

# 土壤中镉元素测定精密度评价标准研究

田志仁<sup>1</sup>, 姜晓旭<sup>1\*</sup>, 蒋月<sup>2</sup>, 封雪<sup>1</sup>, 夏新<sup>1</sup>

(1. 中国环境监测总站, 国家环境保护环境监测质量控制重点实验室, 北京 100012; 2. 重庆市生态环境监测中心, 重庆 401147)

**摘要:**以来自全国31个省份的共31种类型993个实际土壤样品为主要研究对象,经全国67个实验室分析测试,统计分析土壤中镉(Cd)元素测定精密度控制结果,同时将其与现行标准与规范进行比对分析。结果表明,推荐的精密度控制评价标准为:样品 $\omega(\text{Cd}) < 0.4 \text{ mg/kg}$ 时,实际样品明码样或标准样品测试实验室内相对偏差(RD)  $\leq 30\%$ 、实验室间相对标准偏差RD'  $\leq 35\%$ ,实际样品盲样测试RD  $\leq 35\%$ 、RD'  $\leq 40\%$ ;样品 $\omega(\text{Cd}) \geq 0.4 \text{ mg/kg}$ 时,实际样品明码样或标准样品测试RD  $\leq 25\%$ 、RD'  $\leq 30\%$ ,实际样品盲样测试RD  $\leq 30\%$ 、RD'  $\leq 35\%$ 。此外,土壤类型也会影响精密度控制结果。

**关键词:** 比对测试;精密度;相对偏差;置信度;土壤;镉

中图分类号:X833

文献标志码:A

文章编号:1674-6732(2019)02-0026-05

## A Research of Evaluation Standards of Precision Control on the Detection of Cd in Soil

TIAN Zhi-ren<sup>1</sup>, JIANG Xiao-xu<sup>1\*</sup>, JIANG Yue<sup>2</sup>, FENG Xue<sup>1</sup>, XIA Xin<sup>1</sup>

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China; 2. Ecological and Environmental Monitoring Center of Chongqing, Chongqing 401147, China)

**Abstract:** For analyzing Cd in soil, precision control and evaluation standards have been studied by using the comparison determination data from 67 laboratories in 31 provinces, involving 993 soil samples and 31 soil types. Also it was compared with the current standard for soil monitoring. It is proposed to control RD  $\leq 30\%$  in laboratory and RD'  $\leq 35\%$  inter laboratories of the open code test sample and standard sample when the concentration of Cd is less than 0.4 mg/kg, and RD  $\leq 35\%$  in laboratory and RD'  $\leq 40\%$  inter laboratories of the blind test sample. In the case of the concentration of Cd is higher than 0.4 mg/kg, it is proposed to control RD  $\leq 25\%$  in laboratory and RD'  $\leq 30\%$  inter laboratories of the open code test sample and standard sample, and RD  $\leq 30\%$  in laboratory and RD'  $\leq 35\%$  inter laboratories of the blind test sample. It is also found that the results of precision control may be affected by different soil types.

**Key word:** Comparison determination; Precision; Relative deviation (RD); Confidence level; Soils; Cd

近年来,土壤重金属环境污染问题受到了广泛关注<sup>[1-3]</sup>,土壤重金属含量的准确测定对于了解土壤环境质量和土地污染状况,评价修复效果和风险评估等具有重要意义。按照我国现行土壤环境质量标准,目前均使用元素含量全量值评价<sup>[4-5]</sup>,常见的土壤镉(Cd)元素全量分析测试方法包括原子吸收法(AAS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)等。

国内外土壤监测中,通常用相对标准偏差(RSD)和相对偏差(RD)作为精密度的质量控制指标<sup>[6-7]</sup>。目前,在我国土壤监测方法中,Cd元素

测定的精密度评价标准研究大多基于6家实验室对几个标准样品或个别实际样品的测试结果,还没有形成具有科学、普适的质量控制评价标准。现以探索具有广泛实用价值的质量控制评价标准为目标,在全国范围内选用大批量实际样品开展系统性研究,探索不同土壤类型和不同浓度水平等多种影响因素,最终确定了土壤中Cd元素测定的质量控

