准样品或质控样(QCS),其测定值若落在证书不确定度范围内,则证明该批次分析系统处于受控状态;若超出范围,应停止分析并查找原因,包括标准曲线是否线性良好、试剂是否变质、温度是否波动等。标准物质验证是纠正系统误差的最可靠手段,应作为日常质控的刚性要求。

2.4 数据处理与报告审核质量控制

数据产出后,处理与审核环节往往是质控“最后一公里”的薄弱点。质控要点包括:第一,标准曲线制作必须采用至少 5 个浓度点,且相关系数(r)应不低于 0.999(某些方法允许 0.995);曲线使用期限不得超过规定时限,每次分析应带曲线中间浓度点进行校核。第二,检测结果的有效数字位数需与方法检出限相匹配,不可随意取舍;低于检出限的测定值应报“< 检出限”并注明方法检出限数值,不可报“未检出”或“0”。第三,离群值识别需借助统计学方法(如 Dixon 检验或 Grubbs 检验),不可主观剔除;当平行样结果超差时,应分析原因而非简单取平均值。第四,报告审核应实行“三级审核”制度——分析人员自审、质控员复核、授权签字人终审,各级审核关注重点不同:自审侧重原始记录完整性,复核侧重质控样品的合格性和平行样偏

差,终审侧重数据逻辑合理性(如 COD 与 BOD₅ 的比值是否合理、氨氮与总氮的数值关系是否矛盾等)。审核过程中发现的可疑数据应退回溯源,直至问题澄清方可出具最终报告。

3 关键指标监测的专项质量控制策略

3.1 耗氧类指标

COD 测定(重铬酸钾法)的质控关键在于消解条件的严格控制——加热回流温度、时间、冷凝水流量均需稳定;氯离子干扰是主要系统误差来源,需根据氯离子浓度添加适量硫酸汞掩蔽剂,但过量添加又会造成 COD 值偏低,因此须预先估算氯离子含量。BOD₅ 测定受接种液活性和稀释水质量影响显著,稀释水应曝气至溶解氧饱和且不含有有机物,接种液需保持微生物活性稳定;测定期间恒温培养箱的温度波动应控制在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内;硝化抑制剂(如烯丙基硫脲)的添加需视水质性质而定,避免低估实际耗氧量。高锰酸盐指数测定则需严格控制水浴加热时间和沸水浴液面高度,反应时间的微小差异即可导致结果偏差。

3.2 营养盐类指标

氨氮测定(纳氏试剂分光光度法)的主要干扰来自钙镁离子、悬浮物和色度,前处理需采用絮凝沉淀或蒸馏预处理;纳氏试剂的配制与保存极为关键,应避光密封储存,且需定期检查其灵敏度。总磷测定(钼酸铵分光光度法)的质控核心在于消解氧化环节——过硫酸钾消解的温度、压力和时间必须保证将全部含磷化合物转化为正磷酸盐;消解后样品 pH 需调至中性,否则显色反应受阻;玻璃器皿极易吸附磷酸盐,专用器皿需用稀盐酸浸泡并彻底清洗^[4]。总氮测定(碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法)面临的主要挑战是试剂空白吸光度偏高,问题常源于过硫酸钾纯度不足,因此建议选用高纯级试剂,并每批校正空白值;此外,硝酸盐氮标准溶液应干燥后配制,避免吸湿造成浓度偏差。

3.3 理化指标

pH 测定看似简单,但质控细节不容忽视:电极须在测量前充分平衡,温度补偿功能必须开启,校准缓冲溶液应新鲜配制且与待测样品温度一致;测定悬浮物含量高的样品时,电极易堵塞,需增加清洗频率并延长稳定

时间。溶解氧测定(电化学探头法)受水流速度影响,测定时应保证水体有足够流速以补充消耗的氧;膜片更换和电解液填充需按规范执行,零点校准和饱和校准应交替进行。悬浮物测定(重量法)的误差主要来自烘干温度和时间不一致、称量前冷却干燥器内湿度控制不当、滤膜预处理不充分等;每批滤膜需预先在相同烘干条件下处理至恒重,且称量时应使用同一天平以减少系统偏差。

4 结语

水环境常规污染指标监测的质量控制是一项系统性、动态性工程,其核心不在于某一单一措施的执行,而在于将质控意识内化于监测流程的每一个细节,并外化为制度化的管理行为。本文从全过程控制、专项指标管理及体系保障三个层次系统阐释了质控要点,揭示了以下本质逻辑:质量控制不是对监测结果的“附加检验”,而是对监测行为的“过程规范”——只有在采样源头杜绝马虎、在运输保存环节守住时效、在实验室分析中严把精密性与准确度、在数据处理时坚持审慎与客观,方能真正构筑数据质量的坚固防线。展望未来,随着水环境监测向自动化、智能化方向演进,质量控制也应同步升级,从传统的“人工核对”迈向“智能预警”,但无论技术如何变革,人的责任意识与专业素养始终是质量保证的最终基石。唯有制度、技术、人员三者协同发力,水环境监测数据才能真正成为碧水保卫战值得信赖的“标尺”与“航标”。

参考文献

- [1] 王磊,张敏,刘洋.地表水监测全过程质量控制体系构建研究[J].环境监测管理与技术,2022,34(3):45-49.
- [2] 陈晓峰,赵丽娜,周宏.水质氨氮测定中纳氏试剂法的主要干扰及消除措施[J].理化检验-化学分册,2021,57(8):712-716.
- [3] 李志刚,孙海燕,王成.实验室信息管理系统在水环境监测质控中的应用进展[J].中国环境监测,2023,39(2):112-118.
- [4] 周明华,郑晓东,吴庆.化学需氧量测定中氯离子干扰的校正方法比较研究[J].环境科学与技术,2020,43(增刊1):89-93.