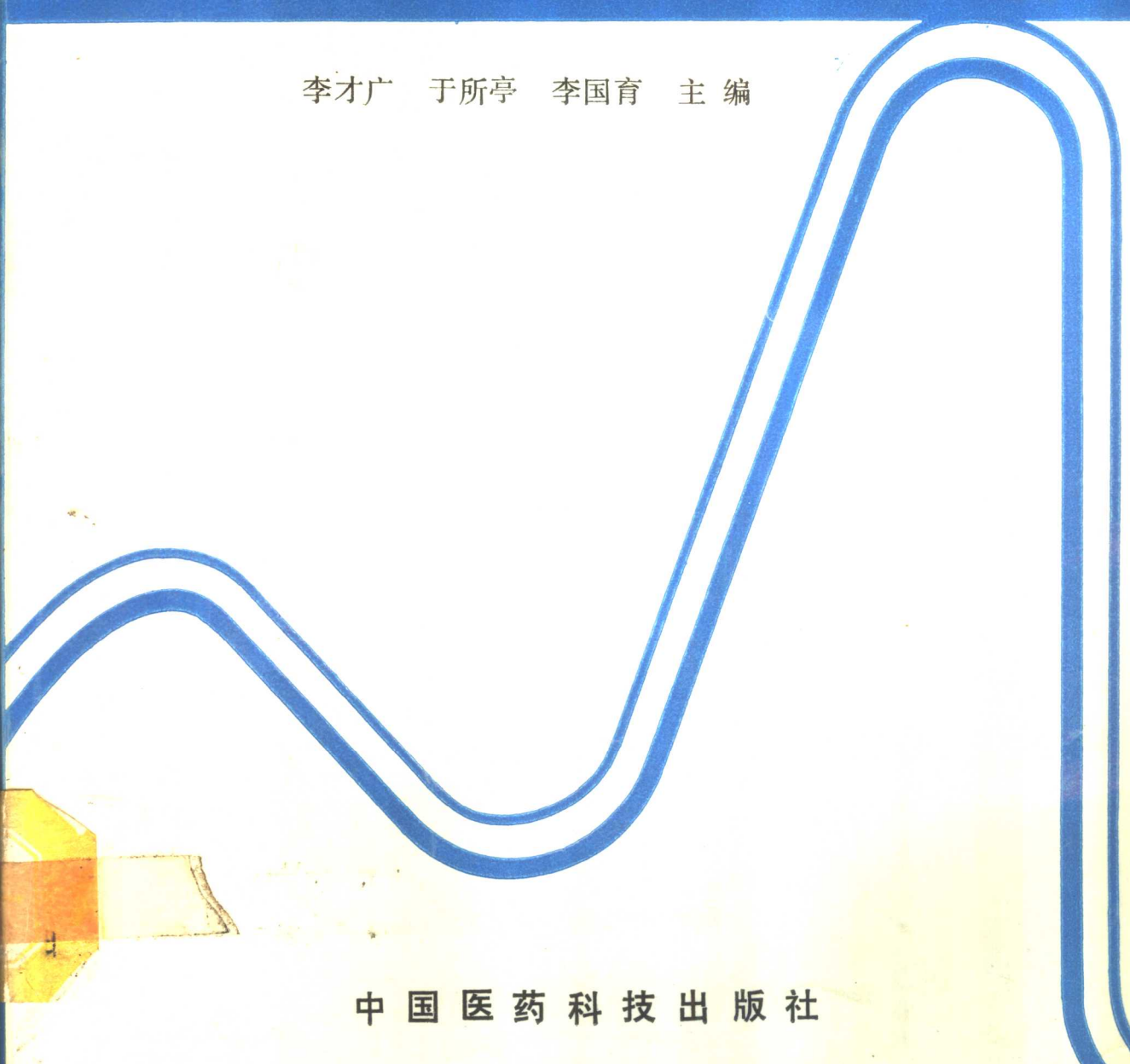


分析测试质量控制

李才广 于所亭 李国育 主 编



中国医药科技出版社

分析测试质量控制

主 编 李才广 于所亭 李国育

中国医药科技出版社

内 容 提 要

分析测试是环境保护、医药检验、卫生防疫、工业产品及原料分析、化学检验等各项工作的重要方法和手段。保证检验监测质量极为重要。其中监测点的优化布设、样品的合理采集、各类样品的预处理、检验方法的选择、分析干扰的类型及排除和检验监测数据的正确处理是保证分析测试质量的关键。本书系统的介绍了各类优化布点的原则和方法；介绍了大气、水体、土壤、底质、生物材料、食品、固体废弃物的采样方法；介绍了分析测试方法的正确选择与各类样品预处理方法；介绍了分析干扰的类型、排除方法与质量控制；介绍了检验监测数据处理及环境质量评价数据分析。

该书内容丰富、语言通俗、科学性强，具有广泛的使用价值，是环保、卫生、医药、化工以及各类分析测试专业技术人员必备的工具书，可供上述各类专业技术人员以及环保、卫生、其他管理部门的领导、科研人员参考使用。

分析测试质量控制

李才广 于所亭 李国育 主编

中国医药科技出版社 出版

(北京西直门外北礼士路甲38号)

