



文章栏目：环境监测技术

DOI 10.12030/j.cjee.202204165 中图分类号 X853 文献标识码 A

奚采亭, 胡月琪, 席玥, 等. 基于氨氮实测结果的水质自动监测系统数据质量分析[J]. 环境工程学报, 2022, 16(8): 2775-2782. [XI Caiting, HU Yueqi, XI Yue, et al. Data quality analysis of water quality automatic monitoring system based on ammonia nitrogen test results[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(8): 2775-2782.]

基于氨氮实测结果的水质自动监测系统数据质量分析

奚采亭^{1,2}, 胡月琪^{1,2,✉}, 席玥^{1,2}, 王铮^{1,2}, 王琛^{1,2}, 晁晶迪^{1,2}, 杨懂艳^{1,2}, 邢超³, 刘卫红^{1,2}, 栾晓佳^{1,2}, 林安国^{1,2}

1. 北京市生态环境监测中心, 北京 100048; 2. 大气颗粒物监测技术北京市重点实验室, 北京 100048; 3. 北京市污染物管理事务中心, 北京 100089

摘要 为提高水质自动监测数据质量, 在地表水水质自动监测系统实际监测运行环境中, 基于统计分析方法, 探讨水质自动监测日常运行维护质控手段对运行维护质量监督考核结果的影响, 探索提高水质自动监测质控考核结果合格率的运行维护质控技术要求。结果表明: 零点漂移检查、量程/跨度漂移检查对水质自动监测质控考核结果虽无显著影响, 但却是保障水质自动监测数据质量的基础; 水质自动监测仪标准物质核查结果相对误差的合格判定标准由 $\pm 10\%$ 加严至 $\pm 6\%$ 时, 水质自动监测仪标准物质核查、实际水体样品比对测试、实际水体样品加标回收率测试及盲样考核结果的合格率均显著提升; 标准物质核查合格率由 74.6%~77.9% 提升为 98.4%~100%, 实际水体样品比对测试的合格率由 62.5% 提升为 75.9%, 实际水体样品加标回收率测试的合格率由 75.0% 提升为 87.5%~100%, 盲样考核合格率由 75.0% 提升为 100%; 标准物质核查及实际水体样品比对测试相对误差均不服从正态分布, 且数据分布为正偏态分布; 实验所用水质自动监测仪器可能存在负偏离的系统误差, 手工比对实验环节对实际水体样品比对测试结果也可能存在一定干扰。综合上述结果, 在进行水质自动监测仪器设计和选型时, 应消除可能的系统偏差; 在开展实际水体样品比对测试过程中, 应加强对比对实验相关环节的质量监督和检查; 在水质自动监测系统运行维护时, 应采用更严格的标准物质核查结果相对误差合格判定标准, 以提高和保障自动监测数据质量。相关研究成果可为水质自动监测系统运行维护采取的质量控制措施和评价标准的制定提供技术支持。

关键词 水质自动监测; 氨氮; 数据质量; 运行维护; 质控考核; 合格率

随着水质自动监测系统在地表水环境质量监测和水污染源排放监测中的广泛使用, 水质自动监测的数据质量日益受到关注。地表水水质自动监测系统是我国水环境质量监测网络的重要组成部分, 发挥着监测预警、处理跨界水体污染纠纷、生态补偿、环境信息发布等作用^[1-4]。地表水环境质量监测的目的是对进入地表水体的污染物进行监测, 以掌握水质现状及其发展趋势, 为更好地开展水环境质量评价、预测预报、环境管理及环境科学研究提供基础数据和手段^[5]。生态环境部在《“十四五”生态环境监测规划》中明确国家地表水环境质量监测断面开展自动监测为主、手工监测为辅的融合监测^[6]。水污染在线监测系统是我国监控排污单位污水排放口污染物排放浓度

收稿日期: 2022-04-25; 录用日期: 2022-05-13

基金项目: 北京市生态环境监测中心课题项目 (2020-01-14)

第一作者: 奚采亭 (1963—), 男, 学士, 高级工程师, caiting_1218@sina.com; ✉通信作者: 胡月琪 (1971—), 男, 学士, 正高级工程师, huyueqi@bjmcmc.com.cn

