

• 专论与综述 •

美国环境监测一百年历史回顾及其借鉴(续一)

王炳华, 赵明

(航天总公司第三研究院环境监测站, 北京 100074)

中图分类号: X-1712

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2001)01-0014-06

The Review of USA Environmental Monitoring in One Century and It's Reference to Us

WANG Bing-hua, ZHAO Ming

(The Environmental Monitoring Center, The Third Research Academy,
Chinese Aero Space Corporation, Beijing 100074, China)

3 发展阶段

50年代~60年代,美国环境监测发展较快,其主要特点是:(1)空气、水质监测在全国范围内广泛开展,特别是空气监测进展很快。(2)有毒有害化合物测定项目(金属、有机物)增加较多,同初级阶段测定的那些常规项目一起,成为这一时期监测的重点。(3)分光光度法广泛应用,成为一种主要分析手段,此外AA, GC等大型仪器也逐步引进环境实验室承担了一些项目的测定。(4)自动监测站研制成功,并正式投入运转,全国范围监测网已初具规模。(5)环境实验室的数量和装备有很大发展。(6)质量保证/质量控制体系逐步建立,测定数量的质量已逐步进入量化控制的新水平。

3.1 空气监测

3.1.1 背景

进入50年代,随着工业的迅速发展,以煤烟型为主体的空气污染加剧。汽车工业的异军突起,又使石油型污染在空气污染中逐步占据了举足轻重的地位。继1943年洛杉矶烟雾事件后,1952年伦敦烟雾事件和1953年的纽约烟雾事件,再次引起社会的震动,公众日益关注空气污染给环境和人类健康造成的危害。在这种形势下,空气监测受到了有关方面的重视。50年代初期的课题是:(1)空气中主要污染成分的筛选和确定及大范围的调查和长期监测。(2)空气中新的污染物的探索及其分析测定。如三大烟雾事件的化学本质、形成机理、测定方法,汽车尾气对空气污染及其分析测定。

60年代,煤烟型污染仍有增无减,石化工业迅

猛发展,全世界石油产品从50年代的年产10亿t猛增到60年代的21亿t。美国是石油产品消耗的首户,从60年代中期,美国大力修建高速公路,高速公路网迅速形成,使它进入陆地交通以汽车为主的新时代,从而使美国的石油污染迅速上升。汽车的纵横行驶,尾气的大量排放,使空气污染范围扩大,强度增大,污染范围由大中城市及工业区扩大到全国各地,光化学烟雾也随之普遍化。60年代对洛杉矶等几个大城市调查结果表明,汽车排出的HC, CO, NO_x 3种有害气体约占总量的70%。60年代中期,光化学烟雾的主要污染源——汽车尾气的检测已提到了重要日程。1966年纽约又发生了两起空气污染事件,死亡人数达400多。1968年美国因空气污染造成的经济损失达164亿美元。这一桩桩触目惊心的事实,终于引发了60年代末那场自发的、全民性的环境保护运动,美国全社会环境意识大觉醒,环保观念大变革。空气污染必须立即加以控制,必须以法律的手段确保其实施。

1963年美国国会通过了第一个《清洁空气法》,规定给大气污染防治机构拨款。1965年又作了修订,增加了《机动车辆大气污染防治法》的内容,规定了新型车辆的排放标准。1967年又增加了对“固定污染源进行控制”的内容,并作出了大气污染问题在指定地区的排放控制规定。

收稿日期:2000-09-20

第一作者简介:王炳华(1946-),男,山东人,高级工程师,研究生,已发表论文近20篇。

空气污染控制与治理的概况是:50年代空气污染防治没有多少举动,直到1963年《清洁空气法》颁发后,全国范围内以除尘为主的防治工作才开始有较大进展。但由于当时法规不具体,技术措施不配套,经费不到位,防治工作开展不力。空气污染的增长比防治能力的提高要快得多,致使污染状况日益恶化。1968年联邦政府才开始执行新生产的汽车污染物(HC, CO)排放标准的规定。直到1969年底联邦政府也没有下令执行固定污染源(烟囱)排放污染物浓度标准限制的规定。防治效果只是用目测黑烟的黑白程度来评价。