收稿日期:2019-01-14;修订日期:2019-02-12

作者简介:田志仁(1985—),男,工程师,硕士,从事土壤环境监测工作。

\* 通讯作者:姜晓旭 E-mail:jiangxx@cnemc.cn

制精密度评价标准建议值。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品准备

#### 1.1.1 样品来源

为保证研究结果的有效性、代表性和普适性,在全国 31 个省选择了 993 个实际土壤样品和 5 种定制土壤样品开展研究。选择了 31 种涵盖我国主要土壤类型的样品,统计情况见表 1。

表 1 样品土壤类型统计

土壤类型	样本数量/个	样本比例/%	土壤类型	样本数量/个	样本比例/%
黄棕壤	253	25.35	棕钙土	6	0.60
水稻土	165	16.53	赤红壤	5	0.50
暗棕壤	105	10.52	石灰(岩)土	5	0.50
棕壤	100	10.02	黑钙土	4	0.40
黄壤	77	7.72	灰漠土	4	0.40
红壤	71	7.11	黑垆土	3	0.30
栗钙土	33	3.31	灰褐土	2	0.20
潮土	27	2.71	栗褐土	2	0.20
褐土	25	2.51	灰棕漠土	2	0.20
灰钙土	21	2.10	沼泽土	2	0.20
黄绵土	21	2.10	灌淤土	2	0.20
紫色土	15	1.50	棕漠土	1	0.10
草甸土	12	1.20	新积土	1	0.10
砖红壤	11	1.10	粗骨土	1	0.10
风沙土	11	1.10	亚高山草原土	1	0.10
黑土	10	1.00			

#### 1.1.2 样品制备

按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)要求,制备成符合分析测试方法需求的待测土壤样品。

### 1.2 实验方法

全部土壤样品均以密码样形式分发至 31 个省共 67 家实验室进行样品测试。每个样品由 2~4 家实验室进行平行比对测试;比对测试包括省间比对、省内室间比对和室内比对 3 种方式。

样品前处理均采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸的四酸全量消解体系,分析测试方法为《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141—1997)和 ICP-MS 法(参照 EPA 200.8—1994)。

### 1.3 统计方法

为与实际土壤环境监测中的质量控制形式相一致,反映最真实的平行比对测试精密度控制水

平,本研究所用数据均为一次测试所得结果,统计分析过程未剔除任何数据。

精密度指标以 RD 进行统计分析;同一样品、多个实验室测试时,以极差计算 RD。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品中 Cd 元素质量比

样品中 Cd 元素质量比的平均值范围为 0~153 mg/kg,统计所有测试结果分布情况见表 2,基本涵盖了高、中、低质量比的样品,样品具有代表性。

表 2 Cd 元素不同质量比水平样品比例

$\omega/(mg \cdot kg^{-1})$	测试结果数量/个	样本比例/%
$\omega < 0.1$	607	28.01
$0.1 \leq \omega < 0.2$	808	37.29
$0.2 \leq \omega < 0.3$	349	16.11
$0.3 \leq \omega < 0.4$	141	6.51
$\omega \geq 0.4$	262	12.09

### 2.2 精密度控制

#### 2.2.1 实验室内相对偏差(RD)

经 origin 8.0 检验,583 个 RD 服从正态分布见图 1(a)(b),图中横坐标数据数量按  $\omega$ (Cd)由大到小顺序排列。不同置信度下 RD 数据的统计分析表明:80% 置信度的  $RD \leq 27.1\%$ ,RD 中位值、平均值和标准偏差分别为 7.5%,9.1% 和 7.7%;85% 置信度的  $RD \leq 33.3\%$ ,RD 中位值、平均值和标准偏差分别为 7.7%,10.7% 和 9.0%;90% 置信度的  $RD \leq 40.0\%$ ,RD 中位值、平均值和标准偏差分别为 9.1%,11.8% 和 10.5%。不同置信度下不同质量比梯度的 RD 统计见表 3。

RD 与样品  $\omega$ (Cd)的关联性研究表明: $\omega$ (Cd)  $\geq 0.4$  mg/kg 时,RD 略有降低。样品的 RD 值离散程度均较小,偏离数据较少,但也有个别较大的 RD 数据,数据样本的代表性比与实际情况符合性较高。

