

# 金沙大气本底站酸雨观测质量考核的质量控制

魏华兵 周登 章帆

(湖北省咸宁市气象局, 咸宁 437100)

**摘要:** 酸雨水样测量结果的准确性对于研究酸雨时空分布、治理和防治十分重要。湖北金沙大气本底站现用质量控制的极值法和比较法, 无法保证酸雨观测数据的准确度。结合金沙大气本底站多年的考核工作情况, 从酸雨样品考核的目的和评分标准、测量误差的分类、酸雨测量误差的来源等方面进行分析, 提出酸雨测量的质量控制方法, 有利于台站提高酸雨观测质量的提高。

**关键词:** 金沙大气本底站, 酸雨质量, 质量控制

**DOI:** 10.3969/j.issn.2095-1973.2021.01.010

## Quality Control of Acid Rain Observation Quality Assessment at Jinsha Atmospheric Background Station

Wei Huabing, Zhou Deng, Zhang Fan

(Meteorological Bureau of Xianning City, Xianning 437100)

**Abstract:** The accuracy of measurement results of acid rain water samples is very important for the study of acid rain spatial and temporal distribution, treatment and prevention. Extreme value method and comparison method of quality control currently used in Jinsha atmospheric background station cannot ensure the accuracy of acid rain observation data. Combining with the assessment work of Jinsha atmospheric base station for years, we analyzed the purpose and criteria of acid rain sample assessment, the classification of measurement errors and the sources of acid rain measurement errors, and introduced the quality control method of acid rain measurement, which is conducive to improving the quality of acid rain observation at weather stations.

**Keywords:** Jinsha atmospheric background station, acid rain quality, quality control

### 0 引言

酸雨是指 $\text{pH} < 5.6$ 的大气降水, 主要是因人类生产活动排放造成区域降水酸化的一种污染现象<sup>[1]</sup>。随着工业发展、城市化进程加快、化石能源消耗的增加, 我国现已是继欧洲和北美后的全球第三大酸雨区<sup>[2]</sup>, 日益严重的酸雨对生态系统的影响巨大。

中国气象局从1989年开始逐步建立了覆盖全国的酸雨监测网<sup>[3]</sup>, 酸雨观测数据成为大气污染防治和酸雨治理的重要科学依据, 其数据的准确性十分重要。目前, 台站对酸雨观测中水样测量的 $\text{pH}$ 值和 $K$ 值的质量审查控制方法, 多采用极值法和比较法<sup>[4-6]</sup>。极值法是以台站历史极值来判断酸雨测量值的合理性, 比较法是根据不同天气系统下台站 $\text{pH}$ 值的差异性来判断酸雨测量值的准确性。在实际应用中, 这两种方法往往只能分辨测量结果的粗大误差, 无法保证酸雨观测数据的准确度。为了确保酸雨观测资料的准确性和可比性, 中国气象局业务部门每年都要组织一次全国酸雨

观测质量样品考核<sup>[3]</sup>, 以便发现台站酸雨观测的各种问题, 提高台站酸雨观测质量。结合金沙大气本底站多年工作实际, 本文从酸雨样品考核的评分标准、仪器性能及误差原因、测量误差的分类和控制措施方面提出一些思考。

### 1 酸雨观测质量样品考核目的和评分标准

酸雨观测质量样品考核是一个综合性检验方法, 其中, 对考核水样 $\text{pH}$ 值和电导率( $K$ 值)的测量是样品考核的重要内容。业务部门下发的酸雨考核水样是经专业实验室集中配置的, 一共下发三个样品, 台站要在规定时间内完成样品水样的 $\text{pH}$ 值、 $K$ 值以及台站测量用纯水 $K$ 值的测量, 并按要求上报测量报告<sup>[7]</sup>。金沙本底站常年是酸性降水, 多年来下发给金沙本底站的考核样品 $\text{pH}$ 值约在 $3.5 \sim 7.0$ , 电导率 $K < 500.0 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

酸雨观测质量样品的考核办法是采用标准偏差法来评定考核等级<sup>[3]</sup>。测量报告中的测量结果在 $\pm 1$ 、 $\pm 2$ 和 $\pm 3$ 倍标准偏差内, 分别得5、4和3分, 超过3倍标准偏差时, 得0分。累计2个考核样品的得分 $\geq 9$ 分, 考核成绩优秀; 累计得分 $6 \sim 8$ 分, 考核成绩合格; 累计得分 $< 6$ 分, 考核不合格。标准偏差法表明

