

# 从能力验证结果看我国土壤重金属元素检测情况

庞喜斌<sup>1</sup>, 李寅彦<sup>2</sup>, 唐凌天<sup>\*2</sup>

(1. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100081; 2. 北京中实国金国际实验室能力验证研究有限公司, 北京 100081)

**摘要:**根据 2013—2018 年期间土壤重金属元素(Ni、Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Hg、As)检测能力验证项目实验室参与情况,对各重金属元素检测的评价结果及采用的标准和检测方法进行了综合比较,分析了我国土壤中重金属检测的水平和发展趋势。结果表明,2013—2018 年,我国土壤重金属检测实验室的检测水平逐年提高,参与能力验证的评价结果不满意率从 2013 年的 8.6% 降到了 2018 年的 3.8%;获得认可的实验室能力验证平均满意率为 92.9%,而非认可实验室平均满意率为 88.3%;实验室检测所采用的标准以国家标准和环境标准为主,分别有 57% 和 20% 的实验室采用,其次是地矿、城建和农业等行业标准,国际标准的采用渐呈增长趋势,能达到 4%。

**关键词:**能力验证;土壤;重金属;检测;评价结果

中图分类号:O212

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2019)12-0038-07

土壤是人类社会发展的物质基础,是维持生态平衡的重要保障。当前,我国土壤环境质量堪忧,特别是重金属污染日益加剧。重金属在大气、水体、土壤、生物体中广泛分布,而土壤往往是重金属的储存库和最后的归宿。土壤一旦出现重金属污染,不仅可通过农作物摄入动物、人类体内,还可以通过下渗作用污染地下水,导致重金属污染不易治理,严重威胁着人类的生存安全<sup>[1]</sup>。2016 年国务院发布的《土壤污染防治行动计划》中明确提出要开展土壤污染调查,重点监测土壤中 Cd、Hg、As、Pb、Cr 等重金属<sup>[2]</sup>。因此,准确分析土壤中重金属含量,掌握真实的土壤环境基础数据,确保监测结果的有效性,对整个防治计划显得尤为重要。

能力验证(PT)是目前实验室普遍采用的外部质量控制手段,它是利用实验室间比对来判定实验室和检验机构能力的活动,对于保证检测结果的一致性、有效性和准确性非常有帮助<sup>[3-7]</sup>。从事土壤重金属检测的实验室和检验机构一般会通过能力验证来识别与同行机构之间的差异,补充内部质量控制技术,为自身的持续改进和质量管理提供信息;实验室的用户、监督和管理机构、评价机构等可利用能力验证结果,判断实验室和检验机构等是否

具有从事检测活动的的能力,以及监控他们能力的持续状况。

本文通过对北京中实国金国际实验室能力验证研究有限公司(以下简称“中实国金”,NIL)2013—2018 年期间组织的土壤中重金属检测能力验证计划的结果进行分析,了解土壤重金属检测实验室的检测能力,并对检测土壤中重金属所采用的标准和方法做了进一步的分析和讨论,为我国土壤重金属的检测现状调研提供参考。

## 1 能力验证计划组织情况

随着“土十条”的出台,越来越多的能力验证提供者(PTP)开始组织土壤重金属检测方面的能力验证计划,北京中实国金国际实验室能力验证研究有限公司是最早开展土壤重金属检测能力验证计划的 PTP,从 2013 年起,中实国金就把土壤重金属检测能力验证项目作为常规项目开展,覆盖的重金属参数比较全,有 Ni、Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、As、Hg 等,且每年都有近百家土壤重金属检测相关实验室参与,相关评价结果数据比较全面详实。每个能力验证计划的样品都是从不同土壤环境下采取的实际样品,这样能够真正考查参加实验室的真实土壤重金属检

收稿日期:2019-05-29

基金项目:中国工程科技知识中心试验技术服务系统建设项目(CKCEST-2019-2-4)

作者简介:庞喜斌(1987—),男,工程师,博士,从事能力验证和试验技术相关工作;E-mail:pangxibin@analysis.org.cn

\* 通讯联系人:唐凌天(1974—),女,教授级高工,博士,主要从事实验室能力验证研究工作;E-mail:tanglt@analysis.org.cn

测水平。本文以中实国金 2013—2018 年组织的土壤能力验证计划数据为基础进行分析和比较,表 1 列出了相关能力验证计划及其检测参数。

图 1 展示了 2013—2018 年中实国金每年土壤重金属检测能力验证计划参与实验室家次的变化。根据中国合格评定认可委员会(CNAS)的要求,土壤

表 1 2013—2018 年中实国金组织的土壤能力验证计划汇总  
Table 1 The PT scheme summary of soil carried out by NIL from 2013 to 2018

