

· 国外环境 ·

环境水样采集过程中的质量保证措施

池靖,邢核,王光,连军编译
(中国环境监测总站,北京 100029)

中图分类号: X830.5 文献标识码: E 文章编号: 1006-2009(2007)01-0057-03

随着质量保证和质量控制工作的深入开展,环境监测分析过程中的质量保证措施越来越受重视,环境监测实验室出具的数据质量也明显提高。然而由于传统观念的影响及其他一些技术方面的限制,技术人员往往比较重视实验室分析过程的质量保证,对于样品采集和前处理过程的质量保证则重视不够,从而影响了数据质量。为了取得具有代表性、准确性、精密性、可比性和完整性的数据,应强调监测全程序的质量控制。因此,加强样品采集和前处理过程的质量保证措施,是进一步提高环境监测数据质量的关键。今介绍国际标准化组织颁布的水质采样技术标准(ISO 5667)中有关质量保证措施的内容,以对我国相关的质量控制工作提供借鉴。

1 ISO 5667的组成

ISO 5667是国际标准化组织颁布的水质分析中有关采样的技术导则,整个导则包括 14 部分。ISO 5667清单见表 1。

目前,我国已对其中 5 个部分进行了等效转化,并以国家标准和行业标准的形式颁布实施。已转化的标准主要包括采样方案设计及采样技术方面的内容,对样品采集的质量控制内容涉及很少。

ISO 5667中的第十四部分专门针对环境水样采集和处理过程中的质量保证措施作出了要求,并强调了制定该标准的意义主要在于:为了监测采样方法的有效性;为了证明样品采集过程中各步骤都有合适的质量控制措施,并且能够满足预期的目的,包括样品污染、样品不确定度、样品不稳定性等产生误差的来源是否得到控制,质量控制过程实际上就是提供一套检测采样误差,从而消除无效或者误导数据的操作程序;为了量化和控制采样误差的来源;提供用于污染事故或地下水调查等情况下简化的质量保证程序。

表 1 ISO 5667清单

ISO 编号	名称	国家或行业标准名称及代号
ISO 5667 - 1	水质 - 采样 - 第一部分: 采样方案设计导则	GB 12997 - 91《水质 采样方案设计技术规定》
ISO 5667 - 2	水质 - 采样 - 第二部分: 采样技术导则	GB 12998 - 91《水质 采样技术指导》
ISO 5667 - 3	水质 - 采样 - 第三部分: 样品保存和处理导则	GB 12999 - 91《水质 样品的保存和管理技术规定》
ISO 5667 - 4	水质 - 采样 - 第四部分: 湖泊采样导则	GB/T 14581 - 93《水质 湖泊和水库采样技术指导》
ISO 5667 - 5	水质 - 采样 - 第五部分: 饮用水采样导则	
ISO 5667 - 6	水质 - 采样 - 第六部分: 河流和溪流采样导则	HJ/T 52 - 1999《水质 河流采样技术指导》
ISO 5667 - 7	水质 - 采样 - 第七部分: 锅炉车间水和蒸气采样导则	
ISO 5667 - 8	水质 - 采样 - 第八部分: 水性沉积物采样导则	
ISO 5667 - 9	水质 - 采样 - 第九部分: 海水采样导则	
ISO 5667 - 10	水质 - 采样 - 第十部分: 废水采样导则	
ISO 5667 - 11	水质 - 采样 - 第十一部分: 地下水采样导则	
ISO 5667 - 12	水质 - 采样 - 第十二部分: 底泥采样导则	
ISO 5667 - 13	水质 - 采样 - 第十三部分: 水、废水及污泥采样导则	
ISO 5667 - 14	水质 - 采样 - 第十四部分: 环境水样采集和处理质量保证导则	

收稿日期: 2006 - 11 - 10

编者简介: 池靖 (1956—), 女, 天津人, 高级工程师, 大学, 从事环境监测质量管理工作。

2 环境水样采集和处理质量保证导则 (ISO 5667 - 14)

2.1 适用范围

该导则主要适用于手动采集地表水、饮用水、污水、海水和地下水。导则中概括的一些基本方法在某些情况下可用于污泥和沉积物的采集。

2.2 引用标准

该导则引用的标准主要包括 ISO 5667 - 1 1980,水质 - 采样 - 第一部分:采样方案设计导则; ISO 5667 - 3 1985,水质 - 采样 - 第三部分:样品保存和处理导则。

