

## 第三篇 环境监测与分析

### 第一章 环境监测过程的质量保证

环境监测是环境科学中的一个重要分支学科,通过对影响环境质量因素的代表值的测定,确定环境质量(或污染程度)及其变化趋势。环境监测的目的是准确、及时、全面地反映环境质量现状及发展趋势,为环境管理、污染源控制、环境规划等提供科学依据。具体可分为:根据环境质量标准,评价环境质量;根据污染特点、分布情况和环境条件,追踪寻找污染源、提供污染变化趋势,为实现监督管理、控制污染提供依据;收集本底数据,积累长期监测资料,为研究环境容量、实施总量控制、目标管理、预测预报环境质量提供数据;为保护人类健康、保护环境、合理使用自然资源、制定环境法规、标准、规划等服务。

环境监测可按其监测目的或监测介质对象进行分类,也可按专业部门进行分类,如气象监测、卫生监测和资源监测等。按监测目的可分为:监视性监测(又称为例行监测或常规监测)、特定目的监测(又称为特例监测,根据特定的目的可分为污染事故监测、仲裁监测、考核验证监测、咨询服务监测)、研究性监测(又称科研监测)。

按监测介质对象分类,可分为水质监测、空气监测、土壤监测、固体废物监测、生物监测、生态监测、噪声和振动监测、电磁辐射监测、放射性监测、热监测、光监测、卫生(病原体、病毒、寄生虫等)监测等。

环境监测质量保证是环境监测中十分重要的技术工作和管理工作。质量保证和质量控制,是一种保证监测数据准确可靠的方法,也是科学管理实验室和监测系统的有效措施,它可以保证数据质量,使环境监测建立在可靠的基础之上。

环境监测质量保证是整个监测过程的全面质量管理,包括制订计划、根据需求和可能确定监测指标及数据的质量要求、规定相应的分析监测系统。其内容包括采样、样品预处理、贮存、运输、实验室供应、仪器设备、器皿的选择和校准,试剂、溶剂和基准物质的选用,统一测量方法,质量控制程序,数据的记录和整理,各类人员的要求和技术培训,实验室的清洁度和安全,以及编写有关的文件、指南和手册等。

环境监测质量控制是环境监测质量保证的一部分,它包括实验室内部质量控制和外部质量控制两部分。实验室内部质量控制,是实验室自我控制质量的常规程序,它能反映分析质量稳定性如何,以便及时发现分析中异常情况,随时采取相应的校正措施。其内容包括空白试验、校准曲线核查、仪器设备的定期标定、平行样分析、加标样分析、密码样品分析和编制质量控制图等;外部质量控制通常是由常规监测以外的中心监测站或其他有经验人员来执行,以便对数据质量进行独立评价,各实验室可以从中发现所存在的系统误差等问题,以便及时校正、提高监测质量。常用的方法有分析标准样品以进行实验室之间的评价和分析测量系统的现场评价等。

#### 第一节 监测方法的选择

监测方法包括化学、物理、生物、物理化学、生物化学及生物物理等一切可以表征环境质量的方法。



## 一、化学、物理方法

对环境样品中污染物的成分分析及其状态与结构的分析,目前,多采用化学分析方法和仪器分析方法。

如重量法常用作残渣、降尘、油类、硫酸盐等的测定。

容量分析被广泛用于水中酸度、碱度、化学需氧量、溶解氧、硫化物、氰化物的测定。

仪器分析是以物理和物理化学方法为基础的分析方法。它包括光谱分析法(可见分光光度法、紫外分光光度法、红外光谱法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、X射线法、荧光法、化学发光分析法等)、色谱分析法(气相色谱法、高效液相色谱法、薄层色谱法、离子色谱法、色谱-质谱联用技术)、电化学分析法(极谱法、溶出伏安法、电导法、电位法、离子选择电极法、库仑法)、放射分析法(同位素稀释法、中子活化分析法)和流动注射分析法等。仪器分析方法被广泛用于对环境中的污染物进行定性和定量的测定。如分光光度法常用于大部分金属、无机非金属的测定;气相色谱法常用于有机物的测定;对于污染物状态和结构的分析常采用紫外光谱、红外光谱、质谱及核磁共振等技术。

## 二、生物方法

生物方法利用植物和动物在污染环境中所产生的各种反映信息来判断环境质量的方法,这是一种最直接也是一种综合的方法。

生物监测包括生物体内污染物含量的测定、观察生物在环境中受伤害症状、生物的生理生化反应、利用生物群落结构和种类变化等手段来判断环境质量。例如,利用某些对特定污染物敏感的植物或动物(指示生物)在环境中受伤害的症状,可以对空气或水的污染做出定性和定量的判断。

## 三、监测技术的发展

监测技术的发展较快,许多新技术在监测过程中已得到应用。在无机污染物的监测方面,等离子体发射光谱用于对20多种元素的分析;原子荧光光谱用于一切对荧光具有吸收能力的物质;离子色谱技术的应用范围也扩大了。在有毒有害有机污染物的分析方面,GC-MS用于VOCS和S-VOCS及氯酚类、有机氯农药、有机磷农药、PAHS、二噁英类、PCBS类的分析;HPLC用于分析PAHS、苯胺类、酞酸酯类、酚类等的分析;IC法用于AOX、TOX的分析;化学发光分析对超痕量物质分析也已应用到环境监测中。利用遥感技术对一个地区、整条河流的污染分布情况进行监测,是以往监测方法很难完成的。

对于区域甚至全球范围的监测和管理,其监测网络及点位的研究、监测分析方法的标准化、连续自动监测系统、数据传送和处理的计算机化的研究应用也是发展很快的。自动、连续监测系统的质量控制与质量保证工作也逐步完善。

在发展大型、自动、连续监测系统的同时,研究小型便携式、简易快速的监测技术也十分重要。例如,在污染突发事件的现场、瞬时造成很大的伤害,但由于空气扩散和水体流动,污染物浓度的变化十分迅速,这时大型固定仪器无法使用,而便携式和快速测定技术就显得十分重要,在野外也同样如此。

## 第二节 监测项目的确定

监测项目要根据水体被污染情况、水体功能和废(污)水中所含污染物及经济条件等因素确定。随



着科学技术和社会经济的发展,生产、使用化学物质品种不断增加,导致进入水体的污染物质种类繁多,特别是那些持久性有毒有机污染物,如艾氏剂、狄氏剂、DDT、毒杀芬等农药,二噁英类、多氯联苯类、酞酸酯类等雌性激素,以及苯并[a]芘等多环芳烃类等,它们的含量虽然低,但具有致畸、致突变、致癌、引起遗传变异等危害作用,受到世界各国的高度重视,被列为优先监测污染物。下面介绍我国水质标准中的监测项目,这些项目影响范围广,危害大,已建立可靠分析测定方法。

## 一、地表水监测项目

### (一) 江河、湖泊、渠道、水库

《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中,为满足地表水各类使用功能和生态环境质量要求,将监测项目分为基本项目、集中式生活饮用水水源地补充项目和集中式生活饮用水水源地特定项目三类。

基本项目包括:水温、pH、溶解氧、高锰酸盐指数、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、总氮(湖、库)、总磷、铜、锌、硒、砷、汞、镉、铅、铬(六价)、氟化物、氰化物、硫化物、挥发酚、石油类、阴离子表面活性剂、粪大肠菌群。

集中式生活饮用水水源地补充项目包括硫酸盐、氯化物、硝酸盐、铁、锰。

集中式生活饮用水水源地特定项目包括:三氯甲烷、四氯化碳、三溴甲烷、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、环氧氯丙烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、氯丁二烯、六氯丁二烯、苯乙烯、甲醛、乙醛、丙烯醛、三氯乙醛、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、异丙苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、三氯苯、四氯苯、六氯苯、硝基苯、二硝基苯、2,4-二硝基甲苯、2,4,6-三硝基甲苯、硝基氯苯、2,4-二硝基氯苯、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、五氯酚、苯胺、联苯胺、丙烯酰胺、丙烯腈、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、水合肼、四乙基铅、吡啶、松节油、苦味酸、丁基黄原酸、活性氯、滴滴涕、林丹、环氧七氯、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫、内吸磷、百菌清、甲萘威、溴氰菊酯、阿特拉津、苯并[a]芘、甲基汞、多氯联苯、微囊藻毒素-LR、黄磷、钼、钴、铍、硼、铈、镉、钡、钒、钛、铊。

### (二) 海水监测项目

我国海水水质标准(GB 3097—1997)按照海域的不同使用功能和保护目标,将水质分为四类,其监测项目为:水温、漂浮物质、悬浮物质、色、臭、味、pH、溶解氧、化学需氧量、生化需氧量、汞、镉、铅、铬(六价)、总铬、铜、锌、硒、砷、镍、氰化物、硫化物、活性磷酸盐、无机氮、非离子氨、挥发性酚、石油类、六六六、滴滴涕、马拉硫磷、甲基对硫磷、苯并[a]芘、阴离子表面活性剂、大肠菌群、粪大肠菌群、病原体、放射性核素( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ )。

为全面评价地表水水质,还需进行生物学调查和监测,如水生生物群落调查、生产力测定、细菌学检验、毒性及致突变试验等。

## 二、生活饮用水监测项目

《生活饮用水水质卫生规范》(2001年)中分为常规检验项目和非常规检验项目。

常规检验项目为:肉眼可见物、色、臭和味、浑浊度、pH、总硬度、铝、铁、锰、铜、锌、挥发酚类、阴离子合成洗涤剂、硫酸盐、氯化物、溶解性总固体、耗氧量、砷、镉、铬(六价)、氟化物、氟化物、铅、汞、硒、硝酸盐、氯仿、四氯化碳、细菌总数、总大肠菌群、粪大肠菌群、游离余氯、总 $\alpha$ 放射性、总 $\beta$ 放射性。

非常规检验项目为:硫化物、钠、铈、钡、铍、硼、钼、镍、银、铊、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、苯并[a]芘、氯苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、三氯苯、邻苯二甲酸二



(2-乙基己基)酯、丙烯酰胺、六氯丁二烯、微囊藻毒素-LR、甲草胺、灭草松、叶枯唑、百菌清、滴滴涕、溴氰菊酯、内吸磷、乐果、2,4-D酯和盐类、七氯、七氯环氧化物、六氯苯、六六六、林丹、马拉硫磷、对硫磷、甲基对硫磷、五氯酚、亚氯酸盐、一氯胺、2,4,6-三氯酚、甲醛、三卤甲烷(氯仿、溴仿、二溴一氯甲烷、一溴二氯甲烷)二氯乙酸、三氯乙酸、三氯乙醛、氯化氰。

### 三、废(污)水监测项目

不同行业排放的废(污)水监测项目有些是相同的,有些是有差别的。适用于矿山开采、有色金属冶炼及加工、焦化、石油化工(包括炼制)、合成洗涤剂、制革、发酵及酿造、纤维、制药、农药等工业及电影洗片、城镇二级污水处理厂、医院等行业的《污水综合排放标准》中将监测项目分为两类。

第一类是在车间或车间处理设施排放口采样测定的污染物,包括总汞、烷基汞、总镉、总铬、六价铬、总砷、总铅、总镍、苯并[a]芘、总铍、总银、总 $\alpha$ 放射性、总 $\beta$ 放射性。

第二类是在排污单位排放口采样测定的污染物,包括pH、色度、悬浮物、生化需氧量、化学需氧量、石油类、动植物油、挥发性酚、总氰化物、硫化物、氨氮、氟化物、磷酸盐、甲醛、苯胺类、硝基苯类、阴离子表面活性剂、总铜、总锌、总锰、彩色显影剂、显影剂及氧化物总量、磷、有机磷农药、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、五氯酚及五氯酚钠、可吸附有机卤化物、三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯、氯苯、邻二氯苯、对二氯苯、对硝基氯苯、2,4-二硝基氯苯、苯酚、间甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、丙烯腈、总硒、粪大肠菌群数、总余氯、总有机碳。

另外,还需测量废(污)水排放量;对于排放含有放射性物质的废(污)水,还需测定辐射防护标准要求测定的项目。

## 第三节 监测点的设置

### 一、水质监测监测点的布设

#### (一) 地面水监测断面和采样点的设置

##### 1. 设置原则

(1) 在对调查研究结果和有关资料进行综合分析的基础上,根据水体尺度范围,考虑代表性、可控性及经济性等因素,确定断面类型和采样点数量,并不断优化。

(2) 有大量废(污)水排入江河的主要居民区、工业区的上游和下游,支流与干流汇合处,入海河流河口及受潮汐影响河段,国际河流出入国境线出入口,湖泊、水库出入口,应设置监测断面。

(3) 饮用水源地和流经主要风景游览区、自然保护区、与水质有关的地方病发病区、严重水土流失区及地球化学异常区的水域或河段,应设置监测断面。

(4) 监测断面位置避开死水区、回水区、排污口处,尽量选择水流动平稳、水面宽阔、无浅滩的顺直河段。

(5) 监测断面应尽可能与水文测量断面一致,要求有明显岸边标志。

##### 2. 河流监测断面的布设

为评价完整江河水系的水质,需要设置背景断面、对照断面、控制断面和削减断面;对于某一河段,只需设置对照断面、控制断面和削减断面(或过境断面)三种断面,如图3-1-1所示。



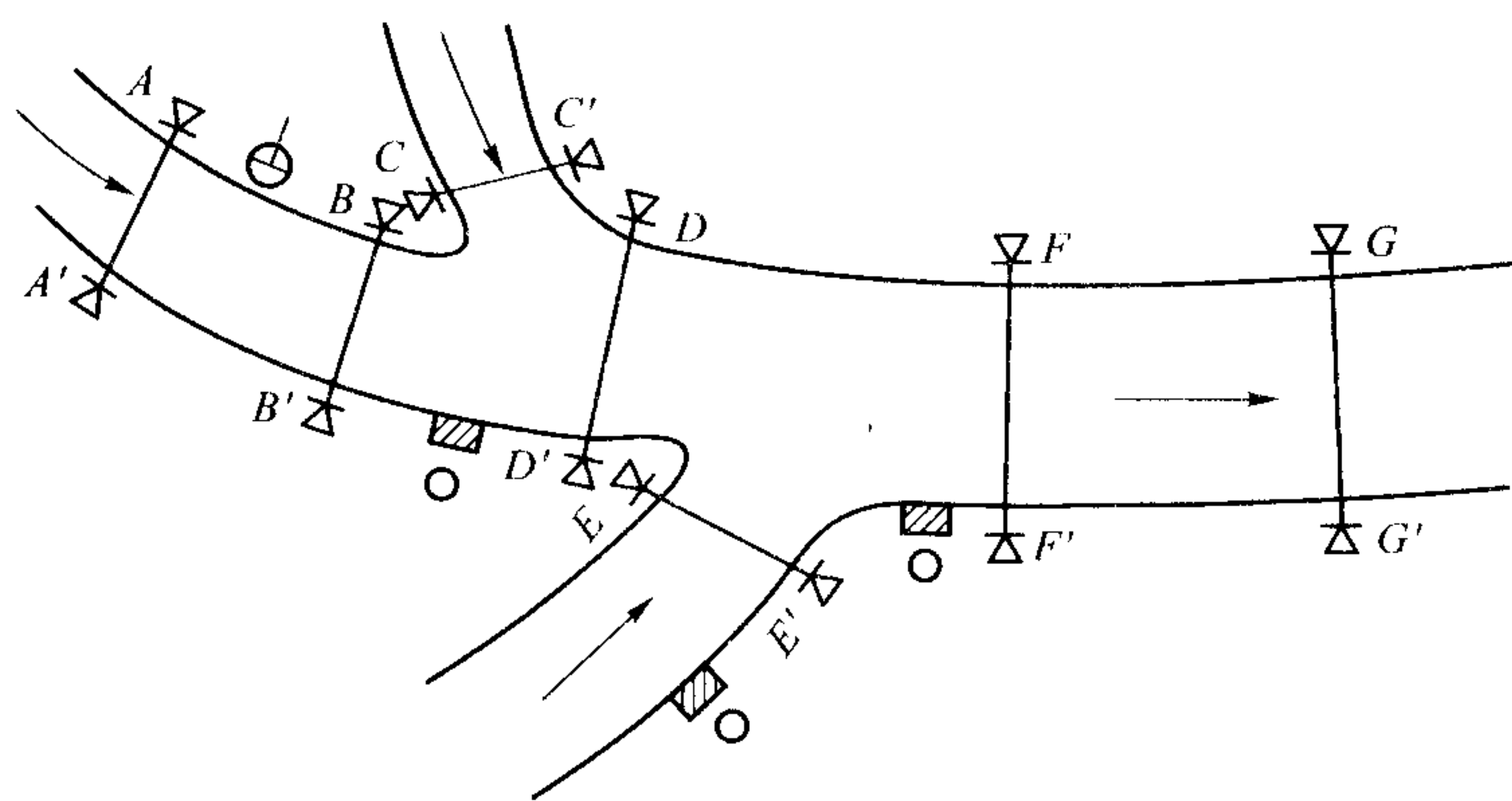


图 3-1-1 河流监测断面设置示意图

→ 水流方向；⊙ 自来水厂取水点；○ 污染源；▣ 排污口；A-A' 对照断面；  
B-B'、C-C'、D-D'、E-E'、F-F' 控制断面；G-G' 削减断面

(1) 背景断面：设在基本未受人类活动影响的河段，用于评价一完整水系污染程度。

(2) 对照断面：为了解流入监测河段前的水体水质状况而设置。这种断面应设在河流进入城市或工业区以前的地方，避开各种废水、污水流入或回流处。一个河段一般只设一个对照断面。有主要支流时可酌情增加。

(3) 控制断面：为评价监测河段两岸污染源对水体水质影响而设置。控制断面的数目应根据城市的工业布局和排污口分布情况而定，设在排污区（口）下游，污水与河水基本混匀处。在流经特殊要求地区（如饮用水源地、风景游览区等）的河段上也应设置控制断面。

(4) 削减断面：是指河流接纳废水和污水后，经稀释扩散和自净作用，使污染物浓度显著降低的断面，通常设在城市或工业区最后一个排污口下游 1 500 m 以外的河段上。

另外，有时为特定的环境管理需要，如定量化考核、监视饮用水源和流域污染源限期达标排放等，还要设管理断面。

## （二）地下水监测点的布设

由于地质结构复杂，使地下水采样点的布设也变得复杂。地下水一般呈分层流动，侵入地下水的污染物、渗滤液等可沿垂直方向运动，也可沿水平方向运动；同时，各深层地下水（也称承压水）之间也会发生串流现象。因此，布点时不但要掌握污染源分布、类型和污染物扩散条件，还要弄清地下水的分层和流向等情况。通常布设两类采样点，即对照监测井和控制监测井群。监测井可以是新打的，也可利用已有的水井。

对照监测井设在地下水流向的上游不受监测地区污染源影响的地方。

控制监测井设在污染源周围不同位置，特别是地下水流向的下游方向。渗坑、渗井和堆渣区的污染物，在含水层渗透性较大的地方易造成带状污染，此时可沿地下水流向及其垂直方向分别设采样点；在含水层渗透小的地方易造成点状污染，监测井宜设在近污染源处。污灌区等面状污染源易造成块状污染，可采用网格法均匀布点。排污沟等线状污染源，可在其流向两岸适当地段布点。

## （三）水污染源监测点的布设

水污染源包括工业废水、城市污水等。水污染源一般经管道或渠、沟排放，截面积比较小，不需设置监测断面，而直接确定采样点位。

### 1. 工业废水

(1) 在车间或车间处理设施的废水排放口设置采样点，监测一类污染物；在工厂废水总排放口布设采样点，监测二类污染物。

(2) 已有废水处理设施的工厂，在处理设施的总排放口布设采样点。如需了解废水处理效果，还要在处理设施进口设采样点。



## 2. 城市污水

(1) 城市污水管网的采样点：非居民生活排水支管接入城市污水干管的检查井；城市污水干管的不同位置；污水进入水体的排放口等。

(2) 城市污水处理厂：在污水进口和处理后的总排口布设采样点。如需监测各污水处理单元效率，应在各处理设施单元的进、出口分别设采样点。另外，还需设污泥采样点。

## 二、空气和废气监测监测站(点)的布设

### (一) 布设采样站(点)的原则和要求

(1) 采样点应设在整个监测区域的高、中、低三种不同污染物浓度的地方。

(2) 在污染源比较集中、主导风向比较明显的情况下，应将污染源的下风向作为主要监测范围，布设较多的采样点；上风向布设少量点作为对照。

(3) 工业较密集的城区和工矿区、人口密度大及污染物超标地区，要适当增设采样点；城市郊区和农村、人口密度小及污染物浓度低的地区，可酌情少设采样点。

(4) 采样点的周围应开阔，采样口水平线与周围建筑物高度的夹角应不大于  $30^\circ$ 。测点周围无局地污染源，并应避开树木及吸附能力较强的建筑物。交通密集区的采样点应设在距人行道边缘至少 1.5 m 处。

(5) 各采样点的设置条件要尽可能一致或标准化，使获得的监测数据具有可比性。

(6) 采样高度根据监测目的而定。研究大气污染对人体的危害，采样口应在离地面 1.5 ~ 2 m 处；研究大气污染对植物或器物的影响，采样口高度应与植物或器物高度相近。连续采样例行监测采样口高度应距地面 3 ~ 15 m；若置于屋顶采样，采样口应与基础面有 1.5 m 以上的相对高度，以减小扬尘的影响。特殊地形地区可视实际情况选择采样高度。

### (二) 采样站(点)数目的确定

在一个监测区域内，采样站(点)设置数目应根据监测范围大小、污染物的空间分布和地形地貌特征、人口分布情况及其密度、经济条件等因素综合考虑确定。

我国对空气环境污染例行监测采样站设置数目主要依据城市人口多少(见表 3-1-1)，并要求对有自动监测系统的城市以自动监测为主，人工连续采样点辅之；无自动监测系统的城市，以连续采样点为主，辅以单机自动监测，便于解决缺少瞬时值的问题。表中各档测点数中包括一个城市的主导风向上风向的区域背景测点。世界卫生组织(WHO)建议，城市地区空气污染趋势监测站数可参考表 3-1-2。

表 3-1-1 我国空气环境污染例行监测采样点设置数目

市区人口/万	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , TSP	灰尘自然降尘量	硫酸盐化速率
<50	3	≥3	≥6
50~100	4	4~8	6~12
100~200	5	8~11	12~18
200~400	6	12~20	18~30
>400	7	20~30	30~40

表 3-1-2 WHO 推荐的城市空气自动监测站(点)数目

市区人口/万	可吸入颗粒物	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	氧化剂	CO	风向、风速
≤100	2	2	1	1	1	1
100~400	5	5	2	2	2	2
400~800	8	8	4	3	4	2
>800	10	10	5	4	5	3



### (三) 采样站(点)布设方法

监测区域内的采样站(点)总数确定后,可采用经验法、统计法、模拟法等进行站(点)布设。

经验法是常采用的方法,特别是对尚未建立监测网或监测数据积累少的地区,需要凭借经验确定采样站(点)的位置。其具体方法如下。

#### 1. 功能区布点法

按功能区划分布点法多用于区域性常规监测。先将监测区域划分为工业区、商业区、居住区、工业和居住混合区、交通稠密区、清洁区等,再根据具体污染情况和人力、物力条件,在各功能区设置一定数量的采样点。各功能区的采样点数不要求平均,在污染源集中的工业区和人口较密集的居住区多设采样点。

#### 2. 网格布点法

这种布点法是将监测区域地面划分成若干均匀网状方格,采样点设在两条直线的交点处或方格中心(见图3-1-2)。网格大小视污染源强度、人口分布及人力、物力条件等确定。若主导风向明显,下风向设点应多一些,一般约占采样点总数的60%。对于有多个污染源,且污染源分布较均匀的地区,常采用这种布点方法。它能较好地反映污染物的空间分布,如将网格划分得足够小,则将监测结果绘制成污染物浓度空间分布图,对指导城市环境规划和管理具有重要意义。

#### 3. 同心圆布点法

这种方法主要用于多个污染源构成污染群,且大污染源较集中的地区。先找出污染群的中心,以此为圆心在地面上画若干个同心圆,再从圆心作若干条放射线,将放射线与圆周的交点作为采样点(见图3-1-3)。不同圆周上的采样点数目不一定相等或均匀分布,常年主导风向的下风向比上风向多设一些点。例如,同心圆半径分别取4 km, 10 km, 20 km, 40 km,从里向外各圆周上分别设4, 8, 8, 4个采样点。

#### 4. 扇形布点法

扇形布点法适用于孤立的高架点源,且主导风向明显的地区。以点源所在位置为顶点,主导风向为轴线,在下风向地面上划出一个扇形区作为布点范围。扇形的角度一般为 $45^\circ$ ,也可更大些,但不能超过 $90^\circ$ 。采样点设在扇形平面内距点源不同距离的若干弧线上(见图3-1-4)。每条弧线上设3~4个采样点,相邻两点与顶点连线的夹角一般取 $10^\circ \sim 20^\circ$ 。在上风向应设对照点。

