

自制模拟样及留样复测的质控技术探讨

黄懿敏

(上海市嘉定区环境监测站, 上海 201822)

摘要:介绍了环境监测标准滤膜、标准滤筒、模拟降尘的制备方法、使用方法、实际效果。阐述了滤膜中铅、土壤样品、底泥(沉积物)、污水厂处理污泥等留样的来源、必要性及作用。探讨了滤膜中铅留样复测质控的评判依据。

关键词:环境监测;自制模拟样;质控;判据

中图分类号:X830.5

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2014)02-0032-03

The Exploration of Quality Control Technology about Self-preparation of Simulated Samples and Redetermination of Remaining Samples

HUANG Yi-min

(Jiading District Environmental Monitoring Station, Shanghai, 201822, China)

Abstract: The preparation, application and using result of standard filter membrane, standard filter cartridge and simulated dust-fall in Environmental Monitoring were introduced. The source, necessity and function of self-controlling material such as lead in filter membrane, soil sample, substrate sludge (sediment) and so on were expounded. The judgement basis for redetermination of lead in filter membrane was discussed.

Key words: Environmental monitoring; Self-controlling material; Quality control; Judgement basis

有证环境标准样品自20世纪80年代开始研制以来,发展成水、气、土壤、细菌等不同领域,目前已有成百上千种标准样品,这些有证标准样品具有良好的稳定性、均匀性、量值的溯源性,在质量控制、项目开发、能力验证等方面发挥了很大的作用。

然而标准样品与环境监测的领域相比,样品的基体、种类和浓度范围还相当有限,同时对标准样品过度依赖的质控模式会造成质量控制工作的空白区或盲点,造成质量控制评价体系单一。需建立不同监测领域、监测方法、质量控制技术手段甚至不同监测环节的质量控制体系,改进过度依赖结果的质量控制思路,强化过程和全程序的质量控制^[1]。

1 自制模拟样

1.1 标准滤膜

1.1.1 制备方法

通过X光看片机挑选均匀、无缺陷的滤膜若干张,在天平室干燥器内,天平室温度控制在(20±5)℃,湿度控制在45%~55%,平衡24h,称重。

每张滤膜非连续称重10次以上,求每张滤膜的平均值作为该张滤膜的原始重量,即“标准值”^[2]。

1.1.2 使用方法

每次称空白或尘滤膜的同时,称量两张“标准滤膜”,若标准滤膜称出的重量在原始重量±5mg(大流量)或±0.5mg(中流量)范围内,则认为该批样品滤膜称量合格,数据可用。否则应检查引起称量不合格的原因,如保存的标准滤膜是否已破损;称量环境条件是否符合温湿度要求;天平重新进行外校和内校,排除天平故障;滤膜平衡时间是否已达到24h等,并重新称量该批样品滤膜。

1.1.3 实际效果

天平室一般都设置于北面,上海地区冬天只能尽量达到温度的要求,梅雨季节湿度大,即使24h开空调和去湿机仅能达到湿度的最低要求,所以滤膜应放在干燥器内。(标准滤膜应每次不断称量,不断修正“标准值”,是动态的模拟样品。根据实

收稿日期:2013-07-31;修订日期:2013-09-30

作者简介:黄懿敏(1966—),男,工程师,本科,从事环境监测和质量管理工作的。

际工作经验,大流量($>4\text{ g}$)可以控制在标准滤膜 $\pm 2\text{ mg}$,中流量($>0.4\text{ g}$)可以控制在标准滤膜 $\pm 0.2\text{ mg}$ 以内。自制标准滤膜的准确度、精密度高以对天平、环境条件、平衡时间进行全程序质量控制。)

1.2 标准滤筒

1.2.1 制备方法

挑选经过针孔检查和滤筒恒重处理的滤筒,编好号码,用去离子水或蒸馏水稍湿润,放入烘箱。 105°C 恒温烘干 1 h ,装入专用的玻璃称量瓶,放入干燥器内,冷却至室温,称量,再烘干至恒重。重复以上步骤,每个滤筒非连续恒重称重 10 次以上。求出 10 次恒重的平均值,即可作为标准空白滤筒^[3]。

