木、花草,使鸟类一年四季有食物可取,同时在繁殖季节还应组织青少年悬挂人工鸟箱,招引益鸟,严禁猎杀、掏窝取蛋和捕杀过路迁涉鸟。第二,向广大青少年广泛进行生态学、环境科学和鸟类学基本知识的普及教育,使他们懂得植树造林,保护森林、水面及鸟类就是保护环境,树立人人爱鸟、护鸟,保护国家生物资源的新风尚。第三,在规划城市和农田建设时应吸收生态学、鸟类学、农学及环保部门的科技工作者参加,以便作规划时考虑保护城市生态系统的问题。第四,制定城镇

益鸟保护法。

主要参考文献

[1] 黄震等,武汉大学理科季刊,2(2),115(1932).
 [2] 胡鸿兴,唐瑞昌,武汉大学学报,2,27(1963).
 [3] 胡鸿兴,动物学杂志,3,108(1965).
 [4] 胡鸿兴,动物学杂志,6,277(1965).
 [5] 胡鸿兴等,武汉大学学报,2,97(1980).
 [6] 胡鸿兴等,武汉大学学报,4,94(1981).
 [7] 胡鸿兴等,全国鸟类学会第二次年会论文摘要,1982(待发表).
 [8] 庄德辉,李建秋,湖北省动物学会学术讨论会论文摘要,1982.

环境标准参考物质定值中测量数据的统计处理

韩 永 志

(中国计量科学研究院标准物质研究所)

环境标准参考物质(以下简称 SRM)为检验分析方法准确度、分析仪器的校准以及分析水平的提高提供了可靠依据,它是环境监测中必不可少的实物标准。近十几年来在国际上环境 SRM 的制备和使用得到了迅速发展,近几年我国环境 SRM 的研制和应用也有很大进展。

环境 SRM 在环境监测中所以能起这样大作用是由于它的一个或多个特性能被准确地测定。确定 SRM 的特性值,即 SRM 的定值,一般有四种方法可供选择^[1]: (1)绝对测量法; (2)两种以上不同原理的准确可靠的方法; (3)多个实验室用准确可靠的方法协作定值; (4)二级 SRM 直接与一级 SRM 比较的方法。环境 SRM 多是采用第 2 种和第 3 种方法进行定值,因此在实验数据统计处理中就会遇到如何处理一组实验观测值和如何处理多组实验观测值以及如何表示测量结果等问题。本文试就这些问题进行初步探讨。

一、一组实验观测值的处理

当我们对环境 SRM 的某个特性量进行测量时,无论我们测量得多么仔细,运用多么精密的仪器,使用多么可靠的方法,测量本身都不可避免地具有误差。假设一个分析工作者用某一种分析方法对 SRM 的某一特性量做出一组等精度测量,测得数据为:

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

对这一组数据我们应该给出哪些基本信息呢?应该如何处理这组数据呢?

1. 算术平均值是一组测量值的最佳值:在数理统计学中表示一组数据集中位置的特征数经常用算术平均值来表示,算术平均值

$$\text{为 } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}.$$

2. 标准偏差是表示测定精度的好方法:在数理统计学中表示一组数据离散程度的特

征数通常用标准偏差来表示, 在有限观测次

数中, 标准偏差为
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$
, 称

$\frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$ 为相对标准偏差或变异系数。

3. 可疑数据取舍准则的选择: 在一组测定值中, 若发现某一测定值明显地比其余的测定值大得多或小得多, 对于这样的测定值必须首先设法寻找其出现的原因, 不能轻易地舍去。如果不能从实验的过程中判别其出现的原因, 可按统计方法来判别。统计方法判别可疑值的准则很多, 如拉依达 (Райта) 准则、肖维勒 (Chauvenet) 准则、格拉布斯 (Grubbs) 准则、罗马诺夫斯基 (Ромаловский) 准则、狄克逊 (Dixon) 准则等。我们采用某一准则, 一方面要求该准则具有统计学的合理性, 另一方面要尽可能简便且能和国际标准统一。下面简要介绍拉依达准则和狄克逊准则。

拉依达准则是目前使用较多的一个准则, 该准则规定: 如果对某测量值 x_p , 有残差 $U_p = X_p - \bar{x}$, 当 $|U_p| > 2s$ 时, 则认为 x_p 含有粗大误差, 应被剔除。这个准则的依据是, 如果观测值服从正态分布, 则残差大于两倍标准偏差的测定值的出现概率只有 5%, 即平均每 20 次测定中出现一次。而通常测定只进行几次, 故出现大的残差的可能性理应很小, 而如果出现了就应作为粗大误差被舍去。可以看出这个准则使用起来比较简便, 无须查表。不难证明, 采用 $2s$ 标准当测量次数在 5 次以内时, 不能剔除任何可疑数据。因此拉依达准则应在测量次数较多时方可使用。

