

田衍, 杨珺, 孙自杰, 等. 矿区污染场地土壤重金属元素分析标准样品的研制[J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 82–88.
TIAN Kan, et al. Preparation of Soil Certified Reference Materials for Heavy Metals in Contaminated Sites[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 82–88. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11–2131/td. 2017. 01. 012】

矿区污染场地土壤重金属元素分析标准样品的研制

田衍, 杨珺, 孙自杰, 周裕敏, 邢书才, 封跃鹏
(环境保护部标准样品研究所, 国家环境保护污染物计量和标准样品研究重点实验室, 北京 100029)

摘要: 我国工矿开采区及周边地区已出现土壤重污染区和高风险区, 这些区域是土壤环境监测的重要区域, 但在实际环境监测中缺乏基体和污染特征相一致的污染场地土壤重金属元素分析标准样品。本文针对土壤重污染区和高风险区污染特征及实际环境监测需求, 采集我国南方红壤区采矿企业周边的典型农田土壤, 按照 GB/T 15000 导则和相关标准研制了污染场地土壤重金属元素分析标准样品。采集的土壤样品经低温烘干、研磨、筛分、混匀和辐照灭菌等加工处理, 分层随机抽取 20 瓶子样进行均匀性研究, 结果表明由均匀性引起的相对不确定度在 0.27% ~ 2.1% 之间, 样品均匀性良好, 最小取样量为 0.20 g。稳定性研究采用 X 射线荧光光谱法, 数据评价采用趋势分析法, 室温避光保存条件下, 在 12 个月稳定性跟踪考察期间样品未观察到不稳定变化趋势, 由稳定性引起的相对不确定度在 0.06% ~ 2.1% 之间。经 13 家有资质的实验室选用两种以上不同原理的高准确度方法对标准样品中 21 种元素 (Ag、Al、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Ti、Tl、V、Zn) 联合定值, 不确定度由定值不确定度 (u_{char})、瓶间均匀性不确定度 (u_{bb}) 和长期稳定性不确定度 (u_{ls}) 合成, 除 Se 外, 其余元素的相对扩展不确定度均小于 7%。该标准样品被批准为国家实物标准样品 (GSB 07–3272—2015), 可用于分析方法验证或南方红壤区采矿及洗选企业周边土壤样品中重金属监测的质量控制。

关键词: 污染场地土壤; 重金属; 标准样品; 中国南方红壤区

中图分类号: S151.93; O614 **文献标识码:** A

土壤标准样品是具有足够均匀、稳定并充分确定了污染物特性量值的土壤样品, 是保证土壤监测数据量值准确可比的实物标准和技术工具, 在土壤监测和污染调查等工作中发挥着重要作用, 可用于土壤监测工作中的校准仪器、方法验证、量值传递和质量控制与保证等^[1–3]。近年来, 美国国家标准与技术研究院 (NIST)、欧盟样品与测量研究院 (IRMM)、英国政府化学家实验室 (LGC) 及我国地质部门等研究机构致力于土壤重金属环境标准样品的研究, 目前市场上已有几十种土壤重金属标准样品可供选择, 涉及沙土、黏土、壤土等多种类型土壤。我国环保系统在 20 世纪 80 年代研制了 ESS 系列土壤标准样品, 基质为栗钙土、棕壤、红壤和褐土, 用于土壤环境背景值调查等研究工作^[4]。2013 年, 环境保护部发布的《中国土壤环境保护政策》指出, 在工矿开采区及周边地区已出现土壤重污染区和高风险区, 对人类健康造成了严重威胁。对污染场地的重金属监测是土壤环境监测的重要内容^[5–7], 为提高土壤环境监测的数据准确性, 选择基质性质和污染水平相近的标准样品进行质量控制非常关键^[3, 8–9]。目前, 已研制的 GBW07419、GBW07418 等土壤重金属元素分析标准样品, 由于研制目的不同, 重金属污染水平低, As、Pb、Cd 等土壤环境质量严格控制的指标均低于国家土壤标准规定的限值, 很难满足高风险污染场地重金属监测对土壤污染水平或样品基体的需求, 尤其是随着《土壤污染防治行动计划》的出台以及土壤污染状况详查等工作的开展, 各类监测实验室对接近实际污染水平土壤标准样品的需求更加迫切。

