

· 争鸣与探索 ·

Excel 在确定监测方法重复性与再现性中的运用

徐建平

(上海浦东新区环境监测站, 上海 200135)

摘要: 依据《测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第二部分: 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》(GB/T 6379. 2 - 2004), 用事例给出了在实验室数据剔除或缺失时, 确定监测方法重复性与再现性的 Excel 计算表和公式。

关键词: 电子表格; 环境监测; 方法重复性; 方法再现性

中图分类号: X830. 3 文献标识码: B 文章编号: 1006 - 2009 (2010) 01 - 0054 - 05

Excel Application for Determining Repeatability and Reproducibility of Monitoring Method

XU Jian-ping

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

Abstract: The working sheet and computing formula were prepared by Excel for laboratories to calculate repeatability and reproducibility of monitoring method. It solved the exclusion and deletion of experimental data in some laboratories. The principle of statistics method depended on "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method" (GB/T 6379. 2 - 2004).

Key words: Excel; Environmental monitoring; Method repeatability; Method reproducibility

《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国家环境保护总局公告, 2006 年第 41 号) 对国家环境污染物监测方法标准制修订提出了方法验证要求。方法标准草案需经过 5 家以上有资质 (原则上为地市级环境监测站及以上或同等水平) 的实验室进行验证^[1]。

实验室间的精密度需要对验证实验数据进行汇总统计分析, 用实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 表示。环境监测分析方法标准制订技术导则^[2] 仅给出重复次数相等时计算重复性限 r 和再现性限 R 公式, 未给出实验室数据汇总统计检验细则。现用事例给出一般情况下确定监测方法重复性与再现性的 Excel 计算表和公式, 便于广大监测人员直接使用。

1 实验室数据汇总统计检验

1.1 单个实验室离群值检验

单个实验室重复测试数据超过 6 个, 则需在这些测试数据中随机抽取 6 个数据用于分析。单个实验室内离群值的检验执行 GB/T 4883 - 2008。

1.2 实验室间方差的柯克伦检验

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^[3] C 的计算公式:

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

式中: S_{\max} 是该组标准偏差中的最大值。

(1) 如果检验统计量 $< 5\%$ 临界值, 则接受被检验项目为正常方差;

(2) 如果检验统计量 $> 5\%$ 显著性水平相对应的临界值, 但 $< 1\%$ 显著性水平相对应的临界值, 则

收稿日期: 2009 - 09 - 23; 修订日期: 2009 - 11 - 08

作者简介: 徐建平 (1964—), 男, 上海人, 高级工程师, 学士, 从事环境监测管理工作。

称被检验项目为歧离值,且用单星号“*”标出;

(3)如果检验统计量 > 1%临界值,则称被检验项目为统计离群值,且用双星号“**”标出。柯克伦检验的常用临界值见表 1。

表 1 柯克伦检验的常用临界值

Table 1 Thresholds in common usage of Cochran test

p	n = 6	
	1%	5%
2	0.937	0.877
3	0.793	0.707
4	0.676	0.590
5	0.588	0.506
6	0.520	0.445
7	0.466	0.397

例:某监测方法 5 个实验室方差的柯克伦检验见表 2。柯克伦准则中所用的 n 可取为多数实验室中的测试结果数。实验室 1 丙酮只有 5 个数据,其他均为 6 个数据。

1. 2. 1 实验室间均值的格拉布斯检验

1. 2. 1. 1 一个离群测量值情形

给定一组数据 $x_i, i = 1, 2, \dots, p$, 将其按其值大小升序排列成 $x_{(i)}$, 格拉布斯检验统计量^[3]为

$$G_p = (x_{(p)} - \bar{x}) / s \quad G_1 = (\bar{x} - x_{(1)}) / s$$

其中 \bar{x} 为这组数据平均值, s 为这组数据的标准偏差。

判断准则同 1. 2 中的 (1) (2) (3)。

表 2 某监测方法 5 个实验室方差柯克伦检验的 Excel

Table 2 Excel of Cochran test for variance of five laboratories of a monitoring method