达标监测和排放总量核算的重要手段, 污水排放口的规范设置对在线监测样品的代表性和结果的准确性有重要影响^[7], 进而影响水污染在线监测系统的数据质量。

随着我国环境管理需求和监测技术的不断发展以及自动监测在地表水环境质量监测和水污染源排放监测领域的大量应用, 深入研究探索适用于水质自动监测的质量评价技术规范与方法、建立和完善水质自动监测质量保证和质量控制体系势在必行^[8-10]。为保障获取的自动监测数据真实准确, 有学者^[11-12]从“事前控制”的角度出发, 在监测仪器选型、方法适用性等方面开展了一定的研究和探索, 以期对环境管理部门针对地表水水质自动监测系统的建设提供技术支持。我国生态环境管理部门也相继修订和发布了一系列的规范、标准和办法, 从“事中控制”的角度, 进一步加强水质自动监测系统的运行维护, 提高水质自动监测数据质量。

为保障水质自动监测数据质量, 在水质自动监测系统的日常运行维护工作中, 须经常开展仪器零点漂移检查、量程/跨度漂移检查、标准物质核查并定期开展实际水体样品比对测试、实际水体样品加标回收率测试等运行维护质控手段。在对水质自动监测系统运行维护开展质量监督检查时, 则普遍采用实际水体样品比对测试、实际水体样品加标回收率测试及标准物质核查/盲样考核等质控考核措施。目前针对水质自动监测的研究多集中于系统功能开发及应用^[1-2,11,13]、质量控制技术研究及探讨^[2,9,12,14]、比对测试差异及原因分析^[9,15]等, 关于自动监测仪器日常运行维护措施对质控考核与数据质量影响的研究却鲜见报道。

本研究选择北京市实际运行的地表水自动监测系统开展实验, 探讨自动监测仪器零点漂移检查、量程/跨度漂移检查、标准物质核查等对标准物质核查、实际水体样品比对测试、实际水体样品加标回收率测试、盲样考核等运维质量监督考核结果的影响, 探索水质自动监测仪器日常运行的质量控制措施, 以期提高水质自动监测仪器运行维护管理的工作质量和自动监测仪器的质控考核结果合格率, 确保水质自动监测数据质量, 为水质自动监测系统运行维护采取的质量控制措施和评价标准的制定提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验仪器及试剂

本研究所用地表水水质自动监测系统氨氮水质自动监测仪为同一批次、同一型号, 型号为LFEC-2006(NH)。仪器分析原理为氨气敏电极法, 检出限为 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。氨氮水质自动监测仪技术要求符合《氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法》(HJ 101-2019)^[16]中的相关规定。氨氮比对测试实验使用的分析仪器型号为UV-1800紫外可见分光光度计, 采用《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)^[17]的方法, 方法检出限为 $0.025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。比对测试实验所用试剂为氢氧化钠和氯化铵, 均为优级纯; 硫酸锌、硼酸、酒石酸钾钠、氧化镁、盐酸和溴百里酚蓝等均为分析纯; 其他相关试剂均符合国家标准中的分析方法要求。

1.2 实验站点

实验站点位于北京市顺义区、昌平区、大兴区的4个出入境断面的地表水水质自动监测站。相关水质自动监测站历史监测数据表明, 相应监测断面水环境质量可达到《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)^[18]中的Ⅲ类~Ⅴ类水体质量标准限值要求, 且相关监测断面水体质量易受季节和汛期变化的影响。

1.3 实验过程

实验分3个阶段, 实验组为A、B2组, 每组选2个地表水水质自动监测站氨氮水质自动监测仪互为对照组。在第1阶段, A组2个水站运行维护时, 标准物质核查结果相对误差控制在 $\pm 10\%$ 以内; B组2个水站运行时, 标准物质核查结果相对误差控制在 $\pm 6\%$ 以内。在第2阶段,

A、B 组的 2 个水站运行时，标准物质核查结果相对误差分别控制在 $\pm 6\%$ 和 $\pm 10\%$ 以内，即互换标准物质核查结果判定标准。在第 3 阶段，A、B 2 组的 2 个水站标准物质核查结果相对误差均控制在 $\pm 6\%$ 以内，以进一步进行效果验证。每个阶段持续时间为 8 周。实验从 2020 年 5 月至 11 月，历时超过 190 d，各地表水水质监测断面均经历了枯水期、丰水期和平水期。