年份 Years	能力验证计划编号 PT scheme No.	检测参数 Test items
2013	NIL PT-0430	Cu,Pb,As,Hg
2014	NIL PT-0490,NIL PT-0491,NIL PT-0492,NIL PT-0493,NIL PT-0546,NIL PT-0547, NIL PT-0548,NIL PT-0549	Ni,Cu,Zn,Pb,Cd,Cr,As,Hg
2015	NIL PT-0699,NIL PT-0700,NIL PT-0701,NIL PT-0702	Ni,Cu,Zn,Pb,Cd,C,As,Hg
2016	NIL PT-0906,NIL PT-0907,NIL PT-0908,NIL PT-0909,NIL PT-1100	Ni,Cu,Zn,Pb,Cd,Cr,As,Hg
2017	NIL PT-1193,NIL PT-1194,NIL PT-1195,NIL PT-1196	Ni,Cu,Zn,Pb,Cd,Cr,As,Hg
2018	NIL PT-1519-1,NIL PT-1519-2,NIL PT-1520-1,NIL PT-1520-2,NIL PT-1521-1, NIL PT-1521-2,NIL PT-1530	Ni,Cu,Zn,Pb,Cd,Cr,As,Hg

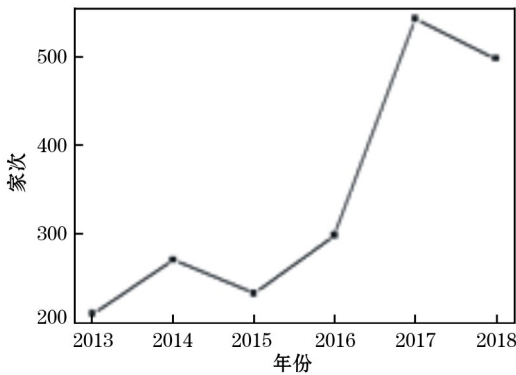


图 1 2013—2018 年土壤重金属检测能力验证计划实验室参与家次情况

Fig. 1 Participation of the laboratory for soil heavy metal detection PT schemes in 2013-2018

重金属检测认可实验室需要 2 年内参与 1 次土壤中重金属检测相关的能力验证,因此每年参与家次都会有一个上下交替的变化。但从总体上看,参与的实验室家次是逐年增加的,说明相关检测实验室除了满足认可要求之外,越来越重视外部质量控制。从图 1 中可以明显看出,从 2016—2017 年,土壤重金属检测能力验证计划参与实验室的家次成倍增加,这与国家 2016 年发布的“土壤污染防治行动计划”有很大关系,大量的检测实验室参与到了土壤污染调查当中,对能力验证这种外部质量比对的需求也非常旺盛。

## 2 能力验证评价结果分析

### 2.1 评价方式

在本研究中,土壤重金属检测能力验证计划的

实施采用稳健统计的方法对参与实验室的检测结果进行评价,以稳健平均值作为指定值,稳健标准差作为能力评定标准差,通过  $z$  比分数来评价实验室的结果,计算公式为  $z = (x - X) / \hat{\sigma}$ ,式中: $x$  为参加者测定结果; $X$  为指定值; $\hat{\sigma}$  为能力评定标准差<sup>[8]</sup>。如果实验室的  $z$  比分数绝对值不大于 2,说明实验室的检测结果满意;如果实验室的  $z$  比分数绝对值介于 2 和 3 之间,说明实验室的检测结果有问题,应采取有效预防措施,必要时采取纠正措施;如果实验室的  $z$  比分数的绝对值大于或等于 3,说明实验室的检测结果为不满意,建议其从实验室的技术管理到对测定方法的操作等方面仔细查找原因,按照管理要求实施纠正措施,并验证措施的有效性。