收稿日期: 2019年7月12日; 修回日期: 2020年2月10日  
第一作者: 魏华兵(1970—), Email: hbcwhb@163.com

的是同一样品多次测量结果的离散程度,根据概率统计的规律<sup>[8]</sup>:测量结果在 $\pm 1$ 、 $\pm 2$ 和 $\pm 3$ 倍标准偏差内的概率分别为68.3%、95.5%和99.7%。酸雨观测样品在样品不被污染的情况下,性能正常仪器测量结果的随机偏差是不会超过 $\pm 3$ 倍标准偏差的。因此,在酸雨样品的测量中,使用性能正常的仪器和采取避免样品污染的操作方法尤其重要。

## 2 仪器的测量原理和误差因素

目前,中国气象局指定国家级酸雨观测台站使用的酸雨测量仪器是上海雷磁pHS-3B型精密pH计和DDS-307型电导率仪<sup>[9]</sup>。

### 2.1 精密pH计测量原理

电位测量法是酸度计测量酸碱度最精确的方法。上海雷磁精密pH计采用测量电极电位差、将微小电位差转换成电流信号的方法来测量样品的酸碱度,其pH计的测量部份由参比电极、玻璃电极和电流计三个部件构成<sup>[7]</sup>。

测量时,在测量溶液中的玻璃电极与参比电极,构成了化学上的一个原电池装置,电池的电位等于玻璃电极与参比电极电位之和。在恒温下(如25℃),电池电位随溶液的pH值不同而变化,变化信息经信号放大后,通过电流表指针偏转或者pH计数字显示,来表示溶液的pH值。从其测量原理知道,影响精密pH计测量误差的主要因素有:测量溶液的环境温度变化和仪器测量电极的性能变化。

### 2.2 电导率仪测量原理

电导率表征溶液导电性能,常用测量方法包括电磁、电极和超声波电导率测量法。上海雷磁DDS-307型电导率仪采用电极电导率测量法,它依据电解导电的原理,通过电导仪插入溶液中的两个电极,测得电极间的电阻,由欧姆定律可求得电导。

电导率的测量结果与电阻和电极常数有关。温度通过影响溶液中离子活动率来影响电阻测量值,电极常数与电极间距和截面积的关系密切。因此,影响电导率仪测量误差的主要因素也是环境温度和仪器测量电极性能的变化。

## 3 测量误差的分类和控制措施

测量误差是测量结果与真实值之间的差异,依照误差的来源可以分为粗大误差、系统误差和随机误差。在酸雨测量中,测量误差可能来自操作不规范、流程失当、仪器性能下降、实验室环境不稳定等多种因素<sup>[10-14]</sup>。控制误差是提高考核成绩的重要途径,而系统误差和随机误差是不可能避免的。所以,控制测量误差要从避免粗大误差、降低系统误差、减小随机误差三方面采取措施。

### 3.1 降低系统误差措施

系统误差主要来自于酸雨测量仪器。pH计和电导

率仪都是精密电子设备,仪器的性能下降是造成测量误差系统增大的重要原因。酸雨样品在测量前,要仔细检查仪器的电极,校验仪器的测量准确性,使用稳定性能良好的测量仪器,是降低酸雨测量系统误差的关键。

#### 3.1.1 仪器的外观检查

感应器件老化或者仪器其他部件受潮会增大仪器的偏差,要注意使用在检定有效期内的仪器。在检查pH计测量仪外观时,pH计的复合电极应透明无裂纹,前端玻璃球膜中的溶液应充满无气泡。在检查DDS-307电导率仪外观时,要注意导电电极的极片外形应正常无损伤,表面清洁干燥无异物,电极支架和导电电极固定牢靠,电极插头和仪器的电极插座与外界的绝缘性好,仪器接地良好。