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	实验室号	1	2	3	4	5			
2	吸附管加标: 50 ng	s1	s2	s3	s4	s5	S _{max}	C	P
3	丙酮	1.668		2.089	5.341**	1.978	5.341	0.7206	4
4	异丙醇	5.646**	1.556	1.868	2.230	2.265	5.646	0.6657	5
5	正己烷	3.427	2.594	1.689	2.773	0.362	3.427	0.4029	5

G3 单元格输入公式 =MAX(B3:F3); H3 单元格输入公式 =G3 * G3/SUMSQ(B3:F3); B 单元格输入公式 =COUNT(B3:F3); G4、H4、I4、G5、H5、I5 复制上面公式即可。

1. 2. 1. 2 两个离群测量值情形

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^[3] G:

$$G = \frac{s_{p-1,p}^2}{s_0^2} \quad s_0^2 = \frac{p}{i=1} (x_{(i)} - \bar{x})^2$$

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

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

为检验最小的两个值是否为离群值,计算格拉布斯检验统计量^[3] G:

$$G = \frac{s_{1,2}^2}{s_0^2} \quad s_0^2 = \frac{p}{i=3} (x_{(i)} - \bar{x}_{1,2})^2$$

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

(1)如果检验统计量 > 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%显著性水平相对应的临界值,但 > 1%显著性水平相对应的临界值,则称被检验项目为歧离值,且用单星号“*”标出;

(3)如果检验统计量 < 1%临界值,则称被检

验项目为统计离群值,且用双星号“**”标出。格拉布斯检验的常用临界值见表 3。

表 3 格拉布斯检验的常用临界值

Table 3 Thresholds in common usage of Glabus test

p	一个最大值或一个最小值		两个最大值或两个级小值	
	上 1%点	上 5%点	上 1%点	上 5%点
3	1.155	1.155		
4	1.496	1.481	0	0.0002
5	1.764	1.715	0.0018	0.0090
6	1.973	1.887	0.0116	0.0349
7	2.139	2.020	0.0308	0.0708

例:某监测方法 5 个实验室均值的格拉布斯检验,先进行最大值、最小值离群值检验,有统计离群值,删除;对剩下数据重复进行同样的检验。当最大值、最小值检验无离群值时,进行最大的两个值、最小的两个值的离群值检验。检验结果无离群值,见表 4。

表 4 某监测方法 5 个实验室均值的格拉布斯检验

Table 4 Glabus test for mean value of five laboratories of a monitoring method

实验室序号	异丙醇	正己烷	项目 3	项目 4	项目 5	项目 6	项目 7	项目 8
1	48.255	45.480	4.530	4.933	4.933	4.933	4.933	4.933
2	50.618	48.203	4.933	5.458	5.458	5.458	5.458	5.458
3	53.290	50.457	5.283	5.765	5.765	5.765	5.765	5.765
4	54.300	52.715	5.410	5.950	5.950	5.950	5.950	5.950
5	54.670	55.250	5.458	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
6			5.765					
7			5.940					
8			5.950					
9			5.953					
10			6.000					
实验室数 p	5	5	10	5	5	5	5	5
x_{max} 结束行	4	4	9	4	4	4	4	4
x_{max} 结束行单元格	B4	C4	D9	E4	F4	G4	H4	I4
\bar{x}	52.227	50.421	5.522	5.621	5.621	5.621	5.621	5.621
s	2.728	3.805	0.498	0.439	0.439	0.439	0.439	0.439
x_{max}	54.670	55.250	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
x_{min}	48.255	45.48	4.53	4.933	4.933	4.933	4.933	4.933
G_{max}	0.896	1.269	0.959	0.862	0.862	0.862	0.862	0.862
G_{min}	1.456	1.299	1.991	1.566	1.566	1.566	1.566	1.566
$s_{p-1,p}^2$	12.691	12.420	1.718 5	0.353 8	0.353 8	0.353 8	0.353 8	0.353 8
$s_{i,2}^2$	1.020 5	11.501	0.591 3	0.030 6	0.030 6	0.030 6	0.030 6	0.030 6
G_{max2}	0.426 5	0.214 5	0.768 8	0.458 3	0.458 3	0.458 3	0.458 3	0.458 3
G_{min2}	0.034 3	0.198 6	0.264 5	0.039 7	0.039 7	0.039 7	0.039 7	0.039 7

