

采测分离中分析测站记录审核常见问题剖析

职 音

(焦作市环境监测站,河南 焦作 454003)

摘 要:根据国家地表水采测分离工作实施要求,剖析了分析测站在采测分离记录审核中经常遇到的各种问题,诸如《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)》执行中技术记录与质量保证和质量控制要求存在客观差异、分析测站人员对所用记录表理解不透以及分析人员的失误等。结合分析测站实际工作情况,提出了进一步完善质量体系、优化技术记录、规范技术要求、提高执行意识、综合提升监测数据质量的建议。

关键词:地表水;采测分离;记录;审核

中图分类号:X830.5

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2019)02-0041-04

The Problems Encountered During the Records Checking of the Separation of Testing and Sampling in the Monitoring Station

ZHI Yin

(Jiaozuo Environmental Monitoring Station, Jiaozuo, Henan 454003, China)

Abstract: According to the requirements of the separation of testing and sampling of national surface water, this paper analyzes the various problems encountered during the records checking of the separation of testing and sampling in the monitoring station, such as objective differences existing between technical records and quality assurance and quality control requirements in the implementation of 'The Monitoring Task Guidance for the Environmental Quality Monitoring of National Surface Water Monitoring Network(Trial)', the analysts' insufficient understanding of the record used, and the analysts' making negligent mistakes, etc. Combining with the practice of the monitoring station, some suggestions are put forward to further improve the quality system, optimize the technical records, standardize the technical requirements, raise the awareness of implementation and comprehensively improve the quality of monitoring data.

Key words: Surface water; Separation of testing and sampling; Record; Check

国家地表水环境质量监测采测分离工作是落实《生态环境监测网络建设方案》(国办发[2015]56号)和《国家生态环境质量监测事权上收实施方案》(环发[2015]176号)的重要举措。从2017年10月起,国家地表水采测分离监测全面启动。

采测分离改变了属地监测模式,将国家考核断面的水样采集和分析测试交由不同单位承担,实现了从机制上与利益相关方的脱钩。采测分离由中国环境监测总站制定实施计划,第三方机构采样,对水样加密送至分析测站,分析测站对所接收的合格水样进行分析,并对监测全流程各环节留痕质控,原始监测数据通过“国家考核断面样品采集保存与交接管理系统”直传中国环境监测总站,确保数据真实、准确。

样品分析是采测分离工作流程中的一个重要

环节,承担样品分析任务的分析测站即地市级环境监测站是分析数据的第一责任人,对所接收样品的分析质量负责。加强内部质量控制,对质控数据与分析数据实行三级审核是分析测站落实责任的体现。

从采测分离流程设计看,分析测站没有查看断面信息的权限,无从进行同点位历史数据的比较,审核的主要内容只能是测定原始记录的完整规范性及真实有效性。填报格式是否规范、数据是否完整、质控措施是否完成、项目间数据逻辑关系是否合理以及异常数据的甄别等是审核的重点,也是审核经常发现问题的地方。

收稿日期:2019-01-10;修订日期:2019-02-11

作者简介:职音(1967—),男,高级工程师,本科,从事环境监测工作。

1 审核中发现的问题概述

采测分离要求统一采用《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》)规定的分析方法、质量保证和质量控制要求,数据填报也统一采用《作业指导书》附录的表格,基本保证了分析过程中方法选用与数据填报的规范。

但是,采测分离实施一年多以来,在历次审核过程中仍发现测定原始记录表的填报存在不少问题。从主观上讲是分析测站人员责任意识不强、对采测分离使用的国家环境监测网地表水监测原始记录表理解不透,出现大量样品信息填报不一致、有效数字使用不规范、人为差错率高等错误;从客观上看是体系差异所导致,问题集中在质量控制要求部分条款不明确、记录的填报信息要求不统一、原始记录表设计不能完全再现分析信息等方面。

2 实际案例中的问题剖析及建议

2.1 空白样品的质量控制要求不够明确

分光光度法实验室空白试验测定值低于方法检出限的规定。《作业指导书》“总磷的测定”6.1 条规定“每批样品至少测定一个实验室空白样品,空白样品测定值应低于方法检出限”;《作业指导书》“氰化物的测定”6.1 条规定“空白试验的氰化物含量应小于方法检出限^[1]”。

