

监测分析方法验证数据异常值的处理

邬恒东, 徐建平

(上海市浦东新区环境监测站, 上海 200135)

摘要:以《固体废物痕量金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》编制说明(征求意见稿)中精密度数据为例,方法标准编制单位在处理方法验证数据时,应依照《GB/T 6379.2—2004》离群值剔除方法处理异常数据,避免重复性限 r 和再现性限 R 计算错误。

关键词:方法验证;异常值;重复性限;再现性限

中图分类号:X830.3

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2016)05-0038-04

Processing and Handling of Abnormal Data in Validating Monitoring Analysis Methods

WU Heng-dong, XU Jian-ping

(Pudong New Area Environmental Monitoring Station, Shanghai 200135, China)

Abstract: Using an example of data precision from explanation of "Solid waste-Determination of trace metal element by inductively coupled plasma optical emission spectrometry" (Draft), this paper suggests that processing method validation data should follow the outlier elimination method in GB/T 6379.2-2004, in order to avoid repeatability limit r and reproducibility limit R calculation errors.

Key words: Method validation; Abnormal value; Repeatability limit; Reproducibility limit

《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)^[1]规定“验证实验中异常值的剔除方法参考《GB/T 6379》中的相关内容”。验证实验中异常值的剔除主要涉及《GB/T 6379.2—2004》第2部分:确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法^[2]。

按照《GB/T 6379.2—2004》验证实验的测试结果需进行一致性和离群值检查,《HJ 168—2010》仅规定离群值检查。离群值检查首先进行柯克伦检验(对实验室内变异的检验),然后进行格拉布斯检验(对实验室间变异的检验)。现应用柯克伦检验和格拉布斯检验对《固体废物痕量金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》编制说明(征求意见稿)中的部分精密度数据进行验证。

1 异常值检测方法

1.1 柯克伦检验

柯克伦检验针对每一个水平下协作实验室内最大方差的检验。给定 p 个实验室由相同的 n 次重复测试结果计算的标准偏差 S_i 。柯克伦检验统计量 C 定义为:

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$

式中: S_{\max} 是这组标准差中的最大值。

检验方法为:

- (1) 如果检验统计量 $\leq 5\%$ 临界值,则接受被检验项目为正确值;
- (2) 如果检验统计量 $> 5\%$ 临界值,但 $\leq 1\%$ 临界值,则称被检验的项目为歧离值;
- (3) 如果检验统计量 $> 1\%$ 临界值,则被检验项目为统计离群值。

如最大标准差经检验判为离群值,则应将该值及其对应的平均值剔除,对剩下的数据再次进行柯克伦检验,此过程可以重复进行。

1.2 格拉布斯检验

格拉布斯检验对每一个水平试样分一个离群观测值情形和两个离群观测值情形分别检验。

1.2.1 一个离群观测值情形

给定一组数据 $x_i, i = 1, 2, \dots, p$, 将其按照大小升序排列成 $x_{(i)}$, 格拉布斯检验是检验最大观测值

收稿日期:2016-03-12;修订日期:2016-06-30

作者简介:邬恒东(1978—),男,助理工程师,本科,从事环境监测工作。

$x_{(p)}$ 是否为离群值, 计算格拉布斯统计量 G_p :

$$G_p = (x_{(p)} - \bar{x})/S$$

式中: $\bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_{(i)}$

$$S = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (x_{(i)} - \bar{x})^2}$$

而为检验最小观测值 $x_{(1)}$ 是否为离群值, 则计算检验统计量 G_1 :

$$G_1 = (\bar{x} - x_{(1)})/S$$

检验方法同柯克伦检验。

1.2.2 二个离群观测值情形

为检验最大的两个值是否为离群值, 计算格拉布斯检验统计量 G :

$$G = S_{p-1,p}^2/S_0^2$$

式中: $S_0^2 = \sum_{i=1}^p (x_{(i)} - \bar{x})^2$

$$S_{p-1,p}^2 = \sum_{i=1}^{p-2} (x_{(i)} - \bar{x}_{p-1,p})^2$$

$$\bar{x}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^{p-2} x_{(i)}$$

为检验最小的两个观测值的显著性, 计算格拉布斯检验统计量 G :

$$G = S_{1,2}^2/S_0^2$$

式中: $S_{1,2}^2 = \sum_{i=1}^2 (x_{(i)} - \bar{x}_{1,2})^2$

$$\bar{x}_{1,2} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=3}^p x_{(i)}$$

