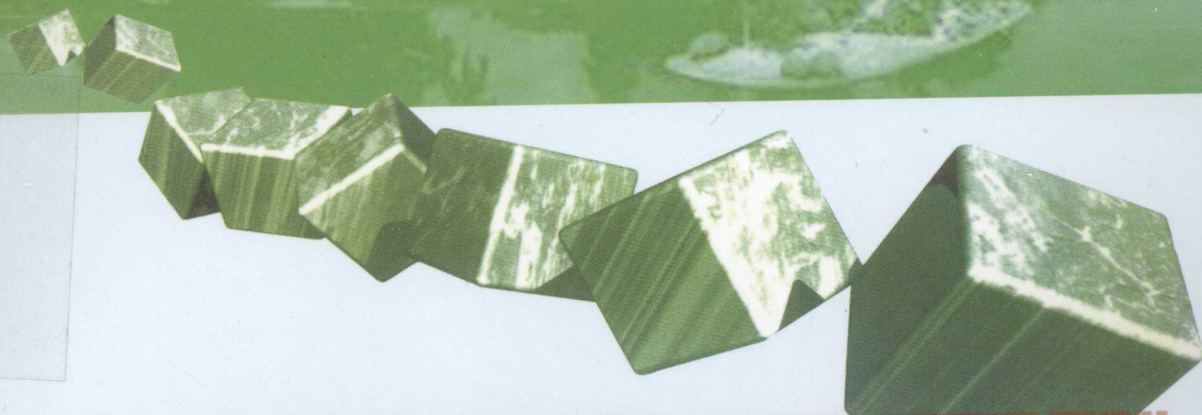


高等农业院校教材

环境科学研究实验教程

李勤奋 主编

HUANJINGKEXUEYANJIU
SHIYANJIAOCHENG



中国农业大学出版社

高等农业院校教材

环境科学研究实验教程

(环境科学类专业教材) 参编人员

(中国农业出版社已出版) 中国农业大学出版社

李勤奋 主编

(中国农业大学) 文安周

(中国农业大学) 黄日平

(中国农业大学) 曹翔兰

(中国农业大学) 葛凤平

中国农业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

环境科学研究实验教程/李勤奋主编. —北京:中国农业大学出版社,2006.12

ISBN 7-81117-132-5

I. 环… II. 李… III. 环境科学-实验-教材 IV. X-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 142991 号

书 名 环境科学研究实验教程

作 者 李勤奋 主编

策划编辑 潘晓丽 司建新

封面设计 郑 川

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路 2 号

电 话 发行部 010-62731190,2620

编辑部 010-62732617,2618

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

经 销 新华书店

印 刷 北京时代华都印刷有限公司

版 次 2006 年 12 月第 1 版 2006 年 12 月第 1 次印刷

规 格 787×1 092 16 开本 14.5 印张 355 千字

印 数 1~1 000

定 价 25.00 元

责任编辑 冯雪梅

责任校对 陈 莹 王晓凤

邮政编码 100094

读者服务部 010-62732336

出 版 部 010-62733440

e-mail cbsszs @ cau.edu.cn

图书如有质量问题本社发行部负责调换

林蜂蜂业农业高等

主 编 李勤奋(中国热带农业科学院环境与植物保护研究所)

参编人员 (按姓氏笔画排序)

邓 晓(中国热带农业科学院环境与植物保护研究所)

苏增建(华南热带农业大学)

周安文(华南热带农业大学)

黄月华(华南热带农业大学)

唐晓兰(华南热带农业大学)

葛成军(华南热带农业大学)

环蜂蜂业农业高等

前 言

环境科学是自然科学、社会科学、人文科学、工程技术的交叉学科,是一门新兴的综合性学科。其发展历史在发达国家只有 50 余年,在中国则只有 30 年的历史。随着社会经济的发展,环境问题日益受到关注和重视,环境科学学科体系也一直处于完善与发展之中。