华北煤炭医学院印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本787×1092mm1/16 印张 27.5

字数 660 千字 印数 1—10500

1991年8月第1版 1991年8月第1次印刷

ISBN 7-5067-0394-7/R·0335

定价： 15.5 元

分析测试质量控制

主 编

李才广 于所亭 李国育

副 主 编

(以姓氏笔画为序)

王志强 刘长风 宋少杰 李淑玲
李健久 林兆升 张晓峰 赵寿珍
郝春曦 郭 郢 章佩玉 鲁连胜

编 委

于所亭	马小林	尹子琴	王金凤	王志强
王淑兰	申文生	卢静华	孙 铁	刘长风
沈 菁	宋少杰	宋文保	李 建	李述敏
李才广	李国育	李健久	李淑玲	李晓玲
林兆升	张庆林	张晓林	张晓峰	范 榴
呼德安	赵寿珍	赵秉钧	赵琪琤	郝春曦
郭 郢	栾秀坤	柴连飞	夏奕文	黄 建
黄海保	章佩玉	韩立达	鲁连胜	

前 言

随着科学技术的深入发展,新型测试仪器和分析测试方法不断出现,检验测试水平不断提高,已向自动化、连续化方向发展。分析测试是环境保护、卫生防疫、医药、粮食、食品管理、工业产品、原料分析以及化学检验等各项工作的重要方法与手段。是各项工作的耳目,通过分析测试取得科学资料,获得各种信息,有效地指导工作和生产。

保证分析测试质量,获得准确可靠的数据,是分析测试的关键,否则将失去检验监测的意义。为次,我们邀请有关专家、教授、学者及有丰富实践经验的科学技术人员编写了《分析测试质量控制》一书。参与本书编著的人员众多,他们来自全国高等院校,科研单位和环保、卫生、化学分析等实际工作部门。其中有国内颇有名望的专家、教授,也有中青年后起之秀,博采众长,力争将此书编好。

保证分析测试质量至关重要,其关键环节在于优化布设监测点、科学采样、合理选择监测方法、样品预处理和检验监测数据正确处理等各个方面。据此,该书从以下各方面作了介绍和阐述:

1. 系统的介绍了大气、水质、土壤、生物材料等各类测试优化布点的原则、基本要求及具体方法;
2. 阐述了大气、水体、土壤、底质、食品、生物材料、固体废弃物等各类样品的科学采集方法;
3. 全面介绍了各类样品的预处理方法及分析测试干扰的类型、排除方法及质量控制;
4. 阐述了分析测试过程中质量控制方法与原则。重点介绍了质量控制图和利用标准物进行质量控制的方法;
5. 阐述了检验误差的分类、概率分布与减少或排除误差的措施;
6. 全面阐述了分析测试数据正确处理原则与具体处理方法;
7. 阐述了正交设计的科学原理及实验结果的分析方法;
8. 全面阐述了环境毒物及其毒理实验设计统计分析方法。

总之,该书力求从多方面介绍分析测试质量控制方法,保证分析测试质量。至于分析测试具体方法,鉴于目前有多种参考书作了广泛介绍,篇幅所限,本书不宜更多涉及。

本书在编写过程中,得到了全国科研、教学、环保监测、卫生防疫等单位的支持与

协助，特别是青岛环境保护研究所、唐山市环境监测站、四川省环境保护科研监测所、常熟市环境监测站、呼和浩特市环保局、张家口地区环保办、张家口市环保局、大同市环境保护研究所、遵化县环保局、哈尔滨市环保监测中心站、大连市环保监测中心站、邯郸地区环保监测站、邯郸市环保监测站、绵阳市环保科研监测所、廊坊地区环保监测站、呼和浩特市卫生防疫站、长春市卫生防疫站、邯郸市卫生防疫站、华北煤炭医学院、青岛崂山电子仪器实验所等单位的大力支持与关怀。这些单位为本书编写提供资料和数据，并在多方给予帮助，这是本书成功的重要原因之一。在本书付印之际表示衷心的感谢，希望今后继续得到帮助和支持。

《分析测试质量》一书，内容丰富、科学性强，具有广泛的使用价值，是环保、卫生防疫、医药检验、化学分析等各类分析测试专业技术人员和监测部门管理干部的参考书，可供上述部门的技术人员参考使用，亦可供大专院校实验技术人员参考。

应该说明，本书是广泛供给所有分析测试部门和检验人员使用的工具书，但由于编者多系环保部门的工程技术人员，所以环保实例举的较多。由于本书主要是介绍方法与原理，所以，这并不影响其他部门检验人员的参考实用。

参与本书的编著者，大多数在第一线长期从事分析测试工作，绝不妄言，可称为经验丰富、体会颇深。然而集经验而为著作尚属生疏。加之从组稿到出书仅有两年时间，时间短促。另外，作者水平有限，不妥之处在所难免，望广大读者、同行不惜关注，大力斧正。