#### 3.1.2 仪器的性能校准

pH计和电导率仪在酸雨样品测量前,要对仪器性能进行校准,为了保证校准时示值的稳定,可对仪器进行30 min预热。

pH计要进行两点校准,即选择两种标准缓冲液:一种是pH7标准缓冲液,另一种是pH9标准缓冲液或pH4标准缓冲液。先用pH7标准缓冲液对pH计进行定位,再根据待测溶液的酸碱性选择第二种标准缓冲液。如果待测溶液呈酸性,则选用pH值=4.00标准缓冲液;如果待测溶液呈碱性,则选用pH值=9.18标准缓冲液。先在小烧杯中加入中性标准缓冲液(pH值=6.86),浸入电极,轻轻转动或摇动小烧杯,使溶液均匀接触电极,读取溶液的pH值,校对pH计,使其读数与标准缓冲液的pH值相同且稳定,从溶液中取出电极,用蒸馏水淋洗充分;再将小烧杯中换入另一标准缓冲液(pH值=4.00或者pH=9.18),浸入电极,重复上面操作步骤并稳定读数,校正完毕,用蒸馏水冲洗电极和烧杯<sup>[7]</sup>。由于pH值与温度有关,在校准时要注意将仪器的温度指示调整到标准溶液的相应温度值,不得在校准过程中随意变动。

电导率仪测量前要正确设置电极常数。其设置方法如下:读取电极上标注的电极常数值,按模式键到“常数”进入常数设置状态,按“ $\Delta$ ”或“ $\nabla$ ”键,在温度数值区选择“10、1、0.1、0.01”档数值,如果读得的电极常数为1.025,则选择“1”并按“确认”键,按“ $\Delta$ ”或“ $\nabla$ ”键,调动电导率数值为“1.025”,按“确认”键保存,仪器返回测量模式,校准完毕<sup>[14]</sup>。

### 3.2 避免粗大误差措施

在仪器性能正常的情况下,操作不规范可能致使测量结果“失真”,造成测量结果出现粗大误差。从金沙本底站酸雨测量工作的情况来看,粗大误差主要来自于测量样品的二次污染和不正确的测量方法。

#### 3.2.1 二次污染的途径和防范措施

实验室测量的酸雨样品在取用、存放,测量用器

皿的洗涤、擦拭, pH值、K值的测量等环节中, 不规范的操作造成样品二次污染的可能性大, 造成测量结果“失真”。测量中要注意以下操作:

1) 测量前, 检查所用器皿(烧杯、清洗水瓶、表面皿等)和测量电极应保持清洁、干燥、无异物粘附; 用自来水洗净双手后擦干, 可以戴上医用橡胶手套, 防止手上汗渍污染器皿和仪器; 酸雨样品在进行温度平衡和取用测量小样后要盖好样品瓶, 不要敞口; 样品转移到烧杯后, 要加盖表面皿, 防止异物落入。

2) 每次对酸雨样品的测量中, 测量用的烧杯、仪器测量电极要按规范用蒸馏水(或纯净水,  $K < 10 \mu\text{s}/\text{cm}$ )多次冲洗烧杯, 除去沾附在上面的残留样本液体或杂物, 冲洗好的烧杯要倒扣在滤纸上晾干水分, 仪器电极可用滤纸轻轻吸干水份。

3) 测量时, 要等到仪器示值稳定后快速读数, 减少电极浸入时间, 防止电极因测液沾附而污染。

### 3.2.2 不当测量方法的防范措施

在实际测量酸雨考核水样的pH值和K值时, 由于因理解不清晰、操作不细致、流程杂乱、测量方法不当等情况, 造成测量结果“失真”。操作中要注意以下几点:

1) 要注意待测样品溶液的温度与校准用标准缓冲液同时进行温度平衡, 测量时两者温度相差要在 $2^\circ\text{C}$ 范围内, 确保标准缓冲溶液pH值标校时的准确性。

2) pH计参比电极内部的填充液高度应在 $1/2 \sim 2/3$ 高度, 使参比电极充分浸入其中, 填充液太少时应补充加入饱和氯化钾溶液。玻璃电极的测量端平时要浸在 $3 \text{ mol/L}$ 的氯化钾溶液中, 测量前用蒸馏水清洗干净, 并用滤纸轻轻吸干残液。

3) 在pH计或电导率仪的测量电极插入被测溶液中时, 要将电极完全浸泡在被测溶液中, 勿使电极与溶液接触面出现气泡, 电极也不要与容器壁接触。

4) 对酸雨样品进行pH值测量时, 要使用温度补偿。在测量前, 要将pH计后面板的温度补偿开关放到自动档位置, 在测量中始终保持, 并读取稳定示值。

5) 电导率仪进行自动温度补偿时, 要将温度补偿值调到与样品溶液温度一样后, 读取稳定的K值; 未经温度补偿测得的K值, 不能直接作为测量结果, 应该经过查表求算订正。

