

大气环境监测实验

陆建刚 赵云霞 许正文 编著



科学出版社

大气环境监测实验

陆建刚 赵云霞 许正文 编著

江苏高校品牌专业建设工程资助项目（PPZY2015C222）

南京信息工程大学大气科学与环境气象实验实习
教材建设项目（SXJC2016A101）



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以大气环境为监测对象，内容涉及基本理论、监测过程基本原理、典型环境监测设备和基本构造等。全书共8章，前4章包括监测实验的基本内容、样品与操作、数据处理和结果表达等，后4章包括41个监测实验。第1章为实验基本操作和表达；第2章为大气环境样品采样方法；第3章为大气环境样品制备；第4章为标准气体及其配制方法；第5章为大气环境固态污染物及其重金属元素监测，涉及6个实验；第6章为大气环境无机气态污染物监测，涉及14个实验；第7章为大气环境有机污染物监测，涉及18个实验；第8章为其他环境污染物的监测，涉及3个实验，包括室内空气、机动车尾气和餐厅油烟尾气的污染物监测。本书特点是将基础实验、综合实验和研究型实验系统化地呈现出来，构成一个实验教学平台，满足学生进行自主实验设计、发挥其研究潜力和创新能力的要求。

本书适用于环境类本科专业学生教学实验，也适用于大气环境监测和环境评价领域的研究生和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

大气环境监测实验/陆建刚，赵云霞，许正文编著. —北京：科学出版社，2018

ISBN 978-7-03-055916-6

I. ①大… II. ①陆… ②赵… ③许… III. ①大气监测—实验—高等学校—教材
IV. ①X831-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2017）第 308349 号

责任编辑：沈 旭 胡 凯 / 责任校对：王 瑞

责任印制：张 伟 / 封面设计：许 瑞

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 2 月第 一 版 开本：787×1092 1/16

2018 年 2 月第一次印刷 印张：12

字数：302 000

定价：49.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换）

前　　言

大气环境监测实验作为环境科学与工程学科的一门重要的专业基础课，一直受到广泛的关注。课程涉及大气环境监测的基本理论、各种监测过程的基本原理、典型环境监测设备的基本构造等，培养学生分析和解决大气环境监测问题的能力，为学生进行大气环境监测、污染物及其控制等数据收集和工程的设计、科研及技术管理打下必要的基础。课程主要目的是通过实验手段培养学生对大气环境监测过程的理解和分析能力，配合理论课程掌握当代大气环境监测技术领域的基本概念和基本原理，学习与大气环境监测相关的常用技术、方法、仪器和设备，学习如何用实验方法判断环境过程的性能和规律，引导学生了解实验手段在大气环境监测与设备研究、开发过程中所起的作用，使学生获得采用实验技术和方法来研究大气环境监测、数据收集和污染程度控制相关的新工艺、新技术和新设备的独立工作能力，进一步培养学生正确和良好的实验习惯及严谨的科学作风。

随着课程教学改革的不断深入，大气环境监测实验教材的建设、合理选择与使用显得尤为重要。近年来，由于出版和信息产业的国际化，许多国外关于大气环境监测领域的著名教材也被引进和吸纳到国内的课程教学中，这对国内此领域的教学改革和人才培养起到了积极的促进作用。习惯上，“大气环境监测实验”课程与“大气环境监测”理论课程相配套，“大气环境监测”理论课程是环境类专业的核心课程。近几年来，随着环境科学与工程学科教学和研究学术梯队的形成及不断发展，取得不少教学和研究成果。为了进一步丰富该课程的教学内容，促进教学质量的提高，以配套和完善“大气环境监测”理论课程的建设和发展，我们编著了《大气环境监测实验》教材。教材呈现专业基础实验-综合实验-研究型实验的系统化实验教学平台，满足学生进行自主实验设计、发挥其研究潜力和创新能力的要求。

以“市场导向、学科前沿”的观点和“大气-气象”专业特色的原则，确定本教材的内容；借鉴国内外著名大学相关课程和教材的经验，形成知识体系完善、内容前沿新颖、手段多样现代、方法开放创新、与“大气环境监测”理论课程相配套的工科教材。本教材坚持研究与开放式内容相结合的方式，体现和鼓励学生参与科研，提高学生动手能力，培养创新意识。采用启发式和开放式课堂实验、研究式专题实验，以学生自由结合的形式，设置实验内容，增强教材的新颖性。

