

地下水有机污染调查采样精密度评估方法探讨

王春晓¹, 齐继祥², 费宇红², 张兆吉², 钱永², 李亚松²

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083;

2. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050803)

摘要:对国际标准化组织(ISO)在《水样采集与处理的质量控制指南》中提出的采样精密度控制方法不完全适用于地下水有机污染调查评价工作的部分进行了分析。在华北平原地下水有机污染调查评价工作的基础上,探讨了一种改进的采样精密度控制与评估方法,提高相关工作的质量控制水平。

关键词:采样精密度; 平行样; RD 临界值; 检出限; 定量限; 地下水

中图分类号: X830.5 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)01-0062-04

Discussion on Sampling Precision Assessment Method for Investigation on Groundwater Organic Contaminants

WANG Chun-xiao¹, QI Ji-xiang², FEI Yu-hong², ZHANG Zhao-ji², QIAN Yong², LI Ya-song²

(1. School of Water Resources & Environment, Geosciences university of China, Beijing 100083, China;

2. The Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Shijiazhuang, Hebei 050803, China)

Abstract: The special part, which was not fully applicable to investigation and evaluation on groundwater organic contaminants, of sampling precision control referred to "The Guide to Quality Assurance of Environmental Water Sampling and Handling" had been analyzed. On the basis of the investigation and evaluation on groundwater organic contaminants in the North China Plain, an improved method for precision control and assessment was discussed, which could improve the quality control of sampling for groundwater organic contaminants.

Key words: Sampling precision; Duplicate samples; RD critical value; Limits of detection; Limit of quality; Ground water

地下水有机污染在 20 世纪 60 年代—20 世纪 70 年代出现在北美。从 20 世纪 70 年代末到 20 世纪 80 年代初,北美、欧洲发达国家的地下水污染研究重点开始从无机污染物转向有机污染物。中国台湾于 1994 年实施地下水有机污染监测计划^[1]。中国地质调查局从 1999 年开始在北京和苏锡常地区对中国地下水有机污染调查进行试点工作。2005 年将研究区域初步扩展到华北平原、长江三角洲、珠江三角洲、黄淮海等经济发达地区^[2]。

在地下水有机污染调查评价工作中,采样是获取参评数据的基础性工作,具有举足轻重的地位。为了确保所采样品确实代表来源基体的情况,保证在采样过程、样品运输过程及样品贮存过程中被检出化合物没有发生实质性的变化,既没有因降解、

挥发等因素丢失,也没有因污染等因素增加^[3],就必须采取有效的措施对采样质量进行控制。美国环境有机污染物监测工作中采用现场空白样、运输空白样、现场平行样、考核样等质量控制样指示采样过程中的变化因素和引入的污染^[4]。

采样精密度是在规定条件下获得的独立测试结果之间的一致性程度^[5],可定量评估采样质量。目前,国际标准化组织(ISO)进行采样精密度控制

收稿日期:2011-02-17;修订日期:2011-12-18

基金项目:国家重点基础研究发展计划基金资助项目(2010CB428804-1);中国地质科学院水文地质环境地质研究所基本科研业务费基金资助项目(SK200807);中国地质调查局国土资源大调查基金资助项目(1212010634600)

作者简介:王春晓(1986—),女,河北石家庄人,硕士生,从事水文地质工程地质研究。

的流程是: 在某一采样点独立采集样品 A_1 、 A_2 及样品 B 运输到实验室后, 将样品 B 分成 2 个子样 B_1 、 B_2 。通过分析 A_1 、 A_2 获得全程(采样 + 分析)精密度, 由 B 的 2 个子样 B_1 、 B_2 获得分析精密度, 将 2 精密度进行比较, 即可得出采样精密度^[6]。

在地下水有机污染调查评价工作中, 若将样品 B 分为 2 个子样, 会造成样品中待测组分尤其是挥发性有机组分的污染或逸失。现在《ISO 水样采集与处理质控指南》的基础上, 结合实际情况, 提出专门针对地下水有机污染调查评价工作的采样精密度控制与评估方法, 将独立采集的现场平行双样送交不同实验室进行分析, 在实现采样精密度监控与评估的同时, 兼用于发现实验室间可能存在的系统误差, 评估流程见图 1。

