

环境标准样品在国家地表水采测分离工作中的应用

孙娟,徐荣,陆喜红,杨正标

(江苏省南京环境监测中心,江苏 南京 210013)

摘要:按照《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)》中实验室分析测试的质量保证和质量控制要求,结合江苏省南京环境监测中心的实际工作,综合分析2017年10月—2018年8月间国家地表水采测分离工作中环境标准样品在样品测试准确度验证、检测人员能力确认、检测设备期间核查及关键化学试剂检查等方面的应用情况。为保障环境监测结果量值溯源的统一性、准确性、一致性和可比性,提出丰富水环境标准样品的浓度水平、解决标准样品供需不平衡问题、改善消耗量大的标准样品操作方法、建立环境标准样品使用信息共享平台等实践建议,为合理提升环境标准样品应用效能、有效保证水环境监测数据质量提供参考。

关键词:环境标准样品;国家地表水;采测分离;应用

中图分类号:X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)05-0052-04

The Application of Environmental Quality Control Samples in the Separation of Sampling and Testing of National Surface Water

SUN Juan, XU Rong, LU Xi-hong, YANG Zheng-biao

(Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: According to the quality assurance and quality control requirements of ‘The monitoring task instructions on national surface water environmental quality monitoring network (Trial)’, and combining with the practice of Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center during October 2017 to August 2018, this paper has comprehensively analyzed the application of environmental quality control (QC) samples in verification of testing accuracy, confirmation of personnel capability, intermediate check of equipment, key chemical reagent check and so on. In order to guarantee the results quality of the environmental monitoring have traceability, accuracy, consistency and comparability, we suggest that the concentration level of environmental QC samples should be expanded, the operation method of large consumption QC samples should gradually be improved and the application information sharing platform of environmental QC samples should be built, etc. In conclusion, they could provide reliable reference for reasonably improving the application efficiency of environmental QC samples and effectively ensure the quality of water environmental monitoring data.

Key words: Environmental quality control samples; National surface water; Separation of sampling and testing; Application

环境标准样品是具有一种或多种足够均匀和充分确定了特性量值并通过行业专家技术评审,由国家标准化主管部门批准、发布、授权生产,同时附有使用证书的环境样品或材料^[1-2]。随着我国生态环境保护事业的持续推进,环境标准样品作为环境监测过程质量控制和监测结果量值溯源的重要实物标准,广泛应用于环境监测行业的主要技术工作环节^[3-6]。2017年9月,环境保护部办公厅印发了《国家地表水环境质量监测网采测分离实施方案》(环办监测〔2017〕76号,以下简称“实施方案”)^[7],明确了采测分离的实施计划,规范并统一了样品采样、加密送样、集中分析和填报数据的

工作程序,同时对全国各监测站实验室分析质量保证与质量控制提出了更高的技术要求。现以江苏省南京环境监测中心(以下简称“南京监测中心”)参与2017年10月—2018年8月国家网地表水采测分离样品测试工作为基础,对照《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)》(以下简称“作业指导书”)^[8]中质量保证与质量控制技术要求,综合分析环境标准样品在样品测试准确度

收稿日期:2018-08-10;修订日期:2018-08-24

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(1711)

作者简介:孙娟(1983—),女,高级工程师,本科,从事环境监测理化分析与管理工作。

验证、检测人员能力确认、检测设备期间核查及关键化学试剂检查等方面的应用情况,梳理实际检测过程中存在的问题并提出相应的建议。

1 环境标准样品的应用现状

1.1 样品测试准确度验证

样品测试准确度是表示一定实验条件下多次测试结果与真值的相符合程度,实验室内通常采用标准样品对照试验或选择被测目标组分的纯物质加标回收试验来确定^[9]。根据中国环境监测总站制定的采测分离实施计划,南京监测中心承接的分

析测试任务涉及21个监测项目15个标准分析方法,其中高锰酸盐指数、化学需氧量、五日生化需氧量、石油类、挥发酚、硫化物和叶绿素a^[10]没有相应的基体加标质量控制要求。按照作业指导书的相关要求,除了叶绿素a,其余6项应选择浓度水平合适的环境标准样品进行同步对照试验并按照证书标准值做出相应的准确度质量控制评价,验证每批次样品测试的准确度。南京监测中心参与并完成了2017年10月—2018年8月采测分离工作,环境标准样品在样品测试准确度验证方面的应用情况见表1。

