李妤,田志仁,蒋月,等.土壤中锌元素测定精密度评价标准建议值的探讨[J].岩矿测试,2021,40(5):731-739. LI Yu, TIAN Zhi-ren, JIANG Yue, et al. Research on the Precision Evaluation Standard for Determination of Zn in Soils[J]. Rock and Mineral Analysis,2021,40(5):731-739. [DOI: 10.15898/j. cnki.11-2131/td.202009090123]

# 土壤中锌元素测定精密度评价标准建议值的探讨

李好<sup>1,2</sup>,田志仁<sup>2\*</sup>,蒋月<sup>3</sup>,夏新<sup>2</sup>

(1.北京科技大学能源与环境工程学院,北京100083;

2. 中国环境监测总站,国家环境保护环境监测质量控制重点实验室,北京 100012;

3. 重庆市生态环境监测中心, 重庆 401147)

摘要:将标准样品和一定数量已知浓度水平的实际样品,在特定的实验室进行比对测试,从而获得某一项目 分析测试方法的精密度控制水平,是当前技术规范或标准方法制定过程的常用手段。本文选取来自中国31 个省(区、市)的大批量(871个)、不同浓度梯度、不同类型(34种)、具有地域代表性的实际土壤样品,开展了 土壤中Zn元素含量测定的精密度控制研究,全部以盲样方式分发至76家不同的实验室,每个样品由2~4 家不同实验室进行室内和室间平行比对测试,旨在提出更具有效性、代表性和普适性的精密度控制评价标准 建议值。实验中选用当前国家土壤生态环境监测工作中最常用的两种标准方法——火焰原子吸收光谱法 (AAS)和波长色散X射线荧光光谱法(XRF)测试土壤中Zn含量。数据分析结果表明,两种不同的测试方法 下其精密度控制结果无显著差异;不同土壤类型可能会对精密度控制水平产生影响,主要原因在于不同土壤 类型存在基质组成的差异,可能会导致消解程度或压片密实度不同。因此,在实际监测工作中,还需考虑不 同类型土壤的分析测试条件需求差异和测试结果的可比性。

关键词: 锌; 土壤; 生态环境监测; 火焰原子吸收光谱法; 波长色散X 射线荧光光谱法; 精密度; 相对偏差 要点:

(1)提出了更具有效性、代表性和普适性的土壤中Zn元素含量测定精密度控制评价标准建议值。

(2) AAS 和 XRF 两种分析方法测试土壤中 Zn 含量时具有较理想的可比性。

(3) 不同土壤类型的样品得到测试结果的相对偏差有所差异。

中图分类号: S151.93; O614.241; O657.31 文献标识码: A

近年来,土壤环境重金属污染问题突出<sup>[1]</sup>, 其影响人体健康的事件受到了社会广泛关注<sup>[2-3]</sup>。 准确地测定土壤重金属含量对于了解土壤环境质量 状况和污染状况具有重要意义<sup>[4-5]</sup>。中国开展的土 壤生态环境监测工作,为环境管理和科学决策提供 了有效的参数和技术支持<sup>[6]</sup>。

数据质量是生态环境监测工作的生命线,实施 有效的质量控制是监测数据质量的重要保证<sup>[7-8]</sup>。 精密度和准确度控制是实验室分析测试最常见的质 量控制手段。在国内外生态环境监测工作中,精密 度的评价通常选用相对偏差(RD)和相对标准偏差 (RSD)<sup>[9-11]</sup>。中国现行的土壤环境质量标准中, Zn元素含量均使用全量值评价;《土壤环境监测技 术规范》(HJ/T 166—2004)中推荐的土壤 Zn元素 全量分析测试方法包括火焰原子吸收光谱法 (AAS)、X射线荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子 体发射光谱法(ICP – OES)和电感耦合等离子体质 谱法(ICP – MS)。当前国家土壤环境监测工作中, 主要推荐使用 AAS 和 XRF 法<sup>[12-13]</sup>。

现行监测技术规范或方法标准制定中,大多是

收稿日期: 2020-09-09;修回日期: 2021-03-14;接受日期: 2021-05-03

基金项目:国家重点研发计划项目"场地土壤与地下水污染评估与风险预测方法研究"(2018YFC1800204)

