

电导率加和性质及其在酸雨观测数据 质量评估中的应用^{* 1}

汤 洁¹⁾ 徐晓斌¹⁾ 杨志彪²⁾ 巴 金¹⁾ 王淑凤¹⁾

¹⁾(中国气象科学研究院 中国气象局大气成分观测与服务中心 中国气象局大气化学重点开放实验室,北京 100081)

²⁾(湖北省气象局,武汉 430074)

摘 要

大气降水中离子成分的电导率具有可加和性,国际上已经普遍应用该原理对大气降水离子成分观测的数据质量进行分析和评估,即所谓的相对电导率差(conductance percent difference, CPD)方法。该文应用 CPD 方法对我国 4 个大气本底观测站的电导率和降水离子成分数据进行了数据质量分析,针对我国的降水电导率范围偏高等特点,对国外推荐的 CPD 统计检验指标的适用性进行了讨论,指出在我国应用 CPD 方法时宜采取 pH 值分组的方式,并根据这种分组方式的统计分析,估计 4 个大气本底观测站的部分 pH 值观测数据可能存在 -0.05 左右的测量误差。该文还依据降水中离子成分电导率的可加和性原理,提出 K -pH 不等式方法,可以用于中国气象局酸雨观测站网的 pH 值和电导率数据的现场校验和数据质量的分析评估。应用 K -pH 不等式方法对观测数据进行现场质量检验时,对 pH 值小于 5.0 范围的酸性降水效果尤其显著。应用 K -pH 不等式方法对 1992—2005 年间全国酸雨观测站观测数据的统计分析显示,部分酸雨观测站的 pH 值测量数据可能存在 $-0.1 \sim -0.3$ 左右的系统性负偏差。

关键词: 酸雨观测; 降水化学; 数据质量评估; pH 值; 电导率

引 言

降水的电导率是降水化学观测中最基本的观测要素之一,该要素不仅可以指示出降水中可溶性离子成分含量的多寡,在降水化学观测中,电导率的数据还被应用在数据质量检验和评估中。降水中各离子成分的电导率具有可加和性质,因此在进行降水的可溶性离子成分测量的台站,电导率数据可用来检验离子成分测量的完整和准确,这已经是比较普遍使用的数据质量评估方法^[1-3]。中国气象局在 4 个大气本底站按照世界气象组织全球大气观测计划的要求开展降水化学的长期观测,对降水的离子成分、pH 值和电导率进行测量^[4];同时从 1992 年开始在近百个气象台站对降水的 pH 值和电导率进行长期监测,已经积累 10 余年的观测数据^[5-6]。2006 年以后,中国气象局系统内开展降水 pH 值和电导率的观测站总数已经达到 300 个左右。由于这些台站

只进行降水 pH 值和电导率两个观测要素的测量^[7-8],怎样对这些数据进行更加有效的质量检验和评估,是一个需要解决的课题。一直到最近为止,所有的酸雨观测台站,包括资料的使用者都只注意到电导率观测资料能够反映降水中离子成分含量多寡的意义^[5],而没有注意到电导率资料可以与 pH 值资料进行相互质量校验,从而忽略了电导率资料在酸雨观测质量控制和数据质量分析中具有重要的利用价值。本文依据降水中离子成分电导率的可加和性原理,提出可应用于中国气象局酸雨观测站网数据质量检查、评估的 K -pH 不等式方法,分析了该不等式在数据质量检查和评估中的适用性。本文采用国际上已经比较普遍使用的 CPD 方法对 4 个大气本底观测站的 pH 值、电导率和降水离子成分数据质量进行统计检验和分析,采用 K -pH 不等式对中国气象局酸雨观测站网的数据质量进行了分析和误差估计。

* 国家重点基础研究发展计划项目(2005CB422202)和国家科技基础性工作专项(2005DKA31700-04-08)共同资助。

2007-07-05 收到,2008-05-07 收到再改稿。

1 降水离子成分电导率的加和性质

水溶液能够导电是因为其中含有带电荷的粒子,这种粒子被称为离子。纯水的导电能力很弱,当电解质溶解于水后,水溶液的导电能力明显增强。水溶液中各种离子的导电能力具有加和性,即水溶液的电导率 K 为水溶液中各离子的电导率之和^[1,9]:

$$K = \sum A_i c_i \quad (1)$$

式(1)中, A_i 为水溶液中第 i 种离子的摩尔电导率, c_i 为第 i 种离子的摩尔浓度。摩尔电导率 A_i 是表征水溶液中各种离子在电场作用下迁移(即移动)难易程度的物理量。从式(1)可以看出,水溶液的电导率不仅与其中各离子的数量(即浓度)有关,而且还与这些离子的电场迁移特性有关,该迁移特性主要与离子的大小和所带电荷数有关。表 1 给出了大气降水中各主要离子的当量电导率^[1,10]。可以看出,由于 H^+ 离子和 OH^- 离子的粒子半径较小,在水溶液中的迁移速率较快,两者的当量电导率分别排在第一和第二位,比其他离子的当量电导率至少大 2.5 倍以上。