编 者

1991年8月

目 录

第一章	采样监测点的布设	(1)
第一节	大气环境监测的优化布点.....	(1)
第二节	地表水监测的优化布点.....	(16)
第三节	土壤监测的优化布点.....	(22)
第四节	底质采样的优化布点.....	(31)
第五节	噪声监测的布点.....	(33)
第二章	分析测试样品的采集	(40)
第一节	空气样品的采集.....	(40)
第二节	水样品的采集.....	(68)
第三节	土壤样品的采集.....	(85)
第四节	底质样品的采集.....	(96)
第五节	汽车尾气样品的采集.....	(100)
第六节	农作物样品的采集.....	(114)
第七节	生物样品的采集.....	(118)
第三章	分析测试方法的选择和样品预处理	(125)
第一节	分析方法类型及选择.....	(125)
第二节	分析样品预处理的意义.....	(127)
第三节	样品预处理常用方法.....	(131)
第四节	大气、水和废水样品的制备.....	(149)
第五节	固体样品的制备与预处理.....	(154)
第六节	生物样品的制备与预处理.....	(168)
第四章	分析测试干扰的类型与消除方法	(184)
第一节	干扰的基本类型与消除.....	(184)
第二节	水质分析的干扰与消除.....	(186)
第三节	环境空气监测的干扰与消除.....	(191)
第四节	原子吸收光谱分析的干扰与消除.....	(196)
第五节	气相色谱分析的干扰与消除.....	(203)
第六节	其它仪器分析的干扰与消除.....	(207)
第七节	分析测试仪器使用中的电干扰与消除.....	(209)
第八节	常规分析项目的干扰与消除.....	(211)
第五章	实验室质量控制	(220)
第一节	实验室内质量控制.....	(220)

第二节	实验室间质量控制.....	(228)
第三节	标准物质在质量控制中的意义和作用.....	(236)
第四节	分析测试质量控制图及其应用.....	(244)
第五节	检验数据的正确记录与有效数字的使用.....	(259)
第六节	准确度与精密度.....	(263)
第六章	分析测试数据处理.....	(302)
第一节	常用的理论分布.....	(302)
第二节	均数抽样误差与 t 分布.....	(313)
第三节	假设检验.....	(315)
第四节	方差分析.....	(331)
第五节	动态数列分析.....	(346)
第六节	相关与回归分析.....	(356)
第七章	正交设计及在分析测试中的应用.....	(381)
第一节	正交设计的基本概念及意义.....	(381)
第二节	正交设计的方法步骤.....	(383)
第三节	正交实验结果的分析.....	(389)
第八章	环境毒物及其统计方法.....	(398)
第一节	使用半数致死量的依据.....	(398)
第二节	半数效量的统计方法.....	(400)
第三节	半数效量的应用.....	(409)
第四节	半数致死量的 t 检验.....	(410)
第五节	毒理实验设计的基本原则.....	(412)
第九章	分析测试成果管理.....	(417)
第一节	分析测试成果管理的目的、作用和内容.....	(417)
第二节	分析测试成果管理的基本方法.....	(419)
第三节	分析测试成果的利用开发.....	(428)

第一章 采样监测点的布设

第一节 大气环境监测的优化布点

大气环境监测中最重要最基础的环节是能否正确地布设监测点。监测点布设的目的在于使人们认识和判断客观环境质量状况，由于监测点的布设直接影响到环境监测的结果，因而世界各国的环境监测工作者对优化布点进行了大量的研究探索。城市大气环境质量的真实系统受诸多因素的影响，如气象因素、地理位置、地域因素及污染源强度和排放污染物种类、扩散条件、浓度场值、梯度变化、甚至人们的生活习俗等，这些因素总是千差万别的，目前还不可能提出统一的城市大气污染的数学模型，因而不同城市大气环境监测优化布点方法也难以强求一致，但优化布点的最终结果都应以最少的监测点、最节省的人力物力消耗，尽可能完整准确地反映和揭示大气污染物的时间分布及变化特征。

一、大气环境监测优化布点一般步骤

目前用于城市大气环境质量的优化布点方法较多，而且还在不断发展提高。但原则上讲，优化布点的步骤为：在布设监测点之前，首先要明确监测的具体目的和排放源。同时要了解监测布点是用于城市大气环境的常规监测，还是临时的环境质量调查评价，排放源是点源、群源还是面源、线源等。目的不同对象不同，布点方法和原则就有所区别。布点方法确定后，就要依据优化布点原理计算出最少可行点位数目，然后检验点位样本与总体样本的误差是否符合预先确定的目标。站点位置确定后，一般应经现场实际监测来进一步验证和调整。其程序路线如图 1—1 所示。