地表水水质自动监测系统标准物质核查对质控考核结果影响的实验方案和内容见表 1。由表 1 可以看出，实验阶段主要工作内容包括：标准物质核查，1 周 2 次；实际水体样品比对测试，2 周 1 次；实际水体样品加标回收率测试，2 周 1 次；盲样考核，1 月 1 次。为保证实验结果的可靠性和可比性，选择同一家具有资质认定 (CMA) 证书和《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009) 检测能力的分析实验室开展实际水体样品比对测试实验；标准物质核查和盲样考核等质量控制措施所用标准样品均采用生态环境部标准样品研究所的有证标准物质。实际水体样品加标回收率的测试工作需在有关水质自动监测仪器实际水体样品测试结果的基础上，按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ 168-2020) 的规定^[19]，合理确定加标量。

表 1 实验方案和内容

Table 1 Experimental scheme and content

实验内容	实验次数	周期	实验方案
标准物质的核查	2	1周	对自动监测仪器开展标准物质核查测试，分别计算相对误差
实际水体样品的比对测试	1	2周	自动监测仪器与比对测试实验室分别测试同一样品，统计测试数据并计算相对误差
实际水体样品加标回收率的测试	1	2周	自动监测仪器先后测试实际水体样品和实际水体加标样品，计算加标回收率
盲样的考核	1	1月	对自动监测仪器开展有证标准物质考核测试

根据《地表水自动监测技术规范(试行)》(HJ 915-2017)^[20] 规定，按照不同水质类别，实际水体样品比对测试相对误差在 $\pm 20\%$ ~ $\pm 40\%$ 时，须分别进行合格判定；实际水体样品水质自动监测仪测试结果和比对测试结果均低于 4 倍检出限，但大于 I 类水体质量标准限值时，则不进行比对测试结果的合格判定；盲样考核结果相对误差在 $\pm 10\%$ 以内时，判定为合格。

1.4 实验有效数据的获取

在历时 6 个月的质控核查实验中，A、B 2 组 4 个水站共获取标准物质核查数据 390 组、实际水体样品比对实验测试数据 79 组、实际水体样品加标回收率测试数据 58 组、盲样考核数据 24 组。

2 结果与讨论

2.1 标准物质核查

对实验数据统计结果的总体分析表明，零点漂移检查、量程/跨度漂移检查是保障地表水水质自动监测系统数据质量的基础，对水质自动监测质控核查结果无显著影响；但量程/跨度漂移检查与较高浓度的标准物质核查结果有一定的正相关性。

1) 标准物质核查结果。在获得的 390 组数据中，标准物质核查结果相对误差在 $\pm 6\%$ 以内的数据共有 356 组，占比为 91.3%；相对误差在 $\pm 6\%$ ~ $\pm 10\%$ 以内的数据有 32 组，占比为 8.2%；超过 $\pm 10\%$ 的数据有 2 组，占比为 0.5%。

表 2 为 3 个实验阶段的标准物质核查结果。同一水质自动站实验过程分析结果表明：A 组 2 个水质自动监测站标准物质核查结果相对误差由 $\pm 10\%$ 加严至 $\pm 6\%$ 后，标准物质核查合格率(相对误差 $\pm 6\%$)由 74.6% 提高至 100%；而 B 组 2 个站标准物质核查结果相对误差由 $\pm 6\%$ 放松为 $\pm 10\%$ 后，再加严为 $\pm 6\%$ ，标准物质核查合格率(相对误差 $\pm 6\%$)则从 98.4% 降至 77.9% 再升为 100%。

表2 3个阶段的标准物质核查结果

Table 2 Verification results of reference materials at three stages

实验站点	第1阶段			第2阶段			第3阶段		
	测试数据/组	合格数据/组	合格率/%	测试数据/组	合格数据/组	合格率/%	测试数据/组	合格数据/组	合格率/%
A组2个站	63	47	74.6	76	76	100.0	56	56	100.0
B组2个站	62	61	98.4	77	60	77.9	56	56	100.0

