

ZIRAN DILI YU ZIYUAN HUANJING ZHUANYE SHI YAN JIAOCHENG

自然地理与资源 环境专业实验教程

主 编 刘 硕 杨 旭 张栩嘉

哈尔滨工程大学出版社

自然地理与资源环境专业实验教程

刘 硕 杨 旭 张栩嘉 主 编

 哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

本书主要内容包括自然地理与资源环境专业中环境微生物学、污染环境修复原理与技术、水污染控制工程、噪声污染控制等课程的基本实验技术、综合实验、研究性实验及实验数据分析方法。

通过学习本书,读者可加深理解相关实验的理论与原理,有效地掌握相关实验的基本知识及操作方法,有利于读者动手能力、综合分析能力和创新能力的培养。

本书可作为高等院校自然地理与资源环境专业的教材,也可供相关专业研究人员及工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

自然地理与资源环境专业实验教程/刘硕,杨旭,
张栩嘉主编. —哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社, 2016. 7
ISBN 978 - 7 - 5661 - 1303 - 0

I. ①自… II. ①刘… ②杨… ③张… III. ①自然地理—教材 ②自然资源—教材 IV. ①P9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 158447 号

选题策划 龚 晨
责任编辑 薛 力
封面设计 恒润设计

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 889mm × 1194mm 1/16
印 张 19.25
字 数 551 千字
版 次 2016 年 7 月第 1 版
印 次 2016 年 7 月第 1 次印刷
定 价 42.00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

应用型人才是社会和国家进步的源泉,全面提高自然地理与资源环境专业大学生的综合素质,培养适应世界科学技术快速发展和适应市场经济体制下经济建设、文化建设需要的高素质应用型人才,是当前自然地理与资源环境专业的重要任务。实践应用课程作为理论联系实际的重要方面,对于培养学生利用专业理论知识解决实际问题的能力及动手操作能力具有至关重要的地位和作用。本书正是在此基础之上,结合本学科及专业教学的特点,以及根据学科建设的需要,将基础理论知识的介绍与实验操作内容有机结合起来,目标在于培养学生运用所学理论解决实际问题 and 动手操作能力,以期在自然地理与资源环境实验教学方面做出一些积极的探索。

本书内容都是在多年自然地理与资源环境本科教学研究基础上编写的。编写既重视了经典理论的传承,同时又积极引进实验的新技术、新工艺。全书共分为5章:第1章环境实验质量控制及其统计方法;第2章环境微生物学实验;第3章污染环境修复原理与技术课程实验;第4章水污染控制工程实验;第5章噪声污染控制工程课程实验。5个章节既具有相对独立性又具有紧密的内在联系,注重与新理论、新技术、新工艺、新标准的有效衔接,书中的多个实验能给出在不同实验条件下的多个实验方案的选择,以适应学生创新能力培养的需要。

本书取材广泛,参阅了大量的国内外实验技术与方法,并结合了编者多年的教学实践经验总结,内容较丰富,覆盖面广,理论和实验的结构设计合理,应用性强,符合自然地理与资源环境专业发展要求,注重对学生实践能力的培养。

本书是多位自然地理与资源环境教师及研究工作者合作编写的成果,具体分工如下:第1章由张栩嘉编写,第2章由刘硕编写,第3章由杨旭编写,第4章由刘硕、韩金凤、戴君编写,第5章由杨旭编写。韩金凤、戴君、孙夕涵、杨迪、罗盼、范大莎、郑倩玉、李潇屹参与了全书文献资料的收集、文稿的录入、校对、绘图等工作。书稿最后由刘硕、杨旭、张栩嘉统稿,定稿。

由于编者时间和水平有限,疏漏和不妥之处在所难免,敬请广大同仁和读者批评指正。

编 者
2016年7月

目 录

第1章 环境实验质量控制及其统计方法	1
1.1 环境实验质量控制	1
1.2 统计推断与方差分析	14
1.3 相关分析和回归分析	36
1.4 污染物排放的统计方法	50
第2章 环境微生物学实验	54
2.1 显微技术	54
2.2 微生物菌落形态的观察	76
2.3 培养基的配制与灭菌	79
2.4 接种与无菌操作技术	86
2.5 微生物的分离与纯化技术	92
2.6 微生物的染色与制片技术	95
2.7 常用器皿的洗涤及其包装	99
2.8 环境工程微生物常用仪器	111
2.9 环境微生物学课程实验	119
实验一 微生物大小的测定	119
实验二 微生物的显微镜直接计数法	121
实验三 相差、暗视野和荧光偏光显微镜的示范观察	123
实验四 透射与扫描电子显微镜微生物样品的制备实验	125
实验五 微生物菌落特征的观察	129
实验六 微生物形态观察	130
实验七 培养基的配制及灭菌	131
实验八 微生物的分离与纯化	134
实验九 细菌的简单染色与革兰氏染色法	138
实验十 细菌鞭毛的制片染色及其运动的观察	140
实验十一 细菌芽孢、荚膜的染色及观察	142
实验十二 放线菌和霉菌的制片及简单染色	143
实验十三 水中细菌总数的测定	145
实验十四 水中大肠菌群的测定	148
实验十五 空气中细菌总数的测定	150