表 1 大气降水中主要离子的当量电导率^{*}(单位: $S \cdot cm^2 \cdot eq^{-1}$)

Table 1 The mole conductance of major ions in precipitation (unit: $S \cdot cm^2 \cdot eq^{-1}$)

阳离子	A_i	阴离子	A_i
H^+	349.7	OH^-	198.6
NH_4^+	73.5	Cl^-	76.3
Na^+	50.1	NO_3^-	71.4
K^+	73.5	SO_4^{2-}	80.0
Mg^{2+}	53.0	F^{-**}	55.4
Ca^{2+}	59.5	NO_2^{-**}	71.8
		PO_4^{3-**}	69.0
		$HCOO^{-**}$	54.6
		CH_3COO^{-**}	40.9
		HCO_3^{-**}	44.5

注: * 为方便比较起见,本表给出的是当量电导率,即摩尔电导率除以该离子的电荷数。对于单价离子,如 H^+ , OH^- , NO_3^- 等离子,其当量电导率和摩尔电导率完全相等,对于 SO_4^{2-} 等多价离子,两者相差该离子价数的倍数。

** 由于存在不完全电离等因素的影响,计算这些离子的电导率时需以实际电离活度计算。

2 CPD 方法和 K -pH 不等式方法

2.1 相对电导率差(CPD)方法

由上述可知,如果能够获得大气降水中所有可

溶性离子成分的浓度,则可以根据式(1)计算出大气降水的理论电导率值。由于一般的降水化学分析方法很难同时获得所有可溶性离子成分的浓度数据,而且样品分析中也存在一定的测量误差,因此,根据式(1)计算得到的理论电导率值与实测的电导率值间存在一定的差异。这个差异的大小一般采用相对电导率差来表示^[1]:

$$D_{cp} = \frac{(K_{cal} - K_m)}{K_m} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, K_{cal} 为根据测量得到的离子成分浓度计算的电导率, K_m 为实测电导率,如果两者比较一致,则 CPD 值(D_{cp})接近零。一般情况下,由于检测方法的限制,总有少数离子成分不能被检出,因此, K_{cal} 往往小于 K_m ; 但是如果离子成分浓度、或者 pH 值、或者电导率的测量存在误差,也有可能出现 K_{cal} 大于 K_m 的情况。因此,可以根据 CPD 值来检验、评估降水离子成分的分析是否完整、准确, pH 值和电导率的测量是否存在明显的误差。这就是 CPD 检验方法,表 2 是一些机构推荐使用的最大允许 CPD 值^[1-2]。

表 2 最大允许 CPD 值^[1-2]

Table 2 The acceptable CPD values suggested by different agencies^[1-2]

电导率范围/ $(\mu S \cdot cm^{-1})$	最大允许 CPD 值	推荐机构
≤ 5	$< 50\%$ (绝对值)	WMO
> 5 且 ≤ 30	$< 30\%$ (绝对值)	WMO
> 30	$< 20\%$ (绝对值)	WMO
任意范围	$-40\% \sim 10\%$	US-NADP

注: WMO 为世界气象组织; US-NADP 为美国国家大气沉降项目。

WMO 标准和 US-NADP 标准的主要差别是, WMO 按照不同的电导率范围划定最大允许 CPD 值, US-NADP 则对电导率范围不加区分,且容许更大的 CPD 值负偏差。由于目前普遍采用离子色谱法测量降水中的阴离子,而降水中普遍含有一定量的碳酸盐成分和有机酸,这些成分的阴离子不能被离子色谱法检出,造成阴离子的缺测,因此 CPD 值出现一定程度的负偏差是正常的。从这个角度看, US-NADP 的标准更加适用于采用离子色谱法的分析结果,而 WMO 的标准则可能照顾了不同的分析方法,尽管区分了不同的电导率范围,但是其标准却显过分宽松。我国的 4 个大气本底站的降水化学成分采用离子色谱方法分析,因而 US-NADP 的检验标准更为合适。而且,从我国的降水电导率测量结果看,电导率 $\leq 5 \mu S/cm$ 的降水极少,电导率 $\leq 25 \mu S/cm$ 的降水也只有 1/4 左右,因此按照 WMO