### 2.2 历年整体评价结果的不满意率情况

根据每年土壤重金属检测能力验证计划参加实验室的总数量,以及能力验证评价结果不满意( $z \geq 3$ )的实验室数量,可以计算出每年的参与实验室不满意率,图 2 描述了土壤重金属检测参与实验室不满意率随年份变化的趋势。从图 2 可以看出,即使实验室的参与家次在逐年增加(图 1),但出现不满意情况的实验室比例却逐年降低,从 2013 年的 8.6% 降到了 2018 年的 3.8%,表明土壤重金属检测相关实验室的日常检测水平在逐年提高。另一方面也说明能力验证是一种重要的外部质量控制手段,通过持续的能力验证活动,能够帮助实验室进一步提高检测技术能力和实验室的管理水平<sup>[9]</sup>。

### 2.3 各重金属元素检测的满意率情况

通过分析历年来参与能力验证计划的实验室总

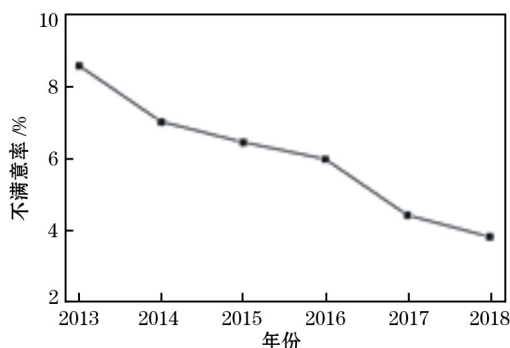


图2 历年能力验证计划实验室参与土壤重金属检测的不满意率情况

Fig. 2 The dissatisfaction rate of participating laboratories in soil heavy metal detection PT schemes over the years

数以及各元素检测出现能力验证评价结果不满意的情况,可以看出历年能力验证计划各重金属元素检测的平均满意率情况。图3汇总了满意率的情况,中间的横向虚线表示所有重金属元素总的平均满意率。从图3中可以看出,参加能力验证的实验室对所有土壤中重金属元素(Ni、Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、As、Hg)的检测平均满意率为89.7%;其中检测Cr的满意率最高,历年来的平均满意率能达到93.7%;而检测Pb和Hg的满意率偏低,低于总体平均满意率,分别为87.2%和87.9%;说明土壤中重金属检测的实验室在测定不同元素时,水平不均衡,对Cr的检测满意率最高,对Ni、Cu、Zn、Cd、As的检测满意率居中,而在测定Pb和Hg时表现稍差。

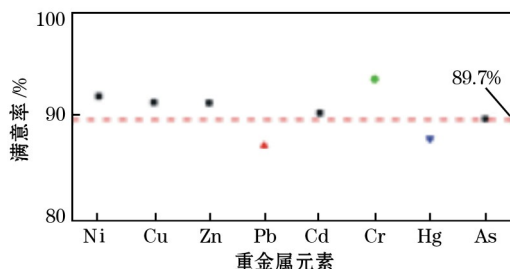


图3 历年能力验证计划检测土壤中各重金属元素的平均满意率情况

Fig. 3 The average satisfaction rate of individual elements in the soil heavy metal detection PT schemes over the years

## 2.4 认可实验室与非认可实验室的满意率情况

根据CNAS-RL02:2018《能力验证规则》的要求,在土壤重金属元素分析方面获得认可的实验室,

每两年至少参加1次能力验证且获得满意结果,或虽为有问题(可疑)结果,但仍符合认可项目依据的标准或规范所规定的判定要求,但是对非认可实验室没有任何要求,参加能力验证完全是自愿行为。本文对历年来参与土壤重金属检测能力验证的实验室认可情况进行分析,按照认可实验室和非认可实验室进行分类,并分别对两组能力验证结果进行满意率计算。在所有参加的实验室中,有58.6%的实验室获得了认可资质,41.4%的实验室为非认可实验室,表明非认可的实验室也非常重视外部的质量控制,对能力验证的本质和作用有正确的理解。图4为认可和非认可实验室能力验证的满意率情况对比。由图4可以看出,获得认可的实验室的平均满意率能达到92.9%,非认可实验室各重金属元素的平均满意率均比认可实验室的低,平均满意率为88.3%。表明认可实验室在土壤重金属检测方面的能力比非认可的实验室稍好,可能原因是认可实验室的体系运行和管理更加规范,更重视内部和外部的质量管理,认可资质管理有助于提高实验室的管理水平及检测能力<sup>[10]</sup>。