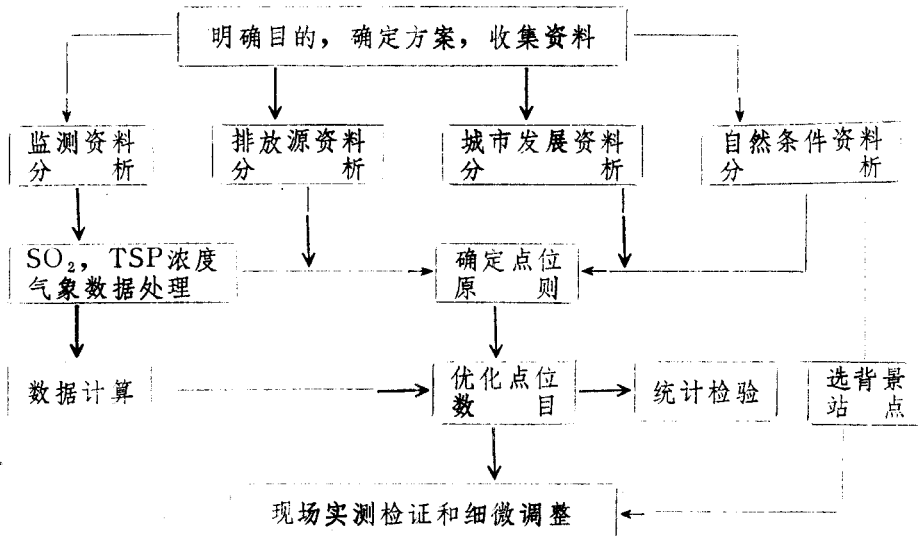


图 1—1 优化布点程序框图

二、大气环境质量监测的优化布点方法

城市大气环境监测的诸多布点方法基本可以分为三种类型,即统计法、模拟法和综合法。统计法的优点是方法简单,易于被人们所掌握,但它预先假设监测网的存在,再据以评估时空的相关范围,完全没有考虑污染源强度及环境条件的影响,因而不尽合理。模拟法考虑了排放污染源的存在和气象因素影响,比较切合环境实际状况,但由于工作量繁重,完全依赖于现代计算机技术,较难以推广。综合法考虑了各种影响大气环境质量的因素,能基本揭示大气污染的时空特征及变化规律,但在原监测网密度较低的情况下,难以建立起等值线,从而影响了深入的分析。因而,目前就城市大气环境监测布点而言,必须根据具体情况及能收集到的各种资料,找出一种比较符合实际的易行的优化布点方法。以下介绍几种当前较为通用的优化布点方法。

(一) 网格布点法

网格布点适用于城市区域大气环境常规监测,以揭示大气污染的时空分布特征。这种布点方法采集的样品比较具有代表性,对研究城市大气环境容量、能源结构规划及制订国家和地方大气环境质量标准均能提供基础数据,是目前普遍采用的一种大气监测布点方法。

这种布点方法是根据地方地理坐标将待测区域划分为若干面积相等的方格(见图1—2),分别在每个方格中心部位设一监测点。网格的大小可视面源强度大小而定,污染源密集地区网格要小一些,污染源强度弱且分散地区网格可以大一些。一般情况取 1×1 平方公里或 2×2 平方公里为宜,在城市上风向远离监测区域应设 $1 \sim 2$ 个监测点,以资对照。

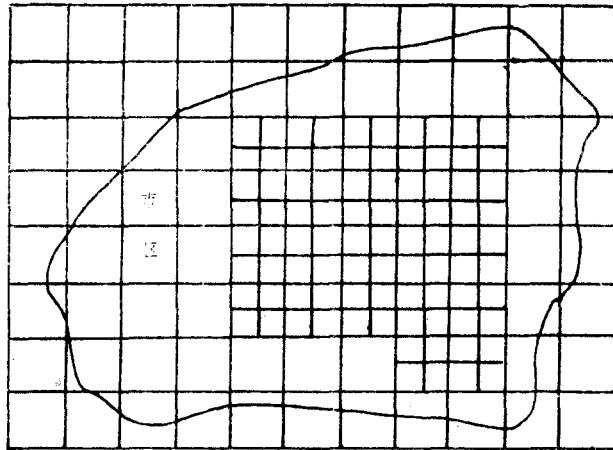


图 1—2 网格布点示意图

由于我国大多数城市冬季采取分散供热供暖,且以燃煤为主,城市大气污染主要以二氧化硫(SO_2)和总悬浮颗粒物(TSP)为根本危害,所以网格布点方法特别适用我国北方城市的大气环境质量监测。

网格布点取得城市区域年度各点大气污染参数,然后再根据这些数据进行优化处理,以选定适宜于本区域的常规监测点,是目前我国采取的最基本优化布点方法。

(二) 放射式(同心圆)布点法

放射式布点法又称同心圆布点法,它适用于高架源及群源的污染监测。对于单个污染源或者多个污染源比较密集而形成污染群的情况下,以单源或群源中心为圆心,以不同距离为半径作出多个同心圆。再从圆心开始向周围引出若干条射线,放射线与圆周的交点即为监测点,见图1—3所示。