检验方法为: (1) 如果检验统计量 $\geq 5\%$ 临界值, 则接受被检验项目为正确值;

(2) 如果检验统计量 $< 5\%$ 临界值, 但 $\geq 1\%$ 临界值, 则称被检验的项目为歧离值;

(3) 如果检验统计量 $< 1\%$ 临界值, 则被检验项目为统计离群值。

柯克伦检验不是为同时检验多个离群值而设计的, 下结论时需格外小心。当有 2 或 3 个实验室的标准差都比较高, 尤其是在一个水平内得出该结论时, 应仔细核查由柯克伦检验得出的结论。若在一个实验室的不同水平下发现多个歧离值和(或)统计离群值, 则表明该实验室的室内方差非常高, 来自该实验室的全部数据都应该被拒绝。

对一个水平的各实验室均值数据, 应用一个离群值情形的格拉布斯检验, 若其中最大的或最小的单元平均值经检验为离群值, 则将其剔除; 对剩下的单元平均值重复进行同样的检验。当前一检验结果无一个单元均值为离群值时, 再进行二个离群值情形的格拉布斯检验。

2 异常值验证结果

以《固体废物痕量金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》编制说明(征求意见稿)中精密密度 Ag(原表 3-3)、Ca(原表 3-7)、Fe(原表 3-12)、Na(原表 3-16)测试数据汇总表为例说明。

2.1 精密密度 Ag 测试数据汇总表中应注意的问题

试样 1 计算再现性限时, 实验室间标准方差 S_i^2 出现负值的, 未按文献[2]规定取 0, 而是取的绝对值。经更正后, 计算再现性限 R 为 0.026(见表 1)。具体计算可用 EXCEL 方法^[3]。

试样 2 中 2 号实验室标准差 $S_2 = 5.22$, 经柯克伦检验 $C = 0.5369, C > C_{0.01} (C_{0.01} = 0.52)$, 为统计离群值, 剔除(同时试样 2 中 2 号实验室的测试均值剔除); 对剩下的数据再次进行柯克伦检验, 没有异常值, 且对试样 2 的均值用格拉布斯检验的两种情形进行检验均无异常值。

剔除异常值后, 经计算重复性限 r 为 6.07, 再现性限 R 为 7.39, 见表 1。

表 1 精密密度 Ag 测试数据汇总^①

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X_i	S_i	$RSD_i/\%$	X_i	S_i	$RSD_i/\%$	X_i	S_i	$RSD_i/\%$
1	0.080	0.013	15.7	49.1	1.64	3.35	0.000	0.000	0.000
2	0.079	0.010	13.1	51.5**	5.22**	10.1	0.007	0.001	21.5
3	0.072	0.007	9.39	45.5	2.25	4.94	0.002	0.001	49.0
4	0.076	0.007	8.96	49.5	2.92	5.91	0.006	0.002	29.4
5	0.075	0.012	15.8	46.2	1.89	4.09	0.000	0.000	0.000
6	0.073	0.005	6.44	47.6	1.91	4.01	0.000	0.000	0.000
重复性限 r		0.026			6.07(8.14)			0.003	
再现性限 R		0.026(0.027)			7.39(14.3)			0.009	

① ** 为离群值, 括号内数据为标注方差 S 为负而取值错误或未剔除异常值而得到的错误计算结果。

2.2 精密度 Ca 测试数据汇总表中应注意的问题

试样 2 中 5 号实验室标准差 $S_5 = 1\ 207.2$, 经柯克伦检验, $C = 0.576\ 3$, $C > C_{0.01}$ ($C_{0.01} = 0.52$), 为统计离群值, 剔除(同时试样 2 中 5 号实验室的测试均值剔除); 对剩下的数据再次进行柯克伦检验, 没有异常值, 且对试样 2 的均值用格拉布斯检验的 2 种情形进行检验均无异常值。剔除异常值后, 经计算重复性限 r 为 1 296; 实验室间标准方差 S_i^2 出现负值, 经纠正后计算再现性限 R 为 1 296,

