

网络优先数字出版时间: 2016-08-26

【DOI】10.13657/j.cnki.gxkxyxb.20160826.001

网络优先数字出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/45.1075.N.20160826.1048.002.html>

广西环境检测实验室土壤重金属检测能力验证*

Guangxi Environmental Laboratorial Proficiency Testing for Heavy Metals in Soil

黄小佳, 许园园**, 卢秋, 邓敏军

HUANG Xiaojia, XU Yuanyuan, LU Qiu, DENG Minjun

(广西壮族自治区环境监测中心站, 广西南宁 530028)

(Guangxi Zhuang Autonomous Region Environmental Monitoring Center, Nanning, Guangxi, 530028, China)

摘要:【目的】了解广西环境检测实验室检测土壤中重金属砷(As)、铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)的能力。【方法】采用分割水平对样品进行检测,并利用四分位稳健统计方法对广西33个实验室的检测能力进行评价。【结果】32家实验室完成汞、铅、镉、砷4个项目的检测,1家实验室完成铅、镉2个项目的检测。砷的检测满意率81.3%,铅的检测满意率75.8%,镉的检测满意率66.7%,汞的检测满意率71.9%。32家完成4个检测项目的实验室中有18家检测结果满意,满意率56.25%。【结论】广西环境检测实验室具备较好的土壤重金属检测能力。

关键词:能力验证 重金属 检测能力

中图分类号:S153 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2016)04-0294-05

Abstract:【Objective】To understand Guangxi environmental laboratorial capabilities of testing heavy metals such as Arsenic, Lead, Cadmium and Mercury. 【Methods】With split level sample design and robust statistics, 33 laboratories' testing capabilities were evaluated. 【Results】32 laboratories had completed the testing for Mercury, Lead, Cadmium and Arsenic, and 1 laboratory had completed the testing for Lead and Cadmium. The satisfaction rates of heavy metals testing were: 81.3% for Arsenic, 75.8% for Lead, 66.7% for Cadmium and 71.9% for Mercury. 18 of 32 laboratories which completed 4 testing items were evaluated as satisfaction, and the satisfaction rate was 56.25%. 【Conclusion】Guangxi environmental testing laboratories had decent capabilities of testing heavy metals.

Key words: proficiency test, heavy metals, detection capability

0 引言

【研究意义】随着我国工业的迅速发展,土壤重金属污染日益严重^[1-3]。土壤中的重金属不能被降解,易通过食物链在植物、动物、人体内累积,对生态系统和人体健康有严重威胁^[4-5]。因此,如何准确分析土壤重金属含量,为管理者和决策者提供参考依据,已成为环境监测机构的首要任务。【前人研究进展】环境检测实验室能力验证的目的是为了确定其是否具备检测能力,确保实验室维持较高的检测水

收稿日期: 2016-04-15

作者简介: 黄小佳(1981—),男,工程师,主要从事环境监测研究工作。

* 环保公益性行业科研专项项目(201309050)和自治区特聘专家岗位项目(10-108-27H)资助。

** 通信作者: 许园园(1985—),女,工程师,主要从事环境监测与质量控制研究, E-mail: 81690246@qq.com。

平,是判断和监控实验室检测能力的重要手段^[6-8],如生活饮用水中铁、锰检测能力验证^[9]、饮料中铜检测能力验证^[10]、药品中水分检测能力验证^[11]等。

【本研究切入点】广西环境检测实验室对土壤中重金属砷(As)、铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)的检测的能力验证未见有过报道。**【拟解决的关键问题】**了解广西环境检测实验室对土壤中 As、Pb、Cd、Hg 的检测能力,采用分割水平样品设计和四分位稳健统计对广西 33 个实验室的检测能力进行评价。

