

汤洁,贾小芳,程红兵,2018. 酸雨观测质量考核方法的改进与评估[J]. 气象,44(12):1618-1627.

## 酸雨观测质量考核方法的改进与评估<sup>\*</sup>

汤 洁<sup>1</sup> 贾小芳<sup>1</sup> 程红兵<sup>2</sup>

1 中国气象局气象探测中心,北京 100081

2 中国气象科学研究院,中国气象局大气化学重点开放实验室,北京 100081

**提 要:** 本文汇总整理了 20 余年来中国气象局酸雨观测站网未知水样考核数据,对比分析了 2005 和 2007 年考核成绩评定方法和考核水样制备方法改进前后的差异,对方法改进的效果进行了评估。分析显示,改进后的方法与 WMO-GAW 的标准技术方法接轨,成绩评定更加客观,考核水样 pH 值、电导率和化学组成与实际降水相近,更加有利于真实准确地反映台站降水测量的技术状态,对整个观测站网业务质量的不断改进提高起到了积极的促进作用。

**关键词:** 酸雨,观测,质量,未知样品,考核

**中图分类号:** P456

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.7519/j.issn.1000-0526.2018.12.012

## Improvement of Blind Sample Inter-Comparison Study of Acid Rain Monitoring Network

TANG Jie<sup>1</sup> JIA Xiaofang<sup>1</sup> CHENG Hongbing<sup>2</sup>

1 Meteorological Observation Centre, CMA, Beijing 100081

2 Key Laboratory for Atmospheric Chemistry of CMA, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081

**Abstract:** To evaluate the method improvements on the blind sample preparation and the data calculation, this paper describes the method of the blind samples inter-comparison study, which is conducted annually among the Acid Rain Monitoring Network of China Meteorological Administration (ARMN/CMA), and presents analysis on the pH and conductivity measurement deviations from 376 stations since early 1990s. The analysis indicates that the blind samples prepared during 2007–2017 by the improved method, which is inconsistent with WMO GAW protocol, cover the coincident ranges of pH, conductivity and ionic composition with the actual precipitation. The improved data calculation method adopted since 2005, which derives the statistical true value and the standard deviation of the pH measurement and conductivity measurement of the blind samples, shows obviously an improvement in reflecting overall status and annual performance changes of ARMN/CMA stations in pH and conductivity measurement. The annual blind samples inter-comparison study is playing a key role in the ARMN/CMA quality management system.

**Key words:** acid rain, monitoring, quality, blind sample, inter-comparison

### 引 言

向观测网络内的各个成员单位(实验室或台站)

发放未知样品(blind samples),组织比对测量,是观测站网质量管理的通行做法(WMO-GAW,2004; Rothert,2003;EMEP,1996;东亚地区酸沉降监测网中国分中心,2000)。根据对成员单位的未知样品

<sup>\*</sup> 国家重点研发计划(2016YFC0200506)资助

2018 年 5 月 7 日收稿; 2018 年 10 月 8 日收修定稿

第一作者:汤洁,主要从事大气化学观测研究. Email:tangj@ema.gov.cn

测量结果的统计分析,可以动态地了解 and 掌握成员单位人员和设备的综合技术水平,其分析结果可作为评估各成员单位测量数据准确度和可比性的重要参考指标。例如,中国气象局的相关业务实验室(下文简称中心实验室)从 20 世纪 80 年代起即接收世界气象组织(WMO)指定实验室发放的考核水样,代表我国大气本底观测站网参加年度降水化学实验室比对测量(Laboratory Inter-Comparison Study for Precipitation Chemistry),其测量项目包括 pH 值、电导率和水样中主要离子成分含量(WMO-GAW,2004;The Quality Assurance Science Activity Centre-Americas\*)。

中国气象局自 1992 年起开始组建酸雨观测网,为我国酸雨形成机制、时空分布变化趋势的科学研究以及污染防治的科学决策提供了长期连续的宝贵资料(汤洁等,2010a;丁国安等,2004)。为了确保酸雨观测站网的数据质量,作为站网观测质量管理的重要环节,中国气象局责成中心实验室向酸雨观测站发放未知样品(下文简称考核水样),组织全站网观测质量的年度业务考核(中国气象局,2017)。这项活动提高了业务人员的观测质量意识,为业务人员及时发现观测中可能存在的技术问题、进行自我纠正提供了一个有效途径,为酸雨观测业务考核和管理提供了一个客观的评价依据,对整个站网观测质量的不断提高发挥了积极的作用(汤洁等,2007)。

酸雨观测作为有别于传统地面气象观测的新业务,观测质量业务考核的技术方法也经历了不断探索、改进的过程。2005 年《酸雨观测业务规范》(中国气象局,2005)发布实施后,中国气象局负责此项业务考核的中心实验室根据《酸雨观测业务规范》的规定,参考 WMO 的相关技术方法(The Quality Assurance Science Activity Centre-Americas\*),对考核内容、考核水样的制备方法,以及考核成绩的评定方法等进行了调整和完善,经过多年的实践,在考核水样制备、成绩评定等方面上形成了较为成熟、客观的技术路线和方法。本文回顾 1993 年以来的考核成绩评定方法和考核水样制备方法,重点介绍《酸雨观测业务规范》发布后对成绩评定方法和考核水样制备方法的完善改进措施,比较分析其前后的不同技术特点及其效果。

## 1 历年来的酸雨观测质量考核

1993—2017 年,总计进行过 21 次年度酸雨观测质量的业务考核,参加考核的台站数量从最初的 72 个增加到 376 个(表 1)。2006—2008 年台站数量增加较快,原因之一是 2006 年国家级酸雨观测站从 80 余个增加至 157 个,其次是 2008 年起将各省级气象部门建设的省级酸雨观测站纳入业务考核范围。