环境科学作为一个新兴综合性学科,培养学生较高的实验素质及技能对学科发展显得尤为重要。然而当前的教材市场,适合环境科学专业学生使用的实验教材却比较少,能指导学生开展实验设计的教材更少。学生在做课题设计时常常陷入难于下手的局面。中国热带农业科学院环境与植物保护研究所和华南热带农业大学环境与植物保护学院的研究人员与教师在自己科研与教学经验的基础上,出版了这本综合性的《环境科学研究实验教程》,希望能对学生设计试验有一定帮助。

本书包括环境科学实验基础知识、水系统评价与研究法、土壤环境污染研究方法、大气污染研究方法、污染植物生态学研究方法、环境污染的生物修复研究方法、环境毒理学研究方法、环境评价研究方法等内容。本书的编写注重知识的基础性、系统性、实用性。适合于开设环境科学、环境工程及相关专业的高等院校作为环境科学实验设计的教材,为硕士生、本科生开展实验设计提供参考,亦可作为环境科学工作者的参考用书。

参加本书编写工作的有(按姓氏笔画)邓晓、苏增建、周安文、黄月华、唐晓兰、葛成军几位老师。在编写过程中得到唐文浩教授的大力支持和帮助,同时也参考了大量国内同行学者的论著,编者在此一并表示感谢!

编者希望本书对读者有所帮助,并为此做出了努力,但由于编者水平和经验有限,时间仓促,书中疏漏和不妥之处在所难免,敬请读者不吝赐教!

编 者

2006. 9. 30

目 录

(58)	 采集样品	3.3.3
(60)	 采集样品	3.3.3
(60)	 采集样品	3.3.3
(60)	 采集样品	3.3.3
(61)	 采集样品	3.3.3
第 1 章 误差理论与试验设计基本原理 (1)		
(1.1)	误差的基本理论	(1)
(1.1.1)	误差的分类	(1)
(1.1.2)	误差的一些基本概念	(4)
(1.1.3)	提高分析结果准确度的方法	(7)
(1.1.4)	有效数字及其运算规则	(8)
(1.2)	试验设计基本原理	(13)
(1.2.1)	试验设计概述	(13)
(1.2.2)	试验设计方法	(15)
(1.2.3)	试验误差的控制方法——Fisher 三原则	(18)
(1.2.4)	试验结果的数据处理方法	(19)
第 2 章 水环境系统调查研究方法 (21)		
(2.1)	水样的取样与保存方法	(21)
(2.1.1)	水样采样点的布置	(21)
(2.1.2)	采样时间与采样频率的确定	(24)
(2.1.3)	样品的采集和保存	(25)
(2.2)	水样的预处理	(27)
(2.2.1)	水样的消解	(28)
(2.2.2)	富集与分离	(29)
(2.3)	河流水质评价方法	(32)
(2.3.1)	河流水质调查	(32)
(2.3.2)	评价方法	(34)
(2.4)	湖泊富营养化研究法	(41)
(2.4.1)	湖泊富营养化概述	(41)
(2.4.2)	富营养化预测模型	(43)
(2.5)	地下水评价方法	(45)
(2.5.1)	地下水评价指标	(45)
(2.5.2)	地下水评价模式	(46)
第 3 章 土壤环境污染研究方法 (52)		
(3.1)	土壤环境污染研究方法概述	(52)
(3.1.1)	土壤环境污染研究的基本概念	(52)
(3.1.2)	土壤环境污染研究方法分类	(55)
(3.2)	土壤样品的采集与保存	(56)
(3.2.1)	采样方案的制订	(56)