本教材的各章节以及附录等由陆建刚、赵云霞和许正文编著，编著过程中得到了廖宏教授、陈敏东教授和徐德福教授的支持和帮助，周莺高级工程师进行了审阅、修改和统稿

工作。本教材的出版得到了江苏高校品牌专业建设工程资助项目（PPZY2015C222）和南京信息工程大学教务处教材项目的资金支持。

由于编者水平有限，疏漏与不妥之处在所难免，敬请读者提出批评和建议，以便加以修正，使教材的内容得到进一步完善。

编 者

2017年10月8日

目 录

前言	
绪论	1
第 1 章 实验基本操作和表达	3
1.1 实验基本操作及其过程	3
1.2 实验结果的处理	3
1.3 实验结果的表达	3
1.4 实验误差及其处理	5
1.5 大气环境与大气污染物	12
1.6 大气环境污染物浓度表示方法	14
1.7 大气监测分析中的检出限、精密度和准确度	15
1.8 标准物质和质量控制	18
第 2 章 大气环境样品采样方法	22
2.1 采样原理	22
2.2 采样装置与系统	25
2.3 质量控制与质量保证	26
第 3 章 大气环境样品制备	28
3.1 样品的预处理	28
3.2 样品的储存	30
3.3 样品分析前准备	31
3.4 样品分解	32
第 4 章 标准气体及其配制方法	34
4.1 标准气体概念	34
4.2 配制原理与方法	34
第 5 章 大气环境固态污染物及其重金属元素监测	37
实验 1 大气环境粉尘采样实验	37
实验 2 大气环境中总悬浮颗粒物浓度监测	40
实验 3 大气环境中可吸入颗粒物监测	43
实验 4 大气环境中降尘的测定	45
实验 5 烟气污染源大气环境含尘浓度的监测	48
实验 6 大气环境颗粒物中重金属元素监测	51
第 6 章 大气环境无机气态污染物监测	56
实验 7 奥氏气体分析仪监测大气环境中 CO ₂	56
实验 8 大气环境中 CO 浓度监测	60

实验 9 大气环境中 SO ₂ 浓度监测	62
实验 10 大气环境中 NO _x 浓度监测	66
实验 11 大气环境中 SO ₂ 和 NO _x 浓度联合监测	70
实验 12 大气环境中 NH ₃ 浓度监测	73
实验 13 大气环境中 HCN 浓度监测	76
实验 14 大气环境中氟化物浓度监测	79
实验 15 大气环境中 O ₃ 浓度监测	83
实验 16 大气环境中 H ₂ S 浓度监测	86
实验 17 大气环境中 HCl 浓度监测	89
实验 18 大气环境中 Cl ₂ 浓度监测	92
实验 19 大气环境中 Hg 浓度监测	94
实验 20 大气环境中 Pb 浓度监测	97
第 7 章 大气环境有机污染物监测	100
实验 21 大气环境中总挥发性有机物监测	100
实验 22 大气环境中挥发性卤代烃监测	104
实验 23 大气环境中多环芳烃污染物监测	107
实验 24 大气环境中二噁英污染物监测	112
实验 25 大气环境中多氯联苯污染物监测	117
实验 26 大气环境中芳香烃类污染物监测	122
实验 27 大气环境中激素类污染物监测	125
实验 28 大气环境中有机农药污染物监测	127
实验 29 大气环境中醛类污染物监测	130
实验 30 大气环境中酮类污染物监测	133
实验 31 大气环境中酚类污染物监测	135
实验 32 大气环境中醇类污染物监测	138
实验 33 大气环境中光气污染物监测	141
实验 34 大气环境中胺类污染物监测	144
实验 35 大气环境中肼类污染物监测	148
实验 36 大气环境中腈类污染物监测	152
实验 37 大气环境中恶臭气体污染物监测	155
实验 38 大气环境中总烷烃类污染物监测	157
第 8 章 其他环境污染物的监测	161
实验 39 室内空气污染物监测	161
实验 40 机动车尾气污染物监测	163
实验 41 餐厅油烟尾气污染物监测	167
主要参考文献	171
附录	172
附录 1 多环芳烃物理常数	172