表1 2017年10月—2018年8月环境标准样品在样品测试准确度验证方面的应用情况

监测项目	Ⅲ类标准限值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	批号	(标准值 ± 不确定度)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	有效期限	使用量/支
高锰酸盐指数	6.0	203165	1.54 ± 0.16	2021-03	25
		203168	3.94 ± 0.36	2021-10	15
		B1801024	5.85 ± 0.49	2020-02	6
		B1802044	4.47 ± 0.36	2020-03	10
化学需氧量	20	B1707023	21.0 ± 1.4	2019-03	8
		200198	39.4 ± 2.5	2020-10	17
五日生化需氧量	4.0	200246	106 ± 9	2019-11	20
		200247	58.8 ± 5.1	2020-04	6
石油类	0.05	205959	25.9 ± 3.4	2021-03	35
挥发酚	0.005	200345	46.9 ± 3.6 ^①	2018-10	5
硫化物	0.20	205529	3.09 ± 0.20	2019-03	3

① 单位为 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

经统计,表1中6个监测项目的环境标准样品使用量共计150支,其中高锰酸盐指数标准样品使用量最大,占环境标准样品使用总量的37%,涵盖了4种不同浓度水平且与地表水Ⅲ类评价限值接近,便于验证样品测试的准确度;石油类标准样品使用量次之,占标准样品使用总量的23%,浓度水平相对单一且与标准限值相差两个数量级以上;化学需氧量、五日生化需氧量标准样品使用量基本持平,约各占标准样品使用总量的17%,兼顾高低浓度水平;挥发酚和硫化物的标准样品使用量相对较小。

1.2 检测人员能力确认

从事环境监测化学检测的实验室技术人员应具有掌握相关检测方法技术内容、熟练操作维护分析仪器设备、科学运用质量控制方法等的能力^[11]。实施方案明确了各监测站分析人员应持证上岗,结合江苏省环境监测持证上岗考核程序,南京监测中心制定了重量法、光度法、容量法等基本操作培训考核,标准样品考核,实际样品人员比对,五日连续的QAQC试验及相关原始记录填报,LIMS系统登

录操作的岗前规范化程序,同时对新人及转岗技术人员开展现场质量监督与考核评价,以期高效提升检测人员的技术能力。据统计,南京监测中心参与2017年10月—2018年8月国家地表水采测分离监测工作的检测人员有18人,其中已持证并独立承担项目检测的有14人,另有新人或转岗辅助项目检测并准备持证的有7人,环境标准样品在检测人员能力确认方面的应用情况见表2。

表2统计结果显示,13批次66支环境标准样品能够满足实验室检测人员10个监测项目的能力考核。高锰酸盐指数和化学需氧量作为典型的常规化学项目,其标准样品需求量相对较大;而铜、锌、铅、镉等常见无机金属项目的标准样品相对稳定且常用自动化程度较高的分析仪器定量,所需要的测试体积较少,相应的标准样品需求量也相对较小。在选择标准样品时应注意砷、硒、总汞等重金属类环境标准样品的目标物含量为微量级,挥发酚的标准样品浓度水平跨度较大,检测人员应该关注标准方法的测定范围及测试结果的表达。

表 2 2017 年 10 月—2018 年 8 月环境标准样品在检测人员能力确认方面的应用情况

监测项目	人次	类型	批号	(标准值 ± 不确定度)/ (mg · L ⁻¹)	有效期限	使用量/支
高锰酸盐指数	3	新人	203158	4.73 ± 0.40	2020 - 04	10
			B1801024	5.85 ± 0.49	2020 - 02	7
化学需氧量	2	转岗	200199	260 ± 9	2020 - 10	12
			2001101	59.5 ± 4.6	2020 - 10	4
五日生化需氧量	2	新人	200248	135 ± 11	2021 - 03	5
铜、锌、铅、镉	2	转岗	200931	0.591 ± 0.028(铜)	2020 - 04	4
				0.297 ± 0.017(锌)		
				0.781 ± 0.035(铅)		
				0.119 ± 0.006(镉)		
砷(总量)	2	转岗	200443	55.0 ± 3.3 ^①	2020 - 10	3
硒(总量)	2	转岗	203718	9.69 ± 0.89 ^①	2019 - 11	3
总汞	4	新人、转岗	202040	6.06 ± 0.69 ^①	2020 - 10	5
六价铬	2	转岗	203348	35.0 ± 2.9 ^①	2020 - 04	3
石油类	1	新人	205956	45.7 ± 2.4	2020 - 04	2
挥发酚	3	新人	200346	0.200 ± 0.013	2019 - 04	3
			200347	30.7 ± 2.4 ^①	2019 - 11	5