实验十六 纤维素降解菌的分离及酶活性的测定	151
实验十七 淀粉酶活性的测定	153
实验十八 聚合酶链式反应(PCR)技术	156
实验十九 硝化细菌的分离与硝化作用强度的测定	158
实验二十 土壤氨化细菌的分离	160
第3章 污染环境修复原理与技术课程实验	162
3.1 实验基础知识	162
3.2 超滤技术	171
3.3 常规实验仪器介绍	189
3.4 课程实验	212
实验一 室外常规样品采集与基本指标监测	212
实验二 人工湿地污水处理工艺基质生物变化监测分析	215
实验三 表流人工湿地污水处理效能检测与分析	216
实验四 垂直人工湿地-超滤组合工艺污水处理实验	217
第4章 水污染控制工程实验	219
4.1 采样点的设置	219
4.2 水样的采集	224
4.3 水样的管理运输与保存	227
4.4 水样的预处理	232
4.5 课程实验	234
实验一 颗粒自由沉淀实验	234
实验二 过滤及反冲洗实验	237
实验三 混凝沉淀实验	242
实验四 活性炭吸附实验	245
实验五 曝气充氧实验	248
实验六 活性污泥评价指标测定	251
实验七 SBR 生物硝化反硝化实验	253
实验八 膜分离实验	256
实验九 离子交换实验	262
实验十 综合实验	264
第5章 噪声污染控制工程课程实验	267
5.1 实验基础知识	267
5.2 实验仪器介绍	269
5.3 环境噪声监测方法	271

5.4 课程实验	272
实验一 校园环境噪声监测	272
实验二 交通噪声测量	274
附录 A 常用培养基的配方	275
附录 B 常用染色液的配制	282
附录 C 常用试剂和指示剂的配制	284
附录 D 微生物常用菌种的保藏	286
附录 E 常用缓冲液的配制	290
参考文献	297

第1章 环境实验质量控制及其统计方法

实验质量控制是指为将分析测试结果的误差控制在允许限度内所采取的控制措施。质量控制的目的是将分析误差控制在容许限度内,以保证数据(检验结果)在给定的置信水平内达到要求的质量。

1.1 环境实验质量控制

1.1.1 环境实验质量控制指标

1.1.1.1 准确度与误差

准确度是一个特定的分析程序所获得的分析结果与假定的或公认的真值之间符合程度的度量,也就是指测得值与真值之间的符合程度。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。因此,准确度的高低常以误差的大小来衡量,即误差越小,准确度越高;误差越大,准确度越低。

误差有两种表示方法,即绝对误差和相对误差,其表达式为

$$\text{绝对误差}(E) = \text{测得值}(x) - \text{真实值}(T)$$

$$\text{相对误差}(E_r) = (\text{测得值}(x) - \text{真实值}(T)) / \text{真实值}(T) \times 100\%$$

要确定一个测定值的准确度就要知道其误差或相对误差。要求出误差必须知道真实值。但是真实值通常是不知道的。在实际工作中人们常用标准方法通过多次重复测定,所求出的算术平均值作为真实值。由于测得值 x 可能大于真实值 T ,也可能小于真实值,所以绝对误差和相对误差都可能为正、有负。

对于多次测量的数值,其准确度可按下式计算。

绝对误差

$$E = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} - T$$

式中 x_i ——第 i 次测定的结果;

n ——测定次数;

T ——真实值。

相对误差

$$E_r = E/T \times 100\%$$

【例1-1】若测定3次结果为0.120 1 g/L, 0.118 5 g/L和0.119 3 g/L,标准样品含量为0.123 4 g/L,求绝对误差和相对误差。

解 平均值 = $(0.120\ 1 + 0.119\ 3 + 0.118\ 5) / 3 = 0.119\ 3\ \text{g/L}$

绝对误差

$$E = x - T = 0.119\ 3 - 0.123\ 4 = -0.004\ 1\ \text{g/L}$$

相对误差

$$E_r = E/T \times 100\% = -0.004\ 1 / 0.123\ 4 \times 100\% = -3.3\%$$

应注意的是有时为了表明一些仪器的测量准确度,用绝对误差更清楚。例如分析天平的误差是 $\pm 0.000\ 2\ \text{g}$,常量滴定管的读数误差是 $\pm 0.01\ \text{mL}$ 等,这些都是用绝对误差来说明的。

根据误差的性质,可将误差分为两类,即系统误差和偶然误差。

系统误差又称可定误差或可测误差。这是由测定过程中某些经常性的原因所造成的误差,它影响分析结果的准确度。产生误差的主要原因包括:

(1) 方法误差

由于分析方法本身不够完善而引入的误差。它是由分析系统的化学或物理化学性质所决定的。例如,有些化学反应不能定量地完成或者有副反应、干扰成分的存在;质量分析中沉淀的溶解损失、共沉淀和后沉淀现象。灼烧沉淀时部分挥发损失或称量形式具有吸湿性;在滴定分析中,指示剂选择不适当、化学计量点和滴定终点不相符合都属于方法上的误差。