如表 1 所示,20 余年来考核内容、考核水样制备方法和成绩评定方法主要经历了以下调整和改变:(1)与《酸雨观测业务规范》(中国气象局,2005)的发布实施相适应,自 2005 年起,酸雨观测业务考核成绩的评定即由原来的实验室标准法调整为客观统计标准法;(2)自 2006 年起,增加了测量考核水样电导率(下文简称  $\kappa$  值)的考核内容;(3)自 2007 年起,考核水样制备方法由之前的标准缓冲溶液稀释调制法(表 1 中方法 I)调整为方法 I 和降水离子成分模拟配制法(表 1 中方法 II)并行,每站同时发放 1 个方法 I 水样和 2 个方法 II 水样进行考核;(4)2017 年起,3 个考核水样全部采用方法 II 配制。

## 2 考核成绩评定方法的改进及其评估

### 2.1 测量真值和成绩评定尺度的确定

对考核成绩评定方法的改进,主要是改变考核水样测量真值(以下称为标准值)确(指)定方法,以及改变成绩评定尺度(即偏差尺度)确(指)定方法。

#### 2.1.1 实验室标准法

2004 年以前采用实验室标准法评定考核成绩,即以负责考核的中心实验室测量值作为标准值(指定真值),再以适当的偏差值作为成绩评定的尺度,将台站的考核成绩判定为优秀、合格、不合格。除个别年份外,台站对 2 个考核水样的 pH 测量偏差绝对值之和不超过 0.2 的为优秀成绩,不超过 0.6 的为合格,超过 0.6 的为不合格。

#### 2.1.2 客观统计标准法

2005 年以后采用客观统计标准法评定考核成绩,其流程如图 1。

每次考核由中心实验室制备  $m$  组(一般为 6~8

\* <http://www.qasac-americas.org/>

表 1 1993—2017 年酸雨观测质量业务考核的技术方法

Table 1 Method of annual blind sample inter-comparison study of Acid Rain Monitoring Network of China Meteorological Administration (ARMN/CMA) during 1993—2017

年份	考核站数	水样发放及考核内容	水样制备	成绩评定
1993	72	1 个水样, pH 值测量	方法 I	实验室标准
1995	81	2 个水样, pH 值测量	方法 I	实验室标准
1997	84	2 个水样, pH 值测量	方法 I	实验室标准
1999	85	2 个水样, pH 值测量	方法 I	实验室标准
2001	88	2 个水样, pH 值测量	方法 I	实验室标准
2002	88	2 个水样, pH 值测量	方法 I	实验室标准
2003	83	2 个水样, pH 值测量	方法 I	实验室标准
2004	89	2 个水样, pH 值测量	方法 I	实验室标准
2005	89	2 个水样, pH 值测量	方法 I	统计标准
2006	157	2 个水样, pH 值测量和 $\kappa$ 值测量	方法 I	统计标准
2007	157	3 个水样, pH 值测量和 $\kappa$ 值测量	方法 I 和方法 II	统计标准
2008	337	3 个水样, pH 值测量和 $\kappa$ 值测量	方法 I 和方法 II	统计标准
2009	337	3 个水样, pH 值测量和 $\kappa$ 值测量	方法 I 和方法 II	统计标准
2010	342	3 个水样, pH 值测量和 $\kappa$ 值测量	方法 I 和方法 II	统计标准
2011	342	3 个水样, pH 值测量和 $\kappa$ 值测量	方法 I 和方法 II	统计标准
2012	357	3 个水样, pH 值测量和 $\kappa$ 值测量	方法 I 和方法 II	统计标准
2013	365	3 个水样, pH 值测量和 $\kappa$ 值测量	方法 I 和方法 II	统计标准
2014	365	3 个水样, pH 值测量和 $\kappa$ 值测量	方法 I 和方法 II	统计标准
2015	365	3 个水样, pH 值测量和 $\kappa$ 值测量	方法 I 和方法 II	统计标准
2016	376	3 个水样, pH 值测量和 $\kappa$ 值测量	方法 I 和方法 II	统计标准
2017	376	3 个水样, pH 值测量和 $\kappa$ 值测量	方法 II	统计标准

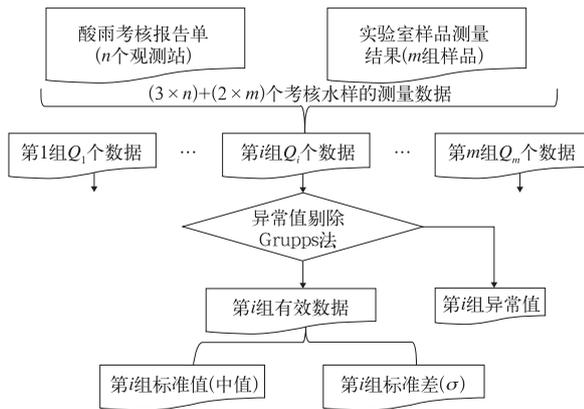


图 1 考核水样的标准值和标准差的统计计算流程  
Fig. 1 Flow chart of data calculations in the blind sample inter-comparison study of ARMN/CMA

组)考核水样,向全部参加考核的酸雨观测站发出,每组水样的发出数量一般在 50~90 个,此外,中心实验室每组保留 2 个水样进行同样的测量。于是,每组(第  $i$  组)考核水样可以得到  $Q_i$  个测量数据(发往台站的水样数量为  $Q_i - 2$  个)。应用 Grupps 统计判别法(US-EPA, 2006)对每组水样测量数据中的异常值进行判别和剔除,该方法要求有效统计样本数不少于 25 个。每组考核水样剔除异常数据后

保留下  $Q_i - K_i$  个有效数据( $K_i$  为第  $i$  组水样被剔除的异常数据个数)。按照《酸雨观测业务规范》(中国气象局, 2005)的规定,以各组水样有效数据的中值作为水样的标准值(统计真值),同时计算各组水样有效数据的标准差(针对 pH 值)和相对标准差(针对  $\kappa$  值),分别作为考核水样 pH 值、 $\kappa$  值测量成绩的评分尺度。

