

辽河在线监测站营养盐数据质量的分析与评价

杨帆¹, 张哲¹, 赵冬梅¹, 商井远²,
顾吉星³, 王燕¹, 赵仕兰¹, 林忠胜¹

(1.国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连 116023; 2.葫芦岛市生态环境保护服务中心, 辽宁 葫芦岛 125000;
3.国家海洋局烟台海洋环境监测中心站, 山东 烟台 264006)

摘要:近年来,我国海洋环境在线监测体系正由研究探索阶段进入实际应用阶段,但在线监测数据质量尤其是营养盐参数的数据质量仍有待提高。为了提高在线监测数据的代表性和准确性,本研究以辽河在线监测站营养盐监测数据为研究对象,通过在线监测设备性能评估及比对实验等质控手段,对营养盐在线监测的数据质量进行分析与评价。结果表明,辽河在线监测站总磷参数的在线监测数据质量最好,与实验室分析数据的相关系数为 0.901,配对 t 检验显著性水平为 0.112;硝酸盐、磷酸盐和氨氮等参数的在线监测数据可以反映监测点位的水质变化趋势,但准确度有待进一步提高。

关键词:在线监测; 营养盐; 数据质量; 比对实验

中图分类号: X834 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2022)02-0187-06

Analysis and evaluation of nutrients data quality in Liaohe online monitoring station

YANG Fan¹, ZHANG Zhe¹, ZHAO Dong-mei¹, SHANG Jing-yuan²,
GU Ji-xing³, WANG Yan¹, ZHAO Shi-lan¹, LIN Zhong-sheng¹

(1.National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China; 2.Ecological Environmental Protection Service Center of Huludao City, Huludao 125000, China; 3.Yantai Oceanic Environmental Monitoring Central Station, Yantai 264006, China)

Abstract: In recent years, the online monitoring system of marine environment in China is developed from research and exploration to practical application. However, the quality of the online monitoring data, especially the nutrients data, still needs to be well improved. In order to improve the representativeness and accuracy of nutrient online monitoring data, in this study, the quality of nutrient online monitoring data from Liaohe online monitoring station was evaluated, by means of performance assessment of online monitoring equipment and contrast experiments. The results showed that the data quality of the total phosphorus from the Liaohe online monitoring station was good, with a correlation coefficient of 0.901 with the laboratory analysis data, and the significance level of double sample t test was 0.112. The online monitoring data of nutrient parameters such as nitrate, phosphate and ammonia nitrogen can reflect the changing trend of water quality of the monitoring site, but the accuracy of the data needs to be further improved.

Key words: online monitoring; nutrient; data quality; contrast experiment

收稿日期: 2020-09-13, 修订日期: 2021-02-04

基金项目: 国家环境保护近岸海域生态环境重点实验室开放基金项目(201806); 国家自然科学基金青年科学基金项目(21405026)

作者简介: 杨帆(1986—), 女, 辽宁营口人, 博士, 主要研究方向为海洋环境监测技术, E-mail: fyang@nmemc.org.cn

通讯作者: 林忠胜(1974—), 男, 工程技术带头人, 硕士, 研究方向为入海污染源监督管理, E-mail: zslin@nmemc.org.cn

海洋环境监测是海洋环境保护工作的重要基础,海洋环境监测技术的发展和进步是及时、准确、全面地获取海洋环境监测数据以及客观地反映海洋环境质量状况和变化趋势的基本前提和重要保证^[1]。海洋环境在线监测技术是伴随海洋科学的发展和环境监测业务工作的不断深入,在传统监测技术的基础上发展起来的。与传统监测技术相比,在线监测具有自动性、连续性、实时性等技术优势,通过长时间、高频率的监测可实现对监测区域水质实时、动态、连续监测,可为海洋环境大尺度的时空变化研究提供长时间序列的监测数据支持^[2]。