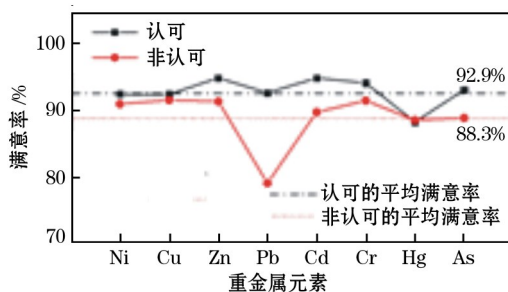


图4 认可和非认可实验室各重金属元素的满意率情况对比

Fig. 4 Comparison of satisfaction rates of individual heavy metal element in accredited and non-accredited laboratories

## 3 标准和方法采用情况分析

### 3.1 检测标准采用的整体情况

目前我国土壤重金属检测采用的标准主要有国家标准、行业标准、国际标准以及企业标准等,通过分析参与能力验证实验室采用标准的情况,可以大致判断土壤重金属检测实验室日常检测采用的标准情况。图5反映了参与土壤重金属检测能力验证实验室采用标准的情况,其中采用标准最多是国家标准,占到57%,这与我们的实际情况也相符:检测实验室通常更愿意采用国家标准,接受程度高;其次是环境标准,达到20%,接着是地矿标准和国际标准。

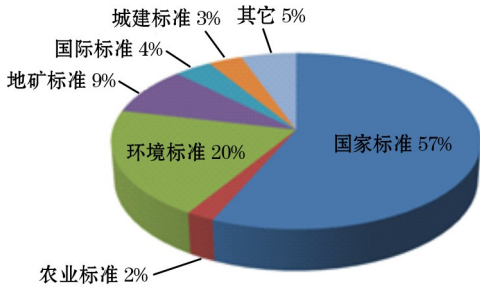


图5 能力验证计划实验室检测土壤重金属所采用标准的情况

Fig. 5 Standard methods used in laboratories for soil heavy metal detection PT schemes

从图5中可以看出,土壤重金属检测实验室采用国家标准是主流,同时国际标准也逐渐被很多实验室采用,土壤检测实验室的国际化程度也越来越高;行业标准主要有环境标准、地质矿产标准、城市建设标准和农业标准等,表明我国土壤重金属检测的实验室也主要分布在这些行业领域。

### 3.2 各元素检测采用的标准情况

表2汇总了各重金属元素检测采用频率最高的前5种标准及对应采用比例。从表2中可以看出,土壤重金属元素的检测标准使用频率最高的都是国家标准,而元素Cr所采用的前5种标准里面却没有国家标准,采用最多的是环境标准(HJ 491—2009土壤总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法),这是因为HJ 491—2009已经全部替代国家标准(GB/T 17137—1997土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法)。Ni、Cu、Zn、Pb、Cd采用最多的标准还是1997年的国家标准,表明我国二十多年前发布的土壤重金属检测标准仍然适用现在实验室的日常检测,实用性和适用性比较强,但从另一个方面也说明了最新的土壤检测技术并没有转化成标准,未被大多数实验室采用。从各元素采用的标准情况来看,国家标准(GB/T 14506.30—2010硅酸盐岩石化学分析方法 第30部分:44个元素量测定)、环境标准(HJ/T 350—2007展览会用地土壤环境质量评价

表2 各重金属元素采用频率最高的前5种标准及对应采用的比例

Table 2 The top five used standards with the highest frequency of each heavy metal element and the corresponding used ratio

Ni		Cu		Zn		Pb	
标准编号 Standard number	采用比例 Used ratio/%	标准编号 Standard number	采用比例 Used ratio/%	标准编号 Standard number	采用比例 Used ratio/%	标准编号 Standard number	采用比例 Used ratio/%
GB/T 17139—1997	52.1	GB/T 17138—1997	53.4	GB/T 17138—1997	56.4	GB/T 17141—1997	40.9
HJ/T 350—2007	6.30	HJ/T 350—2007	4.9	HJ/T 350—2007	5.8	HJ 803—2016	9.5
HJ 803—2016	5.4	CJ/T 221—2005	4.6	HJ 803—2016	5.0	GB/T 17140—1997	8.8
GB/T 14506.30—2010	4.6	GB/T 14506.30—2010	4.6	GB/T 14506.30—2010	4.1	GB/T 14506.30—2010	4.10
CJ/T 221—2005	2.5	HJ 803—2016	4.3	CJ/T 221—2005	2.1	HJ 766—2015	4.1
Cd		Cr		Hg		As	
标准编号 Standard number	采用比例 Used ratio/%	标准编号 Standard number	采用比例 Used ratio/%	标准编号 Standard number	采用比例 Used ratio/%	标准编号 Standard number	采用比例 Used ratio/%
GB/T 17141—1997	50.9	HJ 491—2009	57.3	GB/T 22105.1—2008	59.4	GB/T 22105.2—2008	57.1
HJ 803—2016	12.4	CJ/T 221—2005	5.70	HJ 680—2013	10.9	HJ 680—2013	12.0
GB/T 17140—1997	5.5	HJ 803—2016	5.7	GB/T 17136—1997	5.4	NY/T 1121.11—2006	5.5
HJ 766—2015	4.6	HJ/T 350—2007	4.5	NY/T 1121.10—2006	2.5	CJ/T 221—2005	4.4
GB/T 14506.30—2010	3.7	DD 2005-01	2.5	DZG 20.01—2011	0.4	GB/T 17134—1997	3.6