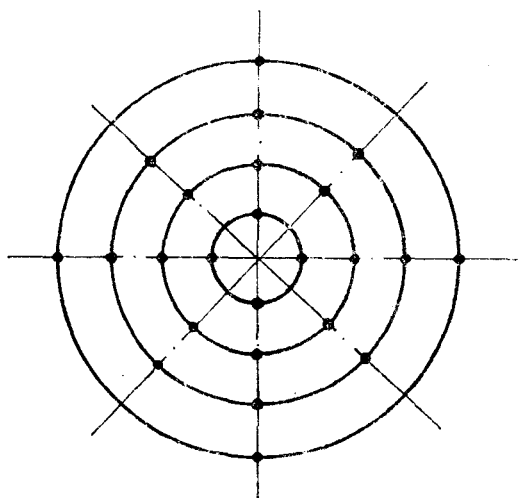


图1—3 放射式布点法

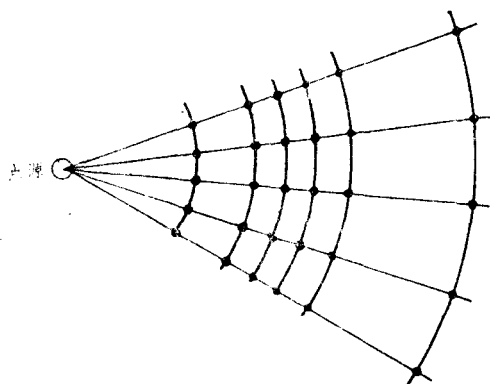


图1—4 扇形布点法

放射式布点也可以依据主导风向确定坐标方位角,把监测点布设在污染源的下风向,这种布点方法也称做扇形布点法,见图1—4所示。设主轴与当地主导风向一致,按 60° 、 30° 、 22.5° (原则上扇形角度不超过 90°)或更小的夹角,以污染源中心为圆心作几条射线,射线与弧线交点处为监测点。由于主导风向时常发生波动,射线至少应设置五条以上。扇形布点法所设最近监测点和最远点之间的距离要根据排放源的高度、当地地形条件和气象因素来确定。由高斯正态烟云模式可知,地面最大浓度一般发生在离污染源的距离相当于排放源相对高度的10~20倍处,因而在实际布设监测点时,最大浓度着地点前后应密些,向外或向内可疏些。采取扇形布点法时,应在上风向布设一个背景值监测点,以行对照。

(三) 线排放源的布点方法

影响大气环境质量的排放源除点源、面源和群源外,还有线排放源,如机动车辆排放的尾气、火车排烟等。对于这种线源监测点的布设方法,通常采用配对布点并结合部分网格布点法。

由于机动车辆所排放的尾气,沿交通干线形成烟羽,不仅会造成空气污染的长期效应,而且对沿线行人及道路两侧其他敏感体直接造成危害。因此对这类线源的监测点布设,不仅要考虑到点和面,而且还应兼顾到线和梯度。现以汽车尾气对环境影响的监测为例,来阐明配对网格布点法。

首先将交通干线（包括交通路口）附近两侧沿道路划成 5×5 平方米、 10×10 平方米或其他尺寸网格。在道路两侧的网格中心布点监测，找出水平和垂直两个方向的最髙、中等和最低污染浓度点，然后以此为基准沿道路两侧配对布设水平监测点和垂直方向监测点，见图1—5所示。考虑到近地面风速和风向的影响，两侧布点可以不完全对称。对于例行常规监测，可以根据污染浓度分布状况，适当减少监测点。

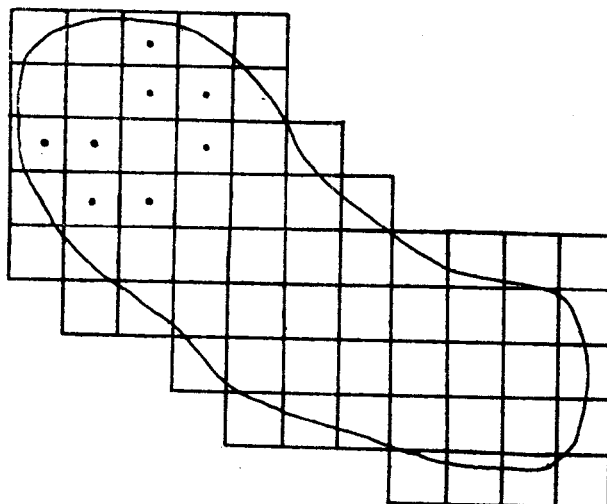


图1—5 配对网格布点

（四）按城市市区人口布点方法

世界卫生组织（WHO）和世界气象组织（WMO）为调查城市区域空气污染对敏感受体的影响，分析空气质量与人体健康的关系，探讨空气污染与气象的相互关系，提出了按人口多少布设监测点（站）数目的原则，如表1—1所示。

中国国家环境保护局参照WHO和WMO的布点原则，结合现阶段我国城市状况及监测技术水平，提出了按人口多少布设监测点（站）的数目，如表1—2所示。

表1—1 WHO和WMO推荐的监测点（站）数

市区人口 (万人)	各种污染物所需的平均监测点（站）数				
	飘尘	SO ₂	NO _x	氧化剂	CO
≤100	2	2	1	1	1
100—400	5	5	2	2	2
400—800	8	8	4	3	4
>800	10	10	5	4	5

表1—2 中国国家环保局推荐的监测点数

人 口 (万人)	各污染物所需的平均监测点（站）数		
	SO ₂ 、NO _x 、TSP	灰尘自然沉降量	大气硫酸盐化速率
<50	3	不少于3个	不少于6个
50—100	4	4—8	6—12
100—200	5	8—11	12—18
200—400	6	12—20	18—30
>400	7	20—30	30—40