第一作者: 李妤,硕士,工程师,研究方向为环境科学与工程。E-mail: liyu@mpi1972.com。

通信作者:田志仁,硕士,高级工程师,从事土壤与地下水生态环境监测工作。E-mail: 1731427795@qq.com。

基于6家实验室对几个标准样品或个别实际样品的 测试结果,暂未形成具有科学、普适的质量控制评价 标准<sup>[14-15]</sup>。本文通过在全国范围内选取大批量实 际样品,进行实验室内部和实验室之间的平行比对 测试的方式,通过系统性的研究,探索不同测试方 法、不同土壤类型和不同浓度水平等多种影响因素, 最终确定了土壤中 Zn 元素测定的质量控制精密度 评价标准建议值。

### 1 实验部分

#### 1.1 样品准备

#### 1.1.1 样品来源

为保证研究结果的有效性、代表性和普适性,本 文选取了中国 31 个省(区、市)共 871 个实际土壤 样品开展研究,涉及 34 种土壤类型(以土类进行分 类)<sup>[16]</sup>,其中样品数量较多的几种土壤类型分别为: 黄棕壤(样品数 217,占比 24.97%);水稻土(样品 数 149,占比 17.15%);暗棕壤(样品数 94,占比 10.82%);棕壤(样品数 79,占比 9.09%);黄壤(样 品数 67,占比 7.71%);红壤(样品数 54,占比 6.21%);栗钙土(样品数 33,占比 3.80%);褐土 (样品数 22,占比 2.53%);潮土(样品数 22,占比 2.53%)和黄绵土(样品数 21,占比 2.42%),涵盖 了中国主要土壤类型,且具有地域分布代表性。

## 1.1.2 样品制备

按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)等的要求,对土壤样品进行预处理:风干、粗磨、样品、筛分(使用 AAS 法测定的样品过 100 目筛,使用 XRF 法测定的样品过 200 目筛)、样品分装,制备成符合分析测试方法需求的待测土壤样品。

### 1.2 分析测试方法

全部土壤样品以盲样方式<sup>[17]</sup>分发至 31 个省 (区、市)的76 家实验室,每个样品由 2~4 家实验 室完成平行比对测试,包括实验室间比对和实验室 内比对两种方式<sup>[18-19]</sup>。

本次研究采用国家土壤环境监测工作中最常使用的《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138—1997,AAS)和《土壤和沉积物无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780—2015,XRF)两个标准方法<sup>[20]</sup>。已有研究表明,此两种方法具有等效的监测结果<sup>[21-22]</sup>。

## 1.3 数据统计

-732 -

为与实际土壤环境监测中的质量控制形式相一 致,反映真实的平行比对测试精密度控制水平,本次 研究使用的数据均为第一次测试报出结果,且统计 分析过程未剔除任何数据。根据数据情况,选用当 前生态环境监测工作中普遍使用的相对偏差作为精 密度评价指标进行统计分析<sup>[23-24]</sup>,实验室内和实验 室间的相对偏差分别用 RD 和 RD'表示。

同一层次比对结果通过 SPSS 23.0 正态验证 后,取不同置信度下的数据进行统计分析。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 土壤样品中锌元素含量测定结果

871 个土壤样品中 Zn 元素含量测定结果的平均值范围为 8.9~472.4mg/kg。参照现行生态环境与农业部门相关技术规范,将样品按 Zn 含量 >90 mg/kg、50~90mg/kg 和 <50mg/kg 三个浓度梯度水平进行统计分析,样品数量及其比例分别为 253、29.05%,485、55.68%和 133、15.27%,基本涵盖了高、中、低浓度段,研究样品具有代表性。

#### 2.2 精密度控制

#### 2.2.1 实验室内精密度控制

共获取 574 个实验室内比对测试的 RD 结果, 经 SPSS 23.0 正态检验符合正态分布。RD 分布见 图 1,图 1a 的横坐标为按 Zn 含量从大到小排序,图 1b 横坐标分组间隔为 2。

不同置信度下,对这些 RD 值进行统计分析,结 果是:80% 置信度下, RD 的平均值、中位值和标准 偏差分别为 1.97%、1.54% 和 1.57%;90% 置信度 下, RD 的平均值、中位值和标准偏差分别为 2.71%、1.81% 和 2.63%;95% 置信度下, RD 的平 均值、中位值和标准偏差分别为 3.38%、1.97% 和 3.88%。

样品 Zn 含量对 RD 影响研究结果(表1)表明: 随着 Zn 含量测定值的升高, RD 的平均值、中位值 和标准偏差整体均呈下降趋势;样品的 RD 值离散 程度均较小,偏离数据较少,但也有个别较大的 RD 数据,数据样本的代表性与实际情况符合性较高。