不同水质自动站实验过程分析结果表明：A组2个水站第1阶段和B组2个水站第2阶段标准物质核查结果相对误差控制为 $\pm 10\%$ 时，标准物质核查合格率(相对误差 $\pm 6\%$)为74.6%~77.9%；第2、3阶段，A组2个水站和B组2个水站第1、3阶段标准物质核查结果相对误差控制为 $\pm 6\%$ 时，标准物质核查合格率(相对误差 $\pm 6\%$)提高为98.4%~100%。

由上述结果可以看出，采用更加严格的标准物质核查结果合格判定标准，有助于显著提升水质自动监测仪器的标准物质核查合格率，进而保障水质自动监测数据质量，确保监测仪器的稳定运行和性能发挥。

2) 标准物质核查结果相关性分析。图1为标准物质标准值与自动监测仪器测试值线性回归分析图。由图1可知，标准物质的标准值与氨氮水质自动监测仪器测试值线性关系良好，可决系数 R^2 为0.9845。

利用SPSS进行Spearman相关性分析检验。结果表明，标准物质的标准值与氨氮水质自动监测仪器测试值存在显著相关性，秩相关系数为0.970。相关检验结论与线性回归分析结论一致。

3) 标准物质核查结果相对误差的分布类型分析。图2为标准物质核查结果的相对误差统计分布直方图。从图2可以看出，统计分布直方图不符合正态分布，表明标准物质核查结果相对误差不完全属于随机误差，可能存在系统误差。

利用SPSS的Shapiro-Wilk检验及Kolmogorov-Smirnov检验开展正态分布检验，检验的 P 值结果分别为0.026和0.011，且均小于0.05。这表明标准物质核查结果的相对误差不服从正态分布。利用SPSS计算标准物质核查结果相对误差偏度系数为0.1173 >0 ，峰度系数为-1.195 <0 ，表明分布为正偏态分布，且数据分布比较分散而形成低平峰。研究表明，实验所用的氨氮水质自动监测仪器可能存在负偏离的系统误差。

2.2 实际水体样品比对测试

1) 实际水体样品比对测试结果。表3为实验阶段实际水体样品参比方法比对测试结果。由表3可以看出，实验期间获取实际水体样品比对测试数据共79组。按照《地表水自动监测技术规范

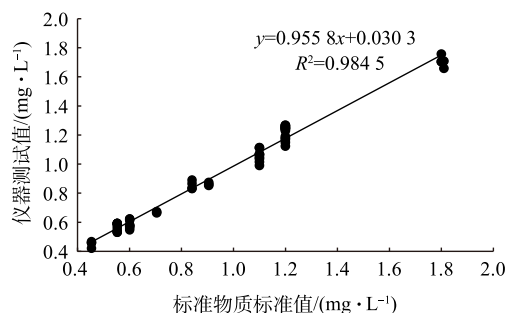


图1 标准物质标准值与仪器测试值线性回归分析图
Fig. 1 Linear regression analysis between standard values of reference materials and instrument test values

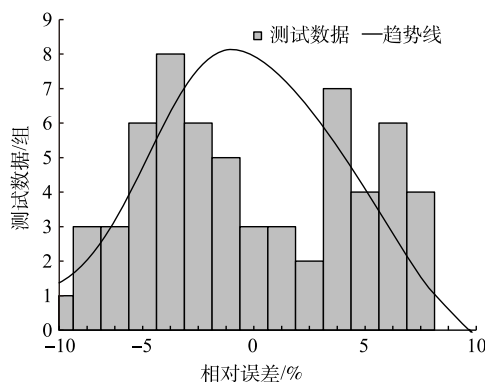


图2 标准物质核查结果相对误差分布直方图
Fig. 2 Histogram of the relative error distribution of reference material verification results

(试行)》(HJ 915-2017)^[20] 要求, 当实际水体样品水质自动监测仪测试结果和比对实验测试结果均低于 4 倍检出限但大于 I 类水体质量标准限值时, 不须进行比对测试结果合格判定, 因此, 须进行合格判定的比对测试数据为 62 组。标准物质核查结果相对误差超过 $\pm 6\%$ 的比对数据共 8 组, 有 3 组比对测试结果不合格, 比对测试合格率为 62.5%; 标准物质核查结果相对误差在 $\pm 6\%$ 以内的比对实验数据共 54 组, 有 41 组合格, 比对测试合格率为 75.9%。