按人口多少布设监测点数目的原则，不仅可以直接用来确定城市监测点的数目，而且往往还可以用来验证其它优化布点方法所确定的点位数目是否符合最优化原则。

(五) 美国国家环境保护局 (EPA) 推荐的经验公式法

美国环保局依据多年的研究和实验探索，对城市大气监测点数目，提出了经验公式如下：

$$N = N_x + N_y + N_z$$

$$N_x = 0.0965 \cdot \frac{C_m - C_s}{C_s} \cdot X$$

$$N_y = 0.0096 \cdot \frac{C_s - C_b}{C_s} \cdot Y$$

$$N_z = 0.004Z$$

式中：N为城市应设总监测点数；N_x为城市超标区应设监测点数；N_y为城市界于大气背景与环境标准之间区域应设监测点数；N_z为城市大气背景区应设点数；C_m为污染最大浓度的等值线值；C_b为污染最小浓度的等值线值；C_s为标准值；X、Y、Z分别为超标面积、大气背景与标准间面积和大气背景区面积。

目前，我国实际超标率平均小于20%。则取X为超标面积的20%；Y为大气背景与环境标准间面积的60%；Z为大气背景区面积的20%。表1—3中，平均城市面积值是根据被选城市分档次计算得平均值的近似值；各档次给出的平均浓度范围略高于各档次平均浓度最大范围。

表1—3 按美国EPA经验公式计算的城市平均测点数

人口 (万人)	<50	50—100	100—200	200—400	>400
平均面积 (Km ²)	20	40	80	135	240
SO ₂ 浓度范围	0.01—0.20	0.01—0.25	0.02—0.30	0.02—0.35	0.02—0.35
X	20%·M ₁	20%·M ₂	20%·M ₃	20%·M ₄	20%·M ₅
Y	60%·M ₁	60%·M ₂	60%·M ₃	60%·M ₄	60%·M ₅
Z	20%·M ₁	20%·M ₂	20%·M ₃	20%·M ₄	20%·M ₅
N _x	0.129	0.515	1.544	3.47	6.176
N _y	0.108	0.215	0.399	0.67	1.843
N _z	0.002	0.003	0.006	0.01	0.019
N	0.239	0.733	1.949	4.15	8.038

(六) 根据对平均值准确度的要求，确定城区最少监测点数目的理论方法

由于城市市区大气中某种污染物的浓度值，是由多个监测点所获取值计算出来的平均值。显然平均浓度值与客观存在的真值有一定的偏差，其偏差大小，反映了平均值与真值接近的程度。根据试验和数理统计理论可知，城区大气环境需要的最少监测点数与对平均值的偏差大小的要求有关，同时与各监测点所获取数据的离散程度有关，它们之间的关系式为：

$$N = \frac{(CV)^2 \cdot t^2}{P^2}$$

式中：N为所需最小监测点数目；t为给定置信水平的 Student “t” 值；CV为变异系数[(标准差/平均值)×100%]；P为真值与N个测点均值间允许偏差。

图1—6是根据上式作出的图表(置信水平为95%)。利用此图可以方便查出所需

的监测点数目。例如，某污染参数过去实测值变异系数为60%，若要求有95%的把握监测均值与真值间偏差不超过10%，依据图中10%的斜线，可得到至少需设100个监测点。

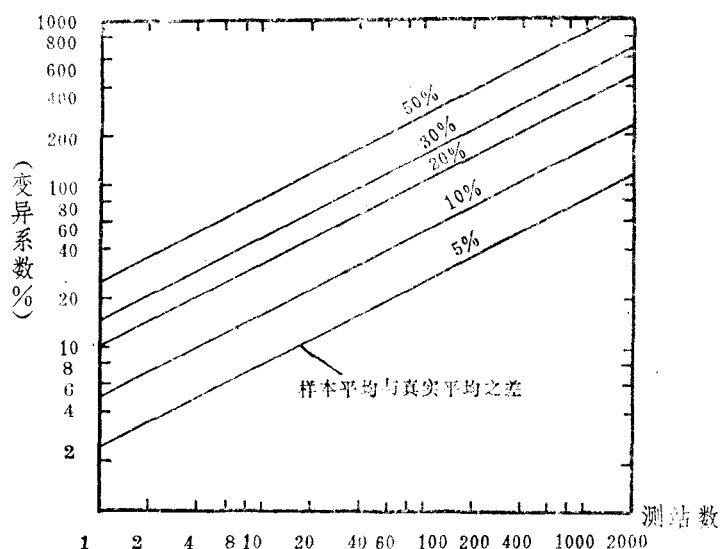


图 1—6 不同变异系数和精确度所需的测站数

(七) Q 分析优化布点法在大气环境功能区划分中的应用

由于影响城市大气环境功能的因素很多，而且其中有些因素较难获得定量的数据，因此，要对城市大气环境功能区划分就无法运用数理统计方法或聚类分析等方法。为了比较定量合理地进行城市大气环境功能区划分，近年来国外有些学者提出了运用 Q 分析方法，在我国少数城市已开始研究和运用这种方法。所谓 Q 分析方法是一种以拓扑数理为基础的对定性参数进行比较分析，以此划分事物类型的一种方法。现将 Q 分析的基本概念介绍如下：