3.2.2 样品采集	(62)
3.2.3 土壤样品制备与保存	(66)
3.3 土壤污染研究方法	(69)
3.3.1 污染物的迁移规律研究方法	(69)
3.3.2 污染物转化的研究方法	(75)
3.3.3 重金属的形态分析方法	(77)
第4章 大气污染研究方法	(83)
4.1 大气样品采集	(83)
4.1.1 布设采样点的原则与方法	(83)
4.1.2 采样时间和采样频率	(84)
4.1.3 大气样品采集方法	(84)
4.1.4 采样效率	(87)
4.1.5 采样仪器	(88)
4.1.6 采样记录	(88)
4.2 标准气体的制备	(88)
4.2.1 标准气体的制取方法	(89)
4.2.2 标准气体配制方法	(89)
4.3 粉尘污染研究方法	(91)
4.3.1 总悬浮颗粒(TSP)的测定	(92)
4.3.2 可吸入尘(飘尘,IP,PM10)的测定	(92)
4.3.3 自然降尘的测定	(93)
4.4 卤素	(93)
4.4.1 氟化物	(93)
4.4.2 氯	(95)
4.5 氮、碳、硫	(98)
4.5.1 氮氧化物	(98)
4.5.2 一氧化碳	(99)
4.5.3 硫	(99)
4.6 有机污染物	(103)
4.6.1 酚	(103)
4.6.2 油	(104)
4.7 金属污染物	(105)
4.7.1 汞	(105)
4.7.2 铅	(106)
第5章 污染植物生态学研究方法	(107)
5.1 取样方法	(107)
5.1.1 样地法	(107)
5.1.2 无样地取样技术	(113)
5.1.3 最小面积的确定	(114)

15.1.4 最小点数确定	(117)
15.2 种群学研究方法	(118)
15.2.1 种群年龄结构分析	(118)
15.2.2 频度分析	(119)
15.2.3 种群分布格局测定	(121)
15.2.4 分布格局聚集度	(128)
15.2.5 分布格局分析	(129)
15.3 群落学研究方法	(131)
15.3.1 植物群落剖面图解	(131)
15.3.2 植物群落结构图解	(132)
15.3.3 叶型分析	(134)
15.3.4 物候观测	(135)
15.3.5 群落现存量	(137)
15.3.6 群落生产量	(141)
15.3.7 物种多样性测定	(145)
15.3.8 生态优势度	(147)
15.4 污染物在植物系统中的储量研究	(148)
15.4.1 植物吸收大气 SO_2 能力的研究方法	(148)
15.4.2 植物吸收重金属元素能力研究方法	(149)
15.4.3 植物群落污染元素的储量	(150)
第 6 章 环境污染的生物修复研究方法	(151)
6.1 生物修复研究方法概述	(151)
6.1.1 用于生物修复的生物种类	(151)
6.1.2 生物修复技术的分类	(152)
6.1.3 应用生物修复的条件	(156)
6.1.4 影响生物修复的因素与基本保证措施	(156)
6.1.5 生物修复项目的可行性研究	(158)
6.2 水体污染的生物修复方法	(158)
6.2.1 水体污染的微生物修复方法	(158)
6.2.2 水体污染的植物修复方法	(160)
6.3 土壤污染的生物修复方法	(162)
6.3.1 土壤污染的微生物修复方法	(162)
6.3.2 土壤污染的植物修复方法	(163)
6.4 大气污染的生物净化方法	(165)
6.4.1 生物滤池法	(165)
6.4.2 生物滴滤法	(167)
6.4.3 生物吸收法	(167)
第 7 章 环境毒理学研究方法	(169)
7.1 急性毒性试验	(169)
7.1.1 实验动物和染毒方法	(169)

(71) 7.1.2 急性毒性试验程序	(174)
(81) 7.1.3 急性毒性评价	(175)
(87) 7.2 亚慢性和慢性毒性试验	(176)
(91) 7.2.1 亚慢性毒性试验	(176)
(151) 7.2.2 慢性毒性试验	(178)
(87) 7.3 免疫毒性试验	(179)
(93) 7.3.1 影响免疫功能的外来化合物	(179)
(181) 7.3.2 受试动物与受试物配置	(180)
(181) 7.3.3 免疫毒理试验中常用的方法	(180)
(97) 7.4 行为毒理学试验	(182)
(141) 7.4.1 实验动物行为毒理学试验	(182)
(281) 7.4.2 行为毒理学的人体测试方法	(184)
第8章 环境评价研究方法	(186)
(18) 8.1 环境健康危险评价	(186)
(42) 8.1.1 环境健康危险评价中常用的术语	(186)
(74) 8.1.2 环境污染健康影响评价程序	(187)
(88) 8.2 生态风险评价	(199)
(148) 8.2.1 确定问题	(199)
(104) 8.2.2 获得必需的信息/数据	(200)
(150) 8.2.3 评价潜在的风险	(200)
(151) 8.2.4 评价接触的特征	(201)
(151) 8.2.5 生态风险表征	(201)
(151) 8.2.6 总结并提交成果	(202)
(52) 8.3 外来化合物的危险度评定及毒理学安全性评价程序	(202)
(90) 8.3.1 外来化合物危险度评定	(202)
(150) 8.3.2 外来化合物毒理学安全性评价程序	(203)
参考文献	(218)
(82)	1.5.0
(100)	2.2.0
(151)	3.0
(185)	1.8.0
(185)	2.6.0
(195)	1.0
(195)	1.4.0
(195)	2.4.0
(195)	3.4.0
(199)	章5第
(199)	1.7
(199)	1.1.7