(2) 仪器误差

由于仪器本身不精密或者有缺陷造成的误差。例如,天平两臂不相等,砝码、滴定管、容量瓶、移液管等未经校正,在使用过程中就会引入误差。

(3) 试剂误差

由于试剂不纯或蒸馏水、去离子水不符合规格,含有微量的被测组分或对测定有干扰的杂质等所产生的误差。

(4) 主观误差

因操作者某些生理特点(如个人的判断能力缺陷或不良的习惯)所引起的误差。例如,有的人视力的敏感程度较差,对颜色的变化感觉迟钝,因而引起的误差。

总之,系统误差是由于某种固定的原因所造成的,在各次测定中这类误差的数值大体相同,并且始终偏向一方(或者正误差或者负误差)。因此它对分析结果的影响比较恒定,在同一条件下,重复测定时会重复出现,使测定的结果系统地偏高或偏低。因而误差的大小往往可以估计,并可以设法减小或加以校正。

偶然误差又称非确定误差或随机误差。这是由一些难以控制的偶然因素所造成的误差,没有一定的规律性。虽然操作者仔细操作,外界条件也尽量保持一致,但测得的一系列数据仍有差别,并且所得数据误差的正负不定、大小不定。产生这类误差的原因常常难于觉察,可能是由于室温、气压、温度等检验条件的偶然波动所引起;或是因使用的砝码偶然缺损,试剂质量或浓度改变所造成;也可能由于个人一时辨别的差异使读数不一致。尽管这类误差在操作中不能完全避免,但当测定次数很多时,即可发现偶然误差的分布服从一定的规律:正误差和负误差出现的几率相等,小误差出现的次数多,而大误差出现的次数少,特别大的误差出现的次数极少。

减少实验误差的途径就是减少检测过程中的系统误差和偶然误差,并杜绝一切操作上的过失错误。具体措施如下:

(1) 减少系统误差的方法

选择合适的分析方法。这是减少系统误差的根本途径。对不同种类的试样应采取不同的分析步骤,以防止不明成分的干扰。

采用对比检验方法,即用标样进行对比分析或用标准方法进行对比分析。

利用标准样来检查和校正分析结果消除系统误差的方法,在实际工作中应用得较为普遍。通常应取用与分析样品的组成比较接近的标准样进行对比分析。

由于对比分析是在相同的试验条件下进行的,所以比较标准样的测得数据和标准数据,可以很容易看出所选用方法的系统误差有多大。如果在允许误差的范围之内,一般可不予校正。假如存在的系统误差比较大,对分析结果准确度有显著影响时,则需根据所得分析结果进行校正。

在生产控制中,有时采用简易的快速分析方法。为检查所用方法是否准确,除应用标准样进行对比外,也常用国家标准方法或公认的准确度高的“经典”方法来分析同一个试样。若简易方法所得分析结果与标准方法所得分析结果之差符合允许误差的要求,则说明简易快速方法是可行的。在新方法的研究

中,常常用标准方法或“经典”方法来进行对比分析。

(2) 减少偶然误差的方法

根据偶然误差出现的规律得知,测定次数越多,其平均值越接近真值。因此,适当增加平行测定的次数,取其平均值,是减少偶然误差的有效方法。此外,由于检验人员工作上的粗枝大叶,不遵守操作规程,以致在检验过程中引入某些操作错误。例如器皿不洁净、试验溶液或沉淀损失、试剂用错、记录及计算上的错误等,都会对检验结果带来严重影响,必须避免。但操作错误不是误差,如果已发现错误的测定结果,应予剔除,不得报出或参加平均值的计算。

1.1.1.2 精密度与偏差

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量值的一致程度,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可用来表示精密度大小,较常用的是标准偏差,即标准差。绝对偏差是指单项测定与平均值的差值。相对偏差是指绝对偏差在平均值中所占的百分率。由此可知绝对偏差和相对偏差只能用来衡量单项测定结果对平均值的偏离程度。为了更好地说明精密度,在一般分析工作中常用平均偏差表示。平均偏差是指单项测定值与平均值的偏差(取绝对值)之和,除以测定次数。平均偏差是代表一组测量值中任意数值的偏差。所以平均偏差不计正负。

另外,在讨论实验精密度的时候,还会讨论平行性、重复性、再现性等概念。平行性是指在实验中,当所有分析条件都一致的时候,对同一样品进行两次或者多次测量,其结果的符合程度。重复性是指在同一实验室内,由于某种实验条件(时间、人员、设备)改变,用同种分析测试方法对同一样品进行独立测量时,结果的符合程度。再现性是指在不同实验室,实验条件(时间、人员、设备)都不同,但应用同种方法对同一样品进行多次测量,结果之间的符合程度。