1. 集合与 λ 相关：Q 分析把城市大气环境系统分成两类集合，第一类为地域实体集合，例如不同的行政区、道路、河流、海域、山脉等等。把这类集合用数学符号表示为：

$$X = \{x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n\}$$

第二类是地域实体与大气环境功能有关的因子集合，例如城市性质、经济特征、人口密度、大气环境质量、发展规划等等。把此类集合用数学符号表示为：

$$Y = \{y_1, y_2, \dots, y_j, \dots, y_n\}$$

上述两类集合中元素 x_i 表示性质相同的地域实体， y_j 表示地域实体 x_i 所具有的与大气环境功能有关的各要素。集合 X 与 Y 的元素并不要求是定量的，只要是定性的就可以。

集合 X 与集合 Y 由于存在一定的关系，即称为 λ 相关，而 λ 相关可以用一 λ 矩阵来表示。在矩阵中 x_i 为行， y_j 为列，而且具有：

$$\lambda_{ij} = \begin{cases} 0 & x_i \text{ 与 } y_j \text{ 不相关} \\ 1 & x_i \text{ 与 } y_j \text{ 相关} \end{cases}$$

2. 接近度: 如果 X_i 和 X_j 与 Y 集合中同一元素 Y_k 都具有 $\lambda_{ij} = 1$, 则 X_i 和 X_j 都与 Y_k λ 相关, 这样的情形有 $q + 1$ 个, 那么就定义 X_i 和 X_j 是 q 接近, 接近度等于 q 。

接近度的情况可以用多面体来表示, 多面体以 Y 集合元素为顶点, 则:

$q = 0$ X_i 和 X_j 之间有零维多面体 (点);

$q = 1$ X_i 和 X_j 间有一维多面体 (线);

$q = 2$ X_i 和 X_j 间有二维多面体 (平面);

$q = 3$ X_i 和 X_j 间有三维多面体 (三角锥);

$\vdots$

$q = P$ X_i 和 X_j 间有 P 维多面体, 在代数拓扑中称为 P 单纯形。

3. 连接度: 连接度与接近度同义, 若 X_i 是 q 接近于 X_j , 则就定义 X_i 与 X_j 之间有 q 连接度。连接度具有三个性质: 设 X_q 是 X 的子集, 这个子集有 q 接近度, 因而存在:

①反射性。 X_q 的每个元素本身是 q 连接度元素;

②对称性。若 X_i 是 q 接近于 X_j , 则 X_j 也是 q 接近于 X_i , 这一定义也同样适合于连接度;

③传递性。若 X_i 是 q 连接 X_j , X_j 是 q 连接于 X_k , 则 X_i 也是 q 连接于 X_k 。

4. Q 分析经过:

(1) 根据 X 和 Y 集合之间关系, 建立 λ 矩阵如下:

λ	Y_1	Y_2	$\cdots$	Y_m
X_1	a_{11}	a_{12}	$\cdots$	a_{m1}
X_2	a_{21}	a_{22}	$\cdots$	a_{m2}
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
X_n	a_{n1}	a_{n2}	$\cdots$	a_{mn}

(2) 以 Y 集合元素及 X 、 Y 之间的相关 λ 作为 X 集合分类的依据, 在 Q 分析过程记为:

$KX(Y, \lambda)$

依据连接度中的传递性原理, 就可以进行划类分析, 从而得到不同 q 水平上大气环境功能区的分类结果。

在地域实体功能要素较多, 由传递性产生多个地域实体连接时, 判断连接度繁琐而且极容易发生混淆, 在这种情况下要借助于电子计算机进行处理。

影响城市大气环境质量的诸要素是相当复杂的系统, 在进行城市大气环境功能区划分时要选择几种对大气环境功能具有决定作用的因子作为研究对象。一般说来这些决定因子为:

①地域结构现状 (城市的布局形式)。

②大气环境质量情况及发展趋势。

③城市能源结构及污染物排放方式。

④城市自然环境的界线 (如山脉、海域、河流、湖泊、交通干线等)。

⑤城市总体规划、经济发展计划和环境规划。

⑥城市气象特征、热岛现象特点。

⑨城市人口分布情况。

我国城市大气环境功能区一般分为居民区、商业居民综合区、居民工业混合区、工业区、文教居民区和背景区六大类。通常情况下,每一功能区都要设一监测点,而该监测点要设在最能反映本功能区大气特征的结点上。

(八) 历史监测参数估算优化布点方法

历史监测参数估算方法是在假设大气环境质量特征已体现在监测数据库中,利用有限个体来代表总体,亦即用有限样本的平均值和分布特征(百分位数)来评估与其相应总体参数的分布特征。

1. 历史监测参数估算优化布点方法的先决条件:

- (1) 历史监测点基本均匀分布于建成区内。
- (2) 历史监测点数目至少要多于拟选优化点数一倍以上。
- (3) 具有三年以上完整的四季监测数据或一年以上网格布点实测数据。
- (4) 历史监测数据应是城市大气环境主要污染物(一般为总悬浮微粒和二氧化硫或硫酸盐化速率)。