现针对土壤重污染区和高风险区, 本文以我国

收稿日期: 2016–02–24; 修回日期: 2016–09–29; 接受日期: 2016–12–28
基金项目: 国家环境标准制修订项目 (2012–60)
作者简介: 田衍, 博士, 主要从事国家环境标准样品研制工作。E-mail: kantian2006@126.com。

南方红壤区受采矿洗选企业污染的典型农田土壤为原料样品,研制了污染场地土壤重金属元素分析标准样品。详细介绍了土壤重金属元素分析标准样品的制备与定值,对 GB/T 15000 系列标准样品导则未作具体技术规定的土壤标准样品的均匀性及稳定性元素的选择及未检验元素不确定度评价等方面进行了探讨,对今后同类标准样品的研制具有参考价值 and 借鉴意义,研制的标准样品可丰富我国土壤环境标准样品体系,为土壤环境监测和质量管理等工作提供计量支撑。

1 实验部分

1.1 仪器

电感耦合等离子体质谱仪 (DRC - e, 美国 PerkinElmer 公司);原子荧光光谱仪 (AF - 610A, 北京瑞利分析仪器有限公司);X 射线荧光光谱仪 (AXIOS, 荷兰帕纳科公司);原子吸收分光光度计 (AA800, 美国 PerkinElmer 公司)。

石墨消解仪 (ED36, 莱伯泰科有限公司);压片机 (ZHY401/601A, 北京众合创业科技发展有限公司);精密电子天平 (AE240, 瑞士 Mettler - Toledo 公司, 精度 0.1 mg)。

1.2 标准样品和主要试剂

29 个元素 (Al、Sb、As、Ba、Be、B、Cd、Ca、Cr、Co、Cu、Fe、Pb、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、P、K、Se、Si、Ag、Na、Sr、Ti、Sn、V、Zn) 混合标准溶液 (Ag 为 5 mg/L, 其余元素为 20 mg/L, Accustandard 公司);Hg (100 mg/L, 环境保护部标准样品研究所);土壤和沉积物质控样 (GBW07430、GBW07449、GBW07312 和 GBW07366, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制)。

硝酸和盐酸 (MOS 级, 北京化学试剂研究所);氢氟酸 (优级纯, 国药集团化学试剂有限公司);高氯酸 (优级纯, 天津市东方化工厂)。

1.3 采样点的选择

湖南省郴州市被誉为“中国有色金属之乡”,郴州市苏仙区观山洞村、下白水村和珠江桥村为采选矿区,因污水浇灌和选矿灰尘逸散等原因,土壤重金属污染严重,是《重金属污染综合防治十二五规划》列出的重金属污染重点区域。该区域的土壤类型为我国南方地区分布较广的红壤,选择作为标准样品原料样品的采集区域有较高的代表性和典型性。

为对采样地区的重金属等污染状况进行初步评估,在正式采样前,在采样区的农田内预设 6 个采样

点采集试验小样进行分析测试,分析元素为《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)规定了限值的 8 个元素 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Hg,对照《土壤环境质量标准》中的二级标准,结果表明观山洞村 As、Cd 和 Pb 污染特征明显,内梅罗污染指数最大,因此选为采样点。

1.4 样品采集与制备

采样深度为 0 ~ 20 cm,共采集土壤 200 kg。采集的样品除去砾石、植物根茎及其他杂物后,在 80℃ 烘干机内烘干 48 h,检测水分含量 < 1%。样品用陶瓷球磨机研磨后用 75 μm 土壤标准筛筛分,样品过筛率大于 99%。收集筛下得到的 - 75 μm 样品在混匀机中混匀 24 h,在混匀机中不同部位抽取 25 份样品,对其中的 Al、Ba、Cr 和 Cu 等 11 个重金属元素采用 X 射线荧光光谱法进行均匀性初检,检测结果表明样品间分析结果的 RSD 最大为 2.1%,说明样品已经混匀,均匀性良好。将混匀的样品分装入棕色带盖玻璃样品瓶中,每瓶装样 45 g,共计分装 2000 瓶,其余样品在塑料大桶室温保存备用。瓶装样品采用⁶⁰Co 辐照灭菌,辐照剂量为 20 KGy,灭菌后菌落总数 < 10 CFU/g,样品在室温下保存。