在历年酸雨考核中,异常数据的剔除比率一般为 1%~7%,且未发现异常数据比例与水样制备方法存在关联性。应用 Grupps 方法剔除异常数据后,排除了个别观测站的粗差影响,保留下来的有效测量数据可以更客观地反映其样本群体的统计特征。以各组水样有效数据的中值,而不是采用更加常用的平均值,作为水样的标准值(统计真值),也是为了减少可能出现的样本数据偏离正态分布的影响。此外,由于每组降水样品的标准差不同,最终考核成绩公布时,为便于相互比较,各酸雨观测站对水样的测量偏差以其报告值距标准值的偏差倍数表达。

## 2.2 两种方法的比较

按照式(1)和式(2)分别计算  $\Delta\text{pH}$  和  $\Delta\kappa$ 。

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{统计}} - \text{pH}_{\text{实验室}} \quad (1)$$

$$\Delta\kappa = \kappa_{\text{统计}} - \kappa_{\text{实验室}} \quad (2)$$

式中,  $\text{pH}_{\text{统计}}$  和  $\kappa_{\text{统计}}$  (单位:  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 分别为采用客观统计标准方法计算得到的水样标准 pH 值和标准  $\kappa$  值;  $\text{pH}_{\text{实验室}}$  和  $\kappa_{\text{实验室}}$  分别为中心实验室测量的水样 pH 值和  $\kappa$  值。  $\Delta\text{pH}$  和  $\Delta\kappa$  分别反映了实验室标准法与客观统计标准法确定考核水样标准值的差异。

由图 2 可以看出, 方法 I 水样的  $\Delta\text{pH}$  和  $\Delta\kappa$  的范围分别为  $\pm 0.1\text{pH}$  单位和  $-1\% \sim 3\%$ , 方法 II 水样的  $\Delta\text{pH}$  和  $\Delta\kappa$  的范围则更大一些, 其范围分别为  $\pm 0.3\text{pH}$  单位和  $-3\% \sim 3\%$ 。不论是方法 I 水样, 还是方法 II 水样, 实验室标准法与客观统计标准法给出的考核水样标准值(真值)差异均十分明显。由于中心实验室的测量仪器与台站为相同档次, 两者的测量误差相当, 因此中心实验室的偶然测量误差较大时可能导致实验室标准法确定的标准值(指定真值)出现较大偏差, 进而对台站的成绩评定会产生明显的负面影响, 其技术风险和缺陷显而易见。以 2.1.1 节所述实验室标准法评定考核成绩, 不论是

对标准值的确定, 还是对成绩评定尺度的确定, 都存在相当的主观性。

2005 年以后采用的客观统计标准方法与 WMO 组织的年度降水化学实验室比对测量考核(The Quality Assurance Science Activity Centre-Americas\*) 的成绩评定方法基本相同。后者同样是以中值作为评定考核成绩的标准值, 但是评定成绩的尺度指标采用了四分位距(IQR, 即 75% 分位值与 25% 分位值之差, 在样本服从正态分布时, IQR 与标准差  $\sigma$  之间的换算关系为  $\text{IQR} = 1.349\sigma$ )。由于标准差的计算更便于计算机程序执行, 因此, 中国气象局酸雨观测业务质量考核的成绩评定方法中采用标准差作为成绩评定的尺度指标, 但是与 WMO 方法并无本质上的区别。

### 2.3 2007 年以来的考核成绩

图 3 给出了 2007 年以来酸雨观测业务质量考核的成绩统计(2006 年以前的考核水样数量等与

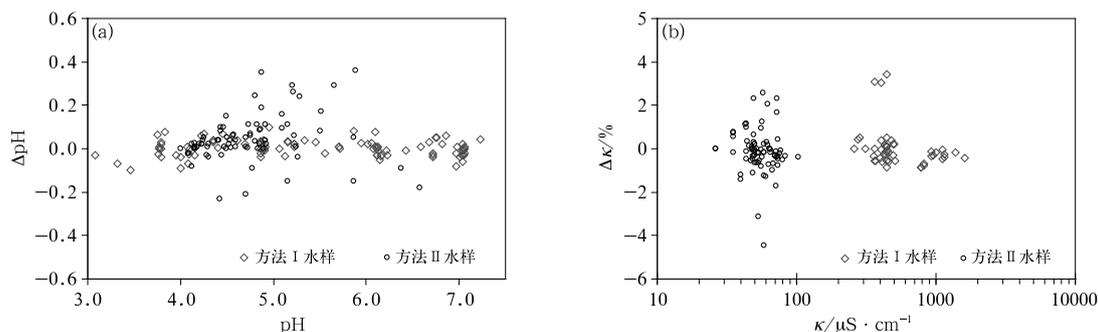


图 2 客观统计标准法与实验室标准法的 pH 值(a)和  $\kappa$  值(b)标准值差异  
Fig. 2 Standard deviation of pH (a) and conductivity (b) derived by statistical method and laboratory method

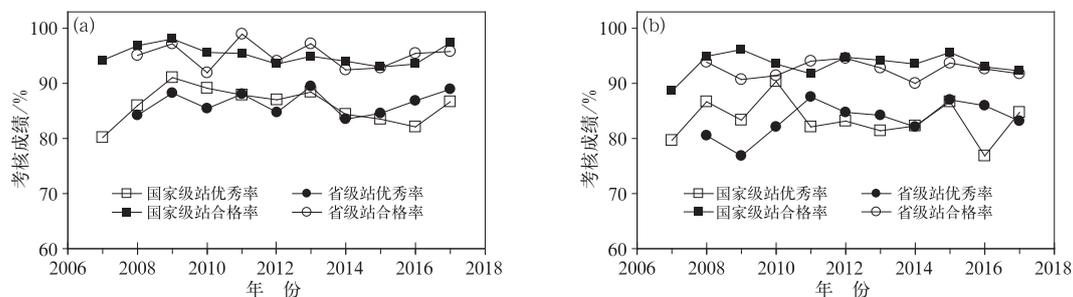


图 3 2007—2017 年酸雨观测质量业务考核成绩分布  
(a) 水样 pH 值测量, (b) 水样  $\kappa$  值测量  
Fig. 3 The grading results of ARMN/CMA stations in the blind sample inter-comparison study during 2007—2017