3.1.2 空气监测概况

3.1.2.1 50年代

进入50年代,空气监测领域发生了重大变化,监测工作取得了很大进展,同时也成功地解决了当时所面临的一些重大问题。空气中主要污染物的监测已纳入常规监测的基本内容,主要为SO₂, CO, TSP, NO_x, O₃, 总HC 6个项目;空气监测对象也由原来气体这一种形态扩展到了气体、蒸气、颗粒物3种不同的物理形态;空气监测所涉及到的项目也由原来的十几个增加到了几十个,不仅测定无机气体而且还测定有机物和金属;1953年后,随着大流量空气采样器的使用,开展空气监测的地区和城市大幅度增加,不少城市还划定了空气质量控制区并建立了一批空气监测站点,初步组成了空气监测网;分析手段也发生了重大变化,由40年代的以化学法为主,快速过渡到了以分光光度法为主的新时代。这10年来,在空气监测领域中所开展的几项主要工作如下^[7]:

(1) 50年代中期,在洛杉矶等几个大城市的空气质量控制区开展了对SO₂, CO, TSP, NO_x, O₃, 总HC 6个常规项目跨年度的连续监测,并把这6个项目作为评价环境空气质量的依据。

(2) 1953年以后,在洛杉矶、辛辛那提、堪萨斯、波特兰、纽约、费城等大城市开展了颗粒物的调查,并对其所含主要有毒成分进行了分析测定。测定项目有:丙酮和苯的可溶性有机物以及重金属锰、铅、锡、铁、铜、银、钒、铬、锌、钛等。这项在当时是带有研究性的工作开创了空气监测的一个新领域,它反映了人们对空气污染认识的提高。

(3) 50年代在洛杉矶和纽约等城市,有人对低分子烃及氯代烃等有机气体和酮、醛、芳烃、醇、胺、有机酸等有机蒸气作了一些分析测定工作。这一

带有探索性的工作把空气监测又带进了一个新领域,这对推动空气监测全方位、更深层次的发展(即空气中含量低,毒性大的成分的测定)意义重大。

(4) 50年代化学家们就掌握了洛杉矶烟雾的光化学烟雾的本质。确定其主要成分是O₃、过氧乙酰硝酸酯(PAN)、低分子醛类等,且一般以气溶胶的形式存在于空气中。化学家们还弄清了其形成机理,即由空气中的HC和NO_x在阳光紫外线照射下生成的二次污染物。同时还认识到汽车尾气是光化学烟雾产生的主要根源。

(5) 50年代,美国在一些大城市先后建立了15个空气监测中心站。这些中心站是50年代空气监测蓬勃发展的必然产物,它为当时空气中6个常规项目的连续监测和颗粒物的调查发挥了骨干作用。它也是后来在全国范围内建立空气监测网的支撑点。

(6) 50年代分析测定技术和空气采样技术取得很大发展。40年代曾占统治地位的化学法和比色法以及液体吸收采样法,到了50年代更加成熟与完善。而由40年代发展起来的分光光度法,到了50年代迅速得到广泛应用,并逐步取代了化学法。在金属的测定,非金属无机物的测定,有机物的测定中占据了主导地位。50年代由于对空气中颗粒物的调查,对有机气体及有机蒸气的测定而推动了采样技术的大发展。如有机气体、有机蒸气的直接采样技术(采样袋,真空瓶)和富集技术(液体吸收法,固体吸附法,冷阱捕集法),颗粒物的采样技术(应用大流量空气采样器,滤膜阻留法及切割技术)。

50年代已引进红外吸收法测CO,气相色谱法是50年代末引进空气监测领域中的。色谱的应用使检测技术开始向大型仪器化的方向迈进。

(7) 50年代,还在40年代的基础上,继续开展了对气溶胶的研究,还进行了多环芳烃致癌性的研究。这些基础性的研究作为60年代对这些项目的监测铺平了道路。

3.1.2.2 60年代

美国空气监测是在50年代的基础上进一步深化、开拓和发展的。首先是监测领域进一步扩大。在50年代环境空气监测、车间空气监测的基础上,又开展了污染源废气的监测,形成了空气监测三大领域齐头并进的新格局;另外,60年代在监测方法,监测规范的标准化建设方面取得了突破性的进展。1963年,美国工业卫生协会(AIHA),空气污