1.5 样品前处理和分析测试

四酸消解 (盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸):按照《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB T 17138—1997)中的消解方法消解土壤样品。称取 0.2 g 土壤样品 (精确至 0.0002 g) 于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿后依次加入 10 mL 盐酸和 10 mL 硝酸,在石墨消解仪上低温加热消解样品,待继续蒸发至仅剩 3 mL 时,取下稍冷,然后加入 10 mL 氢氟酸,加盖后于石墨消解仪上中温加热。2 h 后开盖加热除硅。最后加入 2 mL 高氯酸,当加热至冒浓厚白烟时,加盖,使黑色有机碳化物分解。待消解管壁的黑色有机物消失后,开盖驱赶高氯酸冒白烟并蒸至内容物呈黏稠不流动状。最后用 1% 稀硝酸冲洗内壁及消解管盖,温热溶解残渣,冷却后定容于 50 mL 容量瓶中。按同样步骤做样品空白。

硝酸 - 高氯酸消解:称取 2 g 土壤样品 (精确至 0.0002 g) 于 50 mL 高型烧杯中,用少量水润湿,加入 10 mL 浓硝酸摇匀,盖上表面皿,置于电热板上 60℃ 低温加热分解。待剧烈反应停止后,打开表面皿,加入 2 mL 高氯酸,再盖上表面皿,在 95 ~ 100℃ 加热 0.5 h 后,打开表面皿,蒸至刚冒白烟,加入 5 mL 盐酸,将溶液移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度并摇匀。按同样步骤制作样品空白。

王水消解:按《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)和《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)中的消解方法消解土壤样品。称取1.0 g土壤样品(精确至0.0002 g)于50 mL具塞比色管中,加少许水润湿样品,加入50%的王水10 mL,摇动比色管混合均匀,浸泡过夜,次日在水浴中加热2 h,期间摇动数次,取下冷却,加水稀释至标线,摇匀,放置澄清,上清液备测。按同样步骤做样品空白。

直接压片:样品直接在压片机上压片,采用塑料环镶边,压力30 t保压25 s。

样品按表1的分析方法进行分析测试。

2 结果与讨论

2.1 均匀性检验

均匀性是标准样品的重要基本属性之一。由标准样品均匀性引入的不确定度采用单因素方差分析法评估。即在检测方法的重复性水平很好的情况下,瓶间均方($MS_{\text{间}}$)大于瓶内均方($MS_{\text{内}}$),由标准样品均匀性引入的不确定度(u_{bb})评价公式为^[10]:

$$u_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{MS_{\text{间}} - MS_{\text{内}}}{n}}$$

在均匀性检测分析方法的重复性欠佳的情况下,即当 $MS_{\text{间}}$ 接近或小于 $MS_{\text{内}}$ 时,采用下式估计瓶间由标准样品均匀性引入的不确定度(u'_{bb})^[11]。

$$u'_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{MS_{\text{内}}}{n}} \sqrt{2/\nu_{\text{内}}}$$

式中: n 为每个样品平行测定次数; $\nu_{\text{内}}$ 为自由度。

均匀性检验和标准样品定值对分析方法的技术要求不完全相同,均匀性检验的目的在于检查样品中重金属的均匀程度,而不是为了测量样品中重金属的真实含量。因此,均匀性检验所选用的分析方法重点是保证有良好的精密度^[12-13]。土壤样品一般采取消解后用仪器分析法进行分析测试,由于经过冗长、繁复的前处理过程,检验结果反映的可能不仅是样品均匀程度,也与样品前处理及分析过程引入的误差相关。样品的均匀性检验采用的前处理和分析方法见表1。

土壤样品一般选择不易均匀的代表性元素进行均匀性检验^[9],同时选择一些不同含量范围和具有不同物理化学特性的组分以保证未检特性的均匀性

检验处于同样的受控状态。本次均匀性检验对21个定值元素中的18个元素进行了均匀性检验,检验指标包括在样品采样及研磨过程中易受铁器和高铝研磨球影响的Fe和Al元素,且覆盖高、中、低含量元素范围。从制备的约2000瓶样品中分层随机抽取20瓶样品,每瓶样品平行制备2个子样进行分析测试,均匀性检验结果见表2。可见,均匀性相对不确定度最大为2.1%,说明样品的均匀性良好。对未进行均匀性检验的Ag、Be和Cr元素,其均匀性不确定度分量,按已进行均匀性不确定度评估元素中的最大相对不确定度分量考虑,即取Mo的均匀性相对不确定度2.1%, u_{bb} 为该元素的定值总平均值与2.1%的乘积。

