

T/GXSES

团 体 标 准

T/GXSES 0003—2024

土壤污染重点监管单位周边土壤和地下水 监测质量控制技术规范

Technical specifications for quality control of soil and groundwater
monitoring in the vicinity of key soil pollution supervision units

2024 - 03 - 25 发布

2024 - 05 - 05 实施

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 监测方案编制	2
5 质量体系	2
6 人员要求	2
7 仪器与设备	2
8 样品采集	3
9 样品流转	5
10 样品制备	6
11 样品分析测试	7
12 质量评价	10
附 录 A (资料性) 精密度和正确度允许范围	11
参 考 文 献	13

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广西壮族自治区生态环境监测中心提出。

本文件由广西环境科学学会归口。

本文件起草单位：广西壮族自治区生态环境监测中心、广西壮族自治区柳州生态环境监测中心、广西壮族自治区百色生态环境监测中心、广西壮族自治区河池生态环境监测中心。

本文件主要起草人：苏荣、许园园、韦江慧、洪欣、米世侨、蒋建宏、张昱坤、黎宁、唐国滔、黄红铭、谭芳维、龙旺、覃嫣、梁鹏、谢佳凝、黄小佳、庾乐、梁柳玲、梁华。

土壤污染重点监管单位周边土壤和地下水监测质量控制技术规范

1 范围

本文件界定了土壤污染重点监管单位周边土壤和地下水监测质量控制涉及的术语和定义，规定了土壤污染重点监管单位周边土壤和地下水监测的监测方案编制、人员要求、仪器与设备、样品采集、样品流转、样品制备、样品分析测试、质量评价、质量体系等质量控制技术要求。

本文件适用于土壤污染重点监管单位周边土壤和地下水监测过程的质量控制。其他工业企业周边土壤和地下水监测过程的质量控制可参照本文件执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 14848 地下水质量标准
- GB 15618 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）
- GB/T 19000 质量管理体系 基础和术语
- GB/T 27025 检测和校准实验室能力的通用要求
- GB/T 32722 土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南
- GB 36600 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）
- HJ 164 地下水环境监测技术规范
- HJ/T 166 土壤环境监测技术规范
- HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则
- HJ 586 水质 游离氯和总氯的测定 N, N-二乙基-1, 4-苯二胺分光光度法
- HJ 630 环境监测质量管理技术导则
- HJ 1019 地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则
- HJ 1209 工业企业土壤和地下水自行监测技术指南（试行）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

土壤污染重点监管单位 key soil pollution supervision units

设区的市级以上地方人民政府生态环境主管部门按照国务院生态环境主管部门的规定，根据有毒有害物质排放等情况，确定纳入本行政区域土壤污染重点监管单位名录的单位。

[来源:HJ 1209—2021, 3.2]

3.2

质量控制 quality control (QC)

质量管理的一部分，致力于满足质量要求。

[来源:GB/T 19000—2016, 3.3.7]

3.3

疑似影响区 potential influence area

工业企业厂界外，划定的用于监控其污染排放对周边土壤和地下水产生影响的区域。

4 监测方案编制

监测任务承担单位应通过资料收集、现场踏勘和人员访谈等工作，识别和判断土壤污染重点监管单位可能对周边土壤或地下水的污染影响类型和污染物，制定满足现行土壤或地下水监测相关标准方法和技术规范及监测任务要求的监测方案，并对监测方案的适用性和准确性进行评估。

5 质量体系

任务承担单位应按照GB/T 27025、HJ 630建立覆盖环境监测活动所涉及的全部场所、全部环节的质量体系并保证有效运行，应取得检验检测机构资质认定。

6 人员要求

6.1 监测方案编制人员

熟悉土壤污染重点监管单位周边土壤和地下水监测相关标准方法和技术规范，掌握监测方案编制相关要求，能全面、科学、合理地编制监测方案。

6.2 现场采样人员

经过技术培训及能力确认，熟悉采样和现场监测流程，掌握土壤及地下水采样、现场监测、样品保存与流转的技术要求和相关设备的操作方法，了解水文地质和钻探知识。

6.3 实验室分析人员、校核人员

经过技术培训及能力确认，熟练使用相关分析仪器，具备样品制备、流转、保存、分析及数据处理、质量控制等相应技术能力，能正确处理和判断检测结果。

6.4 检测报告审核人员

经过技术培训及能力确认，充分了解相关法律法规、标准及技术规范，具备对监测结果进行符合性判定的能力，熟悉报告编制、报告审核等环节要求。

6.5 检测报告签发人员

熟悉报告审核签发程序，掌握较丰富的土壤和地下水监测专业知识，具有相关专业背景或教育培训经历，具备中级及以上相关专业技术职称或者同等能力，且具有从事生态环境监测相关工作3年以上经历。