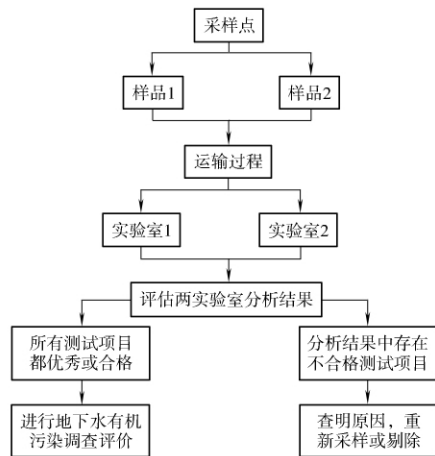


图 1 采样精密度评估流程

Fig. 1 Flow chart of sampling precision assessment

1 评估模型

采样精密度的评估可通过“采样 + 分析”精密度与“分析”精密度的比较实现。如果在 1% 的显著性水平下“采样 + 分析”精密度与“分析”精密度不存在差异, 则认为采样精密度受到充分控制, 分析结果的精密度受控于实验室分析系统的精密度, 采样精密度评定为优; 如果在 1% 的显著性水平下二者存在差异, 但采样精密度优于分析精密度, 则采样精密度评定为合格, 否则评定为不合格或认为实验室间存在较大的系统误差或某一实验室产生了过失误差。

1.1 RD 临界值计算式

基于上述原则判定采样精密度控制水平, 将表

征“采样 + 分析”精密度的参数——现场平行双样分析结果的相对差值 RD 与给出不同判定结果所依据的 RD 临界值进行比较。

$$RSD_x = \sigma_x / \bar{x} \times 100 = \sqrt{\sigma_x^2 / \bar{x}} \times 100 \quad (1)$$

$$\sigma_x^2 = (RSD_x \times \bar{x} / 100)^2 \quad (2)$$

式中: RSD_x 为分析系统单次分析结果的相对标准偏差; σ_x 、 σ_x^2 为分析系统单次分析结果的标准偏差、方差; \bar{x} 为分析结果的平均值。

若以 X_1 、 X_2 分别表示现场平行双样的 2 个分析结果, 则:

$$RD = \frac{D}{\bar{X}} \times 100 = \frac{X_1 - X_2}{\frac{1}{2}(X_1 + X_2)} \times 100 \quad (3)$$

式中: D 、 \bar{X} 为 X_1 、 X_2 的差值、平均值; RD 为 X_1 、 X_2 的相对差值。

由方差的加和性^[7]知:

$$\sigma_D^2 = \sigma_{X_1}^2 + \sigma_{X_2}^2 = 2\sigma_x^2 = 2 \times (RSD_x \times \bar{X} / 100)^2 \quad (4)$$

$$\sigma_D = \sqrt{2}\sigma_x = \sqrt{2} \cdot RSD_x \times \bar{X} / 100 \quad (5)$$

式中: σ_D 、 σ_D^2 为 X_1 、 X_2 差值 D 的标准偏差、方差; $\sigma_{X_1}^2$ 、 $\sigma_{X_2}^2$ 为 X_1 的方差、 X_2 的方差。

设实验室分析系统的总体标准偏差已知, 则可依下式计算检验统计量:

$$u = (D - \mu_0) / \sigma_D \quad (6)$$

式中: μ_0 为 D 的期望, 显然 $\mu_0 = 0$ 。

显著性水平为 1% 时, 查 t 检验临界值表得 u 值为 2.58^[8], 从而有:

$$(D_c - 0) / \sigma_D = 2.58 \quad (7)$$

$$D_c = 2.58\sigma_D = 2.58 \times \sqrt{2} \times RSD_x \times \bar{X} / 100 \quad (8)$$

$$D_c / \bar{X} \times 100 = 2.58 \times \sqrt{2} \times RSD_x = RD_{c,1} \quad (9)$$

式中: D_c 为显著性水平为 1% 时 D 的临界值; $RD_{c,1}$ 为 X_1 、 X_2 相对差值 RD 的临界值, 用于判定“采样 + 分析”精密度与“分析”精密度是否存在显著性差异。

在采样精密度恰等于分析精密度的临界点, 采样方差等于分析方差, 根据方差的加和性, “采样 + 分析”方差等于 2 倍分析方差 ($2\sigma_x^2$), 而现场平行双样分析结果差值 (D_c) 的方差等于二倍“采样 + 分析”方差, 即 4 倍分析方差 ($4\sigma_x^2$), 从而, 在临界点:

$$(\sigma_D')^2 = 4\sigma_x^2 \quad (10)$$

$$\sigma_D' = \sqrt{4\sigma_x^2} = 2\sigma_x \quad (11)$$

式中: σ_D^2 、 $(\sigma_D)^2$ 为采样精密度等于分析精密度时 X_1 、 X_2 差值 D_c 的标准偏差、方差。

在显著性水平为 1% 时, 应有:

$$(D_c - 0) / \sigma_D = D_c / 2\sigma_x = 2.58 \quad (12)$$

$$D_c = 2.58 \times 2\sigma_x = 2.58 \times 2 \times RSD_x \times \bar{X} / 100 \quad (13)$$

$$D_c / \bar{X} \times 100 = 2.58 \times 2 \times RSD_x = RD_{c2} \quad (14)$$

式中: RD_{c2} 为采样精密度等于分析精密度时 X_1 、 X_2 相对差值 RD 的临界值, 用于判定采样精密度是否优于分析精密度。

1.2 分析系统的精密度

在实验室, 每个分析批中皆有一定比例用于监控分析精密度的平行双样, 通过平行双样分析结果评定分析精密度, 分析精密度合格方可发出分析报告。对华北平原地下水污染调查评价项目采集的 6 871 个水样以不同基质加标, 将获得的分析结果进行评估得质量参数。不同实验室间因分析仪器、人员、环境等诸多因素的差异, 分析系统的质量参数可能存在一定差别, 但又考虑了样品基质影响, 通过长期分析获得的分析结果评定的质量参数更符合常规分析实际, 质量参数可作为采样精密度控制水平评定的依据, 见表 1。

表 1 华北平原地下水污染调查水样常规分析条件下评估的质量参数

Table 1 Quality parameters estimated according to samples of the North China Plain organic pollution investigation on groundwater in routine analysis conditions

序号	分析项目	检出限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	定量限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD _x /%	序号	分析项目	检出限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	定量限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD _x /%
1	苯	0.5	2	20	17	δ-BHC	0.008	0.02	15
2	乙苯	0.5	2	25	18	p-p'-DDE	0.003	0.01	10
3	甲苯	0.5	2	30	19	p-p'-DDD	0.003	0.01	10
4	二氯甲烷	1	3	20	20	o-p'-DDT	0.01	0.03	10
5	三氯乙烯	0.5	2	20	21	p-p'-DDT	0.015	0.04	10
6	1,2-二氯乙烷	0.5	2	20	22	六氯苯	0.0015	0.01	15
7	三氯甲烷	0.5	2	20	23	溴二氯甲烷	0.5	2	20
8	四氯乙烯	1	3	30	24	氯乙烯	0.5	2	20
9	1,1,1-三氯乙烷	0.5	2	20	25	1,1-二氯乙烷	1	3	20
10	四氯化碳	0.5	2	20	26	溴仿	0.5	2	25
11	1,2-二氯丙烷	1	3	25	27	1,2-二氯乙烯	0.5	2	20
12	1,1,2-三氯乙烷	0.5	2	20	28	苯乙烯	0.5	2	20
13	苯并[a]芘	0.003	0.01	10	29	氯苯	0.5	2	20
14	α-BHC	0.003	0.01	10	30	间二甲苯和对二甲苯	1	3	25
15	β-BHC	0.003	0.01	10	31	邻二甲苯	0.5	2	25
16	γ-BHC	0.005	0.015	10	32	1,2,4-三氯苯	0.5	2	25

1.3 采样精密度控制水平的评定

(1) 如果分析结果的 2 个报出值皆 < 实验室的检出限, 则该分析项目的采样精密度评定为优。

(2) 如果分析结果的两个报出值至少有 1 个 > 实验室检出限, 但 < 表 1 中给出的定量限, 则该分析项目的采样精密度评定为合格。

(3) 如果分析结果的两个报出值皆 ≥ 表 1 中给出的定量限, 则:

①按式(3)计算相对差值: $RD = (X_1 - X_2) / \frac{1}{2}(X_1 + X_2) \times 100$

②根据表 1 中单次分析结果的相对标准偏差

RSD_x 通过式(9)(14)计算 RD 临界值, 得:

$$RD_{c1} = 3.65RSD_x \quad (15)$$

$$RD_{c2} = 5.61RSD_x \quad (16)$$

③如果 $|RD| < RD_{c1}$, 则采样精密度评定为“优”; 如果 $RD_{c1} < |RD| < RD_{c2}$, 则采样精密度评定为“合格”。

④如果 $|RD| < RD_{c2}$, 则采样精密度评定为“不合格”, 此时应查明实验室间是否存在较大的系统误差或某一实验室产生了“过失”误差, 若排除了实验室误差, 则根据采样点所在地的水文地质条件、周边环境等对测试结果进行分析, 有针对性地引入其他类型质控样品以识别导致误差的原因,