标准(暂行)和HJ 803—2016土壤和沉积物12种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法)这3个标准对各元素检测的通用性较好,这些标准都采用了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),表明ICP-MS在我国土壤重金属检测中的应用越来越广泛,能够适应多种元素同时测定。但从As、Hg的标准使用情况来看,主要采用的还是原子荧光光谱法(AFS),极少采用ICP-MS,这与ICP-MS对电离位

高的元素As和Hg的检测灵敏度低有关<sup>[11-12]</sup>。

### 3.3 采用的分析技术情况

由于不同的标准可能采用相同的分析检测技术,单从标准的采用情况并不能直接地反应检测技术的情况。图6展示了各重金属元素采用的分析技术以及该技术对应的满意率情况。从图6中可以看出Ni、Cu、Zn、Pb、Cd、Cr主要采用的原子吸收光谱分析技术(ATC 006),对应也有比较好的满意率,As



和 Hg 主要采用的是原子荧光光谱分析技术(ATC 005)。同时除了元素 Hg 之外,电感耦合等离子体原子发射光谱分析技术(ATC 001)和电感耦合等离子体质谱分析技术(ATC 017)在各元素检测中也得

到了应用。传统的紫外可见吸收光谱分析技术(ATC 007)目前只有在 Cr 和 As 的测试中有所应用, X 射线荧光光谱分析技术(ATC 003)在 Cu、Zn、Pb、Cr 的检测中有少量实验室采用,但对应的满意率

