



空气质量—方法特征

编写说明

扬州市卫生防疫站

一九八五年十一月

编写说明

本标准大部份术语是根据国际标准组织 I S O 6 8 7 9 《关于空气质量的方法特性和基本概念》(I S O 6 8 7 9 — 1 9 8 3) 等效采用。统计解释部分是根据中华人民共和国国家标准 (G B 3 3 6 0 , 1 9 8 4) 《数据的统计处理和解释》。根据这些标准的部份内容,并结合居住区空气质量监测方法的特点采用等效编制。

还参考了国内外出版的与本标准有关的常用概念。

本标准各特性定义大部份均有出处,有的是教科书中大家熟知的,有一部分需要在编制说明中叙述,对部分内容仅说明标准的依据或出处,以下说明提供审议。

1、用于专用术语的编写符号除统计学术语符号采用 1 9 8 4 年实施的国标外,其他符号均等同国际标准 (I S O — 6 8 7 9) 1 9 8 3 年实施符号。

2、本标准 1、2、3 空白值和 1、2、9 报告结果值这两个概念,在国际标准中未列入。

3、本标准1、3、2准确度的定义与国际标准ISO—6879显然不同。不同的是国际标准(ISO—6879)1983年颁发实施认为准确度仅反映出系统误差而不包含随机误差，若按该含义祇能定义为正确度(*certainty*)〔见本标准1、3、1正确度定义，该定义取得于《化学实验与数据处理导论》P. 55，顾庆超编著1984年〕

4、在本标准1、3、8检测限这一节内增补了检出标准及未检出二个内容，在国际标准(ISO—6879)中未列出。为了能与最低检出限的含意区别开来，故本标准列出该二项。

5、本标准所出现“95%的可能性(概率)”这一含意是统计学上的术语，意思是指把握度。95%的可能性即有95%的把握度。

6、本标准所列灵敏度的含意与国际标准化组织(ISO)的解释是等效的。过去多数将灵敏度的定义解释为“分析中所用工作曲线的斜率”认为斜率愈大，灵敏度愈高。故今后监测检验方法中使用灵敏度时应采用本标准。

7、本标准所采用统计解释是参照国际标准 I S O 2 6 0 2 《试验结果的统计解释—均值的估计和置信区间》(1 9 8 0 年第二版) 制订的。

8、所采用的统计检验，是根据监测检验方法的特殊性与分析化学特点编制本标准的允许差，其中包含一般规定和计算方法。

9、本标准所列出的允许差计算方法仅提供公式。由于标准篇幅有限，故未列出计算实例，现以飘尘物内铅含量测定数据为例，给予审议公式时参考。

说明室内允许差 T_2 ；室间允许差 $Y_{2, 2}$ ；标准样允许差 B_2

计算时按试样逐个进行。这里仅列出第 4 号试样的计算过程(本例假定 $K = 2$ ， $m = 2$ ， $\gamma = 2$ ，若 K ， m ， γ 改变数值时，则须用改变后的数值代入公式进行计算。) 其余试样以同样方法计算后，结果一并列入统一表格中，表的格式见表(1)，该表便于进一步计算线性回归和相关系数检验。

10、本标准三种允许差(T_2 ， $Y_{2, 2}$ 和 B_2) 的计算实例。

10、1 列出分析值汇总表

将经过技术审查合格后的数据汇总成表。对第4号试样，各实验室的分析值见表（2）。

数 据 汇 总 表 表 2

分析值 分析值 (x_{ij}) 实验室编号(i) 分析值 编号 (j)	1	2	3	4	5	6
1	1.065	1.081	1.081	1.064	1.107	1.077
2	1.073	1.081	1.077	1.050	1.077	1.077
3	1.080	1.090	1.070	1.080	1.090	1.100
4	1.097	1.109	1.073	1.089	1.097	1.097
5	1.053	1.055	1.050	1.059	1.053	1.061
6	1.084	1.044	1.084	1.076	1.093	1.073
7	1.061	1.050	1.047	1.118	1.057	1.078
8	1.052	1.061	1.073	1.036	1.048	1.040
9	1.203	1.049	1.361	1.118	1.322	1.483