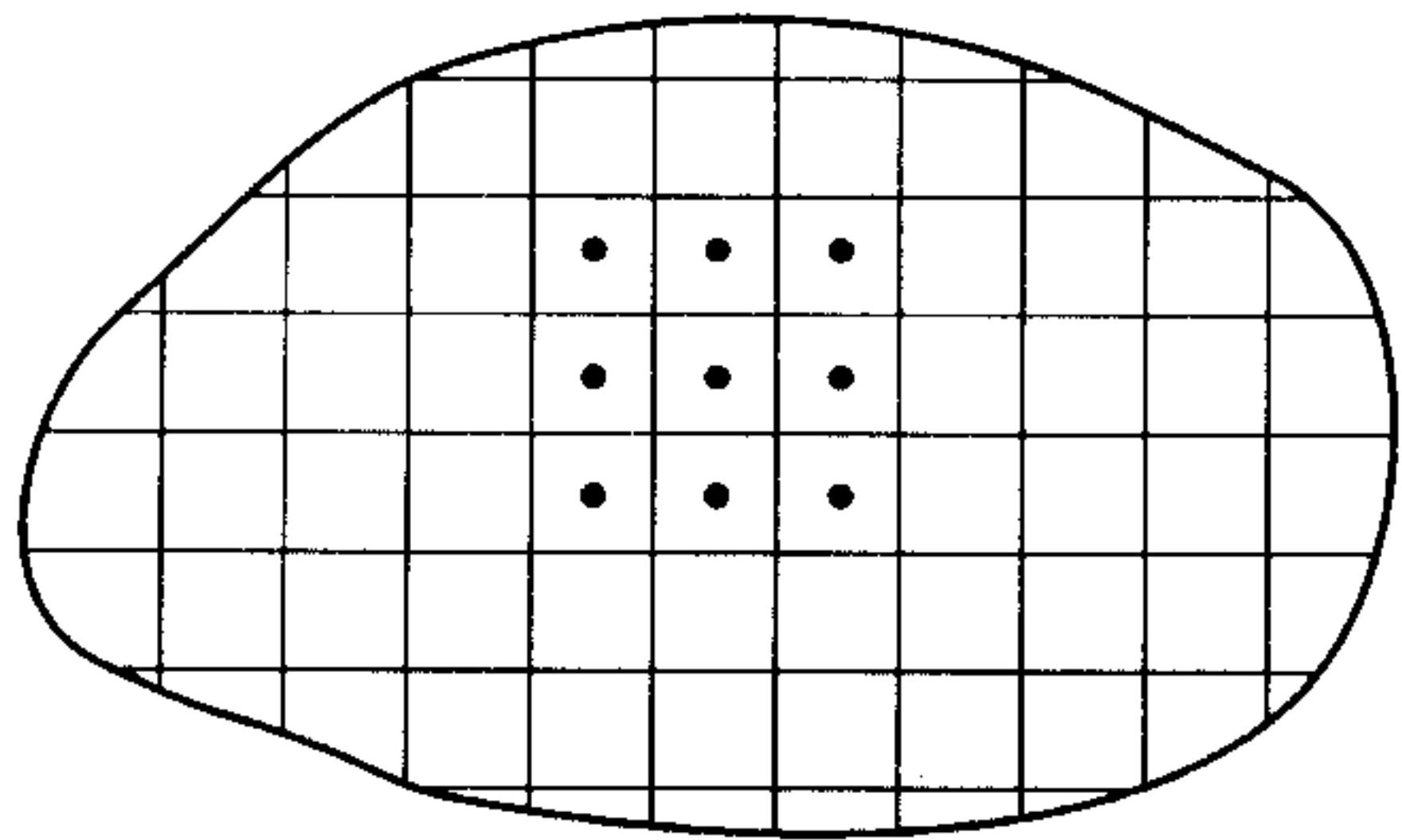


图3-1-2 网格布点法

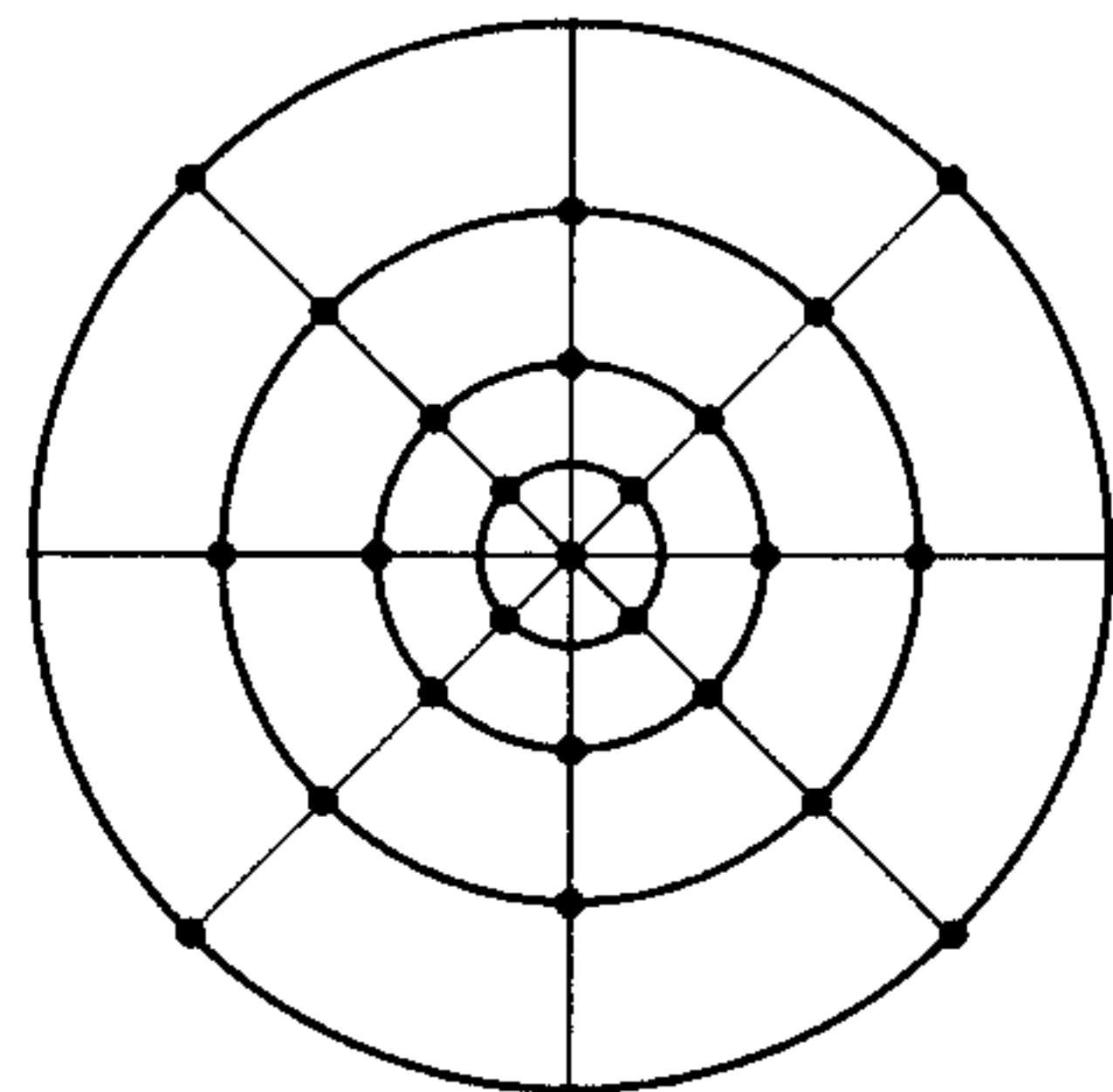


图3-1-3 同心圆布点法

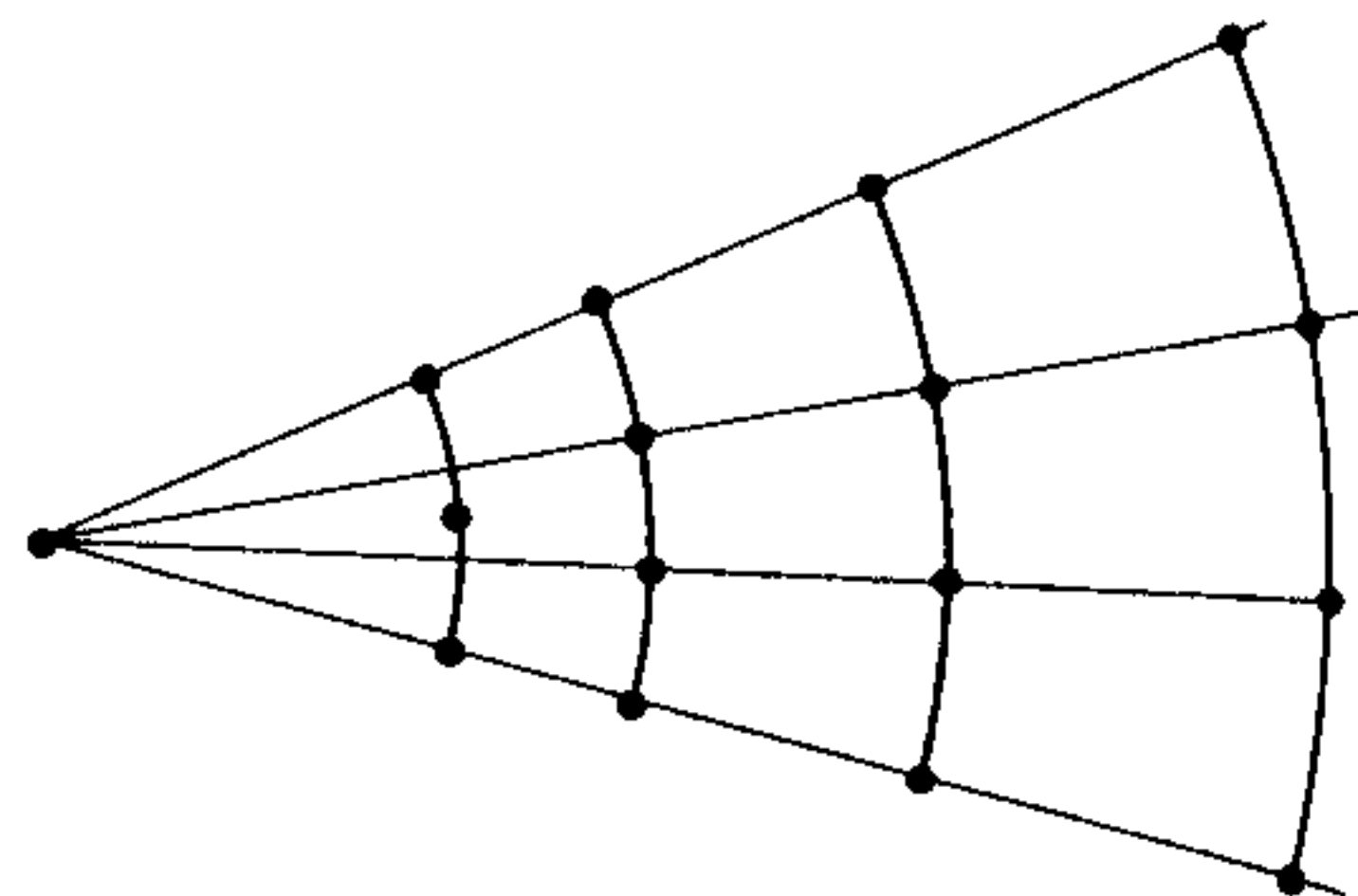


图3-1-4 扇形布点法

采用同心圆和扇形布点法时,应考虑高架点源排放污染物的扩散特点。在不计污染物本底浓度时,点源脚下的污染物浓度为零,随着距离增加,很快出现浓度最大值,然后按指数规律下降。因此,同心圆或弧线不宜等距离划分,而是靠近最大浓度值的地方密一些,以免漏测最大浓度的位置。至于污染物最大浓度出现的位置,与源高、气象条件和地面状况密切相关。例如,对平坦地面上50 m高的烟囱,污染物最大地面浓度出现的位置与气象条件的关系列于表3-1-3。随着烟囱高度的增加,最大地面浓度出现的位置随之增大,如在大气稳定时,高度为100 m的烟囱排放污染物的最大地面浓度出现位置约在烟囱高度的100倍处。



表 3-1-3 50 m 高烟囱排放污染物最大地面浓度出现位置与气象条件的关系

大气稳定度	最大地面浓度出现位置 (相当于烟囱高度的倍数)
不稳定	5 ~ 10
中性	20 左右
稳定	40 以上

在实际工作中,为做到因地制宜,使采样网点布设完善合理,往往采用以一种布点方法为主,兼用其他方法的综合布点法。

统计法适用于已积累了多年监测数据的地区。根据城市空气污染物分布的时间与空间上变化有一定相关性,通过对监测数据的统计处理对现有站(点)进行调整,删除监测信息重复的站(点)。例如,如果监测网中某些站(点)历年取得的监测数据较近似,可以通过类聚分析法将结果相近的站(点)聚为一类,从中选择少数代表性站(点)。

模拟法是根据监测区域污染源的分布、排放特征、气象资料以及应用数学模型预测的污染物时空分布状况设计采样站(点)。

## 第四节 采样与样品保存

### 一、采样

#### (一) 地表水样的采集

##### 1. 采样前的准备

采样前,要根据监测项目的性质和采样方法的要求,选择适宜材质的盛水容器和采样器,并清洗干净。此外,还需准备好交通工具。交通工具常使用船只。对采样器具的材质要求化学性能稳定,大小和形状适宜,不吸附欲测组分,容易清洗并可反复使用。

##### 2. 采样方法和采样器(或采水器)

在河流、湖泊、水库、海洋中采样,常乘监测船或采样船、手划船等交通工具到采样点采集,也可涉水和在桥上采集。

采集表层水水样时,可用适当的容器如塑料筒等直接采取。

采集深层水水样时,可用简易采水器、深层采水器、采水泵、自动采水器等。图 3-1-5 为一种简易采水器,将其沉降至所需深度(可从提绳上的标度看出),上提提绳打开瓶塞,待水充满采样瓶后提出。图 3-1-6 是一种用于急流水的采水器,它是将一根长钢管固定在铁框上,管内装一根橡胶管,胶管上部用夹子夹紧,下部与瓶塞上的短玻璃管相连,瓶塞上另有一长玻璃管通至采样瓶近底处;采样前塞紧橡胶塞,然后沿船身垂直伸入要求水深处,打开上部橡胶管夹,水样即沿长玻璃管流入样品瓶中,瓶内空气由短玻璃管沿橡胶管排出。这样采集的水样也可用于测定水中溶解性气体,因为它与空气隔绝的。还有各种深层采水器和自动采水器,如 HGM—2 型有机玻璃采水器,778 型、806 型自动采水器。图 3-1-7 是一种机械(泵)式采水器,它用泵通过采水管抽吸预定水层的水样。图 3-1-8 为一种废(污)水自动采水器,可以定时将一定量水样分别采入采样容器,也可以采集一个生产周期内的混合水样。



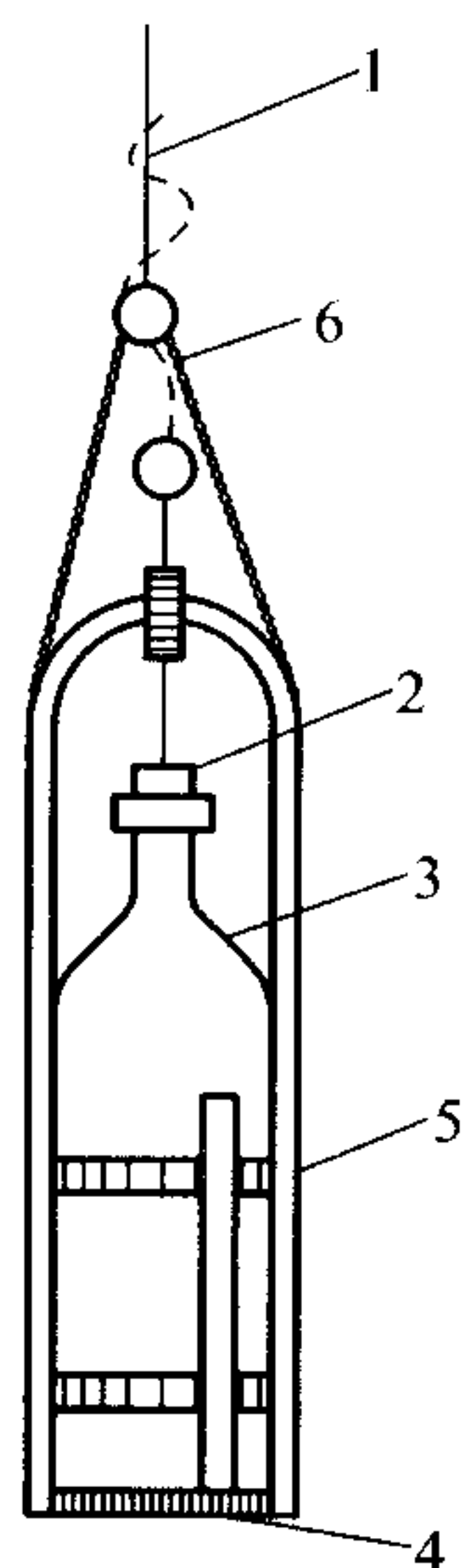


图 3-1-5 简易采水器

1. 绳子; 2. 带有软绳的橡胶塞; 3. 采样瓶;  
4. 铅锤; 5. 铁框; 6. 挂钩

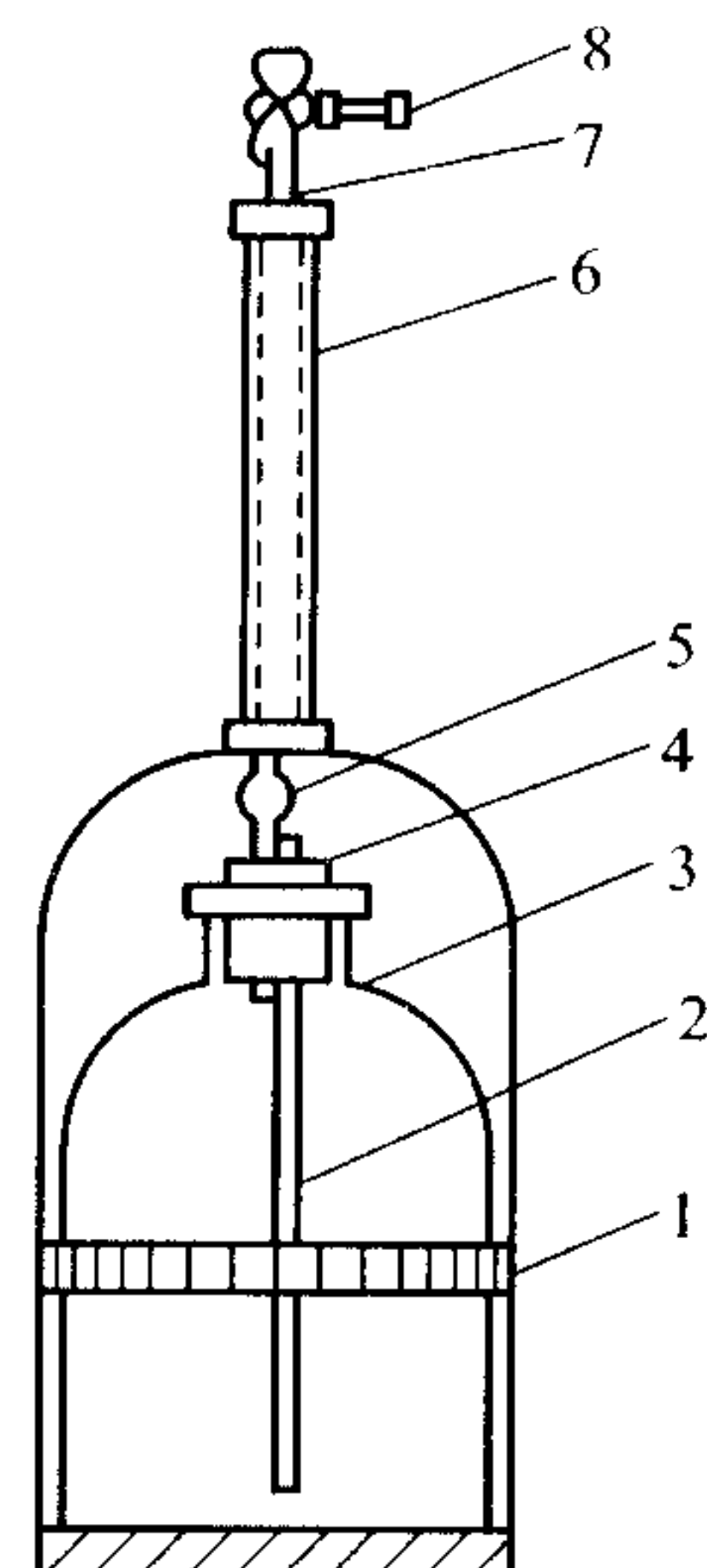


图 3-1-6 急流采水器

1. 铁框; 2. 长玻璃管; 3. 采样瓶; 4. 橡胶塞;  
5. 短玻璃管; 6. 钢管; 7. 橡胶管; 8. 夹子

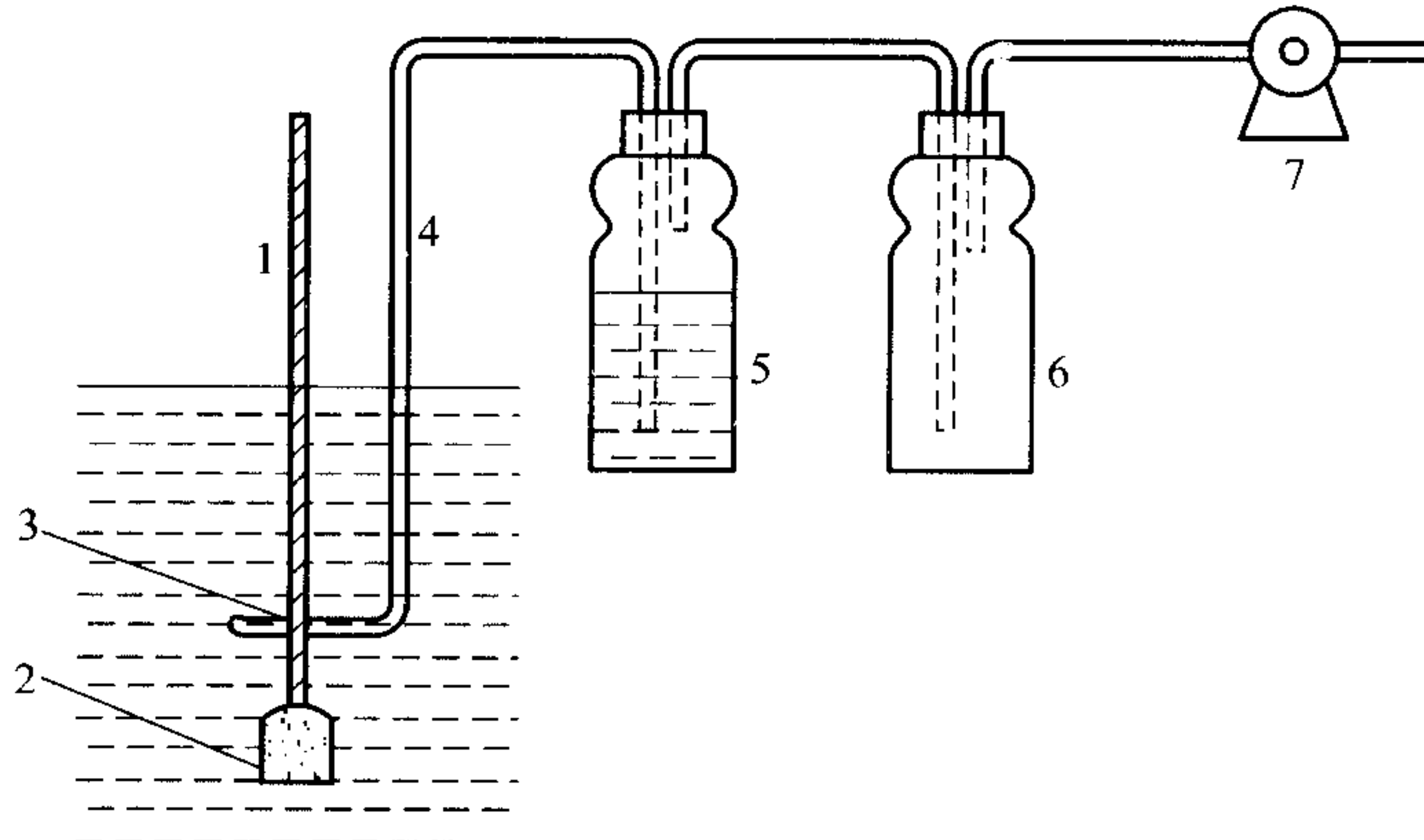


图 3-1-7 机械（泵）式采水器

1. 细绳; 2. 重锤; 3. 采样头; 4. 采样管; 5. 采样瓶; 6. 安全瓶; 7. 泵

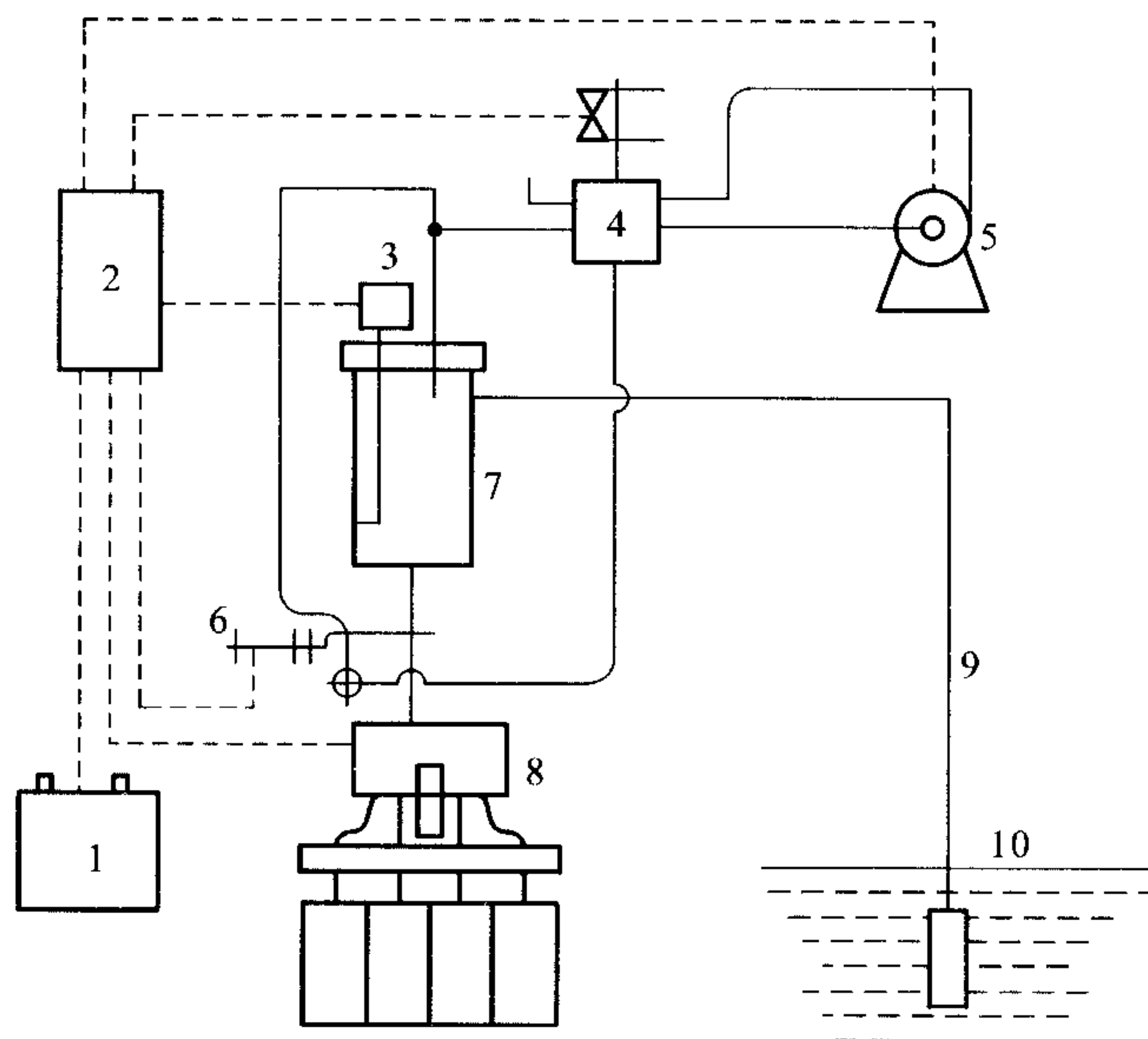


图 3-1-8 废（污）水自动采水器

1. 蓄电池; 2. 电子控制箱; 3. 传感器; 4. 电磁阀; 5. 真空泵;  
6. 夹紧阀; 7. 计量瓶; 8. 切换器; 9. 采水管; 10. 废（污）水池



## (二) 地下水样的采集

### 1. 井水

从监测井中采集水样常利用抽水机设备。启动后,先放水数分钟,将积留在管道内的陈旧水排出,然后用采样容器(已预先洗净)接取水样。对于无抽水设备的水井,可选择适合的采水器采集水样,如深层采水器、自动采水器等。

### 2. 泉水、自来水

对于自喷泉水,在涌水口处直接采样。对于不自喷泉水,用采集井水水样的方法采样。

对于自来水,先将水龙头完全打开,将积存在管道内的陈旧水排出后再采样。

地下水的水质比较稳定,一般采集瞬时水样即能有较好的代表性。

## (三) 废(污)水样的采集

### 1. 浅层废(污)水

从浅埋排水管、沟道中采样,用采样容器直接采集,也可用长把塑料勺采集。

### 2. 深层废(污)水

对埋层较深的排水管、沟道,可用深层采水器或固定在负重架内的采样容器,沉入检测井内采样。

### 3. 自动采样

采用自动采水器可自动采集瞬时水样和混合水样。当废(污)水排放量和水质较稳定时,可采集瞬时水样;当排放量较稳定,水质不稳定时,可采集时间等比例水样;当二者都不稳定时,必须采集流量等比例水样。