的方式以电导率区分标准的实际意义不大。

2.2 K-pH 不等式

由于离子 H^+ 和离子 OH^- 是由水分子的离解反应产生的组离子,所以根据式(1),可以进一步得到:

$$K = K_{H^+} + K_{OH^-} + \sum A_j c_j \geq K_{H^+} + K_{OH^-} \quad (3)$$

式(3)中, K_{H^+} 和 K_{OH^-} 分别为 H^+ 离子和 OH^- 离子的电导率; $\sum A_j c_j$ 为其他离子成分的电导率之和。如果水溶液中完全不含有其他离子成分,则 $\sum A_j c_j$ 项为零,式(3)中的“ \geq ”符号化为等号。然而,这种情况只是对于实验室中制备的纯水成立,自然界中降水溶解了大气中二氧化碳和其他大气成分后, $\sum A_j c_j$ 项永远不会为零,因此式(3)中的“ \geq ”符号化为“ $>$ ”符号。再用实测电导率 K_m 替代式(3)中的理论电导率 K ,即可得到关于降水的实测电导率和 pH 值的不等式:

$$\begin{aligned} K_m &> K_{H^+} + K_{OH^-} \\ &= A_{H^+} \times [H^+] + A_{OH^-} \times [OH^-] \\ &= A_{H^+} \times 10^{-pH} + A_{OH^-} \times 10^{pH-14} \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)中, A_{H^+} 和 A_{OH^-} 分别为 H^+ 离子和 OH^- 离子的摩尔电导率, $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 为两种离子的浓度。不等式左侧是实测电导率,右侧则根据实测的 pH 值计算。式(4)的含义是,降水的实测电导率必定要大于 H^+ 离子和 OH^- 离子的电导率之和($K_{H^+} + K_{OH^-}$)。如果将实测的 pH 值和电导率数值代入不等式(4)后,其不等式关系不成立,就意味着 pH 值

和电导率之一或者两者的测量存在显著误差。式(4)提供了检验和评估酸雨观测站网 pH 值和电导率测量数据的一个技术手段。将式(4)简称为 K-pH 不等式。

2.3 K-pH 不等式在酸雨观测站的现场应用

图 1 分别点绘出两个酸雨观测站的实测电导率和根据降水 pH 值计算的 $K_{H^+} + K_{OH^-}$ 数值。可以明显看出,除个别数据点外,B 观测站的实测电导率明显大于 $K_{H^+} + K_{OH^-}$,两者的关系较好地符合不等式(4);而且电导率越大,两者的差距也越大,说明 H^+ 离子和 OH^- 离子以外的其他离子成分对降水的电导率有明显的贡献。A 观测站有相当数量的实测电导率数据小于 $K_{H^+} + K_{OH^-}$,不符合不等式(4),这部分数据可能存在明显的测量误差,这种误差既可能来源于 pH 值的测量,也可能来源于电导率的测量。

表 3 给出了不同 pH 值时 K_{H^+} , K_{OH^-} , $K_{H^+} + K_{OH^-}$ 的理论数值,可以看出,当 pH 值小于 6.00 时, K_{OH^-} 很小,可忽略,pH 值越小, K_{H^+} 越大,而且呈数量级递增;反之,当 pH 值大于 8.00 时, K_{H^+} 很小,可以忽略,随着 pH 值增加, K_{OH^-} 呈数量级递增。 $K_{H^+} + K_{OH^-}$ 随 pH 值的这种变化关系说明,在 pH 值小于 5.00 或大于 9.00 时,应用式(4)的校验效果会更加明显。由于实际的大气降水 pH 值较少超过 9.00,因此 K-pH 不等式也可以进一步简化为:

$$K_m > K_{H^+} = A_{H^+} \times [H^+] = A_{H^+} \times 10^{-pH} \quad (5)$$

式(5)所表示的简单不等式关系具有实际应用价值,

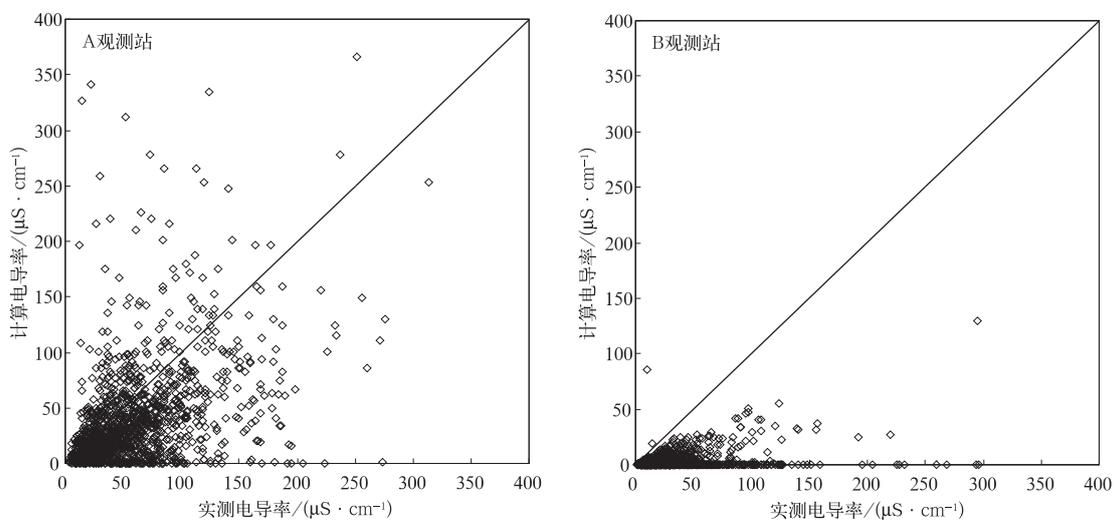


图 1 实测电导率与计算电导率 $K_{H^+} + K_{OH^-}$ 的比较

Fig. 1 The comparison of the measured conductivity with calculated $K_{H^+} + K_{OH^-}$

