

德州兴豪皮业有限公司废水比对实施方案

一、检测点位、项目及频次

依据《污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019)、《水污染源在线监测系统(COD_{Cr}、NH₃-N 等)运行技术规范》(HJ 355-2019)有关规定确定废水检测点位、项目及频次,具体见下表:

表 1: 废水检测点位、项目及频次

序号	点位名称	检测项目	样品个数	备注
1	DW001 总排放口	pH、流量	1 个/天, 共 1 天	
		化学需氧量、氨氮、总氮	/	标准样品 1 组, 实际水样 3 组

二、检测项目对应的分析方法

表 2: 检测项目分析方法

样品类别	检测项目	分析方法	方法依据
废水	pH	水质 pH 值的测定 电极法	HJ 1147-2020
	流量	水污染物排放总量监测技术规范 流速仪法	HJ/T 92-2002
	化学需氧量	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	HJ 828-2017
	氨氮	水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法	HJ 536-2009
	总氮	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法	HJ 636-2012

三、质量控制和质量保证

检测仪器均在检定/校准有效期之内;检测人员持证上岗;实验室分析采取空白、平行、质控样品、加标回收等质控措施;检测数据实行三级审核。

山东标谱检测技术有限公司

BP-BD-202305002

1/14

检测通知单

第 页 共 页

项目名称	废水比对	项目编号	BP-XM-2023041307
企业名称	德州兴豪皮业有限公司	合同编号	BP-HT-2023020301
企业地址	德州市陵城区经济开发区迎宾街北段		
企业联系人	王永新	电话	13723911666
采样方式	☒ 现场采样 ☐ 自送样 ☐ 其它		
检测类别	☐ 验收检测 ☒ 委托检测		
检测时间		是否加急	☒ 是 ☐ 否

No.	检测点位	检测项目	样品个数/天	备注
1	DW001 总排放口	pH、流量	1 次/天、共一天	
		COD、氨氮、总氮	/	标准样品 1 组，实际水样 3 组
	以下空白			

通知人: 陈子 日期: 2023.4.13 审核人: 陈子 日期: 2023.4.13

检测组长: 陈子 日期: 2023.4.27

水质在线比对设备信息表

企业名称	德州华运环保科技	点位名称	000025排口2
比对监测日期	2023.4.27		
排污口规范情况		安装位置是否规范	
主要产品情况	产品	设计生产能力	实际产量
污水设计处理量		实际处理量	
自动监测项目	流量	氨氮	总氮
设备型号	WL-1A1	WDet-5000	WDet-5000TPN
出厂编号（每台标识）	20132320	SZCASYSNH 220012	SZCATN 210098
方法原理	超声波回声测距法	水杨基苯胺分光光度法	碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法
测定量程范围	10-10000 L/s	0-100 mg/L	0-200 mg/L
工作量程范围	10-10000 L/s	0-10 mg/L	25-50 mg/L
生产商	北京九波	杭州泽天	杭州泽天
执行标准名称及排放限值			
自动监测项目	化学需氧量	总磷	pH
设备型号	Collet-5000		ASP660M1-SP200
出厂编号（每台标识）	SZCACODcr210189		
方法原理	重铬酸钾高湿消解		玻璃电极法
测定量程范围	0-1000 mg/L		0-14
工作量程范围	0-1000 mg/L		0-14
生产商	杭州泽天		江苏+亨克斯
执行标准名称及排放限值			
运营单位	德州华运环保科技有限公司		

