

大气中二氧化硫六种检测方法 30 组配对的相关与回归

郑 洁

(北京市卫生防疫站)

近年来由于环境监测科学技术的迅速发展,各种毒物的检测方法日益增多。二氧化硫作为评价工业和生活综合污染指标,至今仍占重要位置,而其检测方法也很多。用不同的方法所得来的数据能否进行比较和综合分析,从而对环境污染作出科学的评价?本文就这一问题对同一样品进行了六种方法的检测,并将这六组数据按排列组合方法配成 30 对配对做了相关与回归分析。结果表明,不同检测方法对同一样品的检测值差异显著;不同检测方法对同一样品的检测值呈正相关;不同方法的检测数据有着相互依存的关系,即有着可以相互换算的参数^[1]。

实 验 与 方 法

一、研究目的与仪器

为了对不同检测方法所得数据进行分析比较,我们采用下列六种仪器检测大气中 SO_2 :

(1) 双瓶吸引法(以下简称双瓶);(2) CD-1 型便携式大气采样器(北京产品,简称 CD-1);(3) CDSO_2-1 便携式大气 SO_2 检测仪(天津产品,简称 CDSO_2-1);(4) UL-TRAGAS- $\text{U}_3\text{S}\cdot\text{SO}_2$ 气体分析测量装置(西德产品,简称气分);(5) Beckmen 大气自动监测车(美国产品,简称 Beckmen);(6) SQ 75 型 SO_2 自动测定仪(北京样机,简称 75 型)。

我们对所得数据进行统计学处理,以求找出六种方法间相互换算参数。

六种方法所用仪器、工作原理、灵敏度及工作条件见表 1。

二、实验与浓度值索取方法

表 1

仪器名称	双瓶	CD-1	CDSO_2-1	气分	Beckmen	75 型
工作原理	用虹吸法采气体样品入多孔筛板吸收管。对品红比色法分析	膜泵抽气样品入多孔筛板吸收管。对品红比色法分析	库伦法	电化学法	库伦法	库伦法
灵敏度	$0.4\mu\text{g}/5\text{ml}$	$0.4\mu\text{g}/5\text{ml}$	$0.02\text{mg}/\text{M}^3$	$0.01\text{mg}/\text{M}^3$	$0.05\text{mg}/\text{M}^3$	根据测定时间推算浓度值
工作条件	日常监测使用的正常运行器材。人工操作,按正常计时法,于每小时零分开始以每分钟 5 升流速采样 20 分钟	同左	日常监测使用的正常运行仪器。以每分钟 5 升流速昼夜连续自动检测,通过二次仪表记录浓度值。采用每小时零分开始后 15 分钟内的平均浓度值	日常监测使用的正常运行仪器。以每分钟 630 毫升流速,昼夜连续自动采样,通过计算机打字,采用每小时零分开始后 15 分钟内的平均浓度值	同 CDSO_2-1	75 型样机。人工操作,按正常计时法,于每小时零分开始以每分钟 5 升流速采样 20 分钟内的平均浓度值

将双瓶、CD-1、CDSO₂-1、气分、75 型放入 Beckmen 监测车内,每种仪器的进样口通过枝管与 Beckmen 总进样管道相通,作为同一样品昼夜连续采样测定。

为了避免人为误差,固定专人化验样品,现场仪器由专人操作。为了使各种方法所得数据能够相互比较,我们均按正常计时法于每小时开始后的前 15—20 分钟采样,取其平均浓度值做为该时间的同一样品,如早 7 点的样品,是 7 点至 7 点 15 分或 7 点 20 分连续采样求出平均浓度值,再作比较。余此类推。

结 果 与 应 用

一、正态检验结果

在进行统计处理之前,我们首先弄清楚这些数据是呈怎样状态分布的,是常态分布,即曲线呈钟形对称,适于用常态统计方法,若呈偏态分布,即曲线峰向左或向右偏,适于用对数正态统计方法^[1,2],这样得到的结果准确性较高,正态检验结果见表 2。