第1章 误差理论与试验设计基本原理

1.1 误差的基本理论

1.1.1 误差的分类

误差在实验分析中是不可避免的,产生的原因很多,且在各个环节均有可能出现。本书将在环境科学实验研究中可能出现的误差按其性质与产生的原因进行分类,如图 1.1 所示。在环境科学研究的实验室工作中常说的质量控制,实际上多为对实验误差的控制。实验误差在一些教科书上亦称之为分析误差。

表 1.1 误差分类表

实验误差	过失误差
	系统误差
	随机误差

1.1.1.1 采样误差

采样误差(sampling error)来源于样品的采集、保存及制备各个环节所引起的误差。样品的代表性差是引起采样误差的主要原因。此外,由于采样不规范、样品制备和保存不当,造成样品污染和成分改变也是采样误差的直接来源。采样误差属于偶然误差的范畴。由于样品的不均匀性,要完全克服采样过程中的偶然误差是困难的。但是,根据分析的目的,采取各种有效措施,正确进行样品的采集,就可以将采样的偶然误差降低到最低限度。

控制采样误差,从理论上讲,每个混合样品的采样点愈多,即每个样品所包含的个体数愈多,则对该总体来说,样品的代表性就越大,误差越小。在一般情况下,采样点的多少,取决于所研究范围的大小、研究对象的复杂程度和试验研究所要求的精密度等因素。研究的范围愈大,对象愈复杂,采样点数必将增加。究竟最少需要多少个采样点组成一个混合样品才符合要求,从理论上讲,第一要保证足够多的采样点,使之有较大的代表性;第二要使采样误差控制到与室内分析所允许的误差比较接近。根据这两个要求,一个混合样品应当包括的采样点数,可以根据各采样点的变异系数和试验所要求的精密度计算出来。其计算公式如下:

$$n = \left(\frac{CV}{m} \right)^2 \quad (1-1)$$

式中:CV——变异系数,根据标准差和平均值计算而得,用%表示;

m ——试验所允许的最大误差(要求的精密度),用%表示;

n ——混合样品应有的采样点数。

利用这个公式,可以作为提供采样数目或采样点数的参考。但是,对于那些没有任何资料的地区的采样工作,则需要具有一定操作技术的分析人员,通过适当增加样点数目来更好地控制采样误差。对于土壤、植物和肥料样品的采集、保存与制备都有规定的标准方法和技术规范,只要按采样标准和技术规范进行操作,就可以使采样误差降低到最小程度。有关各类样品的采集、保存及制备的具体方法可参考本书有关章节。为了有效地控制采样误差,在采集样品时应该遵循如下原则。

1. 代表性

要选择一定数量的能够符合大多数情况的土壤、植株或肥料为样品,避免选择有边际效应,如田埂、地边及其他特殊的个体作为样品。

2. 典型性

采样时采样点和采样部位要能反映所要了解的情况,要针对所要达到的目的,采集能充分说明这一目的典型样品。凡作为整体评价者应按不同质量、部位的样品制成混合样品进行分析,各部位成分不均匀者可根据分析目的分部位采取典型样品进行分析,不能将不同部位样品随意混合。对于植株样品,如要分析植物对重金属的富集特性,就需要将植物的根、茎、叶分开进行分别制样测定,以判断其富集潜力。