计 算 结 果 表 1

样品编号	含 量	含量的平方	室内允许差	室内允许差的平方	含量与室内 差的平方	允许差之积	室内允许差	室内允许差的平方	含量与室内 差的平方	允许差之积	标样允许差	标样允许差的平方	含量与标样 差的平方	允许差之积
(i)	(X_i)	(X_i^2)	$(T_{2,i})$	$(T_{2,i}^2)$	$(X_i T_{2,i})$	$(X_i T_{2,i})$	$(T_{2,i} \cdot 2i)$	$(Y_{2,2,i}^2)$	$(X_i Y_{2,2,i})$	$(Y_{2,2,i}^2)$	标样允许差	$(B_{2,i})$	$(X_i B_{2,i})$	$(B_{2,i}^2)$
1														
2														
3														
4														
5														
和														
和的平方														
平均	$(\bar{X})$		$(\bar{T}_2)$				$(\bar{Y}_2 \cdot 2)$				$(\bar{B}_2)$			

10.2 计算各实验室的平均值和方差

10.2.1 平均值:

$$\bar{X}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n X_{ij}$$

$$\bar{X}_1 = \frac{1}{6} \times 6.475 = 1.079$$

同样可得:

$$\bar{X}_2 = 1.072, \quad \bar{X}_3 = 1.085,$$

$$\bar{X}_4 = 1.094, \quad \bar{X}_5 = 1.055,$$

$$\bar{X}_6 = 1.076, \quad \bar{X}_7 = 1.068,$$

$$\bar{X}_8 = 1.052, \quad \bar{X}_9 = 1.248$$

10.2.2 方差:

$$S_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)^2$$

$$S_1^2 = \frac{1}{6-1} \sum_{j=1}^6 (X_{1j} - 1.079)^2$$

$$= \frac{0.001217}{5} = 0.000243$$

同样可得,

$$\begin{aligned} S_2^2 &= 0.000128, & S_3^2 &= 0.000110, \\ S_4^2 &= 0.000143, & S_5^2 &= 0.000017, \\ S_6^2 &= 0.000290, & S_7^2 &= 0.000707, \\ S_8^2 &= 0.000187, & S_9^2 &= 0.02477, \end{aligned}$$

将计算所得的平均值和方差列成表(3)

10.3 各实验室方差一致性检验.

10.3.1 计算 Cochran 检验统计量

$$\begin{aligned} G_{9,6} &= \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^9 S_i^2} = \frac{S_9^2}{0.026560} \\ &= \frac{0.02477}{0.026560} = 0.9326 \end{aligned}$$

由附录表1查得 $G_{9,6}(0.05) = 0.3285$, 因

$G_{9,6} > G_{9,6}(0.05)$, 所以, $S_9^2 = 0.02477$ 为异常值.

这里, 我们假定经异常值处理后, 决定不采用第9个实验室的数据.

表 3

项 目 \ 实 验 室 (i)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\bar{X}_i$	1.079	1.072	1.085	1.094	1.055	1.076	1.068	1.052	1.248
S_i^2	0.000243	0.00028	0.0001	0.000143	0.00017	0.000296	0.00070	0.000187	0.02477

10、3、2 第二次 Cochran 检验:

$$U_{8,6} = \frac{S_{max}^2}{\sum_{\substack{1 \leq i \leq 9 \\ i \neq 9}} S_i^2} = \frac{S_7^2}{0.001825} \\ = \frac{0.000707}{0.001825} = 0.3874$$

由附录表 1 查得 $U_{8,6}(0.05) = 0.3594$, 因

$U_{8,6} > U_{8,6}(0.05)$, 所以 $S_7^2 = 0.000707$

为异常值。

10、3、3 第三次 Cochran 检验:

$$U_{7,6} = \frac{S_{max}^2}{\sum_{\substack{1 \leq i \leq 9 \\ i \neq 9,7}} S_i^2} = \frac{S_6^2}{0.001118} \\ = \frac{0.000290}{0.001118} = 0.2593$$