表3 不同 pH 值时的 K_{H^+} , K_{OH^-} 和 $K_{H^+} + K_{OH^-}$ (单位: $\mu S \cdot cm^{-1}$)

Table 3 The calculated K_{H^+} , K_{OH^-} and $K_{H^+} + K_{OH^-}$ in solutions with different pH (unit: $\mu S \cdot cm^{-1}$)

pH 值	K_{H^+}	K_{OH^-}	$K_{H^+} + K_{OH^-}$
3.00	349.7	0.000002	349.7
4.00	35.0	0.00002	35.0
5.00	3.5	0.0002	3.5
6.00	0.3	0.002	0.3
7.00	0.03	0.02	0.05
8.00	0.003	0.2	0.2
9.00	0.0003	2.0	2.0
10.00	0.00003	19.9	19.9

可用来检验实测电导率和 pH 值是否存在较大误差。2006 年底,中国气象局最新发布的 2.0.5 版 OSMAR 酸雨观测站数据录入软件^[11]已经应用式(5)进行现场测量数据校验,当校验结果显示实测的降水电导率与 pH 值不符合式(5)的不等式关系时,软件提示台站观测人员及时进行复测或采取其他现场质量控制措施。除了在现场测量过程中可以应用 K-pH 不等式帮助观测人员及时发现测量误差或读数/记录错误外,K-pH 不等式的另外一个重要应用是,在完成测量后应用该不等式对数据进行统计检验,以发现和评估可能存在的系统性测量误差。

2.4 关于 K-pH 不等式的适用性

首先,假定 pH 值测量误差可忽略,而电导率测量存在误差,这时,将实测电导率 K_m 表达为电导率真值 K 与测量误差 ΔK 之和,即

$$K_m = K + \Delta K \quad (6)$$

降水水中存在 3 类电解质:酸、碱和盐。酸性电解质在溶液中电离生成 H^+ 离子和酸根离子,碱性电解质电离生成 OH^- 离子和非 H^+ 阳离子,盐类电解质电离生成酸根离子和非 H^+ 阳离子。因此,电导率的真值 K 可以表达为:

$$K = (K_{H^+} + \sum A_{a,c_a}) + (K_{OH^-} + \sum A_{b,c_b}) + (\sum A_{s^+c_{s^+}} + \sum A_{s^-c_{s^-}}) \quad (7)$$

式(7)中的 3 个括号项分别为酸、碱和盐的电导率项, $\sum A_{a,c_a}$, $\sum A_{b,c_b}$, $\sum A_{s^+c_{s^+}}$, $\sum A_{s^-c_{s^-}}$ 分别表示酸性电解质酸根离子的电导率、碱性电解质非 H^+ 阳离子的电导率、盐类电解质的非 H^+ 阳离子和酸根离子的电导率。将式(6)和式(7)代入 K-pH 不等式(式(4)),可得下式:

$$\sum A_{a,c_a} + \sum A_{b,c_b} +$$

$$(\sum A_{s^+c_{s^+}} + \sum A_{s^-c_{s^-}}) + \Delta K > 0 \quad (8)$$

由表 1, H^+ 离子的摩尔电导率是主要酸根离子摩尔电导率的 4~5 倍,因此可以估算出 $\sum A_{a,c_a}$ 项相当于 H^+ 离子电导率 K_{H^+} 的 20%或以上; OH^- 离子的摩尔电导率 H^+ 是非阳离子摩尔电导率的 3 到 4 倍,可以估算出 $\sum A_{b,c_b}$ 项应是 OH^- 离子电导率 K_{OH^-} 的 25%或以上; $(\sum A_{s^+c_{s^+}} + \sum A_{s^-c_{s^-}})$ 则取决于盐类电解质的多少。当降水中盐类电解质较少时,即式(8)中 $(\sum A_{s^+c_{s^+}} + \sum A_{s^-c_{s^-}})$ 项较小时,如果 pH 值测量误差可忽略而电导率的测量误差 ΔK 为负,且达到 $K_{H^+} + K_{OH^-}$ 的 20%以上时,式(8)的不等式关系不成立;当降水中盐类电解质较多时,即式(8)中 $(\sum A_{s^+c_{s^+}} + \sum A_{s^-c_{s^-}})$ 项较大时,电导率的测量误差 ΔK 为负,且数值更大时,式(8)的不等式关系不成立。也就是说,当 pH 值测量误差可忽略时,如果实测的 pH 值和电导率的数值关系不满足 K-pH 不等式,电导率测量可能出现 20%或以上的负偏差。