项目 3—项目 8 均为示例数据。项目 4—项目 8 为相同数据。

表 4 Excel 计算表中, B12 单元格输入公式 =COUNT(B2:B11), B13 单元格输入公式 =B12 - 1, B14 单元格输入公式 ="B"&B13, B15 单元格输入公式 =AVERAGE(B2:B11), B16 单元格输入公式 =STDEV(B2:B11), B17 单元格输入公式 =MAX(B2:B11), B18 单元格输入公式 =MIN(B2:B11), B19 单元格输入公式 =(B17 - B15) / B16, B20 单元格输入公式 =(B15 - B18) / B16, B21 单元格输入公式 =DEVSQ(B2:NDIRECT(B14)), B22 单元格输入公式 =DEVSQ(B4:B11), B23 单元格输入公式 =B21 / (B12 - 1) / B16 / B16, B24 单元格输入公式 =B22 / (B12 - 1) / B16 / B16。在复制上述公式时, B14 单元格输入公式 ="B"&B13 中 "B" 需人工修改为所在列的列号, 如复制到 C 列, 则 "B" 改为 "C"。使用表 4 Excel 计算表时, 先把 5 个实验室的异丙醇数据选择性粘贴到表 4。再选中 5 个异丙醇数据, 执行 "排序", 给出排序依据 "以当前选定区域排序", 主要关键字 "异丙醇" "递增",

按 "确定"。

表 4 Excel 计算表适用最多 10 个实验室的情况分析。

2 实验室数据计算重复性限 r 和再现性限 R

2.1 实验室数据计算重复性限 r

$$\text{重复性方差}^{[3]}: s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) S_i^2}{p (n_i - 1)}$$

当 $n_i = n$ 时, 可简化为文献 [2] 中的公式:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p S_i^2}{p}}$$

重复性限: $r = 2.8s_r$

某监测方法 5 个实验室数据计算重复性限 r , n_i 数不同时, 文献 [3] 标准计算的 s_r 同文献 [2] 计算的 s_r 是不同的。文献 [2] 不能用于 n_i 数不同时情形, 见表 5。

表 5 某监测方法 5 个实验室数据计算重复性限 r

Table 5 Calculation of repeatability r for five laboratories of a monitoring method

吸附管加标: 50 ng	s1	s2	s3	s4	s5	S_r	P	HJ/T 168 - S_r	r
丙酮	1.668		2.089	5.341**	1.978	1.9367	3	1.9199	5.42
n_i	5		6	6	6				
$(n_i - 1) s_i^2$	11.1305		21.8189		19.5600	52.51			
$n_i - 1$	4		5		5	14			
异丙醇	5.646**	1.556	1.868	2.230	2.265	2.0004	4	2.0004	5.6
n_i	6	6	6	6	6				
$(n_i - 1) s_i^2$		12.0995	17.4378	24.8546	25.6400	80.03			
$n_i - 1$		5	5	5	5	20			
正己烷	3.427	2.594	1.689	2.773	0.362	2.4143	5	2.4143	6.8
n_i	6	6	6	6	6				
$(n_i - 1) s_i^2$	58.7076	33.6443	14.2695	38.4475	0.6550	145.72			
$n_i - 1$	5	5	5	5	5	25			