附录 2 多环芳烃标准总离子流图	173
附录 3 十三种醛酮腙标样的液相色谱参考图	173
附录 4 酚类化合物标准液相色谱图	174
附录 5 21 种挥发性卤代烃的标准色谱图	174
附录 6 不同温度下水的饱和蒸气压	174
附录 7 常用溶剂沸点、溶解性和毒性	178
附录 8 常用干燥剂	181
附录 9 常用气体吸收剂	182
附录 10 气体在水中溶解度	182
附录 11 烟气热物理性质	183

绪 论

环境污染问题是影响国家可持续发展的首要因素。随着工业化的发展，大气污染作为全球问题已经越来越受到重视。面对大气环境质量的日趋下降，人类对大气环境质量关注程度逐步提高，大气环境监测应运而生，并越来越受到人们的重视，成为环境监测中不可或缺的重要部分。

大气环境监测是测定大气中污染物的种类及其浓度，观察其时空分布和变化规律。通过对某地区大气中的主要污染物进行布点采样、分析，根据一个地区的规模、大气污染源的分布情况和源强、气象条件、地形地貌等因素，进行规定项目的定期监测。所监测的分子状污染物主要有硫氧化物、氮氧化物、一氧化碳、臭氧、卤代烃、碳氢化合物等；颗粒状污染物主要有降尘、总悬浮微粒、飘尘及酸沉降等。大气环境监测是大气质量控制和对大气质量进行合理评价的基础。

1. 大气环境监测的目的

大气环境监测作为环境保护的一个重要手段，通过及时、准确、全面地反映大气环境质量现状及发展趋势，为环境管理、规划、科学研究提供依据。大气环境监测的主要目的如下：

- (1) 通过对大气环境中主要污染物质进行定期或连续地监测，判断大气质量是否符合国家制定的大气质量标准，并为编写大气环境质量状况评价报告提供数据。
- (2) 为研究大气质量的变化规律和发展趋势，开展大气污染的预测预报工作提供依据。
- (3) 为政府部门执行有关环境保护法规，开展环境质量管理、环境科学的研究及修订大气环境质量标准提供基础资料和依据。

2. 大气环境常见监测方法

目前我国空气的监测分析方法大约有 80 个项目 150 种方法，主要包括化学计量法、光学分析法、电化学分析法。

化学计量法是以化学反应为基础，分为重量法和容量法两类。重量法操作烦琐，对于污染物浓度低的会产生较大误差，它主要用于大气中总悬浮微粒、降尘量、烟尘、生产性粉尘等的测定。容量法具有操作简便、快速、准确度高的优点，可用于废气中污染物如铅的测定，但灵敏度不够高，对于测定浓度太低的污染物不能得到满意的结果。

光学分析法是以光的吸收、辐射、散射等性质为基础的分析方法，主要有分光光度法、原子吸收分光光度法、发射光谱分析法、荧光分析法、化学发光法、红外吸收法等。

电化学分析法利用物质的电化学性质测定其含量，分为电位分析法、电导分析法、库仑分析法等，此外还有以测量电解过程的电流-电压曲线为基础的伏安法及利用阳极溶出

反应测定重金属离子的阳极溶出法。电位分析法最初用于测定 pH, 后来由于离子选择电极的迅速发展, 电位分析已广泛应用于环境监测; 电导分析法可用于测定大气中 SO₂; 库仑分析法可用于测定大气中 SO₂、NO_x。

对于普通大气环境监测来说, 光学、电学或者光电结合的检测方法相对更为普遍, 容易制备传感器或便携检测仪器。

3. 我国环境空气质量监测现状

到“十二五”期间, 我国已形成由“城市站”、“背景站”、“区域站”和“重点区域预警平台”组成的装备精良、覆盖面广、项目齐全、具备国际水平的国家环境空气质量监测网。

国家城市环境空气质量监测网由 113 个重点城市扩大到 338 个地级市, 国控监测点位由 661 个增加到 1436 个。已建成 14 个国家环境空气背景监测站, 南海海域新增西沙国家环境背景综合监测站, 该站已经投入使用。已建成 31 个农村区域环境空气质量监测站, 还将针对区域污染物输送监测需要新增 65 个站点, 基本形成覆盖主要典型区域的国家区域空气质量监测网。为摸清重点区域污染特征, 形成特殊污染气象条件下重点地区空气质量预测和预警能力, 珠江三角洲区域空气质量预警监测网初步框架已构建完成, 京津冀、长江三角洲区域空气质量预警监测网正在研究建立。通过一系列优化调整, 国家环境空气监测网络范围更大, 点位更多, 有利于我们在更大的尺度上动态掌握全国空气质量变化状况。