1.2.2 使用方法

将样品滤筒与 2 个标准空白滤筒(用去离子水或蒸馏水稍湿润,模拟烟气湿度对滤筒的影响,以尽可能接近采样情况)同步烘干、冷却,直至恒重。当标准空白滤筒与 10 次恒重的平均值相差 $\pm 0.5\text{ mg}$ 时,表明该批采样滤筒的称量结果质量可控,数据可靠。

1.2.3 实际效果

同步模拟样品湿度,特别是水膜除尘,消除烘干时间、冷却时间,消除分析环境温湿度等因素,根据实际工作经验,可以控制在 $\pm 0.2\text{ mg}$ 以内,必要时可以做正负误差的修正。既可用于分析人员内控,也可作为实验室质控部门抽查监督样。

1.3 降尘模拟样

1.3.1 制备方法

取环境土壤样品若干,拣出杂质,经粗磨、细磨成 60 目或 100 目均可,待用。有土壤样品的实验室中可轻易取得留样。装入称量瓶,在 150°C 烘箱内烘 $3\sim 4\text{ h}$,蒸发水分及易挥发物质,然后放入干燥器备用。准确称量经烘干处理的土壤,放入集尘缸(降尘筒),加入约 100 mL 蒸馏水制成降尘模拟样。

1.3.2 使用方法

降尘模拟样与降尘样品一起分析,即将缸壁的尘粒全量转移至烧杯,蒸发,再转移到瓷坩埚,称量并恒重,最后计算出增量^[4]。

1.3.3 质量控制指标

作为它控措施,质控室定期发放降尘内控盲样。根据多年经验,一般模拟降尘样品 $<5\text{ t}/(\text{km}^2\cdot\text{月})$,相对误差 $<2.5\%$;模拟降尘样品 $>5\text{ t}/(\text{km}^2\cdot\text{月})$,相对误差 $<2.0\%$,见表1,表明该批降尘筒的测定质量可控,数据可靠,否则应检查分析过程存在的问题。

表1 降尘模拟样实例分析

降尘模拟样/ ($\text{t}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{月}^{-1}$)	计算出增 量/g	准确称量 值/g	相对误 差/%	结果 判定
4.0	0.075 5	0.073 8	2.3	合格
6.0	0.106 6	0.104 8	1.7	合格
10.0	0.174 5	0.172 0	1.5	合格
12.0	0.210 8	0.207 0	1.8	合格

1.4 自制模拟样判据

自制模拟样控制环节、保存条件、有效使用次数及有效性判据见表2。

表2 自制模拟样控制环节、保存条件、有效使用次数、有效性判据

自制模拟样类型	标准滤膜	标准滤筒	降尘
控制环节	天平、温湿度、恒重平衡时间	天平、温湿度、恒重烘干、冷却过程	天平、温湿度、恒重尘粒全程序转移过程
保存条件	常温、密实袋、防止破损	常温、密实袋、防止破损	现用现配
有效使用次数	不限	不限	一次性
有效性判据	可动态调整参考值大流量 $\pm 5\text{ mg}$ 以内,中流量 $\pm 0.5\text{ mg}$ 以内	可动态调整参考值 $\pm 0.5\text{ mg}$ 以内,必要时可修正	模拟降尘样品 $<5\text{ t}/(\text{km}^2\cdot\text{月})$,相对误差 $<2.5\%$;模拟降尘样品 $>5\text{ t}/(\text{km}^2\cdot\text{月})$,相对误差 $<2.0\%$

2 各种样品留样

2.1 滤膜中铅质控样来源

用滤膜采集大气环境中TSP, PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 样品,一般采用 $1/4$ 张滤膜消解,根据浓度选择火焰原子吸收法或石墨炉原子吸收法测定。即使实验室内平行样共用去 $1/2$ 张滤膜,还剩下 $1/2$ 张滤