表1 土壤样品的前处理和分析方法
Table 1 Pretreatment and analysis methods of the soil sample

元素	前处理方法	分析方法
Ba, Cd, Co, Mn, Mo, Pb, Sb, Ti, Tl, V, Zn	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	ICP-MS
Ni	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	GFAAS
As, Hg	王水水浴	AFS
Fe	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	FAAS
Se	硝酸-高氯酸	AFS
Cu, Al	直接压片	XRF

注:ICP-MS—电感耦合等离子体质谱法;GFAAS—石墨炉原子吸收光谱法;AFS—原子荧光光谱法;FAAS—火焰原子吸收光谱法;XRF—X射线荧光光谱法。

表2 均匀性检验结果
Table 2 Homogeneity tests of the reference materials

元素	总均值	最小值	最大值	RSD (%)	u_{bb} (mg/kg)	相对 u_{bb} (%)
Al	7.45	7.36	7.57	0.90	0.063	0.85
As	290	286	295	0.99	1.5	0.50
Ba	310	299	320	1.6	3.3	1.1
Cd	3.20	3.11	3.25	1.3	0.029	0.90
Co	11.3	11.1	11.6	1.4	0.08	0.67
Cu	72.5	71.9	74.2	0.77	0.20	0.27
Fe	4.59	4.51	4.68	0.79	0.021	0.46
Hg	0.238	0.227	0.247	2.2	0.0032	1.4
Mn	2320	2230	2400	1.9	24	1.1
Mo	2.87	2.72	3.01	2.7	0.059	2.1
Ni	30.7	29.7	32	2.5	0.42	1.4
Pb	964	930	990	1.5	9.2	0.96
Sb	18.4	18.1	18.9	1.2	0.13	0.70
Se	0.887	0.858	0.909	1.6	0.0084	0.95
Ti	3780	3610	3920	1.8	42	1.2
Tl	2.11	2.06	2.15	1.1	0.014	0.66
V	86.8	81.4	90.4	2.4	1.20	1.3
Zn	511	494	539	1.9	6.4	1.3

注:Al和Fe的计量单位为%,其余元素的计量单位为mg/kg。

一般情况下,样品粒度(均匀性)是影响最小取样量最主要的因素。何红蓼等^[14]研究表明,在 200 目水平下,土壤标准样品的最小取样量可降至 25 mg。最小取样量是标准样品均匀性检验时所使用的取样量^[12],本研究均匀性检验在取样量为 200 mg,这与目前国内外土壤标准样品的最小取样量基本一致^[15]。

2.2 稳定性检验

稳定性检验一般选择最不容易稳定的代表性元素进行评估^[16]。对于土壤类标准样品代表性组分的选择,各研制单位在实际工作中有较大差异。一般来说应选择其中有代表性的易挥发元素,其次是选取具有不同物理化学特性的组分。为了比较全面地评估土壤标准样品的稳定性,对土壤样品中 As、Al、Ba、Cu、Co、Fe、Mn、Ni、Pb、Ti、V 和 Zn 等 12 个元素进行稳定性检验。稳定性检验是在一定时间间隔内通过对样品的多次测量完成,要求分析方法再现性良好,X 射线荧光光谱法具有再现性良好的特点,因此所有元素均采用 X 射线荧光光谱法进行稳定性检验。在样品制备完成后的 0、2、5、9、12 个月对标准样品的稳定性进行检验。每次分层随机抽取检测样品瓶数不少于 3 瓶,每瓶样品平行分析 2 次,以 3 瓶样品测定平均值作为该时间点稳定性监测结果。

土壤类标准样品稳定性评价模型主要有趋势分析法和方差分析法^[17-19]。趋势分析法的特性量值和样品稳定时间直接相关,能反映出量值随时间的变化趋势,因此稳定性评价采用趋势分析法。通过比较斜率的绝对值 $|b_1|$ 和 $t_{1-\alpha,n-2} \times s(b_1)$ 的大小,考察斜率 b_1 的显著性。如果 $|b_1| < t_{1-\alpha,n-2} \times s(b_1)$,抽检特性在检验期间是稳定的;如果 $|b_1| \geq t_{1-\alpha,n-2} \times s(b_1)$,则认为抽检特性在检验期间存在不稳定的可能性。稳定性监测结果见表 3,由表 3 统计计算结果可见,在室温避光保存条件下,Zn 元素虽斜率 $|b_1| > t_{1-\alpha,n-2} \times s(b_1)$,但结果的相对极差仅为 0.57%,且未观察到不稳定趋势。Pb 在 99% 置信水平上和其余元素在 95% 置信水平上的斜率是不显著的,即标准样品在研制期间未观察到不稳定性。标准样品研制完成后继续进行稳定性检验。