1 材料与方法

1.1 实验室选择及样品发放

广西共有 35 个实验室参加本次能力验证。为了保证能力验证公正客观,也为了保护实验室的权益,对每个实验室均赋予一个代码 1~35,统计分析结果均以代码给出。

能力验证采用分割水平样品设计,向每个实验室发放 2 种检测样品各 1 瓶。检测样品采用玻璃瓶分装,由国家地质实验测试中心配制,均匀性良好,并从技术上确认各实验室的检测浓样之间不存在显著性差异。

1.2 重金属检测方法选择

目前已发布的土壤重金属检测方法主要有分光光度法、原子吸收分光光度法(AAS)、冷原子吸收法(CV-AAS)、原子荧光法(AFS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等。本次能力验证不限定检测方法,各实验室按照日常检测程序进行检测。

1.3 统计分析评价方法

能力验证采用分割水平样品检测、四分位稳健统计技术^[12-13]。主要统计参数:实验室结果数量(N)、中位值(M)、标准四分位间距(NIQR)、上四分位值(Q_3)、下四分位值(Q_1)、稳健变异系数(Robust CV)、最小值(Min)、最大值(Max)、极差(Range)、标准化和(S)、标准化差(D)。计算公式: $ZB_i = [S_i - \text{中位值}(S)] / \text{IQR}(S) \times 0.7413$; $ZW_i = [S_i - \text{中位值}(D)] / [\text{IQR}(D) \times 0.7413]$ 。

利用 Z 比分数对实验室的能力进行判定,判定的标准分为 3 种情况:(1) $|Z| \leq 2$ 表示结果满意;(2) $2 < |Z| < 3$ 表示结果有问题(结果可疑);(3) $|Z| \geq 3$ 表示结果不满意(结果离群值)。

2 能力验证结果

35 个报名实验室有 33 个实验室按时提交结

果,其中 32 家实验室完成汞、铅、镉、砷 4 个项目,1 家实验室完成铅、镉 2 个项目。从检测结果分布看,整体数据近似于正态分布。

2.1 主要稳健统计参数

表 1 结果显示,Pb 的 a 样中位值与配制值一致,其余被测组分的 a、b 样的中位值与配制值的相对偏差范围为 0.4%~1.6%,说明本次能力验证所得中位值与配制值基本一致。

表 2 结果显示,各样品稳健变异系数介于 3.18%~9.88%,可见参加本次比对的实验室数据分散程度小,集中度较高,也表明这些项目检测水平的差距较小,整体分析水平较高。

表 1 分析结果中位值与样品配制值的相对偏差

Table 1 Analyzed the relative deviation between the position value and the sample preparation value in test results

检测项目 Test items	检测结果 Test results		
	中位值 Median	配制值 Preparing value	相对偏差 Relative deviation (%)
As 样品 a Sample a	11.7	11.8	0.4
	样品 b Sample b	15.4	15.8
Pb 样品 a Sample a	28.0	28.0	0.0
	样品 b Sample b	39.0	40.0
Cd 样品 a Sample a	0.150	0.155	1.6
	样品 b Sample b	0.105	0.106
Hg 样品 a Sample a	0.057 2	0.058	0.7
	样品 b Sample b	0.073 5	0.075

2.2 实验室总体能力

表 3 结果显示,32 个完成 4 个检测项目的实验室中有 18 个实验室检测结果满意,满意率 56.2%,表明广西环境检测实验室具备较强的土壤检测能力。

从表 4 可以看出:(1)4 个项目实验室间 Z 比分数(ZB)满意率为 66.7%~90.6%,实验室内 Z 比分数(ZW)满意率为 84.4%~90.9%。(2)4 个项目实验室间 Z 比分数(ZB)满意率排序为 $As > Pb > Hg > Cd$,实验室内 Z 比分数(ZW)满意率排序为 $Pb > As > Cd > Hg$ 。表明,各参加能力验证的实验室检测 As、Pb 的能力较强,检测 Hg 的能力一般,检测 Cd 的能力较差,有待提高。