见表 2。

试样 3 中 6 号实验室标准差 $S_6 = 7\ 163$, 经柯克伦检验, $C = 0.589\ 8$, $C > (C_{0.01} = 0.52)$, 为统计离群值, 剔除(同时试样 3 中 6 号实验室的测试均值剔除); 对剩下的数据再次进行柯克伦检验, 没有异常值, 且对试样 3 的均值用格拉布斯检验的两种情形进行检验均无异常值。剔除异常值后, 经计算重复性限 r 为 7 480, 再现性限 R 为 10 874(见表 2)。

表 2 精密度 Ca 测试数据汇总^①

mg/kg

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X_i	S_i	RSD _i /%	X_i	S_i	RSD _i /%	X_i	S_i	RSD _i /%
1	12 553	195	1.56	18 204	394.4	2.17	194 701	3 222	1.65
2	12 595	176	1.40	18 135	517.6	2.85	192 018	1 448	0.75
3	12 642	190	1.50	18 201	398.7	2.19	195 411	2 491	1.27
4	12 559	200	1.59	18 157	644.4	3.55	200 085	3 579	1.79
5	12 576	153	1.22	17 817 **	1207.2 **	6.78	193 694	2 046	1.06
6	12 321	261	2.12	18 195	271.9	1.49	199 043 **	7 163 **	3.60
重复性限 r	556.4			1 296(1 818)			7 480(10 662)		
再现性限 R	597.6			1 296(1 918)			10 874(13 096)		

① ** 为离群值, 括号内数据为标注方差 S 为负而取值错误或未剔除异常值而得到的错误计算结果。

2.3 精密度 Fe 测试数据汇总表中应注意的问题

试样 1、试样 2 计算再现性限时, 实验室间标准方差 S_i^2 出现负值未按文献[2]规定取 0, 而是取绝对值。

经更正后, 再现性限 R 分别为 1 069 和 9 782

(见表 3)。

试样 3 中 2 号实验室标准差 $S_2 = 1\ 768$ 经柯克伦检验, $C = 0.461\ 0$, $C > C_{0.05}$ ($C_{0.05} = 0.445$) 且 $< C_{0.01}$ ($C_{0.01} = 0.52$), 为歧离值, 保留, 参与运算, 结果见表 3。

表 3 精密度 Fe 测试数据汇总^①

mg/kg

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X_i	S_i	RSD _i /%	X_i	S_i	RSD _i /%	X_i	S_i	RSD _i /%
1	11 911	300.4	2.52	172 815	2 904.0	1.68	71 566	991	1.38
2	12 013	378.4	3.15	173 411	4 100.9	2.36	72 514	1 768 *	2.44
3	12 020	395.7	3.29	172 374	4 855.8	2.82	73 454	517	0.70
4	12 224	375.0	3.07	173 738	3 037.5	1.75	73 038	738	1.01
5	11 951	468.2	3.92	172 962	2 729.6	1.58	70 640	464	0.66
6	12 127	352.7	2.91	173 120	2 779.8	1.61	72 701	1 283	1.76
重复性限 r	1 069			9 782			2 976		
再现性限 R	1 069(1 108)			9 782(10 482)			3 976		

① * 为歧离值, 括号内数据为标注方差 S 为负而取值错误而得到的错误计算结果。

2.4 精密度 Na 测试数据汇总表中应注意的问题

试样 1 实验室标准差经柯克伦检验没有异常值; 对试样 1 的均值经用一个离群值情形的格拉布斯检验 6 号实验室均值 3 175 mg/kg(最小值)的 $G_6 = 1.955$, $G_{0.05} = 1.887$, $G_{0.01} = 1.973$, $G_{0.05} < G_6 <$

$G_{0.01}$ 为歧离值(见表 4), 保留, 参与运算; 再经用 2 个离群值情形的格拉布斯检验没有异常值。

试样 2 计算再现性限时, 实验室间标准方差 S_i^2 出现负值未按文献[2]规定取 0, 而是取绝对值。经更正后, 再现性限 R 为 221(见表 4)。

表4 精密度 Na 测试数据汇总^①

mg/kg

实验室号	试样1			试样2			试样3		
	X_i	S_i	$RSD_i/\%$	X_i	S_i	$RSD_i/\%$	X_i	S_i	$RSD_i/\%$
1	3 323	118.0	3.55	4 352	58.9	1.35	11 181	302	2.70
2	3 319	122.3	3.68	4 334	90.9	2.10	10 961	218	1.99
3	3 286	149.0	4.53	4 345	81.8	1.88	11 312	491	4.34
4	3 287	74.6	2.27	4 376	96.9	2.21	11 651	255	2.19
5	3 314	147.7	4.46	4 338	86.8	2.00	11 690	308	2.63
6	3 175*	83.5	2.63	4 341	46.7	1.08	11 484	393	3.42
重复性限 r		334			221			952	
再现性限 R		342			221(235)			1 176	