染控制协会(APCA),美国官方工业卫生医师会(ACGIH),美国公共卫生协会(APHA)等一起成立了美国公共卫生联合协会委员会(ISC)。ISC的职责是审查、制定、修改空气污染监测的标准方法。ISC成立后,自1968年开始陆续推出了一些标准方法,使空气监测逐步提高到标准化、规范化的新水平。

60年代开展的几项主要工作和取得的重要进展如下^[7]:

(1)在50年代部分大城市开展工作的基础上,60年代在全国189个城市进行了空气颗粒物调查并重点测定了颗粒物中的苯溶性有机物(如多环芳烃—PAHs等)和十几个重金属的含量,分析测定样品达几万个。这项工作的重要意义在于在全国范围内逐步把空气监测由以常规(SO₂, CO, NO_x, TSP, O₃等)为主的初级阶段推向以有毒有害成分(有毒有机物和金属)为重点的新阶段。50年代~60年代正是这一重大转变的酝酿时期。

(2)在50年代基础上,在全国50多个大中城市开展了对常规项目的长期监测。这项工作的开展积累了大量原始数据和背景资料,为美国制定环境空气质量标准奠定了基础。

(3)在50年代基础上,对光化学烟雾的研究又取得了很大进展。从而对光化学活性气体[NO₂, CO, 甲醛, 非甲烷烃(如乙烯), 卤素等]及汽车尾气的测定成为继常规项目、颗粒物及有机物之后,开拓的又一新领域。这项测定工作尽管在60年代仅限于局部范围,但它却为70年代这些项目在全国范围内的监测打下了基础。对汽车尾气的测定是60年代最后几年开展的,它为从1968年起,在全国范围内实施新型汽车尾气中HC、CO排放标准,并为70年代对汽车尾气中有害成分如NO_x、Pb等控制提供了重要的技术支持。

(4)60年代,美国在一定范围开展了对固定污染源(烟囱)烟气的测定。测定项目有SO₂, TSP, SO₃, NO_x, CO, CO₂, 烃类, PAH, 有机酸, 重金属等。尽管当时许多测定工作是带研究性的,且仅局限于少数城市和地区,但它却填补了空气监测领域的空白。同时也为70年代污染源监测工作的大范围开展,为其标准方法的制定,为污染源排放标准的确定,为有害成分的控制,为污染源的治理提供了基础资料。

(5)60年代初,美国开展了对空气中放射性的

测定,使空气监测的项目和领域进一步拓宽。

(6)这期间还有人从焚烧废物的烟气中定量地鉴定出12种多环芳烃化合物(PAHs)。

(7)空气监测技术有较大进展,向仪器化方向大步迈进。60年代正是分光光度法的全盛时期,紫外—可见光分光光度计承担了许多项目的测定工作。气相色谱仪从60年代起也得到越来越多的应用。有机气体、有机蒸气以及颗粒物中有机成分的测定,主要由GC完成。荧光分光光度计用来分析多环芳烃起了重要作用。还有电化学的安培法测氧化剂,测定放射性的各种检测器和计数器,红外法测CO,也都得到应用。高效液相色谱仪(HPLC),原子吸收分光光度计(AA),是60年代中期引进大型实验室的。飘尘及SO₂的自动分析仪也用于空气自动监测站。挥发性有机物的采样和富集技术,随着GC的广泛应用,发展很快。采用固体吸附和冷阱技术进行富集,使GC法测定有机物的检出限达到了 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 级。在分析测定苯并(a)芘(Bap)和PAHs的过程中,应用薄层色谱法和层析柱法对样品进行分离,收到了满意的效果。