另外一种情况是,假定电导率测量误差可以忽略,而 pH 值测量存在误差。pH 值测量的误差将导致 $K_{H^+} + K_{OH^-}$ 的计算出现偏差,根据误差传递关系,可以推导出这个偏差量为:

$$\begin{aligned} & \Delta(K_{H^+} + K_{OH^-}) / (K_{H^+} + K_{OH^-}) \\ & = \ln 10 \times \Delta pH \end{aligned} \quad (9)$$

式中, ΔpH 为 pH 值的测量误差。

根据式(9),计算不同 pH 值时,测量误差 ΔpH 所引起的 $\Delta(K_{H^+} + K_{OH^-})$ 变化,结果列在表 4 中。可以看出,在 pH 值较低或较高时,较小的 pH 值测量误差 ΔpH 可以导致很大的 $\Delta(K_{H^+} + K_{OH^-})$ 变化(表 4 中用黑体显示的数值),但 pH 值在 5.00~9.00 范围内时,pH 值的测量误差对 $K_{H^+} + K_{OH^-}$ 的计算影响较小。当 pH 值小于 5.00 时,即便 pH 值测量发生较小的负偏差,也会导致 K_{H^+} 的计算值产生较大的正偏差,如果该偏差量超过降水中其他离子成分电导率总和时,则观测数据就不能满足 K-pH 不等式;或者,当 pH 值大于 9.00 时,pH 值测量发生不是很大的正偏差,也会导致 K_{OH^-} 的计算值产生较大的正偏差量,如果偏差量超过降水中其他离子成分电导率总和时,观测数据也不会满足 K-pH 不等式。因此,如观测数据只是在高 pH 值范围或者低 pH 值范围不满足 K-pH 不等式,则说明 pH 值测量存在明显的测量误差,在低 pH 值范围指示

pH 值测量的负偏差,在高 pH 值范围指示 pH 值测量的正偏差。

表 4 pH 值测量误差 ΔpH 导致 $K_{\text{H}^+} + K_{\text{OH}^-}$ (单位: $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 计算偏差的变化

Table 4 The error of calculated $K_{\text{H}^+} + K_{\text{OH}^-}$ (unit: $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) due to pH measurement error ΔpH

pH 值	ΔpH							
	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
3.00	8.1	16.1	40.3	80.6	161.2	241.8	322.4	403.0
4.00	0.8	1.6	4.0	8.1	16.1	24.2	32.2	40.3
5.00	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0
6.00	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4
7.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
8.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2
9.00	0.0	0.1	0.2	0.5	0.9	1.4	1.8	2.3
10.00	0.5	0.9	2.3	4.6	9.1	13.7	18.3	22.9

注:黑体数字表示偏差大。

3 用 CPD 方法对 4 个大气本底站降水离子成分数据的分析评估

在我国已经运行多年的 4 个大气本底站,即瓦里关、上甸子、临安和龙凤山本底站上,降水化学观测内容除了现场测量降水 pH 值和电导率之外,还在中心实验室分析降水中的主要离子成分,包括 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} [3]。由本底站 1996 年以来的 1676 个降水样品的离子成分分析数据和 pH 值、电导率的实测数据,根据式(1)和式(2)计算了 CPD 值。为了研究不同 pH 值范围降水样品 CPD 值的偏差及离散程度,将 $\text{pH} \leq 4.0$, $4.0 < \text{pH} \leq 5.6$, $\text{pH} > 5.6$ 的样品和所有样品分别进行了频率统计,并用高斯函数对频率分布数据进行了拟合,结果见图 2。由图 2a~c 可见,各 pH 值范