在水质自动监测仪标准物质核查结果相对误差在 $\pm 6\%$ 以内时, 实际水体样品比对测试合格率有较大提高, 然而实际水体样品比对测试合格率普遍低于标准物质核查、实际水体样品加标回收率测试、盲样考核等质控措施。分析其原因: 除了水质自动监测仪性能的影响外, 可能由于在比对实验过程中, 采样和分析环节还可能受到实验室场所环境、人员能力、仪器设备性能、实验用水和试剂耗材等的影响^[15] 所致, 因此, 在进行实际水体样品比对测试时, 还应加强对比对实验的质量监督和检查, 以减少、降低或消除相关因素的影响。

2) 实际水体样品比对测试结果相关性分析。图 3 为实际水体样品比对实验室测试结果与水质自动监测仪测试值线性回归分析图。由图 3 可以看出, 实际水体样品比对实验室测试结果与氨氮水质自动监测仪测试值线性关系良好, 可决系数 R^2 为 0.705 1。

利用 SPSS 进行 Spearman 相关性分析检验。结果表明, 实际水体样品比对实验室测试结果与氨氮水质自动监测仪测试值存在显著相关性, 秩相关系数为 0.873。相关检验结论与线性回归分析结论一致。

3) 实际水体样品比对测试结果相对误差分布类型分析。图 4 为实际水体样品比对测试结果相对误差统计分布直方图。由图 4 可以看出, 统计分布直方图正态性不强, 表明实际水体样品比对测试结果相对误差不完全属于随机误差, 可能存在系统误差。

利用 SPSS 的 Shapiro-Wilk 检验及 Kolmogorov-Smirnov 检验开展正态分布检验, 检验的 P 值结果分别为 1.53×10^{-4} 和 7.07×10^{-7} , 均远小于 0.05。这表明实际水体样品比对测试结果相对误差不服从正态分布。利用 SPSS 计算实际水体样品比对测试结果相对误差偏度系数为 $1.764 > 0$, 峰度系数为 $5.639 > 0$, 表明分布为正偏态分布, 且数据分布比较集中而形成高峭峰。

由图 4 和图 2 可以看出, 与标准物质核查结果相对误差相比, 实际水体样品比对测试结果相对误差明显增大。这说明实际水体样品比

表 3 实际水体样品比对测试结果

Table 3 Comparison test results of actual water samples

相对误差/%	合格判定数据/组	比对测试合格数据/组	比对测试不合格数据/组	合格率/%
$> \pm 6$	8	5	3	62.5
$\leq \pm 6$	54	41	13	75.9

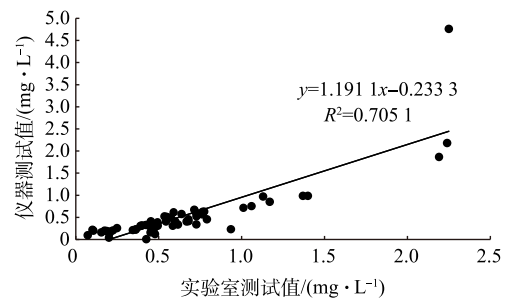


图 3 实验室比对测试结果与仪器测试值线性回归分析图

Fig. 3 Linear regression analysis between laboratory comparison test results and instrument test values

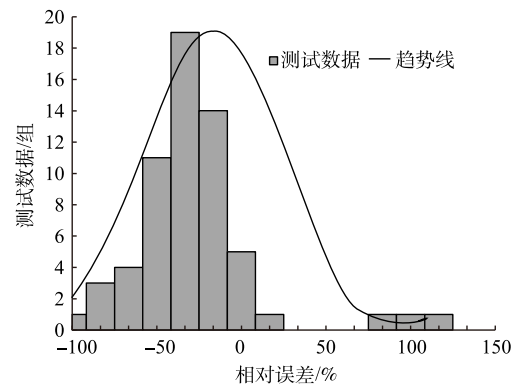


图 4 实际水体样品比对测试结果相对误差分布直方图

Fig. 4 Histogram of the relative error distribution of actual water sample comparison test results