狄克逊准则规定: 将 n 次测量数据按由小到大顺序排列得:

$$x^1 \leq x^2 \leq \dots \leq x^{n-1} \leq x^n$$

按表 1 计算 f_0 值并查出 $f(\alpha, n)$ 值^[2], 若

$f_0 > f(\alpha, n)$, 则应剔除 x^1 或 x^n , 这里

α 为显著性水平(在作统计推断时, 它表示统计推断的可靠程度, 如 $\alpha = 0.05$, 则表明推断的机会不会大于 5%), n 为测量次数。

表 1 $f(\alpha, n)$ 值及 f_0 计算公式

n	$f(\alpha, n)$		f_0 计算公式	
	$\alpha=0.01$	$\alpha=0.05$	x^1 可疑时	x^n 可疑时
3	0.994	0.970		
4	0.926	0.829		
5	0.921	0.719	$\frac{x^2 - x^1}{x^2 - x^1}$	$\frac{x^n - x^{n-1}}{x^n - x^{n-1}}$
6	0.740	0.628		
7	0.689	0.569		
8	0.717	0.608		
9	0.672	0.504		
10	0.635	0.530	$\frac{x^3 - x^1}{x^3 - x^1}$	$\frac{x^n - x^{n-1}}{x^n - x^{n-1}}$
11	0.605	0.502		
12	0.579	0.479		
13	0.697	0.611		
14	0.670	0.586	$\frac{x^3 - x^1}{x^3 - x^1}$	$\frac{x^n - x^{n-2}}{x^n - x^{n-2}}$
15	0.647	0.565		
20	0.567	0.489		

狄克逊准则使用极差法剔除可疑值, 无需事前计算 $\bar{x}$ 及 s , 故使用简便, 近期的许多国际标准中(如 ISO5725—1981、ISO4259—1979、ISO5168—1978 等)均推荐使用狄克逊准则。

4. 测量的不确定度: 用误差限规定的各测量结果的分散特性, 即所谓测量的不确定度。作为测量列中单次测量的不确定度可表示为: $\Delta_x = \pm t_\alpha(n-1) \cdot s$, 这里 $t_\alpha(n-1)$ 为与 α 及测量次数 n 有关的因子, 称为 t 分布的置信系数, 对误差为正态分布, 测量次数足够多($n > 7$), $\alpha = 0.05$ 时, 取 $t = 2$ 。作为测量列算术平均值的不确定度可表示为
$$\Delta_{\bar{x}} = \pm t_\alpha(n-1) \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

概括起来说, 作为一组实验观测值的处理, 在剔除可疑值以后, 要求我们给出如下信息: ① 独立测量的个数, ② 测量的平均值 $\bar{x}$ 及标准偏差值 s , ③ 所要求的显著性水平 α 。由这些信息可以计算出: ① 单次测量的不确

定度, ② 算术平均值的不确定度。

二、多组实验观测值的统计处理

环境 SRM 定值中, 通常采用多种方法或实验室网络的方法进行分析测试。因此我们常常得到 m 组实验数据如下:

单次测量的 标准偏差	测量平均值
$x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n}$	$\bar{x}_1$
$x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2n}$	$\bar{x}_2$
.....	
$x_{m1}, x_{m2}, \dots, x_{mn}$	$\bar{x}_m$

对这样的 m 组数据应如何统计处理呢?

1. 等精度测量情况

如果 m 组实验数据是按照同一方法、同一操作规程得出的, 我们可认为这 m 组数据是等精度的。从这一点出发, 我们可先用柯奇拉 (Cochran) 准则判断这 m 组数据有无哪一组是可疑的, 判断办法为:

$$\text{计算统计量 } C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^m s_i^2} \quad (1)$$

其中 $s_{\max}$ 为 s_i 中最大值

对给定的显著性水平 α , 根据柯奇拉准则的表列值 $C(\alpha, m, n)$ ^[3], 若按 (1) 式算出的 $C \leq C(\alpha, m, n)$, 则无可疑数据组, 若 $C > C(\alpha, m, n)$ 则最大标准偏差的那组数据应作为可疑值弃去。柯奇拉准则的表列值 $C(\alpha, m, n)$ 见表 2。

表 2 柯奇拉准则临界值 $C(\alpha, m, n)$

(仅列出 $\alpha = 0.05$ 时, 详见文献 [3])

$m \backslash n$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	0.9985	0.9750	0.9392	0.9057	0.8772	0.8534	0.8332	0.8159	0.8010	0.7880
3	0.9669	0.8709	0.7977	0.7457	0.7071	0.6771	0.6530	0.6338	0.6167	0.6025
4	0.9065	0.7679	0.6841	0.6287	0.5895	0.5598	0.5365	0.5175	0.5017	0.4884
5	0.8412	0.6838	0.5981	0.5441	0.5065	0.4783	0.4564	0.4387	0.4241	0.4118
6	0.7808	0.6161	0.5321	0.4803	0.4447	0.4184	0.3980	0.3817	0.3682	0.3568
7	0.7271	0.5612	0.4800	0.4307	0.3974	0.3726	0.3535	0.3384	0.3259	0.3154
8	0.6798	0.5157	0.4377	0.3910	0.3595	0.3362	0.3185	0.3043	0.2926	0.2829
9	0.6385	0.4775	0.4027	0.3584	0.3286	0.3067	0.2901	0.2768	0.2659	0.2568
10	0.6020	0.4450	0.3733	0.3311	0.3029	0.2823	0.2666	0.2541	0.2439	0.2353