## 二、水样的保存方法

各种水质的水样,从采集到分析测定这段时间内,由于环境条件的改变,微生物新陈代谢活动和化学作用的影响,会引起水样某些物理参数及化学组分的变化,不能及时运输或尽快分析时,则应根据不同监测项目的要求,放在性能稳定的材料制作的容器中,采取适宜的保存措施。

### (一) 冷藏或冷冻法

冷藏或冷冻的作用是抑制微生物活动,减缓物理挥发和化学反应速率。

### (二) 加入化学试剂保存法

#### 1. 加入生物抑制剂

如在测定氨氮、硝酸盐氮、化学需氧量的水样中加入  $\text{HgCl}_2$ ,可抑制生物的氧化还原作用;对测定酚的水样,用  $\text{H}_3\text{PO}_4$  调至 pH 为 4 时,加入适量  $\text{CuSO}_4$ ,即可抑制苯酚菌的分解活动。

#### 2. 调节 pH

测定金属离子的水样常用  $\text{HNO}_3$  酸化至 pH 为 1~2,既可防止重金属离子水解沉淀,又可避免金属被器壁吸附;测定氰化物或挥发性酚的水样时,加入  $\text{NaOH}$  调至 pH 为 12,使之生成稳定的酚盐等。

#### 3. 加入氧化剂或还原剂

如测定汞的水样需加入  $\text{HNO}_3$  (调至  $\text{pH} < 1$ ) 和  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0.05%),使汞保持高价态;测定硫化物的水样,加入抗坏血酸,可以防止被氧化;测定溶解氧的水样则需加入少量硫酸锰和碘化钾固定溶解氧(还原)等。

应当注意,加入的保存剂不能干扰以后的测定;保存剂的纯度最好是优级纯的,还应做相应的空白试验,对测定结果进行校正。

水样的保存期限与多种因素有关,如组分的稳定性、浓度、水样的污染程度等。表 3-1-4 列出我国现行水样保存方法和保存期。



表 3-1-4 水样保存方法和保存期

测定项目	容器材质	保存方法	保存期	备注
浊度	P 或 G	4 ℃, 暗处	24 h	尽量现场测定
色度	同上	4 ℃	48 h	同上
pH	同上	4 ℃	12 h	同上
电导	同上	4 ℃	24 h	同上
悬浮物	同上	4 ℃, 避光	7 d	
碱度	同上	4 ℃	24 h	
酸度	同上	4 ℃	24 h	
高锰酸盐指数	G	加 $H_2SO_4$ , 使 $pH < 2$ , 4 ℃	48 h	
COD	G	加 $H_2SO_4$ , 使 $pH < 2$ , 4 ℃	48 h	
BOD <sub>5</sub>	溶解氧瓶 (G)	4 ℃, 避光	6 h	最长不超过 24 h
DO	同上	加 $MnSO_4$ 、碱性 $KI - NaNO_3$ 溶液固定, 4 ℃, 暗处	24 h	尽量现场测定
TOC	G	加硫酸, 使 $pH < 2$ , 4 ℃	7 d	常温下保存 24 h
氟化物	P	4 ℃, 避光	14 d	
氯化物	P 或 G	同上	30 d	
氰化物	P	加 $NaOH$ , 使 $pH > 12$ , 4 ℃, 暗处	24 h	
硫化物	P 或 G	加 $NaOH$ 和 $Zn(Ac)_2$ 溶液固定, 避光	24 h	
硫酸盐	同上	4 ℃, 避光	7 d	
正磷酸盐	P 或 G	4 ℃	24 h	
总磷	同上	加 $H_2SO_4$ , 使 $pH \leq 2$	24 h	
氨氮	同上	加 $H_2SO_4$ , 使 $pH < 2$ , 4 ℃	24 h	
亚硝酸盐	同上	4 ℃, 避光	24 h	尽快测定
硝酸盐	同上	4 ℃, 避光	24 h	
总氮	同上	加 $H_2SO_4$ , 使 $pH < 2$ , 4 ℃	24 h	
铍	同上	加 $HNO_3$ , 使 $pH < 2$ ; 污水加至 1%	14 d	
铜、锌、铅、镉	同上	加 $HNO_3$ , 使 $pH < 2$ ; 污水加至 1%	14 d	
铬 (六价)	同上	加 $NaOH$ 溶液, 使 $pH 8 \sim 9$	24 h	尽快测定
砷	同上	加 $H_2SO_4$ 使 $pH < 2$ ; 污水加至 1%	14 d	
汞	同上	加 $HNO_3$ , 使 $pH \leq 1$ ; 污水加至 1%	14 d	
硒	同上	4 ℃	24 h	尽快测定
油类	G	加 $HCl$ , 使 $pH < 2$ , 4 ℃	7 d	不加酸, 24 h 内测定
挥发性有机物	G	加 $HCl$ , 使 $pH < 2$ , 4 ℃, 避光	24 h	
酚类	G	加 $H_3PO_4$ , 使 $pH < 2$ , 加抗坏血酸, 4 ℃, 避光	24 h	
硝基苯类	G	加 $H_2SO_4$ , 使 $pH \approx 2$ , 4 ℃	24 h	尽快测定
农药类	G	加抗坏血酸除余氯, 4 ℃, 避光	24 h	
除草剂类	G	同上	24 h	



续表

测定项目	容器材质	保存方法	保存期	备注
阴离子表面活性剂	P 或 G	4℃，避光	24 h	
微生物	G	加 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶液除余氯，4℃	12 h	
生物	G	用甲醛固定，4℃	12 h	
微生物	G	加 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶液除余氯，4℃	12 h	
生物	G	加甲醛固定，4℃	12 h	

注：G 为硬质玻璃瓶；P 为聚乙烯瓶（桶）。

第五节 分析测试误差和监测结果表述

监测中所得到的许多物理、化学和生物学数据，是描述和评价环境质量的基本依据。由于监测系统的条件限制以及操作人员的技术水平，测试值与真值之间常存在差异；环境污染的流动性、变异性以及与时空因素关系，使某一区域的环境质量由许多因素综合所决定；描述某一河流的环境质量，必须对整条河流按规定布点，以一定频率测定，根据大量数据综合才能表述它的环境质量，所有这一切均需通过统计处理。

一、基本概念

(一) 误差和偏差

1. 真值

在某一时刻和某一位置或状态下，某量的效应体现出客观值或实际值称为真值。真值包括如下几种。

- (1) 理论真值：例如三角形内角之和等于 180°；
- (2) 约定真值：由国际计量大会定义的国际单位制，包括基本单位、辅助单位和导出单位。由国际单位制所定义的真值叫约定真值；
- (3) 标准器（包括标准物质）的相对真值：高级标准器的误差为低一级标准器或普通仪器误差的  $\frac{1}{5}$ （或  $\frac{1}{20} \sim \frac{1}{3}$ ）时，则可认为前者是后者的相对真值。

2. 误差及其分类

由于被测量的数据形式通常不能以有限位数表示，同时由于认识能力不足和科学技术水平的限制，使测量值与真值不一致，这种矛盾在数值上表现即为误差。任何测量结果都有误差，并存在于一切测量全过程之中。

误差按其性质和产生原因，可分为系统误差、随机误差。

(1) 系统误差：又称可测误差、恒定误差或偏倚（bias），指测量值的总体均值与真值之间的差别，是由测量过程中某些恒定因素造成的，在一定条件下具有重现性，并不因增加测量次数而减少系统误差，它的产生可以是方法、仪器、试剂、恒定的操作人员和恒定的环境所造成。

(2) 随机误差：又称偶然误差或不可测误差，是由测定过程中各种随机因素的共同作用所造成，随机误差遵从正态分布规律。

另有过失误差，又称粗差，是由测量过程中犯了不应有的错误所造成，它明显地歪曲测量结果，因而一经发现必须及时改正。

误差的表示方法分绝对误差和相对误差，绝对误差是测量值（x，单一测量值或多次测量的均值）与



真值 ( $x_i$ ) 之差, 绝对误差有正负之分。

$$\text{绝对误差} = x - x_i$$

相对误差指绝对误差与真值之比 (常以百分数表示):

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

### 3. 绝对偏差、相对偏差、平均偏差和相对平均偏差

绝对偏差 ( $d_i$ ) 是测定值与均值之差, 即:

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

相对偏差是绝对偏差与均值之比 (常以百分数表示):

$$\text{相对偏差} = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\%$$

平均偏差是绝对偏差绝对值之和的平均值:

$$\begin{aligned} \bar{d} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \\ &= \frac{1}{n} (|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|) \end{aligned}$$

相对平均偏差是平均偏差与均值之比 (常以百分数表示):

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

### 4. 标准偏差和相对标准偏差

(1) 差方和: 亦称离差平方或平方和, 是指绝对偏差的平方之和, 以  $S$  表示。

$$S = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

(2) 样本方差: 用  $s^2$  或  $V$  表示。

$$\begin{aligned} s^2 &= \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \\ &= \frac{1}{n-1} S \end{aligned}$$

(3) 样本标准偏差: 用  $s$  或  $s_D$  表示。

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \\ &= \sqrt{\frac{1}{n-1} S} \\ &= \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}} \end{aligned}$$

(4) 样本相对标准偏差: 又称变异系数, 是样本标准偏差在样本均值中所占的百分数, 记为  $C_v$ 。

$$C_v = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

(5) 总体方差和总体标准偏差: 分别以  $\sigma^2$  和  $\sigma$  表示。

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 \\ \sigma &= \sqrt{\sigma^2} \\ &= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2} \end{aligned}$$



$$= \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}{N}}$$

式中:  $N$ ——总体容量;

$\mu$ ——总体均值。

(6) 极差: 一组测量值中最大值 ( $x_{\max}$ ) 与最小值 ( $x_{\min}$ ) 之差, 表示误差的范围, 以  $R$  表示。

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

## (二) 总体、样本和平均值

### 1. 总体和个体

研究对象的全体称为总体, 其中一个单位叫个体。

### 2. 样本和样本容量

总体中的一部分叫样本, 样本中含有个体的数目叫此样本的容量, 记作  $n$ 。

### 3. 平均值

平均值代表一组变量的平均水平或集中趋势, 样本观测中大多数测量值是靠近的。

(1) 算术均值: 简称均值, 最常用的平均值, 其定义为:

$$\text{样本均值: } \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\text{总体均值: } \mu = \frac{\sum x_i}{n} \quad (n \rightarrow \infty)$$

(2) 几何均值: 当变量呈等比关系, 常需用几何均值, 其定义为:

$$\begin{aligned} \bar{x}_g &= (x_1 x_2 \cdots x_n)^{\frac{1}{n}} \\ &= \lg^{-1} \left( \frac{\sum \lg x_i}{n} \right) \end{aligned}$$

计算酸雨 pH 的均值, 都是计算雨水中氢离子活度的几何均值。

(3) 中位值: 将各数据按大小顺序排列, 位于中间的数据即为中位值, 若数据的个数为偶数, 则取中间两数据的平均值, 适用于一组数据的少数呈“偏态”分散在某一侧, 使均值受个别极值的影响较大的情况。

(4) 众值: 一组数据中出现次数最多的一个数据。

平均值表示集中趋势, 当监测数据是正态分布时, 其算术均值、中位值和众值三者重合。

【例 3-1-1】有一氯化物的标准水样, 浓度为 110 mg/L, 以银量法测定 5 次, 其值为 112 mg/L, 115 mg/L, 114 mg/L, 113 mg/L, 115 mg/L, 求算术均值、几何均值、中位值、绝对误差、相对误差、绝对偏差、平均偏差、极差、样本的差方和、方差、标准偏差和相对标准偏差。

$$\begin{aligned} \text{解: 算术均值: } \bar{x} &= \frac{1}{5} (112 + 115 + 114 + 113 + 115) \text{ mg/L} \\ &= 113.8 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{几何均值: } \bar{x}_g &= (112 \times 115 \times 114 \times 113 \times 115)^{\frac{1}{5}} \text{ mg/L} \\ &= 113.8 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

中位值: 114 mg/L

以  $x_i$  为 112 mg/L,  $x_1$  为 110 mg/L 为例, 则:

$$\begin{aligned} \text{绝对误差: } x_i - x_1 &= (112 - 110) \text{ mg/L} \\ &= 2 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

$$\text{相对误差: } \frac{x - x_1}{x_1} \times 100\%$$



$$\begin{aligned}\text{绝对偏差: } d_i &= x_i - \bar{x} \\ &= (112 - 113.8) \text{ mg/L} \\ &= -1.8 \text{ mg/L}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{平均偏差: } \bar{d} &= \frac{1}{n} (|112 - 113.8| + |115 - 113.8| + \cdots + |115 - 113.8|) \text{ mg/L} \\ &= 1.04 \text{ mg/L}\end{aligned}$$

$$\text{极差: } R = (115 - 112) \text{ mg/L} = 3 \text{ mg/L}$$

$$\begin{aligned}\text{样本差方和: } S &= [(-1.8)^2 + 1.2^2 + 0.2^2 + (-0.8)^2 + 1.2^2] \text{ mg/L} \\ &= 6.8 \text{ mg/L}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{样本方差: } s^2 &= \frac{1}{n-1} S \\ &= \frac{1}{4} \times 6.8 \text{ mg/L} \\ &= 1.7 \text{ mg/L}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{样本标准偏差: } s &= \sqrt{s^2} \\ &= 1.3 \text{ mg/L}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{样本相对标准偏差: } C_v &= \frac{1.3}{113.8} \times 100\% \\ &= 1.1\%\end{aligned}$$

### (三) 正态分布

相同条件下对同一样品测定中的随机误差，均遵从正态分布。正态概率密度函数为：

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

式中： $x$ ——由此分布中抽出的随机样本值；

$\mu$ ——总体均值，是正态分布曲线最高点的横坐标，曲线对 $\mu$ 对称；

$\sigma$ ——总体标准偏差，反映了数据的离散程度。

正态分布图如图 3-1-9 所示，从统计学可知，样本落在各区间内的概率如表 3-1-5 所示。

表 3-1-5 正态分布总体的样本落在各区间内的概率

区 间	落在区间内的概率/%	区 间	落在区间内的概率/%
$\mu \pm 1.000 \sigma$	68.26	$\mu \pm 2.000 \sigma$	95.44
$\mu \pm 1.645 \sigma$	90.00	$\mu \pm 2.576 \sigma$	99.00
$\mu \pm 1.960 \sigma$	95.00	$\mu \pm 3.000 \sigma$	99.73

正态分布曲线说明：

- (1) 小误差出现的概率大于大误差，即误差的概率与误差的大小有关。
- (2) 大小相等，符号相反的正负误差数目近于相等，故曲线对称。
- (3) 出现大误差的概率很小。
- (4) 算术均值是可靠的数值。

有些监测数据呈偏态分布，见图 3-1-10。

实际工作中，有些数据本身不呈正态分布，但将数据通过数学转换后可显示正态分布，最常用的转换方式是将数据取对数。若监测数据的对数呈正态分布，称为对数正态分布。例如，大气监测当  $\text{SO}_2$  成颗粒物浓度较低时，其浓度数据经实验证明一般呈对数的正态分布，有些工厂排放废水的浓度数据也呈对数正态分布。



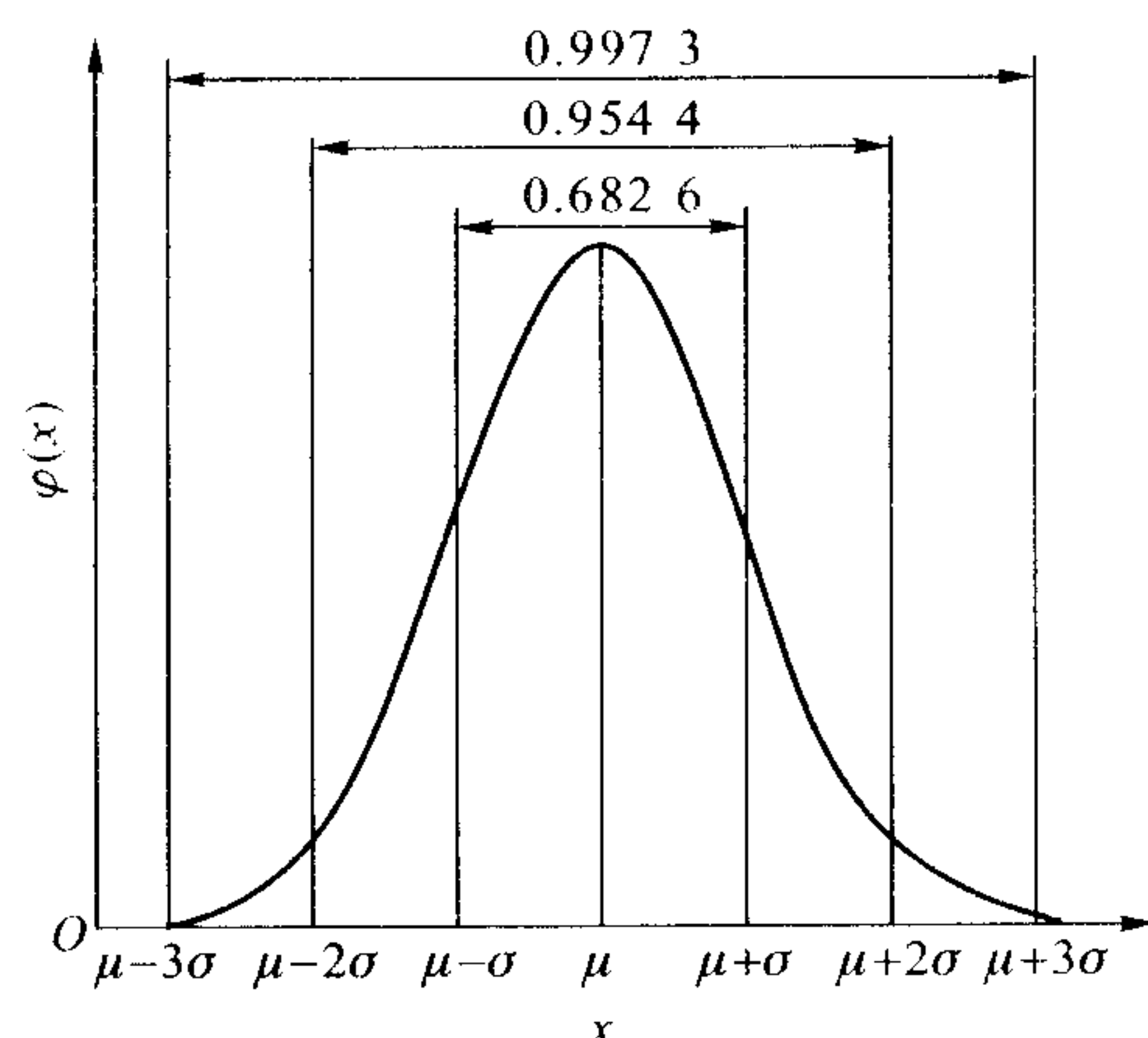


图 3-1-9 正态分布图

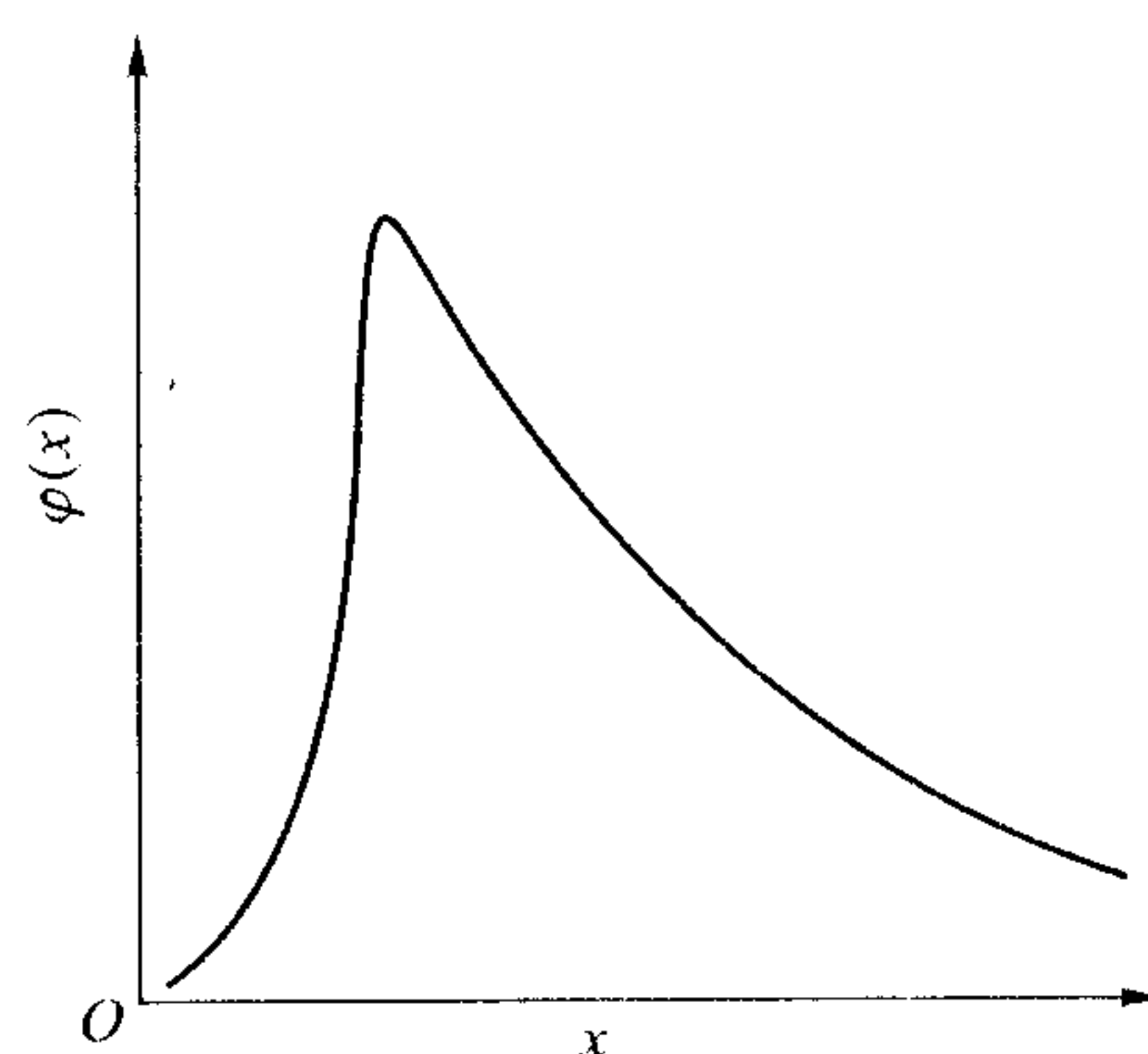


图 3-1-10 偏态分布图

## 二、数据的处理和结果表述

### (一) 数据修约规则

各种测量、计算的数据需要修约时，应遵守下列规则：四舍六入五考虑，五后非零则进一，五后皆零视奇偶，五前为偶应舍去，五前为奇则进一。

【例 3-1-2】将下列数据修约到只保留一位小数：

14.342 6, 14.263 1, 14.250 1, 14.250 0, 14.050 0, 14.150 0

解：按照上述修约规则进行修约。

(1) 修约前                      修约后

14.342 6                      14.3

因保留一位小数，而小数点后第二位数小于、等于 4 者应予舍弃。

(2) 修约前                      修约后

14.263 1                      14.3

小数点后第二位数字大于或等于 6，应予进一。

(3) 修约前                      修约后

14.250 1                      14.3

小数点后第二位数字为 5，但 5 的后面并非全部为零，则进一。

(4) 修约前                      修约后

14.250 0                      14.2

14.050 0                      14.0

14.150 0                      14.2

小数点后第二位数字为 5，其后面皆为零，则视其前一位数字，若为偶数（包括零）则不进，若为奇数则进一。

若拟舍弃的数字为两位以上数字，应按规定一次修约，不得连续多次修约。

【例 3-1-3】将 15.454 6 修约成整数。

解：正确的做法为：

修约前                      修约后

15.454 6                      15

不正确的做法为：

修约前	一次修约	二次修约	三次修约	四次修约
15.454 6	15.455	15.46	15.5	16



(二) 可疑数据的取舍

与正常数据不是来自同一分布总体，明显歪曲试验结果的测量数据，称为离群数据。可能会歪曲试验结果，但尚未经检验断定其是离群数据的测量数据，称为可疑数据。

在数据处理时，必须剔除离群数据以使测定结果更符合客观实际。正确数据总有一定分散性，如果人为地删去一些误差较大但并非离群的测量数据，由此得到精密度很高的测量结果并不符合客观实际。因此对可疑数据的取舍必须遵循一定的原则。

测量中发现明显的系统误差和过失误差，由此而产生的数据应随时剔除。而可疑数据的取舍应采用统计方法判别，即离群数据的统计检验。检验的方法很多，现介绍最常用的两种。

1. 狄克逊 (Dixon) 检验法

狄克逊检验法适用于一组测量值的一致性检验和剔除离群值，此法中对最小可疑值和最大可疑值进行检验的公式因样本的容量 (n) 不同而异，检验方法如下：

- (1) 将一组测量数据从小到大顺序排列为  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ,  $x_1$  和  $x_n$  分别为最小可疑值和最大可疑值。
- (2) 按表 3-1-6 中计算式求 Q 值。

表 3-1-6 狄克逊检验统计量 Q 计算公式

n 值范围	可疑数据为最小值 $x_1$ 时	可疑数据为最大值 $x_n$ 时	n 值范围	可疑数据为最小值 $x_1$ 时	可疑数据为最大值 $x_n$ 时
3 ~ 7	$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$	11 ~ 13	$Q = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_2}$
8 ~ 10	$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$	14 ~ 25	$Q = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$

- (3) 根据给定的显著性水平 ( $\alpha$ ) 和样本容量 (n)，从表 3-1-7 查得临界值 ( $Q_\alpha$ )。

(4) 若  $Q \leq Q_{0.05}$ ，则可疑值为正常值；若  $Q_{0.05} < Q \leq Q_{0.01}$ ，则可疑值为偏离值；若  $Q > Q_{0.01}$ ，则可疑值为离群值。

表 3-1-7 狄克逊检验临界值 ( $Q_\alpha$ ) 表

n	显著性水平 ( $\alpha$ )		n	显著性水平 ( $\alpha$ )	
	0.05	0.01		0.05	0.01
3	0.941	0.988	15	0.525	0.616
4	0.765	0.889	16	0.507	0.595
5	0.642	0.780	17	0.490	0.577
6	0.560	0.698	18	0.475	0.561
7	0.507	0.637	19	0.462	0.547
8	0.554	0.683	20	0.450	0.535
9	0.512	0.635	21	0.440	0.524
10	0.477	0.597	22	0.430	0.514
11	0.576	0.679	23	0.421	0.505
12	0.546	0.642	24	0.413	0.497
13	0.521	0.615	25	0.406	0.489
14	0.546	0.641			

【例3-1-4】一组测量值从小到大顺序排列为：14.65, 14.90, 14.90, 14.92, 14.95, 14.96, 15.00, 15.01, 15.01, 15.02。检验最小值14.65和最大值15.02是否为离群值。

解：检验最小值  $x_1 = 14.65$ ，由  $n = 10$ ， $x_2 = 14.90$ ， $x_{n-1} = 15.01$ ，则：

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1} = \frac{14.90 - 14.65}{15.01 - 14.65} = 0.69$$