7 仪器与设备

7.1 采样设备

7.1.1 采样器具

7.1.1.1 重金属土壤样品的采集宜使用塑料或木（竹）质铲、塑料或木质托盘，若使用金属工具，应与金属采样器接触部的土壤弃去；半挥发性有机物土壤样品的采集宜使用不锈钢铲或表面镀特氟龙的采样铲；挥发性有机物土壤样品的采集宜使用非扰动采样器、一次性注射器或不锈钢专用采样器。

7.1.1.2 地下水样品采集使用气囊泵、小流量潜水泵、惯性泵、蠕动泵及贝勒管等，应能在监测井中准确定位，并能取到足够量的代表性水样。

7.1.2 盛装容器

7.1.2.1 盛装容器不能使样品受到沾污，不得引入待测目标物，盛装容器在使用前应经抽检合格，待测目标物不得检出，抽检记录应予以保留。

7.1.2.2 重金属土壤样品宜使用聚乙烯自封袋、广口玻璃瓶等盛装容器。半挥发性有机物土壤样品宜使用广口磨口棕色玻璃瓶、聚四氟乙烯衬垫棕色螺口玻璃瓶等盛装容器。挥发性有机物土壤样品宜使用具聚四氟乙烯衬垫的棕色螺口玻璃瓶等盛装容器。

7.1.2.3 地下水样品盛装容器宜使用硬质玻璃瓶、聚乙烯瓶（桶）。

7.1.3 便携式冷藏箱

冷藏箱容积应满足样品保存要求，具备温度显示功能（或内置经计量检定或校准合格的温度计），保存温度应能达到4℃以下。

7.1.4 现场监测

7.1.4.1 土壤采样时，可视待测目标物和现场条件，对土壤中挥发性有机物、重金属等进行初步快速筛查。用于现场快速检测的仪器设备需经过定期检定或校准合格，确保其在有效期内使用。若选择便携式光离子化检测仪（PID），应确保仪器的紫外灯电能高于目标化合物的电离电位。若选择X射线荧光光谱仪（XRF），应根据地块污染情况和仪器灵敏度水平，设置仪器的最低检测限和报警限。

7.1.4.2 地下水采样时，除现场监测项目（水位、水温、pH值等）的测定外，同时还应测定气温、描述天气状况和收集近期降水情况。所有现场监测仪器使用前应进行校准，并定期维护。

7.2 实验室仪器设备

7.2.1 对检测数据、结果有影响的设备（包括仪器、软件、测量标准、标准物质、参考数据、试剂、消耗品、辅助设备或相应组合装置），投入使用前应采用核查、检定或校准等方式，确认其满足检验检测标准或技术规范。实验室在设备定期核查、检定或校准后应进行计量确认。

7.2.2 仪器设备应授权专人管理，明确操作规程，定期做好使用和维护记录，保证仪器设备状态。

8 样品采集

8.1 监测点位布设原则

根据土壤污染重点监管单位的污染影响类型识别结果分类布设监测点位，以尽可能捕获污染为原则，尽量布设在可能受土壤污染重点监管单位影响较重的区域；若企业位于工业园区或集聚区，以企业园区或集聚区中最外侧企业边界为起点划定疑似影响区，按疑似影响区中全部企业所涉及的影响类型布设监测点；存在多种影响类型时，按各影响类型点位布设要求布设点位；布点区域重合时，区域内点位可进行合并。

8.2 监测点位核查

监测开始前，应经过现场踏勘核查监测点位的代表性和采样的可行性。监测点位所在位置在允许范围内（与目标坐标点位移距离一般不超过30 m）优选采样点，多点混合采样坐标以中心点为准。