以90% 置信水平的数据为主要依据,在实际监测工作中,建议 RD 的评价标准为:①样品 Zn 含量 <50mg/kg 时,实际样品明码样或标准样品测试的 RD ≤15%,实际样品盲样测试的 RD ≤20%;②样品 7n 含量介于 50mg/kg 和 90mg/kg 之间时,实际样品 明码样或标准样品测试的 RD ≤10%,实际样品盲样 测试的 RD ≤15%;③样品 Zn 含量 >90mg/kg时,实 际样品明码样或标准样品测试的 RD ≤5%,实际样 品盲样测试的 RD ≤10%。



图1 RD和 RD'值统计结果

Fig. 1 Statistics of RD and RD' values

#### 表1 不同置信度下不同浓度梯度的 RD 和 RD'值统计

Table 1 Statistics of RD and RD' values of different concentration ranges under different levels of confidence

精密度指标	置信度 (%)	Zn 含量 < 50mg/kg			Zn 含量在 50~90mg/kg 之间			Zn 含量 >90mg/kg		
		平均值	中位值	标准偏差	平均值	中位值	标准偏差	平均值	中位值	标准偏差
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	80	2.48	1.69	2.34	2.05	1.70	1.53	1.69	1.23	1.42
RD	90	3.72	2.13	4.11	2.70	2.08	2.40	2.35	1.48	2.30
	95	4.49	2.38	5.27	3.36	2.29	3.62	3.05	1.66	3.85
RD'	80	6.64	5.78	4.73	4.75	4.37	3.24	4.52	3.78	3.15
	90	8.26	6.28	6.45	5.23	4.99	4.54	5.79	4.89	4.82
	95	10.03	6.38	9.57	6.92	5.32	6.33	7.13	5.04	7.14

#### 2.2.2 实验室间精密度控制

共获取 382 个实验室间比对测试的 RD'结果, 经 SPSS 23.0 正态检验符合正态分布, RD'分布见 图 1, 图 1c 的横坐标为按 Zn 含量从大到小排序, 图 1d横坐标分组间隔为 2。

不同置信度下,对 RD'进行统计分析,结果是: 80%置信度下,RD'的平均值、中位值和标准偏差分 别为5.02%、4.59%和3.43%;90%置信度下,RD' 的平均值、中位值和标准偏差分别为 6.31%、 5.31%和4.96%;95%置信度下,RD'的平均值、中 位值和标准偏差分别为7.44%、5.54%和6.88%。

Zn 元素含量对 RD'的影响研究结果表明:随着 测定浓度升高,RD'的平均值、中位值和标准偏差整 体均呈下降趋势,且样品的 RD'值离散程度均较 小,可见本次数据样本的代表性与实际情况吻合度 较好。与 RD 相比,RD'较高,这与不同实验室的实 验条件、仪器设备及人员操作过程差异相关<sup>[25-26]</sup>。

以90%置信水平的比对结果为主要依据,在实际监测工作中,建议RD'的评价标准为:①样品Zn含量 < 50mg/kg 时,实际样品明码样或标准样品测

试 RD' ≤ 25%,实际样品盲样测试 RD' ≤ 30%; ②样品Zn 含量介于 50mg/kg 和 90mg/kg 之间时,实 际样品明码样或标准样品测试 RD' ≤ 20%,实际样 品盲样测试 RD' ≤ 25%;③样品 Zn 含量 > 90mg/kg 时,实际样品明码样或标准样品测试 RD' ≤ 15%, 实际样品盲样测试 RD' ≤ 20%。

## 2.3 测试方法对精密度控制的影响

本次研究主要采用 AAS 和 XRF 两种方法完成 土壤样品分析测试,其中采用 AAS 方法的实验室有 50家, 共获取 RD 数据 224 个, RD' 数据 226 个; 采用XRF 方法的实验室有 10 家,共获取 RD 数据 292个, RD'数据6个。两种方法的 RD 统计对比及 AAS 法的 RD'统计结果见表 2。统计分析结果显 示,不同浓度水平下,AAS 法的 RD 平均值和中位值 略高于 XRF 法的 RD 平均值和中位值,且 XRF 的标 准偏差更小,说明 XRF 的比对测试结果离散程度更 低,精密度控制水平更高<sup>[27]</sup>。其中部分土壤样品使 用了两种方法同时测试,得到 RD'数据共26个,其 均值为 5.52%, 中位值为 4.90%, 最大值为 13.49%,标准偏差为3.72%。此结果表明, AAS 和 XRF 两种方法测试土壤中 Zn 含量时具有较理想的 可比性:同时,根据已有研究结果,可以认为两种方 法具有等同的测试效果。