膜,质量控制部门及时收集,只需将采集面对折保存在密实袋或保鲜袋,在 1 a 内作为留样复测,以盲样形式加入每月的大气环境分析。

2.2 其他内控样来源

全国环境土壤调查、新农村土壤调查、多年的

专题调查、污水处理厂等国控污染源监测,积累了大量的土壤样品、底泥(沉积物)、污水厂处理污泥,采样量通常为1~2 kg,经风干、粗磨、细磨等制成60~100目的样品。每个样品分析只用去了数十克,历年存放各类样品数百种,编号完整,保存完好,样品信息及分析数据在档案中可查。实验室质量控制部门只需按基体类别和浓度,有选择地发放密码样,用留样复测对分析人员进行质量监控。

2.3 留样(质控样)的必要性与作用

对于滤膜中铅等重金属标准物质,国家环境标样所还没推出,中国疾病预防控制中心目前只有303,304两个标准物质,浓度梯度不多;环保部ESS系列土壤标样所断档;地矿部GSS系列土壤标样尽管有8个,但部分是北方矿区样品,基体组成和重金属含量与分析样品不在同一数量级。因为适合条件的标准样品数量太少,分析人员内控使用它,实验室质量控制部门作为它控也使用,盲样变成“明样”,渐渐失去质量监控的意义。

分析者应根据被测样品选用合适的标样。标样的结构、组分、含量水平尽可能与待测样品一致或近似。如果和标样在化学性质和基体组成上差异过大,由于未能排除基体干扰,用标样作为测定标准将会产生一定的误差^[5]。自制模拟样品或留样复测,无疑待测样品与原样结构、组分、含量水平相当一致,甚至本身是原样品的一部分,样品是固体或载体是固体,具有均匀性、稳定性和长期保存性(采样、制备过程规范)。标准样品经过灭菌处理,经均匀性、稳定性、定值等检验,及数理统计,具有量值传递的优势。自制模拟样品或留样复测属内部质控样品,虽非有证标准样品,但作为实验室内控样品,它的重复性、再现性也是合格实验室所追求的目标。

对留样进行复测,与滤膜标样、土壤标准样品联合使用,借此评估分析人员所测样品是否受控,是否达到规定的精密度和准确度。

2.4 留样的质控评价判据

留样复测在时间上有别于室内平行双样,在空间上也有别于实验室间比对,质控评价判据可以参

考又不能简单复制室内和室间双样测定值的相对偏差。标准土壤质控评价判据可参考文献[6]。这些质控评价判据是通过大量实验室数据归纳出来的,但以前相当多的标准方法中缺少质控评价判据。各实验室可根据采样和分析水平制定适合本实验室质控评价判据,表3为本实验室TSP滤膜中铅的留样复测质控评判的依据,以供参考。

表3 TSP滤膜中铅留样复测质控评价判据

m (1/4张滤膜铅)/ μg	相当于定容25.0 mL 分析 ρ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	留样复测相对 偏差/%
$m \leq 5$	$\rho \leq 0.2$	$\leq 25 \sim 30$
$5 < m \leq 15$	$0.2 < \rho \leq 0.6$	≤ 20
$15 < m \leq 30$	$0.6 < \rho \leq 1.2$	≤ 15
$30 < m$	$1.2 < \rho$	≤ 10

3 结语

综上所述,通过自制标准滤膜、标准滤筒和模拟降尘可控制环境条件、平衡时间、烘干冷却过程及尘粒转移过程,自制模拟样品有其不可替代性。制定TSP滤膜中铅留样复测质控评价判据,探索不同的质量控制体系,有助于判断数据的可靠性,扭转围绕有证环境标准样品质量控制指标一刀切的思想,建立多层次质控评价判据,探讨强化过程和全程序的质量控制技术。

[参考文献]

- [1] 夏新. 浅谈强化环境监测质量管理体系建设[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(1): 2.
- [2] GB/T 15432-1995 环境空气 总悬浮颗粒物的测定(重量法)[S].
- [3] 李阳春, 舒彩凤. 烟尘监测时采样滤筒的质量控制[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(1): 50.
- [4] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 202.
- [5] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 62.
- [6] HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范[S].

(栏目编辑 周立平)