8.3 现场采样要求

8.3.1 土壤采样

土壤样品采集表层（0 cm~20 cm）土壤。用于检测理化和重金属项目的样品采集混合样；用于检测有机污染物的样品采集单点样。

8.3.2 地下水建井及洗井

若在布点位置附近无满足要求的取水井或监测井，应按照HJ 25.2和HJ 164的要求建设并管理地下水监测井，新建井应满足长期监测要求。建井洗井及采样前洗井应按照HJ 164、HJ 1019的要求进行质量控制。在现场使用便携式水质测定仪对出水进行测定，浊度小于或等于10NTU时或者当浊度连续三次测定的变化在±10%以内、电导率连续三次测定的变化在±10%以内、pH连续三次测定的变化在±0.1以内；或洗井抽出水量在井内水体积的3~5倍时，可结束洗井。

8.3.3 地下水采样

地下水样品采集潜水含水层水样，一般情况下采样深度应在监测井水面0.5 m以下，但当水中含有重质非水相液体时，取水位置应在含水层底部和不透水层的顶部；水中含有轻质非水相液体时，取水位置应在含水层的顶部。

8.3.4 样品采集方法

8.3.4.1 采集挥发性有机物土壤样品时，应符合 HJ 1019 及相关分析方法的技术要求，同时用预先加入甲醇的样品瓶采集一份样品用于可能存在的高浓度挥发性有机物分析，采集过程注意以下事项：

- a) 禁止对样品进行均质化处理；
- b) 不应采集混合样；
- c) 应刮除土层表面约 2 cm 的土壤（直压式取土器除外），在新露出的土层表面采集样品；
- d) 可使用采样器将约 5 g 土壤样品转移至采样瓶中；
- e) 为防止样品沾污瓶口，可将硬纸板围成漏斗状，将样品装入样品瓶中。

8.3.4.2 采集半挥发性有机物土壤样品时，可使用采样铲将土壤转移至广口棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫棕色螺口玻璃瓶内并装满填实。采样过程注意以下事项：

- a) 剔除石块等杂质，保持采样瓶口螺纹清洁以防止密封不严；
- b) 采集不同土壤样品应更换手套，避免交叉污染；
- c) 如需采集混合样，应在各点采集等量土壤，置于托盘充分混拌后四分法分取土壤混合样。

8.3.4.3 采集重金属土壤样品时，应剔除石块等杂质，可使用采样铲将土壤转移至广口玻璃瓶内，保持采样瓶口螺纹清洁以防止密封不严；或者使用采样铲将土壤转移至聚乙烯自封袋内密封保存，然后再套上布袋。土壤样品采样量应不少于 2 kg。

8.3.4.4 地下水样品应按 HJ 164、HJ 1019 要求进行采集。已有管路监测井采样法适用于地面已连接了提水管路的监测井的采样，普通监测井采样法适用于常规监测井的采样。

8.3.5 现场平行样

每20个或每批次（少于20个样品/批次）样品应选择满足平行样品分析条件的测试项目（挥发性有机物项目除外）至少采集2个现场平行样；土壤现场平行样应在土样同一位置采集，原则上选择企业周边污染较重且可采集到足够样品量的点位。

8.3.6 空白样

8.3.6.1 测定土壤中挥发性有机物项目的样品，每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个样品/批次）应至少采集 1 个运输空白和 1 个全程序空白样品。分析方法中有规定的，按分析方法的要求执行。

8.3.6.2 地下水样品中的空白样（如运输空白、全程序空白等）按 HJ 164、HJ 1019 的要求采集。

8.3.7 样品标识

样品标签上应包含样品唯一性标识、分析项目、采样日期等信息，标签字迹应清晰可辨，土壤样品装入样品袋，样品袋一般由棉布缝制而成。标签一式两份，一份放入袋中，一份系在袋口。

8.3.8 样品保存

8.3.8.1 土壤样品应按 GB/T 32722、HJ/T 166 及相关分析方法中的要求进行保存。挥发性有机物土壤样品装瓶后应单独密封在自封袋中，避免交叉污染。

8.3.8.2 地下水样品应按 HJ 164 及相关分析方法要求进行保存。同时按以下要求进行操作：

- a) 对于金属类和类金属类项目地下水样品，保存方法为原样的，应在实验室前处理开始前采用 0.45 μm 滤膜过滤，检测可溶态总量；保存方法为加酸的，应在采样现场加保存剂前采用 0.45 μm 滤膜进行过滤。
- b) 检测地下水中挥发性有机物等需消除余氯影响的项目时，可按照 HJ 586 等方法中相应要求测定样品中总氯，如果总氯浓度小于 0.04 mg/L，可不添加去除余氯的保存剂。