填表单位:德州华运环保科技有限公司 填表人:董超

填表日期:2023.4.27

污染源(废水)采样原始记录表

排污单位名称		德县兴泰农业有限公司		采样日期		2023.4.27		测流方法:		—	
		采样情况		流量测定情况				感官描述			
采样时间	排污口名称及编号	样品编号	流速 (m/s)	截面积 (m²)	流量 (m³/h)	颜色	气味	浮油	pH		
12:55	D0001总排口	SB230427021				清澈	无	无	—		
13:51	D0001总排口	SB230427022				清澈	无	无	—		
14:48	D0001总排口	SB230427023				清澈	无	无	—		
14:48	D0001总排口	SB230427024				清澈	无	无	—		
15:50											
固定方法及检测项目	检测项目	固定方法	采样量	采样容器	① 加硫酸至 pH 1~2						
	NH3-N	①⑩	12.44	G	② 加硝酸至 pH 小于或等于 2						
	示剂				③ 加盐酸至 pH 小于或等于 2						
					④ 加磷酸至 pH≈4, 加硫酸铜						
					⑤ 加氢氧化钠至 pH≥12						
					⑥ 加氢氧化钠至 pH8~9						
					⑦ 每升加适量乙酸锌溶液至沉淀完全, 1mlNAOH 溶液, 2ml 抗氧化剂溶液						
					⑧ 加 1ml 硫酸锰和 2ml 碱性碘化钾						
采样容器: G-硬质玻璃瓶 P-聚乙烯瓶				流速流量计编号: —		⑨ 水封或充满		⑩ 低温冷藏		pH 计质控测量记录	
pH 计现场校准记录				标准缓冲溶液 I 定位值 —		标准缓冲溶液 II 定位值 —		仪器编号 —		质控样浓度: —	
标准缓冲溶液 II 测定值 —				标准缓冲溶液 II 测定值 —						测量结果: —	
备注: 水样编号: BP-A-076											

采样人: 孙强 复核人: 孙强 审核人: 孙强 第 2 页 共 5 页

山东标谱检测技术有限公司

5/14

污染源 (废水) 采样原始记录表

排污单位名称		德州永泰环保科技有限公司		采样日期	2023.4.27		测流方法:		/		
采样情况		排污口名称及编号		流量测定情况		感官描述					
采样时间	样品编号	流速 (m/s)	截面积 (m²)	流量 (m³/h)	颜色	气味	浮油	pH			
10:54	SN230427025				无色	无	无	/			
12:05	SN230427026				无色	无	无	/			
13:51	SN230427027				无色	无	无	/			
15:51	SN230427028				无色	无	无	/			
17:00											
固定方法及检测项目	检测项目	固定方法	采样量	采样容器	① 加硫酸至 pH 1~2						
	总氮	φ	1Lx4	G	② 加硝酸至 pH 小于或等于 2						
	以7-10倍				③ 加盐酸至 pH 小于或等于 2						
					④ 加磷酸至 pH≈4, 加硫酸铜						
					⑤ 加氢氧化钠至 pH≥12						
					⑥ 加氢氧化钠至 pH8~9						
					⑦ 每升加适量乙酸锌溶液至沉淀完全, 1mlNaOH 溶液, 2ml 抗氧化剂溶液						
检测项目					⑧ 加 1ml 硫酸锰和 2ml 碱性碘化钾		⑨ 水封或充满		⑩ 低温冷藏		
	采样容器: G-硬质玻璃瓶 P-聚乙烯瓶				pH 计质控测量记录						
	流速流量计编号: /				质控样浓度: / 测量结果: /						
备注:		水质检测室 印水-076		pH 计现场校准记录		标准缓冲溶液 I 定位值 /		标准缓冲溶液 II 定位值 /		仪器编号 /	
采样人: 张继		复核人: 张继		审核人: 张继		标准缓冲溶液 I 测定值 /		标准缓冲溶液 II 测定值 /			

