

建立土壤监测分析质量管理及评估体系的探讨

刘琳娟¹, 黄娟², 张晔霞¹, 陈秀梅¹, 陶云锋¹, 纪灵娟¹, 吴亚萍¹

(1. 江苏省南通环境监测中心, 江苏 南通 226006; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210019)

摘要:针对目前土壤监测分析方法、质控要求不统一的现状,从空白试验、标准曲线、精密度、准确度等方面,分析了在实际应用中存在的问题,提出构建统一的土壤环境监测质量管理体系和评估技术体系的建议,从而实现土壤环境质量监测分析活动的全要素溯源传递、全过程质量控制及技术评估,保障土壤监测数据的科学性、准确性和可比性,与新的管理要求相匹配。

关键词:土壤;环境监测;质量管理;评估体系

中图分类号:X833

文献标志码:C

文章编号:1674-6732(2019)03-0058-05

Discussion on Establishing Quality Management and Evaluation System of Soil Monitoring and Analysis

LIU Lin-juan¹, HUANG Juan², ZHANG Ye-xia¹, CHEN Xiu-mei¹, TAO Yun-feng¹, JI Lin-xian¹, WU Ya-ping¹

(1. Jiangsu Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226006, China; 2. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210019, China)

Abstract: In view of no unified method for soil monitoring and analysis and quality requirements, we analyzed the problems existing in the practical application from the aspects of blank experiments, standard curves, precision, accuracy, etc. We propose to establish a unified monitoring and quality control system for the soil environment, so as to ensure the traceability, quality control and technical evaluation of all elements in the monitoring and analysis of the quality of the soil environment, to guarantee the scientific, accurate and comparable data of soil monitoring, and to match the new management requirements.

Key words: Soil; Environmental monitoring; Quality management; Evaluation system

随着《土壤污染防治行动计划》的实施以及《关于省以下环保机构监测监察执法垂直管理制度改革试点工作的指导意见》(中办发〔2016〕63号)的发布,土壤环境监测质量管理与质量控制体系较以往有了较大的变化。为了确保土壤监测分析数据的客观准确,更好地指导省以下土壤环境监测工作,亟需建立与新管理要求相匹配的土壤环境监测质控体系。

目前,土壤环境监测分析依据的方法标准包含国家标准、环境监测行业标准、农业和林业标准等,有的分析项目由于没有正式标准文本,可供参照的质控要求比较分散^[1]甚至是空白。另外,各监测机构在完成土壤监测任务后,缺少科学、统一的质量管理体系,不便于省级监测机构在本行政区域内统一实施统计评估及质量管理等技术工作。因此加强内部质量控制,科学应用外部质控手段,建立

全面、有效的土壤监测分析质量管理和评估技术体系^[2],对实现土壤环境监测分析活动全要素溯源传递、全过程质量控制^[3]尤为重要。

1 土壤环境监测质控存在问题分析

1.1 方法标准来源不齐

方法标准的分散性和时间性无法满足目前土壤背景点监测分析的需求。2018年国家生态环境监测方案中规定了67个土壤监测项目,其中理化4项、无机61项、有机2项。这67个项目目前可依据的方法标准包含了国家标准、环境监测行业标准,也有农业、林业、地质标准等,而多数无机元素

收稿日期:2019-03-13;修订日期:2019-04-08

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(1811)

作者简介:刘琳娟(1979—),女,高级工程师,本科,主要从事环境监测仪器分析工作。

的测定只有参考文献,并无现行标准,因此,依据不同的行业标准来分析全国 2 500 个土壤背景点^[4]的环境质量,存在一定的局限性。且在现行的国家标准中有的还是 20 年前出台的。使用时间跨度很大的标准,会出现质控措施要求不全面或不一致的情况,不能客观地进行技术评估,数据的可比性和准确性较差。

1.2 质控要求不一致

土壤监测质控措施包含了全程序空白、标准曲线、精密度、准确度等^[5],而目前 67 个土壤监测项目可供参考的方法依据里的质控措施不一致。例如,《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法第 1 部分:土壤中总汞的测定》(GB/T 22105.1—2008)中规定了全程序空白至少 2 个,缺少浓度要求,精密度要求是相对偏差 $\leq 12\%$,准确度要求是相对误差 $\leq 5\%$;《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解原子荧光法》(HJ 680—2013)中规定了全程序空白至少 2 个,浓度要求低于测定下限,精密度和准确度的要求只有每批次个数的规定,缺少相对偏差和相对误差的要求。2 种标准方法对于选择原子荧光法测定汞的质控要求不一致,后期技术评估更无法统一。