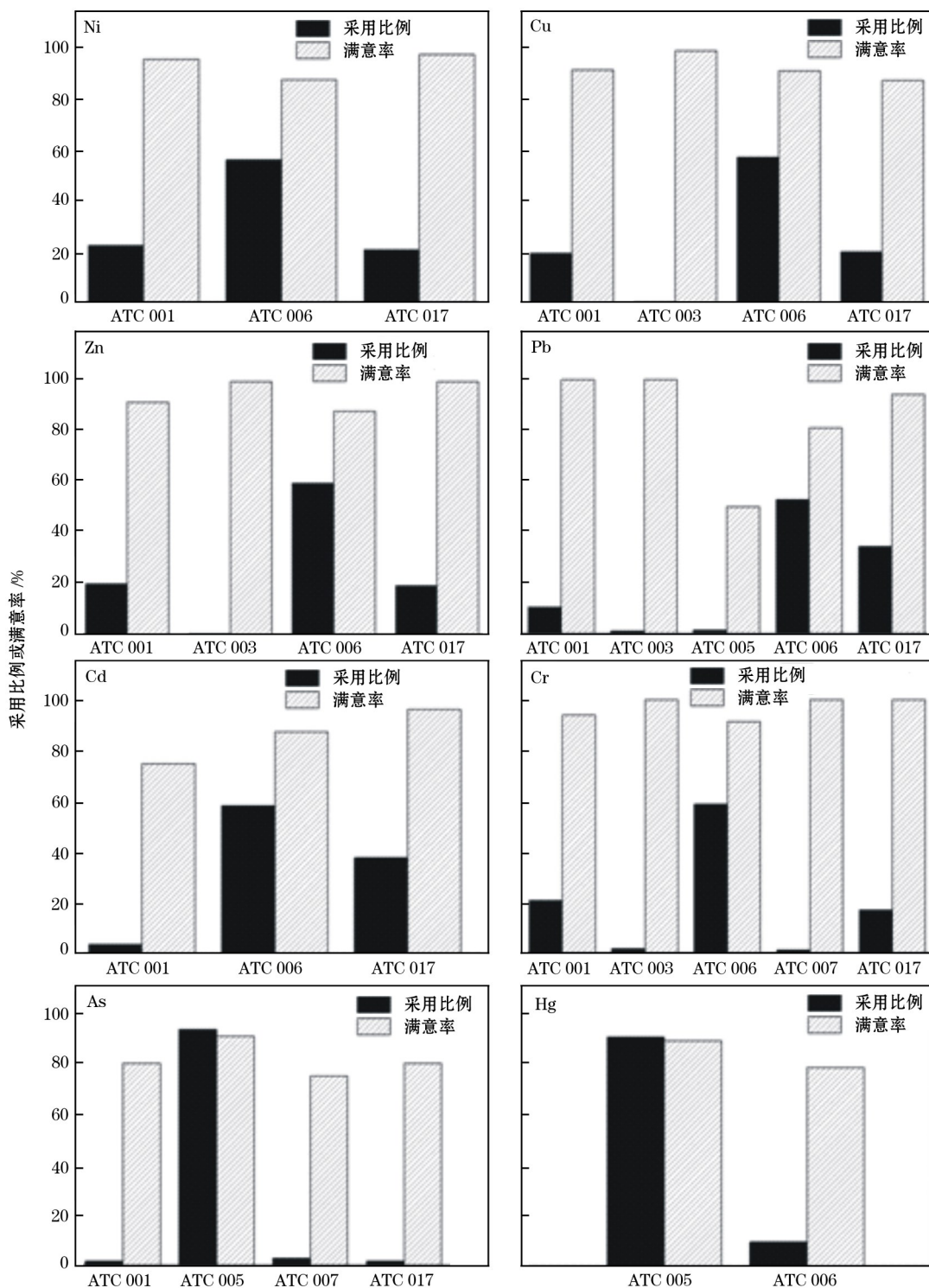


图 6 各重金属元素采用的分析检测技术以及该技术对应的满意率和采用比例情况

Fig. 6 Analytical detection technology used for each heavy metal element and the satisfaction rate and the used proportion of the corresponding technology

却很高。

## 4 结语

从土壤检测实验室参加能力验证的结果来看,我国土壤中重金属检测实验室对 Ni、Cu、Zn、Cd、Cr、As 检测的整体水平较高,且逐年提升,对个别元素如 Pb 和 Hg 的检测能力稍差,需要进一步加强。国家的认证认可制度对规范和提升土壤重金属检测实验室的能力很有帮助,越来越多的实验室开始利用能力验证这种外部质量控制手段来提升自身的检测能力和管理水平,且效果明显。目前土壤重金属检测实验室主流采用的标准以国家标准为主,其次是环境标准,同时各行业标准和国际标准的采用也越来越广泛。土壤重金属检测的方法主要有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法等,也有少量客户采用 X 射线荧光光谱等新型检测技术。随着检测技术的发展和经济实力的提升,检测精度高、操作简单、能同时测定多种重金属的方法例如电感耦合等离子体质谱法被越来越多的实验室采用。

## 参考文献:

[1] 郑喜坤,鲁安怀,高翔,等.土壤中重金属污染现状与防治方法[J].土壤与环境,2002,11(1):79-84.  
ZHENG Xi-shen, LU An-huai, GAO Xiang, et al. Contamination of heavy metals in soil present situation and method[J]. Soil and Environmental Sciences, 2002, 11 (1):79-84.

[2] 土壤污染防治行动计划[J].中国环保产业(China Environmental Protection Industry),2016(6):5-11.

[3] 质量君.实验室常见质控手段有哪些[J].中国纤检,2018(6):56-57.  
What are the common quality control methods in the laboratory[J].China Fiber Inspection,2018(6):56-57.

[4] 任敏红,依力哈木·尔西丁,王兴华,等.能力验证在检测实验室质量管理中的应用[J].中国检验检测(China Inspection Body & Laboratory),2019(2):58-60,23.

[5] 唐凌天,符斌.实验室能力验证的发展[J].中国无机分析化学,2013,3(4):11-15.  
TANG Ling-tian, FU Bin. Development of laboratory proficiency testing[J].Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2013,3(4):11-15.