列为求和。如计算丙酮数据: B4 单元格输入公式 = (B3 - 1) * B2 * B2, B5 单元格输入公式 = B3 - 1, D4, D5, F4, F5 单元格输入公式可复制 B4, B5; H2 单元格输入公式 = SQRT(G4/G5), I2 单元格输入公式 = COUNT(B2:F2), J2 单元格输入公式 = SQRT(SUMSQ(B2:F2)/I2), K2 单元格输入公式 = H2 * 2.8, G4 单元格输入公式 = SUM(B4:F4), G5 单元格输入公式 = SUM(B5:F5)。异丙醇、正己烷数据可复制公式。

2.2 实验室数据计算再现性限 R

实验室间方差^[3]: $s_L^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{n}$

$$s_L = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \bar{x}_i^2 - \left(\frac{\sum_{i=1}^p x_i}{p}\right)^2}{p(p-1)} - \frac{s_r^2}{n}}$$

其中 $s_d^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{p-1} \times$

当计算结果 s_L^2 出现负值时, 将该值设置为零^[3]。

$$\left[\sum_{i=1}^p n_i (\bar{x}_i)^2 - (\bar{x})^2 \sum_{i=1}^p n_i \right]$$

再现性方差^[3]: $s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$

再现性限: $R = 2.8 s_R$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^p n_i \bar{x}_i}{\sum_{i=1}^p n_i} \quad n = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right]$$

某监测方法 5 个实验室数据计算再现性限 R ,

当 $n_i = n$ 时, 异丙醇、正己烷文献 [1] 和文献 [3] 计算 s_L 相同。丙酮两者计算 s_L 不相同, 见表 6。

当 $n_i = n$ 时, 可简化为文献 [2] 标准 s_L 公式

(原公式中 $\sum_{i=1}^p \bar{x}_i^2$ 有错误)。

表 6 某监测方法 5 个实验室数据计算再现性限 R

Table 6 Calculation of reproducibility R for five laboratories of a monitoring method

吸附管加标: 50ng	均值 1	均值 2	均值 3	均值 4	均值 5	n^2	总均值	\bar{n}	S_L	P	S_r	HJ/T 168 - S_i	S_R	R
丙酮 \bar{x}_i	65.59		54.47	s36.24	56.10		58.316	5.761	3	1.937	5.949	6.08	17.02	
n_i	5		6		6	17	97	5.6						
$n_i \bar{x}_i$	327.93		326.84		336.60	991.37								
$n_i \bar{x}_i^2$	21508		17804		18883	58195								
异丙醇 \bar{x}_i	s48.255	50.62	53.29	54.67	54.30		53.220	1.637	4	2.000	1.637	2.58	7.24	
n_i		6	6	6	6	24	144	6.0						
$n_i \bar{x}_i$		303.71	319.74	328.02	325.80	1277.3								
$n_i \bar{x}_i^2$		15373	17039	17933	17691	68036								
正己烷 \bar{x}_i	45.48	52.72	50.46	48.20	55.25		50.421	3.675	5	2.414	3.675	4.40	12.31	
n_i	6	6	6	6	6	30.00	180	6.0						
$n_i \bar{x}_i$	272.88	316.29	302.74	289.22	331.50	1512.6								
$n_i \bar{x}_i^2$	12410	16673	15275	13941	18315	76614								

列为求和。如计算丙酮数据: B4 单元格输入公式 = B3 * B2, B5 单元格输入公式 = B3 * B2 * B2, D4, D5, F4, F5 单元格输入公式可复制

B4, B5; G3 单元格输入公式 =SUM(B3:F3), G4, G5 单元格输入公式可复制 G3; H3 单元格输入公式 =SUMSQ(B3:F3), I2 单元格输入公式 =G4/G3, J3 单元格输入公式 =1/(N2-1)*(G3-H3/G3), K2 单元格输入公式 =SQRT(1/(N2-1)/J3*(G5-I2*I2*G3)-O2*O2/J3), L2 单元格输入公式 =COUNT(B2:F2), O2 单元格输入公式 =SQRT(M2*M2+K2*K2), P2 单元格输入公式 =2.8*O2。异丙醇、正己烷数据可复制公式。