1.2.1 全程序空白要求不一致

采用全程序空白^[6]试验的目的是排除测试过程中可能存在的一些干扰因素。目前空白试样的制备方式有以下几种:(1)不加土壤样品,用纯水同步样品的制备过程制备空白试样。如《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)、《土壤 水溶性氟化物和总氟化物的测定 离子选择电极法》(HJ 873—2017)等;(2)用石英砂代替样品,同步制备空白试样。如《土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法》(HJ 923—2017)、《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 784—2016)等;(3)无空白试样制备的具体描述。如《GB/T 22105.1—2008》、《土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法》(GB/T 14550—2003)等。

1.2.2 标准曲线要求不一致

除了个别项目采用电极法和容量法外,在采用分光光度法的项目中,对于标准曲线点的数量要求基本一致,即除零点外不少于 5 个点。相关系数要求 ≥ 0.995 ,如《HJ 923—2017》;有的标准要求相关系数 ≥ 0.999 ,如《土壤 阳离子交换量的测定 三氯

化六氨合钴浸提-分光光度法》(HJ 889—2017);有的仅要求每 20 个样品使用中间点进行 1 次连续校准,相对误差 $\leq 20\%$,如《HJ 784—2016》。

1.2.3 精密度要求不一致

各标准方法中对于平行双样的定义和相关要求也各异。有的标准要求每批次(< 10 个)或每 10 个样品至少 10% 的样品做重复消解步骤,但无相对偏差要求,如《HJ 680—2013》;有的标准要求每批(最多 20 个)应做平行样,但对具体比例无明确说明,如《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 835—2017);有的标准有相对偏差要求,但对频次等无明确要求,如《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第 2 部分:土壤中总砷的测定》(GB/T 22105.2—2008);还有的标准则给出了不同范围内的相对偏差要求,如《土壤干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613—2011)、《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780—2015)等。

1.2.4 准确度要求不一致

对于土壤样品测试准确度的判定目前通过标样和样品的加标回收来实现,加标回收率^[7]的测定是实验室内经常用于自控的一种质量控制技术。如《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2009)中缺少对加标回收率的规定;有的标准只有标准样品规定(除容量法、重量法、电极法)加标回收率需在标准值范围内,如《HJ 680—2013》;有的标准只规定了加标回收率的范围限值,缺少加标量和加标方式的描述,如《HJ 873—2017》;还有的标准则给出不同加标水平对应不同回收率范围以供参考,如《HJ 835—2017》等。

2 土壤环境监测质量评估体系建议

2.1 质量评估体系建立原则

2.1.1 全面且突出重点原则

评估技术体系^[8]的建立首先应尽可能地将影响土壤监测分析要素的所有质量管理环节全部识别出来,按类对土壤监测分析的全要素、全过程按批次质控的方式提出要求,同时又能按有机、无机、理化的不同分析项目,选择有代表性的关键指标进行重点评估。

2.1.2 适用性原则

质量评估体系的质控要求应考虑以下 2 个方

表 2 土壤汞元素测定的质控要求

方法	全程序空白		校准曲线		精密度		准确度		数据填报形式	
	个数	浓度	点数	频次	个数	最大允许相对偏差	个数	要求	单位	有效位数
《HJ 680—2013》	每批样品至少制备 2 个	低于方法测定下限	7 个	每批样品测定时须同时绘制标准曲线	在每批次 (< 10 个) 或每 10 个样品中, 至少做 10% 样品的重复消解		根据批量大小, 每批样品需测定 1~2 个含目标元素的标准物质	测定结果必须在可控范围内	mg/kg	< 1 mg/kg 时, 保留小数点后 3 位; > 1 mg/kg 时, 保留 3 位有效数字
《GB/T 22105.2—2008》	每批样品至少制备 2 个以上空白溶液		6 个			在重复条件下, 获得的 2 次独立测定结果的相对偏差 ≤ 7%		相对误差的绝对值 ≤ 5%	mg/kg	保留 3 位有效数字

表 3 砷元素测定的质控要求

全程序空白		校准曲线		精密度		有证标样		数据填报形式	
个数	要求	点数	个数	最大允许相对偏差/%	个数	相对误差	单位	有效位数	
2 个	相对偏差 ≤ 50%	4~6 个不同浓度的标准溶液	样品数的 10%	1~10 mg/kg, 20%; 10~100 mg/kg, 10%; > 100 mg/kg, 20%	每批要带至少 1 个有证标样	测定结果必须在可控范围内	mg/kg	3 位	