8.3.9 样品采集记录

样品采集记录应现场填写、字迹清晰，并保证其完整性和准确性。记录包括但不限于以下内容：

- a) 采样点位编号和定位信息；
- b) 采样工具；
- c) 盛装容器；
- d) 采样量；
- e) 分析项目；
- f) 保存条件；
- g) 样品唯一性标识（样品编号）；
- h) 特征描述或样品表现（质地、颜色和气味）；
- i) 现场检测结果（若有）；
- j) 采样日期和时间；
- k) 采样和审核人员姓名。

8.3.10 影像记录

采样过程中应对关键信息拍照或录像记录，所有影像资料均应含有采样点位编号、采样位置经纬度、采样单位名称、采样日期、天气等信息。关键信息包括但不限于以下内容：

- a) 监测井建设：应能体现钻孔作业中开孔、套管跟进、钻杆更换和取土器使用、成井、抽水试验等操作环节；
- b) 采样过程：应能体现采样工具、采集位置、土壤装样、地下水洗井及装样过程、现场检测仪器使用等信息；
- c) 岩芯箱：应能体现整个钻孔土层的结构特征、岩芯深度等信息。

8.3.11 现场合规性检查

宜通过设置现场旁站的方式对现场采样进行合规性检查。以采样点为对象，重点检查以下内容：

- a) 采样位置与监测方案的一致性；
- b) 制定监测方案时确定布点的理由与现场情况的一致性；
- c) 地下水监测井建设、土壤样品采集与保存、地下水样品采集与保存、样品流转等采样过程的规范性。

8.3.12 安全要求

采样应在无雨雪大风天气下进行，防止恶劣天气对样品造成影响。采样环境应光线充足，原则上不建议夜间采样，当确有必要在夜间采样时，应确保现场安全，采取充足有效的照明措施。

8.3.13 其他采样要求

8.3.13.1 陡坡地、低洼积水地、住宅、道路、沟渠、粪坑附近等不宜设土壤采样点。应避免在刚刚施肥和喷施农药的农用地采集土壤样品。

8.3.13.2 当采集用于测定不同类型污染物的样品时，应优先采集用于检测挥发性有机物的样品。

8.3.13.3 现场监测和采样应至少有 2 名监测人员在场。

8.3.13.4 宜使用实验室信息管理系统（LIMS）辅助开展现场采样质量控制。

8.3.13.5 分析方法或相关技术规范中有采样相关规定的，按相关要求执行。

9 样品流转

9.1 根据采样点的地理位置和每个项目分析前最长可保存时间，选用适当的运输方式，样品运输过程应避免样品损失、混淆和沾污，避免标签脱落或破损。

9.2 样品应避光保存，其中用于挥发性有机物测试的样品应保存于冷藏箱（4℃以下冷藏），应采用适当的减震隔离措施，防止样品瓶破碎。

9.3 样品应由专人及时送往实验室。样品交接流转记录应及时填写，记录包括但不限于以下内容：

- a) 样品唯一性标识（样品编号）；
- b) 交样人、接样人和领样人姓名；
- c) 交接和领样时间；
- d) 样品数量；
- e) 样品状态；
- f) 保存条件；
- g) 分析项目。

10 样品制备

10.1 基本要求

10.1.1 当分析方法有要求时，应参照分析方法要求对土壤样品进行制备，或参照 HJ/T 166 的规定对土壤样品进行制备。

10.1.2 分析挥发性、半挥发性有机物或可萃取有机物时，如无需风干研磨制样，用新鲜样按相应的方法进行样品前处理，需进行样品制备的，按分析方法规定执行。

10.2 风干（烘干）

10.2.1 风干室应朝南（避免阳光直射土壤样品），面积应满足工作量的需求，不宜低于 10 m^2 ，应配备风干架，通风良好、整洁、无尘、无易挥发性化学物质，注意防止酸或碱等污染，宜在窗户加设防尘网。每层样品风干盘上方空间应不少于 30 cm ，风干盘间隔应不少于 10 cm 。

10.2.2 在风干室将土壤样品放置于风干盘中，除去土壤中混杂的砖瓦石块、石灰结核、动植物残体等，摊成 $2\text{ cm}\sim 3\text{ cm}$ 的薄层，经常翻动。半干状态时，用木棍压碎或用两个木铲搓碎土样，置阴凉处自然风干。除自然风干外，可采用土壤样品烘干机烘干，温度控制在 $35^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ ，并对烘干机实际工作温度进行监控和记录。