(a) pH 测量 of blind sample, (b) conductivity measurement of blind sample

\* <http://www.qasac-americas.org/>

2007 年之后不一致,故不列入比较范围)。可以看到,国家级酸雨站的考核水样 pH 值测量的优秀率(优秀成绩占比,下同)、合格率(优秀和合格成绩累计占比,下同)分别为 80%~91%和 93%~98%,省级酸雨站则分别为 83%~90%和 91%~98%;国家级酸雨站的考核水样  $\kappa$  值测量优秀率、合格率分别为 77%~90%和 89%~96%,省级酸雨站分别为 77%~88%和 90%~95%。总体上,国家级和省级酸雨站的考核成绩的优秀率和合格率均相差不大,多年来基本在一个相对稳定的范围内波动。这里需要指出的是,尽管多年来国家级和省级酸雨站的优秀率、合格率均大体维持在一个稳定的范围内,但是从图 6a 和 6b 给出的 pH 值和  $\kappa$  值测量偏差的历年变化看,全国酸雨观测站的整体技术水平一直在稳步提高,其中 pH 值测量的技术水平提高更为明显。

### 3 考核水样制备方法及比较分析

#### 3.1 制备方法

##### 3.1.1 标准缓冲溶液稀释调制法

标准缓冲溶液稀释调制法(即方法 I)采用 3 种标准缓冲溶液(酒石酸钠、邻苯二甲酸氢钾、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠混合盐,其 25℃ 标准 pH 值分别为 3.557、4.008、6.865)(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局和中国国家标准化委员会,2012),经过数倍至二十倍左右的稀释和 pH 值调制(即加入适量的碱或酸对缓冲溶液的 pH 值进行微调)后,作为考核水样。在 1993 和 1995 年,也曾直接采用未经稀释和调制的缓冲溶液作为考核水样。方法 I 考核水样的 pH 值(按照 2.1.2 节所述客观

统计标准法计算确定,下同)主要分布范围为 3.5~7.0(图 4a), $\kappa$  值(按照 2.1.2 节所述客观统计标准法计算确定,下同)的主要分布范围为 200~2000  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 4b)。

方法 I 的优点是试剂获得容易、配制方便,水样性质较稳定,对分发和运输途中的可能干扰不敏感。但是,方法 I 考核水样为稀释的 pH 缓冲溶液,其化学性质与实际降水完全不同,在高倍数稀释情形下仍具有较高的  $\kappa$  值。

##### 3.1.2 降水离子成分模拟配制法

降水离子成分模拟配制法(即方法 II)参考我国不同地区降水的平均离子组成(汤洁等,2010b;王文兴和丁国安,1997;王文兴和许鹏举,2009;何晓欢等,2010),采用多种化学试剂,先配制出含有 10 种离子成分的储备液(表 2),再根据考核水样的制备方案进行稀释和酸度调制(一般采用 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 稀硫酸进行微调),制备出 6~9 组考核水样。2007 年以来,各次考核的方法 II 考核水样,其 pH 值范围为 4.0~7.0(图 4a), $\kappa$  值的主要分布范围为 30~100  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 4b),少部分在 100~300  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。为保证运输过程中的样品稳定性,考核水样中加入微量氯仿,以防微生物滋生导致水样变质。方法 II 水样采用多种化学试剂配制而成,其化学性质与实际大气降水较为接近,方法上与 WMO 的推荐方法(WMO-GAW,2004;The Quality Assurance Science Activity Centre-Americas\*)接轨。

#### 3.2 两种方法的比较

##### 3.2.1 水样的 pH 值和 $\kappa$ 值

为了通过考核准确地了解台站测量的真实技术状态,考核水样的 pH 值和  $\kappa$  值范围应当尽量与大气降水的 pH 值和  $\kappa$  值范围保持一致。从图 5 可以