遥感技术也从60年代中期引入环境空气监测。付立叶变换红外光谱仪,激光雷达,拉曼光谱等先进技术^[8],也用来监测环境空气中的污染物。

(8)全国空气监测网站得到了较大发展,1964年美国空气监测中心已发展到40多个。1960年美国卫生部考虑用自动监测系统取代人工调查网。1964年纽约市首先使用空气连续自动监测系统。1969年美国在13个空气质量控制区设置了13个空气自动监测站,对SO₂和飘尘两个项目进行自动连续监测。

(9)标准方法。从1968年起,ISC开始推出一些标准方法。至1969年底,ISC共制定24个标准方法(试行),分别用于烃类,其他有机物(如醛、酚、甲硫醇等),CO,卤素及含卤化合物,金属,NO_x及氧化剂,放射性,硫化物等项目的测定。这些方法大多从1969年4月份起,陆续在美国公共卫生协会的期刊《J Health Laboratory Science》上刊登过。这24个试行的标准方法大多来自一些知名协(学)会制定的行业标准。如ASTM(美国材料和检验学会),APCA,ASME,AOAC(官方分析化学家协会)等等。一些行业标准方法在经过ISC下属的专业分会推荐、审查后,再由ISC批准,便上升为全国统一的标准方法(试行)。

这 24 个试行的标准方法是有史以来美国在空气监测领域第一套全国性的、有权威的、指令性的标准方法^[9], 它的产生把美国空气监测推向一个新阶段。

1968 年以前, 美国在空气监测领域只有几套行业标准。它们是 ASTM 系列, 只有相关的 14 个方法; ACGHI 系列只有 18 个相关的方法, 只适用于工业卫生领域; APCA 系列(空气污染测量委员会)只适用于空气污染源的监测; ASME(美国机械工程师学会)系列也仅适用于烟气和废气的分析测定。此外还有一些地方标准, 如加州所制定的一些方法, 以及期刊所提供的一些方法, 如:《J Anal Chem》,《J Ameri Chem Society》,《J Air Poll Control Assosiation》(空气污染控制协会, 1951 年创刊),《J Air & Water Pollutant》(空气和水污染物, 1957 年创刊),《J Occupational Hygiene》(职业卫生, 1957 年创刊), 等等。

(10) 测定数据的质量。50 年代以来, 美国空气监测虽然开展了许多工作, 获取了不少数据, 但这些数据的质量仍未达到能够进行量化的控制和解释的水平。首先应指出的是: 当时无全国统一的标准方法, 而用不同的方法测定的数据是无法保证其可比性的。而可比性是数据质量的重要指标之一。第二点必须清楚地看到: 当时采用的标准方法, ASTM 系列, ACGHI 系列, APCA 系列, ASME 系列等, 皆属于行业标准。这些标准方法大多只有原理、灵敏度、测定范围、干扰问题、仪器、试剂、操作步骤、计算公式等内容, 而方法的重要性能指标(误差范围——特别是准确度、精密度)一项, 往往是空白。这也恰恰反映出当时测定工作不够多, 数据的收集积累不足, 无法进行有意义的汇总与统计分析。用这些方法测定的数据也就没有大家认可的一个误差范围, 数据的质量无法保证。

ISC 从 1968 年至 1969 年先后推出全国统一的标准方法(试行)24 个。这对控制数据的系统误差, 保证数据的准确度和可比性, 提高测定数据的质量起了重要作用。但这些方法绝大多数都没有经过 10 个以上的实验室间的验证, 只是在收集、汇总、研究大量研究报告的基础上, 对有关数据进行了统计分析, 对一些方法的准确度、精密度、回收率给出了具体数据, 尽量充实了误差范围的内容, 使方法向成熟的阶段迈进。另外, 60 年代末, ISC 并没有明确地提出 QA, QC 的概念, 没有明确提出质

量控制系统的理论和配套的操作程序及完整的物质支持条件等。所有这些因素的综合作用和影响, 决定了 60 年代末在空气监测领域, 测定数据的质量已逐步迈向对误差进行定量控制的新阶段, 但与代表性、完整性、准确性、精密性、可比性的要求仍有一定的差距。