10.3 研磨

10.3.1 应设置专用土壤制样室用于土壤样品研磨，土壤制样室应区分粗磨与细磨区域，每个工位应配备专门的通风除尘设施和操作台，工位之间应互相独立，防止样品交叉污染。宜配置摄像装置对研磨工位进行监控。

10.3.2 应采用逐级研磨、边磨边筛的方式。

10.3.3 粗磨过程中，应随时拣出非土壤成分，包括碎石、砂砾和植物残体等，不可随意遗弃土壤样品。

10.3.4 粗磨后的样品混匀后留做预留样品以及细磨；留做细磨的样品应不少于 200 g ，过筛后用于土壤重金属元素全量分析。

10.3.5 应及时填写样品制备原始记录表，记录过筛前后的土壤样品重量。

10.3.6 研磨混匀后的样品，分装于样品袋或样品瓶，填写标签一式两份，瓶内或袋内一份，瓶外或袋外贴一份。

10.3.7 样品制备完成后，应进行过筛率检查，随机抽取任一样品的 10% 按原网目过筛，过筛率达到 95% 为合格，抽查率不应低于样品总数的 2% ，过筛检查后的样品原则上不得再次放回样品瓶中。

10.4 留样

10.4.1 预留样品的保存

预留样品应建立台账并在样品库保存，每份预留样品量 200 g 。

10.4.2 分析取用后的剩余样品保存

分析取用后的剩余土壤样品，待数据报出后，应移交到样品库保存，以备必要时核查或复测之用。

10.4.3 保存时间

分析取用后的剩余样品一般保留半年，预留样品一般保留2年。特殊、珍稀、仲裁、有争议样品一般要永久保存。

10.4.4 样品库

样品库应保持干燥、通风、无阳光直射、无污染；定期清理样品，防止霉变、鼠害及标签脱落。应建立样品管理制度，样品入库、领用和清理均需记录。

11 样品分析测试

11.1 设施和环境条件

实验室应具有固定的工作场所，工作环境符合检验检测要求，根据区域功能和控制要求，配置排风、防尘、避震和温湿度控制设备或设施，避免环境或交叉污染对监测结果产生影响。

11.2 试剂与耗材

11.2.1 所使用的试剂与耗材应符合分析方法要求，必要时在检测活动开展前进行空白验收。

11.2.2 微波消解罐、萃取设备、玻璃器皿等各类器皿使用后应及时清洗、晾干，防止灰尘等沾污。

11.3 分析方法

11.3.1 样品分析方法应优先采用 GB 15618、GB 36600、GB/T 14848 中规定的分析方法，上述标准中未规定的监测项目，可选用现行有效标准方法，方法的主要特征参数（包括测定下限、精密度、正确度、干扰消除等）需符合相关标准要求。尚无标准方法的，可选用非标方法，应按《检验检测机构资质认定评审准则》要求，开展方法确认和方法验证，证明该方法主要特性参数可靠。

11.3.2 分析方法应取得 CMA 资质认定，方法检出限原则上应低于评价标准的四分之一。

11.3.3 在正式开展样品分析测试工作前，宜参照 HJ 168 的要求进行方法验证，并根据标准的适用范围，选取不少于 1 种实际样品进行测定。验证内容包括但不限于：

- a) 方法涉及的人员培训和技术能力；
- b) 设施和环境条件；
- c) 采样及分析仪器设备；
- d) 试剂材料；
- e) 标准物质；
- f) 原始记录和监测报告格式；
- g) 方法性能指标，如校准曲线、检出限、测定下限、正确度、精密度等。

11.3.4 对分析方法中未明确规定的过程或步骤，宜编制分析方法作业指导书参照执行。

11.3.5 方法验证或方法确认的过程及结果宜形成报告，并附原始记录，保证过程可追溯。

11.4 实验室内部质量控制

11.4.1 空白样品

空白样品（包括全程序空白、采样器具空白、运输空白、现场空白和实验室空白等）测试结果一般应低于方法检出限。分析方法中有规定的，按分析方法的要求执行。一般情况下，不应从样品测试结果中扣除全程序空白样品的测试结果。

11.4.2 实验室空白试验

11.4.2.1 每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个样品/批次）至少应分析测试 1 个实验室空白样品。