2.3 术语

在术语部分,导则对准确性、偏差、精密性、代表性、可比性、标准参考物、空白、样品加标、回收率、质量控制图、休哈特 (Shewhart) 质量控制图、上下控制限、上下警告限、中心限等 14 个术语进行了解释。

2.4 采样误差来源

采样误差来源包括 6 部分: 污染,包括采样设备和样品容器、样品间的交叉污染、样品的保存和不适当的贮藏及运输; 样品的不稳定性; 不正确的保存; 不正确的采样; 从分布不均匀的水体采样; 样品运输。

2.5 采样过程的质量控制技术

导则给出了确定采样误差的质量控制技术,并且强调了全程序的质量控制观念。对于采样来说,应从采样技术选择、采样地点、样品数量、装样方式、采样人员培训、样品运输、样品保存等方面综合考虑,同时还应对采样过程的每个环节都详细记录。关于采样质量控制工作占整个分析工作比重的问題,导则认为是主要依赖于整个项目的目的,但一般不应少于 2%。一个合适的质量控制方案应该包括下述一种或多种技术手段: 采集重复的质量控制样品检验精密性; 现场空白样检验样品是否受到污染; 加标回收样评估样品在运输和贮藏过程中的稳定性。

2.5.1 重复样品

重复样品能够评价不同采样过程的随机误差,包括: 分析误差,重复分析在实验室准备的同一个样品,能够估计出短期的分析误差; 分析与二次分样/转移的误差,分析采集于现场的平行双样 (B1 和 B2),数据之间的差异能够估计出分析加采样的误差,这种差异包括贮存引起的误差,但不包

括现场采样设备引起的误差; 分析与采样的误差,分析分别独立采集的样品 (A1 和 A2),能够估计出采样和分析整个过程的误差。重复样品质量控制技术见图 1。

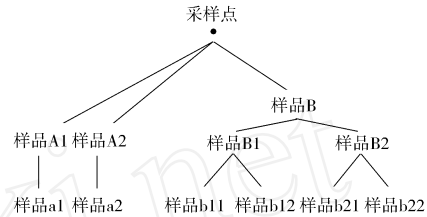


图 1 重复样品质量控制技术

A1 和 A2 的差异能够估算出包括现场采样、采样设备和容器、贮存和分析等整个采样和分析过程的误差。与 A1 和 A2 相比, B1 和 B2 的差异已经排除了现场采样设备引起的误差。

对于同一个样品进行双份或多份平行样测定,如 b11、b12 和 b21、b22,它们之间的差异可以估算出分析的精密性。

2.5.2 现场空白样和加标样

通过现场空白样可以确定样品是否受到污染,这种污染往往由采样容器污染引起,或者是在采样过程中引入,使用空白样还可以了解样品过滤等操作引起的误差。利用加标样对各种误差进行判定也是一种非常有效的质量控制技术,除了可以判定上述提到的各种系统误差外,还可以确定由于蒸发、吸附、生物等因素作用引起样品不稳定所产生的误差。例如,在实验室将 1 个去离子水样等分为 A 和 B 两个样,A 样保存在实验室,B 样带到采样现场后再等分为 b1、b2 和 b3,其中, b1 像现场采样一样用现场采样容器分装, b2 则保留在原容器中,最后将样品带回实验室分析, b3 加入已知浓度的目标化合物后,再分装成两个样 b31 和 b32, b31 像现场采样一样用现场采样容器分装, b32 则保留在原容器中,最后将样品带回实验室分析。空白样和加标样质量控制技术见图 2。

比较 A 样和 b1 样的分析结果,可以确定从样品采集、保存到运输整个过程引起的误差;比较 A 样和 b2 样的分析结果,可以确定样品运输过程引起的误差;比较 A 样和 b32 样的分析结果,可以确定样品不稳定、污染和运输过程引起的误差;比较 A 样和 b31 样的分析结果,可以确定样品采集整个