3. 对应性

对植物的重金属超标问题进行诊断时,不仅要采集超标植株及其根系附近的土壤,同时要采集附近植物及土壤样品,另外还要选择未受污染土壤上的该植物及其附近土壤,这样才能根据分析结果做出正确结论。

4. 适时性

对于某些农产品品质分析,特别是那些随时间推移会发生明显变化的成分,采样和分析必须适时进行。

5. 防止污染

采样过程中要防止样品之间及包装容器对样品的污染,特别是要注意影响分析成分的污染物质。

1.1.1.2 过失误差

由于不遵循操作规程所造成的误差称为过失误差(gross error)。这类误差大多由于操作者工作上的粗心所致,如器皿不洁净、试液损失、加错试剂、看错砝码、记录及计算错误等。在判别测定值的离群值时,首先要考虑是否存在过失误差。如发现测定值确由过失引起,应把该次测定结果弃去不用。也可以用统计方法检查该次测定值是不是由过失引起,可参见分析数据统计处理的相关内容。在研究过程中应养成严格遵守操作规程,耐心细致地进行实验的良好习惯,培养严谨认真的科研态度。

1.1.1.3 系统误差

1. 系统误差产生的原因

系统误差(systematic error)又称可测误差,它是由于分析测试过程中某些经常发生的比

较固定的原因所造成的,因此对测定值的影响比较恒定,它决定着测定结果的准确度。系统误差具有“重现性”、“单向性”和“可测性”等特点。其中它的最重要的性质是“单向性”,即误差的大小及其符号在同一试验中是恒定的,当重复测定时会重复出现,若能发现系统误差产生的原因,就可以设法避免和校正。产生系统误差的原因较多,主要表现为以下几种类型。

(1)方法误差 方法误差(method error)由于分析方法本身不够完善所造成。例如,在称量分析中,沉淀的溶解或吸附杂质、灼烧沉淀时分解或挥发等;滴定分析中反应不完全或有副反应等;在环境监测中,挥发性痕量有机物的测定采用不同的提取方法其速度不同,导致一些挥发性的组分散失,以上都会使分析结果产生一定的误差。

(2)仪器测量误差 仪器测量误差(measurement error)由于分析测量的仪器本身不够精确或长期使用导致仪器的精度下降,或者仪器未校准到最佳状态,或器皿等装置未经校正等引起的误差。例如天平砝码质量不准,容量瓶和移液管不准、真空系统的泄漏等。

(3)试剂误差 试剂误差(reagent error)由于试验过程中所用化学试剂不纯或蒸馏水中含有微量杂质等。通过使用空白校正及使用纯度高的水等方法,可予以克服。

(4)操作误差 操作误差(operation error)由于操作人员的主观原因造成,如对终点颜色敏感性不同,有人偏深,有人偏浅。通过加强训练,可减少此类误差。随着仪器的发展,指针式变为直读式以及仪器自动化水平的提高也助于减少或消除此类误差。

2. 系统误差的校正方法

系统误差具有重现性,增加平行测定次数、采取数理统计的方法并不能消除或减弱此类误差。但系统误差的大小、正负既然可以被检验出来,因而是可以校正的,方法如下:

(1)将使用的方法与公认的标准方法比较 以确定使用的方法是否完善,如果不完善,应进一步改进或找出校正数据以消除方法误差。这在新方法研究中经常采用。

(2)仪器校正 在实验之前对使用的砝码、容量仪器或其他仪器进行校正,以消除仪器误差。

(3)空白实验 在不加入试样的情况下,按与测定试样相同的条件和步骤进行的分析实验称为空白实验,所得的结果称为空白值。从试样的分析结果中扣除此空白值,即可消除由试剂、蒸馏水及器皿引入的杂质所造成的误差。空白值不宜很大,当空白值较大时,应通过提纯试剂、使用合乎规格的蒸馏水、改用其他器皿等途径减小甚至消除空白值。

(4)对照实验 用已知含量的标准试样按所选用的测定方法,以同样的条件、同样试剂进行分析,找出校正数据或直接在试验中纠正可能引起的误差。对照实验是检查分析过程中有无系统误差的最有效的方法。