对于未进行稳定性检测的元素,其稳定性不确定度分量,按照已进行稳定性不确定度评估元素中的最大相对不确定度分量考虑,即 Ag 等 8 个元素由稳定性引起的相对不确定度按照 Co 的相对不确定度 2.1% 考虑^[20]。

表 3 标准样品稳定性检验结果

Table 3 Stability tests of the reference materials

元素	总均值	RSD (%)	b_0	b_1	$s(b_1)$	$t_{1-\alpha,n-2} \times s(b_1)$	u_{ls} (mg/kg)	相对 u_{bb} (%)
Al	7.42	0.40	7.42	0.0007	0.00349	0.0111	0.042	0.58
As	317	0.52	318	-0.212	0.149	0.474	1.8	0.61
Ba	353	0.42	353	0.035	0.173	0.550	2.1	0.64
Co	16	0.99	16	0.0021	0.0185	0.0588	0.23	2.1
Cu	72.6	0.55	72.8	-0.028	0.044	0.139	0.53	0.74
Fe	4.88	0.22	4.89	-0.0014	0.00101	0.0032	0.012	0.25
Mn	2610	0.18	2613	-0.800	0.283	0.900	4	0.16
Ni	28.7	0.57	28.8	-0.0290	0.0093	0.0294	0.11	0.37
Pb	985	0.25	988	-0.470	0.108	0.497	1.3	0.13
Ti	4330	0.21	4331	0.16	1.06	3.37	13	0.33
V	103	0.53	103	-0.029	0.062	0.197	0.75	0.84
Zn	530	0.25	531	-0.260	0.024	0.075	0.3	0.06

注:Al 和 Fe 的计量单位为%,其余元素的计量单位为 mg/kg。

2.3 数据处理与不确定度评定

2.3.1 测试数据统计处理

13 家实验室参加协作定值,其中地质系统 6 家,环保系统 4 家,商业化检测实验室 3 家。定值测试方法的选择力求采用不同原理的可靠方法进行测试,每种成分的测试方法基本要求两种以上^[13,16]。

按照 GB/T15000.3—2008 的要求对测量结果进行统计处理。数据组数及前处理和分析方法见表 4。共收集 13 家实验室 281 组平均值数据,数据汇总后首先进行技术审查,去除明显的不合理数据后分别采用 Grubbs、Cochran 和 Dixon 准则对实验室组内、组间数据精度和平均值进行检验。剔除异常数据后的全部数据采用偏度/峰度法进行正态性检验。经 Grubbs 准则和 Dixon 准则检验,两种方法检验后均离群的数据予以剔除;经 Cochran 准则查得的统计离群值,和 Cochran 检验发现的方差可疑值和离群值,经判断后决定其取舍。

281 组平均值数据中技术审查剔除离群值 15 组,占总数的 5.3%,Dixon 检验共计剔除 4 个数据组,占总数的 1.4%,有效数据占数据组数的 93.2%。由表 4 可见,每个定值组分的数据有效组数均大于 8 组,且采用两种以上不同原理的分析方法进行定值。剔出异常值后结果均呈正态或近似正态分布。

2.3.2 标准值与不确定度

样品的总不确定度主要由标准样品定值的不确定度(u_{char})、长期稳定性引起的不确定度(u_{ls})和均匀性引起的不确定度(u_{bb}),以公式 $u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{ls}}^2}$ 合成,使用扩展不确定度 $U_{\text{CRM}} = k \times u_{\text{CRM}}$ ($k=2$) 表示最终不确定度的值。标准样品的标准值及不确定度列于表 5。