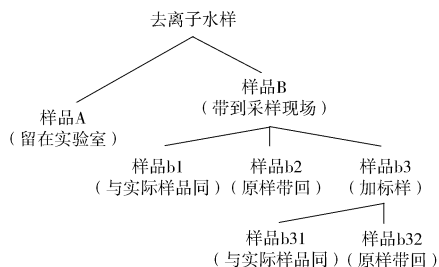


图 2 空白样和加标样质量控制技术

过程引起的误差;比较 b1 样和 b2 样的分析结果,可以确定采样容器污染或者样品采集过程中其他操作引起的误差;比较 b2 样和 b32 样的分析结果,可以确定样品不稳定和污染引起的误差;比较 b31 样和 b32 样的分析结果,可以确定采样容器污染或者样品采集过程中其他操作引起的误差。

除了用去离子水样加标的方式,还可用实际环境样品加标的方式进行质量控制工作。

2.6 样品的运输、固定和保存

样品的处理和保存技术可参考 ISO 5667 - 3 样品保存和处理导则。样品采集后要选择正确的保存剂处理,同时要在现场测量和记录样品温度和 pH 值、溶解性气体(如溶解氧)、悬浮物等物理参数,如果无法现场测量,也要在采样后尽可能短的

时间内测量。

要确保样品按照正确的方式送回实验室分析。一般要求样品瓶密封、避光、避热,以免样品由于气体交换、化学反应和微生物新陈代谢等作用发生性质上的变化。不能立即分析的样品要使其保持稳定,ISO 5667 - 3 建议短期内分析的样品需要在 4 条件下保存,长期的可在 - 20 冷冻保存。由于在冷冻过程中有可能造成样品浓度分布不均匀,因而在使用样品前必须确保其解冻完全。也可以通过加入化学保存剂的方法保存样品,但要确定保存剂的加入不会对分析测试产生干扰或影响分析结果。采取的保存方法要详细记录在采样报告中。

2.7 质量控制数据的分析

质量控制数据的分析采用休哈特 (Shewhart) 质量控制图,详细内容参见 ISO 8258。

2.8 采样标识和记录

ISO 5667 - 14 强调对采样全过程要有详细的记录,包括采样点位的描述、天气情况及其他一些可能改变的特殊情况。当为了某种特定目的而采样时,应记录详细的相关信息与采取的采样和样品保存技术,此外还要对采集的样品规范标识。

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 37 页)

表 6 填埋垃圾产甲烷阶段指标体系

定性判断	定量判断
填埋气中 H ₂ 含量下降至很低时,标志着垃圾降解已进入产甲烷阶段	pH 值为 6 ~ 8
填埋气中 CH ₄ 含量继续增加最后基本稳定在 55% 左右,CO ₂ 含量则继续降低最后基本稳定在 45% 左右	ORP 为最低值,为 - 400 mV ~ - 300 mV
渗滤液中 COD、VFA 质量浓度继续下降,且下降幅度越来越小,同时 pH 值继续上升最后基本稳定为 6.8 ~ 8.0	(BOD ₅) / (COD) = 0.1 ~ 0.11

5 存在的问题

在厌氧填埋场中垃圾降解过程方面存在的主要问题是:和国外相比,缺乏对填埋场中垃圾降解机理方面的研究,而把研究的重点放在垃圾渗滤液的处理工艺方面;在填埋垃圾降解各阶段的定量研究方面,缺乏较系统、完整的研究,对影响填埋垃圾降解各个因素(尤其是温度)的研究较少。建

议加强这些方面的研究。

[参考文献]

- [1] PA YLOSTATHIS S G, MISRA G, PRYTUL A M. Anaerobic processes[J]. Water Environment Res, 1995, 67 (4): 459 - 470.
- [2] 顾夏声,黄铭荣,王占生,等. 水处理工程[M]. 北京:清华大学出版社,1985.
- [3] 半振明,高忠爱,祁梦兰,等. 固体废物的处理与处置[M]. 北京:高等教育出版社,1996.
- [4] PARKER A. Practical waste management[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 1983.
- [5] 邹莲花. 城市生活垃圾填埋场渗滤液水质影响因素分析及水质预测[J]. 给水排水,1997,23(7): 57 - 60.
- [6] 童庆,李晔,樊鑫,等. 多元线性回归 pH 滴定同时测定垃圾渗滤液中重金属浓度[J]. 环境监测管理与技术,2005,17(6): 27 - 29.
- [7] RENHART D R, TOWNSEND T G. Landfill bioreactor design and operation[M]. Florida: CRC Press, 1997. 117 - 118.

本栏目责任编辑 李文峻