查表3-1-7，当  $n = 10$ ，给定显著性水平  $\alpha = 0.01$  时， $Q_{0.01} = 0.597$ 。即  $Q > Q_{0.01}$ ，故最小值14.65为离群值，应予剔除。

检验最大值  $x_n = 15.02$ ，则：

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2} = \frac{15.02 - 15.01}{15.02 - 14.90} = 0.083$$

查表3-1-7可知， $Q_{0.05} = 0.477$ 。即  $Q < Q_{0.05}$ ，故最大值15.02为正常值。

## 2. 格鲁勃斯 (Grubbs) 检验法

格鲁勃斯检验法适用于检验多组测量值均值的一致性和剔除多组测量值中的离群均值；也可用于检验一组测量值一致性和剔除一组测量值中的离群值，方法如下。

(1) 有  $l$  组测定值，每组  $n$  个测定值的均值分别为  $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_l, \dots, \bar{x}_l$ ，其中最大均值记为  $\bar{x}_{\max}$ ，最小均值记为  $\bar{x}_{\min}$ 。

(2) 由  $n$  个均值计算总均值 ( $\bar{\bar{x}}$ ) 和标准偏差 ( $s_{\bar{x}}$ )：

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

(3) 可疑均值为最大值 ( $\bar{x}_{\max}$ ) 时，按下式计算统计量 ( $T$ )：

$$T = \frac{\bar{x}_{\max} - \bar{\bar{x}}}{s_{\bar{x}}}$$

(4) 根据测定值组数和给定的显著性水平 ( $\alpha$ )，从表3-1-8查得临界值 ( $T_\alpha$ )；

(5) 若  $T \leq T_{0.05}$ ，则可疑均值为正常均值；若  $T_{0.05} < T \leq T_{0.01}$ ，则可疑均值为偏离均值；若  $T > T_{0.01}$ ，则可疑均值为离群均值，应予剔除，即剔除含有该均值的一组数据。

表3-1-8 格鲁勃斯检验临界值 ( $T_\alpha$ ) 表

$l$	显著性水平 ( $\alpha$ )		$l$	显著性水平 ( $\alpha$ )	
	0.05	0.01		0.05	0.01
3	1.153	1.155	15	2.409	2.705
4	1.463	1.492	16	2.443	2.747
5	1.672	1.749	17	2.475	2.785
6	1.822	1.944	18	2.504	2.821
7	1.938	2.097	19	2.532	2.854
8	2.032	2.221	20	2.557	2.884
9	2.110	2.322	21	2.580	2.912
10	2.176	2.410	22	2.603	2.939
11	2.234	2.485	23	2.624	2.963
12	2.285	2.050	24	2.644	2.987
13	2.331	2.607	25	2.663	3.009
14	2.371	2.695			



【例 3-1-5】10 个实验室分析同一样品，各实验室 5 次测定的平均值按大小顺序为 4.41, 4.49, 4.50, 4.51, 4.64, 4.75, 4.81, 4.95, 5.01, 5.39，检验最大均值 5.39 是否为离群均值。

解：

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} \bar{x}_i = 4.746$$

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{10-1} \sum_{i=1}^{10} (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2} = 0.305$$

$$\bar{x}_{\max} = 5.39$$

则统计量为

$$T = \frac{\bar{x}_{\max} - \bar{\bar{x}}}{s_{\bar{x}}} = \frac{5.39 - 4.746}{0.305} = 2.11$$

当  $l=10$ ，给定显著性水平  $\alpha=0.05$  时，查表 3-1-8 得临界值  $T_{0.05}=2.176$ 。即  $T < T_{0.05}$ ，故 5.39 为正常均值，即均值为 5.39 的一组测定值为正常数据。

### (三) 监测结果的表述

对一个样本某一指标的测定，其结果的表达方式一般有如下几种。

#### 1. 用算术均值 ( $\bar{x}$ ) 代表集中趋势

测定过程中排除系统误差和过失误差后，只存在随机误差，根据正态分布的原理，当测定次数无限多 ( $n \rightarrow \infty$ ) 时的总体均值 ( $\mu$ ) 应与真值 ( $x_i$ ) 很接近，但实际只能测定有限次数。因此样本的算术均值是代表集中趋势表达监测结果的最常用方式。

#### 2. 用算术均值和标准偏差表示测定结果的精密度 ( $\bar{x} \pm s$ )

算术均值代表集中趋势，标准偏差表示离散程度。算术均值代表性的大小与标准偏差的大小有关，即标准偏差大，算术均值代表性小，反之亦然，故而监测结果常以 ( $\bar{x} \pm s$ ) 表示。

#### 3. 用 ( $\bar{x} \pm s, C_v$ ) 表示结果

标准偏差大小还与所测均值水平或测量单位有关。不同水平或单位的测定结果之间，其标准偏差是无法进行比较的，而变异系数是相对值，故可在一定范围内用来比较不同水平或单位测定结果之间的变异程度。例如，用镉试剂法测定镉，当镉含量小于 0.1mg/L 时，最大相对偏差和变异系数分别为 7.3% 和 9.0%。

### (四) 均值置信区间和 “t” 值

均值置信区间是考察样本均值 ( $\bar{x}$ ) 与总体均值 ( $\mu$ ) 之间的关系，即以样本均值代表总体均值的可靠程度。从正态分布曲线可知，68.26% 的数据在  $\mu \pm \sigma$  区间之中，95.44% 的数据在  $\mu \pm 2\sigma$  区间之间，…。正态分布理论是从大量数据中列出的。当从同一总体中随机抽取足够量的大小相同的样本，并对它们测定得到一批样本均值，如果原总体是正态分布，则这些样本均值的分布将随样本容量 ( $n$ ) 的增大而趋向正态。

标准偏差  $s$  只表示个体变量值的离散程度，而均值标准偏差  $s_{\bar{x}}$  是表示样本均值的离散程度。

均值标准偏差的大小与总体标准偏差成正比，与样本容量的平方根成反比。

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

由于总体标准偏差不可知，故只能用样本标准偏差来代替，这样计算所得的均值标准偏差仅为估计值，均值标准偏差的大小反映抽样误差的大小，其数值愈小，则样本均值愈接近总体均值，以样本均值代表总体均值的可靠性就愈大；反之，均值标准偏差愈大，则样本均值的代表性愈不可靠。

样本均值与总体均值之差对均值标准偏差的比值称为  $t$  值。

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}}$$

整理得：

$$\mu = \bar{x} - t \cdot s_{\bar{x}} = \bar{x} - t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

根据正态分布的对称性特点，应写成：

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

式中等号右面的  $\bar{x}$ 、 $s$  和  $n$  从测定可得， $t$  与样本容量 ( $n$ ) 和置信度有关，而后者可以直接要求指定， $t$  值见表 3-1-9。由表可知，当  $n$  一定，要求置信度愈大则  $t$  愈大，其结果的数值范围愈大。而置信度一定时， $n$  愈大  $t$  值愈小，数值范围愈小。置信水平不是一个单纯的数学问题。置信度过大反而无实用价值。例如 100% 的置信度，则数值区间为  $[-\infty, +\infty]$ ，通常采用 90% ~ 95% 置信度 ( $\alpha$  为 0.10 ~ 0.05)。

【例 3-1-6】测定某废水中氰化物浓度得到下列数据： $n=4$ ， $\bar{x}=15.30$  mg/L， $s=0.10$  mg/L，求置信度分别为 90% 和 95% 时的置信区间。

解：自由度  $n' = n - 1 = 3$ ，置信度为 90% 时，查表得  $t=2.35$ ，则：

$$\begin{aligned} \mu &= \left( 15.30 \pm 2.35 \times \frac{0.10}{\sqrt{4}} \right) \text{ mg/L} \\ &\approx (15.30 \pm 0.12) \text{ mg/L} \end{aligned}$$

即 90% 的可能在 15.18 ~ 15.42 mg/L。

同理，置信度为 95% 时，查表得  $t=3.18$ ，则：

$$\begin{aligned} \mu &= \left( 15.30 \pm 3.18 \times \frac{0.10}{\sqrt{4}} \right) \text{ mg/L} \\ &= (15.30 \pm 0.16) \text{ mg/L} \end{aligned}$$

即数值区在 15.14 ~ 15.46 mg/L。

表 3-1-9  $t$  值表

<div><div><div><div><div><div><math>t</math> 值</div></div></div><div><div><div>置信度</div></div></div></div><div><div><div>自由度 (<math>n'</math>)</div></div></div></div></div>	$P$ (双侧概率)				
	0.200	0.100	0.050	0.020	0.010
	$P$ (单侧概率)				
	0.100	0.050	0.025	0.010	0.005
1	3.078	6.31	12.71	31.82	63.66
2	1.89	2.92	4.30	6.96	9.92
3	1.64	2.35	3.18	4.54	5.84
4	1.53	2.13	2.78	3.75	4.60
5	1.84	2.02	2.57	3.37	4.03
6	1.44	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.41	1.89	2.37	3.00	3.50
8	1.40	1.84	2.31	2.90	3.36
9	1.38	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.37	1.81	2.23	2.76	3.17
11	1.36	1.80	2.20	2.72	3.11
12	1.36	1.78	2.18	2.68	3.05
13	1.35	1.77	2.16	2.65	3.01
14	1.35	1.76	2.14	2.62	2.98
15	1.34	1.75	2.13	2.60	2.95



续表

t 值 自由度 (n')	置信度	P ( 双侧概率 )				
		0. 200	0. 100	0. 050	0. 020	0. 010
		P ( 单侧概率 )				
		0. 100	0. 050	0. 025	0. 010	0. 005
16		1. 34	1. 75	2. 12	2. 58	2. 92
17		1. 33	1. 74	2. 11	2. 57	2. 90
18		1. 33	1. 73	2. 10	2. 55	2. 88
19		1. 33	1. 73	2. 09	2. 54	2. 86
20		1. 33	1. 72	2. 09	2. 53	2. 85
21		1. 32	1. 72	2. 08	2. 52	2. 83
22		1. 32	1. 72	2. 07	2. 51	2. 82
23		1. 32	1. 71	2. 07	2. 50	2. 81
24		1. 32	1. 71	2. 06	2. 49	2. 80
25		1. 32	1. 71	2. 06	2. 49	2. 79
26		1. 31	1. 71	2. 06	2. 48	2. 78
27		1. 31	1. 70	2. 05	2. 47	2. 77
28		1. 31	1. 70	2. 05	2. 47	2. 76
29		1. 31	1. 70	2. 05	2. 46	2. 76
30		1. 31	1. 70	2. 04	2. 46	2. 75
40		1. 30	1. 68	2. 02	2. 42	2. 70
60		1. 30	1. 67	2. 00	2. 39	2. 66
120		1. 29	1. 66	1. 98	2. 36	2. 62
∞		1. 28	1. 64	1. 96	2. 33	2. 58

三、测量结果的统计检验

在环境监测中，对所研究的对象往往是不完全了解，甚至是完全不了解，例如，测定值的总体均值是否等于真值，某种方法经过改进，其精密度是否有变化等，这就需要统计检验。下面讨论两均值差别的显著性检验（*t* 检验）。

相同的样品由不同的分析人员或不同分析方法所测得均值之间差异，在实验室质量考核中，对标准样的实际测定均值与其保证值之间的差异，到底是由抽样误差引起的，还是确实存在本质的差别，可用计算 *t* 值和查 *t* 表的方法来判断两均值之差属于抽样误差的概率有多大，即对这些差异进行“显著性检验”，简称“*t* 检验”，当抽样误差的概率较大时，两均值的差异很可能是抽样误差所致，亦即两均值的差别无显著性意义。如其概率很小，即此差别属于抽样误差的可能性很小，因而差别有显著意义。

*t* 检验判断的通则如下：

当  $t < t_{0.05(n')}$ ，即  $P > 0.05$ ，差别无显著意义；

当  $t_{0.05(n')} \leq t < t_{0.01(n')}$ ，即  $0.01 < P \leq 0.05$ ，差别有显著意义；

当  $t \geq t_{0.01(n')}$ ，即  $P \leq 0.01$ ，差别有非常显著意义。

## (一) 样本均值与总体总数差别的显著性检验

【例 3-1-7】某含铁标准物质, 已知铁的保证值为 1.06%, 对其 10 次测定的平均值为 1.054%, 标准偏差为 0.009%, 试检验测定结果与保证值之间有无显著性差异。

解:  $\mu = 1.06\%$ ,  $\bar{x} = 1.054\%$ ,  $n = 10$ ,  $n' = 10 - 1 = 9$ ,  $s = 0.009\%$ , 则:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}} = \frac{1.054\% - 1.06\%}{\frac{0.009\%}{\sqrt{10}}} = -2.11$$

$$|t| = 2.11$$

查表得  $t_{0.05(9)} = 2.26$ , 则:

$$|t| = 2.11 < 2.26 = t_{0.05(9)}, \quad P > 0.05$$

即差别无显著意义, 测定正常。

## (二) 两种测定方法的显著性检验

【例 3-1-8】为比较用双硫脲比色法和冷原子吸收法测定水中的汞含量, 由六个合格实验室对同一水样测定, 结果如下表所示, 问两种测汞方法的可比性如何?

方 法	1	2	3	4	5	6	$\Sigma$
双硫脲比色法	4.07	3.94	4.21	4.02	3.98	4.08	
冷原子吸收法	4.00	4.04	4.10	3.90	4.04	4.21	
差值 $x$	0.07	-0.10	0.11	0.12	-0.06	-0.13	0.01
$x^2$	0.004 9	0.010 0	0.012 1	0.014 4	0.003 6	0.016 9	0.061 9

解:

$$\bar{x} = \frac{0.01}{6} = 0.001 7$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{0.061 9 - \frac{(0.01)^2}{6}}{6-1}}$$

$$= 0.111$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.111}{\sqrt{6}} = 0.045 3$$

$$t = \frac{|\bar{x} - 0|}{s_{\bar{x}}} = \frac{0.001 7}{0.045 3} = 0.037 5$$

查表得  $t_{0.05(5)} = 2.57$ , 则:

$$t = 0.037 5 < 2.57 = t_{0.05(5)}, \quad P > 0.05$$

即差别无显著意义, 两种分析方法的可比性很好。

## 四、直线相关和回归

在环境监测中经常要了解各种参数之间是否有联系, 例如, BOD 和 TOC 都是代表水中有机污染的综



合指标,它们之间是否有关?又如在水稻田施农药,水稻叶上农药残留量与施药后天数之间是否有关?下面将介绍怎样判断各参数之间的联系。

### (一) 相关和直线回归方程

变量之间关系有如下两种主要类型:

#### 1. 确定性关系

例如欧姆定律  $U = IR$ , 已知三个变量中任意两个就能按公式求第三个。

#### 2. 相关关系

有些变量之间既有关系又无确定性关系,称为相关关系,它们之间的关系式叫回归方程,最简单的直线回归方程为:

$$\bar{y} = ax + b$$

式中  $a, b$  为常数,当  $x$  为  $x_1$  时,实际  $y$  值在按计算所得  $\bar{y}$  左右波动。

上述回归方程可根据最小二乘法来建立,即首先测定一系列  $x_1, x_2, \dots, x_n$  和相对应的  $y_1, y_2, \dots, y_n$ , 然后按下式求常数  $a$  和  $b$ 。

$$a = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

【例 3-1-9】用比色法测酚得到下表所列数据,试对吸光度 ( $A$ ) 和浓度回归直线方程。

酚浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.005	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050
吸光度 ( $A$ )	0.020	0.046	0.100	0.120	0.140	0.180

解:根据所给数据,作出例题 3-1-9 图。设酚浓度为  $x$ , 吸光度为  $y$ , 则:

$$\sum x = 0.155, \sum y = 0.606, n = 6$$

$$\sum x^2 = 0.00552, \sum xy = 0.0208$$

$$a = \frac{6 \times 0.0208 - 0.155 \times 0.606}{6 \times 0.00552 - 0.155^2}$$

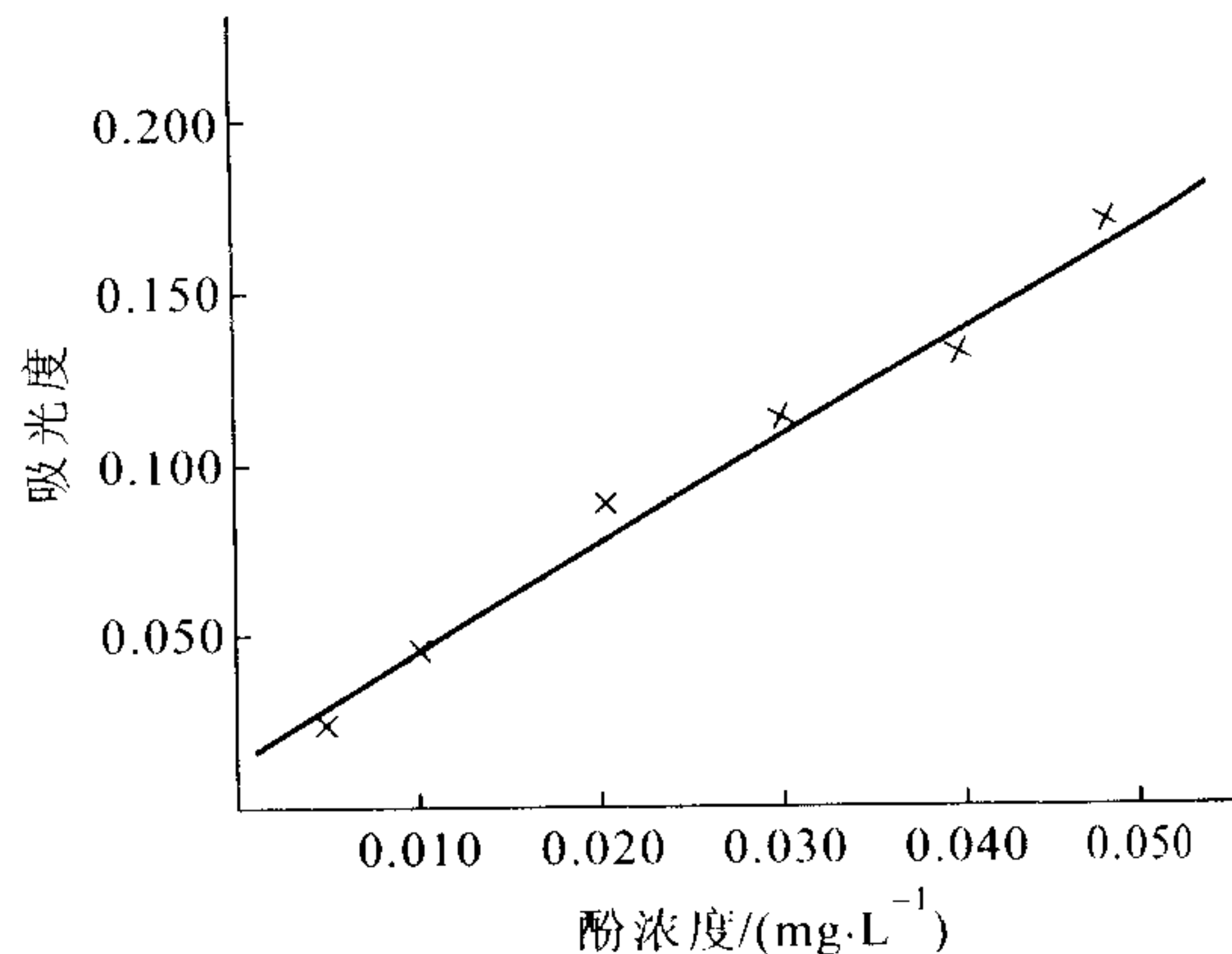
$$= 3.4$$

$$b = \frac{0.00552 \times 0.606 - 0.155 \times 0.0208}{6 \times 0.00552 - 0.155^2}$$

$$= 0.013$$

即方程为:

$$\bar{y} = 3.4x + 0.013$$



例题 3-1-9 图 酚浓度和吸光度关系

### (二) 相关系数及其显著性检验

相关系数是表示两个变量之间关系的性质和密切程度的指标,符号为  $V$ , 其值在  $-1 \sim +1$ 。公式为

$$V = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

$x$  与  $y$  的相关关系有如下几种情况:

(1) 若  $x$  增大,  $y$  也相应增大,称  $x$  与  $y$  呈正相关。此时  $0 < V < 1$ , 若  $V = 1$ , 称完全正相关。图 3-1-11 是正相关的两种图形。

(2) 若  $x$  增大,  $y$  相应减小,称  $x$  与  $y$  呈负相关。此时,  $-1 < V < 0$ , 当  $V = -1$  时, 称完全负相关。图 3-1-12 是负相关的两种图形。