以 85% 置信水平的数据为主要依据,在实际监测工作中,建议 RD 的评价标准为:(1) $\omega$ (Cd)  $< 0.4$  mg/kg 时,实际样品明码样或标准  $\omega$ (Cd) 样品测试  $RD \leq 30\%$ ,实际样品盲样测试  $RD \leq 35\%$ ;(2) $\omega$ (Cd)  $\geq 0.4$  mg/kg 时,实际样品明码样或标准样品测试  $RD \leq 25\%$ ,实际样品盲样测试  $RD \leq 30\%$ 。

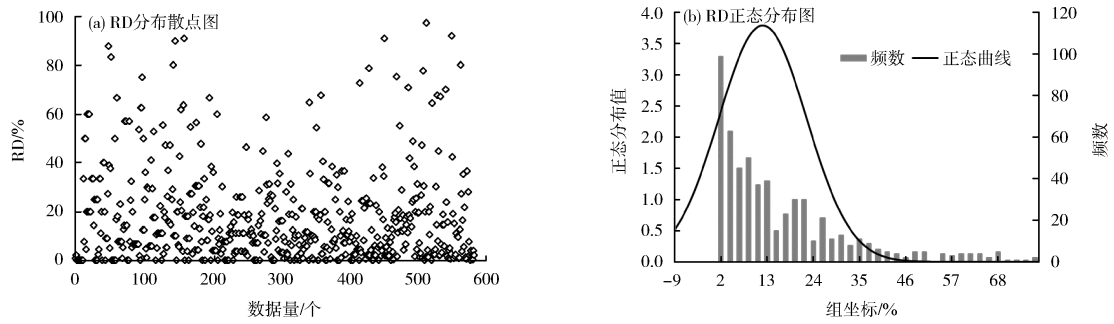


图 1 实验室内相对偏差分布

表 3 不同置信度下不同质量比梯度的实验室内相对偏差统计

置信度	$\omega < 0.1 \text{ mg/kg}$				$0.1 \text{ mg/kg} \leq \omega < 0.4 \text{ mg/kg}$				$\omega \geq 0.4 \text{ mg/kg}$			
	平均值	中位值	最大值	RD	平均值	中位值	最大值	RD	平均值	中位值	最大值	RD
80	10.98	7.69	33.33	7.22	8.94	7.69	36.36	7.22	6.53	3.99	26.47	6.05
85	12.42	9.09	41.18	8.13	9.96	8.33	44.00	8.13	8.21	4.02	29.71	8.13
90	14.82	10.00	53.61	9.42	11.23	9.09	54.84	9.42	8.89	4.39	38.27	8.97
100	20.09	11.81	90.00	16.62	15.74	10.39	99.95	16.62	15.60	5.56	99.91	19.15

2.2.2 实验室间相对偏差(RD')

449 个 RD' 服从正态分布见图 2(a)(b), 图中横坐标数据数量按  $\omega$  (Cd) 由大到小顺序排列。统计分析表明:80% 置信度的  $RD' \leq 36.4\%$ , RD' 中位值、平均值和标准偏差分别为 12.6%, 14.2% 和 10.3%;85% 置信度的  $RD' \leq 42.9\%$ , RD' 中位值、平均值和标准偏差分别为 13.3%, 16.6% 和 11.7%;90% 置信度的  $RD' \leq 52.9\%$ , RD' 中位值、

平均值和标准偏差分别为 14.3%, 17.4% 和 13.4%。不同置信度下不同质量比梯度的 RD' 统计见表 4。

RD' 与样品  $\omega$  (Cd) 的关联性研究表明:  $\omega$  (Cd)  $\geq 0.4 \text{ mg/kg}$  时, RD' 有所降低。样品的 RD' 值离散程度均较小, 偏离数据较少, 但也有个别较大的 RD' 数据, 数据样本的代表性和与实际情况符合性较高。