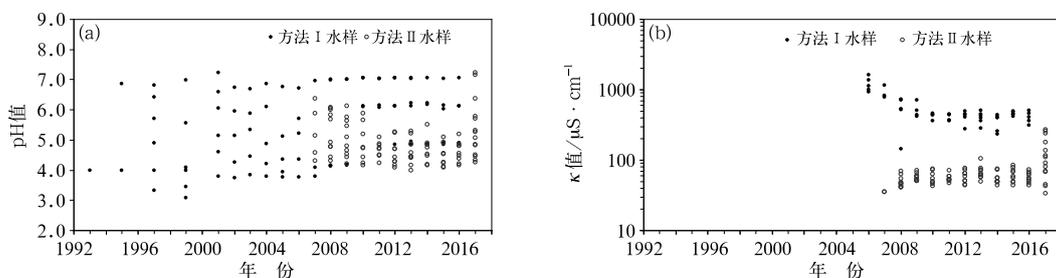


图 4 考核水样的 pH 值(a)和  $\kappa$  值(b)范围

Fig. 4 Ranges of pH (a) and conductivity (b) of the blind samples

\* <http://www.qasac-americas.org/>

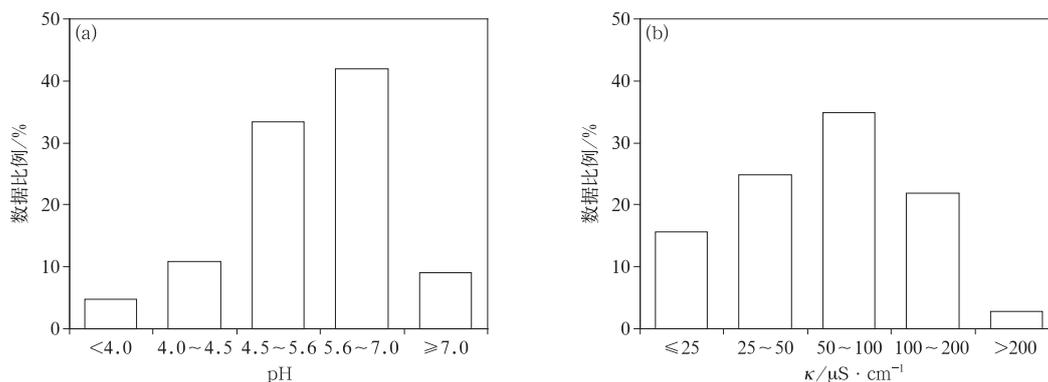
图 5 1992—2015 年全国降水的 pH 值(a)和  $\kappa$  值(b)分布范围

Fig. 5 Distributions of precipitation pH (a) and conductivity (b) over China during 1992–2015

表 2 方法 II 考核水样储备液的离子组成

Table 2 Ionic composition of the stock solutions for the blind sample preparation (Method II)

(阴)离子	浓度/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	(阳)离子	浓度/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$\text{Cl}^-$	$350 \pm 20\%$	$\text{NH}_4^+$	$1800 \pm 20\%$
$\text{NO}_3^-$	$1500 \pm 20\%$	$\text{K}^+$	$140 \pm 20\%$
$\text{SO}_4^{2-}$	$1000 \pm 20\%$	$\text{Na}^+$	$260 \pm 20\%$
$\text{HCO}_3^-$	$800 \pm 20\%$	$\text{Ca}^{2+}$	$850 \pm 20\%$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$300 \pm 100\%$	$\text{Mg}^{2+}$	$150 \pm 20\%$

看到,我国约 85% 降水的 pH 值分布在 4.0~7.0, 约 80% 降水的  $\kappa$  值分布 25~200  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

对比图 4 和图 5 可见,不论是方法 I 还是方法 II 的考核水样 pH 值范围都基本在 4.0~7.0 的范围内,与我国降水的 pH 值分布范围有较好的覆盖。但是 2007—2016 年方法 I 和方法 II 的水样  $\kappa$  值范围明显存在差异,其中方法 I 水样的  $\kappa$  值始终高于 200  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,也明显高于方法 II 水样。该期间,方法 II 水样的  $\kappa$  值范围与我国降水的  $\kappa$  值分布范围有较好的覆盖,而方法 I 水样的  $\kappa$  值范围明显偏离了我国实际降水的  $\kappa$  值范围。配制方法 I 水样时,只要加大对标准缓冲溶液的稀释比例,是可以降低水样的  $\kappa$  值。但是,由于 1993—2006 年,方法 I 水样的稀释倍数都比较低,其  $\kappa$  值与 2006 年的  $\kappa$  值(约为 1000~2000  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )相当或更高,因此为了在充分比较两种水样制备方法的基础上平稳地完成由方法 I 向方法 II 的切换和过渡,2007—2016 年的方法 I 水样  $\kappa$  值仍然维持在高于 200~1000  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  的较高水平范围。考核水样  $\kappa$  值过高不仅不利于通过考核准确了解台站  $\kappa$  值测量的真实技术状态,而且,在酸雨观测的 pH 测量中,pH 电极的测量误差响应也会受到被测水样电导率量值的影响(汤

洁等,2010b),因而也对 pH 测量的考核结果产生不利影响。

总体上,从考核水样的 pH 值和  $\kappa$  值分布范围来看,方法 I 和方法 II 水样具有同样的技术可行性,只要制备操作参数选择合适,就能获得所需要的考核水样。方法 II 水样的优势在于化学成分组成上与大气降水相近,因而具有较明显的技术合理性。从下文的分析结果看,经过多年的实践和完善,目前中心实验室已经形成了较为成熟的母液和储备液配制、调制和稀释的考核水样制备流程,配制的水样性质稳定,在台站业务考核的应用中获得较好的数据和结果,因而 2017 年已经完全采用方法 II 取代方法 I。

### 3.2.2 考核水样的测量偏差

按照 2.1.2 节所述客观统计标准法筛选出每组考核水样的有效测量数据(剔除离群的异常值后),并计算每组考核水样的有效 pH 值测量数据的标准差(下文简称 pH 值测量标准差)和有效  $\kappa$  值测量数据的相对标准差(即标准差除以标准值,下文简称  $\kappa$  值测量标准差)。pH 值和  $\kappa$  值的测量标准差分别反映每组考核水样 pH 值和  $\kappa$  值测量结果整体离散程度,1993—2017 年历次考核的 pH 值和  $\kappa$  值的测量标准差分别见图 6a 和 6b。

由图 6a 可以看到,方法 II 水样的 pH 值测量标准差总体上较方法 I 水样偏大,前者全部数据(样本数 103)的平均为 0.23 pH 值单位,后者全部数据(样本数 90)的平均为 0.10 pH 值单位。在 2008—2011 年方法 I 和方法 II 水样的部分数据分别明显偏高。