由附录表 1 查得 $U_{7,6}(0.05) = 0.3972$,

因 $U_{7, 6} < U_{7, 6} (0.05)$ ，所以可认为剩下的 7 个实验室的方差大体一致，对它们的平均值再进行下面的检验。

10.4 各实验室的平均值来自同一正态总体的检验。

用剩下的 7 个实验室的平均值计算总平均值和方差，

$$\begin{aligned}\bar{\bar{X}} &= \frac{1}{L_1} \sum_{\substack{1 \leq i \leq 9 \\ i \neq 9, 7}} \bar{X}_i = \frac{7.5130}{7} \\ &= 1.073\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}S_{\bar{X}}^2 &= \frac{1}{L_1 - 1} \sum_{\substack{1 \leq i \leq 9 \\ i \neq 9, 7}} (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2 \\ &= \frac{1}{7 - 1} \times 0.001392 = 0.000232\end{aligned}$$

计算 Grubbs 检验统计量

$$G_7 = \max_{\substack{1 \leq i \leq 9 \\ i \neq 9, 7}} \frac{|\bar{x}_i - \bar{\bar{x}}|}{S_{\bar{x}}} = \frac{|1.051 - 1.073|}{\sqrt{0.000232}} \\ = 1.448$$

由附录表 2 查得 $G_7(0.05) = 1.938$, 因 $G_7 < G_7(0.05)$, 所以剩下的 7 个实验室的平均值, 可以认为来自同一正态总体。

10.5 计算估计量 $\hat{\sigma}_E^2$ 和 $\sqrt{\frac{\hat{\sigma}_A^2}{4} + \frac{\hat{\sigma}_E^2}{2}}$ 。

10.5.1 计算 S_E^2 和 S_A^2 :

$$S_E^2 = \frac{1}{L_1} \sum_{\substack{1 \leq i \leq 9 \\ i \neq 9, 7}} S_i^2$$

$$= \frac{0.001118}{7} = 0.000160$$

$$S_A^2 = n S_{\bar{x}}^2 = 6 \times 0.000232$$

$$= 0.001392$$

因 $\overline{S}_A^2 > \overline{S}_E^2$ ，所以 $\hat{\sigma}_A \neq 0$

10.5.2 计算 f_E 、 f_A 和 f ：

$$\begin{aligned} f_E &= L_1 (n-1) = 7(6-1) \\ &= 35 \end{aligned}$$

$$f_A = L_1 - 1 = 7 - 1 = 6$$

$$\left(\overline{S}_A^2 + \frac{n-K}{K} \overline{S}_E^2 \right)^2$$

$$f = \frac{\overline{S}_A^4 (n-k)^2 \overline{S}_E^4}{f_A + K^2 f_E}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{(0.001392 + \frac{6-2}{2} \times 0.000160)^2}{\frac{0.001392^2}{6} + \frac{(6-2)^2 \times 0.000160^2}{2^2 \times 35}} \\ &= \frac{2930944}{325869.7} = 8.9 \end{aligned}$$

10.5.3 计算 $\hat{\sigma}_E$ 和 $\sqrt{\hat{\sigma}_A^2 + \frac{\hat{\sigma}_E^2}{2}}$ ，

$$\hat{\sigma}_E = \sqrt{\frac{S_E^2}{n}} = \sqrt{0.000160}$$

$$= 0.013$$

$$\sqrt{\frac{\sigma_A^2}{n} + \frac{\sigma_E^2}{2}} = \sqrt{\frac{S_X^2}{n} + \frac{n-2}{n \times 2} S_E^2}$$