6) 测量时要遵循“先测K值, 后测pH值”的原则, 如果先测pH值, 可能会由于玻璃电极内的溶液渗入样品溶液, 影响K值测量。

### 3.3 减小随机误差措施

酸雨样品测量中的随机误差是不可避免的, 它产生的原因复杂, 比如实验室周边的电磁场环境的微变, 实验室内的空气扰动、气压、湿度的变化, 测量

人员感觉和反应的不同变化等。酸雨测量中, 要注意从以下方面来减小随机误差。

1) 测量实验室应保持清洁卫生, 操作台面和地面应保持干燥; 室温控制在 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ , 实验室应配置通风或空调设备, 避免潮湿, 通风口要远离实验操作台; 实验室要配备稳定的交流电源( $220 \text{ V}$ ,  $50 \text{ Hz}$ )和功率 $\geq 500 \text{ W}$ 的稳压电源, 不要使用有震动或会产生较强电磁的设备; 实验室禁止非工作人员进入, 禁止吸烟, 禁止带入食品、饮料等; 测量过程中, 工作人员应穿戴工作服。

2) 测量中, 仪器应放置在固定的位置, 不要随意搬动; pH计可以多次采用两点校准的方法来提高仪器的稳定度; 在pH值或K值读数时, 要待示值稳定后读取。

3) 尽量保留部分考核样本, 进行全部流程的复测工作。

## 4 结论

综上所述, 控制测量误差不仅是提高酸雨观测质量样品考核成绩的有效方法, 也是保证酸雨观测数据准确性的内在要求。台站观测员要理解酸雨观测质量样品考核中标准偏差法对测量数据准确性控制的要求和内涵, 了解仪器的工作原理和性能, 弄清测量误差的可能来源, 从酸雨观测仪器检查、仪器维护、测量操作方法、《酸雨观测规范》和酸雨质量考核制度等有关业务技术规定中, 不断分析总结经验, 找准对可能增大测量误差的技术控制措施, 在酸雨测量工作中严格执行, 才能有效保证酸雨观测数据测量的准确性, 从而能提高酸雨观测样品质量考核成绩。

### 参考文献

- [1] 中国气象局. 酸雨观测业务规范. 北京: 气象出版社, 2005.
- [2] 张新民, 柴发合, 王淑兰, 等. 中国酸雨研究现状. 环境科学研究, 2010(5): 527-532.
- [3] 丁国安, 徐晓斌, 王淑凤, 等. 中国气象局酸雨网基本资料数据集及初步分析. 应用气象学报, 2004, 15(S1): 85-94.
- [4] 丁善文, 王德众, 王洪明, 等. 酸雨pH值测量中的质量控制方法. 山东气象, 2003, 23(4): 52.
- [5] 陈海辉, 覃丽娜, 邹定光, 等. 酸雨报表审核应注意的事项. 广东气象, 2009, 31(6): 65-66.
- [6] 杨丽娟, 刘景涛. 浅谈编制酸雨记录月报表的工作流程及技巧. 气象研究与应用, 2012, 12, (S2): 103-104.
- [7] 劳世毓, 谢仁忠, 冯克志, 等. 酸雨观测仪器的检查和维护. 气象研究与应用, 2012, (6): 266-267.
- [8] 韩进宏. 精密测量中标准偏差的计算方法及应用. 淄博学院学报, 2002, (3): 68-70.
- [9] 韩军, 史润琴, 白杰, 浅谈如何做好全国酸雨观测质量样品考核工作. 农业与技术, 2012, (7): 136.
- [10] 兰敬辉. 溶液电导率测量方法的研究. 大连: 大连理工大学, 2012.
- [11] 张婷. 酸雨pH值测量误差产生原因及其准确性提高措施. 山东气象, 2004, 24(2): 52.
- [12] 曾华萍, 戴文娟. 酸雨pH值测量误差产生原因及解决方法. 气象水文海洋仪器, 2007, (2): 14.
- [13] 陈海辉. 如何避免酸雨观测的数据失真. 广东气象, 2008, 30(4): 61.
- [14] 邓红, 黄晨, 兰微波. 酸雨测量值准确性与操作方法的关系. 内蒙古气象, 2005, (3): 42.