从 g 结果看,说明这六组计量资料均为偏态分布,除 75 型为正偏态外($g = 0.044$),其它五组均为负偏态分布(即众数大于均数,峰向右偏)。对于偏态资料适于用对数正态统计方法,因此我们又将各方法的原始浓度值

变换成相应的对数值,进行下一步一系列统计处理。

二、均数($\bar{g}$)、标准差(S_g)及 95% 可信限

如表 3 所列,用这六种方法检测同一样品的结果($\bar{G}$)并不相同,有的相差较小,如 CDSO₂-1 与气分两种方法测得的几何均数相近;有的差距较大,如 CD-1 与 CDSO₂-1。经做几何均数差的显著性检验,通过 95% 可信限的分析,六种检测方法相互间在 0.05 水准上相差显著。这种显著差异不是偶然造成的,是由于检测方法不同所致。为了寻求用六种方法对同一样品测得的一系列浓度值相互关系以及自变与因变的依存性,即能否从某种实测数据推导出其它五种方法所测得的数据,我们又进一步做了相关与回归分析。

三、相关、回归等参数结果及应用

从表 4 看出各配对相关系数 r 值均在 0.7 以上,且均为正值,说明各配对方法间高度相关,即一种数值增加另种数值也明显地增加;回归系数(b)及回归系数的显著性测验(T_b)均非常显著,这说明各配对 X (自变量)与 Y (因变量)之间有着非常明显的直线关系。此关系即表中所列回归方程式,可从六种中任何一种实测值换算出其它五种的相应值来。例如 1972 年在某地采用双瓶吸引

表 2 六种方法所获数据的 g 检验结果

检测方法	双瓶	CD-1	CDSO ₂ -1	气分	Beckmen	75 型
样品数	65	65	65	65	65	65
g 值	-1.0764	-0.6911	-0.9864	-1.2825	-0.7557	0.0447

注: g 为统计学上的参数符号。在此用 g 来测验对称性或偏态,当 $g = 0$ 时,说明该组数据呈正态分布,当 $g > 0$ 或 $g < 0$ 时,则数据呈正或负偏态分布。

表 3

检测方法	件数	几何均数 (mg/M ³) $\bar{g}$	几何标准差 S_g	95% 可信限 $\bar{g} \pm 2S_g$
双瓶	65	0.070	0.006	0.068—0.072
CD-1	65	0.035	0.008	0.033—0.037
CDSO ₂ -1	65	0.150	0.003	0.148—0.152
气分	65	0.147	0.003	0.145—0.149
Beckmen	65	0.089	0.003	0.087—0.091
75 型	65	0.183	0.002	0.181—0.185