第1章 实验基本操作和表达

1.1 实验基本操作及其过程

正确地进行实验操作，是实验成功的关键。学生必须认真按照实验程序，按部就班地进行实验操作。具体要求如下：

(1) 实验进行之前，应该检查所需设备、仪器是否齐全和完好，包括固定安装设备和设施、临时安装设备、移动设备等。对于动力设备（如离心泵、压缩机等），应进行安全检查，以保证其正常运转及人身安全，确保实验的圆满完成。

(2) 实验操作过程中必须严格遵照操作规程、实验步骤及操作注意事项。若在操作过程中发生故障，应及时向指导教师及实验室工作人员报告，以便及时进行处理。

(3) 在实验操作中，需要分步、分工地测取数据时，应当使参与实验的学生在实验小组内进行适当的交换操作，完成每项的实际操作，使每位学生均能得到全面的实验操作训练，有利于学生对整个实验过程的全面参与和全面了解。

(4) 为了测取正确的实验数据，需要注意数据的准确性和重现性。只有当数据测取准确后，才能改变操作条件，进行另一组数据的测取。

(5) 实验数据全部测取完，经指导教师检查通过后，才可结束实验，归还所借仪器仪表等，恢复设备原始状态。

1.2 实验结果的处理

通过实验取得大量数据以后，必须对数据作科学的整理分析，去粗取精、去伪存真，以得到正确可靠的结论。同时，为求得各物理量间的变化关系，往往需要记录许多组数据，有时为获得一个准确数据，还得进行多次测量。这样，会给整理数据增加较大的工作量。为此，可采取将每一参数相同条件测定的多次结果求取其平均值。在整理实验数据中，应注意有效数字及误差理论的运用，有效数字要求取到测试仪表最小分度后一位。

1.3 实验结果的表达

实验过程中记录的数据是原始数据，要获得实验所需数据（参数），需要将这些原始数据进行转换、计算和整理，然后按照一定的规律表达出来。实验数据的表达主要有列表法、作图法和数学方程式法。

1. 列表法

将实验数据进行整理、归纳，按照一定的规律和形式一一对应列成表格。列表法简单明了，数据一目了然，便于数据的检查、处理和比较。列表时应注意如下事项：

(1) 列出表格的序号、名称、实验条件、数据来源。若有进一步说明，可以附注的形式列于表的下方。

(2) 表中的第一行（表格顶端横排）或第一列（最左边纵排）都应标明变量的名称和单位，并尽可能用符号简单明了地表示出来，如 $c(\text{NaOH})$ (mol/L)、 $t(^{\circ}\text{C})$ 等。

(3) 在表中列出与变量一一对应的数据，通常为纯数，并注意有效数字。为表示数据的变化规律，数据的排列应以递增或递减的方式列出。每一行中的数字应整齐排列，位数和小数点要对齐。

(5) 处理后的数据可与原始数据列于同一表格中，必要时将数据处理方法或处理用的计算公式列在表的下方。

(6) 若需要作特别说明时，可采用表注或备注。

2. 作图法

利用图形表达实验结果，可以简洁、直观地表示出实验数据的特点、连续变化的规律性，如极大值、极小值、转折点、周期性等，还可以利用图形求得内插值、外推值、直线的斜率和截距等。另外，由于作图法是由多个数据做出的图形，具有“平均”的意义，因而可以发现或消除一些偶然误差。

作图法的应用非常广泛，为了能正确地通过作图表示实验的结果，在作图时应注意如下事项：

(1) 应用计算机软件绘图：随着计算机应用的普及，目前，数据处理和作图几乎全部在计算机软件上完成，而作图纸逐渐被淘汰。利用计算机软件可以迅速、准确地确定数据点，用精确的计算方法处理数据，避免了手工绘图的随意性，提高了数据处理的准确性和精确性，在大气环境监测实验数据的处理上也同样得到了广泛的使用。常用的计算机作图软件有 Microsoft Excel 和 Origin 等。