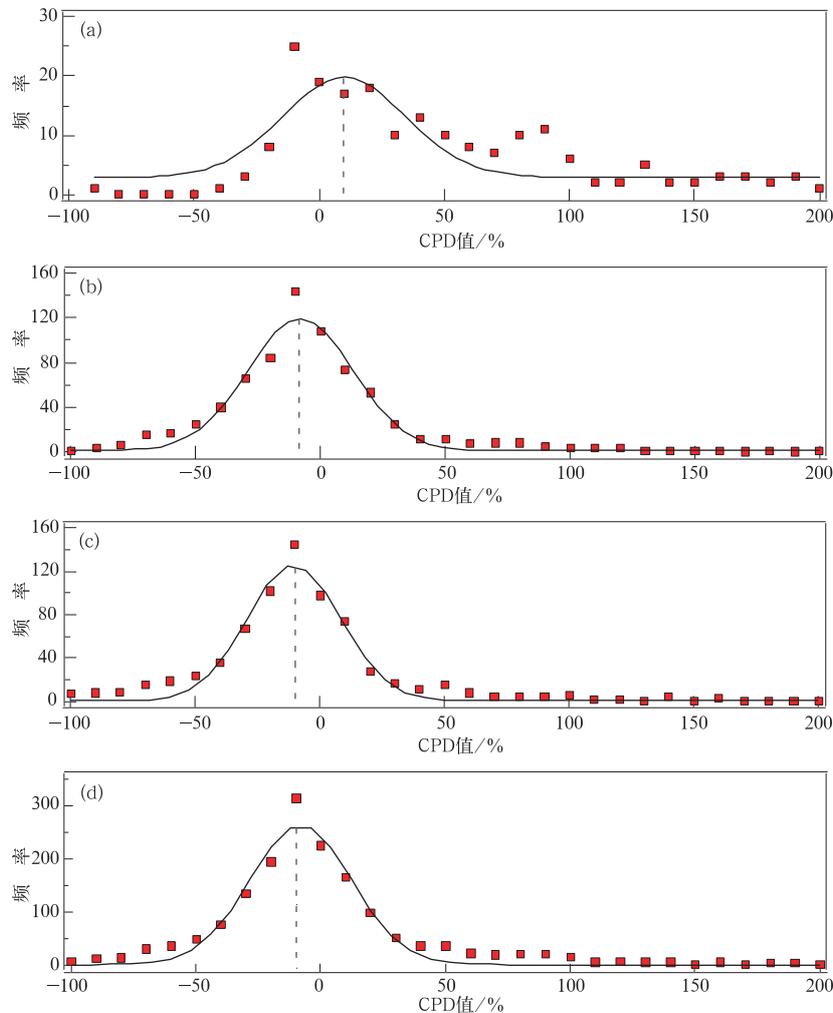


图 2 不同 pH 值范围条件下 CPD 值的频率分布

(方点为统计数据,实线为拟合的高斯分布曲线)

(a) $\text{pH} \leq 4.0$, (b) $4.0 < \text{pH} \leq 5.6$, (c) $\text{pH} > 5.6$, (d) 全部数据

Fig. 2 The distribution of CPD values in different pH ranges

(solid squares denote the statistical values, and curves denote the regressed normal distributions)

(a) $\text{pH} \leq 4.0$, (b) $4.0 < \text{pH} \leq 5.6$, (c) $\text{pH} > 5.6$, (d) all data

围的 CPD 值频率比较离散,但接近高斯分布。表 5 归纳了 4 个大气本底站 CPD 值的统计特征值,并给出超出 US-NADP 标准范围的数据比例。

从图 2 和表 5 可以看出,由于我国的降水中普遍含有较多的碳酸盐成分和有机酸^[6],其中的碳酸氢根离子和有机酸根离子在离子色谱分析中不能被检出,因此从整体上(图 2d)来看,4 个本底站降水的 CPD 值呈现一定程度的负偏差,CPD 值分布的中值约为-8%。超出 US-NADP 标准的数据比例约为 43.6%,这一比例还是比较高的,而且超出正偏差标准的比例较大。CPD 值的总体离散程度较大,说明测量数据中存在比较明显的测量误差,这个误差既可能来源于离子成分的测量,也可能来自电导率的测量,或者 pH 值的测量。仔细观察图 2 和表 5,可以发现,4.0<pH 值≤5.6 和 pH 值>5.6 两个范围的 CPD 值分布相对集中,且超出正偏差标准的数据比例较小;而在 pH 值≤4.0 范围,有高达七成的 CPD 值超出 US-NADP 的正偏差标准,即计算的电导率值高于实测电导率较多。这种计算电导率与实测电导率的偏差随 pH 值降低明显增大的情形与 2.4 节中分析的第 2 种情况相对应,说明了降水样品 pH 值测量的误差(负偏差)是导致 CPD 值整体偏差较大的一个显著原因。4 个本底站降水的电导率平均值在 35~70 μS/cm,50% 的 CPD 值偏差大约相当于 20~40 μS/cm,对照表 4,可以给出对 4 个大气本底站降水 pH 值测量误差的粗略估计约为-0.05。

表 5 4 个大气本底站 CPD 值的统计分析(单位:%)

Table 5 The statistics of the CPD values for 4 stations (unit:%)

数据分类	CPD 期望值	CPD 标准差	CPD 值>10% 比例	CPD 值<-40% 比例
pH≤4.0	10	35	72.6	0.5
4.0<pH≤5.6	-8	30	30.8	9.2
pH>5.6	-10	27	27.4	11.4
全体数据	-8	29	34.5	9.1