其次再用狄克逊准则对 m 个平均值进行统计检验, 从而判断有无界外值。

剔除界外值后, 对所有余下数据作如下处理:

测量的总平均值

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{x}_i}{m} \quad (2)$$

测量的总平均值的标准偏差

$$s_{\bar{\bar{x}}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{m(m-1)}} \quad (3)$$

总平均值的不确定度

$$\Delta_{\bar{\bar{x}}} = \pm t_{\alpha}(m-1) \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{m(m-1)}} \quad (4)$$

2. 不等精度测量情况

在实际测量中, 由于客观条件的限制, 不可能都在同一条件下进行重复测量, 或者由于采用精密度不同的多种方法测量同一量, 这样就遇到不等精度测量问题。在寻求被测量的最佳估计值时, 显然不应直接取这些结果的算术平均值, 而应当权衡其轻重得失, 精

密度高的, 测量结果比较可靠的显然应给予更大的重视。通常用一个数 P_n 来表示某一测量结果 x_n 的应受重视的程度, P_n 值愈大, 表明结果 x_n 愈值得重视, 称 P_n 为权。定义 P_n 正比于 $\frac{1}{s_n^2}$, 即权与测量的标准偏差的平方成反比。

对 m 组测量值, 我们得到:

各自平均值 $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_m$

各自单次测量的标准偏差 $s_1, s_2, \dots, s_m$

各自测量次数 $n_1, n_2, \dots, n_m$

各自的权 $P_1, P_2, \dots, P_m$ ($P_i \sim \frac{1}{\left(\frac{s_i}{\sqrt{n_i}}\right)^2}$)

首先我们要判断这 m 组数据的各自平均值之间有无界外值。作统计量:

$$t = \frac{\bar{x}_i - \bar{x}_j}{s(\bar{x}_i - \bar{x}_j)}$$

其中,

$$s(\bar{x}_i - \bar{x}_j) = \sqrt{\frac{s_i^2}{n_i} + \frac{s_j^2}{n_j}}$$

t 是一个自由度为 ν 的 t 分布变量^[4]

$$\nu = \frac{n_i s_i^2 + n_j s_j^2}{\sqrt{\frac{n_i^2}{n_i - 1} s_i^2 + \frac{n_j^2}{n_j - 1} s_j^2}}$$

由给定的显著性水平 α 以及自由度 ν 查出临界值 $t_\alpha(\nu)$, 若算出的 $|t|$ 值小于 t_α 值, 则认为二组数据是相一致的。

经过界外值检验后, 我们可求测量结果的最佳值, 它为加权平均值:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^m P_i \bar{x}_i}{\sum_{i=1}^m P_i} \quad (5)$$

加权平均值 $\bar{\bar{x}}$ 的标准偏差为:

$$s_{\bar{\bar{x}}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m P_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{(m-1) \sum_{i=1}^m P_i}} \quad (6)$$

加权平均值 $\bar{\bar{x}}$ 的不确定度为:

$$\Delta_{\bar{\bar{x}}} = \pm t_\alpha(m-1) \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m P_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{(m-1) \sum_{i=1}^m P_i}} \quad (7)$$

三、定值结果的表示

SRM 定值结果的表示方法, 目前尚不统一, 诸如使用各种形式的不确定度、重复性和再现性、容许限等等来表示测量误差。据美国国家标准有关资料所说^[3], 由于 SRM 研制者要照顾到各种类型用户, 故用单一的形式表示定值结果通常不可能。但是对定值结果的各种信息应尽可能齐全, 结果的表示应明确含义, 以便不同形式的表示之间可以进行比较。

作为表示测量结果应给出的信息有: ① 给定显著性水平 α ; ② 测量次数; ③ 单次测量标准偏差; ④ 测量的平均值。

作为测量结果的表示形式, 可以写成:

$$\bar{\bar{x}} \pm \Delta_{\bar{\bar{x}}}$$

其中, $\bar{\bar{x}}$ 为总的平均值; $\Delta_{\bar{\bar{x}}}$ 为总平均值的不确定度。

参 考 文 献

- [1] Cali, J. P. et al., *The Role of Standard Reference Materials in Measurement Systems*, NBS Monograph 148, pp. 1—18, Washington, D. C. 1975.
- [2] ISO 5725—1981 (E), *Precision of Test Methods—Determination of Repeatability and Reproducibility by Interlaboratory Tests*.
- [3] Dixon, F. J. Massey, Jr., *Introduction of Statistical Analysis*, pp. 438—439, McGraw-Hill Book Co., New York, 1957.
- [4] 张世箕, 测量误差及数据处理, 117—120页, 科学出版社, 1979年。