实验室空白样品的检查可依据曲线空白点是否进行预处理分为两种情况:(1)氰化物的曲线空白是试剂空白,不需要进行蒸馏预处理,实验室空白试样能够带入曲线计算得到浓度值,可以用方法检出限进行评判;(2)总磷的曲线空白需经消解预处理,实验室空白试样与曲线空白操作一致。使用同一条曲线时,不同批次水样的实验室空白样品测定值是一个定值,无法体现每批样品分析时的空白差异状况。

实验室空白样品测定的目的就是检查试验用水与试剂纯度、仪器设备与量器准确度、器皿洁净度、操作准确性等,以确认分析过程中不存在污染和干扰。对于曲线绘制分析需要进行预处理的项目,建议给出空白样品吸光度参考范围,采用“空白样品吸光度应小于 X.XXX”的表述方式,方便一线分析人员直接判断。

2.2 技术记录的填报信息要求尚未统一

2.2.1 标准物质与标准曲线有效期未统一

标准溶液配制记录表设计有标准溶液有效期

一栏,标准溶液有效期在《作业指导书》中有多种表述:“在某条件下可保存 XX 个月(周/天)”、“使用当天配制”、“临用现配”;但也有部分没有给出有效期,如《高锰酸盐指数的测定》中草酸钠标准贮备液仅要求“置 4℃ 保存”,分析人员理解不同会造成记录填报的不统一。

标准曲线也存在有效时限规定不明确的情况。如“校准曲线不得长期使用,一般情况下,校准曲线应与样品测定同时进行”,这种模糊描述没有给出量化的时间段长度,分析人员不知道哪种可以视为特殊情况,不清楚同一条校准曲线可以使用的最短期限。

建议标准溶液配制记录应统一填报保存条件及时间、标准曲线明确使用条件和时限,明确有效期,减少分析人员的工作量及标准试剂的损耗。

2.2.2 准确度核查信息不完整

测定原始记录表无方法检出限栏,采测分离的样品分析结果以电子方式上报,电子上报系统默认有分析方法检出限,但是留存分析测站的纸质版原始记录缺少方法检出限栏,不能完全再现分析信息。

测定原始记录表无中间校核点评价栏。总磷、总氮、铜、铅、锌、镉、汞、砷、硒、氰化物、挥发酚等多个项目要求每批样品应进行校准曲线中间点浓度的核查,但原始记录表无中间校核点评价栏,无法直观判断校准曲线是否符合要求。

砷、硒等项目记录表格不能完整体现加标回收率计算。原子荧光法测定砷、硒时,取 50.0 mL 水样消解定容到 50.0 mL,再分取 5.0 mL 消解后定容到 10.0 mL 进行测定,加标及回收率计算时水样体积是 50.0 mL,测定记录表中只有取样体积、定容体积,不能反映加标回收率的计算过程。电感耦合等离子体质谱法测定铜、锌、铅、镉,测定记录表没有加标定容体积一栏,准确度检查栏中无水样体积,审核时加标回收率无法核算,仅从纸质版原始记录也不能完整再现分析信息。

此外部分文字表述不严谨。如《作业指导书》“砷、硒、汞的测定”(一)7.4 条“每测完 20 个样品进行一次校准曲线零点和中间点浓度的核查”。为确保样品测定条件的一致,建议改为“每批样品至少进行一次校准曲线零点和中间点浓度的核查”。同时,建议进一步优化技术记录格式,明确中间校核点、加标回收试验相关的原始信息表达要求,规

范描述作业指导书的核查频次。保证记录包含足够的信息,实现全程留痕,完整再现分析过程,满足可溯需要,以符合资质认定的要求。

2.3 信息填报要求与质量体系存在差异

2.3.1 未检出样品的基体加标

加标回收试验要求加标量尽量与样品中待测物含量相等或相近,加标量为样品含量的0.5~3倍。对于未检出的样品,一般不要求进行基体加标回收试验。鉴于系统上报的设计要求,当分析测站某一批次样品量不多、原水样未检出时,采测分离默认了未检出样品的基体加标回收,加标前的含量基数以0计。