3.2 水质监测

3.2.1 背景

进入 50 年代美国水体污染状况日益严重。随着城市人口的骤增, 特别是化工、石化、农药等工业的快速发展, 城市污水、工业废水的排放量持续增长, 数量巨大的有毒有害物质进入水体, 超过了水体的纳污容量和自身的净化能力, 造成了不可逆转的危害。到 60 年代中期, 这种恶性的积累效应终于爆发。许多城市河道已变成了臭水沟, 湖泊富营养化相当严重与普遍, 全国各大水系(河流、湖泊)都受到了不同程度的污染, 公共水体及城市和工矿企业的供水水源已受到严重威胁, 许多水体溶解氧迅速减少甚至消耗殆尽。当时水体污染的特点是以有机物污染最突出, 特别集中在氨氮、油、TSS、COD、BOD、酚类等项目上。在这种形势下, 控制水质进一步恶化已刻不容缓, 全民要求政府立即采取有效措施, 从根本上改变这种状况。

1956 年美国政府批准了第一个“水法”。该“水法”只是笼统地要求控制水污染, 而未提出具体目标和要求。但它开创了联邦政府对建设城市污水处理设施给予拨款的历史, 只是拨款金额有限, 1961 年仅为 5 000 万美元, 1965 年国会对“水法”作了某些修订, 要求各州花一年多的时间于 1967 年前制定出所有州际水体在各自范围内的水质标准。试图以这种水质标准作为控制点源排污的依据。但由于当时对制定水质标准的工作认识肤浅, 根本无法完成法规提出的任务。这就导致了 60 年代末试图以受纳水体的水质标准为依据来确定排放标准, 以此来控制污染排放的设想无法实施而流产。

水污染的治理, 自进入 50 年代后, 较 40 年代有一定进展, 但效果不大, 这种状况是造成水污染日益恶化的另一个主要原因。尽管 60 年代, 美国已确立以治为主的方针, 并设有专门机构致力于污水治理的专业化研究, 且许多种治理技术已日益成熟, 但由于没有强制性的限制排污的法律、法规作支持, 再加上经费不足, 管理措施不力, 致使直到 60 年代末, 工

业废水和城市污水处理厂建设发展缓慢,数量和规模有限,污水处理率低,从而导致控制氨氮、TSS、BOD 等主要污染指标的努力遭到失败。

3.2.2 监测概况

50 年代~60 年代,在美国水质监测的百年历史上属于平稳发展期。在 20 世纪的前半期,水质监测同空气监测相比,不仅开展早,发展快,影响大,工作范围广,而且测定项目多,覆盖面宽,在全国范围内进行得轰轰烈烈。但自 1950 年开始,直至 60 年代末的这 20 年,水质监测发展的势头从宏观上看开始变缓,进展的幅度也远远不及空气监测的幅度大,但它还是在不断前进,取得了一些有目共睹的进展。其概况是:分析项目在不断增加,监测工作开展范围有一定拓展,监测力度有所加强,实验室的数量有一定增加,规模有一定的扩大。特别是在先进技术和现代分析手段的应用方面,在测定数据的质量保证方面取得了令人振奋的突破性进展。

(1) 分析项目不断增加。分析项目是反映一个国家水质监测水平的主要标志,分析项目增加的速度是反映水质监测发展程度的晴雨表。这 20 年,水质测定内容新增了 4 类,连同其他新充实的项目合在一起共计增加了十几项。以《水质标准检验法》的第 10 版(1955 年),第 11 版(1960 年),第 12 版(1965 年),同第 9 版(1946 年)对比,可以清楚地看到这种增长。新增的 4 类是:①放射性检验(总 α , 总 β , ^{90}Sr , ^{226}Ra)。②含氯农药。③铁细菌和硫细菌的鉴别。④工业废水对鱼类的急性毒性影响的生物评价。此外原来的各大类中的项目也有所增补。主要有:有机物类新增了总有机污染物、表面活性剂等;非金属无机物类新增加了 O_3 ; 金属类新增了镉、锂;等等。特别是放射性检验拓展了水质监测的一个新领域,含氯农药的测定把水质监测引向更深的层次。50 年代末含氯农药在美国开始大量使用,它在土壤中的残留物经地表径流,最终进入水体。它仅仅使用了 20 年,但其产生的危害却已经持续了近半个世纪。对含氯农药这类具有“三致”毒性的有机物的检测,尽管 60 年代刚刚开始,但它却开辟了从水体中测定浓度低,但毒性大,化学性质稳定的有毒有害有机物的新领域,大大地丰富和充实了水质检测的内容。