(2) 坐标轴的确定：习惯上以自变量作横坐标，以因变量作纵坐标。坐标轴的旁边应注明变量的名称和单位。坐标轴的起点不一定从“0”开始，可视具体情况而定，以使所得曲线能在坐标纸中部或占满整个坐标纸为宜。坐标轴比例尺的选择要恰当，应能表示出全部的有效数字，使从作图法求出的物理量的精确度与测量的精确度相适应。每小格所对应的数值应易于读出，如 1、2、4、5、10 等，而不宜用 3、7、9 或小数。若所作图形为直线或近乎直线，应使图形尽可能位于两坐标轴的对角线附近。

(3) 代表点的标绘：数据点采用的形式有○、×、□、△等符号，数据不宜用圆点“•”来标示，以免曲线通过时将其掩盖。在同一张图上如有几组不同的测量值时，各组数据的代表点应用不同的符号表示，并在图上加以注明。

(4) 线的绘制：依据数据点的分布趋势，手工绘制时用直尺或曲线板描绘直线或曲线。曲线应满足如下特点：用实验数据做出的图线应是光滑匀整的曲线；曲线经过的地方，应

尽量与所有数据点相接近；曲线不必强行通过图上各点及两端的任一点，其中包括原点。一般来说，两端点由于仪器的精度较差，作图时应占较小的比例；曲线一般不应含有含混不清的不连续点或其他奇异点；若将各点分为适当大小的几组，则各组内位于曲线两边的点数应接近相等，即曲线应反映测量的平均效果。

(5) 标注图名和条件：给绘制好的图标注名称，并标明主要的测量条件和实验日期。

(6) 直线为曲线中最易作的图线，使用时也最方便，所以在处理数据，根据变数间关系作图时，最好能用变数代换使所得图形为直线。

3. 数学方程式法

实验数据用列表或图形表示后，使用时虽然较直观简便，但不利于理论分析研究，故常需要用数学表达式来反映自变量与因变量的关系。数学方程式法，也称公式法，其中自变量和因变量间的函数关系常需进一步用经验公式将它们表示出来。经验公式不仅形式紧凑，而且在微分、积分或内插、外推上均很方便。

数学方程式法通常包括下面两个步骤。

1) 选择经验公式

表示一组实验数据的经验公式应该形式简单紧凑，式中系数不宜太多。一般没有一种简单方法可以直接获得一个较理想的经验公式，通常是先将实验数据在计算机绘图软件上描点，再根据经验和解析几何知识推测经验公式的形式，若经验表明此形式不够理想，则应另立新式，再进行试验，直至得到满意的结果为止。表达式中容易直接用于实验证的是直线方程，因此，应尽量使所得函数的图形呈直线式。若得到的函数的图形不是直线，可以通过变量变换，使所得图形变为直线。

2) 确定经验公式的系数

确定经验公式中系数的方法有多种，但作为实验课程中的实验数据处理，在一般情况下，经验公式的形式是已知的，需要解决的问题是确定公式中的待定系数。直线图解法和一元线性回归是常用的方法。

(1) 直线图解法。凡实验数据可直接绘成一条直线或经过变量变换后能变为直线的，都可以用此法。具体方法如下：将自变量与因变量一一对应的点描绘在绘图软件上，作拟合直线。所得直线的斜率就是直线方程 $y=a+bx$ 中的系数，直线在 y 轴上的截距就是直线方程中的 a 。直线的斜率可用直角三角形的 $\Delta y/\Delta x$ 的比值求得。直线图解法的优点是简便。

(2) 一元线性回归。一元线性回归就是工程上和科研中通常遇到的配直线的问题，即两个变量 x 和 y 存在一定的线性相关关系，通过实验取得数据后，用最小二乘法求出系数 a 和 b ，建立回归方程 $y=a+bx$ （称为 y 对 x 的回归线）。用最小二乘法求系数时，应满足以下两个假定：一是所有自变量的各个给定值均无误差，因变量的各值可带有测定误差；二是最佳直线应使各实验点与直线的偏差的平方和为最小。

1.4 实验误差及其处理

误差是指测量值与被测量的真实值或测量值与标准值之差。科学的研究的目的是得到某

种定性和定量的结果，为此就必须使用一定的测试仪器对未知量进行测量，以得到其准确数值。但实际上，即使采用最可靠的测试方法、最精密的仪器、最精细的操作，所测得的数值也不可能和真实数值完全一致。即使是同一个人，用同一种方法对同一个项目进行数次测定，所得结果也往往并不完全一致。不管主观愿望如何，不论在测量时如何努力，在测试过程中误差总是存在的，这就是误差的必然性原理。但是，如果掌握了产生误差的基本规律，检查产生误差的原因，采取有效措施就可以减小误差，使所测结果尽可能地反映被测量的真实数值，这是研究误差问题的目的所在。