1.1.1.3 准确度与精密度的关系

准确度表示测量的正确性,而精密度则表示测量的重复性或者再现性。检验工作要力求测量准确度高,精密度好。事实证明只有首先保证精密度好,才有可能使准确度高。但是精密度好并不能保证准确度也高。因为分析结果的精密度主要取决于实验操作的仔细与精密度程度(即由偶然误差所决定),而准确度则主要取决于分析方法本身(即由系统误差所决定)。因此,粗心大意固然不能得出准确的分析结果,但分析方法本身带来的误差,显然也不会因操作精细而被完全消除。因此,只有在消除了分析的系统误差之后,尽量提高分析的精密程度,这样所得到的测定结果才是准确的、可靠的。

1.1.1.4 检测方法的灵敏度、检出限和测定下限

(1) 试剂空白值

试剂空白值是由检测操作中所用溶剂、试剂和仪器以及操作产生的测定值,它来自溶剂、试剂和仪器含有的微量或痕量待测物或干扰物,来自操作误差。试剂空白值的大小和变异直接影响检测方法的检出限、测定下限及测定结果的准确度和精密度等。

(2) 灵敏度

检测方法的灵敏度是指标准曲线的斜率,就是使待测物的浓度通过光信号、电信号等响应值表现出来,而待测物单位浓度(或量)所对应的响应值即为灵敏度。

① 比色法和分光光度法灵敏度

比色法和分光光度法以标准曲线回归后的斜率表示方法灵敏度。标准曲线的直线部分可以用下式表示:

$$A = kc + a$$

式中 A ——仪器的响应量;
 c ——待测物质的浓度;
 a ——标准曲线的截距;
 k ——方法的灵敏度。
 k 值越大,说明方法灵敏度越高。

②原子吸收光谱法的灵敏度

原子吸收光谱法也可以用标准曲线回归后的斜率表示方法的灵敏度;另一种表示方法为特征浓度,即以能产生 1% 吸收(相当于 0.004 4 吸光度单位)时溶液中待测物的浓度($\mu\text{g/mL}$)或含量(ng)。特征浓度的计算可以从标准曲线上得到吸光度为 0.1 000 时的待测物的浓度值 c ($\mu\text{g/mL}$),然后用下式计算:
 特征浓度 $= c \times 0.004\ 4 / 0.100 = c \times 0.044$

③色谱法的灵敏度

色谱法和其他仪器方法以单位响应值(mm 或 mm^2 ; μA 或 mV)所对应的待测物含量(μg)或浓度(mg/m^3)来表示。

(3)检出限和测定下限

某一分析方法在给定的可靠程度内可以从样品中检出待测物质的最小浓度或最小含量,称之为检出限,即在给定的概率 $P=95\%$ (显著水准为 5%)时,能够定性区别于零的待测物的最低浓度或含量。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含量;即在给定的概率 $P=95\%$ (显著水准为 5%)时,能够定量检测待测物的最低浓度或含量。

①比色法和分光光度法的检出限和测定下限

在最佳测试条件下,以重复多次(至少 6 次)测定的试剂空白吸光度的 3 倍标准差,或吸光度 0.02 处所对应的待测物浓度或含量作为检出限值,两者中取其最大值。以试剂空白吸光度的 10 倍标准差,或吸光度 0.03 处所对应的待测物浓度或含量作为测定下限值,两者中取其最大值。

②原子光谱法的检出限和测定下限

在最佳测试条件下,以重复多次(至少 10 次)测定的约等于 5 倍预期测定下限浓度的含基待测物标准溶液吸光度的 3 倍标准差,所对应的待测物浓度或含量作为检出限值。

$$\text{检出限}(\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{标准溶液浓度} \times 3 \times \text{标准差}}{\text{标准溶液测得的平均浓度}}$$

以 10 倍标准差所对应的待测物浓度或含量作为测定下限值。若检测结果低于测定下限,而高于检出限时,可报告此值。若低于检出限时,则报告为“未检出”,在做数据统计时,以二分之一检出限值参加统计。

$$\text{检测下限}(\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{标准溶液浓度} \times 10 \times \text{标准差}}{\text{标准溶液测得的平均浓度}}$$

③色谱法的检出限和测定下限

色谱法(包括气相色谱法和高效液相色谱法等)和其他仪器方法,在最佳测试条件下,以记录仪 2 格或 2 倍噪声所对应的待测物浓度或含量作为检出限值;以记录仪 5 格或 5 倍噪声所对应的待测物浓度或含量作为测定下限值。

1.1.2 环境试验质量控制图

质量控制图原是应用于工业部门控制生产过程和产品质量的一种统计技术,现已成为环境监测分析中进行分析质量控制的一种手段,它主要是反映分析质量的稳定性情况,以便及时发现某些偶然的异常现象,随时采取相应的校正措施。

质量控制图是以横轴表示分析日期或样品序号,纵轴表示要控制的统计量,中心线是受控制的统计量的均值,上、下控制限是质量评定和采取措施的标准。质量控制图是根据分析结果之间存在着变异,而