[6] 中国合格评定国家认可委员会秘书处.能力验证的本质与作用[M].北京:中国标准出版社,2015.

[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 27043—2012/ISO/IEC 17043:2010 合格评定能力验证的通用要求[S].北京:中国标准出版社,2013.

[8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 28043—2011/ISO 13528:2005 利用实验室间比对进行能力验证的统计方法[S].北京:中国标准出版社,2011.

[9] 席静,张思群,刘静宇,等.论能力验证活动对实验室能力建设的作用和意义[J].中国卫生检验杂志(Chinese Journal of Health Laboratory Technology),2011,21(6):1576,1578.

[10] 晏南军.CNAS 认可对检测实验室的重要性[J].化工管理(Chemical Enterprise Management),2013(8):178.

[11] 谢华林.高分辨电感耦合等离子体质谱在高纯金属分析中的应用研究[D].长沙:中南大学,2009.

[12] 吴莉.电感耦合等离子体-质谱/发射光谱法测定生物样品、中药及水样中的微痕量元素[D].成都:四川大学,2007.

# Viewing the detection of heavy metals in soil in China from the results of proficiency testing

PANG Xi-bin<sup>1</sup>, LI Yin-yan<sup>2</sup>, TANG Ling-tian<sup>\*2</sup>

(1. NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China; 2. China NIL Research Center for Proficiency Testing, Beijing 100081, China)

**Abstract:** According to the participations of laboratories in proficiency testing projects for the detection of heavy metals (including Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg and As) in soil from 2013 to 2018, the evaluation results of the detection of heavy metal elements as well as the corresponding standards and detection methods were comprehensively compared. The level and development trend for the detection of heavy metals in soil in China were analyzed. The results showed that from 2013 to 2018, the detection level of laboratories for

heavy metal detection in soil increased year by year in China. Meanwhile, the dissatisfaction rate of evaluation results of participating in proficiency test decreased from 8.6% in 2013 to 3.8% in 2018. The average satisfactory rate of accredited laboratory proficiency testing was 92.9%, and the average satisfaction rate of non-accredited laboratories was 88.3%. The detection standards used in laboratories were mainly national standards and environmental standards, which were employed in 57% and 20% of laboratories, respectively. Secondly, the industrial standards such as geology, urban construction and agriculture were used. Moreover, the adoption of international standards showed gradually increasing trend and the proportion was up to 4%.

**Key words:** proficiency testing; soil; heavy metal; detection; evaluation result

## 《物理测试》征稿启事

《物理测试》(CN 11-2119/O4; ISSN 1001-0777)由中国钢铁工业协会主管、中国钢研科技集团有限公司主办、北京钢研柏苑出版有限责任公司编辑和出版发行,是金属材料检测领域重要的专业技术刊物之一,也是全国冶金物理测试信息网的网刊,已被“中国知网”独家收录,其影响因子正逐年上升。

《物理测试》以“求实创新,服务企业”为目标,坚持理论与实践相结合的原则,注重文章的学术性和应用性,重点报道检测领域的新技术、新方法、新成果、新设备和新标准,是金属材料检测领域进行学术研究、信息沟通、经验交流的优质平台。

为了更好地为读者服务,加强学术交流,特向广大作者和读者征集原创科技论文。

### 一 征稿对象

在生产企业、科研单位、大专院校、质检、商检、安监等部门从事金属材料研究、生产、加工和使用的专家、学者、工程技术人员、研究生、管理人员等。

### 二 征稿范围

在金属材料的生产和使用过程中,与金属材料的检验和测试相关的科学技术论文。重点报道新技术、新工艺、新方法、新材料、新设备、新标准的研究和应用。具体包括:样品采集和制备;金属材料微观组织检验和分析;物理常数、织构的测定;不同温度条件下金属材料的硬度、拉伸性能、冲击性能、疲劳性能、蠕变性能的测定;金属材料表面缺陷、涂镀层、表面质量的测试和评判;无损探伤、光谱检测;金属材料的成分、组织、处理工艺对性能的影响研究。

### 三 投稿方式

请登录“钢铁期刊网”网站(<http://www.chinamet.cn>),点击《物理测试》的图标或刊名导航条,进入《物理测试》期刊的首页了解详情。

### 四 联系方式

联系人:杨希 电话:010-62182617 传真:010-62185134 邮箱:wuliceshi@163.com

通讯地址:北京市海淀区学院南路76号 邮编:100081