由图 6b 可见,总体上,方法 II 水样的  $\kappa$  值测量标准差也较方法 I 水样偏大,前者全部数据(样本数

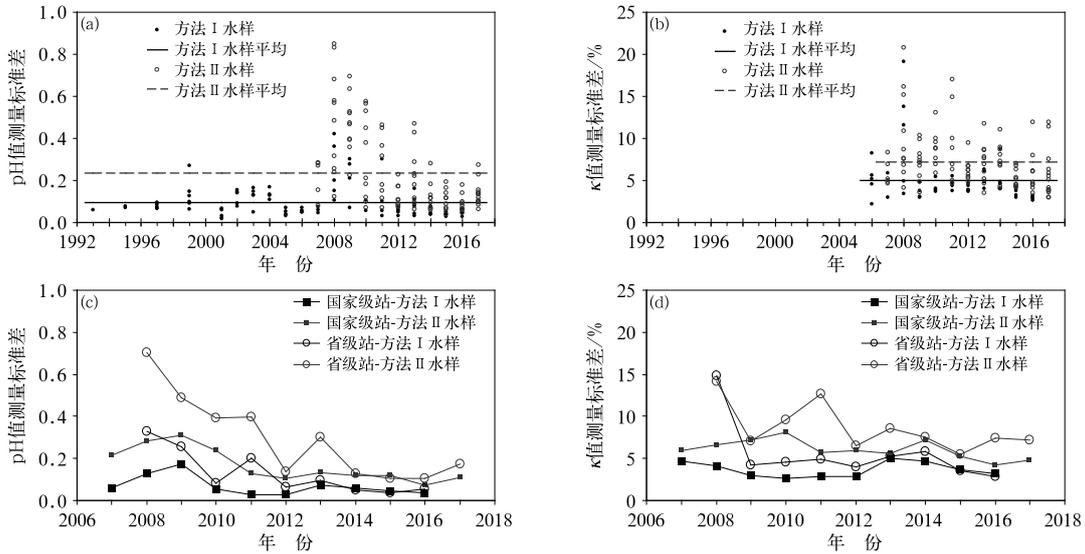


图 6 考核水样的测量偏差分布, pH 值(a)和  $\kappa$  值(b)测量标准差, 国家级和省级站点的平均 pH 值(c)和平均  $\kappa$  值(d)测量标准差

Fig. 6 The pH (a, c) and conductivity measurement (b, d) bias of blind samples, the standard deviation of pH measurement (a) and conductivity measurement (b), the group averaged standard deviation of pH measurement (c) and conductivity measurement (d) of national stations and provincial stations

101)的平均为 7.2%, 后者全部数据(样本数 51)的平均为 5.0%。与图 6a 显示的 pH 值测量标准差相类似, 在 2008 年及其后的数年间, 方法 I 和方法 II 水样的  $\kappa$  值测量标准差也明显比其总体平均偏高。

图 6a 和 6b 显示, 在 2008—2013 年, 方法 I 和方法 II 水样的 pH 值和  $\kappa$  值的测量标准差都较大, 这一现象与 2008 年起近 200 个省级酸雨观测站加入考核有关。图 6c 和 6d 将 2007 年以后国家级和省级酸雨站的考核测量标准差分类进行了统计对比, 可以看到, 2008—2013 年, 无论是针对方法 I 还是方法 II 水样, 无论是 pH 值还是  $\kappa$  值测量, 省级酸雨站的平均测量标准差均明显高于国家级酸雨站。与国家级酸雨站相比, 省级酸雨站在开展业务观测的初期, 由于在业务人员培训、仪器设备使用维护和业务管理等方面相对薄弱, 因此在考核中的整体测量标准差偏高是十分正常的。2014 年以后, 随着省级酸雨站的测量技术水平逐渐提升, 与国家级酸雨站之间在测量标准差上已经不分伯仲。鉴于 2008—2013 年省级酸雨站的业务质量与国家站相比存在一定差距, 在应用该时段资料时需更加严格地进行数据质量控制。

从图 6c 和 6d 还可以看出, 对方法 I 水样而言, 国家级和省级酸雨站的测量标准差差异较小, 而对方法 II 水样而言, 国家级和省级的差异较明

显, 特别是 2008—2013 年两者的测量标准差差异更显著, 这说明方法 I 水样对台站测量技术水平的响应不如方法 II 水样显著。此外, 同样是方法 I(方法 II)水样, pH 值测量标准差对台站技术水平的响应较显著, 而  $\kappa$  值测量标准差相对不那么显著。

作为反映考核数据离散程度的统计参数, pH 值和  $\kappa$  值的测量标准差客观地反映了全国酸雨观测台站 pH 值和  $\kappa$  值测量的整体技术水平及其变化。但是两种方法制备的考核水样对台站 pH 值和  $\kappa$  值测量技术水平的响应程度是存在差异的, 在 3.2.3 中将进一步考察和讨论影响两种水样的差异及其特点。

### 3.2.3 测量偏差与考核水样 pH 值和 $\kappa$ 值的关系

图 7a 和 7b 显示了方法 I 和方法 II 水样的 pH 值测量标准差与水样 pH 值、水样  $\kappa$  值的相关关系。从两张图的对比可以看到, 方法 I 水样的 pH 值测量标准差与考核水样的 pH 值、 $\kappa$  值无明显相关关系, 而方法 II 水样的 pH 值测量标准差与水样的 pH 值和  $\kappa$  值均存在一定的相关性, 即: 水样 pH 值较低或  $\kappa$  值较高时 pH 值测量标准差较小, 反之则 pH 值测量标准差较大。

图 7c 进一步展示了在 3 个不同  $\kappa$  值范围内, 方法 II 水样的 pH 值测量标准差与水样 pH 值的相关关系, 可以看到, 在水样  $\kappa$  值较低( $\kappa < 50 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