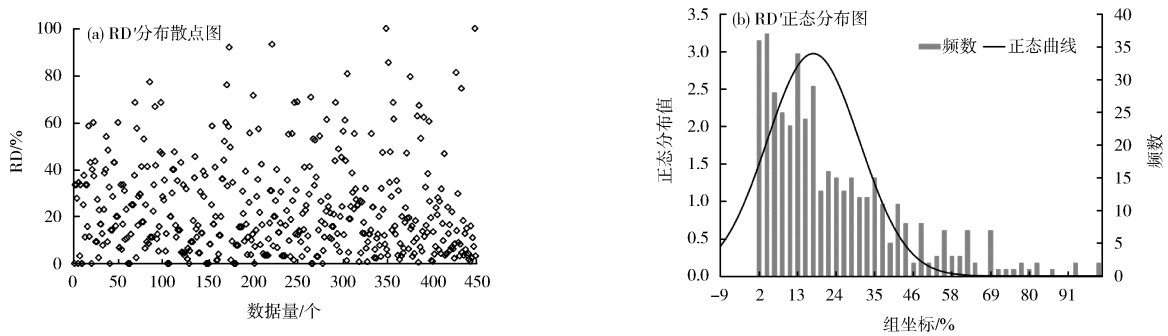


图 2 实验室间相对偏差分布

表 4 不同置信度下不同质量比梯度实验室间相对偏差统计

置信度	$\omega < 0.1 \text{ mg/kg}$				$0.1 \text{ mg/kg} \leq \omega < 0.4 \text{ mg/kg}$				$\omega \geq 0.4 \text{ mg/kg}$			
	平均值	中位值	最大值	RD'	平均值	中位值	最大值	RD'	平均值	中位值	最大值	RD'
80	17.73	16.67	40.00	12.19	13.99	12.53	36.36	10.06	9.65	7.19	26.47	7.09
85	19.20	17.22	42.86	13.10	15.57	13.33	44.00	11.64	10.78	8.27	29.71	8.19
90	20.46	22.69	47.37	13.93	17.47	14.29	54.84	13.80	12.13	8.68	38.27	9.69
100	24.44	22.89	77.27	18.12	22.54	15.94	99.95	20.47	17.42	11.03	99.91	20.31

以 85% 置信水平的数据为主要依据,在实际监测工作中,建议 RD' 的评价标准为:(1)  $\omega(\text{Cd}) < 0.4 \text{ mg/kg}$  时,实际样品明码样或标准样品测试  $\text{RD}' \leq 35\%$ ,实际样品盲样测试  $\text{RD}' \leq 40\%$ ; (2)  $\omega(\text{Cd}) \geq 0.4 \text{ mg/kg}$  时,实际样品明码样或标准样品测试  $\text{RD}' \leq 30\%$ ,实际样品盲样测试  $\text{RD}' \leq 35\%$ 。

### 2.3 土壤类型与相对偏差的关系

统计分析样本数量较多的黄棕壤、水稻土、暗棕壤和棕壤 4 种土壤类型样品的 RD 和 RD',同时与全部样本的 RD 和 RD' 进行比较(图 3、图 4)。

从 RD 来看,4 种类型土壤的 RD 平均值差异不大,但黄棕壤和暗棕壤的 RD 中位值明显高于水稻土和棕壤的 RD 中位值,其标准偏差(SD)相应也较高,平行比对测试结果较离散。从 RD' 来看,暗棕壤的 RD' 平均值和中位值明显较高,同时暗棕壤和棕壤的 SD' 较高,其平行比对测试结果较离散。综合来看,黄棕壤和水稻土的实验室内和室外相对偏差结果均较理想,暗棕壤和棕壤的结果较之存在一定的差异。