(5) 污染物采集、分析检验和数据处理符合国家规定的质控要求。

2. 历史数据估算法具体步骤:

(1) 把历史监测数据按时间计算出日均值、全年均值和季度均值。年和季的日平均值要采用几何均值,公式为:

$$G = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdots x_n}$$

式中: G 表示几何均值; X 表示日均值; n 表示有效日均值个数。

(2) 把全部日平均值按大小顺序排列成表。

(3) 根据列表的数据量定组段和组距。组段数目要依据日均值个数的多少来决定,一般100~200个日均值可分10~15个组段,200~360个日均值可分15~20个组段。

组段数目确定后,就可以确定组距了。相邻两个组段的下限值即为组距,一般取组距相等比较方便,计算公式为:

$$i = \frac{\bar{X}_{\max} - \bar{X}_{\min}}{M}$$

式中: i 为组距,取整数; $\bar{X}_{\max}$ 为日均值最大值; $\bar{X}_{\min}$ 为日均值最小值; M 为组数。

(4) 划分组段并列表。由获取的日均值最小值开始,按组距分组段,第一组即首组应包括最小日均值,末组即最后一组应包括最大日均值。

(5) 用内插法按下式计算百分位数。

$$Px = L + \frac{i}{fx} \left(\frac{X \cdot n}{100} - C \right)$$

式中: Px 为百分位数为 X 时的浓度值, L 为 Px 所在组下限; i 为组距; fx 为 Px 所在组频数; n 为总频数即日均值个数; X 为累计频数百分比; C 为 Px 所在组的前一组累计频数。首组时, C 取本组累计百分频数。

(6) 计算出全市总体年日均值 $\bar{X}_N$, 季度日均值 $\bar{X}_a$ 、 P_{30} 、 P_{50} 、 P_{80} 、 P_{90} , 用

以表示城市某污染物的平均水平和数据分布情况。

(7) 根据拟确定的监测点数, 从原监测点排列组合中优选几组 (被选定者可称之为样本) 分别计算年日均值 $\bar{X}_N$ 、季日均值 $\bar{X}_n$, P_{30} 、 P_{50} 、 P_{30} 、 P_{90} 。

(8) 样本与总体比较, 以确定优化选点方案。

在(6和7)两个步骤已求出总体和样本年日均值、季日均值及其百分位数基础上, 同时满足以下三个条件的优选组即为应选最优化监测点位。

$$\frac{\bar{X}_n}{\bar{X}_N} \leq \pm 10\%$$

$$\frac{\bar{X}_n}{\bar{X}_N} \leq \pm 15\%$$

$$\frac{P_x}{P_x} \leq \pm 15\%$$

式中 $X = 30, 50, 80, 90$ 。

如果历史监测年较少, 上述三个条件可以适当调整放宽到15~20%。

(九) 模拟法优化布点方法

模拟法优化布点方法的基本原理是依据污染源的排放特征及气象条件来预测大气污染物的分布规律和浓度范围, 据此进行监测点的合理布设。模拟法的基本条件: 一是要有可靠的模拟模型, 二是有关污染源强度数据准确可靠, 三是气象环境资料配套。

1. 模型的选择: 模拟模型的选择通常要在掌握当地的污染气象及其出现的频率情况下进行, 一般采用Pasquill—Gifford和Gauss—Hanna点源模式与面源模式。典型的Gauss—Hanna模式为:

$$\text{静风点源模式: } C = \frac{\sqrt{2/\pi} \cdot Q}{u \cdot \sigma_z \cdot (2\pi x)} \cdot \exp\left(-\frac{He^2}{2\sigma_z^2}\right)$$

$$\text{静风面源模式: } C = \frac{\sqrt{2/\pi} \cdot Q_0}{u \cdot a \cdot (1-b)} \cdot \left(\frac{\Delta X}{2}\right)^{1-b}$$

$$\text{有风点源模式: } C = \frac{\sqrt{2/\pi} \cdot Q}{u \cdot \sigma_z \cdot \left(\frac{\pi \cdot X}{8}\right)} \cdot \exp\left(-\frac{He^2}{2\sigma_z^2}\right)$$

$$\text{有风面源模式: } C = \frac{\sqrt{2/\pi}}{u \cdot a \cdot (1-b)} \left(\frac{\Delta X}{2}\right)^{1-b} \cdot \left\{ Q_0 + \sum_{i=1}^N Q_i \cdot \left[\left(Z_{i+1} \right)^{1-b} - \left(Z_{i-1} \right)^{1-b} \right] \right\}$$

有效源高: $He = H_0 + \Delta H$

$$\Delta H = (d \cdot V \cdot D + \beta \sqrt{q}) / u$$

$$u = u_{10} \cdot \left(\frac{H_0}{10} \right)^m$$

式中: C 为计算点 SO_2 浓度 (mg/m^3); Q 为点源源强 (mg/S); Q_0 为计算点所在网格面源源强 [$mg/(s \cdot m^2)$]; Q_i 为计算点上风向第 i 网格面源源强 ($mg/s \cdot m^2$); a , b 为随稳定度变化的扩散参数; σ_z 为垂直方向扩散标准差 ($\sigma_z = ax^b$); u 为排放风