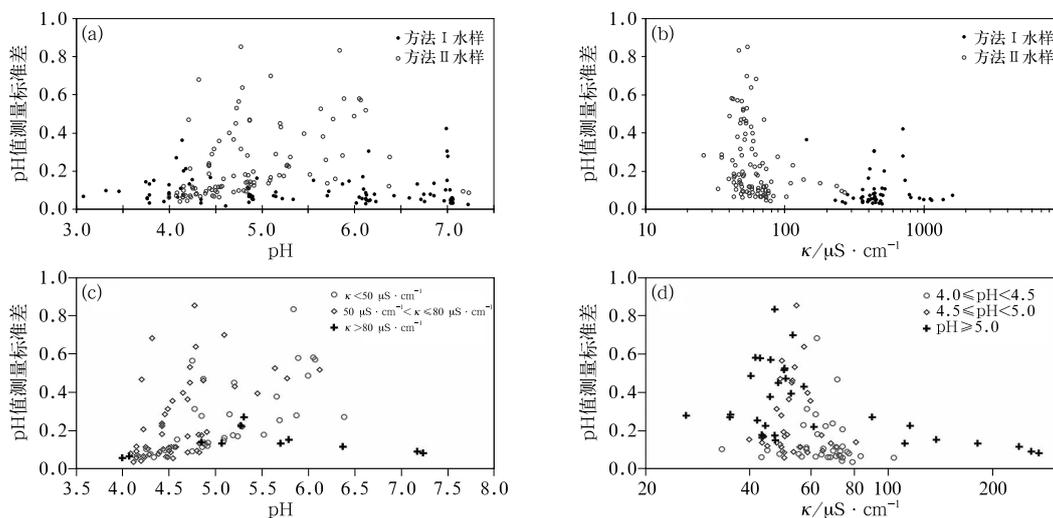


图 7 pH 值测量标准差与考核水样 pH 值、 $\kappa$  值的关系

(a,b)pH 测量标准差与考核水样 pH 值、 $\kappa$  值的关系,(c)不同  $\kappa$  值范围时 pH 测量标准差与考核水样 pH 值的关系,(d)不同 pH 值范围时 pH 测量标准差与考核水样  $\kappa$  值的关系

Fig. 7 The relationship of pH measurement bias with pH value and conductivity of the blind samples

(a) standard deviation of pH measurement vs pH value, (b) standard deviation of pH measurement vs conductivity,

(c) standard deviation of pH measurement vs pH value, when conductivity in 3 different ranges,

(d) standard deviation of pH measurement vs conductivity, when pH value in 3 different ranges

时,方法 II 水样的 pH 值测量标准差与水样 pH 值存在较明显的相关关系,即:pH 值越低,方法 II 水样的 pH 值测量标准差相对较小,pH 值增大时,pH 值测量标准差总体相对增大且分散程度也有增大趋势;而在水样  $\kappa$  值较高( $\kappa > 80 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )时,方法 II 水样的 pH 值测量标准差与水样 pH 值无明显的相关关系。图 7d 则展示了 3 个不同 pH 值范围内,方法 II 水样的 pH 值测量标准差与水样  $\kappa$  值的相关关系,可以看到,水样  $\kappa$  值较高时 pH 值测量标准差趋于降低,这种相关在  $\text{pH} < 5.0$  范围内表现得更为清晰。

图 7c 和 7d 均说明水样  $\kappa$  值和 pH 值对考核水

样的 pH 值测量标准差产生影响:(1)当  $\kappa$  值较小、水样缓冲能力较弱时,总体上方法 II 水样的 pH 值测量稳定性较差,考核结果的 pH 值测量标准差较大,随着水样  $\kappa$  值的增加,离子强度增大,水样缓冲能力增强,方法 II 水样的 pH 测量稳定性明显提高;(2)当  $\kappa$  值较小时,水样的 pH 值越高,考核结果的 pH 值测量标准差较大。了解方法 II 水样的 pH 值测量稳定性与 pH 值和  $\kappa$  值的这种相关关系,对于我们合理制定水样的配制方案,确保水样测量稳定的一致性具有重要参考意义。

图 8a 和 8b 分别给出了方法 I 和方法 II 水样  $\kappa$  值测量标准差分别与水样 pH 值、水样  $\kappa$  值的相关

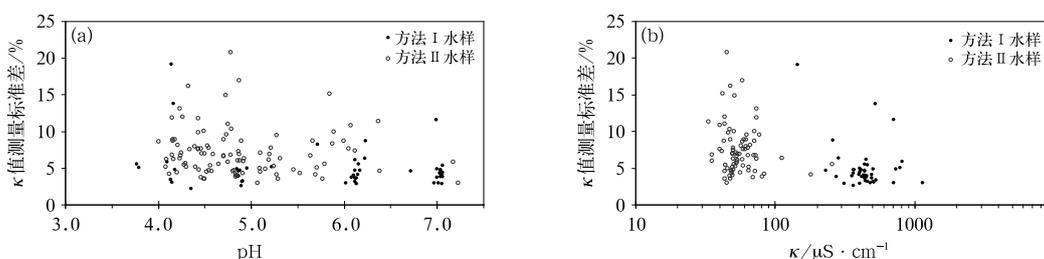


图 8  $\kappa$  值测量标准差与考核水样 pH 值(a)和  $\kappa$  值(b)的关系

Fig. 8 The relationship of conductivity measurement standard deviation with the pH (a) and conductivity (b) of the blind samples

关系。从图 8a 和 8b 可以看到,两种水样的  $\kappa$  值测量标准差与考核水样的 pH 值、 $\kappa$  值均无明显的相关关系。

## 4 结论与讨论

通过对 2005 年前后全国酸雨观测业务质量考核的成绩评定方法和水样制备方法做出重要改进前后数据的分析和比较,显示:

(1) 改进后的考核成绩评定方法,以台站考核测量数据为统计样本,采用剔除异常值后有效数据的中值作为指定真值,以有效数据的标准差作为成绩评定的尺度参数,方法上与 WMO-GAW 标准技术方法接轨,与原来采用的实验室标准方法相比技术合理且可行、业务流程规范,给出的考核成绩更具客观性。

(2) 改进后的考核水样配制方法与 WMO-GAW 标准技术方法一致,配制的考核水样 pH 值范围、 $\kappa$  值范围、化学组成与我国降水较为一致,水样的测量偏差对台站测量技术水平的响应较为敏感,与原来的标准缓冲溶液稀释调制方法相比,能够更好地反映台站测量技术水平的波动变化,有利于台站通过考核发现问题,不断提高测量技术水平。