表 4 数据组数及前处理和分析方法

Table 4 The number of data sets, pretreatment and analysis methods

元素	数据 总组数	数据 有效组数	样品前 处理方法	分析方法
Ag	11	8	a,b,c	ICP-MS, ICP-OES, ES, GFAAS
Al	13	10	b,d,e	ICP-MS, ICP-OES, ES, GFAAS, XRF, VOL
As	15	15	b,c	AFS, ICP-MS, ICP-OES, GFAAS, XRF
Ba	14	13	a,b	ICP-MS, ICP-OES, XRF
Be	13	13	a,b,e	ICP-MS, ICP-OES
Cd	13	13	a,b,e	ICP-MS, ICP-OES, GAAS
Co	13	13	a,b,e	ICP-MS, ICP-OES
Cr	13	12	a,b,e	ICP-MS, ICP-OES, FAAS
Cu	14	14	a,b,e	ICP-MS, ICP-OES, XRF
Fe	14	11	b,d,e	ICP-MS, ICP-OES, XRF, VOL, FAAS
Hg	14	12	c,f	AFS, CV-AAS
Mn	13	13	a,b,e	ICP-MS, ICP-OES
Mo	13	13	a,b,e	ICP-MS, ICP-OES
Ni	14	14	a,b,e	ICP-MS, ICP-OES, XRF
Pb	14	12	a,b,e	ICP-MS, ICP-OES, XRF, FAAS
Sb	15	14	a,b,c	ICP-MS, ICP-OES, XRF, AFS,
Se	12	9	b,c,e,g	ICP-MS, AFS
Ti	14	14	a,b,d,e	ICP-MS, ICP-OES, XRF, COL
Tl	12	12	a,b,e	ICP-MS, ICP-OES
V	13	13	a,b,e	ICP-MS, ICP-OES
Zn	14	13	a,b,e	ICP-MS, ICP-OES

注:a—盐酸+硝酸+氢氟酸;b—盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸;c—王水;
d—熔融;e—硝酸+氢氟酸+高氯酸;f—直接进样;g—硝酸+高氯酸。
ICP-MS—电感耦合等离子体质谱法;ICP-OES—电感耦合等离子体发射光谱法;XRF—X射线荧光光谱法;FAAS—火焰原子吸收光谱法;
GFAAS—石墨炉原子吸收光谱吸收;CV-AAS—冷原子吸收光谱法;
AFS—原子荧光光谱法;VOL—容量法;COL—分光比色法;ES—电弧原子发射光谱法。

表 5 标准样品的标准值及不确定度

Table 5 Certified values and uncertainties for soil reference materials

元素	标准值	不确定度 ($k=2$)	元素	标准值	不确定度 ($k=2$)
Ag	2.69	0.19	Mn	2460	70
Al ¹	7.22	0.18	Mo	3.24	0.21
As	297	11	Ni	29.7	1.3
Ba	326	11	Pb	971	34
Be	14.5	1.0	Sb	18.1	1.1
Cd	3.09	0.19	Se	1.09	0.18
Co	11.2	0.7	Ti	3970	130
Cr	63.6	4.1	Tl	2.05	0.13
Cu	71.8	1.5	V	89.3	3.3
Fe ¹	4.73	0.07	Zn	523	16
Hg	0.191	0.013			

注:Al 和 Fe 的计量单位为%,其余元素的计量单位为 mg/kg。

3 标准样品的溯源性

严格按照 GB/T 15000 系列标准样品工作导则及相关标准开展标准样品的研制工作,样品分析过程采用严格的质量控制措施,所使用的仪器设备和

计量器具经国家计量部门检定或校准,且在有效期内。在多家实验室、多分析方法定值测试中,优先选用标准或等效分析方法,采用国家标准样品绘制标准曲线,并使用土壤和沉积物质控样 GBW07430、GBW07449、GBW07312 和 GBW07366 进行质量控制,以监控定值测试全过程的质量,确保测试结果的可靠性,保证测试值具有可溯源性。

4 结论

采集我国南方红壤区采矿洗选企业周边的土壤,研制了土壤重金属元素分析标准样品,定值元素包括《重金属污染综合防治“十二五”规划》、《土壤环境质量标准》、《展览会用地土壤环境质量评价标准》(暂行)、《温室蔬菜产地环境质量评价标准》、《食用农产品产地环境质量评价标准》等规划和标准中的指标,共计 21 种。该土壤标准样品已被国家质量监督检验检疫总局批准为国家标准样品(GSB 07-3272-2015)。由于标准样品中 As、Cd、Pb 污染特征明显,且基质性质、目标组分的浓度水平和污染特征与实际环境样品具有较好的一致性,可作为南方红壤区受重金属污染特征明显的土壤环境监测质控样,为环境管理和环境监测提供支撑,也可用于对分析方法验证和实验室能力评价等工作。

致谢:除研制单位外,国家地质实验测试中心、国土资源部合肥矿产资源监督检测中心、河南省岩石矿物测试中心、湖北省地质实验研究所、辽宁省地质矿产研究院、核工业地质分析测试研究中心、北京新奥环标理化分析测试中心、北京中科联宏分析测试中心、谱尼测试科技股份有限公司、国家环境分析测试中心、上海市环境监测中心、天津市环境监测中心共 12 家实验室参加了该标准样品的协作定值,湖南省环境监测中心站协助完成土壤样品的采集,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所协助完成样品的制备,在此一并表示感谢!