2.3.2 监测值低于方法检出限时的报法

《地表水和污水监测技术规范》(HJ 91—2002)10.5.2条规定“当测定结果在检出限(或最小检出浓度)以上时,报实际测得结果值,当低于方法检出限时,报所使用方法的检出限值,并加标志位 $L^{[2]}$ ”。《环境监测质量管理技术导则》(HJ 630—2011)5.6.5.3条规定“监测结果低于方法检出限时,用‘ND’表示,并注明‘ND’表示未检出,同时给出方法检出限值 $^{[3]}$ ”。采测分离明确要求若监测值低于方法检出限,报“检出限值+标志位 L ”,不能报“未检出”、“<检出限 L ”等。

由于各站质量体系文件规定不一,有的引用《HJ 91—2002》,同采测分离要求一致;有的引用《HJ 630—2011》,报“未检出”、“ND”,导致采测分离填写原始记录和编写数据报告时,与质量体系文件不相符。建议按照采测分离的规定,各站及时修订质量体系文件,统一监测数据报送格式,保持信息填报要求的一致。

2.4 分析测站的主观责任意识不够强

为保证原始性,除预知信息外,原始记录要求现场实时记录。但由于有些分析、质控人员的责任心不强,低级错误出现几率高,主要表现为原始记录样品信息填报不统一、有效数字的使用不规范、人为差错率高等。

(1) 样品信息填报不统一。①序号的写法:一种填自然序号,样品以及实验室空白、中间校核点、平行、加标、测站质控样等在原始记录上都依次编序;另一种认为,实验室空白等是测站为保证样品分析质量采取的质保质控手段,原始记录上只以测站接受的样品(包括全程序空白样品)编序。建议对存在异议的事项,分析测站站内要在技术层面达

成“共识”,保持记录中样品信息填报的统一。

②样品编号的写法:最常见的问题就是信息填写不完整。栏目不能为空,平行样品就注明“编码(平行)”、不能漏写“平行”二字、不能空行,其它实验室空白、中间校核点、加标、测站质控样也同样,全程序空白更应写清“样品编码(空白1/空白2/空白3)”。③空白值的写法:根据《作业指导书》对空白试验样品测定值的要求,若空白值只参与计算,填到空白滴定量/吸光值/信号值即可,如化学需氧量填到滴定量、分光光度法填到吸光度 $A-A_0$ (A —样品测定吸光度, A_0 —空白吸光度);要求空白样品浓度<方法检出限的,则应填写空白样品浓度。

(2) 有效数字使用不规范。如用单标线A级10 mL移液管准确移取溶液,应规范记为10.00 mL而不是10 mL;标液配制中准确移取10.00 mL的100 mg/L贮备液定容于100 mL,依据近似计算规则,标液浓度应为10.0 mg/L而不是10 mg/L或10.00 mg/L;如校准曲线绘制,空白点减空白后吸光度应填为0.000而不是0;原子荧光等带有计算机处理系统的分析仪器结果可显示或打印很多位数,原始记录照搬过来,标准曲线的截距、斜率以及测量结果的位数保留过多;精密度、准确度检查中相对偏差、加标回收率小数点后取多位等等。根源在于对有效数字的概念、运算规则不理解。

分析结果有效数字的位数,取决于测量值原始数据位数的正确记录和计算。记录测量值时需考虑计量器具的精度允差和读数误差,其有效数字位数可记录到最小分度值,最多保留一位不确定数字(估计值),对有效数字的位数不能任意增删。计算时须遵从近似计算规则,加减法之和/差的有效数字决定于绝对误差最大的数值,自左起不超过参加计算的近似值中第一个出现的可疑数字,小数的加减结果保留的小数点后的位数与各近似值中小数点后位数最少者相同;乘法之积/商的有效数字位数决定于相对误差最大的近似值,与各近似值中有效数字位数量少者相同 $^{[4]}$ 。

以一元线性回归方程计算时,校准曲线斜率的有效位数应与自变量的有效数字位数相等或多保留一位;截距的最后一位数和因变量的最后一位取齐或多保留一位;一般斜率和截距最多保留3位有效数字;相关系数只舍不入,保留到小数点后第

一个非 9 数字,若小数点后都是 9 时最多保留 4 位。一般相对偏差只取 1~2 位有效数字,加标回收率取整数即可。测定结果小数点后最多不能超过方法检出限的小数位数,最多保留 3 位有效数字。如氨氮的检出限为 0.03 mg/L,分析结果报 0.056 mg/L 就不合理,应报 0.06 mg/L。