2.3.2 质量评估体系框架

根据质量体系的基本要求, 量化评价质量管理工作指标符合性要求, 定期评价质量管理是否具有保持持续适用和有效的手段和方法, 从而形成完整的质量管理评估体系。

有了相对统一和完整的质控要求, 相关主管部

门通过评价体系的运用, 能在某项具体工作中, 对样品分析过程中内、外部的质控进行评价, 加强系统化管理, 掌握和了解各监测机构实施质量控制的水平和情况, 促进质量管理水平的提高。土壤监测项目质量评估指标体系具体见表 4。

表 4 质量评估指标体系框架

类别	项目	分析方法	一级评估指标	二级评估指标
理化	pH 值	《HJ 962—2018》土壤 pH 值的测定 电位法	精密度 准确度	相对偏差 标样值
	有机质	《NY/T 1121.6—2006》土壤检测 第 6 部分: 土壤有机质的测定	精密度 准确度	允许绝对相差 标样值
	阳离子交换量	《HJ 889—2017》	校准曲线 准确度	相关系数 标样值
	水分	《HJ 613—2011》	精密度	相对偏差
无机	铜、铅、锌、镉、铬、镍	原子吸收分光光度法	空白 校准曲线 精密度 准确度	检出限 相关系数 相对偏差 相对误差
	汞、砷、硒、铋、锑、碲	原子荧光法	空白 校准曲线 精密度 准确度	检出下限 相关系数 相对偏差 相对误差
	钠、钾、铷、镁、钙、锶、钡、铝、镓、铈、钷、钍、铀、钒、钇、铟、铊、铋、镉、汞、铁、钴、锰、钼、钽、铅、锡、铜、锌、镍、铬	X 荧光分光光度法	校准曲线 精密度 准确度	相关系数 相对偏差 相对误差

续表

类别	项目	分析方法	一级评估指标	二级评估指标		
无机	镉、钎、钐、铈、钷、铷、铊、铉、铀、钍、钽、铍、铟、铊、铉、铀、钍、钽、铍	电感耦合等离子体质谱法	空白	检出限		
			校准曲线	相关系数		
			精密度	相对偏差		
			准确度	相对误差		
			氟	离子选择电极法	空白	检出限
					校准曲线	相关系数
	精密度	相对偏差				
	硼	电感耦合等离子体发射光谱法	准确度	加标回收率		
			空白	相对误差		
			校准曲线	检出限		
			精密度	相关系数		
准确度			相对偏差			
有机	有机氯 多环芳烃	气相色谱-质谱法 高效液相色谱法	空白	检出限		
			校准曲线	相关系数		
			精密度	相对偏差		
			准确度	加标回收率		

3 结语

(1) 针对土壤监测分析方法构建了质量管理体系和评估技术体系。其中,质量控制体系重点包含空白、校准曲线、精密度、准确度等实验室内、外部质控环节;评估技术体系主要包括质量管理工作符合性的量化评价考核指标。

(2) 立足土壤监测分析全程序质量管理理念,对于土壤监测方法标准中质量控制体系不完整或体系欠缺基础标准^[9]等问题,进行了分类归纳,对测试的关键环节,按照批次质控,构建了协调有序的土壤环境监测质量管理体系,有助于管理部门后期对结果的统计与工作质量评估。

(3) 质量管理体系和评估技术体系的建立进一步强化了土壤监测分析全程序质量管理,有助于在具体工作中落实质量控制措施,使其有据可依,更能在有效性和全面性方面得到完善,进而提高监测数据的准确性。

[参考文献]

[1] 许园园. 河流和湖库沉积物重金属监测质量控制体系的构建

及应用实践—以柳江支流和大王滩为例[D]. 广西:广西大学,2017.

[2] 马建宏. 农田土壤环境质量监测中的质量保证和质量控制体系研究[D]. 南京:南京农业大学,2006.

[3] 杨琦. 浅谈土壤污染环境的质量控制和评价方法[J]. 南方农机,2018(21):92.

[4] 环境保护部.“十三五”土壤环境监测总体方案[Z]. 2017.

[5] 刘源源. 土壤污染状况调查汞元素监测的质量保证与质量控制[J]. 能源与环境,2015(2):62.

[6] 夏新,姜晓旭,邹家素,等. 环境监测分析方法标准制修订技术导则(HJ 168—2010)对土壤环境监测标准制修订适用性探讨[J]. 环境监控与预警,2018,10(6):28-31.

[7] 宋树成,郭如侠. 浅谈样品加标回收率[J]. 水科学与工程技术,2011(4):92-93.

[8] 刘瑞儒,黄荣怀,李军靠. 教育技术专业(本科)教学质量评估指标体系的建立[J]. 电化教育研究,2005(7):13.

[9] 马莉娟,付强,姚雅伟. 我国环境监测方法标准体系的现状与发展构想[J]. 中国环境监测,2018,34(5):31-32.

栏目编辑 王湜 谭艳