上面的分析仅仅给出了对 4 个大气本底站降水 pH 值测量误差的总体估计,应用 CPD 方法对各个本底站的数据单独进行分析,还可以进一步给出各站 pH 值测量误差的半定量估计,本文限于篇幅,不再作进一步讨论。我国地域广大,气候带的跨度也很大,北方降水明显偏中性或碱性,南方偏酸性^[12-14],因此按照 pH 值分组进行 CPD 检验不仅利于分析和准确地发现测量误差的产生原因,也有利

于对不同地区的资料进行分析比较。

4 应用 K-pH 不等式对全国酸雨观测站观测数据的分析评估

1992—2005 年,全国酸雨观测站网的 87 个观测站共获得了近 9 万组降水 pH 值和电导率的有效观测数据。由这些数据,计算实测电导率和计算电导率 $K_{H^+} + K_{OH^-}$ 间的差值,再统计这个差值分布随 pH 值的变化,得到图 3 的结果。按照 K-pH 不等式,实测电导率应当大于 $K_{H^+} + K_{OH^-}$,即实测电导率与 $K_{H^+} + K_{OH^-}$ 的差值应当始终大于零。但是,从图 3 可以看到,在 pH 值小于 4.50 时,这个差值逐渐偏向负值,并在 pH 值为 3.0~3.5 的范围里达到较大的负值。从 2.4 节中第 2 种情形的分析,可以很容易地判断出产生这种现象的原因是部分数据存在系统性的 pH 值测量负偏差,并可依据表 4 粗略估算出该偏差大约在-0.1~-0.3 的范围。这种负偏差特征在每年对酸雨观测站进行的未知水样考核的数据中也有所反映^[15]。

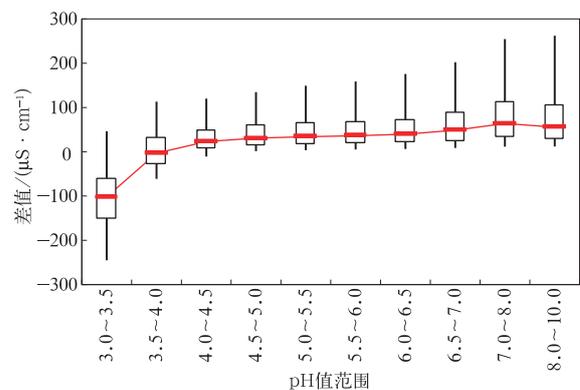


图 3 实测电导率和 $K_{H^+} + K_{OH^-}$ 的差值分布随 pH 值的变化

(竖线表示中心 90% 的数据分布范围,方框表示中心 50% 的数据分布范围,中间横线表示中值)

Fig. 3 The differences of measured conductivities with $K_{H^+} + K_{OH^-}$ in different pH values

(vertical lines denote the ranges of central 90% data, the squares denote the ranges of central 50% data, the bars denote medians)

与 4 个大气本底站降水 pH 值测量误差的估计结果相比,部分酸雨观测站的 pH 值测量误差更大一些,这反映了大气本底站与一般酸雨观测站之间技术水平的差距。应用 CPD 方法和 K-pH 不等式方法进行统计检验和分析的结果,还显示出两类观

测站的 pH 值测量都存在一定程度的系统性负偏差。尽管产生这种负偏差的原因还有待进一步分析和查找,但是这两种方法提供的关于观测数据质量的客观信息,对准确评估观测数据的质量,以及今后进一步改进观测质量都具有十分重要的意义。

5 结 语

本文介绍了降水中离子成分电导率的加和性质,以及两种不同情况下的数据质量检验和评估应用。

1) 一种是在降水化学观测数据质量检验和评估中的应用,即 CPD 方法,该方法已经有比较广泛的应用。本文应用该方法对我国 4 个大气本底站的降水化学观测数据的 CPD 值进行了统计分析,发现国外推荐的 CPD 允许范围应用于我国的降水化学观测数据时存在着一定的局限性。在我国使用该指标进行数据质量检验和评估时,宜按照 pH 值范围确定 CPD 的允许范围。

2) 另外一种情况是,在只进行降水电导率和 pH 值测量的酸雨观测站,如何利用降水中离子成分电导率的加和性质来进行数据质量的检验和评估,国内外尚未见具体应用。本文提出了应用 K -pH 不等式进行数据质量检验和评估,并分析了电导率和 pH 值测量存在误差的情况下该不等式的适用性。该不等式既可以在现场测量过程中应用,以帮助观测人员及时地发现可能存在的测量误差或记录错误,又可以应用于完成测量后的数据统计检验和质量评估,以发现可能存在的系统性测量误差。 K -pH 不等式为观测人员和数据使用者检验和评估数据质量提供一个客观、简捷和有效的技术手段。

3) 应用 CPD 方法对我国 4 个大气本底站的降水化学观测数据进行统计检验和分析,得到关于

pH 值测量误差的估计,部分数据的误差可达到 -0.05 左右的水平;应用 K -pH 不等式方法对 1992—2005 年的酸雨观测数据进行了统计检验和分析,发现部分酸雨观测台站的 pH 值测量有可能存在 $-0.1 \sim -0.3$ 的系统性负误差。