11.4.2.2 实验室空白试验结果一般应低于方法检出限。若空白试验结果低于方法检出限，可忽略不计；若空白试验结果高于方法检出限、但低于测定下限且比较稳定，可进行至少 3 次重复试验，计算平均值并从样品测试结果中扣除；若空白试验结果高于测定下限，实验室应查找原因并采取适当的纠正和预防措施，重新对该批次样品进行分析。

11.4.3 定量校准

11.4.3.1 仪器定量校准

选择有证标准物质进行分析测试仪器定量校准。无有证标准物质时，也可用纯度较高（一般不低于98%）、性质稳定的化学试剂直接配制仪器定量校准溶液。

11.4.3.2 校准曲线检查

样品分析时绘制校准曲线，应使用至少包括5个浓度梯度的标准系列（不含空白），校准浓度点应覆盖被测样品的浓度范围，且曲线最低点浓度应接近方法测定下限的水平。线性范围、相关系数或相对响应因子的相对偏差、斜率、截距等应能满足分析测试方法的要求，若不满足，需从分析方法、仪器设备、量器、试剂和操作等方面查找原因，改进后重新绘制标准曲线。分析方法无规定时，校准曲线相关系数原则上应大于0.999。

标准曲线不应长期使用，应与样品测定同时进行。

11.4.3.3 仪器稳定性检查

连续分析测试时应保证仪器的稳定性，每20个样品或每批次样品（少于20个样品/批次）应测定1次校准曲线中间浓度点或有证标准样品。

使用有证标准样品校准时，结果应落入标准物质保证值（在95%的置信水平）范围之内。使用标准曲线中间浓度点校准时，无机测试项目相对偏差应控制在10%以内，有机测试项目相对偏差应控制在20%以内，超过此范围时应查明原因，重新绘制校准曲线，并重新分析测试该批次全部样品。

11.4.4 精密度控制

11.4.4.1 每批次样品应进行平行双样分析。分析方法中有规定的，按照分析方法的规定执行。分析方法中无规定的，当批次样品数 ≥ 20 个时，应随机抽取不少于5%的样品进行平行双样分析；当批次样品数 < 20 个时，应至少随机抽取1个样品进行平行双样分析。

11.4.4.2 平行双样的精密度以相对偏差表示，相对偏差在表A.1~A.4允许值范围内为合格。

11.4.4.3 按单个测试项目计，实验室精密度控制结果合格率应达到100%。

11.4.5 正确度控制

11.4.5.1 有证标准物质

当具备与被测样品污染物含量水平相当、基质尽量相近的有证标准物质时，分析方法无规定时每20个样品或每批次样品（少于20个样品/批次）应至少同步插入1个有证标准物质作为质控样品；方法有规定的，按分析方法的要求执行。

有证标准物质分析测试结果应落入标准物质保证值（在95%的置信水平）范围之内，合格率应达到100%。当出现不合格结果时，应查明其原因，采取适当的纠正和预防措施，并对该有证标准样品及同批次样品重新进行分析测试。

11.4.5.2 加标回收率

当采用基体加标试验对正确度进行控制时，每20个样品或每批次（少于20个样品/批次）应做1个基体加标样品。在进行有机污染物项目分析时，当分析方法有要求时应进行目标化合物或替代物加标试验，具体分析步骤参照分析方法执行。

基体加标试验应在样品前处理之前加标，加标样品与试样应在相同的前处理和分析条件下进行分析测试。加标量可视被测组分含量而定，含量高的可加入被测组分含量的0.5~1.0倍，含量低的可加2~3倍，加标后被测组分的总量不得超出分析方法的测定上限，加标后样品体积应无显著变化，否则应在计算回收率时考虑该项因素。

基体加标试验测试结果以基体加标回收率表示，基体加标回收率在表A.1~A.4允许值范围内为合格，合格率应达到100%，否则表明本批次样品的分析测试数据无效，实验室应查明原因，采取适当的纠正和预防措施，并对该批样品重新进行分析测试。

11.4.5.3 准确度控制图

宜绘制准确度质控图，对样品分析测试过程进行质量监控。准确度控制图可通过多次分析测试所用质控样品获得的均值 (\bar{x}) 与标准偏差 (s) 进行绘制，即在95%的置信水平，以 \bar{x} 作为中心线、 $\bar{x}\pm 2s$ 作为上下警告线、 $\bar{x}\pm 3s$ 作为上下控制线绘制。