6/14

废水在线设备比对现场记录表

测试日期: 2023.4.27

排污单位名称	德州兴泰农牧业有限公司		在线设备生产厂家		核子源 所: 核子源. 流量: 核子源	
检测项目	COD _{Cr}				NH ₃ -N	
在线设备型号	COD _{Cr} -5000				NH ₃ -N-5000	
标样测试	标样浓度 mg/L	在线数据 mg/L	开始测试时间	相对误差 %	标样浓度 mg/L	在线数据 mg/L
	500	479	19:52	-4.2	5.00	4.73
	样品编号	在线数据 mg/L	开始测试时间		样品编号	在线数据 mg/L
	58120471017	109	10:58			
实际样品测试	58120471018	124	12:08			
	58120471019	121	13:53			
	标样浓度 mg/L	在线数据 mg/L	开始测试时间	绝对误差 mg/L	标样浓度 mg/L	在线数据 mg/L
标样代替实际样品测试					1.50	1.32
					1.50	1.32
					1.50	1.35
	人工数据 m ³ /h	1.3	在线数据 m ³ /h	114.4	测试时间段	12:15-12:25
流量比对	pH 比对	人工数据	8.1 (25.20)	8.23	测试时间	11:31
水温比对	依据	人工数据	25.20	25.20	测试时间	11:31
流量:		11.17	12:00	pH:	11.14	7.00
水温:						
备注	核子源: 核子源-5000-5000 核子源: 核子源-5000-5000					

采样人:

复核人:

审核人:

山东标谱检测技术有限公司

第4页 共5页

7/14

废水在线设备比对现场记录表

测试日期: 2023.4.27

排污单位名称	德县兴泰达业有限公司		在线设备生产厂家		松源	
检测项目	总氮				松源	
在线设备型号	VDEK-5000Pw					
标样测试	标样浓度 mg/L	25.0	在线数据 mg/L	25.2	开始测试时间	9:53
	样品编号	SP3047025	在线数据 mg/L	34.1	开始测试时间	10:58
实际样品测试	标样浓度 mg/L	34.4	在线数据 mg/L	34.4	开始测试时间	12:08
	样品编号	SP3047026	在线数据 mg/L	21.1	开始测试时间	13:53
	标样浓度 mg/L	21.1	在线数据 mg/L	21.1	开始测试时间	13:53
标样代替实际样品测试	标样浓度 mg/L		在线数据 mg/L		开始测试时间	
	样品编号		在线数据 mg/L		开始测试时间	
	标样浓度 mg/L		在线数据 mg/L		开始测试时间	
流量比对	人工数据 m³/h	1.5	在线数据 m³/h	1.5	开始测试时间	
pH 比对	人工数据		在线数据		开始测试时间	
水温比对	人工数据 °C		在线数据 °C		开始测试时间	
依据	流量:		pH:		水温:	
备注						

采样人:

复核人:

审核人:

审核人:

第 5 页 共 5 页

山东标谱检测技术有限公司

8/14

样品接收流转登记表

项目编号: BP-XM-2023041307

检测类别: ☒ 环境检测 ☐ 其他样品来源: ☒ 现场采样 ☐ 其他

第 1 页 共 1 页

[illegible]

山东标谱检测技术有限公司

9/14

样品检测任务单

项目编号:BP-XM-2023041307

第 1 页共 1 页 10/14

样品类别	检测项目	检测依据	检测人员
废 水	化学需氧量	HJ 828-2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	陈连村
	氨氮	HJ 536-2009 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法	李碧雪
	总氮	HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	刘坤
本页以下空白			
备注:			

编制人: 刘坤 编制日期: 2023 年 4 月 17 日

水质化学需氧量的测定原始记录表

接样日期: 2023 年 4 月 28 日 分析日期: 2023 年 4 月 28 日 8 时 50 分

样品编号	氯离子 (粗测)		取样量 V_0 (ml)	稀释倍数 f	重铬酸钾加 入量 (ml)	硫酸亚铁铵溶液消耗量 (ml)			COD _{Cr} (mg/L)	备注
	V_3 (ml)	V_4 (ml)				空白 V_1	样品 V_2	$V_1 - V_2$		
KB23042702	-	-	10.00	1	5.00	23.82	23.79	0.03	46	检出限: 4(mg/L)
SBP230427017	10.0	7.15	10.00	5	5.00	23.82	12.98	5.84	117	SBP230427017号
SBP230427017-1	10.0	7.19	10.00	5	5.00	23.82	17.75	6.07	121	SBP230427017-1
SBP230427018	10.0	7.35	10.00	5	5.00	23.82	17.28	6.54	131	数据异常, 3.44%值
SBP230427019	10.0	6.95	10.00	5	5.00	23.82	17.89	5.93	118	11.9mg/L.
SBP230427020	10.0	7.02	10.00	5	5.00	23.82	18.14	5.68	113	相对标准差
1.17% 数据	-	-	10.00	1	5.00	23.82	17.25	6.57	26	1.7%