1.4.1 真实值与平均值

实验过程中要做各种测试工作，由于仪器、测试方法、环境、人的观察力、实验方法等都不可能做到完美无缺，因此无法测得真实值。如果对同一考察项目进行无限多次的测试，然后根据误差分布定律中正、负误差出现的概率相等的概念，可以求得各测试值的平均值，在无系统误差的情况下，此值为接近真实值的数值。一般来说，测试的次数总是有限的，用有限测试次数求得的平均值，只能是真实值的近似值。常用的平均值有如下几种。

1. 算术平均值

算术平均值是最常用的一种平均值，当观测值呈正态分布时，算术平均值最接近真实值。设 x_1, x_2, \dots, x_n 为各次观测值， n 代表观测次数，则算术平均值定义为

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-1)$$

2. 均方根平均值

均方根平均值应用较少，其定义为

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (1-2)$$

式中：各符号意义同前。

3. 加权平均值

若对同一事物用不同方法测定，或者由不同的人测定，计算平均值时，常用加权平均值。计算公式为

$$\bar{x} = \frac{\omega_1 x_1 + \omega_2 x_2 + \dots + \omega_n x_n}{\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n} = \frac{\sum_{i=1}^n \omega_i x_i}{\sum_{i=1}^n \omega_i} \quad (1-3)$$

式中: ω_i 为与各观测值相应的权, 其余符号意义同前。各观测值的权 ω_i , 可以是观测值的重复次数, 也可以是观测值在总数中所占的比例, 或者可根据经验确定。

4. 中位值

中位值是指一组观测值按大小次序排列的中间值。若观测次数是偶数, 则中位值为正中间两个值的平均值。中位值的最大优点是求法简单。只有当观测值的分布呈正态分布时, 中位值才能代表一组观测值的中心趋向, 近似于真实值。

5. 几何平均值

如果一组观测值是非正态分布, 对这组数据取对数后, 所得图形的分布曲线更对称时, 常用几何平均值。几何平均值是一组 n 个观测值连乘并开 n 次方求得的值, 计算公式如下:

$$\bar{x} = \sqrt[n]{x_1 x_2 \cdots x_n} \quad (1-4)$$

也可用对数表示:

$$\lg \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \lg x_i \quad (1-5)$$

1.4.2 误差的相关概念

1. 准确度与误差

准确度是指测定值与真实值之间相差的程度, 即测定结果与真实数值的符合程度, 通常用误差的大小来表示。误差越小, 表示测量值与真实值越接近, 测量结果的准确度越高。反之, 准确度就越低。

误差分为绝对误差和相对误差, 其表示方法如下:

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真实值} \quad (1-6)$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{测量值} - \text{真实值}}{\text{真实值}} \times 100\% \quad (1-7)$$

误差有正值和负值之分。正值表示测量结果偏高, 负值表示测量结果偏低。绝对误差只显示误差绝对值的大小, 而不能清楚地反映误差在测定结果中所占比例, 所以一般不用绝对误差而用相对误差表示测定结果的准确度。绝对误差与被测量值的大小无关, 而相对误差由于表示误差在测量结果中所占的百分率, 则与被测量值的大小有关, 被测量值越大, 相对误差越小。因此, 相对误差更具有实际意义, 测定结果的准确度常用相对误差来表示。在测定的精度一定的条件下, 被测定对象的有关数值越大, 则相对误差越小, 测定的准确度就越高。应当注意, 任何测试方法都是由几个环节组成的, 在测试过程中每一环节的准确度都必须符合该测试方法所要求的准确度。

2. 精密度与偏差

精密度是指在相同条件下多次测定的结果互相吻合的程度, 表现了测定结果的再现

性。在实际工作中,未知量的真实数值是不知道的,测定时总是在相同的条件下用同一种方法对未知量进行平行的数次测定,求出它们的算术平均值,而把该平均值当作最合理的数值。各次测得的数值与其算术平均值之间相符合的程度就是测定的精密度,通常用偏差表示。偏差越小说明测定结果的精密度越高。偏差也有正负,同样分绝对偏差与相对偏差,而用相对偏差的数值表示精密度的高低。

$$\text{绝对偏差} = \text{测得数值} - \text{算术平均值} \quad (1-8)$$

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{绝对偏差}}{\text{算术平均值}} \times 100\% \quad (1-9)$$