海洋环境在线监测数据的质量直接影响海洋环境管理决策的科学性、准确性和可靠性,是海洋环境科学研究和海洋综合管理的重要依据^[3-4]。因此,海洋环境在线监测的质量保证和质量控制十分关键,是海洋在线监测系统运行管理的重要内容,能够最大程度地保证海洋环境在线监测数据的价值和可用性。近年来,随着在线监测系统的建设和应用,很多学者针对在线监测数据的质量保证和质量控制开展了系列研究,包括对自动监测过程中的质量保证措施和影响数据准确性的主要因素开展研究^[5-6];对实验室比对测试数据的质量控制方法开展研究^[7-8];利用水质指标之间的逻辑关系开展在线监测数据的有效性审核^[9],等等。这些研究在一定程度上丰富了在线监测技术质量控制方法和质量管理手段。

现阶段,我国海洋生态环境在线监测体系正处于由系统建设向实践应用转变的关键时期,做好在线监测数据的质量控制工作是保证在线监测系统有序运转和在线监测数据准确可靠的技术关键。本研究以位于辽宁省盘锦市辽河入海口处的辽河在线监测站(以下简称辽河站)为试验平台,以营养盐监测数据作为研究对象,通过设备性能测试、在线监测与实验室分析方法之间的比对等手段,对获取的营养盐在线监测数据质量进行分析和评价。

1 材料与方法

1.1 辽河站基本情况

辽河站位于辽河盘锦段(盘锦市大洼县新兴

镇新兴河务管理站附近),于2015年5月建设完成并投入使用。辽河站在线监测系统由取样模块、监测模块、控制通讯模块、供电模块以及数据应用模块组成,主要对辽河入海流量、水质要素和气象要素等进行监测。其中,水质监测指标包括pH、盐度、浊度、溶解氧、化学需氧量、硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮、磷酸盐、总氮、总磷、挥发酚、氰化物和溶解态铁等。辽河站营养盐在线监测分析流程如图1所示。

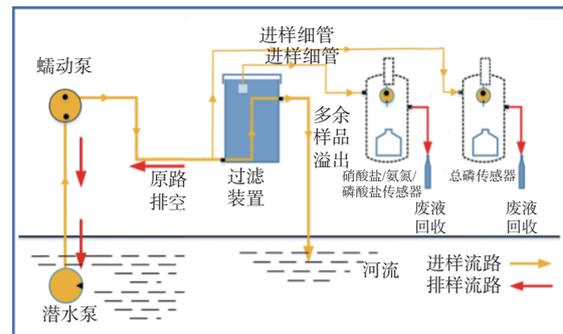


图1 辽河在线监测站营养盐分析流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sample analysis process of Liaohe online monitoring station

1.2 研究方法

1.2.1 仪器基本性能测试

基本性能测试主要包括零点漂移、量程漂移、精密度、准确度测试以及标准曲线检查,测试中均采用具有标准物质证书的标准物质(或按规定方法配置的标准溶液,选择测量范围中间浓度值)。测试参数包括硝酸盐、氨氮、磷酸盐和总磷。

(1) 零点漂移

以超纯水作为零空白标准溶液,连续测定24 h。利用该时间段内的初始零值,计算最大变化幅度,公式如下:

$$A_0 = \frac{X_{\max} - X_0}{R} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为零点漂移; X_0 为初始零值(最初的3次测定值的平均值); X_{\max} 为测量期间的最大变化值; R 为仪器满量程值。

(2) 量程漂移

采用浓度为80%量程的标准物质溶液,于零点漂移实验前后各测3次并计算平均值。根据减去零点漂移后的变化幅度,计算相对于量程

值的百分率,公式如下:

$$A_f = \frac{X_1 - A_0 \times R - X_2}{R} \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_f 为量程漂移; X_1 、 X_2 分别为零点漂移前后量程校正液测定的平均值; A_0 为零点漂移; R 为仪器满量程值。

(3) 标准曲线检查

采用在线监测设备标称量程的 5%、10%、20%、50%、80% 共 5 个浓度的标准溶液作为测试液,并结合空白值计算标准曲线相关系数。

(4) 准确度和精密度检查

采用具有标准物质证书的标准样品作为质控样,在线监测设备校准后,连续测定 6 次质控样,根据测定结果计算准确度和精密度。质控样品浓度为量程的 50%。

准确度用相对误差表示,计算公式如下:

$$RE = \frac{\bar{x} - c}{c} \times 100\% \quad (3)$$

式中: RE 为相对误差; \bar{x} 为样品 6 次测定的

平均值; c 为参照值(标准样品保证值)。

精密度用相对标准偏差表示,计算公式如下:

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: RSD 为相对标准偏差; n 为测定次数; x_i 为样品的第 i 次测定值; \bar{x} 为样品 6 次测定的平均值。

1.2.2 比对测试

与在线监测设备同步采集水样,利用实验室常规分析方法对样品进行比对测试,验证在线监测数据的准确性及有效性。比对实验期间,每天采集 4 次水样进行实验室手工比对分析,采样间隔为 3 h,样品采集后立即送实验室进行分析。比对样品于在线监测设备取水口进行采集,尽可能保证比对样品均匀一致。营养盐的实验室和在线监测的分析方法如表 1 所示。

表 1 营养盐参数的实验室和在线监测分析方法

Tab.1 Online monitoring methods and laboratory analysis methods of nutrient parameters

测试项目	实验室分析方法	在线监测方法
硝酸盐	流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法(HJ 668—2013)	UV还原, NED+SAA比色法
氨氮	纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)	OPA荧光法
磷酸盐	流动注射-钼酸铵分光光度法(HJ 671—2013)	钼蓝分光光度法
总磷	流动注射-钼酸铵分光光度法(HJ 671—2013)	过硫酸盐消解, 钼蓝分光光度法

2 结果与讨论

2.1 仪器性能测试结果

辽河站营养盐在线监测设备的基本性能测试结果如表 2 所示。根据测试结果可知,该营养盐在线监测设备的硝酸盐、氨氮、磷酸盐 3 项参数的性能均符合《近岸海域水质自动监测技术规范》(HJ 731—2014)^[10]的技术要求,参照硝酸盐等指标的技术要求,总磷也符合要求。各项参数的测量精密度均在 4.14% 以内,准确度在 8.83% 以内,表明该在线监测设备技术性能良好,能够满足测试和比对实验的要求。

2.2 比对实验结果

对硝酸盐、氨氮、磷酸盐、总磷 4 项参数开展了为期 30 天的在线监测与实验室分析比对工

作,获取实验室分析数据 800 余个。依据文献[10]中的相关规定对比对结果进行评价,并应用数理统计原理对在线监测数据和实验室分析数据进行分析,检查两组数据之间的相关性和差异性。

各营养盐参数的在线监测数据与实验室分析数据的比对结果如图 2 所示。各营养盐参数在线监测数据与实验室分析数据所反映出的监测点位水质变化趋势基本一致。总磷的在线监测数据与实验室分析数据的符合性最好,89.5% 的在线监测数据与实验室分析数据的误差小于 20%;磷酸盐、硝酸盐和氨氮的在线监测数据与实验室分析数据的变化趋势基本一致,但是数据的准确度不高,其中,硝酸盐、氨氮的在线监测数据普遍低于实验室分析数据,磷酸盐的在线监测数据则高于实验室分析数据。

表2 辽河站营养盐设备基本性能测试结果

Tab.2 Results of performance test of nutrient monitoring equipment in Liaohe online monitoring station

测项	零点漂移/(%)		量程漂移/(%)		准确度/(%)		精密度/(%)		标准曲线 R^2	
	技术要求	测定结果	技术要求	测定结果	技术要求	测定结果	技术要求	测定结果	技术要求	测定结果
硝酸盐	≤ 1	0.06	± 10	3.68	± 10	2.67	10	3.78	≥ 0.99	0.9999
氨氮	≤ 1	0.05	± 10	3.67	± 10	-8.83	10	0.32	≥ 0.99	0.9996
磷酸盐	≤ 1	0.06	± 10	6.00	± 10	-0.56	10	4.05	≥ 0.99	0.9996
总磷	-	0.38	-	6.40	-	-1.27	-	4.14	-	0.9989

注: 技术要求依据《近岸海域水质自动监测技术规范》(HJ 731-2014)附录A(表A.1)^[10]