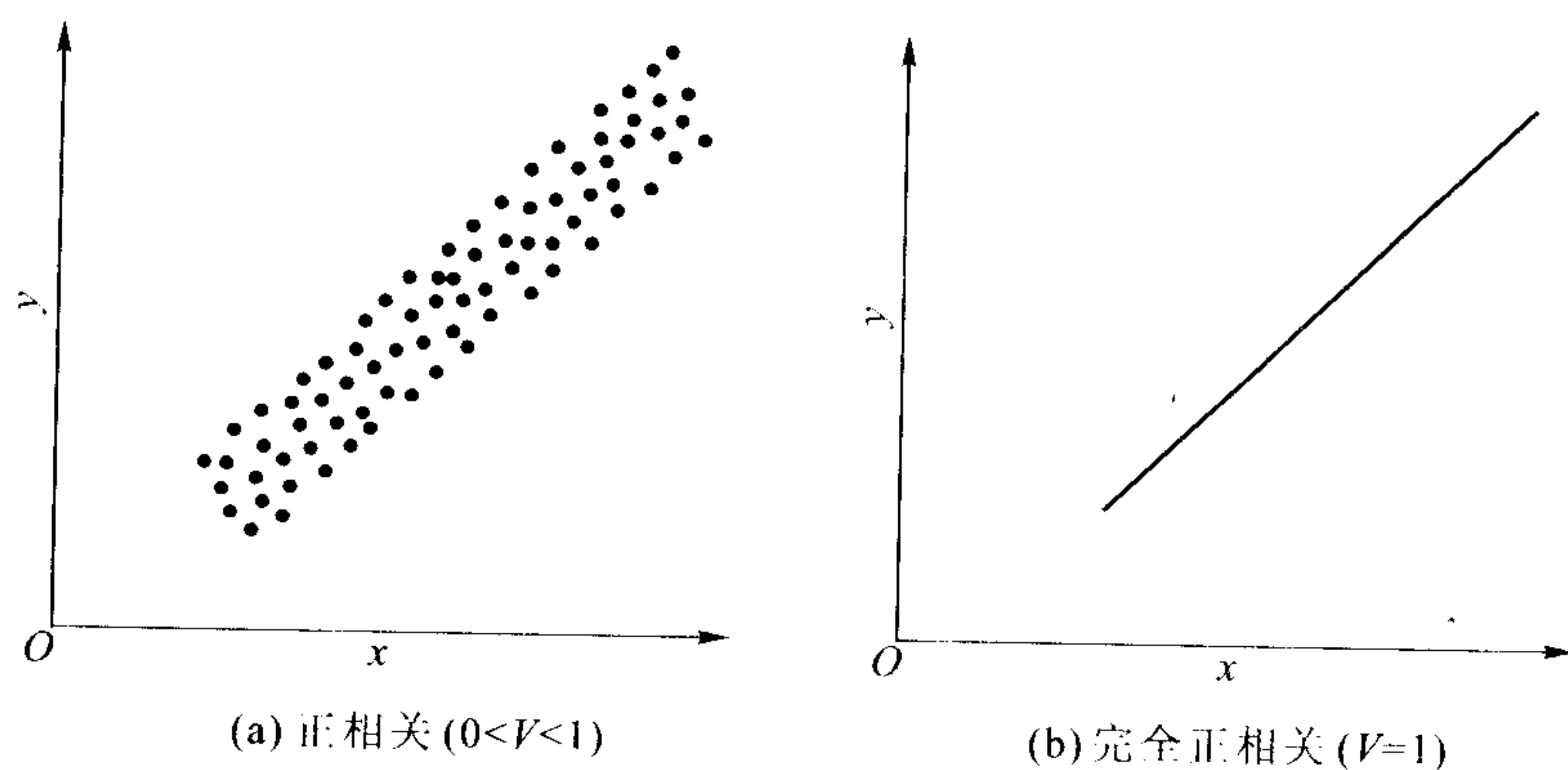


图 3-1-11 正相关的两种图形

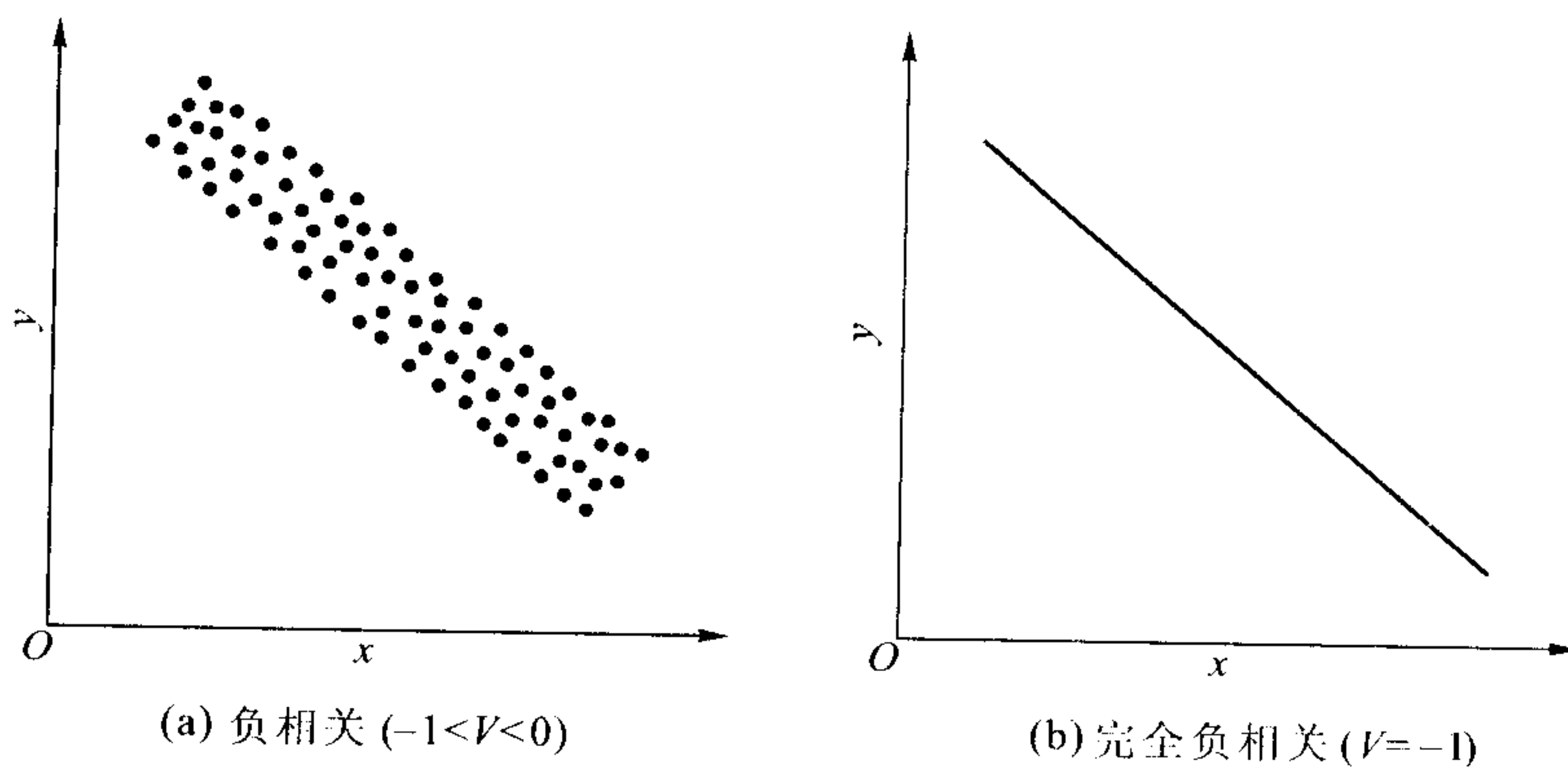


图 3-1-12 负相关的两种图形

(3) 若  $y$  与  $x$  的变化无关, 称  $x$  与  $y$  不相关。此时  $V=0$ 。图 3-1-13 是不相关的四种图形。

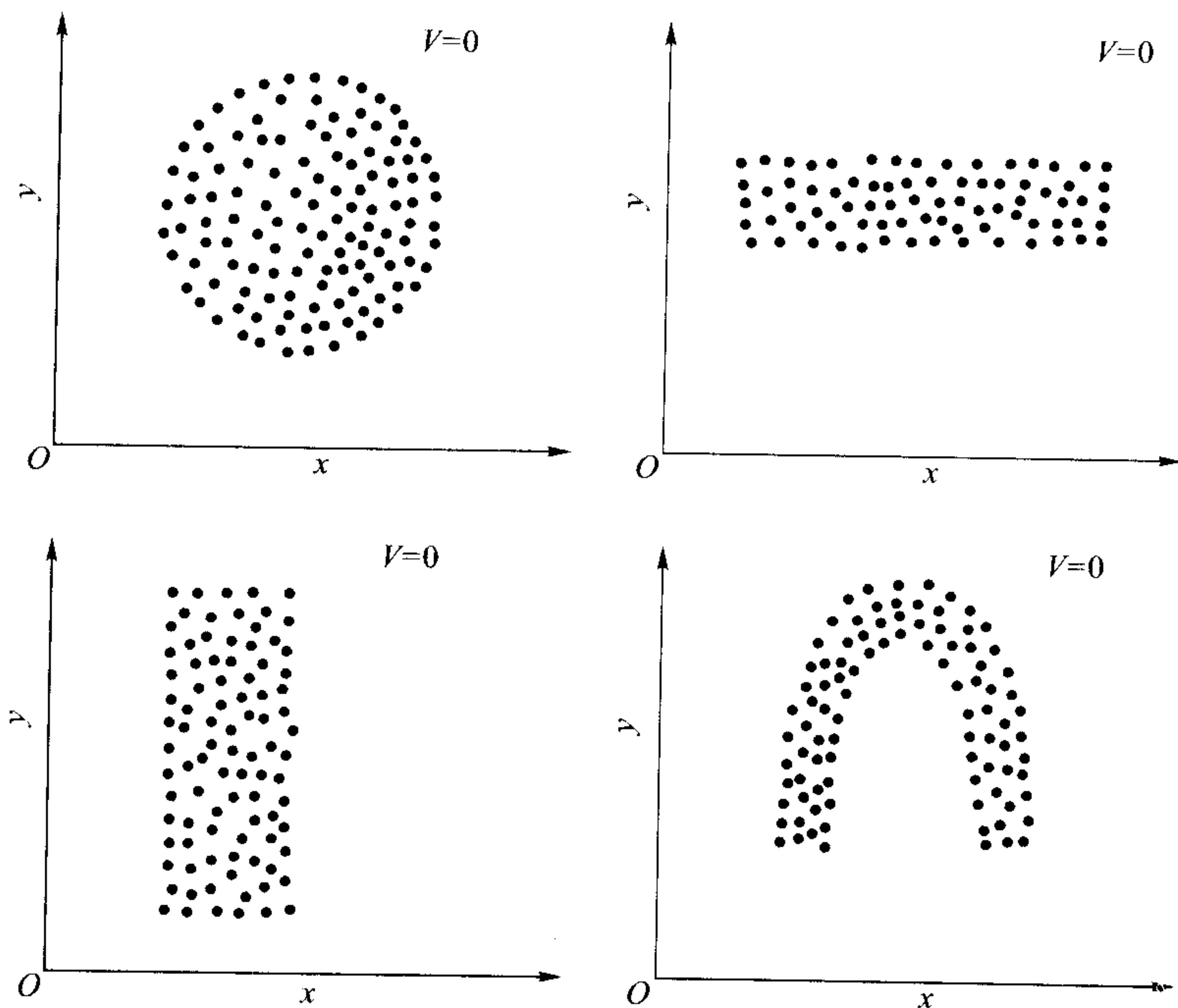


图 3-1-13 四种不相关的图形

若总体中  $x$  与  $y$  不相关, 在抽样时由于随机误差, 可能计算所得  $V \neq 0$ 。所以应检验  $V$  值有无显著意义。方法如下:

① 求出  $V$  值。



② 按  $t = |V| \sqrt{\frac{n-2}{1-V^2}}$ , 求出  $t$  值,  $n$  为变量配对数, 自由度  $n' = n - 2$ 。

③ 查  $t$  值表 (一般单侧检验)。

若  $t > t_{0.01(n')}$ ,  $P < 0.01$   $V$  有非常显著意义而相关;

若  $t < t_{0.1(n')}$ ,  $P > 0.1$   $V$  关系不显著。

【例 3-1-10】用 Ag-DDC 法测砷时得到下表所列数据。求其线性关系如何, 并做显著性检验。

$x/\mu\text{g}$	0	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00	8.00	10.00
$y(A)$	0	0.014	0.032	0.060	0.094	0.144	0.230	0.300

解:  $\sum x = 29.50$ ,  $\sum y = 0.874$

$$\bar{x} = \frac{29.50}{8} = 3.69, \quad \bar{y} = \frac{0.874}{8} = 0.109$$

$$V = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

$$= 0.9993$$

从  $V = 0.9993$  可知  $x$  与  $y$  几乎呈完全正相关。

显著性检验:

$$t = |V| \sqrt{\frac{n-2}{1-V^2}}$$

$$= 0.9993 \sqrt{\frac{8-2}{1-0.9993^2}}$$

$$= 65.43$$

因本例是正相关, 不会出现负相关, 用单侧检验, 查表得  $t_{0.01(6)} = 3.14$ , 即:

$$t = 65.43 \gg 3.14 = t_{0.01(6)}$$

所以相关有非常显著意义。

## 五、方差分析

方差分析是分析试验数据和测量数据的一种常用的统计方法。环境监测是一个复杂的过程, 各种因素的改变都可能对测量结果产生不同程度的影响。方差分析, 就是通过分析数据, 弄清和研究对象有关的各种因素对该对象是否存在影响以及影响程度和性质。在实验室的质量控制、协作试验、方法标准化以及标准物质的制备工作中, 都经常采用方差分析。

### (一) 方差分析中的统计名词

#### 1. 单因素试验和多因素试验

一项试验中只有一种可改变的因素叫单因素试验; 具有两种以上可改变因素的试验称多因素试验。在数理统计中, 通常用 A, B 等表示因素, 在实际工作中可酌情自定, 如不同实验室用 L 表示, 不同方法用 M 表示等。

#### 2. 水平

因素在试验中所处的状态称水平。例如, 比较使用同一分析方法的五个实验室是否具有相同的准确度, 该因素有五个水平; 比较三种不同类型的仪器是否存在差异, 该因素有三个水平; 比较九瓶同种样品是否均匀, 该因素有九个水平。在数理统计中, 通常用  $a, b$  等表示因素 A, B 等的水平数。在实际工作

中可酌情自定, 如因素  $L$  的水平数用  $l$  表示, 因素  $M$  的水平数用  $m$  表示等。

### 3. 总变差及总差方和

在一项试验中, 全部试验数据往往参差不齐, 这一总的差异称为总变差。总变差可以用总差方和 ( $S_T$ ) 来表示。 $S_T$  可分解为随机作用差方和与水平间差方和。

### 4. 随机作用差方和

产生总变差的原因中, 部分原因是试验过程中各种随机因素的干扰与测量中随机误差的影响, 表现为同一水平内试验数据的差异, 这种差异用随机作用差方和 ( $S_E$ ) 表示。在实际问题中  $S_E$  常代之以具体名称, 如平行测定差方和、组内差方和、批内差方和、室内差方和等。

### 5. 水平间差方和

产生总变差的另一部分原因是来自试验过程中不同因素以及因素所处的不同水平的影响, 表现为不同水平试验数据均值之间的差异, 这种差异用各因素 (包括交互作用) 的水平间差方和  $S_A, S_B, S_{A \times B}$  等表示, 在实际问题中常代之以具体名称, 如重复测定差方和、组间差方和、批间差方和、室间差方和等。

### 6. 交互作用

在多因素试验中, 不仅各个因素在起作用, 而且各因素间有时能联合起来起作用, 这种作用称为交互作用。如因素  $A$  与  $B$  的交互作用表示为  $A \times B$ 。

## (二) 方差分析的基本思想

(1) 将  $S_T$  分解为  $S_E$  和各因素的水平间差方和, 并分别给予数量化的表示:

$$S_T = S_A + S_B + S_{A \times B} + \cdots + S_E$$

(2) 用水平间差方和的均方 (如  $V_A$ ) 与随机作用差方和 ( $S_E$ ) 的均方 ( $V_E$ ) 在给定的显著性水平 ( $\alpha$ ) 下进行  $F$  检验, 若二者相差不大, 表明该因素影响不显著, 即该因素各水平无显著差异, 若二者相差很大, 表明该因素影响显著, 即该因素各水平有显著差异。

## (三) 方差分析的方法步骤

(1) 建立假设 ( $H_0$ ): 相应的因素以及交互作用对试验结果无显著影响, 即各因素不同水平试验数据总体均值相等。

(2) 选取统计量并明确其分布。

(3) 给定显著性水平 ( $\alpha$ )。

(4) 查出临界值 ( $F_{\alpha}$ )。

(5) 列表 (或用其他方式) 计算有关的统计量。

(6) 根据方差分析表做方差分析。

(7) 如有必要, 对有关参数做进一步估算。

在实际工作中, 只需进行上述步骤中的 (1), (5), (6), 其中 (3), (4) 的内容已包括在步骤 (6) 中。为了简化计算, 在方差分析中采用编码公式对原始数据 ( $x$ ) 做适当变换:

$$x = C (X - X_0)$$

通常,  $X_0$  取接近原始数据平均值的某个值,  $C$  的取值应使  $x$  为某个整数。原始数据 ( $x$ ) 可由编码数据 ( $X$ ) 经译码公式译出:

$$x = C^{-1} X + X_0$$

## (四) 应用方差分析的条件

方差分析要求试验数据 (原始数据或编码数据) 必须具备下列条件:

(1) 同一水平的数据应遵从正态分布。

(2) 各水平试验数据的总体方差都相等, 尽管各总体方差通常是未知的。

其中条件 (2) 尤为重要, 因此在一些要求较精密的试验中 (如误差分析和标准制定), 通常要用样本方差检验总体方差的一致性。(检验方法可采用 Cochran 方差一致性检验。)



环境监测中经常遇到这样的问题,由于某种因素的改变而产生不同组间的数据的差异,通过分析不同组数据之间的差异,可以推断产生差异的原因的影响是否很显著。例如,研究时间、地点、方法、人员、实验室的改变是否导致了不同数据组之间的明显差异。

在一项试验中,全部试验数据之间的差异(分散性)可以用总差方和( $S_T$ )来表示。 $S_T$ 可以分解为组内差方和( $S_E$ )和组间差方和( $S_L$ )。 $S_E$ 是 $S_T$ 中来源于组内数据分散的部分,它往往反映了各种随机因素对组内数据的影响; $S_L$ 是 $S_T$ 中来源于组间数据分散的部分,表现为不同组数据均值之间的差异,反映了所研究因素对组间数据的影响。方差分析就是将 $S_T$ 分解为 $S_E$ 和 $S_L$ ,然后以组间均方与组内均方进行 $F$ 检验,若检验结果显著,则表明因素对分组的影响是显著的。

【例3-1-11】分发统一的含铜0.100 mg/L的样品到6个实验室( $l=6$ ),下表为各实验室5次( $n=5$ )测定值,试分析不同实验室之间是否存在显著差异。

实验室号	1	2	3	4	5	$\bar{x}$	$s$
1	0.098	0.099	0.098	0.100	0.099	0.098 8	0.000 84
2	0.099	0.101	0.099	0.098	0.097	0.098 8	0.001 48
3	0.101	0.101	0.104	0.101	0.102	0.101 8	0.001 30
4	0.100	0.100	0.097	0.097	0.095	0.097 8	0.002 17
5	0.098	0.098	0.102	0.100	0.100	0.099 6	0.001 67
6	0.098	0.094	0.098	0.098	0.098	0.097 2	0.001 79

解:(1)分别计算组内(6个实验室内部)数据平均值( $\bar{x}_i$ )和标准差( $s_i$ )。

(2)计算各组平均值的标准偏差( $s_1$ )和各组方差的和( $s_2$ ):

$$\begin{aligned}
 s_1 &= \sqrt{\frac{1}{l-1} \sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2} \\
 &= \sqrt{\frac{1}{6-1} \sum_{i=1}^6 (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2} \\
 &= 0.000\ 161
 \end{aligned}$$

$$s_2 = \sum_{i=1}^l s_i^2$$

(3)计算组内差方和( $S_E$ )、组间差方和( $S_L$ )及总差方和( $S_T$ ):

$$\begin{aligned}
 S_L &= (l-1)ns_1^2 \\
 &= (6-1) \times 5 \times 0.000\ 161^2 \\
 &= 6.48 \times 10^{-7}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_E &= (n-1)s_2 \\
 &= (5-1) \times 1.53 \times 10^{-5} \\
 &= 6.12 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_T &= S_L + S_E \\
 &= 6.48 \times 10^{-7} + 6.12 \times 10^{-5} \\
 &= 1.26 \times 10^{-4}
 \end{aligned}$$

(4)根据方差分析表做方差分析:

方差来源	差方和	自由度	均方	F	临界值	统计推断
组间 (L)	$S_L = 6.48 \times 10^{-7}$	$f_L = l - 1 = 5$	$V_L = \frac{S_L}{f_L} = 1.30 \times 10^{-5}$	$\frac{V_L}{V_E} = 51$	$F_\alpha(f_L, f_E)$	$F > F_\alpha$
组内 (E)	$S_E = 6.12 \times 10^{-5}$	$f_E = l(n - 1) = 24$	$V_E = \frac{S_E}{f_E} = 2.55 \times 10^{-5}$		$F_{0.01(5,24)} = 39$	组间影响显著
总和 (T)	$S_T = 1.26 \times 10^{-4}$					

方差分析表明各实验室间存在着非常显著的差异 (例题 3-1-11 表)。  
单因素的不等重复试验及多因素试验的方差分析的分析思想也是类似的, 其具体分析步骤可参考有关文献。

例题 3-1-11 表 1% (0.01) 水平的下临界值

$F_2$ (分母)	$f_1$ (分子)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
1	4 052	5 000	5 403	5 625	5 764	5 859	5 928	5 982	6 023	6 056	6 106
2	98.5	99.0	99.2	99.2	99.3	99.3	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
3	34.1	30.8	29.5	28.7	28.2	27.9	27.7	27.5	27.3	27.2	27.1
4	21.2	18.0	16.7	16.0	15.5	15.2	15.0	14.8	14.7	14.5	14.4
5	16.3	13.3	12.1	11.4	11.0	10.7	10.5	10.3	10.2	10.1	9.89
6	13.7	10.9	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.72
7	12.2	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.47
8	11.3	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.67
9	10.6	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.11
10	10.0	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.71
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.40
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.16
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	3.96
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.70	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.67
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.55
17	8.40	6.11	5.19	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.46
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37
19	8.19	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.30
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.23
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.17
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.12
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.07
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.03
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.86	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	2.99



续表

$F_i$ (分母)	$f_i$ (分子)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.84
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.66
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.65	2.50
120	6.85	4.79	3.95	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.56	2.47	2.34
$\infty$	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.18

六、模糊聚类分析

模糊数学已在环境科学领域中得到了初步的应用，如在环境评价、环境污染物分类、环境区域划分等方面，用模糊数学方法进行数据处理，均获得了有益的结果。

模糊数学是用数学方法来解决一些模糊问题。所谓模糊问题是指界线不清或隶属关系不明确的问题，而环境质量评价中“污染程度”的界线就是模糊的，人为地用特定的分级标准去评价环境污染程度是不确切的。如评价河流污染时，用内梅罗公式计算总污染指数  $pI$ ，把  $pI \leq 1$  作为一级轻污染河水的指标，如果实际情况是  $pI = 1.02$  则算作二级污染河水，这完全是人为的硬性规定，改用隶属度，则可认为当  $pI = 1.0$  时，河水隶属于一级的程度达到 100%；而当  $pI = 1.02$  时，河水隶属于一级的程度只达到 98%，相应地认为该河水隶属于二级水的程度为 2%。采用隶属度的概念来表达客观事物是模糊数学的基点，由此可以去研究众多模糊现象。本节简单介绍环境监测数据的模糊综合评价和聚类分析。

(一) 模糊综合评价的基本知识

1. 模糊子集和隶属函数

在集合论中，把具有某种特定属性的对象的全体，称为集合，而集合里所含有的个体，叫做集合中的元素。又把被讨论的全体对象称为论域，以  $u$  或  $v$  表示；论域中的元素以相应的  $u_i, v_i (i = 1, 2, \dots, n)$  表示。给定论域  $u$  中的某一部分元素的全体称为  $u$  上的一个集合，常以  $A, B$  表示。在思维中每个概念都有一定的外延与内涵。外延是指适合于某个概念的一切对象，而内涵则是指外延包括的一切对象所具有的本质属性。显然，内涵就是集合的定义，而外延则是组成该集合的所有元素，模糊概念没有明确的内涵和外延。例如清洁和污染等，它们对应的是模糊集合，记为  $A, B$  等。

一个普通集合  $A$ ，元素  $x$  与  $A$  的关系只能有  $x \in A$  或  $x \notin A$ ，这种集合可以用特征函数来表示，即定义：

$$u_A(x) = \begin{cases} 1, & x \in A \\ 0, & x \notin A \end{cases}$$

在描述一个模糊集合时，可以在普通集合基础上把特征函数取  $\{0, 1\}$  两值扩大到  $[0, 1]$  区间上连续取值，这就能借助于经典数学定量地描述模糊集合。取值在  $[0, 1]$  上的模糊集合  $A$  的特征函数为隶属函数，记为  $u_{\tilde{A}}(x)$ 。 $u_{\tilde{A}}(x)$  的值表示了元素  $x$  属于模糊集  $\tilde{A}$  的程度， $u_{\tilde{A}}(x) = 0$ ，表示  $x \notin A$ ； $u_{\tilde{A}}(x)$  的值接近 1，表示  $x$  隶属于的  $\tilde{A}$  程度很高。

2. 模糊集的运算

对于一个普通集合的基本运算有并、交、补、包含关系等，但模糊集的基本运算有所不同，由于模糊集用隶属函数来表征，因此可用隶属函数运算来定义模糊集的运算。

- (1) 若  $u_{\tilde{A}}(x) = u_{\tilde{B}}(x)$ ，则称  $\tilde{A} = \tilde{B}$ 。
- (2) 若  $u_{\tilde{A}}(x) = 0$ ，则称  $A$  为空模糊集，记作  $\emptyset$ ，若  $u_{\tilde{A}}(x) = 1$ ，则称为  $\tilde{A}$  全集。

(3) 若  $u_B(x) \leq u_A(x)$ , 则称  $A$  包含  $B$ , 记为  $A \supset B$ 。

模糊集的基本运算有并、交、补等。

设有两个模糊集  $A, B$ , 它们的并集  $C$ , 其隶属函数为:

$$u_C(x) = \max[u_A(x), u_B(x)] = u_A(x) \vee u_B(x)$$

而交集的隶属函数为:

$$u_C(x) = \min[u_A(x), u_B(x)] = u_A(x) \wedge u_B(x)$$

其中,  $\vee, \wedge$  分别表示取大值和取小值运算, 即将两端较大的和较小的数值作为运算结果。

模糊集  $A$  的补集  $\bar{A}$  的隶属函数为:

$$\bar{u}_A(x) = 1 - u_A(x)$$

(4) 模糊矩阵运算: 模糊矩阵运算与普通矩阵运算不同, 模糊矩阵仍用大写字母下加波浪线表示, 模糊矩阵的一般形式为:

$$\underline{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix} = [a_{ij}]$$

其中  $0 \leq a_{ij} \leq 1, i = 1, 2, \cdots, m, j = 1, 2, \cdots, n$ 。

对于两个模糊矩阵  $\underline{A} = [a_{ij}]$  和  $\underline{B} = [b_{ij}]$ , 若有:

$$C_{ij} = \max[a_{ij}, b_{ij}] = a_{ij} \vee b_{ij}$$

则称  $\underline{C} = [C_{ij}]$  为  $\underline{A}$  和  $\underline{B}$  的并, 记为  $\underline{C} = \underline{A} \cup \underline{B}$ 。

同样, 若有:

$$C_{ij} = \min[a_{ij}, b_{ij}] = a_{ij} \wedge b_{ij}$$

则称  $\underline{C} = [C_{ij}]$  为  $\underline{A}$  和  $\underline{B}$  的交, 记为  $\underline{C} = \underline{A} \cap \underline{B}$ 。

若有

$$C_{ij} = \max_k \min[a_{ik}, b_{kj}] = \bigvee_k [a_{ik} \wedge b_{kj}]$$

则称  $\underline{C} = [C_{ij}]$  为  $\underline{A}$  和  $\underline{B}$  的乘积, 记为  $\underline{C} = \underline{A} \cdot \underline{B}$ 。

$\underline{A}$  的补矩阵  $\bar{\underline{A}}$  为:

$$\bar{\underline{A}} = [1 - a_{ij}]$$

例如, 若有  $\underline{A} = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.3 \\ 0.4 & 0.8 \end{bmatrix}$ ,  $\underline{B} = \begin{bmatrix} 0.8 & 0.5 \\ 0.3 & 0.7 \end{bmatrix}$ , 则:

$$\underline{C} = \underline{A} \cup \underline{B} = \begin{bmatrix} 0.5 \vee 0.8 & 0.8 \vee 0.5 \\ 0.4 \vee 0.3 & 0.8 \vee 0.7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.8 & 0.5 \\ 0.4 & 0.8 \end{bmatrix}$$

$$\underline{C} = \underline{A} \cap \underline{B} = \begin{bmatrix} 0.5 \wedge 0.8 & 0.3 \wedge 0.5 \\ 0.4 \wedge 0.3 & 0.8 \wedge 0.7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.3 & 0.3 \\ 0.3 & 0.7 \end{bmatrix}$$

$$\underline{C} = \underline{A} \cdot \underline{B} = \begin{bmatrix} (0.5 \wedge 0.8) \vee (0.3 \wedge 0.3) & (0.5 \wedge 0.5) \vee (0.8 \wedge 0.7) \\ (0.4 \wedge 0.8) \vee (0.8 \wedge 0.3) & (0.4 \wedge 0.5) \vee (0.8 \wedge 0.7) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.5 \\ 0.4 & 0.7 \end{bmatrix}$$

$$\bar{\underline{A}} = \begin{bmatrix} 1 - 0.5 & 1 - 0.3 \\ 1 - 0.4 & 1 - 0.8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.7 \\ 0.6 & 0.2 \end{bmatrix}$$

对于论域  $u$  上的模糊集  $A$  和  $B$ , 则称

$$\underline{A} \circ \underline{B} = \bigvee_{x \in u} [u_A(x) \wedge u_B(x)]$$

$$\underline{A} \odot \underline{B} = \bigwedge_{x \in u} [u_A(x) \vee u_B(x)]$$

分别为  $\underline{A}$  和  $\underline{B}$  的内积和外积。在此基础上, 称由下式:

$$N(\underline{A}, \underline{B}) = \frac{1}{2} [\underline{A} \circ \underline{B} + (1 - \underline{A} \odot \underline{B})]$$



所确定的数为  $\tilde{A}$  和  $\tilde{B}$  的贴近度, 记为  $(\tilde{A}, \tilde{B})$ , 其值是  $[0, 1]$  上的一个数。

## (二) 模糊综合评价

已知某污染因子集  $u = \{u_1, u_2, \dots, u_n\}$ , 其中, 元素  $u_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) 为影响评价对象的各个因子, 通常各因子的重要程度不一样, 因此, 对每个因子  $u_i$  赋予一个相应的权值  $a_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) 构成权重集:

$$\tilde{A} = (a_1, a_2, \dots, a_n)$$

且  $\sum_{i=1}^n a_i = 1 \quad a_i \geq 0, i=1, 2, \dots, n$ 。

由于元素  $a_i$  可称为因子  $u_i$  时“重要”的隶属程度。因此, 权重集  $\tilde{A}$  为因子集  $u$  上的一个模糊子集。

又设普通评价集:

$$V = \{V_1, V_2, \dots, V_m\}$$

元素  $V_j$  ( $j=1, 2, \dots, m$ ) 为各种可能的评价结果, 可以是模糊的, 也可以是非模糊的, 但它们对  $V$  的关系是明确的。

从一个因子  $u_i$  出发进行评价, 以确定评价对象对评价集元素  $V_j$  的隶属程度  $r_{ij}$  ( $j=1, 2, \dots, m$ ) 称为单因子模糊评价。对第  $i$  个因子  $u_i$  评价的结果  $R_i$  称为单因子模糊评价集。

$$\tilde{R}_i = (r_{i1}, r_{i2}, \dots, r_{im})$$

它是  $V$  上的一个模糊子集, 于是可得到相应于每个因子的单因子模糊评价集:

$$\tilde{R}_1 = (r_{11}, r_{12}, \dots, r_{1m})$$

$$\tilde{R}_2 = (r_{21}, r_{22}, \dots, r_{2m})$$

.....

$$\tilde{R}_n = (r_{n1}, r_{n2}, \dots, r_{nm})$$

将各单因子评价集的隶属度为行组成单因子评价矩阵:

$$\tilde{R} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ r_{n1} & r_{n2} & \cdots & r_{nm} \end{bmatrix}$$

显然, 单因子模糊评价仅反映一个因子对评价对象的影响, 而未反映所有因子的综合影响, 也就不能得出综合的评价结果。因此, 必须综合考虑所有因子的影响, 这便是模糊综合评价。综合评价集  $\tilde{B}$  是  $V$  上的模糊子集, 可表示为:

$$\tilde{B} = \tilde{A} \circ \tilde{R} = (a_1, a_2, \dots, a_n) = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ r_{n1} & r_{n2} & \cdots & r_{nm} \end{bmatrix} = (b_1, b_2, \dots, b_m)$$

其中,  $b_j = \bigvee_{i=1}^n (a_i \wedge r_{ij})$  (其中  $j=1, 2, \dots, m$ ) 称为评价指标, 它是综合考虑所有因子的影响时, 评判对象对评价集中第  $j$  个元素的隶属程度。

显然,  $\tilde{R}$  的第  $i$  行表示第  $i$  个因子影响评价对象取各个评价元素的程度; 第  $j$  列表示所有因子影响评价对象取第  $j$  个评价元素的程度。因此, 每列元素再乘以相应因子的权数  $a_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ), 更为合理地反映所有因素的综合影响。