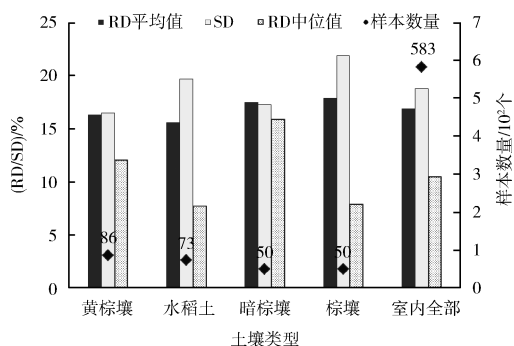


图 3 不同土壤类型的实验室内 RD 控制结果

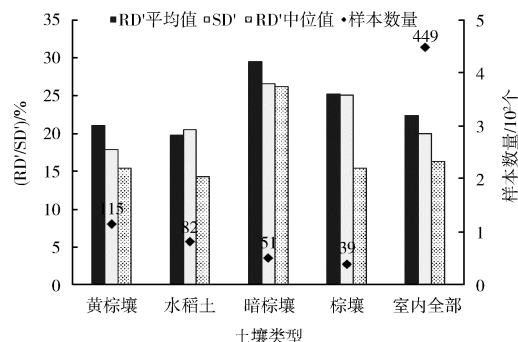


图 4 不同土壤类型的实验室内 RD' 控制结果

据此,可初步认为不同类型的土壤,其分析测试质量控制难度上略有差别,原因可能在于前处理过程中消解程度的差异。更深入的研究有待后续进一步完善。

### 2.4 与标准规范的对比

表 5 列出了我国现行环保与农业行业土壤环境监测技术规范和国家重大土壤专项技术文件中的精密度评价标准。从研究结果看,随着样品中 Cd 质量比的增加,相对偏差的降低程度没有其他标准或规范中那么明显。其原因可能是:(1) 监测方法或监测技术规范研究中,常常选用标准样品,本文采用的是实际土壤样品,且为人工制样,其样品的粒度和均匀性等不如标准样品好;(2) 本文样品量较大,质量比范围大,土壤类型多,来源广泛,且全部为盲样测试;(3) 测定样品全部为盲样,且为第一次报出的测试结果,没有考虑复测结果,也没有剔除数据,若为多次平行测定,应选用极差进行计算。由此可见,本文结论更符合实际土壤环境监测工作实际,有更广泛的适用性。

表 5 土壤中 Cd 监测平行样测定现行标准规范精密度控制指标汇总

$\omega / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	RD/%	RD'/%	数据来源与方法
$\omega < 0.1$	$\pm 35$	$\pm 40$	《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004) <sup>①</sup> (石墨炉原子吸收法)
$0.1 \leq \omega < 0.4$	$\pm 30$	$\pm 35$	
$\omega \geq 0.4$	$\pm 25$	$\pm 30$	
$\omega < 0.1$	$\pm 30$	$\pm 40$	《农田土壤环境监测技术规范》(NY/T 395—2012) (石墨炉原子吸收法和电感耦合等离子体质谱法)
$0.1 \leq \omega < 0.4$	$\pm 20$	$\pm 30$	
$\omega \geq 0.4$	$\pm 10$	$\pm 20$	
$\omega < 0.1$	$\pm 35$	$\pm 40$	《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规范》 (石墨炉原子吸收法和电感耦合等离子体质谱法)
$0.1 \leq \omega < 0.4$	$\pm 30$	$\pm 35$	
$\omega \geq 0.4$	$\pm 25$	$\pm 30$	
$\omega < 0.1$	$\pm 35$	$\pm 40$	《土壤环境监测实验室质量控制技术规范》 (石墨炉原子吸收法和电感耦合等离子体质谱法)
$0.1 \leq \omega < 0.4$	$\pm 30$	$\pm 35$	
$\omega \geq 0.4$	$\pm 25$	$\pm 30$	
$\omega < 0.1$	$\pm 35$	$\pm 40$	本研究推荐 (石墨炉原子吸收法和电感耦合等离子体质谱法) (注:明码样和标准样品可适度严格)
$0.1 \leq \omega < 0.4$	$\pm 35$	$\pm 40$	
$\omega \geq 0.4$	$\pm 30$	$\pm 35$	

①《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)的数据是相对标准偏差。

### 3 结论

(1) 实验室内 RD 的评价标准建议值为:  
① $\omega(\text{Cd}) < 0.4 \text{ mg/kg}$  时, 实际样品明码样或标准样品测试  $\text{RD} \leq 30\%$ , 实际样品盲样测试  $\text{RD} \leq 35\%$ ; ② $\omega(\text{Cd}) \geq 0.4 \text{ mg/kg}$  时, 实际样品明码样或标准样品测试  $\text{RD} \leq 25\%$ , 实际样品盲样测试  $\text{RD} \leq 30\%$ 。