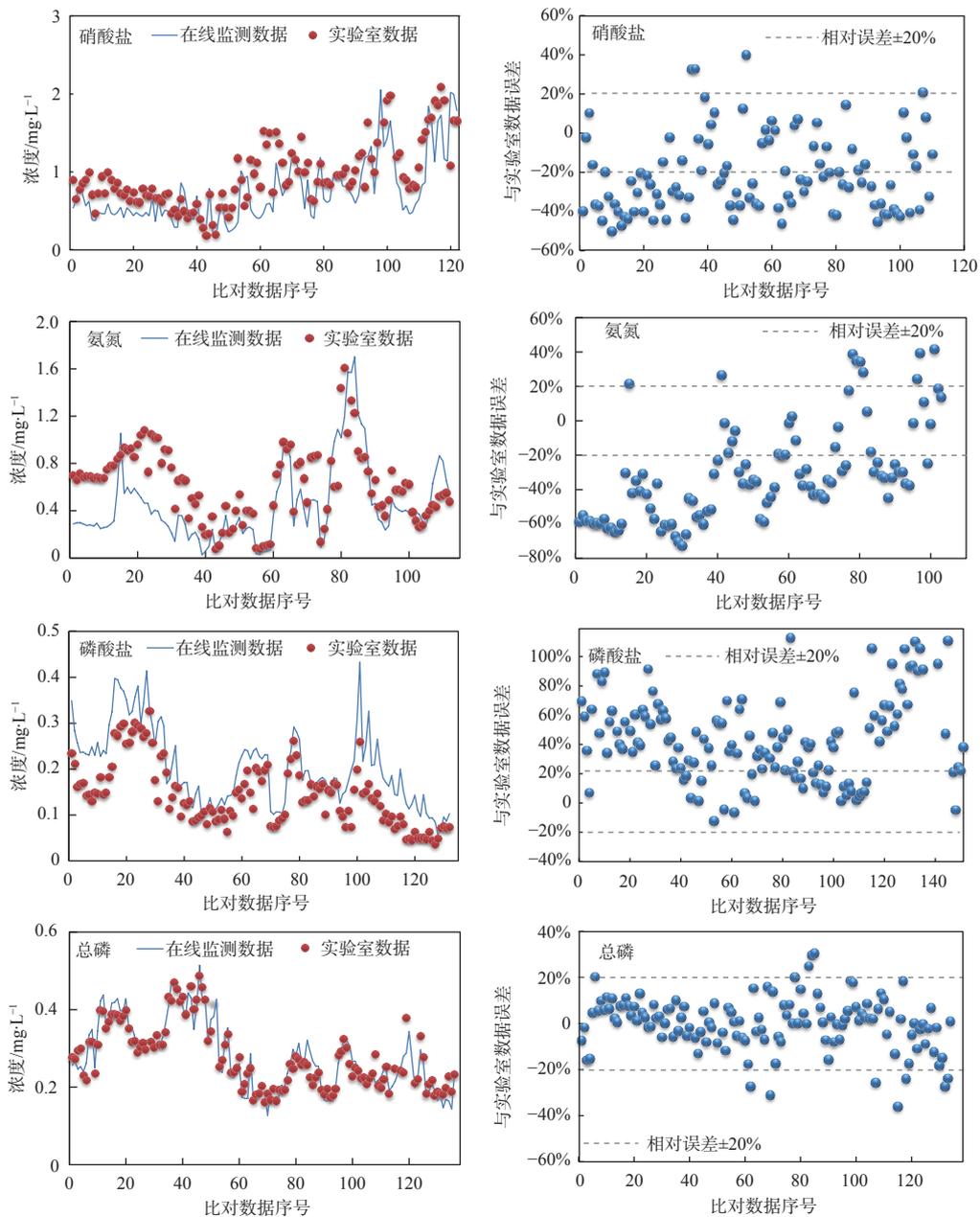


图2 各营养盐参数在线监测数据与实验室分析数据的比对及误差分布

Fig. 2 Comparison and error analysis of nutrient online monitoring data and laboratory analysis data

在线监测数据和实验室分析数据的相关性和差异性检验结果如表3所示。各项营养盐参数的在线监测数据与实验室分析数据均呈显著相关性,其中,总磷、磷酸盐的在线监测数据与实验室分析数据的相关系数大于0.8,表明其相关性较好,在线监测数据可反映出监测点位的水质变化趋势。从差异性分析结果来看,总磷在线监测数据与实验室分析数据无显著性差异,其在