①*为歧离值,括号内数据为标注方差 S 为负而取值错误得到的错误计算结果。

3 结语

相比较2号实验室的精密度较差,其次为5号和6号实验室。监测分析方法验证数据必须经异常值检验,剔除离群值,标注异常数据,再正确计算重复性限 r 和再现性限 R 。一些元素的精密度测试数据统计中的问题不是《HJ 168—2010》规定的离群值剔除方法有局限性,而是数据统计者没有理解相关规定《GB/T 6379.2—2004》。希望以上经验能对监测分析方法验证实验中异常值的剔除和标示有所帮助。

[参考文献]

(上接第13页)

- [7] MALTBY E, HOGAN D V, MCINNES R J. Functional Analysis of European Wetland Ecosystems: Improving the Science Base for the Development of Procedures of Functional Analysis. the Function of River Marginal Wetland Ecosystems [M]. Office for Official Publications of the European Communities, 1996.
- [8] 华泽爱,贾泓. 中国沿海湿地开发利用,管理与保护[J]. 海洋通报,1996,15:78-83.
- [9] 刘红玉,吕宪国,刘振乾. 环渤海三角洲湿地资源研究[J]. 自然资源学报,2001,16(2):101-106.
- [10] 江苏省发展和改革委员会. 关于印发《江苏省湿地保护规划(2015—2030年)》的通知[EB/OL]. [2015-05-25]. http://www.jsdpc.gov.cn/fgwxgk/xxgkqkml/201506/t20150626_408154.htm.
- [11] 王宪礼,肖笃宁. 湿地的定义域类型. 中国湿地研究[M]. 长春:吉林科学技术出版社,1995:34-14.
- [12] 李晓文,肖笃宁,胡远满. 辽河三角洲滨海湿地景观规划预案设计及其实施措施的确定[J]. 生态学报,2001(3):353-364.
- [13] 郭笃发. 黄河对沿岸缓冲带土地利用格局的影响——以近代黄河三角洲段为例[J]. 农业环境科学学报,2005,24:757

- [1] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 测量方法与结果的准确度(正确度与精确度)第2部分: 确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法: GB/T 6379.2—2004 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [3] 徐建平. EXCEL在确定监测方法重复性与再现性中的运用[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(1): 54-58.
- [4] 牛振国, 宫鹏. 中国湿地初步遥感制图及相关地理特征分析[J]. 中国科学: 地球科学, 2009, 39: 188-203.
- [5] 宫鹏, 牛振国, 程晓, 等. 中国1990和2000基准年湿地变化遥感[J]. 中国科学: 地球科学, 2010, 40: 768-775.
- [6] 崔保山, 杨志峰. 湿地生态系统健康评价指标体系II——方法与案例[J]. 生态学报, 2002(22): 1231-1239.
- [7] 蒋卫国, 李京, 李加洪, 等. 辽河三角洲湿地生态系统健康评价[J]. 生态学报, 2005(3): 408-414.
- [8] 韩美, 张晓惠, 刘丽云. 黄河三角洲湿地研究进展[J]. 生态环境, 2006, 15: 872-875.
- [9] 彭逸生, 周炎武, 陈桂珠. 红树林湿地恢复研究进展[J]. 生态学报, 2008(2): 786-797.
- [10] 高永利, 黄晖, 练健生, 等. 大亚湾造礁石珊瑚移植迁入地的选择及移植存活率监测[J]. 应用海洋学学报, 2013(2): 243-249.
- [11] 李元超, 黄晖, 董志军, 等. 珊瑚礁生态修复研究进展[J]. 生态学报, 2008(10): 5047-5054.
- [12] 姜晟. 滨海湿地环境评价方法研究[J]. 环境监控与预警, 2015, 7(5): 52-56.