5 参考文献

[1] 高爱国. 海洋沉积物标准物质体系建设[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2001, 21(3): 113-117.
Gao A G. Proposal for the construction of geochemical standard material system of marine sediments[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2001, 21(8): 113-117.
[2] 曹丹丹, 田文, 封跃鹏, 等. 土壤中有机氯农药残留分析用标准样品的制备[J]. 色谱, 2010, 28(5):

- 483-486.
- Cao D D, Tian W, Feng Y P, et al. Preparation of soil candidate reference materials for the analysis of organochlorine pesticides in soils[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2010, 28(5): 483-486.
- [3] 刘海萍, 鲁炳闻, 房丽萍, 等. 含13种有机氯农药土壤标准样品的研制[J]. 化工环保, 2016, 36(1): 110-114.
- Liu H P, Lu B W, Fang L P, et al. Preparation of soil reference material containing 13 organochlorine pesticides [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2016, 36(1): 110-114.
- [4] 陈超五. ESS系列环境土壤标样的研制[J]. 中国环境监测, 1990, 6(1): 23-26.
- Chen C W. Development of a series of environmental reference materials of ESS[J]. Environmental Monitoring in China, 1990, 6(1): 23-26.
- [5] 曾纪勇, 赵艳玲, 李建华, 等. 重金属工业污染场地再利用适宜性评价——以广东省东莞麻涌镇某污染场地为例[J]. 国土资源科技管理, 2013, 30(4): 28-33.
- Zeng J Y, Zhao Y L, Li J H, et al. Evaluation of recycling suitability of heavy metal industrial contaminated sites: A case study of mayong town in dongguan city [J]. Scientific and Technological Management of Land and Resources, 2013, 30(4): 28-33.
- [6] 吴运金, 何跃, 邓绍坡, 等. 污染场地土壤重金属空间异常值识别及其点源效应的分离[J]. 生态与农村环境学报, 2013, 29(6): 789-795.
- Wu Y J, He Y, Deng S P, et al. Identification of outliers of heavy metals in soil of a contaminated site and separation of point source effects [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2013, 29(6): 789-795.
- [7] 张长波, 李志博, 姚春霞, 等. 污染场地土壤重金属含量的空间变异特征及其污染源识别指示意义[J]. 土壤, 2006, 38(5): 525-533.
- Zhang C B, Li Z B, Yao C X, et al. Characteristics of spatial variability of soil heavy metal contents in contaminated sites and their implications for source identification [J]. Soils, 2006, 38(5): 525-533.
- [8] 房丽萍, 吴忠祥, 王伟, 等. 河流沉积物多环芳烃标准样品的制备与定值[J]. 岩矿测试, 2013, 32(5): 767-774.
- Fang L P, Wu Z X, Wang W, et al. Preparation and certification of river sediment reference material for polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5): 767-774.
- [9] 田芹, 吴淑琪, 佟玲, 等. 中国典型类型土壤中有机氯农药和多氯联苯成分分析标准物质的研制[J]. 岩矿测试, 2015, 34(2): 238-244.
- Tian Q, Wu S Q, Tong L, et al. Preparation of certified reference materials of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Chinese typical soil [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(2): 238-244.
- [10] van der Veen A M H, Linsinger P T, Pauwels J. Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Homogeneity study [J]. Accreditation and Quality Assurance, 2001, 6(1): 26-30.
- [11] Linsinger J T P, Pauwels J, van der Veen A M H, et al. Homogeneity and stability of reference materials [J]. Accreditation and Quality Assurance, 2001, 6(1): 20-25.
- [12] 韩永志. 标准物质的均匀性及其检验[J]. 化学分析计量, 2001, 10(3): 34-35.
- Han Y Z. The homogeneity and its test of a certified reference materials [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2001, 10(3): 34-35.
- [13] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会编著. GB/T 15000.3—2008 标准样品工作导则(3) 标准样品定值的一般原则和统计方法[M]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of P. R. C., Standardization Administration of the People's Republic of China, GB/T 15000.3—2008 Directives for the Works of Reference Materials (3)—General and Statistical Principles for Certification [M]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [14] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 等. 封闭压力酸溶-ICP-MS法分析地质样品中47个元素的评价[J]. 分析试验室, 2002, 21(5): 8-12.
- He H L, Li B, Han L R, et al. Evaluation of determining 47 elements in geological samples by pressurized acid digestion-ICP-MS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2002, 21(5): 8-12.
- [15] 王毅民, 王晓红, 何红蓼, 等. 地质标准物质的最小取样量问题[J]. 地质通报, 2009, 28(6): 804-807.
- Wang Y M, Wang X H, He H L, et al. The minimum sampling mass of geostandards reference materials [J]. Geological Bulletin of China, 2009, 28(6): 804-807.
- [16] 宋丽华, 郝原芳, 杨柳, 等. 地质标准物质的研制方法[J]. 地质与资源, 2013(5): 419-421.
- Song L H, Hao Y F, Yang L, et al. Preparation method of geochemical reference materials [J]. Geology and Resources, 2013(5): 419-421.
- [17] 孟凡敏, 阚莹. 标准物质稳定性不确定度的评估[J]. 计量学报, 2010, 31(5A): 112-114.
- Meng F M, Kan Y. Evaluation of the uncertainty contribution of instability for reference material [J]. Acta Metrologica Sinica, 2010, 31(5A): 112-114.