(5)回收实验 测定了试样中某组分的含量后,用几份相同的试样,加入待测物的纯试剂,再进行测定,计算回收率:

$$\text{回收率} = \frac{\text{加入纯物质后的测定值} - \text{加入前的测定值}}{\text{已知加入量}} \times 100\% \quad (1-2)$$

回收率越接近100%,系统误差越小。回收实验常在微量组分分析中应用。另外,回收率也用于判断试样处理过程中待测组分是否有损失或污染。

(6)标准加入法 在一些仪器分析方法中,被测组分含量往往比较低,干扰物质所引入的系统误差难于直接取得校正值,可以利用标准加入法消除这种影响。对于基体复杂的试样,标

准加入法也是一种比较好的消除基体影响的定量方法。

1.1.1.4 随机误差

随机误差(random error)亦称偶然误差,它是在测量过程中由一系列随机(偶然)因素引起的具有相互抵偿性的误差,它决定测定结果的精密度。如测定时周围环境的温度、湿度、气压和外电路电压的微小变化;尘埃的影响;测量仪器自身的变动性;分析者处理各份试样时的微小差别以及读数的不确定性等。因此,随机误差的特点是:其大小和正负都难以预测,有时大,有时小,有时正,有时负,随着测定次数的增加,正负误差相互抵偿,误差平均值趋向于零。由于随机误差不可被校正,故随机误差亦称为偶然误差或不可测误差。

由于有限次数的测定,随机误差似乎无规律可言。但是经过相当多次重复测定后,就会发现它的出现服从统计规律,并且可以通过适当增加平行测定的次数予以减小,但不可能完全消除。其规律表现为:

- 大小相等的正负误差出现的概率相等;
- 小误差出现的概率大,而大误差出现的概率小;
- 在平均值附近的测量值出现概率最大。

由于随机误差属于随机变量,因此它服从统计规律,可以用概率统计方法进行处理,可参考相关资料,在此不再赘述。

1.1.2 误差的一些基本概念

1.1.2.1 准确度与误差

分析结果的准确度是指测定结果(x)与“真实值”(μ)彼此相接近的程度,两者差为误差,其值越小,则分析结果准确度越高。通常以误差大小来衡量准确度的高低。误差又可分为绝对误差(E)和相对误差(RE)两种。

绝对误差(absolute error)是测定结果与“真实值”之差。其数学表达式如下:

$$E = x - \mu \quad (1-3)$$

实际工作中,通常进行多次平等测定,所以多次测定结果的平均值 $\bar{x}$ 表示测定结果,因此,绝对误差的表达式可写为

$$E = \bar{x} - \mu \quad (1-4)$$

相对误差(relative error)指绝对误差(E)在“真实值”(μ)中所占的百分率,数学表达式为

$$RE = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (1-5)$$

例如,用分析天平称量两物体的质量分别为 1.000 1 g 和 0.100 1 g,假定二者的真实质量分别为 1.000 0 g 和 0.100 0 g,则两者称量的绝对误差分别为

$$1.000\ 1 - 1.000\ 0 = 0.000\ 1(\text{g})$$

$$0.100\ 1 - 0.100\ 0 = 0.000\ 1(\text{g})$$

两者的称量的相对误差分别为

$$\frac{0.0001}{1.0000} \times 100\% = 0.01\%$$

$$\frac{0.0001}{0.1000} \times 100\% = 0.1\%$$

由此可知,绝对误差相等,相对误差不一定相同,上例两个称量的绝对误差相等,但第二个称量结果的相对误差是第一个称量结果的相对误差的10倍。也就是说,同样的绝对误差,当被测量的量较大时,相对误差较小,测定的准确率也就比较高。因此,用相对误差来表示各种情况下测定结果的准确度更为确切。

绝对误差和相对误差都有正值和负值。正值表示分析结果偏高,负值表示分析结果偏低。

从以上分析可知,在误差的计算中涉及到“真实值”。在实际工作中,“真实值”往往是不知道的,在环境分析化学中通常有以下几种处理方法:

- ①将纯物质或基准物的含量当作100%,按化学式计算所得理论值作为真值;
- ②使用国际计量大会公认的值,如相对原子质量、相对分子质量及一些常数等;
- ③将由有经验的人用可靠方法多次测量的结果的平均值作为真值。如加标回收率实验中使用的标样,其分析数据是经过许多有经验的分析人员精细地多次重复地实验所得平均值。

在环境科学实验研究中,除准确度可以用来判断所选用的分析方法是否合适,检验分析人员的操作优劣之外,还常常用另一种方法——精密度来表示分析结果的优劣。

1.1.2.2 精密度与偏差

分析结果的精密度(precision)是指在相同条件下,一组平行测定结果相互接近的程度。精密度的高低用偏差来衡量。偏差小,表示测定结果的重现性好,即各测定值之间比较接近,精密度高;反之,精密度低。偏差也分为绝对偏差和相对偏差。

绝对偏差是个别测量值(或称单次测量值)与平均值之差。数学表达式

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-6)$$

式中: d_i ——单次测量值的绝对偏差;

x_i ——个别测量值;

$\bar{x}$ ——平均值。

相对偏差是单次测量值的绝对偏差在平均值中所占的百分数。数学表达式

$$d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-7)$$

式中: d_r ——相对偏差,其他同上。
绝对偏差和相对偏差只能表示相应的单次测量值与平均值偏离程度,不能表示一组测量值中各测量值之间的分散程度,即不能表示精密度。

为了度量测量结果的精密度,通常用平均偏差表示。平均偏差表示各测量值对平均值的偏差的绝对值的平均。以 $\bar{d}$ 表示。

各次测量值对平均值的偏差为

$$d_1 = x_1 - \bar{x}$$

$$d_2 = x_2 - \bar{x}$$

$$\vdots$$

$$d_n = x_n - \bar{x}$$

对 $d_1, d_2, \dots, d_n$ 的绝对值的算术平均值即为平均偏差, 以 $\bar{d}$ 表示, 即

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad (1-8)$$

另外, 还常用相对平均偏差来表示平均偏差在测量平均值中所占的百分数, 以 $\bar{d}_r$ 表示之, 数学表达式为

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-9)$$

平均偏差是以算术平均值的方式统计了各测量值的偏差, 因此, 在一定程度上反映了一组测量值的精密性。

【例】中国科学院南京土壤研究所曾对南京市某工业区周边农业土壤中 15 种多环芳烃含量进行多次测定, 结果表明四环以上多环芳烃组分比例分别为 84.61%, 84.73%, 84.65%, 84.59%, 试求其平均偏差及相对平均偏差。

【解】将计算过程数据列表如下:

测得值(%)	84.61	84.73	84.65	84.59
平均值 $\bar{x}$ (%)	84.64			
绝对偏差 d_i (%)	-0.03	0.09	0.01	-0.05

平均偏差

$$\bar{d} = \frac{0.03 + 0.09 + 0.01 + 0.05}{4} \% = 0.04\%$$

相对平均偏差

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.04}{84.64} \times 100\% = 0.05\%$$

1.1.2.3 精密性与准确度的关系

精密性是指多次测量值之间相互符合的程度, 它是由随机误差所决定的; 准确度是指测量值与真值(试样中某组分客观存在的真实含量)之间相互符合的程度, 它由系统误差所决定。由于真值是不知道的, 因此常常根据测定结果的精密性来衡量分析结果的好坏, 但是精密性高的测定结果, 不一定是准确的。在对一组平行测定结果的评价, 要同时考察其准确度和精密性。例如, 华南热带农业大学农业资源与环境专业学生在环境监测实验时, 曾分五组(第 I ~ IV 组)测定校园东湖水体中的 COD 含量, 其结果如图 1.1 所示。由图可知, 第 I 组的精密性很差, 其平均值虽然接近真值, 但这是大的正负误差相互抵消的结果, 如果第 I 组的结果只取 2