且这种变异是按照正态分布的原理编制而成的。编制步骤一般为:收集数据($n \geq 20$);选择并确定统计量,如平均值、空白值、标准偏差、极差等;计算并画出中心线,上、下控制限,上、下警告限和上、下辅助限。环境分析常用精密度控制图(均数控制图、空白控制图)以及准确度控制图,如图1-1所示。

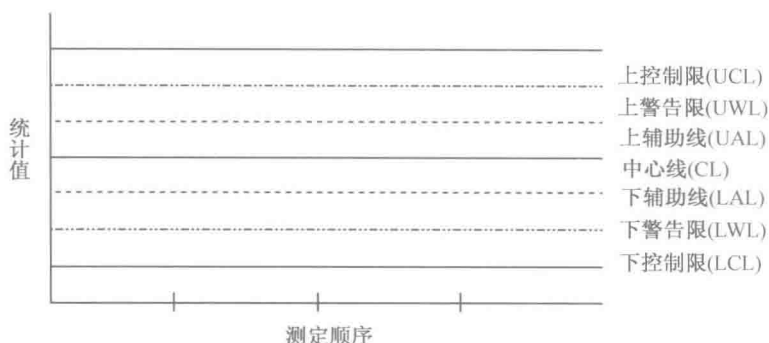


图1-1 质量控制图的基本组成

1.1.2.1 均数控制图的绘制

(1)数据的积累:在短期日常测定工作中,对标准物质或质量控制样品多次重复测定至少20次,每次测定的工作质量应达到规定的精密度和准确度。

(2)对积累数据进行统计处理,计算平均值、标准偏差 S , $\bar{x} \pm 2S$ 和 $\bar{x} \pm 3S$ 。

(3)在坐标纸上,以测定序号为横轴,测定值为纵轴,将中心线($\bar{x}$),上、下警告限($\bar{x} \pm 2S$),上、下控制限($\bar{x} \pm 3S$)绘制在图中。

平均值控制图根据数据意义不同可分为空白控制图、浓度值控制图和加标回收率控制图等,分别用于不同质量控制项目的质量评价。在绘制控制图时,落在 $\bar{x} \pm S$ 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。

平均值控制图可以直观显示分析工作的质量水平(如空白试验、准确度、精密度等)。在以后分析工作中,测定样品的同时对该标准物质或质量控制样品也进行2~3个平行测定,并将测定结果标在质量控制图上的相应位置,从而对分析工作的质量进行评价。一般认为,如果此点位于中心线附近,上、下警告限之间的区域内,则测定过程处于控制状态;如果此点超出上述区域,但仍在上下控制限之间的区域内,则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;如果此点落在上下控制限之外,则表示测定过程失去控制,应立即检查原因,予以纠正,并重新测定该批全部样品。

1.1.2.2 空白试验控制图

空白的控制样品即试剂空白。例如,对光度分析的标准曲线法来说,“0号管”溶液即为试剂空白,也是空白的控制样品。空白试验的试剂空白值越小越好。对此空白试验控制图没有下控制限和下警告限,但仍留有小于 x_b 的空白试验值空间。空白试验值 x_b ,也是平行双样,也要积累20个空白试验的 x_b 值,求出 x_b 及其标准差 S 值, $x_b + 3S$ 和 $x_b + 2S$ 空白试验控制图,给出控制范围。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值取代较大的空白值,重新计算和绘图。当实测环境样品时,发现空白试验值超过控制范围($x_b + 3S$)时,则此次测定的数据,按GB/T18883要求,则不能报出其检测结果。

1.1.2.3 准确度控制图

(1) 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。

(2) 至少完成 $n=20$ (份) 样品和加标样品测定后, 先计算出各次加标回收率(p), 再计算 p 和加标回收率标准偏差 S_p 。

(3) 对加标量大小的要求:

- ① 一般加标量应尽量与样品中所测物质含量相近;
- ② 当样品中所测物质含量小于测定下限时, 按测定下限的量加标;
- ③ 在任何情况下, 加标量不得大于所测物质含量的 3 倍;
- ④ 加标后的测定值不得超出方法的测定上限。

(4) 准确度控制图的绘制方法和使用方法与均数控制图相同。

(5) 按测定项目标准分析方法中给定的加标回收率范围, 进行准确度的评价。

1.1.3 实验数据的处理和结果表达

1.1.3.1 有效数字的概念

有效数字是指实验中实际测定的数字。由于测量仪器的精密程度总是有限的, 所以测定数据的最后一位往往是估计出来的, 不够准确。例如读取滴定管上的刻度, 甲读数为 23.43 mL, 乙读数为 23.42 mL。这四位数字中前三位是准确的, 第四位数字因为没有刻度, 是估计出来的, 所以稍有差别, 这第四位数是不确定的, 故称为可疑值。但它又不是臆造的, 所以记录时应该保留它。所记录的这四位数字都是有效数字, 因此, 所谓有效数字就是只保留末一位不准确数字, 其余数字均为准确数字的数字。