必要时重新采样、重新分析,以便准确确认异常。

(4) 如果分析结果的报出值一个 \geq , 而另一个 $<$ 表 1 中给出的定量限, 则 $<$ 定量限的报出值以定量限替换后按步骤 (3) 完成评定。

2 评估实例

“华北平原地下水污染调查评价”项目采用上述方法对野外有机水样的采样精密度进行了评估。该项目在 $139\ 238\ \text{km}^2$ ^[9] 的工作区域上共采集地下水样 6 871 个, 其中平行双样 335 组, 占总采样量的 4.9%。

平行双样测试单位有: 国土资源部地下水矿泉水及环境监测中心、国家地质实验测试中心、中国地质大学(北京)、国土资源部华东矿产资源监督检测中心、天津市地质矿产测试中心、河北省水环境监测实验中心及上海澳实分析检测有限公司。

对华北平原 335 组平行双样的 32 项有机指标逐一进行评估, 其结果显示, 所有检测指标的不合格率(某一检测指标不合格样品数量占样品总数的百分比, 优秀率、合格率同理) 均在 1% 以下。1,2,4-三氯苯、 α -BHC、 p,p' -DDD、苯并[a]芘 4 种有机指标的评估结果比例见图 2。

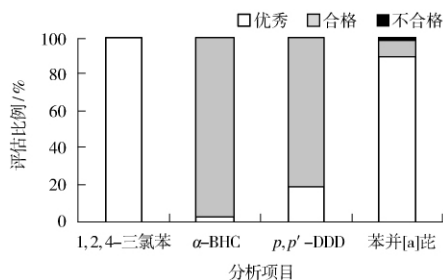


图 2 有机指标评估结果比例

Fig. 2 Schematic diagram of the proportion of organic index evaluation results

1,2,4-三氯苯及间二甲苯和对二甲苯的优秀率达 100%。 α -BHC、 p,p' -DDD、氯乙烯及 p,p' -DDE 等 7 个检测指标的优秀率 $<$ 合格率。335 组平行双样中, 共有 8 组样品存在不合格测试指标: 1 组 1,2-二氯乙烷, 1 组四氯化碳, 1 组氯乙烯, 2 组 β -BHC 及 3 组苯并[a]芘。

对于出现问题的样品, 首先分析数据的有效性, 在确认实验工作没有异常后, 在使用该数据时要予以关注, 必要时对部分样品进行重新采样和重

新分析, 以确保数据质量。

3 结语

地下水有机污染调查评价采样过程是一项规范性强、工作量大而又十分细致的工作, 操作不正确, 不仅降低水样的代表性, 严重时还会误导评价工作, 使评价工作失去意义^[10-13]。

要想获得准确、可靠、有代表性的监测数据, 仅仅依靠实验室内部的质量控制是远远不够的^[14]。现研究的采样精密度评估方法能够很好地对采样过程进行监控, 适用于地下水有机污染调查评价工作。将其与其他类型的质量控制样有机结合, 可保证所获样品具有目标水体的原位物理、化学和生物学特征, 从而有效地推进地下水有机污染调查评价工作的顺利开展。

[参考文献]

- [1] 欧世程. 台湾实施地下水水质监测计划[J]. 福建环境, 1994, 12(4): 25.
- [2] 刘菲, 王苏明, 陈鸿汉. 欧美地下水有机污染调查评价进展[J]. 地质通报, 2010, 29(6): 907-917.
- [3] 解天民. 环境分析化学实验室技术与运营管理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008: 18-19.
- [4] 胡冠九. 美国环境有机污染物监测中的质量控制技术[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(6): 44-46.
- [5] ISO. ISO 3534-1, Statistics-vocabulary and symbols-Part 1: Probability and general statistical terms [J]. Geneva: ISO, 1993.
- [6] ISO. ISO 5667-14, Water quality-sampling-Part 14: Guidance on quality assurance of environmental water sampling and handling[S]. Geneva: ISO, 1998.
- [7] 盛骤, 谢式千, 潘承毅. 概率论与数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [8] 陈家鼎, 郑忠国. 概率与统计[M]. 北京: 北京大学出版社, 2007.
- [9] 张兆吉, 费宇红, 陈宗宇, 等. 华北平原地下水可持续利用调查评价[M]. 北京: 地质出版社, 2009.
- [10] 宋秀芝, 柳成敏. 加强采制化管理, 提高采样精密度[J]. 煤炭技术, 2009(4): 36-38.
- [11] 王中宇, 夏新涛, 朱坚民. 测量不确定度的非统计理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [12] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 48-118.
- [13] 陈守建. 测量不确定度及其估算[J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(5): 38-43.
- [14] 方建华. 环境监测采样中的质量控制[J]. 环境监测管理与技术, 1993, 5(3): 26-28.