参 考 文 献

- [1] WMO. Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme (Guideline, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures). WMO/TD-No. 1251. Geneva: WMO, 2004.
- [2] US-NADP. Quality Assurance Report. NADP QA Report 2003-01, 2003.
- [3] EMEP. EMEP Manual for Sampling and Chemical Analysis. Norwegian Institute for Air Research. EmeP/CCC-report 1/95, 1996.
- [4] 汤洁,薛虎圣,于晓岚,等. 瓦里关山地区降水化学特征的初步分析. 环境科学学报, 2000, 20(4): 420-425.
- [5] 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(增刊): 85-94.
- [6] 中国气象局. 中国灾害性天气气候图集(1961—2006年). 北京:气象出版社, 2007.
- [7] 中国气象局. 酸雨观测方法(试行 2 版). 1992.
- [8] 中国气象局. 酸雨观测业务规范. 北京:气象出版社, 2005.
- [9] 傅彩献,沈文霞,姚天扬. 物理化学(第四版). 北京:高等教育出版社, 1990.
- [10] 斯塔克,华莱士. 化学数据手册. 杨厚昌,译. 北京:石油工业出版社, 1980.
- [11] 汤洁,杨志彪. OSMAR 酸雨观测站数据录入软件(第 2.0.5 版). 中国气象局, 2006.
- [12] 李洪珍,王木林. 我国降水酸度的初步研究. 气象学报, 1984, 42(3): 332-339.
- [13] 王文兴,丁国安. 中国降水酸度和离子浓度的时空分布. 环境科学研究, 1997, 10(2): 1-7.
- [14] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学(第二版). 北京:高等教育出版社, 2006.
- [15] 汤洁,程红兵,于晓岚,等. 全国酸雨观测网未知水样考核结果统计分析. 气象, 2007, 33(12): 75-82.

The Conductivity Additivity of Ionic Components in Precipitation and Its Application to the Data Evaluation of Acid Rain Monitoring

Tang Jie¹⁾ Xu Xiaobin¹⁾ Yang Zhibiao²⁾ Ba Jin¹⁾ Wang Shufeng¹⁾

¹⁾ (Key Laboratory of Atmospheric Chemistry, Center for Atmosphere Watch and Services, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081)

²⁾ (Hubei Provincial Meteorological Bureau, Wuhan 430074)

Abstract

Conductivity of precipitation (K) is a primary parameter in acid rain/precipitation chemistry monitoring. As the conductivity of ions in precipitation is an addible quantity, the conductivity data is commonly used in the quality check/assessment on the analysis data of ionic components in precipitation, by comparing the measured K with the calculated K from the ionic concentration data obtained from the chemical analysis. This method is referred normally as conductance percent difference (CPD) method and widely used. A national monitoring network has been run by China Meteorological Administration for more than 15 years for the acid rain monitoring, which is called Acid Rain Monitoring Network (ARMN/CMA), as an important supplement to its Global Atmosphere Watch (GAW) program with 4 Global/regional stations. Only pH and conductivity of precipitation are measured by those ARMN/CMA stations, with a total number nearly 300 by the end of 2006. To meet the need for quality check/assessment on the basis of pH and K data obtained from ARMN/CMA, the K -pH inequality method is proposed based on the same principle of conductivity additivity with CPD method, viz.: the K calculated from H^+ concentration reduced from pH must be smaller than the measured K . The usage of K -pH inequality method in different pH value range is discussed and it shows that this method is an effective and easy-to-use tool for the on field check and afterward data evaluation, especially for the data with pH values below 5.0. With K -pH inequality method, the historical pH and K data of ARMN/CMA from 1992 to 2005 are checked. The results show that part of the calculated K is larger than the measured K , which means errors either in pH measurement or in K measurement, or both. The distributions of the differences between the measured and the calculated K in different pH bins show that the differences with $pH \leq 4.0$ tend to be more and more negative as pH getting lower. It suggests that the errors be mainly associated with pH measurements. With this assumption, the errors in pH measurements for those data are estimated to be from -0.1 to -0.3 . This estimate is in consistence with results of the annual blind sample inter-comparison within ARMN/CMA.

The CPD values of all precipitation samples from 4 GAW stations are also calculated and the frequency distributions of CPD values in different pH bins are studied to check/evaluate the data quality of the ionic component data. The results show that CPD values for samples with $pH \leq 4.0$ tend to be positive and those for samples with $pH > 4.0$ tend to be negative. This tendency also suggests errors in pH measurements for 4 GAW stations, but the magnitude is smaller than data of ARMN/CMA, with an estimate of -0.05 .

Key words: acid rain monitoring; precipitation chemistry; data quality evaluation; pH value; conductivity