【例 3-1-12】应用模糊综合评价法, 对某河流水质做现状评价。

解: (1) 建立因子集。根据国家水质标准的有关规定, 确定水质影响因素共五项, 即因子集为:

$$u = \{DO, BOD_5, OC, \text{酚}, CN^-\}$$

(2) 建立评价集。国家水质标准把河流分为五级, 如下表所示 (略去单位)。

因子	I 级水	II 级水	III 级水	IV 级水	V 级水
DO	7.0	5.0	3.0	2.0	1.0
BOD <sub>5</sub>	1.5	2.0	3.0	5.0	8.0
OC	2.0	3.0	5.0	8.0	10.0
酚	0.002	0.005	0.01	0.02	0.03
CN <sup>-</sup>	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02

注：OC 表示高锰酸盐指数。

因此：评价集  $V = \{ I, II, III, IV, V \}$

(3) 建立隶属函数。水质污染程度是一个模糊概念，水质分级标准也是模糊的，用隶属度来表示分级界线较为合理。例如，根据上表中 DO 的五级标准，做出 DO 对 5 个级别的隶属函数，即：

DO—I 级水

$$u_I(x) = \begin{cases} 0 & (x \leq 5) \\ \frac{1}{2}(x-5) & (5 < x < 7) \\ 1 & (x \geq 7) \end{cases}$$

DO—II 级水

$$u_{II}(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}(x-3) & (3 < x < 5) \\ -\frac{1}{2}(x-7) & (5 \leq x < 7) \\ 0 & (x \leq 3, x \geq 7) \end{cases}$$

DO—III 级水

$$u_{III}(x) = \begin{cases} x-2 & (2 < x < 3) \\ -\frac{1}{2}(x-5) & (3 \leq x < 5) \\ 0 & (x \geq 5, x \leq 2) \end{cases}$$

DO—IV 级水

$$u_{IV}(x) = \begin{cases} x-1 & (1 < x \leq 2) \\ -(x-3) & (2 \leq x < 3) \\ 0 & (x \geq 3, x \leq 1) \end{cases}$$

DO—V 级水

$$u_V(x) = \begin{cases} 1 & (x \leq 1) \\ -(x-2) & (1 < x < 2) \\ 0 & (x \geq 2) \end{cases}$$

同样，根据 BOD<sub>5</sub> 的五级标准，做出 BOD<sub>5</sub> 对于 5 个级别的隶属函数，即：

BOD<sub>5</sub>—I 级水

$$u_I(x) = \begin{cases} 0 & (x > 2) \\ -2(x-2) & (1.5 < x \leq 2) \\ 1 & (x \leq 1.5) \end{cases}$$

BOD<sub>5</sub>—II 级水

$$u_{II}(x) = \begin{cases} 0 & (x \leq 1.5, x \geq 3) \\ 2(x-1.5) & (1.5 < x \leq 2) \\ -(x-3) & (2 < x < 3) \end{cases}$$



BOD<sub>5</sub>—Ⅲ级水

$$u_{\text{III}}(x) = \begin{cases} 0 & (x \leq 2, x \geq 5) \\ x - 2 & (2 < x \leq 3) \\ -\frac{1}{2}(x - 5) & (3 < x < 5) \end{cases}$$

BOD<sub>5</sub>—Ⅳ级水

$$u_{\text{IV}}(x) = \begin{cases} 0 & (x \leq 3, x \geq 8) \\ -\frac{1}{2}(x - 3) & (3 < x \leq 5) \\ -\frac{1}{3}(x - 8) & (5 < x < 8) \end{cases}$$

BOD<sub>5</sub>—Ⅴ级水

$$u_{\text{V}}(x) = \begin{cases} 0 & (x \leq 5) \\ \frac{1}{3}(x - 5) & (5 < x \leq 8) \\ 1 & (x > 8) \end{cases}$$

类似地,可做出 OC、酚和 CN<sup>-</sup> 的隶属函数。

(4) 单因子模糊评价。将实际监测值,如 DO 含量 2.69 mg/L, BOD<sub>5</sub> 含量 2.5 mg/L 代入相应的隶属函数,计算其隶属度为:

$$\begin{aligned} \text{DO} \quad u_{\text{I}}(2.69) &= 0, \quad u_{\text{II}}(2.69) = 0, \quad u_{\text{III}}(2.69) = 0.69, \\ u_{\text{IV}}(2.69) &= 0.31, \quad u_{\text{V}}(2.69) = 0 \\ \text{BOD}_5 \quad u_{\text{I}}(2.5) &= 0, \quad u_{\text{II}}(2.5) = 0.5, \quad u_{\text{III}}(2.5) = 0.5, \\ u_{\text{IV}}(2.5) &= 0, \quad u_{\text{V}}(2.5) = 0 \end{aligned}$$

类似地计算出 OC、酚和 CN<sup>-</sup> 的隶属度。

由此得到单因子评价矩阵  $\tilde{R}$  为:

$$\tilde{R} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0.69 & 0.31 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.09 & 0.91 & 0 \\ 0 & 0.48 & 0.52 & 0 & 0 \\ 0 & 0.33 & 0.67 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

其中,第一行表示因子集  $u$  中第一个因子 DO 对 5 个级别的隶属度,即水质就 DO 而言,属于Ⅲ级水的程度为 0.69,属于Ⅳ级水的程度为 0.31,其余均为 0;第一列表示  $u$  中 5 个因子分别对于Ⅰ级水的隶属度。

(5) 建立权重集。由于 DO, BOD<sub>5</sub> 等污染物对水质影响程度不同,因此,对它们应赋予不同的权重  $a_i$ 。确定权重有许多方法,以污染物的超标情况决定权重较为合理,其计算式为:

$$a_i = \frac{C_i}{s_i}$$

式中:

$$s_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n s_{ij}$$

$a_i$ ,  $C_i$ ,  $s_i$  分别为第  $i$  种污染物的权重、浓度实测值和多级浓度标准值的平均值,  $s_{ij}$  为第  $i$  种污染物第  $j$  级的标准值,  $n$  为分级别数。

为了进行模糊复合运算,各单因子权重必须归一化,即:

$$Q_i = \frac{\frac{C_i}{s_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{s_i}}$$

应用上述方法确定, 本例的权重  $\tilde{A}$  为:

$$\tilde{A} = (0.3, 0.14, 0.31, 0.13, 0.12)$$

(6) 模糊综合评价:

$$\tilde{B} = \tilde{A} \circ R = (0.3, 0.14, 0.31, 0.13, 0.12) \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0.69 & 0.31 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.09 & 0.91 & 0 \\ 0 & 0.48 & 0.52 & 0 & 0 \\ 0 & 0.33 & 0.67 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$= (0, 0.14, 0.3, 0.31, 0)$$

对该河流的模糊综合评价只是  $V$  上的模糊子集, 矩阵中各元素是对应于集合  $V$  上的各项的隶属度, 即对 I 级水的隶属度为 0, 对 II 级水为 0.14, 对 III 级水为 0.3, 对 IV 级水为 0.31 和对 V 级水为 0, 由于对 III 级和 IV 级水隶属度最大, 故该河流水质认为处于 IV 级和 III 级之间。

### (三) 模糊聚类分析

模糊聚类分析是属于多元分析, 用数学定量地确定被分类对象之间亲疏关系, 从而客观地分型划类。模糊聚类分析方法可以分为两大部分: 标定, 即在被分类的全体对象之间建立一定的亲疏关系; 分类, 即以模糊等价关系进行分类。

描述事物的亲疏程度通常有两种途径: 一种是把每个样品看成  $m$  维空间中的一个点, 在点与点之间定义某种距离; 另一种是用某种相似系数来描述样品间的亲疏关系。

#### 1. 距离和相似系数

设有  $n$  个样品,  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , 每个样品都具有  $m$  个特性指标, 用  $x_{ij}$  表示第  $i$  个样品的第  $j$  个指标, 于是可得  $n$  个样品的观测数据矩阵:

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nm} \end{bmatrix}$$

其中  $n$  为样品数,  $m$  为变量 (指标) 数, 记  $x_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im})$ 。

为了描述样品之间的接近程度, 引入较为广义的距离概念。用  $d_{ij}$  表示第  $i$  个样品  $x_i$  与第  $j$  个样品  $x_j$  之间的距离, 一般要求  $d_{ij}$  满足条件: (a)  $d_{ij} \geq 0$  且  $d_{ii} = 0$ ; (b)  $d_{ij} = d_{ji}$ ; (c)  $d_{ii} \leq d_{ik} + d_{kj}$  (对一切  $i, j$ )。

常用的距离有如下几种。

(1) 海明距离:

$$d_{ij} = \sum_{k=1}^m |x_{ik} - x_{jk}| \quad \left( \begin{matrix} i, j = 1, 2, \dots, n \\ k = 1, 2, \dots, m \end{matrix} \right) \quad (1)$$

(2) 欧氏距离:

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^m (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad \left( \begin{matrix} i, j = 1, 2, \dots, n \\ k = 1, 2, \dots, m \end{matrix} \right) \quad (2)$$

(3) 切比雪夫距离:

$$d_{ij} = \max_{1 \leq k \leq m} |x_{ik} - x_{jk}| \quad \left( \begin{matrix} i, j = 1, 2, \dots, n \\ k = 1, 2, \dots, m \end{matrix} \right) \quad (3)$$

常用的相似系数有如下几种。

(1) 夹角余弦:

$$r_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^m x_{ik} \cdot x_{jk}}{\sqrt{\sum_{k=1}^m x_{ik}^2} \cdot \sqrt{\sum_{k=1}^m x_{jk}^2}} \quad (4)$$



(2) 相关系数:

$$r_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^m (x_{ik} - \bar{x}_i)(x_{jk} - \bar{x}_j)}{\sqrt{\sum_{k=1}^m (x_{ik} - \bar{x}_i)^2} \cdot \sqrt{\sum_{k=1}^m (x_{jk} - \bar{x}_j)^2}} \quad (5)$$

式中:  $\bar{x}_i$ ——第  $i$  个样品各指标值经标准化处理后的平均值。

(3) 最大最小法:

$$r_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^m \min(x_{ik}, x_{jk})}{\sum_{k=1}^m \max(x_{ik}, x_{jk})} \quad (6)$$

(4) 绝对值减数法:

$$r_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 1 - c \sum_{k=1}^m |x_{ik} - x_{jk}| & (i \neq j) \end{cases} \quad (7)$$

使  $c$  取值满足  $0 \leq r_{ij} \leq 1$ 。

在做环境质量分级时, 究竟选择上述多种计算式中哪一种为好, 不能一概而论, 可根据实际情况选取。但是, 选取的方法将直接影响分类结果。因而通常的做法是同时选取  $n$  种方法计算, 最后看分类与实际吻合的情况, 择优录取。

2. 模糊等价关系

所谓模糊等价关系是指在给定论域  $u = \{u_1, u_2, \dots, u_n\}$  上一个模糊关系  $\tilde{R}$ , 其相应的矩阵记为  $\tilde{R} = (r_{ij})_{n \times n}$ 。如果矩阵满足: 自反性,  $r_{ii} = 1$ ; 对称性,  $r_{ij} = r_{ji}$ ; 传递性,  $\tilde{R} \circ \tilde{R} \subseteq \tilde{R}$ 。则称矩阵  $\tilde{R}$  是一个模糊等价矩阵, 以  $\tilde{R}^\#$  表示, 其相应的关系称为模糊等价关系。

通常应用相似系数或距离方法建立起来的模糊矩阵  $\tilde{R}$ , 只能满足自反性和对称性, 而不能满足传递性。该方法是做模糊矩阵  $\tilde{R}$  的合成运算:  $\tilde{R} \rightarrow \tilde{R}^2 \rightarrow \tilde{R}^4 \rightarrow \dots \rightarrow \tilde{R}^{2^k}$ , 当  $\tilde{R}^{2^k} = \tilde{R}^k$  时, 则  $\tilde{R}^k$  便是模糊等价矩阵  $\tilde{R}^\#$ 。

(四) 模糊矩阵的截矩阵

模糊矩阵  $\tilde{R} = [r_{ij}]$  的  $\lambda$  截矩阵  $\tilde{R}_\lambda = [r_{ij}^{(\lambda)}]$  是一个布尔矩阵, 其中:

$$r_{ij}^{(\lambda)} = \begin{cases} 1 & (r_{ij} \geq \lambda) \\ 0 & (r_{ij} < \lambda) \end{cases} \quad \lambda \in [0, 1]$$

显然,  $\lambda$  的值不同, 其相应的截矩阵亦不同, 由此而产生不同的分类数目。

【例 3-1-13】对某地遭受污染的河流进行水质监测。分别取 5 个截面的水质进行分析, 各项监测指标的超标倍数列于下表, 试用模糊等价关系进行分类。

超标指标 倍数 样品 (x)				
	OC	BOD <sub>5</sub>	DO	油类
$x_1$	5	5	3	2
$x_2$	2	3	4	5
$x_3$	5	5	2	3
$x_4$	1	5	3	1
$x_5$	2	4	5	1

解：写成数据矩阵：

$$x = \begin{bmatrix} 5 & 5 & 3 & 2 \\ 2 & 3 & 4 & 5 \\ 5 & 5 & 2 & 3 \\ 1 & 5 & 3 & 1 \\ 2 & 4 & 5 & 1 \end{bmatrix}$$

按公式 (7) 计算模糊相似关系，取  $c=0.1$ ，得：

$$r_{11} = r_{22} = \cdots = r_{55} = 1$$

$$\begin{aligned} r_{12} &= 1 - 0.1 (|x_{11} - x_{21}| + |x_{12} - x_{22}| + |x_{13} - x_{23}| + |x_{14} - x_{24}|) \\ &= 1 - 0.1 (|5 - 2| + |5 - 3| + |3 - 4| + |2 - 5|) \\ &= 0.1 \end{aligned}$$

同理可得  $r_{13} = 0.8$ ， $\cdots$ ， $r_{54} = 0.6$ 。

由此得到模糊相似关系：

$$\tilde{R} = \begin{bmatrix} 1 & 0.1 & 0.8 & 0.5 & 0.3 \\ 0.1 & 1 & 0.1 & 0.2 & 0.4 \\ 0.8 & 0.1 & 1 & 0.3 & 0.1 \\ 0.5 & 0.2 & 0.3 & 1 & 0.6 \\ 0.3 & 0.4 & 0.1 & 0.6 & 1 \end{bmatrix}$$

显然  $\tilde{R}$  满足自反性、对称性，但不满足传递性。

$$\tilde{R}^2 = \tilde{R} \circ \tilde{R} = \begin{bmatrix} 1 & 0.3 & 0.8 & 0.5 & 0.5 \\ 0.3 & 1 & 0.2 & 0.4 & 0.4 \\ 0.8 & 0.2 & 1 & 0.5 & 0.3 \\ 0.5 & 0.4 & 0.5 & 1 & 0.6 \\ 0.5 & 0.4 & 0.3 & 0.6 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\tilde{R}^4 = \tilde{R}^2 \circ \tilde{R}^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0.4 & 0.8 & 0.5 & 0.5 \\ 0.4 & 1 & 0.4 & 0.4 & 0.4 \\ 0.8 & 0.4 & 1 & 0.5 & 0.5 \\ 0.5 & 0.4 & 0.5 & 1 & 0.6 \\ 0.5 & 0.4 & 0.5 & 0.6 & 1 \end{bmatrix}$$

可以验证  $\tilde{R}^8 = \tilde{R}^4$ ， $\tilde{R}^4 = \tilde{R}^4$ ，故  $\tilde{R}^4 = \tilde{R}^{\#}$  为模糊等价关系。若取  $\lambda = 0.5$ ，得：

$$\tilde{R}_{(\lambda=0.5)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

从而得分类结果： $\{x_1, x_3, x_4, x_5\}$ ， $\{x_2\}$  两类，取  $\lambda = 0.8$ ，得：

$$\tilde{R}_{(\lambda=0.8)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

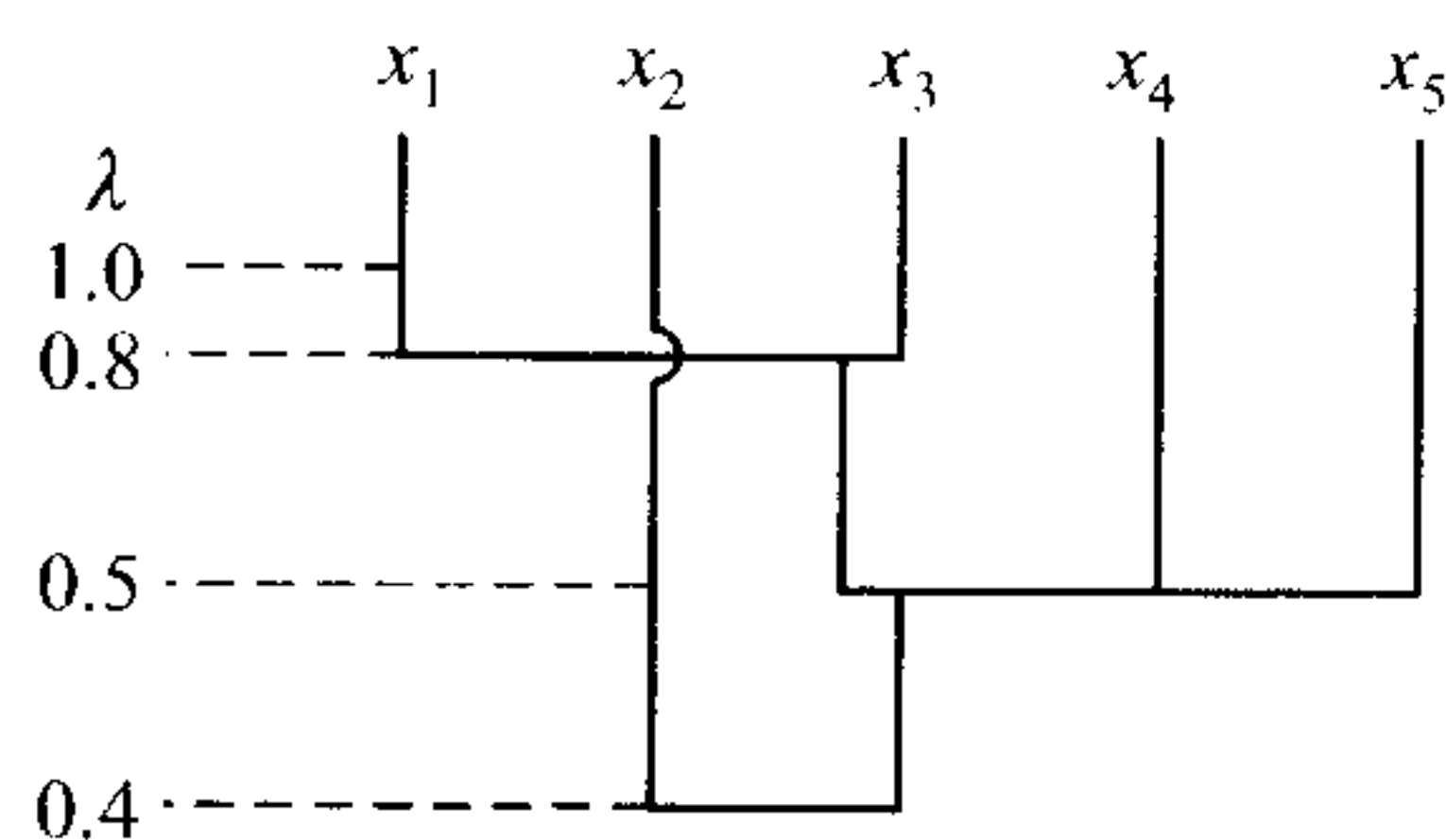
从而得分类结果： $\{x_1, x_3\}$ ， $\{x_2\}$ ， $\{x_4\}$ ， $\{x_5\}$  四类，取  $\lambda = 1$ ，得：



$$R_{(A-1)} = \begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1 \end{bmatrix}$$

从而得分类结果： $\{x_1\}$ ， $\{x_2\}$ ， $\{x_3\}$ ， $\{x_4\}$ ， $\{x_5\}$  五类。

由此得动态聚类图：



## 第六节 质量控制方法

监测的质量保证从大的方面可分为采样系统和测定系统两部分。实验室质量保证是测定系统中的重要部分，它分为实验室内质量控制和实验室间质量控制，目的是保证测量结果有一定的精密度和准确度。实验室质量保证必须建立在完善的实验室基础工作之上，以下讨论的前提是假定实验室的各种条件和分析人员是符合一定要求的。

### 一、名词解释

#### (一) 准确度

准确度是用一个特定的分析程序所获得的分析结果（单次测定值和重复测定值的均值）与假定的或公认的真值之间符合程度的度量。它是反映分析方法或测量系统存在的系统误差和随机误差两者的综合指标，并决定其分析结果的可靠性。准确度用绝对误差和相对误差表示。

评价准确度的方法有两种：第一种是用某一方法分析标准物质，据其结果确定准确度；第二种是“加标回收”法，即在样品中加入标准物质，测定其回收率，以确定准确度，多次回收试验还可发现方法的系统误差，这是目前常用而方便的方法，其计算式是：

$$\text{回收率} = \frac{\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

所以，通常加入标准物质的量应与待测物质的浓度水平接近为宜。

因为加入标准物质量的大小对回收率有影响。

#### (二) 精密度

精密度是指用一特定的分析程序在受控条件下重复分析均一样品所得测定值的一致程度，它反映分析方法或测量系统所存在随机误差的大小。极差、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差都用来表示精密度大小，较常用的是标准偏差。

在讨论精密度时，常要遇到如下一些术语：

##### 1. 平行性

平行性系指在同一实验室中，当分析人员、分析设备和分析时间都相同时，用同一分析方法对同一样品进行双份或多份平行样测定结果之间的符合程度。

##### 2. 重复性



重复性系指在同一实验室内，当分析人员、分析设备和分析时间三因素中至少有一项不相同，用同一分析方法对同一样品进行的两次或两次以上独立测定结果之间的符合程度。

### 3. 再现性

再现性系指在不同实验室（分析人员、分析设备甚至分析时间都不相同），用同一分析方法对同一样品进行多次测定结果之间的符合程度。

通常室内精密度是指平行性和重复性的总和；而室间精密度（即再现性），通常用分析标准溶液的方法来确定。

### （三）灵敏度

分析方法的灵敏度是指该方法对单位浓度或单位量的待测物质的变化所引起的响应量变化的程度，它可以用仪器的响应量或其他指示量与对应的待测物质的浓度或量之比来描述，因此常用标准曲线的斜率来度量灵敏度。灵敏度因实验条件而变，标准曲线的直线部分以下式表示：

$$A = kC + a$$

式中：A——仪器的响应量；

C——待测物质的浓度；

a——校准曲线的截距；

k——方法的灵敏度，k值大，说明方法灵敏度高。

在原子吸收分光光度法中，国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）建议将以浓度表示的“1%吸收灵敏度”叫做特征浓度，而将以绝对量表示的“1%吸收灵敏度”称为特征量。特征浓度或特征量越小，方法的灵敏度越高。

### （四）空白试验

空白试验又叫空白测定，是指用蒸馏水代替样品的测定。其所加试剂和操作步骤与试验测定完全相同。空白试验应与样品测定同时进行，样品分析时仪器的响应值（如吸光度、峰高等）不仅是样品中待测物质的分析响应值，还包括所有其他因素，如试剂中杂质、环境及操作进程的沾污等的响应值，这些因素是经常变化的，为了了解它们对样品测定的综合影响，在每次测定时，均做空白试验，空白试验所得的响应值称为空白试验值。对试验用水有一定的要求，即其中待测物质浓度应低于方法的检出限。当空白试验值偏高时，应全面检查空白试验用水、试剂的空白、量器和容器是否沾污、仪器的性能以及环境状况等。

### （五）校准曲线

校准曲线是用于描述待测物质的浓度或量与相应的测量仪器的响应量或其他指示量之间的定量关系的曲线。校准曲线包括“工作曲线”（绘制校准曲线的标准溶液的分析步骤与样品分析步骤完全相同）和标准曲线（绘制校准曲线的标准溶液的分析步骤与样品分析步骤相比有所省略，如省略样品的前处理）。

监测中常用校准曲线的直线部分。某一方法的标准曲线的直线部分所对应的待测物质浓度（或量）的变化范围，称为该方法的线性范围。

### （六）检测限

某一分析方法在给定的可靠程度内可以从样品中检测待测物质的最小浓度或最小量。所谓检测是指定性检测，即断定样品中确定存在有浓度高于空白的待测物质。

检测限有几种规定，简述如下：

（1）分光光度法中规定以扣除空白值后，吸光度为0.01相对应的浓度值为检测限。

（2）气相色谱法中规定检测器产生的响应信号为噪声值两倍时的量。最小检测浓度是指最小检测量与进样量（体积）之比。

（3）离子选择性电极法规定某一方法的标准曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时，其交点对应的浓度值即为检测限。

（4）《全球环境监测系统水监测操作指南》中规定，给定置信水平为95%时，样品浓度的一次测定值与零浓度样品的一次测定值有显著性差异者，即为检测限（L）。当空白测定次数n大于20时，则：



$$L = 4.6\sigma_{wh}$$

检测上限是指校准曲线直线部分的最高限点（弯曲点）相应的浓度值。

### （七）测定限

测定限分测定下限和测定上限。测定下限是指在测定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确地定量测定待测物质的最小浓度或量；测定上限是指在限定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确地定量测定待测物质的最大浓度或量。

最佳测定范围又叫有效测定范围，系指在限定误差能满足预定要求的前提下，特定方法的测定下限到测定上限之间的浓度范围。

方法运用范围是指某一特定方法检测下限至检测上限之间的浓度范围。显然，最佳测定范围应小于方法适用范围。

## 二、实验室内质量控制

内部质量控制是实验室分析人员对分析质量进行自我控制的过程。一般通过分析和应用某种质量控制图或其他方法来控制分析质量。

### （一）质量控制图的绘制及使用

对经常性的分析项目常用控制图来控制质量。质量控制图的基本原理是由 W. A. Shewart 提出的，他指出：每一种方法都存在着变异，都受到时间和空间的影响，即使在理想的条件下获得的一组分析结果，也会存在一定的随机误差。但当某一个结果超出了随机误差的允许范围时，运用数理统计的方法，可以判断这个结果是异常的、不足信的。质量控制图可以起到这种监测的仲裁作用。因此实验室内质量控制图是监测常规分析过程中可能出现的误差，控制分析数据在一定的精密度范围内，保证常规分析数据质量的有效方法。

在实验室工作中每一项分析工作都由许多操作步骤组成，测定结果的可信度受到许多因素的影响，如果对这些步骤、因素都建立质量控制图，这在实际工作中是无法做到的，因此分析工作的质量只能根据最终测量结果来进行判断。

对经常性的分析项目，用控制图来控制质量，编制控制图的基本假设是：测定结果在受控的条件下具有一定的精密度和准确度，并按正态分布。若以一个控制样品，用一种方法，由一个分析人员在一定时间内进行分析，累积一定数据。如这些数据达到规定的精密度、准确度（即处于控制状态），以其结果——分析次序编制控制图。在以后的经常分析过程中，取每份（或多次）平行的控制样品随机地编入环境样品中一起分析，根据控制样品的分析结果，推断环境样品的分析质量。