$$= \sqrt{0.000232 + \frac{6-2}{6 \times 2} \times 0.000160}$$

$$= \sqrt{0.000285} = 0.017$$

10.6 计算 T_2 , $Y_{2,2}$ 和 B_2 。

10.6.1 计算 T_2 ：

$$T_2 = Q_{2, f_E(0.05)} \hat{\sigma}_E$$

$$= Q_{2, 35(0.05)} \times 0.013$$

由附录表3查得 $Q_{2, 35}(0.05) = 2.375$ [附录表3中不能直接查得 $Q_{2, 35}(0.05)$ ，这里是由 $Q_{2, 30}(0.05)$ 和 $Q_{2, 40}(0.05)$ 的值用线性插值法求得。] 所以

$$T_2 = 2.875 \times 0.013 = 0.037$$

10.6.2 计算 $Y_{2,2}$:

$$Y_{2,2} = Q_{2,(f)}(0.05) \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_A^2}{2} + \frac{\hat{\sigma}_E^2}{2}}$$

$$= Q_{2,8}(0.05) \times 0.017$$

由附录表3查得 $Q_{2,8}(0.05) = 3.26$, 所以

$$Y_{2,2} = 3.26 \times 0.017 = 0.055$$

10.6.3 计算 B_2 :

$$B_2 = \frac{t_{fE} \hat{\sigma}_E}{\sqrt{2}} = \frac{t_{35}(0.05) \times 0.013}{1.414}$$

由附录表4查得 $t_{35}(0.05) = 2.03$, 所以

$$B_2 = \frac{2.03 \times 0.013}{1.414} = 0.019$$

附录

Cochran 检验临界值 $C_{l, n}(0.05)$ 表 1

$l \backslash n$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	0.9985	0.9750	0.9392	0.9057	0.8772	0.8534	0.8332	0.8159	0.8010
3	0.9669	0.8709	0.7977	0.7457	0.7070	0.6770	0.6531	0.6333	0.6167
4	0.9065	0.7679	0.6639	0.6287	0.5894	0.5598	0.5365	0.5175	0.5013
5	0.8413	0.6838	0.5981	0.5440	0.5063	0.4783	0.4564	0.4387	0.4241
6	0.7807	0.6161	0.5321	0.4803	0.4447	0.4184	0.3980	0.3817	0.3682
7	0.7270	0.5612	0.4800	0.4307	0.3972	0.3725	0.3535	0.3383	0.3289
8	0.6798	0.5157	0.4377	0.3910	0.3594	0.3362	0.3185	0.3043	0.2927
9	0.6385	0.4775	0.4027	0.3584	0.3265	0.3067	0.2901	0.2763	0.2659
10	0.6020	0.4450	0.3733	0.3311	0.3028	0.2822	0.2665	0.2540	0.2438
11	0.5697	0.4169	0.3482	0.3079	0.2810	0.2616	0.2467	0.2349	0.2253
12	0.5410	0.3924	0.3264	0.2880	0.2624	0.2439	0.2298	0.2187	0.2095
13	0.5152	0.3708	0.3074	0.2706	0.2462	0.2286	0.2152	0.2046	0.1959
14	0.4919	0.3517	0.2906	0.2554	0.2320	0.2152	0.2024	0.1923	0.1841
15	0.4709	0.3346	0.2757	0.2418	0.2194	0.2033	0.1911	0.1815	0.1736

Urus 66s 检验临界值 $G_1(0.05)$ 表

表 2

l	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$G_1(0.05)$	1.153	1.463	1.672	1.822	1.938	2.032	2.110	2.176	2.234	2.285	2.331	2.371	2.409

临界值 $q_{\alpha, f}(0.05)$ 表

表 3

$\frac{b}{f}$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	6.06	8.33	9.80	10.88	11.74	12.44	13.03	13.54	13.99
3	4.50	5.91	6.82	7.50	8.04	8.48	8.85	9.18	9.46
4	3.93	5.04	5.76	6.29	6.71	7.05	7.35	7.60	7.83
5	3.64	4.60	5.22	5.67	6.03	6.33	6.58	6.80	6.99
6	3.46	4.34	4.90	5.30	5.63	5.90	6.12	6.32	6.49