线监测数据与实验室分析数据配对 t 检验显著水平为0.112,大于置信度95%时的要求值0.05,与实验室分析数据吻合较好,说明总磷在线监测数据的准确度较高。其余指标的在线监测数据与实验室分析数据均存在显著差异,表明其在线监测数据可以反映实际水环境中各参数的变化趋势,但准确度较低。

表3 在线监测数据与实验室分析数据相关性和差异性分析

Tab.3 Correlation analysis and difference analysis between online monitoring data and laboratory analysis data

项目	相关性检验			差异性(配对 t 检验)		
	相关系数	显著性	统计结果	t	显著性	统计结果
硝酸盐	0.724	0.000	显著相关	10.867	0.000	显著差异
磷酸盐	0.873	0.000	显著相关	-18.794	0.000	显著差异
氨氮	0.554	0.000	显著相关	11.219	0.000	显著差异
总磷	0.901	0.000	显著相关	1.600	0.112	无显著差异

2.3 监测数据质量影响因素分析

2.3.1 分析方法的影响

在线监测与实验室分析方法的差异可能影响在线监测数据质量的评价结果。总磷和磷酸盐的在线监测方法和实验室分析方法原理基本一致,区别主要在于使用的还原剂不同,所获取的总磷和磷酸盐的在线监测数据与实验室分析数据的相关性较好。氨氮的实验室分析方法为纳氏试剂比色法,即通过测定氨氮与纳氏试剂反应生成的淡红棕色络合物的吸光度来测定氨氮的浓度,而在线监测设备采用的是OPA荧光法,其原理是基于邻苯二甲醛(OPA)与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 之间的荧光衍生化反应,通过测定衍生反应物的荧光强度来计算氨氮的浓度。同样,硝酸盐的实验室分析方法和在线监测方法原理也不同,两种方法分别采用镉柱还原和UV还原,硝酸盐的还原率存在一定差异。因此,在线监测和实验室分析方法原理不同,导致比对结果存在一定差异,对氨氮和硝酸盐的在线监测数据质量评价产生影响。

2.3.2 过滤条件的影响

由于辽河站营养盐在线监测设备与实验室分析所采用的过滤方式不同,为考察过滤条件对在线监测数据的影响,将采集的水样先用实验室分析方法中的过滤方式处理后,再使用营养盐在线监测设备检测。将不同过滤条件下得到的监

测数据进行比较,结果如图3所示。从图3可以看出,过滤条件对各营养盐参数的在线监测数据的准确度影响不同。对于硝酸盐,与未经滤膜过滤的在线监测数据相比,经滤膜过滤的在线监测数据与实验室分析数据更为接近,表明水样中的颗粒物对硝酸盐的在线监测结果存在影响,可能是由于颗粒物对传感器中比色池的光吸收产生了影响。对于氨氮和磷酸盐,经滤膜过滤的在线监测数据与未经滤膜过滤的在线监测数据基本持平,说明颗粒物对氨氮和磷酸盐的在线监测结果影响不大。

2.3.3 采样因素的影响

由于在线监测取样与实验室分析采样无法完全同步,取样量和分析时长的不同可能导致在线监测数据与实验室分析数据存在差异。此外,为考察采样位置对在线监测数据的影响,分别于在线监测取水口及取水口所在辽河横断面的近岸、河流中段和远岸处采集水样,将不同采样位置的在线监测数据进行分析比较,结果如图4所示。从图4可以看出,除氨氮外,采样位置对各营养盐参数在线监测数据的影响不大。取水口处水样基本可以代表整个断面的水质情况。