对测试结果不仅受到实验所用水质自动监测仪存在负偏离的系统偏差的影响,也可能受到比对实验采样和分析环节的相关影响。

2.3 实际水体样品加标回收率测试

表4为实验阶段实际水体样品加标回收率测试结果。由表4可以看出,实验期间获取实际水体样品加标回收率测试数据共58组,整体合格率为87.9%。在第1阶段和第2阶段,标准物质核查结果相对误差控制在 $\pm 10\%$ 以内的2个地表水自动监测站实际水体样品加标回收率测试结果合格率均为75%,而标准物质核查结果相对误差控制在 $\pm 6\%$ 以内的2个自动站实际水体样品加标回收率测试结果合格率则分别为100%和87.5%。

同一实验站点实验过程分析结果表明:A组2个水质自动监测站标准物质核查测试结果相对误差由 $\pm 10\%$ 加严为 $\pm 6\%$ 后,实际水体样品加标回收率测试结果合格率由75%提高至87.5%;而B组2个站标准物质核查测试结果相对误差由 $\pm 6\%$ 改为 $\pm 10\%$ 后,实际水体样品加标回收率测试结果合格率则从100%降至75%;在第3阶段,标准物质核查测试结果相对误差统一控制为 $\pm 6\%$ 时,A、B2组的2个水站实际水体样品加标回收率测试结果合格率为95.8%。

由此可见,水质自动监测仪器标准物质核查结果相对误差在 $\pm 6\%$ 以内时,实际水体样品加标回收率测试结果合格率提升明显。

2.4 盲样考核

表5为实验阶段8个水质自动监测站盲样考核结果。由表5可知,参与实验的A、B2组4个水站共获取盲样考核测试数据24组,整体合格率为95.8%。A组2个水站自动监测仪器在第1阶段标准物质核查结果相对误差控制在 $\pm 10\%$ 以内时,盲样考核结果合格率为75%;而B组2个站合格率为100%。A、B2组4个水站在第2、3阶段盲样考核结果合格率均为100%。

表4 3个实验阶段加标回收率的测试结果

Table 4 Test results of standard addition recovery rate at three stages

实验阶段	标准物质核查结果相对误差/%	加标回收率的测试		
		测试数据/组	合格数据/组	合格率/%
第1阶段	$\leq \pm 10$	8	6	75.0
第1阶段	$\leq \pm 6$	6	6	100.0
第2阶段	$\leq \pm 10$	12	9	75.0
第2阶段	$\leq \pm 6$	8	7	87.5
第3阶段	$\leq \pm 6$	24	23	95.8
合计	—	58	51	87.9

表5 8个水质自动监测站盲样考核结果

Table 5 Assessment results of blind samples from eight water quality automatic monitoring stations

实验水站	实验阶段	标准物质核查结果相对误差/%	盲样考核		
			测试数据/组	合格数据/组	合格率/%
A、B组4个站	第1阶段	$\leq \pm 10$	4	3	75.0
A、B组4个站	第1阶段	$\leq \pm 6$	4	4	100.0
A、B组4个站	第2阶段	$\leq \pm 10$	4	4	100.0
A、B组4个站	第2阶段	$\leq \pm 6$	4	4	100.0
A、B组4个站	第3阶段	$\leq \pm 6$	8	8	100.0
其余4个站	第1、2阶段	$\leq \pm 10$	16	12	75.0
其余4个站	第3阶段	$\leq \pm 6$	8	8	100.0

第1、2阶段未参与实验的其余4个站分析结果表明,水质自动监测仪标准物质核查结果相对误差由 $\pm 10\%$ 加严为 $\pm 6\%$ 后,盲样考核测试结果合格率由75%提高至100%。可见,提高标准物质

核查结果合格判定标准,可明显提高水质自动监测仪盲样考核结果合格率。

2.5 建议

水质自动监测仪器性能的准确和稳定是获得有效数据的基本保证^[10]。上述研究表明,提高自动监测仪器标准物质核查结果的合格判定标准,具有3个方面的优点:①帮助运行维护人员及时掌握自动监测仪器性能变化趋势,从而更稳定地发挥自动监测仪器性能;②有效提升实际水体样品比对测试结果、实际水体样品加标回收率及盲样考核结果的合格率,进而显著提高自动监测的数据质量;③有利于使自动监测仪器较长时间保持良好工作状态,进而降低自动监测仪器运行成本。在水质自动监测系统设备定型、建设、运行维护和质量监督工作中,提出3个建议。