不同分析测试方法得出的结果略有不同,其差异 主要在于样品前处理过程<sup>[28-29]</sup>。在实际监测工作 中,不同实验室采用不同的测试方法,这影响了数据 质控效果;因此,全国统一性的监测工作中,宜尽可能 地统一分析测试方法,以进一步提高不同地区数据的 可比性。

## 2.4 土壤类型对精密度控制的影响

考虑到不同土壤类型由于其基质组成的差异,可 能对分析测试结果有影响<sup>[30]</sup>,本研究选取样本数量 较多的黄棕壤、水稻土、暗棕壤、棕壤、黄壤和红壤等 6种土壤类型,对各自的 RD 和 RD'值进行比对分析, 如图 2 所示。



图 2 不同土壤类型的 RD 和 RD'值统计结果

Fig. 2  $\,$  Statistics of RD and RD' values of different soil types  $\,$ 

对 RD 值的统计分析结果(图 2a)显示:6 种类型 土壤的 RD 中位值差异不大,均在 1.7% ~ 2.9% 之 间;但黄棕壤、水稻土、棕壤的 RD 平均值(介于4.9% ~5.7%之间)明显高于另外 3 种类型土壤的 RD 平 均值(介于 2.8% ~ 3.6%之间);同时水稻土和棕壤 的标准偏差(SD)相对较高,分别为 10.3% 和11.2%, 说明这两种土壤平行比对结果的离散程度较大,对样 品测试结果的影响较大。从统计图形状来看,黄棕 壤、黄壤、红壤的 RD 统计结果与全部土壤样品的 RD 统计结果相近。对 RD'值的统计分析结果(图 2b)显 示:水稻土、棕壤、黄壤的 RD'平均值(介于 8.3% ~

## 表 2 不同浓度下不同测试方法的 RD 和 RD'值统计

Table 2 Statistics of RD and RD' values of different methods under different concentration ranges

	XRF 法 RD 值			AAS 法 RD 值			AAS 法 RD'值		
Zn 含量 (mg/kg)	平均值 (%)	中位值 (%)	标准偏差 (%)	平均值 (%)	中位值 (%)	标准偏差 (%)	平均值 (%)	中位值 (%)	标准偏差 (%)
< 50	2.67	1.35	3.91	6.14	3.55	7.60	9.40	5.60	10.92
50~90	3.48	1.70	7.61	6.27	3.53	8.19	6.88	4.63	7.06
>90	2.42	1.03	6.73	8.50	4.48	12.19	14.42	8.07	18.95

10.5%之间)和中位值(介于 6.2% ~7.5%之间)均 高于另外 3 种类型土壤的 RD'平均值(介于 7.1% ~ 7.7%之间)和中位值(介于4.1% ~5.7%之间);水稻 土、暗棕壤、棕壤的标准偏差(分别为 10.5% 和 11.4%)较高,其平行比对结果的离散程度较大,黄壤 和红壤的标准偏差(均为 6.3%)较低,其平行比对结 果的离散程度较小。从统计图形状来看,黄棕壤、水 稻土、红壤的 RD'统计结果与全部土壤样品的 RD' 统计结果相近。综合比对分析结果,黄棕壤和红壤的 RD 和 RD'结果比较理想,暗棕壤的结果相差较远。

不同的土壤类型得到测试结果的相对偏差有所 差异,主要原因在于不同土壤类型其基质组成的差异 可能会导致消解程度或压片密实度存在一定差 异<sup>[31-32]</sup>。因此,实际监测工作中,还需考虑不同类型 土壤的分析测试条件需求差异和测试结果<sup>[33]</sup>的可比 性,如使用同一标准方法测定东北地区的黑土和南方 地区的红壤,可能需要设置不同的实验条件。

#### 2.5 与现行标准规范的对比

表3列出了中国现行生态与农业行业土壤环境 质量监测技术规范和国家重大土壤专项任务的技术 文件中 Zn 的精密度评价标准。从对比结果来看,本 文根据研究结果给出的精密度控制建议值相较其他 技术规范有一定的差异。由于本研究选取的样品具 有多样性和广泛代表性,样品的分析测试过程与实际 监测工作完全一致,且统计结果均基于未经过任何剔除的一次测试数据,同时根据加入的质控样品测试评价结果,合格率在95%以上,故本文所得结论更加具有科学性、真实性和普适性。