分析项目: 化学需氧量 分析方法: 重铬酸盐法 依据: HJ828-2017 计算公式: $\text{COD}_{\text{Cr}} (\text{mg/L}) = [\text{C}(\text{V}_1 - \text{V}_2) * 8000] / \text{V}_0 * f$
 重铬酸钾溶液浓度: $\text{C}(\text{1/6K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0500 \text{ mol/L}$ 硫酸亚铁铵标定体积: $\text{V}_{\text{标}1} = 25.07 \text{ ml}$ $\text{V}_{\text{标}2} = 25.02 \text{ ml}$ $\text{V}_{\text{标}} = (\text{V}_{\text{标}1} + \text{V}_{\text{标}2}) / 2 = 25.04 \text{ ml}$
 硫酸亚铁铵溶液浓度: $\text{C}[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = (\text{C}(\text{1/6K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) * 5) / \text{V}_{\text{标}} = 0.00499 \text{ mol/L}$ (配制日期: 2023.4.28)
 $\rho (\text{mg/L}) = \text{C}_1 * \text{V}_4 * 35.45 / \text{V}_1 * 10^3$ $\text{C}_1 = 0.1410 \text{ mol/L}$ 式中: C—硫酸亚铁铵溶液浓度 (mol/L) C_1 —硝酸银溶液浓度 (mol/L) V_1 —空白消耗硫酸亚铁铵量 (ml)
 V_2 —样品消耗硫酸亚铁铵量 (ml) V_3 —测定氯离子时样品的体积 V_4 —样品消耗硝酸银的量 (ml)
 仪器型号: JHR-2 仪器编号: BP-A-024 测定管编号: BP-A-SD, 计算管编号: BP-A-SD,

分析人: 杨进利 复核人: 郭丽娜 审核人: 邵磊 第 1 页 共 3 页

水质氨氮（水杨酸）分光法原始记录表

接样日期 2023 年 4 月 28 日 分析日期 2023 年 4 月 28 日 9 时 11 分

样品编号	样品前处理	稀释倍数 f	吸 光 值			绝对量 m(μg)	样品浓度 ρ(mg/L)	备 注
			空白 A ₀	样品 A	A-A ₀			
曲线中间点 (0.50mg/L)	I □ II □	1	0.016	0.429	0.413		0.51	方法 检出限: 0.01mg/L
SBP230427021	I □ II □	4	0.016	0.299	0.283		1.41	
SBP230427021-1	I □ II □	4	0.016	0.305	0.289		1.44	
SBP230427022	I □ II □	4	0.016	0.334	0.318		1.58	
SBP230427023	I □ II □	4	0.016	0.323	0.307		1.53	SBP230427021-1 均
SBP230427024	I □ II □	4	0.016	0.318	0.302		1.51	自控平行
质控 (0.40mg/L)	I □ II □	1	0.016	0.343	0.327		0.41	平行值为 1.42mg/L
以下空白	I □ II □							相对偏差为 1.1%
	I □ II □							
	I □ II □							
	I □ II □							
	I □ II □							

I 清洁水样：取水样 8.00mL（当水样中氨氮质量浓度高于 1.0mg/L 时，可适当稀释后取样）于 10mL 比色管中。加入 1.00mL 显色剂和 2 滴亚硝基铁氰化钠，混匀。再滴入 2 滴次氯酸钠使用液并混匀，加水稀释至标线，充分混匀。显色 60min 后，在 697nm 波长处，用 10mm 或 30mm 比色皿，以水为参比测量吸光度。