2.3.4 在线监测设备的运行与维护

定期对在线监测设备进行检查和维护是确保在线监测数据质量的重要环节。为了确保在线监测设备的良好性能和监测数据的质量,辽河

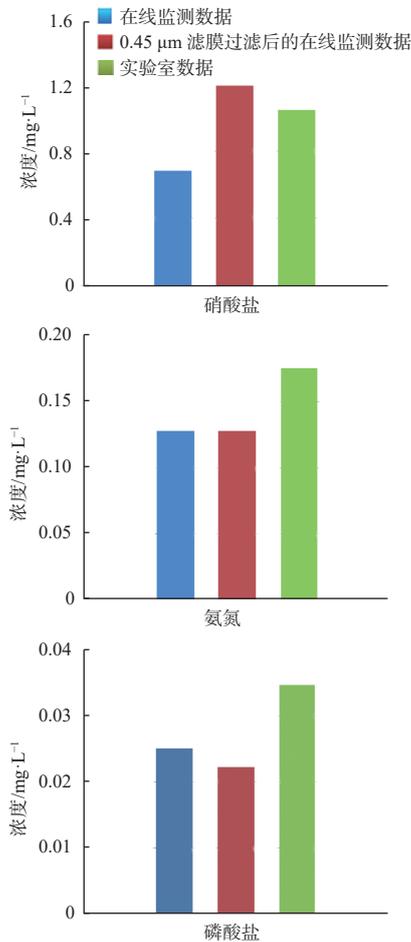


图3 过滤条件对营养盐传感器测试准确度影响

Fig. 3 Effect of filtering conditions on the accuracy of nutrient equipment

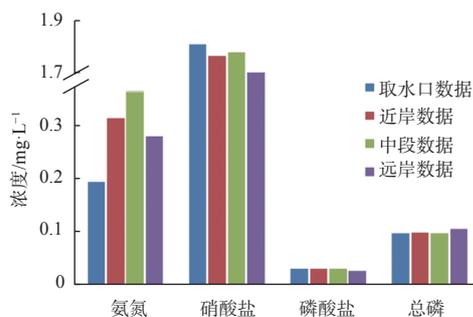


图4 采样位置对营养盐传感器测试准确度影响

Fig. 4 Effect of sampling position on the accuracy of nutrient equipment

站建立了严格的在线监测设备运行和维护管理规定,例如,定期对在线监测设备进行维护,包括传感器和进出水管路清洗、标准溶液和试剂定期更换、仪器单元检查等;定期采用国家认可的

质量控制样品进行仪器性能考核测试,开展准确度、精密度以及标准曲线检查,等等。

3 结论

(1)在线监测设备准确度、精密度和稳定性的评价结果显示,辽河站营养盐在线监测设备的性能稳定,能够进行连续、准确测定。

(2)辽河站营养盐在线监测数据可以反映监测点位的水质变化趋势,其中,总磷的数据质量最好,硝酸盐、氨氮、磷酸盐等参数的在线监测数据能够反映水质变化趋势,但准确度有待提高。

(3)在线监测与实验室分析方法的不同可导致比对数据间存在一定的误差。过滤条件对在线监测数据的准确度存在影响。

(4)连续比对实验可作为一种有效的质控手段,用于检验在线监测数据的可靠性和在线监测设备的稳定性。

(5)在线监测设备多在复杂的水体环境中运行,受外在环境和条件的影响很大。在下一步工作中,将进一步优化在线监测设备的运维条件,提高在线监测系统所获取数据的可信度,促进监测数据利用率的提高,以期为我国海洋环境在线监测技术的发展和实际应用提供参考。

参考文献:

- [1] 赵聪蛟,孔梅,孙笑笑,等.浙江省海洋水质浮标在线监测系统构建及应用[J].海洋环境科学,2016,35(2):288-294.
- [2] 林涛.近岸海域水质在线自动监测系统的营养盐数据质量控制方法研究[J].环境科学与管理,2013,38(7):109-113.
- [3] 向先全,路文海,杨翼,等.海洋环境监测数据集质量控制方法研究[J].海洋开发与管理,2015(1):88-91.
- [4] 刘健.水污染源自动监测系统的质量保证与质量控制[J].环境科学与管理,2011,36(11):129-132.
- [5] 彭刚华,梁富生,夏新.环境监测质量管理现状及发展对策初探[J].中国环境监测,2006,22(2):46-49.
- [6] 周良,尹卫萍.浅谈环境监测质量管理[J].环境监测管理与技术,2012,24(5):5-7.
- [7] 邓勃.分析测试中偏倚检验与准确度评估[J].光谱仪器与分析,2006(1/2/3):11-18.
- [8] 邢小茹,马小爽,田文,等.实验室间比对能力验证中的两种稳健统计技术探讨[J].中国环境监测,2011,27(4):4-8.
- [9] 程培青,王蕴,冷家峰,等.环境样品水质监测数据的合理性检验[J].理化检验-化学分册,2004,40(8):480-481.
- [10] HJ 731—2014,近岸海域水质自动监测技术规范[S].