## 3 结论

本文在最大程度地符合真实的全国性土壤环境 监测工作的情况下,对中国具有地域分布代表性、浓 度水平代表性、土壤类型代表性的 871 个实际土壤样 品,采用 AAS 和 XRF 两种常用的标准分析方法,开展 了 Zn 元素分析测试的精密度评价标准研究。样品均 以盲样方式进行分析测试,每个样品由 76 家实验室 中的2~4 家进行室内和室间平行比对测试。研究选 用的土壤样品有很好的代表性,分析测试过程具有真 实性,因此本文给出的土壤中 Zn 元素分析测试的精 密度评价标准建议值更适用于全国性生态环境监测 实际工作。

根据实验结果分析,①实验室内 RD 的评价标准 建议值为:样品 Zn 含量 <50mg/kg 时,实际样品明码 样或标准样品测试 RD ≤15%,实际样品盲样测试 RD ≤20%;样品 Zn 含量介于 50mg/kg 和 90 mg/kg之 间时,实际样品明码样或标准样品测试 RD ≤10%,实 际样品盲样测试 RD ≤15%;样品 Zn 含量 >90mg/kg 时,实际样品明码样或标准样品测试 RD ≤5%,实际

表 3 土壤环境质量监测中 Zn 元素平行测定精密度控制指标汇总

Table 3 Precision evaluation standard of Zn in soil environmental monitoring

Zn 含量	相对偏	差(%)	紫石石 年 派	适用分析测定方法	
(mg/kg)	RD	RD'	<u> </u>		
<50 50 ~90 >90	$\pm 25 \\ \pm 20 \\ \pm 15$	±30 ±30 ±25	《土壤环境监测技术规范》 (HJ/T 166—2004) (相对标准偏差)	AAS	
<50 50 ~90 >90	± 10 ± 10 ± 5	±15 ±15 ±10	《农田土壤环境监测技术规范》 (NY/T 395—2012)	AAS, ICP – MS, ICP – OES	
56.2 88.4 68.1	$\pm 2.8$ $\pm 1.6$ $\pm 3.2$	$\pm 7.3$ $\pm 5.0$ $\pm 4.1$	《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》 (GB/T 17138—1997) (标准样品的精密度控制结果)	AAS	
<0.1 0.1~1.0 1.0~10 10~100 >100	$\pm 30 \\ \pm 25 \\ \pm 20 \\ \pm 10 \\ \pm 5$	- - -	《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线 荧光光谱法》 (HJ 780—2015)	XRF	
<50 50 ~90 >90	$\pm 20 \\ \pm 15 \\ \pm 10$	±30 ±25 ±20	本文建议值 (明码样品和标准样品可适度严格)	AAS, XRF	

样品盲样测试 RD≤10%。②实验室间 RD'的评价 标准建议值为:样品 Zn 含量 <50mg/kg时,实际样品 明码样或标准样品测试 RD'≤25%,实际样品盲样测 试 RD'≤30%;样品 Zn 含量介于 50~90mg/kg 之间 时,实际样品明码样或标准样品测试 RD'≤20%, 实际样品 盲样测试 RD'≤25%;样品 Zn 含量 >90mg/kg时,实际样品明码样或标准样品测试 RD'≤20%,实际样品盲样测试 RD'≤15%。

研究分析还发现,不同分析测试方法下相对偏差 控制结果存在一定差异,XRF方法优于 AAS 方法,但 二者基本具有等同的效果;不同土壤类型下的相对偏 差控制结果存在一定差异,此问题尚需进一步研究。

#### 4 参考文献

 [1] 周江明. 中国耕地重金属污染现状及其人为污染源浅 析[J]. 中国土壤与肥料,2020(2):83-92.
 Zhou J M. Analysis on the current situation of heavy metal pollution in China's cultivated land and the sources of

man – made pollution [J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2020(2):83–92.

- [2] 陈卫平,杨阳,谢天,等.中国农田土壤重金属污染防治 挑战与对策[J].土壤学报,2018,55(2):261-272.
  Chen W P, Yang Y, Xie T. Challenges and countermeasures for heavy metal pollution control in farmlands of China [J]. Acta Pedologica Sincia,2018,55 (2):261-272.
- [3] 徐建明,孟俊,刘杏梅,等.我国农田土壤重金属污染防 治与粮食安全保障[J].中国科学院院刊,2018,33(2): 153-159.

Xu J M, Meng J, Liu X M, et al. Control of heavy metal pollution in farmland of China in terms of food security [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2018, 33 (2):153 – 159.