表2 主要稳健统计参数

Table 2 The main parameters of robust statistics

	检测项目 Test items	结果数 Number	中位值 Med	标准化 IQR Norm IQR	稳健变异系数 Robust CV(%)	最小值 Min	最大值 Max	极差 Range
As	样品 a Sample a	32	11.7	0.54	4.59	11.0	13.6	2.60
	样品 b Sample b	32	15.4	0.59	3.85	11.9	17.7	5.80
	标准化和 Norm sum	32	19.1	0.79	4.12	16.7	22.1	5.44
	标准化差 Norm difference	32	2.76	0.18	6.65	0.141	3.182	3.041
Pb	样品 a Sample a	33	28.0	0.89	3.18	5.22	36.6	31.4
	样品 b Sample b	33	39.0	1.93	4.94	5.03	43.8	38.8
	标准化和 Norm sum	33	48.2	1.52	3.15	7.25	53.4	46.1
	标准化差 Norm difference	33	8.06	1.52	18.9	0.134	10.2	10.0
Cd	样品 a Sample a	33	0.150	0.015	9.88	0.00	1.25	1.25
	样品 b Sample b	33	0.105	0.004	4.24	0.000	0.830	0.830
	标准化和 Norm sum	33	0.182	0.012	6.61	0.000	1.471	1.471
	标准化差 Norm difference	33	0.030	0.009	29.3	0.000	0.297	0.297
Hg	样品 a Sample a	32	0.057 2	0.003 8	6.58	0.018 0	0.692	0.674
	样品 b Sample b	32	0.073 5	0.005 5	7.46	0.020 0	0.573	0.553
	标准化和 Norm sum	32	0.092 1	0.003 8	4.17	0.027	0.894	0.868
	标准化差 Norm difference	32	0.012 0	0.003 3	27.4	0.000 6	0.084 1	0.083 6

表3 实验室的总体能力状况统计

Table 3 Participating laboratories general statistical survey

检测项目 Test items	上报结果数 Reported number	满意结果 Satisfactory results		有问题结果 Questionable results		不满意结果 Dissatisfactory results	
		结果数 Number	满意率 Satisfaction rate(%)	结果数 Number	可疑率 Questionable rate(%)	结果数 Number	不满意率 Dissatisfactory rate(%)
As	32	26	81.3	4	12.5	2	6.3
Pb	33	25	75.8	1	3.0	7	21.2
Cd	33	22	66.7	1	3.0	10	30.3
Hg	32	23	71.9	3	9.4	6	18.8
全部四项 All four	32	18	56.2	/	/	/	/

表4 各项目检测结果汇总

Table 4 Summary of test results for each item

Z 比分数 z-score	As		Pb		Cd		Hg	
	结果数 Number	比例 Proportion(%)	结果数 Number	比例 Proportion(%)	结果数 Number	比例 Proportion(%)	结果数 Number	比例 Proportion(%)
$ ZB \leq 2$	29	90.6	26	78.8	22	66.7	25	78.1
$2 < ZB < 3$	1	3.1	1	3.0	1	3.0	1	3.1
$ ZB \geq 3$	2	6.3	6	18.2	10	30.3	6	18.8
$ ZW \leq 2$	28	87.5	30	90.9	28	84.8	27	84.4
$2 < ZW < 3$	3	9.4	0	0.0	1	3.0	2	6.3
$ ZW \geq 3$	1	3.1	3	9.1	4	12.1	3	9.4

2.3 检测方法分析

从表5结果可以看出,参加能力验证的实验室

所用检测方法主要有原子吸收分光光度法(AAS)、化学法、原子荧光法(AFS)、电感耦合等离子体质谱

法(ICP-MS)、冷原子吸收法(CV-AAS)等。其中采用 AAS 检测 Pb 和 Cd 的实验室均为 29 家,占比 87.9%;采用 AFS 法检测 As 和 Hg 的实验室分别为 29 家和 27 家,占比分别为 90.6%和 84.4%。可以看出,AAS 法检测 Pb 和 Cd,AFS 法检测 As 和