表 4 30 组配对的回归方程

序号	配对名称 X (自变量) $\rightarrow$ Y (因变量)	件数	T 值 (两均数的)	相关系数 r	回归方程式 $\hat{Y} \text{ (mg/M)} = a + bX$	回归系数标准误差 $\pm sb$	回归系数显著性 T_b
1	双瓶—CD-1	各 65	31.0315	0.8	$\hat{Y} = -0.005 + 0.574X$	± 0.0562	11.2058
2	双瓶—CDSO ₂ -1	各 65	47.8072	0.9	$\hat{Y} = 0.072 + 1.113X$	± 0.0799	13.9266
3	双瓶—气分	各 65	45.6505	0.8	$\hat{Y} = 0.073 + 0.90X$	± 0.0759	11.9735
4	双瓶—Beckmen	各 65	11.3123	0.8	$\hat{Y} = 0.037 + 0.739X$	± 0.0612	12.0854
5	双瓶—75 型	各 65	19.6208	0.8	$\hat{Y} = 0.118 + 0.938X$	± 0.0845	11.0960
6	CD-1—CDSO ₂ -1	各 65	84.1826	0.8	$\hat{Y} = 0.103 + 1.343X$	± 0.1407	9.5390
7	CD-1—气分	各 65	81.6348	0.8	$\hat{Y} = 0.110 + 1.125X$	± 0.1248	9.0128
8	CD-1—Beckmen	各 65	44.3364	0.7	$\hat{Y} = 0.059 + 0.871X$	± 0.1063	8.1973
9	CD-1—75 型	各 65	88.0364	0.8	$\hat{Y} = 0.140 + 1.230X$	± 0.1262	9.7450
10	CDSO ₂ -1—气分	各 65	2.01929	0.9	$\hat{Y} = 0.032 + 0.762X$	± 0.0478	15.9350
11	CDSO ₂ -1—Beckmen	各 65	37.6604	0.9	$\hat{Y} = -0.002 + 0.605X$	± 0.0413	14.6252
12	CDSO ₂ -1—75 型	各 65	67.6198	0.9	$\hat{Y} = 0.056 + 0.845X$	± 0.0393	21.4874
13	气分—Beckmen	各 65	35.4703	0.8	$\hat{Y} = -0.008 + 0.665X$	± 0.0582	11.4246
14	气分—75 型	各 65	65.4037	0.9	$\hat{Y} = 0.050 + 0.908X$	± 0.0686	13.2267
15	Beckmen—75 型	各 65	147.8110	0.9	$\hat{Y} = 0.084 + 1.112X$	± 0.0867	12.8258
16	CD-1—双瓶	各 65	同序号 1	同序号 1	$\hat{Y} = 0.032 + 1.086X$	± 0.1064	10.2058
17	CDSO ₂ -1—双瓶	各 65	同序号 2	同序号 2	$\hat{Y} = -0.032 + 0.678X$	± 0.0487	13.9266
18	气分—双瓶	各 65	同序号 3	同序号 3	$\hat{Y} = 0.042 + 0.765X$	± 0.0639	11.9735
19	Beckmen—双瓶	各 65	同序号 4	同序号 4	$\hat{Y} = -0.014 + 0.945X$	± 0.0782	12.0854
20	75 型—双瓶	各 65	同序号 5	同序号 5	$\hat{Y} = -0.059 + 0.705X$	± 0.0635	11.0960
21	CDSO ₂ -1—CD-1	各 65	同序号 6	同序号 6	$\hat{Y} = -0.031 + 0.440X$	± 0.0461	9.5390
22	气分—CD-1	各 65	同序号 7	同序号 7	$\hat{Y} = -0.039 + 0.501X$	± 0.0556	9.0128
23	Beckmen—CD-1	各 65	同序号 8	同序号 8	$\hat{Y} = -0.018 + 0.592X$	± 0.0723	8.1973
24	75 型—CD-1	各 65	同序号 9	同序号 9	$\hat{Y} = -0.055 + 0.489X$	± 0.0502	9.7450
25	气分—CDSO ₂ -1	各 65	同序号 10	同序号 10	$\hat{Y} = -0.004 + 1.052X$	± 0.0660	15.9350
26	Beckmen—CDSO ₂ -1	各 65	同序号 11	同序号 11	$\hat{Y} = 0.036 + 1.278X$	± 0.0874	14.6252
27	75 型—CDSO ₂ -1	各 65	同序号 12	同序号 12	$\hat{Y} = -0.041 + 1.042X$	± 0.0485	21.4874
28	Beckmen—气分	各 65	同序号 13	同序号 13	$\hat{Y} = 0.056 + 1.015X$	± 0.0388	11.4246
29	75 型—气分	各 65	同序号 14	同序号 14	$\hat{Y} = -0.002 + 0.810X$	± 0.0613	13.2276
30	75 型—Beckmen	各 65	同序号 15	同序号 15	$\hat{Y} = -0.030 + 0.650X$	± 0.0507	12.8258