- [4] Nihal G, Latha R, Sudip M. Occurrence, geochemical fraction, ecological and health risk assessment of cadmium, copper and nickel in soils contaminated with municipal solid wastes [J]. Chemosphere, 2021, doi: 10. 1016/j. chemosphere. 2021. 129573.
- Weissmannova H D, Pavlovsky J. Indices of soil contami nation by heavy metals—Methodology of calculation for pollution assessment (minireview) [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2017, doi. org/10. 1007/s10661-017-6340-5.
- [6] 杜文娟. 浅谈环境监测在生态环境保护中的作用及发展措施[J].中国资源综合利用, 2020, 38 (1): 129-131.

— 736 —

Du W J. Discussion on the function and development

measures of environmental monitoring in ecological environment protection [ J ]. China Resources Comprehensive Utilization,2020,38(1):129-131.

- [7] 单中炳.试析土壤监测质量控制问题[J].中国资源综合利用,2019,37(8):135-137.
  Shan Z B. Analysis on quality control of soil monitoring
  [J]. China Resources Comprehensive Utilization,2019,37
  (8):135-137.
- [8] Niu X J, Wang X H, Gao J, et al. Has third party monitoring improved environmental data quality? An analysis of air pollution data in China [J]. Journal of Environmental Management, 2020, doi. org/10. 1016/j. jenvman. 2019. 109698.
- [9] 王玉云,赵兵.环境监测中王水水浴、微波消解——原子荧光法测定土壤中砷和汞的方法探究[J].四川环境,2018,37(6):102-107.
  Wang Y Y,Zhao B. Study on determination of arsenic and mercury in soil by aqua regia water bath, microwave digestion atomic fluorescence method in environmental monitoring [J]. Sichuan Environment, 2018, 37 (6): 102-107.
- [10] 李佳. 浅谈环境监测工作质量管理体系运行方法[J]. 环境保护与循环经济,2019,39(11):72-73.
  Li J. Talking about the operation method of environmental monitoring work quality management system [J]. Environmental Protection and Circular Economy,2019,39 (11):72-73.
- [11] Piekut A, Baranowska R, Marchwinska Wyrwal E, et al. Is the soil quality monitoring an effective tool in consumers' protection of agricultural crops from cadmium soil contamination? —A case of the Silesia Region (Poland) [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2018, 190(1):25.
- [12] 邓述培,范鹏飞,唐玉霜,等. X 射线荧光光谱(XRF) 法测定土壤污染样品中9种重金属元素[J].中国无 机分析化学,2019,9(4):12-15.
  Deng S P, Fan P F, Tang Y S, et al. Determination of 9 kinds of soil pollution of heavy metals in samples by X - ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(4):12-15.
- [13] 毛雪飞,刘霁欣,钱永忠. 土壤重金属快速检测技术 研究进展[J]. 中国农业科学, 2019, 52 (24):
   4555-4566.

Mao X F, Liu J X, Qian Y Z. Technical review of fast detection of heavy metals in soil[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2019, 52(24):4555 - 4566.

[14] 夏新,陈纯,米方卓,等.原子荧光法测定土壤中砷的 质量控制评价标准研究[J].中国环境监测,2015,31 (3):19-23.

Xia X, Chen C, Mi F Z, et al. The quality control index on atomic absorption spectrometry for the analysis of Zn in water[J]. Environmental Monitoring in China, 2015, 31 (3):19 – 23.

 [15] 田志仁,姜晓旭,蒋月,等.土壤中镉元素测定精密度 评价标准研究[J].环境监控与预警,2019,11(2): 26-30.

Tian Z R, Jiang X X, Jiang Y, et al. A research of evaluation standards of precision control on the detection of Cd in soil [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2019, 11(2): 26 - 30.

 [16] 张甘霖,王秋兵,张凤荣,等.中国土壤系统分类土族和土系划分标准[J].土壤学报,2013,50(4): 826-834.

> Zhang G L, Wang Q B, Zhang F R, et al. Critria for establishment of soil family and soil series in Chinese soil taxonomy[J]. Acta Pedologica Sinica, 2013, 50(4): 826 – 834.