① 单位为 μg/L。

1.3 检测设备期间核查

检测设备的期间核查是指为了确认设备校准状态的持续可信度,在两次检定或校准之间按照规定程序进行的核查,是检测过程质量控制的一种有效方式和手段^[12]。期间核查的常用方法包括标准物质核查、设备比对精密度核查和方法间比对核查等^[13-15]。地表水采测分离工作开展所涉及的定量检测设备主要有电子滴定仪、紫外可见分光光度计、红外分光光度计、马弗炉、原子荧光光度计和电感耦合等离子体质谱仪等,按照检测设备检定标准规程要求^[16],结合实际工作需要提出了相应的期间核查要求,电子滴定仪采用重量法核查,马弗炉采用设备比对精密度核查,原子荧光光度计采用方法间比对核查,紫外可见分光光度计、红外分光光度计、电感耦合等离子体质谱仪均采用标准物质核查。综上,依次选择常量浓度水平的总氮、总磷、石油类、铜和锌环境标准样品对设备进行期间核查。经统计,2017 年 10 月—2018 年 8 月地表水采测分离工作中的检测设备期间核查共进行 3 次,环境标准样品使用量为 9 批次 15 个。

1.4 关键化学试剂检查

关键化学试剂的检查是保障分析实验有序、高效的基础。根据国家标准分析方法中的技术内容,结合采测分离实际工作,需要检查的关键试剂有硝酸、过硫酸钾、四氯化碳、纳氏试剂和 4-氨基安替比林。其中用于氨氮测定的纳氏试剂和用于挥发酚测定的 4-氨基安替比林的检查,不仅要注意空

白吸光度不能超出标准规定的限值,还应关注标准曲线的斜率不能过低。因此,选择质量浓度 < 0.500 mg/L 的氨氮标准样品(批号为 200578、200587)、质量浓度 < 0.050 mg/L 的挥发酚标准样品(批号为 200345、200347)分别检查纳氏试剂、4-氨基安替比林的纯度和效能。经统计,2017 年 10 月—2018 年 8 月地表水采测分离工作中的关键化学试剂的检查共进行 4 次,环境标准样品使用量为 5 批次 11 个。

2 环境标准样品的问题梳理

2.1 部分标准样品浓度水平相对单一

国家地表水采测分离工作中,发现 80% 以上实际样品中的目标物质量浓度水平较低,如 ρ (石油类) < 0.01 mg/L、 ρ (硫化物) < 0.005 mg/L、 ρ (挥发酚) < 0.002 mg/L,而现有市售的环境标准样品的目标物质量浓度均高出实际样品两个数量级以上。标准方法对不同浓度的目标物存在客观选择性,如挥发酚的测定方法按照高低浓度区分为萃取法和直比法,而实际分析中所需要的低浓度标准样品只有 2~3 批次且长期缺货。目前市售的环境水质标准样品种类繁多,但浓度水平相对单一,与地表水中污染物浓度水平不够匹配。

2.2 个别标准样品体积相对不足

地表水样品分析中选择较低浓度水平标准样品进行对照测试时,高锰酸盐指数、挥发酚、总氰化物、五日生化需氧量项目需要消耗较大的样品体

积,其中挥发酚和氰化物标准样品稀释后体积均达到1L能够满足实际分析需求。五日生化需氧量、高锰酸盐指数标准样品稀释后体积都是250 mL,五日生化需氧量的标准样品浓度水平较高,可稀释后再分析,而高锰酸盐指数标准样品浓度水平普遍较低,取样体积是100 mL,最多可供分析两次,不能满足实验室标准样品同步对照分析需求。

2.3 标准样品信息管理相对滞后

国家地表水环境质量监测网考核断面样品采集保存与交接管理系统、实验室信息管理系统都是动态更新的数字化管理系统,随着生态环境保护工作的深入开展,环境监测行业对标准样品的需求量不断增加。环境标准样品历经近40年,由最初的80项发展到近1000项,但实际工作中仍存在标准样品供需不均衡且与现行各领域动态信息管理脱节的问题。在互联网+技术综合发展的今天,现有环境标准样品的信息输出过于单一,对环境标准样品来源、使用及供需信息管理相对滞后,网络平台基于人工服务主导的运行模式已不能适应高效运转的市场需求。