有效数字不仅表示数值大小, 而且反映测量结果的精密度。例如用分析天平称量, 得到的数据 3.580 0 g, 就不同于 3.580 g, 因为两个数据的精密度不同, 若数据为 3.580 0 g, 其绝对误差为 $\pm 0.000 1$ g, 相对误差为 $\pm 0.002 8\%$; 若数据为 3.580 g, 其绝对误差为 ± 0.001 g, 相对误差为 $\pm 0.028\%$, 数据相比, 精密度相差 10 倍。由此可见: 记录测试数据时不能随意乱写, 是多少写多少, 特别是末位数的“0”虽不改变数字的绝对值, 但也不能随便多写或少写。不正确地多写了一位数字, 则该数据不真实, 因而也不可靠; 少写了一位数字, 则损失了测量的精密度。实质上对测量该数据使用精密偏高的仪器和耗费大量的时间也是一种浪费。总之, 在分析测试、检验、计量等工作中, 正确表达测量数据的位数非常重要。

1.1.3.2 确定有效数字位数的方法

有效数字的位数直接与测试结果的精密度有关, 在确定有效数字位数时应遵循以下原则: 数字 1~9 都是有效数字。“0”在数字中所处的位置不同, 起的作用也不同, 即可以是有效的数字, 也可以不是有效数字。“0”在数字前, 仅起定位作用, 不是有效数字。如在 0.025 7 中, “2”前两个“0”均不是有效数字, 因为这些“0”只与所取的单位有关, 而与测量的精密度无关; 若将单位缩小至百分之一, 则 0.025 7 就变成 2.57, 有效数字只有三位, 前边的“0”就没有了。类似像 123, 12.3, 0.123, 0.012 3, 0.001 23 等数字的有效数位都是三位。数字末尾的“0”属于有效数字。如 0.500 0 中, “5”后面的三个“0”均为有效数字; 0.004 0 中, “4”后面的 1 个“0”也是有效数字。故 0.500 0 为四位有效数字, 0.040 为两位有效数字。数字之间的“0”为有效数字。如 1.008 中间的两个“0”, 8.01 中间的一个“0”都是有效数字, 所以 1.008 是四位有效数字, 8.01 是三位有效数字。以“0”结尾的正整数, 有效数字的位数不确定时, 应根据测试结果的精密度确定。如 3600, 有效数字位数不容易确定, 可能是二位、三位, 也可能是四位, 遇到这种情况, 应根据实际测试结果的精密度确定有效数字的位数, 把“0”用 10 的乘法表示, 有效数字用小数表示。如将 3 600 写成 3.6×10^3 , 表示此数有二位有效数字; 写成 3.60×10^3 , 表示此数有三位有效数字; 写成 $3.600 \times$

10^3 ,表示此数位有四位有效数字。

1.1.3.3 数值修约规则

数值修约是一种数据处理方式,即将数值的近似值表达为位数的数值形式。实际工作中,质量检测及计算后得到的各种数据,对在确定精确范围(有效数字的数位)以外的数字,应加以取舍,即进行修约。GB 8170《数值修约规则》对此做了具体规定。

(1) 间隔

间隔是确定修约保留位数的一种方式。修约间隔的数值一经确定,修约值即应为该数值的整数倍。如指定修约间隔为0.1,修约值即应在0.1的整数倍中选取,相当于将数值修约到一位小数。如指定修约间隔为100,修约值则应在100的整数倍中选取,相当于将数值修约到“百”位数。

(2) 数位

对于没有小数位且以若干个零结尾的数值,从非零数字最左一位向右数的到的位数减去无效零(仅为定位用的零)的个数;对其他十进位位数,从非零数字最后一位向右数而得到的位数,就是有效数位。

(3) 进舍规则

拟舍弃数字的最左一位数字小于5时,则舍去,即保留的各位数字不变。如将3.1243修约到二位小数,得3.12;如将3.2143修约成四位有效位数,得3.214。拟将某一数修约为有效位数 n ,当 $n+1$ 位数字为5时,若5后有数字,则进1,若5后无数字或5后皆为“0”,看保留数字的末位是奇数还是偶数,按照“奇进偶舍”的原则,即保留数字的最末一位为奇数时,进1;保留数字的最末一位偶数时,舍去。例如将4.2251,31.45,31.55修约为三位有效位数,则得4.23,31.4,31.6。如将0.0325修约为两位有效位数则得0.032。

以上规则可概括为如下口诀:“四舍六入遇五要考虑,五后非零则进一,五后皆零视奇偶,五前为偶则舍去,五前为奇则进一。”

(4) 不允许连续修约

拟修约数字应在确定修约位数后一次修约获得结果,而不得多次按上述规则连续修约。如修约15.4546,修约间隔为1,则修约后值为15,而不应按15.4546→15.455→15.46→15.5→16的做法修约。