- [17] 芶凯平.浅谈环境监测盲样考核方法[J].环境科学导刊,2017,36(增刊2):203-204.
  Gou K P. Talking about the evaluation method of blind sample of environmental monitoring[J]. Environmental Science Survey,2017,36(Supplement 2):203-204.
- [18] 王婷,郭峰. 土壤例行监测样品采集的质量保证和质量控制探讨[J]. 安徽农学通报,2016,22(18):79,92.
  Wang T,Guo F. Quality assurance and quality control of soil sample collecting in soil environmental quality monitoring [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2016,22(18):79,92.
- [19] 张雪梅,罗小玲.建设用地土壤环境调查监测外部质量控制措施浅析[J].广东化工,2020,47(15):277,279.

Zhang X M, Luo X L. Analysis of the external quality control measures for soil environmental monitoring of development land [J]. Guangdong Chemical Industry, 2020,47(15):277,279.

[20] 刘琳娟,黄娟,张晔霞,等.建立土壤监测分析质量管
 理及评估体系的探讨[J].环境监控与预警,2019,11
 (3):58-62.

Liu L J, Huang J, Zhang Y X, et al. Discussion on establishing quality management and evaluation system of soil monitoring and analysis [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2019, 11(3):58 – 62.

[21] 杨琦. 浅谈土壤污染环境监测的质量控制和评价方法[J]. 南方农机,2018,49(21):92.

Yang Q. Talking about the quality control and evaluation method of soil pollution environment monitoring [J].

China Southern Agricultural Machinery, 2018, 49 (21): 92.

[22] 田志仁,封雪,姜晓旭,等. 生态环境监测工作中应用 AAS/AFS和 XRF 法测定土壤重金属数据质量评价
[J]. 岩矿测试,2019,38(5):479-488.
Tian Z R, Feng X, Jiang X X, et al. Evaluation of data quality on the detection of heavy metals in soils by atomic absorption spectrometry or atomic fluorescence spectrometry and X - ray fluorescence spectrometry in ecological environment monitoring[J]. Rock and Mineral Analysis,2019,38(5):479-488.

- [23] 帅立,袁卫峰,巢楚越.生态环境监测工作中应用 AAS/AFS和XRF法测定土壤重金属比较研究[J]. 江西化工,2020,36(5):38-39.
  Shai L, Yuan W F, Chao C Y. AAS/AFS and XRF are used to determine heavy metals in soil in ecological monitoring[J]. Jiangxi Chemical Industry,2020,36(5): 38-39.
- [24] 叶伟红,洪正昉,郑翔翔. 土壤中7种重金属和砷测定的精密度控制指标研究[J]. 中国环境监测,2020, 36(4):115-122.

Ye W H, Hong Z F, Zheng X X. Study on the indexes of precision control for the determination of 7 heavy metals and arsenic in soil [J]. Environmental Monitoring in China, 2020, 36(4):115 – 122.

- [25] 滕曼,吴晓凤,贾立明,等. 我国环境监测实验室土壤 铅检测能力比对分析[J]. 环境与健康杂志,2018,35
  (6):547-548.
  Teng M, Wu X F, Jia L M, et al. Comparative analysis of soil lead detection capability in environmental monitoring laboratories of China [J]. Journal of Environment and Health,2018,35(6):547-548.
- [26] 王宇游,夏新,米方卓,等.《土壤环境质量标准》中六种重金属测定精密度控制指标研究[J].土壤通报,2014,45(6):1500-1504.
  Wang Y Y,Xia X,Mi F Z, et al. Study on the indexes of precision quality control for 6 heavy metals in soil environmental quality standard [J]. Chinese Journal of Soil Science,2014,45(6):1500-1504.
- [27] 朱梦杰. 便携式 XRF 测定仪在土壤检测中的应用及 其影响因素 [J]. 中国环境监测, 2019, 35(6): 129-137.

Zhu M J. Application of portable XRF analyzer in soil detection and its influencing factors [J]. Environmental Monitoring in China, 2019, 35(6):129 – 137.

[28] 张艾蕊,王海,王海峰,等. 微波氧燃烧样品前处理法 在元素分析中的应用[J]. 分析测试学报,2016,35 (12):1654-1660.

- [29] 彭洪柳,杨周生,赵婕,等. 高精度便携式 X 射线荧光 光谱仪在污染农田土壤重金属速测中的应用研究
  [J].农业环境科学学报,2018,37(7):1386-1395.
  Peng H L, Yang Z S, Zhao J, et al. Use of high - precision portable X - ray fluorescence spectrometer on the heavy metal rapid determination for contaminated agricultural soils[J]. Journal of Agro - Environment Science, 2018, 37(7):1386-1395.
- [30] 刀谞,霍晓芹,张霖琳,等.我国土壤中主要元素监测 技术及难点[J].中国环境监测,2018,34(5): 12-21.