法采测的大气中二氧化硫浓度值为 0.08、0.13、0.45 毫克/米³……, 1975 年在同一地点相应时间用 CDSO₂-1 型所测得的浓度值为 0.10、0.20、0.45 毫克/米³……, 要评价这两年环境污染趋势, 把两种方法得来的数据直接比较是不行的。应首先把双瓶法测得的浓度值变成用 CDSO₂-1 采测的浓度值, 然后才能进行污染比较, 通过本文推导出的公式, 可完成此项任务。具体做法是: 查表 4 序号 2, 即双瓶—CDSO₂-1, 再在其横行找到回归方程式 $\hat{Y} = 0.072 + 1.113X$, 分别将 0.08、0.13、0.45 毫克/米³代入式中之 X , 则换算出用 CDSO₂-1 检测的相应浓度值为 $\hat{Y}_{0.08} = 0.16$ 毫克/米³、 $\hat{Y}_{0.13} = 0.22$ 毫克/米³、 $\hat{Y}_{0.45} = 0.57$ 毫克/米³ 然后才适宜与 1975 年用 CDSO₂-1 测得的浓度值相比。或者将用 CDSO₂-1 检测所得的浓度值, 换算出用双瓶采测的浓度值, 代入表 4 序号 17, 即 CDSO₂-1——双瓶, 则得 $\hat{Y}_{0.10} = 0.04$ 毫克/米³、 $\hat{Y}_{0.20} = 0.10$ 毫克/米³、 $\hat{Y}_{0.45} = 0.31$ 毫克/米³, 然后与双瓶测得的数值相比才有意义。若不经变换, 而直观比较, 只能得出 1975 年的浓度均高于 1972 年, 但实际正相反。

讨 论

1. 以上工作是在北京市二氧化硫污染严

重月份(1975 年 12 月), 在一般污染地区进行的, 因大气中某种物质的浓度除因检测方法不同有差异外, 其绝对浓度值受气象影响也很大, 又因在环境监测中该项研究在国内报道不多, 为了证实上述研究结果的准确程度, 我们又于 1977 年 1 月, 即我市二氧化硫污染高峰月份, 在污染较严重地区进行了几昼夜 CD-1 与 CDSO₂-1 两种方法的对比观测, 各自与理论值比较, 经 χ^2 检验, CD-1 的实测值与理论值比较, $\chi^2 = 13.7419$ (自由度 $df = 69$); CDSO₂-1 的实测值与理论值比较, $\chi^2 = 2.3545$ (自由度 $df = 69$), 说明两者的实测值与表 4 所列有关回归方程换算出的理论值差别不显著, 这样换算出的数据不单在理论上而且在实际上也是可行的。

2. 上述回归分析适用于按各仪器使用要求范围内进行检测工作所获取的数据, 可据文中所列回归方程相互推导。但大气中有害物质的浓度除了与采测方法有密切关系外, 还与气象条件, 建筑群与采样点位置关系等多方面因素有关, 因此这仅是初步摸索, 还需更进一步探讨。

主 要 参 考 文 献

- [1] 郭祖超等编, 医用数理统计方法, 人民出版社, 1963 年。
- [2] 北京医学院卫生系卫生统计教研组, 关于偏态资料确定正常值范围的统计方法。

海洋湖沼环境污染学术讨论会在广州召开

中国海洋湖沼学会、中国环境科学学会和中国科学院环境科学情报网委托中国科学院海洋研究所、水生生物研究所和南海海洋研究所筹备召开的“海洋湖沼环境污染学术讨论会”, 于 1981 年 3 月 17 日至 21 日在广州市举行。出席会议的有中国科学院、高等院校、国家海洋局、水产系统、部分省市环境保护研究机构等共 61 个单位 80 名代表。

会议期间共交流论文(或摘要) 134 篇, 其中大会报告 25 篇, 分组报告 17 篇。这些报告包括海洋湖沼水环境科学中基础理论、应用研究等方面的内容, 从不同侧面介绍有关海洋湖沼环境保护方面的成果, 分析海洋湖沼水环境科学的现状和未来。代表们对在防治水域污染、开展水环境保护的科研工作中如何抓住几个重大的、急待解决的关键问题, 统筹规划、集中力量、搞好协调、尽快做出成果, 进行了热烈的讨论并提出很好的建议。

为加强国内外的学术交流, 促进海洋湖沼环境科学的发展, 会议决定成立中国海洋湖沼学会下属的二级学会——中国海洋湖沼学会水环境学会(简称“中国水环境学会”)。

(本刊讯)