3 建议

(1) 文献 [2] 标准中 s_x 公式有错误, 在文献 [1] 征求意见稿中已改正。注意文献 [3-8], 已代替 GB/T 6379-1986 和 GB/T 11792-1989。

(2) 在确定标准测量方法重复性与再现性前, 离群值的检验是重点。应严格遵守文献 [3] 标准, 首先进行实验室间方差的柯克伦检验, 完成后再进行实验室间均值的格拉布斯检验 (分一个离群测量值情形和两个离群测量值情形)。表 2 中的某个单元的数据被剔除时, 表 4 中的相应的数据也应该被剔除, 反之亦然。

(3) 文献 [1-2] 征求意见稿只给出 n 时特例公式, 不便于实验室不同 (数据剔除或缺失) 时计算监测方法重复性与再现性。当计算结果出现负值时, 将该值设置为零。

(4) 文章示例详细给出了 Excel 计算公式, 只要输入原始数据, 就能自动完成监测方法重复性与再现性数据的计算。实验室开展新方法可参照文献 [9-10] 实施。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护部. HJ/T 168-2009 国家环境污染物监测方法标准制订技术导则 (征求意见稿) [S]. 北京: 中国环境出版社, 2009.
- [2] 国家环境保护总局. HJ/T 168-2004 环境监测分析方法标准制订技术导则 [S]. 北京: 中国环境出版社, 2004.

- [3] 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. GB/T 6379. 2-2004 测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第二部分: 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [4] 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. GB/T 6379. 1-2004 测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第一部分: 总则与定义 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [5] 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. GB/T 6379. 3-2004 测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第三部分: 标准测量方法精密度的中间度量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [6] 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. GB/T 6379. 4-2004 测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第四部分: 确定标准测量方法正确度的基本方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [7] 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. GB/T 6379. 5-2004 测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第五部分: 确定标准测量方法正确度的可替代方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [8] 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. GB/T 6379. 6-2004 测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第六部分: 准确度值的实际应用 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [9] 袁力. 浅谈环境监测方法确认及其应用 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 10(5): 9-10.
- [10] 唐雅萍, 张丹宁. 环境监测实验室认可中应关注的若干问题 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(4): 1-5.

· 简讯 ·

法国碳税法案拟从 7 月 1 日起实施

21 世纪经济报道消息 法国政府发言人吕克·沙泰尔 5 日说, 法国政府拟定于 2010 年 7 月 1 日起实施 CO₂ 排放税法案 (简称碳税法案)。而仅一周之前, 法国宪法委员会刚刚推翻了该法案最初的版本, 使其无法于原定的 1 月 1 日生效。

沙泰尔在当天内阁会议后向媒体宣布了这一消息。他说, 法国政府重申, 征收碳税对于引导公众的环保行为至关重要。

2009 年 9 月, 法国总统萨科齐正式宣布了法国将从 2010 年 1 月 1 日起在国内征收碳税的决定, 征税标准初步定为每吨 CO₂ 17 欧元, 以后还可能根据实际情况上调。

2009 年 10 月和 11 月, 法国国民议会 (议会下院) 和参议院先后投票通过了这项议案。但法国宪法委员会 2009 年 12 月 29 日晚间发表公报, 以涉及太多例外为由, 宣布碳税法案无效。法国总理菲永随后表示, 他将在今年 1 月 20 日举行的内阁会议上提交一份新修订的法案, 这份修订法案将充分考虑宪法委员会的意见。

沙泰尔说, 在法国政府起草新法案之前, 将与包括工业界在内的相关各方进行磋商, 后将新法案提交国民议会审议通过。

由于碳税征收方案涉及面广、影响大, 在法国国内引发了不小的争议。一项民意调查显示, 73% 的法国人反对征收碳税。法国企业界也抗议说, 碳税的增设将损害其国际竞争力, 不利于企业未来发展。

摘自 www.jshb.gov.cn 2010-01-08