质量控制图的基本组成见图 3-1-14。

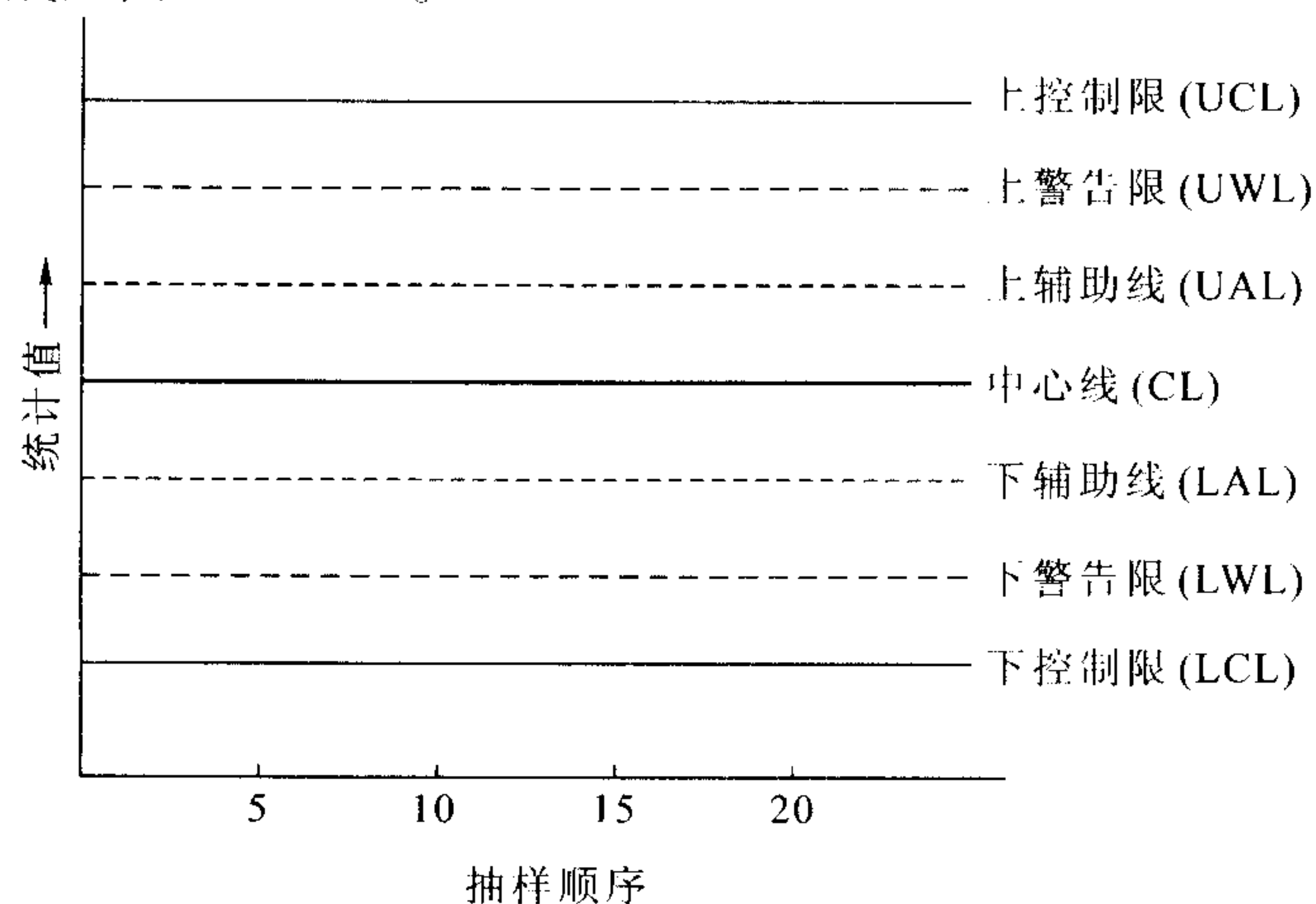


图 3-1-14 质量控制图的基本组成

预期值——即图中的中心线；

目标值——图中上、下警告限之间区域；

实测值的可接受范围——图中上、下控制限之间的区域；

辅助线——上、下各一线，在中心线两侧与上、下警告限之间各一半处。

### 1. 均值控制图 ( $\bar{x}$ 图)

控制样品的浓度和组成，使其尽量与环境样品相似，用同一方法在一定时间内（例如每天分析一次平行样）重复测定，至少累积 20 个数据（不可将 20 个重复实验同时进行，或一天分析两次或两次以上），按下列公式计算总均值 ( $\bar{\bar{x}}$ )、标准偏差 ( $s$ )（此值不得大于标准分析方法中规定的相应浓度水平的标准偏差值）、平均极差 ( $\bar{R}$ ) 等。

$$\bar{x}_i = \frac{x_i + x_i'}{2}, \quad \bar{\bar{x}} = \frac{\sum \bar{x}_i}{n}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum \bar{x}_i^2 - \frac{(\sum \bar{x}_i)^2}{n}}{n-1}}$$

$$R_i = |x_i - x_i'|, \quad \bar{R} = \frac{\sum R_i}{n}$$

以测定顺序为横坐标，相应的测定值为纵坐标作图。同时作有关控制线。

中心线——以总均值估计  $\bar{\bar{x}}$ ,  $\mu$ ;

上、下控制限——按  $\bar{\bar{x}} \pm 3s$  值绘制；

上、下警告限——按  $\bar{\bar{x}} \pm 2s$  值绘制；

上、下辅助线——按  $\bar{\bar{x}} \pm s$  值绘制。

在绘制控制图时，落在  $\bar{\bar{x}} \pm s$  范围内的点数应约占总点数的 68%。若少于 50%，则分布不合适，此图不可靠。若连续 7 点位于中心线同一侧，表示数据失控，此图不适用。

控制图绘制后，应标明绘制控制图的有关内容和条件，如测定项目、分析方法、溶液浓度、温度、操作人员和绘制日期等。

均值控制图的使用方法：根据日常工作中该项目的分析频率和分析人员的技术水平，每间隔适当时间，取两份平行的控制样品，随环境样品同时测定，对操作技术较低的人员和测定频率低的项目，每次都应同时测定控制样品，将控制样品的测定结果 ( $\bar{x}_i$ ) 依次点在控制图上，根据下列规定检验分析过程是否处于控制状态。

(1) 如此点在上、下警告限之间区域内，则测定过程处于控制状态，环境样品分析结果有效。

(2) 如果此点超出上、下警告限，但仍在上、下控制限之间的区域内，提示分析质量开始变劣，可能存在“失控”倾向，应进行初步检查，并采取相应的校正措施。

(3) 若此点落在上、下控制限之外，表示测定过程“失控”，应立即检查原因，予以纠正。环境样品应重新测定。

(4) 如遇到 7 点连续上升或下降时（虽然数值在控制范围之内），表示测定有失去控制倾向，应立即查明原因，予以纠正。

(5) 即使过程处于控制状态，尚可相邻几次测定值的分布趋势，对分析质量可能发生的问题进行初步判断。

当控制样品测定次数累积更多以后，这些结果可以和原始结果一起重新计算总均值、标准偏差，再校正原来的控制图。

【例 3-1-14】某一铜的控制水样，累积测定 20 个平行样，其结果见例题 3-1-14 表，试作  $\bar{x}$  控制图。



例题 3-1-14 表 铜控制水样测定结果

序号	$\bar{x}_i/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	序号	$\bar{x}_i/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	序号	$\bar{x}_i/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	序号	$\bar{x}_i/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	序号	$\bar{x}_i/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
1	0.251	5	0.235	9	0.262	13	0.263	17	0.225
2	0.250	6	0.240	10	0.234	14	0.300	18	0.250
3	0.250	7	0.260	11	0.229	15	0.262	19	0.256
4	0.263	8	0.290	12	0.250	16	0.270	20	0.250

解：总均值：

$$\begin{aligned}\bar{\bar{x}} &= \frac{\sum \bar{x}_i}{n} \\ &= 0.256 \text{ mg/L}\end{aligned}$$

标准偏差：

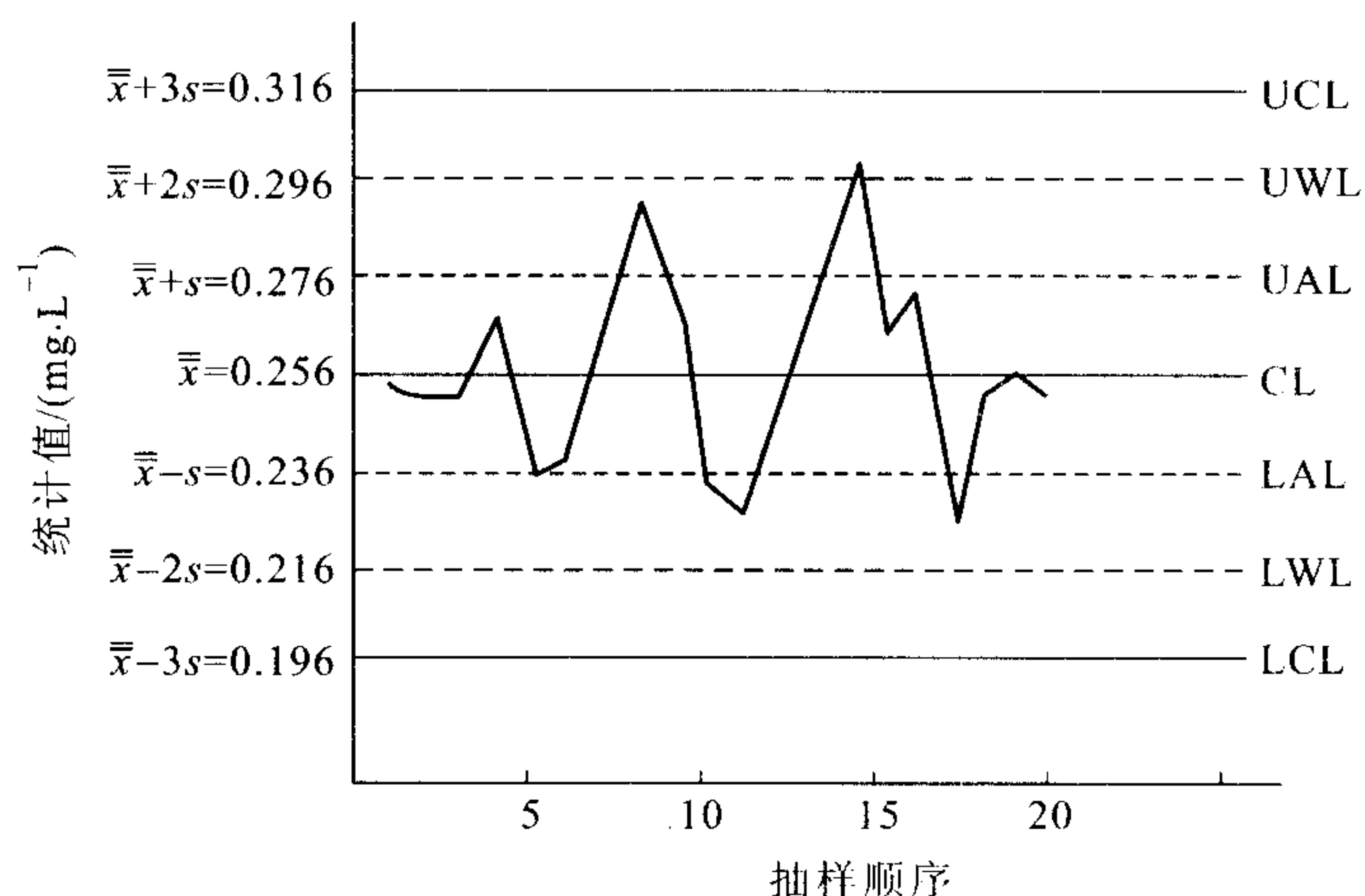
$$\begin{aligned}s &= \sqrt{\frac{\sum \bar{x}_i^2 - \frac{(\sum \bar{x}_i)^2}{n}}{n-1}} \\ &= 0.020 \text{ mg/L}\end{aligned}$$

$$\bar{\bar{x}} + s = 0.276 \text{ mg/L}, \quad \bar{\bar{x}} - s = 0.236 \text{ mg/L}$$

$$\bar{\bar{x}} + 2s = 0.296 \text{ mg/L}, \quad \bar{\bar{x}} - 2s = 0.216 \text{ mg/L}$$

$$\bar{\bar{x}} + 3s = 0.316 \text{ mg/L}, \quad \bar{\bar{x}} - 3s = 0.196 \text{ mg/L}$$

根据以上数据作例题 3-1-14 图。空白的控制样品即试剂空白，因为空白试验值愈小愈好，所以空白试验值控制图中没有下控制限和下警告限，但仍留有小于  $\bar{\bar{x}}_0$  的空白试验值的空间。当实测的空白试验值低于控制基线且逐渐稳步下降时，说明实验水平有所提高，可酌情分次以较小的空白试验值取代较大的空白试验值，重新计算和绘图。



例题 3-1-14 图 均数控制图

【例 3-1-15】用二乙基二硫代氨基甲酸银 Ag-DDC 法测定砷时，测得空白试验值如例题 3-1-15 表所示。

例题 3-1-15 表 Ag-DDC 法测砷的空白试验值

单位: mg/L

编号	$\bar{x}_b$	编号	$\bar{x}_b$	编号	$\bar{x}_b$
1	0.006	8	0.010	15	0.010
2	0.006	9	0.012	16	0.005
3	0.010	10	0.015	17	0.005
4	0.015	11	0.015	18	0.012
5	0.011	12	0.015	19	0.012
6	0.010	13	0.012	20	0.005

解: 据计算得:

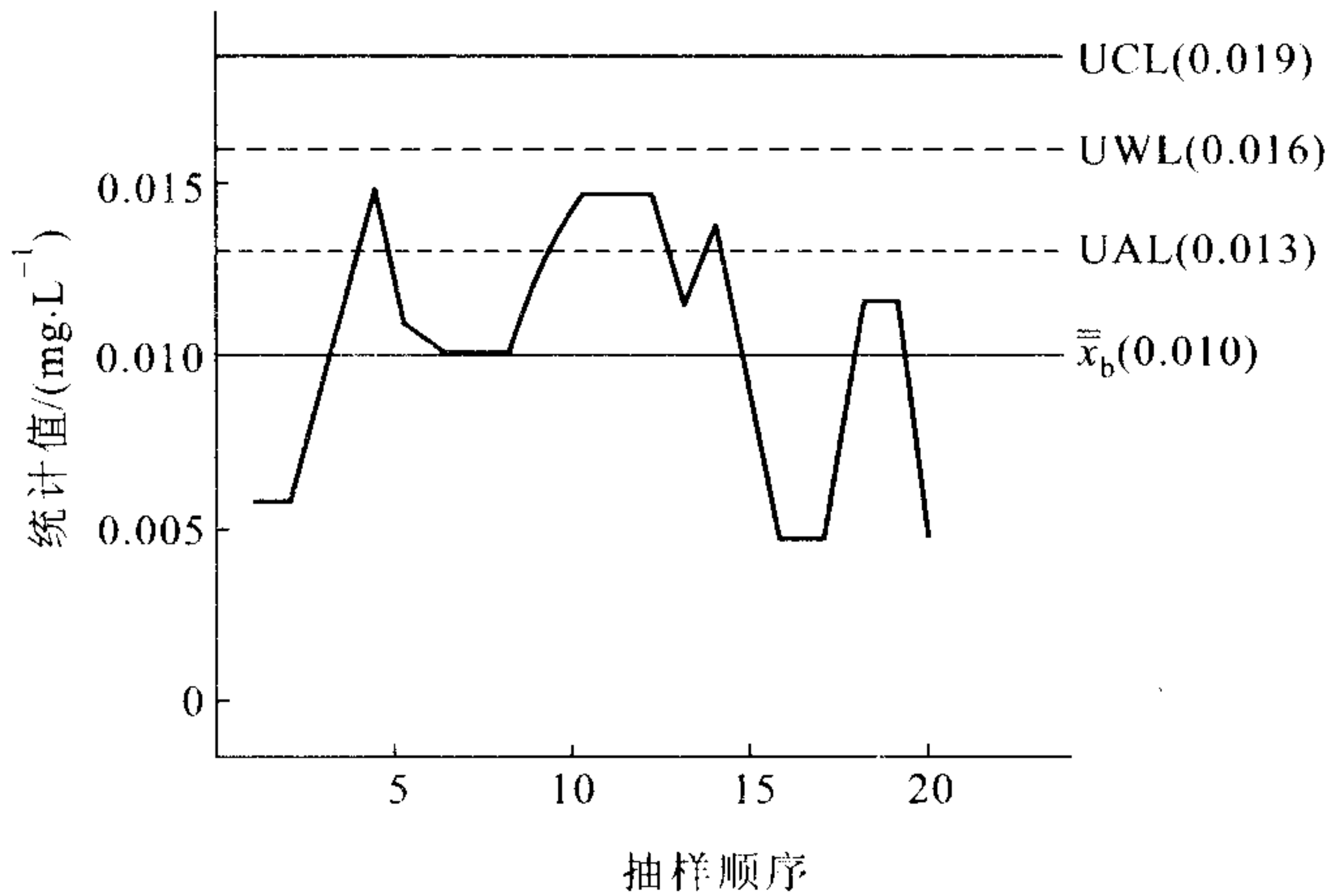
控制基础—— $\bar{\bar{x}} = 0.010 \text{ mg/L}$ , 标准偏差  $s_b = 0.003 \text{ mg/L}$ ;

上控制限—— $\bar{\bar{x}}_b + 3s_b = 0.019 \text{ mg/L}$ ;

上警告限—— $\bar{\bar{x}}_b + 2s_b = 0.016 \text{ mg/L}$ ;

上辅助线—— $\bar{\bar{x}}_b + s_b = 0.013 \text{ mg/L}$ 。

根据表 3-1-12 及计算数值作例题 3-1-15 图, 为精密度控制图。



例题 3-1-15 图 空白试验值控制图

准确度控制图是直接以环境样品加标回收率测定值绘制而成的。同理, 在至少完成 20 份样品和加标样品测定后, 先计算出各次加标回收率 ( $P$ ), 再算出  $\bar{P}$  和加标回收率标准偏差  $s_p$ , 由于加标回收率受到加标量大小的影响, 因此一般加标量应尽量与样品中待测物含量相近; 当样品中待测物含量小于测定下限时, 按测定下限的量加标; 在任何情况下, 加标量不得大于待测物含量的三倍, 加标后的测定值不得超出方法的测定上限。

【例 3-1-16】 用双硫脲法测定水中痕量汞, 加标量为  $0.4 \text{ mg}/(100 \text{ mL})$ , 测得加标回收率如例题 3-1-16 表所示, 试作准确度控制图。

例题 3-1-16 表 双硫脲法测汞的加标回收率

序号	回收率/%	序号	回收率/%	序号	回收率/%	序号	回收率/%
1	100.3	6	97.5	11	99.2	16	92.5
2	98.2	7	101.0	12	99.2	17	98.1
3	100.8	8	101.0	13	107.4	18	99.4
4	100.8	9	102.5	14	104.5	19	104.0
5	97.5	10	95.0	15	100.0	20	103.0



解：根据监测方法规定相应含汞量水样的加标回收率应为 89% ~ 111%，上表数据全部合格。

平均加标回收率：
$$\bar{P} = \frac{\sum P}{n}$$
$$= 100.1\%$$

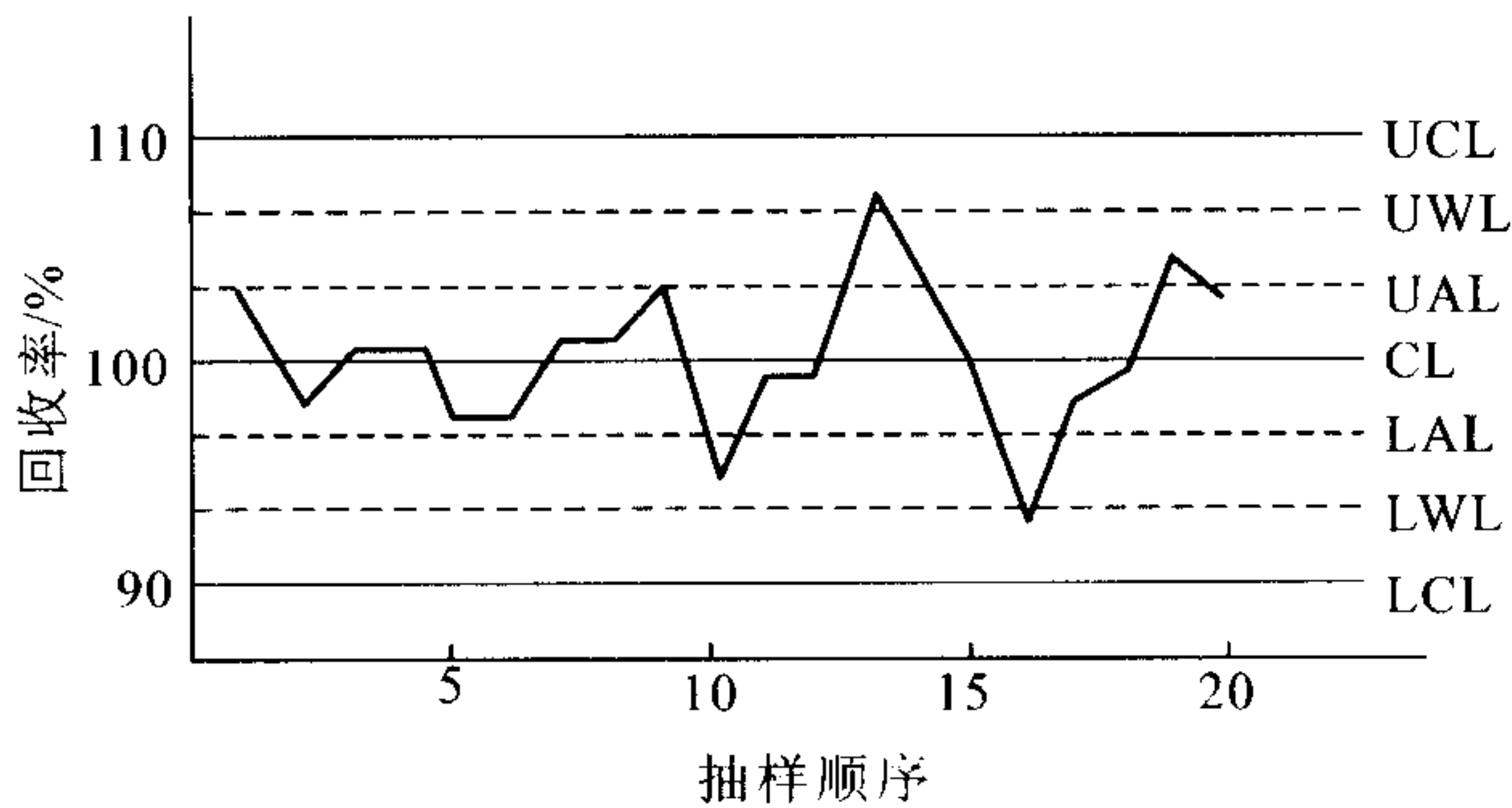
加标回收率标准偏差：
$$s_p = 3.34\%$$

上、下辅助线  $\bar{P} \pm s_p$ ，分别为 103.4% 和 96.8%；

上、下警告限  $\bar{P} \pm 2s_p$ ，分别为 106.8% 和 93.4%；

上、下控制限  $\bar{P} \pm 3s_p$ ，分别为 110.1% 和 90.1%。

以此绘制控制例题 3-1-16 图，落在  $\bar{P} \pm s_p$  范围内的点是 15 个，占总数 75%。故此控制图合格。准确度控制图使用方法与前相同。



例题 3-1-16 图 准确度控制图

2. 均值 - 极差控制图 ( $\bar{x} - R$  图)

有时分析平行样的平均值  $\bar{x}$  与总均值很接近，但极差较大，显然属质量较差。而采用均值 - 极差控制图就能同时考察均值和极差的变化情况。

$\bar{x} - R$  控制图包括下述内容：

均值控制部分

中心线—— $\bar{\bar{x}}$ ；

上、下控制限—— $\bar{\bar{x}} \pm A_2$ ；

上、下警告限—— $\bar{\bar{x}} \pm \frac{2}{3}A_2\bar{R}$ ；

上、下辅助线—— $\bar{\bar{x}} \pm \frac{1}{3}A_2\bar{R}$ 。

极差控制图部分

上控制限—— $D_4$ ；

上警告限—— $\bar{R} + \frac{2}{3}(D_4\bar{R} - \bar{R})$ ；

上辅助线—— $\bar{R} + \frac{1}{3}(D_4\bar{R} - \bar{R})$ ；

下控制限—— $D_3$ 。

系数  $A_2$ ， $D_3$ ， $D_4$  可从下表查出。

系数	2	3	4	5	6	7	8
$A_2$	1.88	1.02	0.73	0.58	0.48	0.42	0.37
$D_3$	0	0	0	0	0	0.076	0.136
$D_4$	3.27	2.58	2.28	2.12	2.00	1.92	1.86

因为极差愈小愈好，故极差控制图部分没有下警告限，但仍有下控制限。在使用过程中，如  $R$  值稳定下降，以至  $R \approx D_3$ （即接近下控制限）；则表明测定精密度已有提高，原质量控制图失效，应根据新的测定值重新计算和各相应统计量，改绘新的  $\bar{x} - R$  图（图 3-1-15）。

$\bar{x} - R$  图使用原则也一样，只是两者中任一个超出控制限（不包括  $R$  图部分的下控制限），即认为“失控”，故其灵敏度较单纯的  $\bar{x}$  图或  $R$  图高。

【例 3-1-17】用镉试剂法测镉，以浓度为 1 mg/L 的控制样品每次作两个平行测定。其结果如例题 3-1-17 表所示，据此计算均值 - 极差控制图中的各项指标。