1)在水质自动监测系统实际运行维护工作中,在做好自动监测仪器零点漂移检查、量程/跨度漂移检查测试的基础上,应适当提高自动监测仪器的标准物质核查结果合格评定标准,以保障水质自动监测数据质量。

2)在进行比对实验时,采样及分析环节易受到实验室场所环境、人员能力、仪器设备性能、实验用水和试剂耗材等因素的影响,造成实际水体样品比对测试结果合格率普遍低于实际水体样品加标回收率测试及盲样考核结果合格率。因此,在开展实际水体样品比对测试过程中,应加强对实验室相关环节的质量监督和检查,以减少、降低或消除比对实验过程中的各种干扰因素的影响。

3)水质自动监测仪的性能是影响自动监测数据质量的关键因素,因此,在相关仪器定型生产前,应开展必要的实际场景实验和数据比对分析研究,排除仪器可能存在的系统性偏差。仪器生产厂商应及时跟踪自动监测仪器的实际使用情况,进行必要的数据分析和仪器改进,以保障和提高自动监测数据质量。

3 结论

1)零点漂移检查、量程/跨度漂移检查是保障地表水水质自动监测系统数据质量的基础,对水质自动监测质控核查结果无显著影响;但量程/跨度漂移检查与较高浓度的标准物质核查结果有一定的相关性。

2)提高标准物质核查结果合格判定标准,有助于显著提升水质自动监测仪器标准物质核查、实际水体样品比对测试、实际水体样品加标回收率测试及盲样考核结果的合格率。水质自动监测仪标准物质核查相对误差合格判定标准由 $\pm 10\%$ 加严为 $\pm 6\%$ 时,标准物质核查合格率由74.6%~77.9%提升为98.4%~100%,实际水体样品比对测试的合格率由62.5%提升为75.9%,实际水体样品加标回收率测试的合格率由75.0%提升为87.5%~100%,盲样考核合格率由75.0%提升为100%,可保障水质自动监测仪器的稳定运行和性能发挥,有效提高水质自动监测的数据质量。

3)水质自动监测仪器测试值与标准物质标准值、实际水体样品比对测试值均存在显著相关性,可决系数 R^2 分别为0.9845和0.7051。

4)标准物质核查结果及实际水体样品比对测试结果相对误差均不服从正态分布,且数据分布均为正偏态分布。实验所用的氨氮水质自动监测仪器可能存在负偏离的系统误差,手工比对实验环节对实际水体样品比对测试结果也可能存在一定干扰。

参考文献

- [1] 王经顺,钟声,郁建桥.水质自动监测系统建设及应用:以京杭运河生态补偿站建设为例[J].*环境保护*,2010,38(4):47-49.
- [2] 刘京,周密,陈鑫,等.国家地表水水质自动监测网建设与运行管理的探索与思考[J].*环境监控与预警*,2014,6(1):10-13.
- [3] 赵利娜.苏州河干流水质自动监测系统数据的可靠性分析[J].*中国环境监测*,2015,31(5):152-155.
- [4] 张苒,刘京,周伟,等.水质自动监测参数的相关性分析及在水环境监测中的应用[J].*中国环境监测*,2015,31(4):125-129.
- [5] 嵇晓燕,刘廷良,孙宗光,等.国家水环境质量监测网络发展历程与展望[J].*环境监测管理与技术*,2014,26(6):4-8.
- [6] 生态环境部.“十四五”生态环境监测规划[R].北京:生态环境部,2021.
- [7] 胡月琪,郭建辉,马召辉,等.固定污染源污水排放口及监测点位规范设置技术[J].*环境工程学报*,2022,16(6):2010-2020.
- [8] 乐小亮,倪刘健,潘春龙.水污染源在线监测比对中存在的问题研究[J].*环境科学与管理*,2017,42(9):162-166.