表 5 检测方法统计

Table 5 Statistical test methods

结果评价 Evaluation of results	As			Pb		Cd		Hg		
	AFS	化学法 Chemical method	ICP-MS	AAS	ICP-MS	AAS	ICP-MS	AFS	CV-AAS	ICP-MS
满意 Satisfactory	23	2	1	22	3	19	3	17	6	0
有问题 Problematic	4	0	0	4	0	1	0	2	0	1
不满意 Dissatisfactory	2	0	0	3	1	9	1	6	0	0

3 结论

砷的能力验证结果表明,原子荧光法为广西实验室采用最多的检测方法,且准确度和精密度较高^[14]。化学法虽然操作过程较为复杂,但能保证数据的准确度和精密度,也是一种经典方法。铅和镉的能力验证结果表明,原子吸收法在广西实验室占主导地位,ICP-MS 法尽管在检测过程准确度和精密度较高^[15-16],但该方法对实验人员素质要求也高,因此,需提高实验室人员检测水平。同时,镉的结果满意率在四个项目中最低,在今后的工作中,需进一步提高仪器设备、人员素质。汞的能力验证结果表明,原子荧光法作为经典方法依然被大部分实验室使用,而冷原子吸收法^[17-18]测定准确度高,且仪器操作相对比 ICP-MS 相对简单,已被越来越多实验室使用。

总之,本次能力验证较全面的展现了广西环境检测实验室土壤重金属的检测能力,大部分实验室已具备较好的土壤重金属检测能力。

参考文献:

[1] 吕建树,张祖陆,刘洋,等.日照市土壤重金属来源解析及环境风险评价[J].地理学报,2012,67(7):971-984.
LU J S,ZHANG Z L,LIU Y,et al.Sources identification and hazardous risk delineation of heavy metals contamination in Rizhao city [J].Acta Geographica Sinica,2012,67(7):971-984.

[2] 张小敏,张秀英,钟大洋,等.中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究[J].环境科学,2014,35(2):692-703.

Hg 等经典检测方法仍然被绝大多数实验室采用,且检测结果满意率较高。其中有 6 家实验室用 CV-AAS 法检测 Hg,满意率为 100%,可见,用 CV-AAS 法检测 Hg 能够满足日常工作的要求。

ZHANG X M,ZHANG X Y,ZHONG T Y,et al.Spatial distribution and accumulation of heavy metal in arable land soil of China [J].Environmental Science,2014,35(2):692-703.

[3] 钟晓兰,周生路,李江涛,等.长江三角洲地区土壤重金属污染的空间变异特征—以江苏省太仓市为例[J].土壤学报,2007,44(1):33-40.
ZHONG X L,ZHOU S L,LI J T,et al.Spatial variability of soil heavy metals contamination in the Yangtze river delta—A case study of Taicang City in Jiangsu Province[J].Acta Pedologica Sinica,2007,44(1):33-40.

[4] 宋伟,陈百明,刘琳.中国耕地土壤重金属污染概况[J].水土保持研究,2013,20(4):293-298.
SONG M,CHEN B M,LIU L.Soil heavy metal pollution of cultivated land in China[J].Research of Soil and Water Conservation,2013,20(4):293-298.

[5] 樊霆,叶文玲,陈海燕,等.农田土壤重金属污染状况及修复技术研究[J].生态环境学报,2013,22(10):1727-1736.
FAN T,YE W L,CHEN H Y,et al.Review on contamination and remediation technology of heavy metal in agricultural soil[J].Ecology and Environmental Sciences,2013,22(10):1727-1736.

[6] 吴忠祥.实验室能力验证中的分割水平检测样品与稳健统计技术[J].中国环境监测,2003,19(4):8-10.
WU Z X.Split-lever test sample and robust statistical techniques in laboratory proficiency testing[J].Environmental Monitoring in China,2003,19(4):8-10.

[7] 邢建,池靖,徐琳.开展实验室能力验证是环境监测质量管理的重要环节[J].现代测量与实验室管理,2006,14(3):44-46.