酸雨观测业务考核可以客观、真实地了解台站人员测量技术水平和测量仪器技术状态,为动态评估台站数据的准确性、可比性等提供量化的质量信息,引导台站和业务管理部门不断提高业务管理和技术水平。我国的酸雨观测站所处地域、气候跨度极大,因此建立完善的业务考核制度极为重要,技术上也充满挑战。尽管 2005 年以来酸雨观测业务考核方法的改进取得了一定进展,但是在未来无论是考核成绩的评定方法还是考核水样的制备方法仍须不断改进和完善。

### 4.1 考核成绩评定方法的进一步完善

2005 年以来采用的客观统计标准法以有效考核数据的标准差作为评定成绩的尺度,因此考核成绩的分布与考核数据的分散程度无关,但是,按照数据误差分布的基本规律,随着观测台站整体测量技术水准的提高,有效考核数据的标准差会趋于减小,因此相应的获得优秀和合格的标准就越严格。也就是说,无论台站的总体测量技术水平提高到什么程度,仍然会有一部分台站要接受“不合格”成绩,这便

是采用客观统计标准方法评定成绩的方法局限性。业务考核的重要目的之一是鼓励先进和激励后进,如果考核成绩评定尺度无限制地随台站测量技术水准提高而“水涨船高”,必然导致挫伤业务人员工作积极性的负面效果,这与观测质量管理的根本理念相违背,因而需要给考核成绩的评定尺度设定“天花板”。通过对多年考核数据的分析,结合当前 pH 测量仪器和  $\kappa$  值测量仪器的测量精度指标,自 2011 年起,确定了水样测量标准差的最低限值(即考核成绩的评定尺度),即:当计算的 pH 值测量标准差小于 0.03 pH 单位时,以 0.03 pH 单位作为评定考核成绩的尺度,同样,当计算的  $\kappa$  值测量标准差小于 3% 时,以 3% 作为评定考核成绩的尺度。从图 6a、6b 可以看到,2015 年以来已经有个别水样组的 pH 值测量标准差或  $\kappa$  值测量标准差已经达到或略低于最低限值,这些水样组的考核成绩评定均已采用了最低限值。

### 4.2 样品制备方法的进一步完善

从一般的角度,理想的考核水样应当是:(1)pH 值、 $\kappa$  值有一定的分布跨度,pH 值、 $\kappa$  值、化学组成以及对台站测量技术水平响应方式和敏感性等性质尽可能与真实降水保持一致;(2)在分发、运输过程中性质稳定;(3)试剂容易获得,制备方法简单易行。上述 3 项要求存在相互矛盾和相互制约,因此最终采用的考核水样制备方法只能是考虑多种因素后的在技术上优化或妥协的方案。标准缓冲溶液稀释调制法(方法 I)能够较好地满足第(2)、(3)项要求,但是不能满足第(1)项要求。降水离子成分模拟配制方法(方法 II)较均衡地满足了第(1)、(2)、(3)项要求,但该方法并非完美无缺的,同样需要在实践中不断完善改进。首先,自然降水的化学组成随地域和季节而不同,复杂多变,并且,随着我国二氧化硫、氮氧化物减排措施的实施,降水中硫酸盐与硝酸盐的比例也在持续发生改变。在今后的考核业务中,为使考核水样更加接近真实降水,需要不断地摸索、检验,完善和改进配制方案。其次,考核水样的制备、分装、运输等相关技术操作也涉及器材、人员操作等多个环节,处理不当也可能对考核水样的稳定性乃至考核结果带来影响,因此也需要不断加强相关质量管理措施,完善技术方法。

### 参考文献

丁国安,徐晓斌,王淑凤,等,2004.中国气象局酸雨网基本资料数据

- 集及初步分析[J]. 应用气象学报, 15(S1):85-94.
- 东亚地区酸沉降监测网中国分中心, 2002. 东亚地区酸沉降监测技术指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社.
- 何晓欢, 徐晓斌, 于晓岚, 等, 2010. 我国 14 个站点降水中甲酸和乙酸浓度及对酸性的贡献[J]. 环境科学, 31(4):858-864.
- 汤洁, 程红兵, 于晓岚, 等, 2007. 全国酸雨观测网未知水样考核结果的统计分析[J]. 气象, 33(12):75-82.
- 汤洁, 徐晓斌, 巴金, 等, 2010a. 1992—2006 年中国降水酸度的变化趋势[J]. 科学通报, 55(8):705-712.
- 汤洁, 俞向明, 程红兵, 等, 2010b. 酸雨观测中 pH 测量负偏差来源[J]. 应用气象学报, 21(4):458-463.
- 王文兴, 丁国安, 1997. 中国降水酸度和离子浓度的时空分布[J]. 环境科学研究, 10(2):1-7.
- 王文兴, 许鹏举, 2009. 中国大气降水化学研究进展[J]. 化学进展, 21(2/3):266-281.
- 中国气象局, 2005. 酸雨观测业务规范[M]. 北京: 气象出版社.
- 中国气象局, 2017. 酸雨观测年报(2016)[R]. 北京: 中国气象局气象探测中心.
- 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, 2012. pH 值测定用缓冲溶液制备方法: GB/T 27501—2011[S]. 北京: 中国标准出版社.
- EMEP, 1996. EMEP manual for sampling and chemical analysis[R]. CCC-Report 1/95. Lillestrøm: Norwegian Institute for Air Research.
- Rothert Jane, 2003. Quality assurance report[M]. Champaign: Illinois state water survey.
- US-EPA, 2006. Data quality assessment: statistical methods for practitioners/EPA QA/G-9S[R]. EPA/240/B-06/003. Washington DC: Office of Environmental Information.
- WMO-GAW, 2004. Manual for the GAW precipitation chemistry programme. Guidelines, data quality objectives and standard operating procedures[R]. WMO TD No. 1251. Geneva: World Meteorological Organization.