(2) 实验室间 RD' 的评价标准建议值为:  
① $\omega(\text{Cd}) < 0.4 \text{ mg/kg}$  时, 实际样品明码样或标准样品测试  $\text{RD}' \leq 35\%$ , 实际样品盲样测试  $\text{RD}' \leq 40\%$ ; ② $\omega(\text{Cd}) \geq 0.4 \text{ mg/kg}$  时, 实际样品明码样或标准样品测试  $\text{RD}' \leq 30\%$ , 实际样品盲样测试  $\text{RD}' \leq 35\%$ 。

(3) 不同土壤类型下的相对偏差控制结果存在一定差异, 此问题尚需进一步研究。

#### [参考文献]

[1] 王文宝, 王小春, 滕颖, 等. 江苏省不锈钢产业集聚区土壤重

(上接第 21 页)

### 3.2 建议

(1) 废气 VOCs 排放浓度还与处理前废气浓度有关, 因此要说明处理工艺与废气排放浓度的关系, 还应测定废气处理工艺处理效率;

(2) 在原料调查中发现, 苯、甲苯、二甲苯等传统溶剂正在被乙酸丁酯、乙酸乙酯、丁酮、丁酯等含氧 VOCs 类溶剂替代, 但是在过去源谱调查工作中, 这部分化合物检测常常被遗漏。因此在今后源谱检测工作中, 应加强此类目标物的检测;

(3) 在实际监测结果中出现了氯代烃类, 但是都未在原料表中出现, 可能由于在废气处理过程中出现了某种因素未纳入监测考虑, 无法准确说明处理工艺与排放特征的关系。建议加强处理工艺与排放特征的一一对应关系的研究, 作为 VOCs 源谱库的基础参数。

#### [参考文献]

[1] 莫梓伟, 邵敏, 陆思华. 中国挥发性有机物 (VOCs) 排放源成分谱研究进展 [J]. 环境科学学报, 2014, 34 (9): 2179

金属污染评价与分析 [J]. 环境监控与预警, 2010, 2 (5): 40 - 43.

[2] 张琪, 沈志群, 江峰琴. 钢丝绳产业区重金属对土壤 - 农产品的复合污染及生态风险评价 [J]. 环境监控与预警, 2013, 5 (6): 45 - 48.

[3] 陆泗进, 王业耀, 何立环. 某集中式饮用水源地保护区土壤重金属监测与评价 [J]. 中国环境监测, 2017, 33 (3): 1 - 7.

[4] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行): GB 15618—2018 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.

[5] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 (试行): GB 36600—2018 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.

[6] 王宇游, 夏新, 米方卓, 等. 《土壤环境质量标准》中六种重金属测定精密度控制指标研究 [J]. 土壤通报, 2014, 45 (6): 1500 - 1504.

[7] 夏新, 陈纯, 米方卓, 等. 原子荧光法测定土壤中砷的质量控制评价标准研究 [J]. 中国环境监测, 2015, 31 (3): 19 - 23.

- 2189.

[2] 张桂芹, 姜德超, 李曼, 等. 城市大气挥发性有机物排放源及来源解析 [J]. 环境科学与技术, 2014, 37 (S2): 195 - 200.

[3] 高宗江. 典型工业涂装行业 VOCs 排放特征研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015.

[4] 区润桦. 汽车生产喷涂工艺中挥发性有机物的排放特征研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2010.

[5] EPA Method TO - 15, Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially - prepared canisters and analyzed by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS) [S]. 1999.

[6] WADDEN R A, UNO I, WAKAMATSU S. Source discrimination of short - term hydrocarbon samples measured aloft [J]. Environmental Science & Technology, 1986 (20): 473 - 483.

[7] SCHEFF P A, WADDEN R A, BATES B A, et al. Source fingerprints for receptor modeling of volatile organics [J]. JAPCA, 1989 (39): 469 - 478.

[8] VEGA E, MUGICA V, CARMONA R O, et al. Hydrocarbon source apportionment in Mexico city using the chemical mass balance receptor model [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34 (24): 4121 - 4129.

栏目编辑 李文峻