(5) 负数修约

先将负数的绝对值按上述规则进行修约,然后在修约值前面加负号。

1.1.3.4 有效数字的运算规则

(1) 在所有计算式中,常数以及非检测所得计算因子(倍数或分数,如 $6, \sqrt{2}, 2/3$ 等)的有效数字,可视为无限有效,需要几位就取几位。

(2) 计算有效数字位数时,若第一位数字等于8或9,则有效数字可多计一位。例如8.47,9.56,实际上只有三位,但它们可以被认为四位有效数字。

(3) 在对数计算中,所取对数有效数字位数应只算小数部分数字的位数,与真数的有效数字位数相等。

(4) 加减法:几组数字相加或相减时,以小数位数最少的一数为准,其余各数均修约成比该数多一位,最后结果有效数字的位数应与小数最少的一数相同。例如

$$60.4 + 2.02 + 0.212 + 0.0367 \approx 60.4 + 2.02 + 0.21 + 0.04 = 62.67 \approx 62.7$$

(5) 乘法:参加运算的各数先修约成比有效数字位数最少的数多一位,所得最后结果,以有效数字位数最少的一数为准,与小数点位置无关。

(6) 乘方或开方:原近似数有几位有效数字,计算结果就可以保留几位。若还要参加运算,则乘方或开方的结果可以比原数值多保留一位。

(7) 几组数的算术平均值, 可比小数位数最少的一数多一位小数。

1.1.3.5 分析结果数字的位数

化学分析的结果往往通过多次单独测量而取得。每次测量结果的有效数字的位数由测量精度决定, 但各次的测量精度可能不相同, 因而它们的有效数字的位数不等。此时就要按照上述有效数字的计算法则进行计算, 最后计算得到的分析结果的位数应和各次测量中相对精度最差的一位数字的位数相符。

在化学分析中, 各次测量的精度应保持一致。如果在分析操作过程中, 有一次操作的测量精度特别低, 那么不管其他各次的测量精度如何高, 其最后所得的分析结果的精度只能是和测量精度最低的那次操作的精度相同。显然, 此时其他各步采用高精度的测量就变得没有必要, 而且是仪器、人力和时间的浪费。一般来说, 在化学定量分析中, 要求有 4 位有效数字。

1.1.3.6 分析结果中可疑数据的取舍

在相同条件下进行多次重复分析测试中, 可以得出一组平行数据。在这组数据中有时会发现个别的数据明显偏离其他大多数数据, 但又找不到产生偏差的确切原因, 这类数据就称为可疑数据 (或称为离群结果)。对此类数据取舍一定要慎重, 因为该可疑数据如不属于异常值, 若将它舍去, 则表观上提高了精度, 而实质上降低了平均值的准确度; 如该可疑数据本身就是异常值, 但没有将它舍去, 那么降低了测量精度, 同时所求的结果也不可靠。所谓异常值只有在下述两种情况下可以剔除: 一是在化学分析过程中确实是由于粗枝大叶或某种意外事故造成差错所出现的结果, 这种结果应立即舍弃; 二是在归纳整理试验结果中发现“离群”结果必须按一定规则进行检验后再决定取舍。

1.1.4 实验数据统计初步

我们在环境学研究的过程中, 总是希望得到现实环境的某些特征, 但是现实环境是庞大的, 我们往往只能通过选点、采集样本、检测样本来获取数据, 再试图通过样本的数据来表征现实环境的某些特征。如何应用样本数据来表达总体的特征, 或者样本数据是不是能表达总体的特征, 或不同区域环境总体的某种共同属性是不是在同一水平上等问题都可以用统计学方法来解决。对样本数据的基本统计学处理方法有两种: 统计描述和统计推断。统计描述主要是通过描述统计量来表达的。

1.1.4.1 数据集中趋势的 (描述) 统计量

(1) 均数

① 算术平均值

算术平均数是所有观察值的总和除以观察值的个数, 用 $\bar{x}$ 表示。

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

算术平均值是一个良好的表达集中趋势的 (描述) 统计量, 具有反应灵敏、确定严密、简明易懂、计算简单、受抽样变化的影响较小, 适合进一步演算。但是算术平均值易受极端数据的影响, 任意一个数据的或大或小的变化都会影响到最终结果。

算术平均值具有如下相关定义和性质:

a. 离均差

一个数据与平均值的差值被称为离均差, 用 d 表示。对于一组数据而言, 离均差之和为 0, 数据对任意常数的偏离程度大于对均值的偏离, 如果用一个数去代表一组数据的整体水平, 只有 $\bar{x}$ 的代表性最强。因此, 均值可以最好地代表数据的中心位置。

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

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) = 0$$

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

注意到 $n(\bar{x} - c)^2 \geq 0$, 必然有

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

b. 离均差平方和

其又简称离差平方和, 可用 d^2 表示。

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

②加权平均值

将各数值乘以相应的权数, 然后加总求和得到总体值, 再除以总的单位数, 即为加权平均数。加权平均数的大小不仅取决于总体中各单位的标志值(变量值)的大小, 而且取决于各标志值出现的次数(频数), 由于各标志值出现的次数对其在平均数中的影响起着权衡轻重的作用, 因此叫作权数。