测定值落在中心线附近、上下警告线之内，则表示分析正常，此批样品测试结果可靠；如果测定值落在线警告线和上下控制线之间，虽分析结果可接受，但有失控倾向，应予以注意；如果测定值落在上下控制线之外，表示分析失控，测试结果不可信，应检查原因，纠正后重新测定。

11.5 外部质量控制

11.5.1 密码样测试

11.5.1.1 平行密码样

从待测样品中随机抽取10%~30%的样品重新编码，作为平行密码样。平行密码样测试结果的精密度以相对偏差表示，相对偏差在表A.1~A.4允许值范围内为合格。

11.5.1.2 质控密码样和加标密码样

使用有证标准样品或专门定制的统一质控样品作为外部质控密码样，也可在随机抽取的待测样品中加入一定量的有证标准样品或统一质控样品制成加标密码样。

质控密码样测试结果应落入标准物质或统一质控样的保证值（在95%的置信水平）范围之内。加标密码样测试结果以加标回收率表示，加标回收率在表A.1~A.4允许值范围内为合格。

11.5.1.3 精密度和正确度合格率

按单个测试项目计，每个分析测试单位的土壤样品外部质量控制密码样测试结果的精密度和正确度合格率不得低于85%；每个分析测试单位的地下水样品外部质量控制密码样测试结果的精密度和正确度合格率不得低于100%。

11.5.2 实验室间比对测试

外部质量控制单位可从待测样品中随机抽取5%~10%的样品重新编码，作为实验室间比对测试样品。实验室间比对测试结果的精密度以相对偏差表示，相对偏差在表A.1~A.4允许值范围内为合格。

11.5.3 留样复测

外部质量控制单位可从已完成测试、在有效期内保存且待测目标化合物相对稳定的样品中，随机抽取5%~10%的样品进行复测，与原测试结果进行比较。留样复测应基于相同的分析方法和仪器设备。

留样复测结果的精密度以相对偏差表示，相对偏差在表A.1~A.4允许值范围内为合格。按单个测试项目计，每个分析测试单位的留样复测合格率不得低于95%。

11.6 检测结果

11.6.1 应保证监测数据的完整性，不得选择性地舍弃数据或人为干预检测结果。

11.6.2 检测结果应按照分析方法规定的有效数字和法定计量单位表示，有效数字位数不得超过方法检出限的保留位数。

11.6.3 土壤样品检测结果低于方法检出限时，用“ND”表示，并注明“ND”表示未检出，同时给出本实验室的方法检出限值。

11.6.4 地下水样品检测结果高于方法检出限时，报实际测试结果值；当检测结果低于方法检出限，但高于实验室检出限时，报实际测试结果值；当检测结果低于实验室检出限时，报“实验室检出限值L”。

11.7 记录与报告

11.7.1 分析人员应使用实验室受控的原始记录表格，及时填写原始记录。原始记录应有分析人员和校核人员的手写签名或等效电子签名，并注明日期。

11.7.2 由仪器设备直接输出的数据和谱图，应以纸质或电子介质的形式完整保存，电子介质储存的记录应采取适当措施备份保存，保证可追溯和可读取，防止记录丢失、失效或篡改。

11.7.3 原始记录和监测报告应实行三级审核制度。应对记录和数据的准确性、逻辑性、可比性和合理性进行审核。审核范围应包括样品采集、样品保存、样品流转与运输、分析检测原始记录等。

11.7.4 出具的检测报告应加盖实验室资质认定标识。

12 质量评价

监测机构在完成分析测试任务后，应对其最终报出的所有样品分析测试结果的可靠性和合理性进行全面、综合的质量评价，编制质量评价报告或篇章，作为土壤污染重点监管单位周边土壤和地下水监测报告的重要组成部分纳入审查。质量评价报告或篇章内容包括但不限于：

- a) 选用的分析方法及检出限；
- b) 样品分析测试精密度控制合格率；
- c) 样品分析测试正确度控制合格率；
- d) 为保证样品分析测试质量所采取的各项措施；
- e) 总体质量评价。

附录 A

(资料性)