解：根据每次平行样数据  $x_i$  和  $x_i'$  计算平均值 ( $\bar{x}$ ) 和极差 ( $R$ ) 并填于例题 3-1-17 表中。

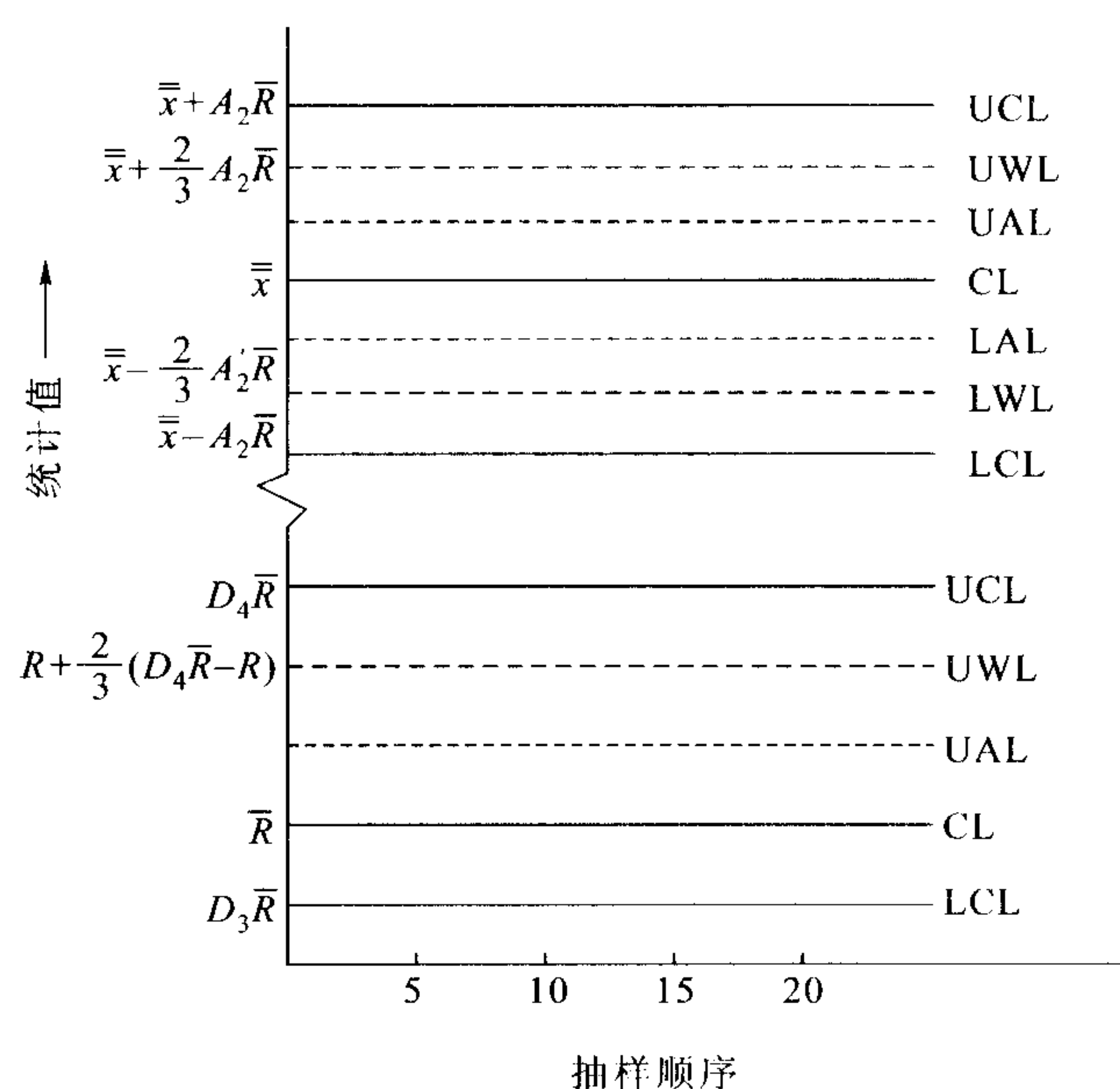


图 3-1-15 均值 - 极差控制图

例题 3-1-17 表 镉试剂法测镉含量

单位: mg/L

序号	$x_i$	$x_i'$	$\bar{x}$	$R_i$	序号	$x_i$	$x_i'$	$\bar{x}$	$R_i$
1	1.00	0.96	0.98	0.04	11	1.00	0.98	0.99	0.02
2	0.98	1.00	0.99	0.02	12	0.98	0.96	0.97	0.02
3	0.92	1.00	0.96	0.08	13	0.99	0.96	0.975	0.03
4	0.94	1.02	0.98	0.08	14	1.00	0.95	0.975	0.05
5	0.98	1.00	0.99	0.02	15	0.98	0.96	0.97	0.02
6	0.97	1.00	0.985	0.03	16	1.04	0.95	0.995	0.09
7	0.99	1.05	1.02	0.06	17	1.03	1.00	1.015	0.03
8	0.97	0.99	0.98	0.02	18	0.97	0.99	0.98	0.02
9	1.02	1.00	1.01	0.02	19	1.02	0.94	0.98	0.08
10	0.97	0.95	0.96	0.02	20	1.02	0.94	0.98	0.08

计算总均值:  $\bar{\bar{x}} = \frac{\sum \bar{x}}{n} = 0.98 \text{ mg/L}$

标准偏差:  $s = 0.031 \text{ mg/L}$

变异系数:

$$C_v = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = 3.16\%$$

平均均差:

$$\bar{R} = \frac{\sum R_i}{n} = 0.042$$



镉的监测方法中规定当镉浓度大于 0.1 mg/L 时,  $C_v \leq 4\%$ , 故上述数据“合格”。

查表 3-1-14 得  $A_2 = 1.88$ ,  $D_3 = 0$ ,  $D_4 = 3.27$ 。

均值上、下控制限为  $\bar{x} \pm A_2 \bar{R}$ , 分别为 1.06 mg/L 和 0.90 mg/L;

均值上、下警告限为  $\bar{x} \pm \frac{2}{3} A_2 \bar{R}$ , 分别为 1.03 mg/L 和 0.93 mg/L;

均值上、下辅助线为  $\bar{x} \pm \frac{1}{3} A_2 \bar{R}$ , 分别为 1.006 mg/L 和 0.954 mg/L;

极差上控制限为  $D_4 \bar{R} = 0.14$  mg/L;

极差上警告限为  $\bar{R} + \frac{2}{3} (D_4 \bar{R} - \bar{R}) = 0.11$  mg/L;

极差上辅助线为  $\bar{R} + \frac{1}{3} (D_4 \bar{R} - \bar{R}) = 0.075$  mg/L;

极差下控制限为  $\bar{R} D_3 = 0$ 。

由于实际上样品浓度是变化的, 而  $\bar{x} - R$  图中  $R$  值随浓度改变而变化, 因此需要绘制一系列不同浓度水平的  $R$  图。在使用  $R$  图时最关心的是  $R$  值是否超出上控制限, 故可对每一监测项目绘制一系列各种浓度范围的上控制限表格, 把不同浓度范围的上控制限数据处理到最接近的整数 (高浓度时) 或保留一位小数。这一系列的  $R$  值称为临界限 ( $R_c$ ), 用它作为不同浓度水平的极差控制是很方便实用的。见表 3-1-10。

表 3-1-10 某些项目平行样品测定的临界限 ( $R_c$ ) 参考表

项 目	浓 度 范 围	上控制限 (UCL)	临界限 ( $R_c$ )
BOD <sub>5</sub> / (mg · L <sup>-1</sup> )	1 ~ 10	3.4	3.5
	20 ~ 25	6.34	6
	25 ~ 50	10.9	11
	50 ~ 150	21.3	21
	150 ~ 300	36.3	36
	300 ~ 1 000	39.6	40
	1 000 以上	57.9	58
Cr 含量/ (μg · L <sup>-1</sup> )	5 ~ 10	1.05	1
	10 ~ 25	1.86	2
	25 ~ 50	3.66	4
	50 ~ 150	12.4	12
	150 ~ 500	17.2	17
	500 以上	74.9	25
Cu 含量/ (μg · L <sup>-1</sup> )	5 ~ 15	3.04	3
	15 ~ 25	4.41	4
	25 ~ 50	4.73	5
	50 ~ 100	7.62	8
	100 ~ 200	9.19	9
	200 以上	14.9	15

实验室内平行双样允许差没有规定的可参照下表：

分析结果所在数量级/(g·L <sup>-1</sup> )	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-10</sup>
相对偏差最大允许值	1%	2.5%	5%	10%	20%	30%	50%

3. 多样控制图

为了适应环境样品浓度多变和避免分析人员对单一浓度质量控制样品的测定值产生“习惯性”误差弊病，可以采用多样控制图。其方法是配制一组浓度不同，但相差不大的控制样品，测定时标准偏差视为常数，绘制控制图时，每次随机取某一浓度控制样品进行测定。在对不同浓度控制样品进行至少 20 次测定以后，计算它们的平均浓度 ( $\bar{x}$ ) 和标准偏差 ( $s$ )。按下列各参数绘图 3-1-16。

- 以 0 作为中心线；
- 以  $\pm s$  作为上、下辅助线；
- 以  $\pm 2s$  作为上、下警告限；
- 以  $\pm 3s$  作为上、下控制限。

在使用此图时，在环境样品测定的同时，随机取某一浓度的控制样品穿插在其中进行测定。计算其测定值 ( $x_i$ ) 与所用控制样品平均浓度 ( $\bar{x}$ ) 的差值 ( $|x_i - \bar{x}|$ ) 点入控制图并检验之。

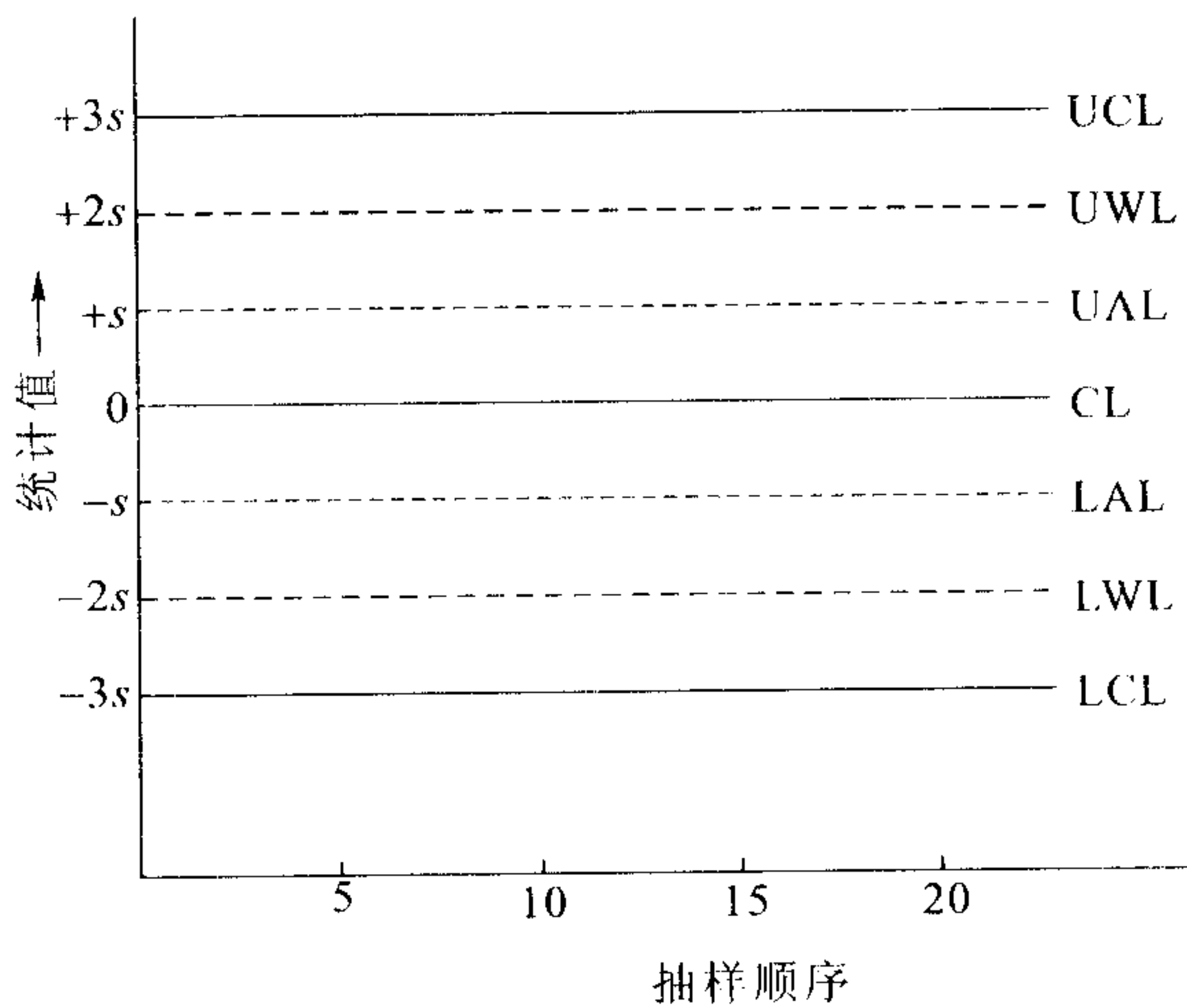


图 3-1-16 多样控制图

(二) 其他质量控制方法

用加标回收率来判断分析的准确度，由于方法简单、结果明确，故而是常用方法。但由于在分析过程中对样品和加标样品的操作完全相同，以致干扰的影响、操作损失或环境污染也很相似，使误差抵消，因而分析方法中某些问题尚难以发现，此时可采用以下方法：

1. 比较实验

对同一样品采用不同的分析方法进行测定，比较结果的符合程度来估计测定准确度。对于难度较大而不易掌握的方法或测定结果有争议的样品，常采用此法，必要时还可以进一步交换操作者，交换仪器设备或两者都交换。将所得结果加以比较，以检查操作稳定性和发现问题。

2. 对照分析

在进行环境样品分析的同时，对标准物质或权威部门制备的合成标准样进行平行分析，将后者的测定结果与已知浓度进行比较，以控制分析准确度。也可以由他人（上级或权威部门）配制（或选用）标准样品，但不告诉操作人员浓度值——密码样，然后由上级或权威部门对结果进行检查，这也是考核人员的一种方法。

三、实验室间质量控制

实验室间质量控制的目的是检查各实验室是否存在系统误差，找出误差来源，提高监测水平，这一工作通常由某一系统的中心实验室、上级机关或权威单位负责。

(一) 实验室质量考核

由负责单位根据所要考核项目的具体情况，参考前面所述内容，制订具体实施方案。考核方案一般包括如下内容：

- (1) 质量考核测定项目；
- (2) 质量考核分析方法；



(3) 质量考核参加单位；

(4) 质量考核统一程序；

(5) 质量考核结果评定。

考核内容有：分析标准样品或统一样品；测定加标样品；测定空白平行，核查检测下限；测定标准系列，检查相关系数和计算回归方程，进行截距检验等。通过质量考核，最后由负责单位综合实验室的数据进行统计处理后做出评价予以公布。各实验室可以从中发现所存在问题并及时纠正。

工作中标准样品或统一样品应逐级向下分发，一级标准由国家环境监测总站将国家计量总局确认的标准物质分发给各省、自治区、直辖市的环境监测中心，作为环境监测质量保证的基准使用。

二级标准由各省、自治区、直辖市的环境监测中心按规定配制并检验证明其浓度参考值、均匀度和稳定性，并经国家环境监测总站确认后，方可分发给各实验室作为质量考核的基准使用。

如果标准样品系列不够完备而有特定用途时，各省、自治区、直辖市在具备合格实验室和合格分析人员条件下，可自行配制所需的统一样品，分发给所属网、站，供质量保证活动使用。

各级标准样品或统一样品均应在规定要求的条件下保存，遇下列情况之一即应报废：①超过稳定期；②失去保存条件；③开封使用后无法或没有即时恢复原封装，而不能继续保存者。

为了减少系统误差，使数据具有可比性，在进行质量控制时，应使用统一的分析方法，首先应从国家（或部门）规定的“标准方法”之中选定。当根据具体情况需选用“标准方法”以外的其他分析方法时，必须有该法与相应“标准方法”对几份样品进行比较实验，按规定判定无显著性差异后，方可选用。

## (二) 实验室误差测验

在实验室间起支配作用的误差常为系统误差，为检查实验室间是否存在系统误差，它的大小和方向以及对分析结果的可比性是否有显著影响，可不定期地对有关实验室进行误差测验，以发现问题及时纠正。

方法是将两个浓度不同（分别为  $x_i$ ， $y_i$  两者相差约  $\pm 5\%$ ），但很类似的样品同时分发给各实验室，分别对其做单次测定。并在规定日期内上报测定结果  $x_i$ ， $y_i$ 。计算每一浓度的均值和，在方格坐标纸上画出  $x_i$ ， $\bar{x}$  值的垂直线和  $y_i$ ， $\bar{y}$  值的水平线。将各实验室测定结果  $(x, y)$  点在图中。通过零点、均值交点画一直线，结果如图 3-1-17 所示，此图叫双样图，可以根据图形判断实验室存在的误差。

根据随机误差的特点，在各点应分别高于或低于平均值，且随机出现。因此如各实验室间不存在系统误差，则各点应随机分布在四个象限，即大致成一个以代表两均值的直线交点为中心的圆形。如各实验室间存在系统误差，则实验室测定值双双偏高或双双偏低，即测定点分布在“++”或“--”象限内，形成一个与纵轴方向约成  $45^\circ$  倾斜的椭圆形，根据此椭圆形的长轴与短轴之差及其位置，可估计实验室间系统误差的大小和方向。

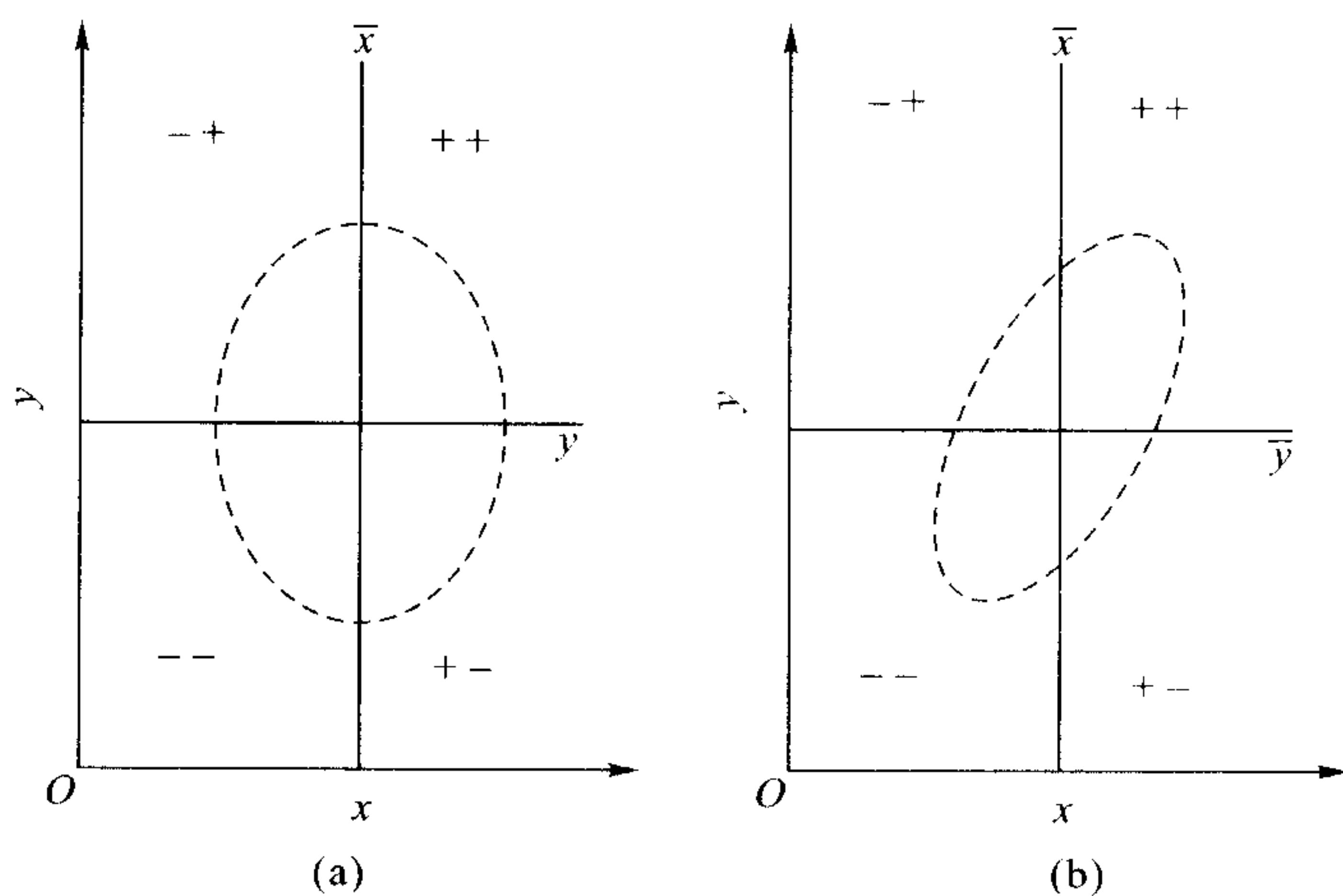


图 3-1-17 双样图

根据各点的分散程度来估计各实验室间的精密度和准确度。

如将数据进一步做误差分析,可更具体了解各实验室间的误差性质。处理的方法如下。

(1) 标准差分析。

① 将各对数据  $(x_i, y_i)$  分别求和值、差值。

和值	差值
$x_1 + y_1 = T_1$	$ x_1 - y_1  = D_1$
$x_2 + y_2 = T_2$	$ x_2 - y_2  = D_2$
...	...
$x_n + y_n = T_n$	$ x_n - y_n  = D_n$

② 取和值  $T_i$  计算各实验室数据分布的标准偏差。

$$s = \sqrt{\frac{\sum T_i^2 - \frac{(\sum T_i)^2}{n}}{2(n-1)}}$$

式中分母除以 2 是因为  $T_i$  值中包括两个类似样品的测定结果而含有两倍的误差。

③ 因为标准偏差可分解为系统标准偏差和随机标准偏差,当两个类似样品测定结果相减使系统标准偏差消除,故可取差值  $D_i$  计算随机标准偏差:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum D_i^2 - \frac{(\sum D_i)^2}{n}}{2(n-1)}}$$

④ 如  $s = s_r$ , 即总标准偏差只包含随机标准偏差,表明实验室间不存在系统误差。

(2) 方差分析: 当  $s_r < s$  时, 需以方差分析进行检验。

① 计算  $F = \frac{s^2}{s_r^2}$ ;

② 根据给定显著性水平 (0.05) 和  $s, s_r$  自由度 ( $f_1, f_2$ ), 查方差分析  $F$  数值表;

③ 若  $F \leq F_{0.05(f_1, f_2)}$ , 表明在 95% 置信水平时, 实验室间所存在的系统误差对分析结果的可比性无显著性影响, 即各实验室分析结果之间不存在显著性差异;

④ 如  $F > F_{0.05(f_1, f_2)}$ , 则实验室间所存在的系统误差将显著影响分析结果的可比性, 应找出原因并采取相应的校正措施。

## 习 题

3-1-1 下列关于设置监测项目的说法, 不正确的是: ( )

- A 水质监测项目可依据水体功能和污染源的类型不同而异
- B 石油类是饮用水源地监测中必测的项目
- C 铅、砷、镉是河流监测中必测的项目
- D 优先监测污染物是选择危害大、已建立可靠分析测定方法的项目

3-1-2 关于设置监测断面, 以下说法正确的是: ( )

- A 湖泊水库不需设置对照断面、控制断面和削减断面
- B 具有判断水体污染程度的参比或提供本底的断面是消解断面
- C 在大支流或特殊水质的支流汇合于主流时, 应在靠近汇合点的主流上以及汇合点的下游认为已充分混合的地点设置采样断面
- D 对照断面应设在基本上未受人类活动影响的河段

3-1-3 以下关于测定水中溶解氧或乳化油的含量的说法, 正确的是: ( )



- A 要在水面下 5 ~ 10 cm 处采集水样                      B 要在水面下 10 ~ 15 cm 处采集水样  
C 要在水面下 15 ~ 20 cm 处采集水样                      D 要在水面下 20 ~ 25 cm 处采集水样

3-1-4 以下关于气态污染物采样方法的说法, 正确的是: ( )

- A 转子流量计适用于压力不稳定的测量系统  
B 采集气体样品的方法可归纳为直接采样法和富集浓缩采样法两类  
C 溶液富集法采样时同步测量大气温度、大气压和湿度是为了校准采样体积  
D 空气中气态污染物采样器一般以质量流量计计量

3-1-5 关于颗粒物的采样方法的说法, 正确的是: ( )

- A 为了富集大气中的污染物, 富集采样时采样时间越长越好  
B 测定  $PM_{10}$ , 如果测定日平均浓度, 样品采集在一张滤膜上  
C TSP 是大气中颗粒物的总称  
D 如果测定任何一次  $PM_{10}$  浓度, 则每次不需要交换滤膜

3-1-6 以下关于监测点位的布设的说法, 正确的是: ( )

- A 工业废水样品应在企业的车间排放口采样  
B 监测工业废水中的一类污染物应在排污单位总排口车间或车间处理设施出口处布点采样  
C 监测工业废水中的二类污染物应在车间或车间处理设施出口处布点采样  
D 要采集到具有代表性的工业废水样品, 须在采样前进行调查研究工作, 查清废水排出情况、废水性质 (成分及浓度)

3-1-7 以下关于大气采样点布设方法的说法, 不正确的是: ( )

- A 大气采样点设置的数目与该城市的人口数量有关  
B 大气环境质量监测点应设在 50 m 范围内不能有明显的污染源, 不能靠近炉、窑和锅炉烟囱  
C 大气采样口的高度一般以人的呼吸带 1.2 ~ 1.5 m 为准  
D 城市区域内的环境空气监测布点, 一般只用同心圆法

3-1-8 以下关于地表水监测的说法, 不正确的是: ( )

- A 氟化物是必测的项目                      B 硫化物不是必测的项目  
C 总硬度是必测的项目                      D 氨氮是必测的项目

3-1-9 以下关于水样的采集的说法, 不正确的是: ( )

- A 储存水样的容器都可用盐酸和重铬酸钾洗液洗涤  
B 任何玻璃量器不得用烤干法干燥  
C 根据采样时间和频率, 水样采集类型有瞬时、混合和综合水样  
D 采集溶解氧的水样时, 要注意避开湍流, 水样要平稳地充满溶解氧瓶, 不能残留小气泡

3-1-10 以下说法, 不正确的是: ( )

- A 采集含油水样的容器应选用广口玻璃瓶  
B 液体试剂取用时, 可直接从原装试剂瓶内吸取, 但不得将多余的试液放回原装试剂瓶内  
C 潮汐河全年在丰、枯、平水期采样, 每期采样两天  
D 采样时不能搅动底部沉积物

3-1-11 以下关于水样的保存方法的说法, 正确的是: ( )

- A 测定溶解氧的水样, 要带回实验室后再加固定剂  
B 保存水样的目的只是减缓生物作用  
C 水样采集后, 采取一些保存措施, 目的是为减少或延缓某些成分的变化  
D 测定溶解氧,  $MnSO_4 + KI$  (碱性) 保存剂的作用是抑制生物生长

3-1-12 测定 COD 的水样时, 下列说法正确的是: ( )

- A 加  $H_2SO_4$  至  $pH < 2$                       B 加  $HCl$  至  $pH < 2$

C 加  $\text{HNO}_3$  至  $\text{pH} < 2$

D 加  $\text{H}_3\text{PO}_4$  至  $\text{pH} < 2$

3-1-13 以下关于抑制水样的细菌生长的方法, 不正确的是: ( )

A 可加入氯化汞

B 可以冷冻

C 可加入  $\text{CuSO}_4$

D 可加入淀粉

3-1-14 以下说法, 不正确的是: ( )

A 测定 COD 的水样可加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作保存剂

B 测定总磷的水样可加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作保存剂

C 测定氯化物的水样可加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作保存剂

D 测定总氮的水样可加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作保存剂

3-1-15 以下关于储存水样的容器的说法, 不正确的是: ( )

A 容器的化学稳定性好, 可保证水样的各组分在储存期间不发生变化

B 抗极端温度性能好, 抗震性能好, 对其大小、形状和容积不要求

C 能严密封口, 且易于开启

D 容易清洗, 并可反复使用

3-1-16 下列有关水样保存所采用的措施的说法, 不正确的是: ( )

A 选择适当材质容器

B 控制水样的 pH

C 加入化学试剂抑制氧化还原反应和生化作用

D 可采用冷藏或冷冻, 目的是降低化学反应速率

3-1-17 以下关于实验室质量保证的说法, 不正确的是: ( )

A 实验室内质量控制是分析人员在工作中进行自我质量控制的方法

B 实验室间质量控制就是实验室质控考核

C 实验室质控考核是实验室间协作实验中常被使用的一种质控方法

D 实验室内质量控制保证测试数据达到精密度与准确度要求的有效方法之一

3-1-18 在监测分析工作中, 为减少监测结果的随机误差, 下列措施正确的是: ( )

A 增加浓度点

B 增加样品用量

C 增加测定次数

D 以上都是

3-1-19 以下关于实验室间质量控制的的目的说法, 正确的是: ( )

A 判断工作中的失误

B 考核分析人员的操作技术

C 检查各参加实验室是否存在系统误差

D 提高实验室的工作质量

3-1-20 以下关于衡量实验室内测试数据的准确度和精密度的说法, 不正确的是: ( )

A 常用系统误差表示

B 常用加标回收率表示

C 常用标准偏差表示

D 常用相对标准偏差表示