(3) 人为差错率高。①原始记录信息填写不完整。如漏填合同编号、监测任务名称、采样日期具体时间、仪器溯源方式、溯源有效期,个别样品未给出序号、样品编号写错,欠以下空白章,欠曲线绘制时间;多项目共用一张记录时漏填分析项目,精密度、准确度检查未给出结论判断,欠责任人签名等。标液配制中,未标清作为贮备液的标准溶液的来源及批号编号,无法溯源;标定中,标定结果无单位;滴定中,标准溶液浓度未选择;尤其在曲线绘制、中间校核点、加标分析多处使用的标准使用液,须临用现配,当水样批次较多、分析在多天完成,容易遗漏实时记录分析过程中不同批次标液的配制或稀释。另外,仪器分析的项目易遗漏相关机打报告和原始谱图的实时打印,有些型号较老的仪器无法再现机打报告和原始谱图等,无法满足作为附件上传的需要。②计算错误。包括校准曲线回归、浓度结果、相对偏差、加标回收率计算错误等。如加标回收试验中,加标量过高,达试样含量的 10 倍以上,不满足加标量为试样含量 0.5~3 倍的要求;加标体积偏大,超过试样体积的 1%,计算时没有考虑加标后的体积变化,丧失了加标回收率测定的作用。③填报错误。主要有分析方法标准名称及文号不规范,错误改正方式不当、未盖章,容量滴定法滴定未从 0.00 始读,准确度检查中加标量误填为加标体积而不是绝对量,稀释过程中溶液浓度单位换算错误,因抄写错误导致相同内容在不同表格中不一致等。还有个别项目使用仪器分析,在仪器上设置不当,原始谱图中曲线不是吸光度/信号值与含量/浓度的回归方程 $A = a + bx$,将之原封不动抄到记录回归方程栏,导致复核、审核时仅按照原始记录无法从信号值核算出浓度;又如原子荧光谱图中有响应值、浓度值,抄写到原始记录仪器读数栏时未填单位或填错。上报系统也出现过空白、分析结果等数据录入错误等。④质控措施不到位。常见错误主要是未按照《作业指导书》落实质控要求,加标回收、密码标准样等质控措施数量不足,如

某批样品超过 10 个、测站下达的监测任务仅要求做 1 个加标回收,不满足《作业指导书》每批样品至少测定 10% 基体加标样的要求;测站发放的密码质控样与水样浓度相差太大,与水样浓度水平不匹配^[5],不能有效检查分析过程是否存在系统误差;密码质控样发错,如某次总磷密码质控样的测定浓度超出允许范围数倍,查遍分析过程不得其解,最后发现密码质控样发放表编号登记错误。

由于测站本身无法实施精密度他控措施,而采测分离要求分析人员通过管理系统上传分析数据、同时上传对应原始记录,客观上造成分析测站无法对样品加密,精密度控制只能由分析人员自控、以明码平行的方式进行。从测站层面看,针对分析人员缺少密码平行样等他控手段,且这一质控漏洞测站本身无法解决,质控措施不完整。因此加强分析测站各级人员的主观责任意识与业务素质,强化质控,认真落实三级审核责任制,是降低人为差错率的唯一途径。

3 结语

通过对采测分离监测原始记录审核中常见问题的剖析,认为采测分离使用的《作业指导书》在质量保证和质量控制要求的可操作性、监测原始记录表设计的完整性以及技术记录填报信息要求的统一性等方面尚有可待完善之处,同时分析测站要进一步增强分析、质控人员责任心、持续提高监测队伍业务能力、加强采测分离记录表格与本站质量体系文件的融合、规范执行《作业指导书》,才能最大限度减少采测分离原始记录与报告出现的差错,确保分析数据质量。

[参考文献]

- [1] 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: 中国环境出版社,2017.
- [2] 国家环境保护总局. 地表水和污水监测技术规范: HJ 91—2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2002.
- [3] 环境保护部. 环境监测质量管理技术导则: HJ 630—2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2011.
- [4] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册[M]. 2 版增补版. 北京: 化学工业出版社,2009.
- [5] 孙娟,徐荣,陆喜红,等. 环境标准样品在国家地表水采测分离工作中的应用[J]. 环境监控与预警,2018,10(5): 52—55.

栏目编辑 周立平 谭艳