精密度和正确度允许范围

分析方法未明确精密度和正确度等内容时，其允许范围参见表A.1~表A.4。

表A.1 土壤样品中主要测试项目分析测试精密度和正确度允许范围

项目	含量范围 (mg/kg)	精密度		正确度	
		实验室内相对偏差 (%)	实验室间相对偏差 (%)	加标回收率 (%)	相对误差 (%)
镉	<0.1	±35	±40	75~110	±40
	0.1~0.4	±30	±35	85~110	±35
	>0.4	±25	±30	90~105	±30
汞	<0.1	±35	±40	75~110	±40
	0.1~0.4	±30	±35	85~110	±35
	>0.4	±25	±30	90~105	±30
砷	<10	±15	±20	90~105	±30
	10~20	±10	±15	90~105	±20
	>20	±5	±10	90~105	±15
铜	<20	±20	±25	90~105	±25
	20~30	±15	±20	90~105	±20
	>30	±10	±15	90~105	±15
铅	<20	±25	±30	85~110	±30
	20~40	±20	±25	85~110	±25
	>40	±15	±20	90~105	±20
铬	<50	±20	±25	85~110	±25
	50~90	±15	±20	85~110	±20
	>90	±10	±15	90~105	±15
锌	<50	±20	±25	85~110	±25
	50~90	±15	±20	85~110	±20
	>90	±10	±15	90~105	±15
镍	<20	±15	±20	85~110	±25
	20~40	±10	±15	85~110	±20
	>40	±5	±10	90~105	±15

表A.2 土壤样品中其他测试项目分析测试精密度和正确度允许范围

项目	含量范围	精密度	正确度
		相对偏差 (%)	加标回收率 (%)
无机元素	≤10MDL	30	80~120
	>10MDL	20	90~110
有机污染物	≤10MDL	50	60~140
	>10MDL	30	60~140

注：“MDL”表示方法检出限。

表A.3 地下水样品中主要测试项目分析测试精密度和正确度允许范围

项目	含量范围 (mg/L)	精密度		正确度
		实验室内相对偏差 (%)	实验室间相对偏差 (%)	加标回收率 (%)
pH值	6~9	≤0.1单位	≤0.2单位	/
	≤6或≥9	≤0.2单位	≤0.4单位	/
硫酸盐	—	≤10	≤15	80~120
氯化物	—	≤10	≤15	80~120
铁	—	≤25	≤30	70~120
锰	—	≤25	≤30	70~120
铜	—	≤25	≤30	70~120
锌	—	≤25	≤30	70~120
挥发性酚类	—	≤20	≤25	70~120
阴离子表面活性剂	—	≤25	≤30	80~120
耗氧量 (COD _{Mn})	≤2.0	≤25	≤30	—
	>2.0	≤20	≤25	—
氨氮	≤0.10	≤20	≤25	80~120
	0.10~1.0	≤15	≤20	
	>1.0	≤10	≤15	
硫化物	—	≤30	≤35	60~120
钠	—	≤25	≤30	70~120
亚硝酸盐	—	≤10	≤15	80~120
硝酸盐	—	≤10	≤15	80~120
氰化物	—	≤20	≤25	70~120
氟化物	—	≤10	≤15	80~120
碘化物	—	≤10	≤15	80~120
汞	—	≤20	≤25	70~130
砷	—	≤20	≤25	70~130
硒	—	≤20	≤25	70~130
镉	—	≤25	≤30	70~120
铬 (六价)	≤0.01	≤15	≤20	80~120
	>0.01	≤10	≤15	
铅	—	≤20	≤25	80~120
硝基苯类	—	20	—	70~110

表A.4 地下水样品中其他测试项目分析测试精密度和正确度允许范围

项目	含量范围	精密度		正确度
		实验室内相对偏差 (%)	实验室间相对偏差 (%)	加标回收率 (%)
挥发性有机物	—	≤30	≤35	70~130
半挥发性有机物	≤10MDL	50	—	60~130
	>10MDL	25		
难挥发性有机物	≤10MDL	50	—	60~130
	>10MDL	25		

注：“MDL”表示方法检出限。

参 考 文 献

- [1] RB/T 041 检验检测机构管理和技术能力评价 生态环境监测要求
 - [2] RB/T 214 检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求
 - [3] 《土壤样品采集技术规定（试行）》（总站土字〔2018〕407号）
 - [4] 《建设用地土壤污染状况调查质量控制技术规定（试行）》（生态环境部公告2022年第17号）
 - [5] 《农用地土壤样品采集流转制备和保存技术规定》（环办土壤〔2017〕59号）
 - [6] 《检验检测机构资质认定评审准则》（国家市场监督管理总局2023年第21号）
 - [7] 《国家地下水环境质量考核点位监测工作规程》（总站土字〔2023〕236号）
-