3 建议

(1)根据国家网地表水中环境污染物含量,逐步补充相应较低浓度水平的标准样品以提高质量控制的可靠性;(2)按照标准样品的分析消耗量,适当增加高锰酸盐指数项目原样体积30~50 mL或扩大其标准样品原样稀释倍数至100倍,以满足多次分析需求;(3)建立环境标准样品使用信息共

享平台并逐步纳入国家地表水环境质量监测网信息管理系统。利用互联网+技术,综合开发更加便捷的标准样品管理App技术应用,提升环境标准样品的应用效能,为有效提高水环境监测数据质量提供技术保障。

[参考文献]

- [1] 荆新艳,李萍,杨学林,等. 国内标准物质概况及重点领域发展现状[J]. 化学分析计量,2017,26(6):120-124.
 - [2] 张琴. 基层环境监测机构对环境标准样品的管理与使用[J]. 化学设计通讯,2017,43(5):208-209.
 - [3] 孙自杰,刘涛,田洪海. 环境标准样品发展现状及对策建议[J]. 化学试剂,2015,37(10):951-956.
 - [4] 房丽萍,杨刚,田文,等. 借鉴欧美经验完善我国VOCs水环境标准体系[J]. 环境保护,2015,43(16):49-52.
 - [5] 王伟,房丽萍,刘海萍,等. 国内外有机环境标准物质/样品体系发展状况[J]. 环境保护,2014,22(4):27-28.
 - [6] 王清君,孙磊,刘峰,等. 标准物质的发展和与挑战与数字化新形式使用和管理探讨[J]. 中国药学杂志,2016,51(18):1537-1544.
 - [7] 环境保护部办公厅. 关于开展国家地表水环境质量监测网采测分离工作的通知(环办监测[2017]76号)[Z]. 2017.
 - [8] 环境保护部环境监测司,中国环境监测总站. 国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2017:178-184.
 - [9] 魏霞. 正确使用标准物质/标准品[J]. 化学分析计量,2014,23(3):85-88.
 - [10] 环境保护部. 水质 叶绿素 a 的测定 分光光度法:HJ 897—2017[S]. 北京:中国环境科学出版社,2017.
 - [11] 冯克然,项新华,宋钰,等. 实验室认可对食品检验实验室能力要求的框架分析[J]. 食品安全质量检测学报,2018,9(7):1711-1717.
- (上接第51页)
- [3] FAN W H, WANG W X, CHEN J S, et al. Cu, Ni, and Pb speciation in surface sediments from a contaminated bay of northern China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 44: 816-832.
 - [4] AKCAY H, OGUZ A, KARAPIRE. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments[J]. Water research, 2003, 37: 813-822.
 - [5] FARKAS A, ERRATICO C, VIGANO L. Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po[J]. Chemosphere, 2007, 68: 761-768.
 - [6] 贾振邦,赵智杰,杨小毛. 洋浦河、茅洲河和东宝河沉积物重金属的污染及评价[J]. 环境化学, 2001, 20(3): 212-219.
 - [7] 李梁,胡小贞,刘聘婷,等. 滇池外海底泥重金属污染分布特征及其风险评价[J]. 中国环境科学, 2010, 60(1): 46-51.
 - [8] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2004[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2004.
 - [9] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 土壤和沉积物13个微量元素形态顺序提取程序: GB/T 25282—2010[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.
 - [10] 王亚平,王岚,许春雪,等. pH对长江下游沉积物中重金属元素Cd, Pb释放行为的影响[J]. 地质通报, 2012, 31(4): 594-600.
 - [11] 周怀东,袁浩,王雨春,等. 长江水系沉积物中重金属的赋存形态[J]. 环境化学, 2008, 27(4): 515-519.
 - [12] 王海,王春霞,王子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析[J]. 环境化学, 2002, 21(5): 430-435.
 - [13] 罗燕,秦延文,张雷,等. 大伙房水库沉积物重金属形态分析及污染特征[J]. 环境科学研究, 2011, 24(12): 1370-1377.
 - [14] 乔敏敏,季宏兵,朱先芳,等. 密云水库入库河流沉积物中重金属形态分析及风险评价[J]. 环境科学学报, 2013, 33(12): 3324-3333.

栏目编辑 李文峻 周立平