- [18] 孟凡敏,郭敬,阚莹.标准物质的稳定性探讨[J]. 计量技术,2011(5):21-23.
Meng F M,Guo J,Kan Y. Discussion on the stability of reference materials [J]. Measurement Technique, 2011 (5):21-23.
- [19] 国家质量监督检验检疫总局编著. JJF 1343—2012, 标准物质定值的通用原则及统计学原理[M]. 北京: 中国质检出版社,2012.
General Administration of Quality Supervision. Inspection

- and Quarantine of P. R. C. . JJF 1343—2012, General and Statistical Principles for Characterization of Reference Materials [M]. Beijing: China Zhijian Publishing House,2012.
- [20] 胡晓燕. 标准物质稳定性考察及评价[J]. 冶金分析, 2000,20(6):31-34.
Hu X Y. Evaluation and investigation on the stability of certified reference material[J]. Metallurgical Analysis, 2000,20(6):31-34.

Preparation of Soil Certified Reference Materials for Heavy Metals in Contaminated Sites

TIAN Kan, YANG Jun, SUN Zi-jie, ZHOU Yu-min, XING Shu-cai, FENG Yue-peng

(Institute for Environmental Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, State Key Laboratory of Environmental Pollutant Metrology and Reference Materials of Environmental Protection, Beijing 100029, China)

Highlights:

- The soil for certified reference material was collect from high risk area of combined heavy metals pollution.
- The uncertainty evaluation method of certified reference material for soil was discussed.
- The certified reference material for soil can provide support for soil environmental monitoring and quality control.

Abstract: In China, the mining district and surrounding areas have been high risk areas for soil pollution by heavy metals. These are also the main areas for environmental monitoring of soil. Unfortunately, soil certified reference materials (CRMs) in which matrix and levels of heavy metals consistent with the actual soil in thse aerias are not available. In this study, based on the pollution characteristics of the heavily polluted soil area and high-risk area, and requirements of practical environmental monitoring, agricultural soil surrounding the mining district of red soil area in southern China was collected and prepared to soil certified reference materials according to GB/T 15000 series rules. The collected material was dried at low temperature, ground, sieved, homogenized and radiation-sterilized. Twenty bottles of samples were randomly chosen in order to test the homogeneity. Results show that standard uncertainty due to between-bottle homogeneity ranges from 0.27% to 2.1% (in Table 2), indicating a good homogeneity. The minimum sampling weight was 0.2 g. X-ray Fluorescence Spectrometry method was used for long-term stability study. Stability was assessed by trend analysis, under the preservation conditions of room temperature without direct sunlight. No instability was observed during 12-month monitoring periods, and standard uncertainty due to long-term stability ranged from 0.06% to 2.1% (in Table 3). Elemental contents were determined by 13 laboratories using two different methods. The elements include Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, Tl, V and Zn. Total uncertainty results from uncertainties in certificated values (u_{char}), between-bottle homogeneity (u_{bb}) and long-term stability (u_{ls}). The expanded relative uncertainty of most elements is smaller than 7%, with the exception of Se. The reference material was approved as the national reference material (GSB 07-3272—2015). The presented CRMs were expected to be useful for method validation or quality control of heavy metal analysis in mining districts and surrounding areas by routine testing laboratories.

Key words: contaminated site soil; heavy metals; reference materials; red soil region in Southern China