绝对偏差是单次测定值与平均值的差值。相对偏差是绝对偏差在平均值中所占的百分率。绝对偏差和相对偏差都只是为了表示单次测量结果对平均值的偏离程度。为了更好地说明精密度,在实验工作中常用平均偏差和相对平均偏差来衡量总测量结果的精密度。

$$\text{平均偏差: } \bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} \quad (1-10)$$

$$\text{相对平均偏差: } \bar{d}\% = \frac{\bar{d}}{x} \times 100\% \quad (1-11)$$

式中: n 为测定次数; $|d_n|$ 表示第 n 次测定结果的绝对偏差的绝对值。平均偏差和相对平均偏差不计正负。

除此之外,因为单个误差可大可小,可正可负,无法表示该条件下的测定精密度,因此常采用极差、算术平均误差、标准误差等表示精密度的高低。

1) 极差

极差也称范围误差,是指一组观测值中的最大值与最小值之差,是用来描述实验数据分散程度的一种特征参数。计算公式为

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (1-12)$$

极差的缺点是只与两极值有关,而与观测次数无关。用极差反映精密度的高低比较粗糙,但计算方便。在快速检验中可以度量数据波动的大小。

2) 算术平均误差

算术平均误差是观测值与平均值之差的绝对值的算术平均值。其表达式为

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad (1-13)$$

3) 标准误差

标准误差也称均方根误差或均方误差,是指各观测值与平均值之差的平方和的算术平均值的平方根。其计算式为

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n}} \quad (1-14)$$

在有限的观测次数中，标准误差常表示为

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (1-15)$$

可以看到，当观测值越接近于平均值时，标准误差越小；当观测值与平均值偏差越大时，标准误差也越大。即标准误差对测试中的较大误差或较小误差比较灵敏，所以它是表示精密度的较好方法，是表明实验数据分散程度的一个特征参数。

1.4.3 误差的种类、产生的原因及其消除方法

误差根据其性质可分为系统误差和偶然误差两类。

1. 系统误差

系统误差又称可测误差，它是由于某种固定的原因造成的，如由测定方法本身引起的、仪器本身不够精密、试剂不够纯等。这些情况产生的误差，在同一条件下重复测定时会重复出现。它对测试结果的影响比较固定，在各次测试中误差的正负号相同，数值接近。造成的原因主要有以下几种。

(1) 方法误差：由于测试方法本身不够完善而带来的误差。如测试烟气含尘浓度时，因采样嘴口径不合适造成的误差。

(2) 仪器误差：由于仪器不够准确造成的误差。如天平砝码未经校正引起的称量误差。

(3) 试样误差：如测定粉尘分散度时，由于粉尘试样代表性不好而造成的误差。

(4) 环境误差：如测定时的实际温度对标准温度有偏差，测定过程中温度、湿度、气压等按一定规律变化。

(5) 主观误差：由于操作不正确引起的误差。如实验者的某些固有习惯导致的在读数时产生具有某一固定倾向的误差。

系统误差可通过采用标准方法或标准样品进行对照实验、空白实验、校正仪器等方法进行修正。例如，对于方法误差，可选用公认的标准方法与某方法进行比较，找出校正系数，然后将某方法测得的结果乘上校正系数，使误差消除。对于仪器误差，可事先将仪器进行校正，测定时用校正值进行计算。试样代表性不好时，可以严格按标准的取样方法进行取样。对于环境误差，可设法调节实验的环境条件，使之符合标准条件。建立统一的操作规程、严格的操作技术，可消除主观误差。增加平行测定的次数，采取数理统计的方法不能消除系统误差。

2. 偶然误差

偶然误差又称随机误差，它是由一些难以控制的偶然因素引起的误差，如测定时温度、气压的微小波动，仪器性能的微小变化，操作人员对各份试样处理时的微小差别等。由于引起的原因有偶然性，所以造成的误差是可变的，有时大有时小，有时是正值有时是负值。这类误差难以找出确定的原因，因而常称为不定误差，它不能用实验的方法加以修正，但