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n f_i x_i}{n}$$

式中, f_i 为第 i 组的权数。

③几何平均数

几何平均数是指 n 个观察值连续乘积的 n 次方根。

$$\bar{x} = \sqrt[n]{x_1 x_2 \cdots x_i \cdots x_n}$$

对上式两边取对数得

$$\ln \bar{x} = \frac{\ln x_1 + \ln x_2 + \cdots + \ln x_i + \cdots + \ln x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln x_i$$

也可用下式表示, 即

$$\bar{x} = \sqrt[n]{\frac{x_n}{x_0}}$$

计算几何平均数要求各观察值之间存在连续乘积关系, 它主要用来计算对比率、指数等进行平均以及计算平均发展速度。

【例 1-2】A, B 两个国家 1960—1980 年人口数如表 1-1 所示, 计算两国人口的平均发展速度。

表 1-1 1960—1980 年人口数据

国家	1960 年	1965 年	1970 年	1975 年	1980 年
A 国	37 492	42 788	43 271	48 467	49 299
B 国	14 325	13 546	11 634	9 675	8 714

解

$$\bar{x}_A = \sqrt[20]{\frac{49\,299}{37\,492}} = 1.031\,8, \bar{x}_B = \sqrt[20]{\frac{8\,714}{14\,325}} = 0.975\,5$$

因此 A 国人口的平均发展速度为 101.38%, B 国人口的平均发展速度为 97.55%。

④调和平均数

它又称倒数平均数,是总体各统计变量倒数的算术平均数的倒数。

$$\bar{x} = \frac{n}{\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \cdots + \frac{1}{x_n}} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{x_i}}$$

调和平均数易受极端值的影响,且受极小值的影响比受极大值的影响更大。在实际中,往往由于缺乏总体单位数的资料而不能直接计算算术平均数,这时需用调和平均法来求得平均数。

(2) 中位数

中位数,又称中值,代表一个样本、种群或概率分布中的一个数值,其可将数值集合 v 划分为相等的上下两部分。对于有限的数集,可以通过把所有观察值高低排序后找出正中间的一个作为中位数。如果观察值有偶数个,通常取最中间的两个数值的平均数作为中位数。中位数在应用中具有两大优点:一是中位数不受个别极端值的影响,表现出稳定的特性。这一特性使其在数据分布有较大的偏斜时,能够保持对数据一般水平的代表性。例如,研究全国地级市某一年 GDP 的 $n=5$ 抽样数据,5 市的 GDP 值分别为 1 272 亿元、1 450 亿元、1 384 亿元、2 056 亿元、12 560 亿元,如果用算数平均值代表 5 个地级市的 GDP 水平,则 $\bar{x}=3\,744.4$ 亿元。显然,用 3 744.4 代表 5 个地级市的 GDP 水平显然偏大,因为有 12 560 个别极值的影响,而用中位数 1 450 代表 5 个地级市的 GDP 水平要比均值具有代表性。二是中位数使用时比较方便。在某些场合,不能计算均值时,中位数就是一个较好的测度值。

(3) 众数

众数是在一组数据中出现次数最多的数据,是一组数据中的原数据,而不是相应的次数。众数是样本观测值在频数分布表中频数最多的那一组的组中值,主要应用于大面积普查研究。一组数据中的众数不止一个,如数据 2,3, -1,2,1,3 中,2,3 都出现了两次,它们都是这组数据中的众数。

有的时候众数具有重要的不可替代的作用。例如,调查某一社区居民的年龄时,如果很难获得这一社区的人员资料,想尽快获取这一数据唯一的办法就是在社区内做路访,计算在路访中出现次数最多的年龄,并以此年龄作为平均年龄。众数不仅可以代表数值型变量的集中趋势,还可以代表非数值类型变量的集中趋势。例如,研究城市的哪一种建筑格局占主流。

1.1.4.2 数据离散趋势的(描述)统计量

(1) 极差

极差是一组数据中最大值与最小值之差,用 R 表示,其表达式为

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

极差是标志值变动的最大范围,它是测定标志变动的最简单的指标。极差越大,离散程度越大;反之,离散程度越小。极差只指明了测定值的最大离散范围,而未能利用全部测量值的信息,不能细致地反映测量值彼此相符合的程度。它的优点是计算简单,含义直观,运用方便,故在数据统计处理中仍有着相当广泛的应用。但是,它仅仅取决于两个极端值的水平,不能反映其间的变量分布情况,同时易受极端值的影响。

(2) 方差和标准差

方差和标准差是从平均概况衡量一组数据与平均值的离散程度。如果数据序列是总体本身,则采用总体方差;如果数据序列是总体的抽样结果即样本,则采用样本方差。总体方差公式为

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

方差的计算结果,其单位中有“平方”,因此在方差数值含义的解释上遇到了问题。同时,作为一个描述指标,方差的另一个问题是其平方的计算方法夸大了数据的离散程度,使人不易直观理解数值意义。因此通常取方差的算术平方根作为描述离散程度的指标,即标准差(SD),用 σ 表示。标准差是观测值与