Dao X, Huo X Q, Zhang L L, et al. Overview of main soil element heavy metal monitoring technology and difficulties in China [J]. Environmental Monitoring in China, 2018, 34(5):12-21.

[31] 刘玉纯,林庆文,马玲,等.粉末压片制样-X射线荧

光光谱法分析地球化学调查样品测量条件的优化 [J]. 岩矿测试,2018,37(6):671-677.

Liu Y C, Lin Q W, Ma L, et al. Optimization of measurement conditions for geochemical survey sample analysis by X – ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6):671–677.

- [32] 王娜,徐铁民,魏双,等. 微波消解 电感耦合等离子体质谱法测定超细粒度岩石和土壤样品中的稀土元素[J]. 岩矿测试,2020,39(1):68-76.
  Wang N,Xu T M,Wei S, et al. Determination of are earth elements in ultra fine grained rock and soil samples by microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020,39(1):68-76.
- [33] 王文婷. 原子吸收法对全国土壤详查样品总铬的研究[J]. 山西冶金,2019,42(6):59-60,62.
  Wang W T. Study on total chromium in soil samples from national soil survey by AAS [J]. Shanxi Metallurgy, 2019,42(6):59-60,62.

## **Research on the Precision Evaluation Standard for Determination of Zn** in Soils

LI Yu<sup>1,2</sup>, TIAN Zhi – ren<sup>2</sup>\*, JIANG Yue<sup>3</sup>, XIA Xin<sup>2</sup>

- School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
- 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China;
- 3. Chongqing Environmental Monitoring Centre, Chongqing 401147, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) A more effective, representative and universal precision control evaluation standard for the determination of Zn in soil was proposed.
- (2) AAS and XRF were comparable when measuring Zn content in soil.
- (3) The relative deviation of the test results obtained from separate soil types was different.

## ABSTRACT

**BACKGROUND**: The current technical specification, or standard method, to obtain the precision control level of a certain test item is to send the standard sample and a certain number of actual samples, with a known concentration level, to specific laboratories for comparison testing.

**OBJECTIVES**: To provide a more effective, representative and universal precision control evaluation standard.

**METHODS**: 871 actual soil samples with different concentration gradients, types (34 kinds) and geographical representation from 31 provinces (autonomous regions and municipalities) were selected and distributed blind to 76 different laboratories. Each sample was subjected to indoor and inter – laboratory parallel comparison tests by 2 to 4 different laboratories. Two standard methods, flame atomic absorption spectrometry (AAS) and wavelength dispersive X – ray fluorescence spectrometry (WD – XRF), which are commonly used in soil ecological environment monitoring in China, were selected.

**RESULTS**: When the concentration of Zn is less than 50mg/kg, it is proposed to control RD $\leq$ 15% in laboratory and RD'  $\leq$  20% inter laboratories for the open code test samples and standard samples, while RD  $\leq$  20% in laboratory and RD'  $\leq$  30% inter laboratories for the blind test samples. In the case of the concentration of Zn is 50 - 90mg/kg, it is proposed to control RD  $\leq$  10% in laboratory and RD'  $\leq$  20% inter laboratories for the open code test samples and standard samples, while RD  $\leq$  15% in laboratory and RD'  $\leq$  25% inter laboratories for the blind test samples. When the concentration of Zn is higher than 90mg/kg, it is proposed to control RD  $\leq$  10% in laboratory and RD'  $\leq$  15% inter laboratories for the open code test samples and standard samples, while RD  $\leq$  10% in laboratory and RD'  $\leq$  20% inter laboratories for the open code test samples and standard samples, while RD  $\leq$  10% in laboratory and RD'  $\leq$  20% inter laboratories for the open code test samples and standard samples, while RD  $\leq$  10% in laboratory and RD'  $\leq$  20% inter laboratories for the open code test samples and standard samples, while RD  $\leq$  10% in laboratory and RD'  $\leq$  20% inter laboratories for the open code test samples.

**CONCLUSIONS**: There is no significant difference in the precision control results under AAS and XRF analysis methods. Different soil types may affect the precision control level. The main reason is that different matrix compositions of different soil types lead to different levels of digestion or compaction. Therefore, in actual monitoring work, it is also necessary to consider the difference in requirements of analysis and test conditions for different types of soil and the comparability of test results.

**KEY WORDS**: zinc; soils; ecological environment monitoring; flame atomic absorption spectrometry; wavelength dispersive X – ray fluorescence spectrometry; precision; relative deviation