(2) 监测范围不断扩大,力度有所加强。随着水污染范围的不断扩大,污染程度的日益严重,水质监测的任务越发艰巨。而当时没有法律强有力

的支持,经费不足,能力有限。这种形势使水质监测面临着严峻的挑战,同时也为它的迅速发展带来了巨大的潜在机遇,这就决定了 50 年代~60 年代水质监测基本上是以自发的、被动的、非政府行为的方式向前发展的。

污染范围扩大,监测范围也在扩展;污染程度加重,监测力度也在加大。这是当时水质监测发展的总趋势。尽管客观条件使人们力不从心,但人们还是在三条战线作了力所能及的工作。①继续开展对工业废水、城市污水、被污染水体、污水处理厂排水、污泥、底泥的监测。②加强对供水,特别是工业用水监控工作。③加强对未被严重污染的天然水、公共水体和全国各大水系的监测。巨大的工作量不可能使水质监测工作面面俱到,各项工作也难以都作得很细,但人们还是抓住重点和要点,尽量提高工作效率。如当时全国各大水系的监测情况是:50 年代,各大水系的监测工作仅限于河流的几个断面,监测频率从每月数次到每日数次,大型湖泊若水质较为稳定,每年只监测三四次。监测方法多系人工操作。如对密苏里河的监测在 1958 年时建立了 44 个水质监测站点,初步形成了水质监测网。1966 年,美国安装了第 1 个水质自动电化学监测站,为推进全国各大水系的广泛监测提供了技术支持。

(3) 实验室的建设不断加强。在全国范围内,对各州际水系、天然水体、各纳污水体和受污染水域监测工作的不断开拓;对工业废水、生活污水及污水处理厂排水监测的不断加强;对公共水体、工业用水、地下水监控力度的加大,水质实验室面临着一个巨大的发展机遇,但因国家未对污染源的排放建立强制性的限制法规,也未建立相应的排放标准,使水质监测的大市场不能立即形成,这种状况制约了实验室的发展速度。但这 20 年,水质实验室、水质监测站的数量、装备和能力还是以常规速度不断发展与提高,只不过未达到那种突破性的、爆炸性的发展状况。

(4) 分析手段更新换代。积极应用先进技术努力装备现代化的分析仪器是美国环境监测一直遥遥领先于其他国家的重要原因之一。50 年代~60 年代正是紫外—可见光分光光度法的全盛时期,分光光度法成为分析化学的首选方法,传统的化学法受到了分光光度法的强烈冲击,在许多项目的分析中化学法逐步被分光光度法取代,分光光度法在水

质分析测定中已占据首要位置。与此同时其他仪器法也逐步进入水质监测领域。从《标准检验法》第 11 版和第 12 版人们可以清楚看到这一趋势。GC 法已用来测定含氯农药和消化污泥气体; 光谱法用来测碘、镁和酚类; 电位滴定法用来测硼、氯化物、酸度; 电流滴定法用来测余氯; 红外分光光度法用来测阴离子表面活性剂; 火焰光度法用来测金属锂、钠、钾、锶; 极谱法用来测重金属铜、铅、镍、锌; 原子吸收分光光度法(AA) 尽管尚未纳入正式标准方法, 但在污水中金属的测定中, 得到一定的应用。自动分析仪已商品化, 其中最典型的自动电化学水质监测站在美国已于 1966 年投入运行。