- [9] 邱晓国, 赵亮, 莫虹, 等. 山东省水质自动监测系统运行管理[J]. *环境与预警*, 2015, 7(4): 57-60.
- [10] 薛荔栋, 平小凡, 李瑞霞, 等. 水污染事件应急跟踪监测期分析的质量控制[J]. *中国环境监测*, 2019, 35(4): 112-116.
- [11] 马媛媛. 安徽省地表水质自动监测网络优化研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [12] 陈鑫琪. 秦淮河流域水质自动监测系统运行管理体系的探讨[J]. *环境与发展*, 2020, 32(7): 140.
- [13] 肖凯. 水质自动监测技术在水环境保护中的应用[J]. *化工管理*, 2021(11): 44-45.
- [14] 乔燕. 水质自动监测系统的质量保证和质量控制探究[J]. *皮革制作与环保科技*, 2021, 2(22): 56-58.
- [15] 程滢, 杨文武. 氨氮水质自动监测与实验室分析方法比对及存在问题分析[J]. *中国环保产业*, 2022(1): 43-46.
- [16] 生态环境部. 氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法: HJ 101-2019[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [17] 环境保护部. 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法: HJ 535-2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [18] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838-2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [19] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制定技术导则: HJ 168-2020[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [20] 环境保护部. 地表水自动监测技术规范(试行): HJ 915-2017[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2017.

(责任编辑: 郑晓梅)

Data quality analysis of water quality automatic monitoring system based on ammonia nitrogen test results

XI Caiting^{1,2}, HU Yueqi^{1,2,*}, XI Yue^{1,2}, WANG Zheng^{1,2}, WANG Chen^{1,2}, CHAO Jingdi^{1,2}, YANG Dongyan^{1,2}, XING Chao³, LIU Weihong^{1,2}, LUAN Xiaojia^{1,2}, LIN Anguo^{1,2}

1. Beijing Municipal Ecological and Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China; 2. Beijing Key Laboratory of Airborne Particulate Matter Monitoring Technology, Beijing 100048, China; 3. Beijing Pollution Source Management Affairs Center, Beijing 100089, China

*Corresponding author, E-mail: huyueqi@bjmemc.com.cn

Abstract In order to improve the data quality of water quality automatic monitoring, in the actual monitoring and operation environment of surface water quality automatic monitoring system, based on the statistical analysis method, the impact of quality control means for daily operation and maintenance of water quality automatic monitoring on the quality supervision and assessment results of operation and maintenance was discussed, and the technical requirements of operation and maintenance quality control to improve the qualified rate of quality control assessment results of water quality automatic monitoring were explored. The results showed that the zero drift check and range/span drift check had no significant impact on the quality control assessment results of water quality automatic monitoring, but they were the basis to ensure the data quality of water quality automatic monitoring. When the qualification criteria for the relative error of the reference material verification results of water quality automatic monitoring instrument was tightened from $\pm 10\%$ to $\pm 6\%$, the qualification rates of the reference material verification of water quality automatic monitoring instrument, the comparison test of the actual water samples, the standard addition recovery rate test of the actual water samples and the blind sample examination increased significantly. The corresponding qualified rates increased from 74.6%~77.9% to 98.4%~100%, from 62.5% to 75.9%, from 75.0% to 87.5%~100%, and from 75.0% to 100%, respectively. The relative errors of the reference material verification and comparison test of the actual water sample didn't conform to the normal distribution, and the data distribution was a normal skew distribution. A negative systematic error could occur in the water quality automatic monitoring instrument used in the experiment, and the manual comparison experiment could interfere the comparison test results of actual water samples. Based on the above results, the possible system deviations should be eliminated when designing and selecting water quality automatic monitoring instruments. During the comparison test of actual water samples, the quality supervision and inspection of relevant links in the comparison test should be strengthened; During the operation and maintenance of water quality automatic monitoring system, more strict qualified criteria for the relative error of standard material verification results should be used to improve and ensure the quality of automatic monitoring data. Relevant research results will provide a technical support for the formulation of quality control measures and evaluation standards for the operation and maintenance of water quality automatic monitoring system.

Keywords water quality automatic monitoring; ammonia nitrogen; data quality; operation and maintenance; quality control assessment; qualified rate