II 预蒸馏：将 50mL 硫酸吸收液（c=0.01mol/L）移入接收瓶中，确保冷凝管出口在硫酸溶液液面之下。分取 250mL 水样（如氮含量较高，可适当少取，加水至 250mL）移入烧瓶中，加几滴溴百里酚蓝指示剂（ρ=0.5g/L），必要时，用氢氧化钠溶液（c=2mol/L）或硫酸溶液（c=0.01mol/L）调整 pH 至 6.0（指示剂呈黄色）~7.4（指示剂呈蓝色），加入 0.25g 轻质氧化镁及数粒玻璃珠，立即连接氮球和冷凝管。加热蒸馏，使馏出液速率约为 10mL/min，待馏出液达 200mL 时，停止蒸馏，加水定容至 250mL。取馏出液 8.00mL 于 10mL 比色管中。加入 1.00mL 显色剂和 2 滴亚硝基铁氰化钠，混匀。再滴入 2 滴次氯酸钠使用液并混匀，加水稀释至标线，充分混匀。显色 60min 后，在 697nm 波长处，用 10mm 或 30mm 比色皿，以水为参比测量吸光度。

仪器编号：BP-M-082
分析方法：水杨酸分光光度法
分析依据：HJ536-2009

仪器型号：722
参比溶液：纯水
计算公式： $\rho \text{ (mg/L)} = \frac{A-A_0-f}{b \cdot V}$
回归方程：a: 2.08 × 10⁻³ b: 0.101
光程：10mm
标准曲线：绝对量
r: 0.9999 曲线日期：2023.3.6
取样量 (V): 8.00mL

水质紫外分光光度法原始记录表

接样日期: 2023 年 4 月 26 日 分析日期: 2023 年 4 月 28 日 8 时 15 分

样品编号	取样量 v (ml)	稀释倍数 f	吸光度		校正吸光度		绝对量 m (μg)	样品浓度 ρ (mg/L)	备注
			A ₂₂₀	A ₂₇₅	A=A ₂₂₀ -2A ₂₇₅	A-A _{空白}			
空白	1000	1	0.035	0.004	0.027	-	-	-	方法
曲线中间点 (3.00mg/L)	1000	1	0.314	0.005	0.304	0.277	-	2.97	检出限: 0.05mg/L
SP1230427025	1000	10	0.362	0.007	0.348	0.321	-	345	SP1230427025 3
SP1230427025-1	1000	10	0.355	0.007	0.341	0.314	-	33.7	SP1230427025-1 3
SP1230427026	1000	10	0.373	0.006	0.361	0.334	-	35.9	SP1230427026 3
SP1230427027	1000	10	0.441	0.005	0.431	0.404	-	21.7	SP1230427027 3
SP1230427028	1000	10	0.237	0.005	0.227	0.200	-	21.2	SP1230427028 3
SP1230427028 (3.00mg/L)	1000	10	0.485	0.004	0.477	0.450	-	48.7	SP1230427028 (3.00mg/L) 3
原液 (3.50mg/L)	1000	1	0.390	0.007	0.366	0.339	-	3.65	原液 (3.50mg/L) 3
空白									

分析项目: 总氮

分析方法: 碱性钼钒法

分析依据: HJ636-2012

分析人: 刘治

复核人: 134

仪器型号: UV-5500

仪器编号: 2014-02

审核人: 刘治

参比溶液: 空白

光程: 10mm

标准曲线: 绝对量

浓度

日期: 2023.3.8

r: 0.9996

b: 0.11403

a: 6.70403

定容体积: 25.0ml

溶剂: 纯水

第 3 页 共 3 页

水质外部平行样数据统计表

BP/YS-B-16159-2019

采样日期：2023 年 4 月 27 日

受检单位：德州兴豪皮业有限公司

水质类别：废水		精 密 度 控 制				
采样点位	检测项目	样品编号	平行样测定值	平均值	相对偏差(%)	是否合格
DW001 总排放口	氨氮 (mg/L)	SBP230427023	1.53	1.52	0.66	是
		SBP230427024	1.51			
DW001 总排放口	化学需氧量 (mg/L)	SBP230427019	118	116	2.2	是
		SBP230427020	113			
DW001 总排放口	总氮 (mg/L)	SBP230427027	21.7	21.4	1.2	是
		SBP230427028	21.2			
以下空白						

填表日期：2023 年 5 月 10 日

填表人员：[Signature]

审核人员：

[Signature]

14/14