- XING J, CHI J, XU L. Conducting laboratories proficiency testing is a key link of environmental monitoring quality management[J]. *Advanced Measurement and Laboratory Management*, 2006, 14(3):44-46.
- [8] 施敏敏. 论环境监测站的能力验证工作[J]. *北方环境*, 2013, 25(11):184-186.
- SHI M M. A brief analysis on the ability verification in environmental monitoring station[J]. *Northern Environmental*, 2013, 25(11):184-186.
- [9] 田佩瑶, 项新华, 赵素娟, 等. 生活饮用水中铁和锰检测能力验证结果与检测方法分析[J]. *卫生研究*, 2010, 39(4):522-524.
- TIAN P Y, XIANG X H, ZHAO S J, et al. Analysis of the results and methods on proficiency testing of determination of Fe, Mn in drinking water[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2010, 39(4):522-524.
- [10] 陶健, 蒋炜丽, 冯波, 等. 饮料中铜含量检测能力验证计划结果的稳健统计分析[J]. *食品科技*, 2011, 36(5):291-294.
- TAO J, JIANG Y L, FENG B, et al. Testing results of the determination of copper in drinks analyzed by the robust statistical techniques[J]. *Food Science and Technology*, 2011, 36(5):291-294.
- [11] 陆明, 沈漪, 孙梦宇, 等. 药品中水分测定的实验室能力验证[J]. *药物分析杂志*, 2014, 34(12):2235-2239.
- LU M, SHEN Y, SUN M Y, et al. Laboratory proficiency testing for moisture determination in pharmaceuticals[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2014, 34(12):2235-2239.
- [12] 中国合格评定国家认可委员会. GB/T15483.1-1999 利用实验室间比对的能力验证 第一部分:能力验证计划的建立和运作[S]. 北京:中国标准出版社, 1999.
- China National Accreditation Service for Conformity Assessment. GB/T15483.1-1999 Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons-Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes[S]. Beijing: Standards Press of China, 1999.
- [13] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL02:2006 能力验证结果的统计处理和评价指南[S]. 北京:中国标准出版, 2006.
- China National Accreditation Service for Conformity Assessment. CNAS-GL02:2006 Guidance on Statistic Treatment of Proficiency Testing Results and Performance Evaluation[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [14] 甘杰, 许晶, 余江, 等. 微波消解-原子荧光光谱法同时测定土壤中痕量砷和汞[J]. *四川环境*, 2010, 29(6):25-27.
- GAN J, XU J, YU J, et al. Determination of arsenic and mercury in soil by microwave digestion and atomic fluorescence spectrometry[J]. *Sichuan Environment*, 2010, 29(6):25-27.
- [15] 袁静. 微波消解-ICP-MS 测定土壤和底泥中的 12 种金属元素[J]. *中国环境监测*, 2012, 28(5):96-98.
- YUAN J. Determination of 12 metals in soil and sediment by microwave digestion and ICP-MS[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2012, 28(5):96-98.
- [16] 王晓晖, 张玉玲, 王琳, 等. 微波消解-ICP-MS 测定土壤样品中的重金属离子[J]. *光谱实验室*, 2008, 25(6):1183-1187.
- WANG X H, ZHANG Y L, WANG L, et al. Determination of heavy metal ions in soil by ICP-MS with microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2008, 25(6):1183-1187.
- [17] 马微. 金汞齐富集-冷原子吸收光谱法测定土壤中的总汞[J]. *土壤通报*, 2013, 44(4):889-891.
- MA W. Determination of total mercury in soils by gold amalgam trap-cold atomic absorption spectrophotometry[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(4):889-891.
- [18] 路新燕, 陈纯, 高勇, 等. 固体进样-冷原子吸收法直接测定土壤中总汞[J]. *中国环境监测*, 2016, 32(3):107-109.
- LU X Y, CHEN C, GAO Y, et al. Determination of mercury with multi-point calibration curve in soil by direct analyzer with solid sampling[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2016, 32(3):107-109.

(责任编辑:尹 闯)