(5) 数据质量可靠性大幅度提高, 基本上达到量化控制水平。《标准检验法》从 1955 年第 10 版起, 就引进准确度、精密度、重复测定、校准试验、加标回收率等概念。准确度和精密度是评价测定数据质量最重要的两大指标。准确度是反映分析测量体系的系统误差的重要指标, 它决定着测定数据的可靠性。精密度表示重复测定结果相互接近(离散)程度, 同时也是测定结果重现性和可靠性的重要标志。准确度和精密度结合在一起, 是评价测定数据质量可靠性的最终的最直观的依据。重复测定是为了保证操作处于受统计的控制之中, 即通过重复测定获得的数据可用数理统计的方法进行处理, 计算出测量系统存在的随机误差即精密度。校准试验则是评价测定数据准确度的可靠手段之一。加标回收率测定是校准试验最常用的一种方法, 当它与重复测定相合时, 则是确定一个分析方法的精密度、准确度最有效、最常用的科学方法。

《标准检验法》第 10 版还提出用加标回收率测定、重复测定、标准样品测定、标准参考物质测定及数据质量控制卡等方法, 测定并控制分析过程中的误差, 以保证测定系统处于受控状态。为保证上述概念的应用和上述方法的实施, 《标准检验法》第 10 版还推出许多标准程序, 如校准曲线绘制程序, 重复测定程序, 加标回收率测定程序, 仪器校准程序等, 确保了数据误差控制目标的实施, 保证了数据误差控制原理的可操作性。

《标准检验法》第 10 版还有一个重大突破, 就是每个分析方法都给出了相应的精密度、准确度的数值范围。能够确切给出精密度和准确度, 这是该分析方法成熟的标志。精密度和准确度是一个分

析方法性能的重要指标, 它给人们提供了一个判断测定数据质量可靠性的标准和依据。

进入 60 年代, 水质监测质量控制技术又有所发展。《标准检验法》第 11 版(1960 年) 提出了校准曲线必须在每天工作之前进行校核。1965 年推出的第 12 版, 又新增了自我评价部分(相当于后来第 14 版(1976 年) 中的质量控制部分), 包括实验室内的自我评价和实验室间的相互评价。前者又包括标准样品(后来发展成专用的 QC 标样) 对实验室的能力进行定期自我检验; 用标准参考物质(或标准物质) 对操作者进行个人能力评价及对分析方法的性能评价。后者为实验室间的比对、考核, 为提高实验室的群体水平和实验室间的合作, 为分析方法的协作验证打下了坚实的基础。

特别指出的是《标准检验法》第 12 版中的全部分析方法都曾在 12~45 个档次(能力) 不同的实验室间进行了协作验证。验证是采用了多种不同基体的水样, 这样所得到的精密度和准确度具有较广泛的代表性。这同第 10 版中几乎全部分析方法只有试剂水, 且只是在一个实验室测得的精密度和准确度相比, 更具有科学性、普遍性和可操作性。另外分析方法中精密度、准确度的表示方式也有很大改进。第 10 版中的分析方法给出的精密度和准确度是用标准偏差和标准误差来表示的, 这是因这这些分析方法只在一个实验室中进行验证; 第 12 版中的分析方法由于经过了实验间的协作验证, 因此精密度和准确度分别用相对标准偏差和相对标准误差来表示。这样精密度和准确度可以构成一个置信区间(95%), 表达方式更加科学、明了、实用。

50 年代~60 年代水质监测的数据质量可靠性上了一个新台阶, 达到了量化可控水平。但总的来说仍有一定的局限性。《标准检验法》第 12 版也未正式提出质量保证/质量控制的术语, 因此谈不上确立质量保证的总体概念、框架及如何来实施的总体规划 and 设想, 也谈不上确立全过程的质量控制的概念、原理及相应配套的 implements; 另外, 鉴于 50 年代~60 年代的物质条件, 特别是各类标准物质不完全配套等, 因此 50 年代~60 年代, 水质监测测定数据的精密度、准确度的可靠性能得到有力的保证。但其代表性、完整性、可比性还有待进一步商榷和提高。

(未完待续)

本栏目责任编辑 聂明浩