次或3次测定结果来平均,结果就会与真实值相差很大,因此这个结果是不可取的;第Ⅱ组所得结果的准确度和精密度均好,结果可靠;第Ⅲ组的精密度虽然较好,但准确度较差;第Ⅳ、第Ⅴ组的准确度和精密度均较差。

1.1.3 提高分析结果准确度的方法

在环境科学实验过程中,误差是不可避免的。但如何尽可能地减少误差,提高分析结果的准确度,是每一个科研工作者必须考虑的问题。为此,应结合实际工作的具体情况,采取各种措施和途径,减少误差的影响。提高分析结果的准确度的方法主要有以下几种。

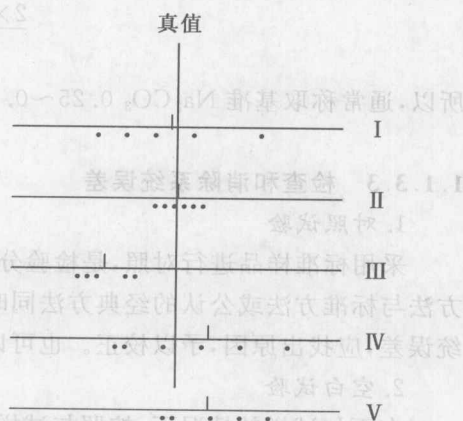


图 1.1 不同组学生分析东湖水 COD 的结果

1.1.3.1 选择适当的采样和分析方法

样品在采集前应合理选择布点方式。例如,在采集表层土壤样品时,应根据要求选择合适的布点采集方式,如梅花式布点、蛇形布点或其他布点方式。各种分析方法的准确度和灵敏度也是不相同的,在实际工作中要根据具体情况和要求来选择分析方法。化学分析中的重量分析和滴定分析,相对于仪器分析而言,准确度高而灵敏度低,适于高含量组分的测定;仪器分析方法相对于化学分析方法而言,灵敏度高但准确度高,适于低含量组分的测定。例如有一试样铁含量为 40.10%,若用重铬酸钾法滴定铁,其方法的相对误差为 0.2%,则铁的含量范围是 40.02%~40.18%。若采用分光光度法测定,其方法的相对误差约为 2%,则铁的含量范围是 39.3%~40.9%,很显然,后者的误差大得多。如果试样中铁含量为 0.50%,用重铬酸钾法滴定无法进行,也就是说方法的灵敏度达不到。而分光光度法,尽管方法相对误差为 2%,但含量低,其分析结果绝对误差低,为 $0.02 \times 0.5\% = 0.01\%$,可能测得的范围为 0.49%~0.51%,这样的结果是符合要求的。

1.1.3.2 减小测量的相对误差

减小测量的相对误差正是为了保证分析测试结果的准确度。例如,在酸碱滴定分析中,以基准 Na_2CO_3 标定浓度约 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸标准溶液,实验中涉及以分析天平称取基准 Na_2CO_3 的质量和从滴定管中滴出 HCl 溶液的体积。实验中应设法减小称量和滴定的相对误差。

万分之一分析天平的一次称量误差约为 $\pm 0.0001 \text{ g}$,采用递减法称量两次,为使称量的相对误差小于 0.1%,则称量的最小质量为

$$\frac{2 \times 0.0001 \text{ g}}{0.1\%} = 0.2 \text{ g}$$

滴定管的一次性读数误差为 $\pm 0.01 \text{ mL}$,在一次滴定中需读数两次。为使滴定的相对误差小于 0.1%,则滴定的体积至少应为

$$\frac{2 \times 0.01 \text{ mL}}{0.1\%} = 20 \text{ mL}$$

所以,通常称取基准 Na_2CO_3 0.25~0.35 g,使滴定体积在 30 mL 左右,以减小测量误差。

1.1.3.3 检查和消除系统误差

1. 对照试验

采用标准样品进行对照,是检验分析方法可靠性和消除方法误差的有效措施,也可以用该方法与标准方法或公认的经典方法同时测定某一试样,并对结果进行显著性检验。若确有系统误差,应找出原因,予以校正。也可以进行“加入回收”试验以判断有无系统误差。

2. 空白试验

在不加试样的情况下,按照与试样测定完全相同的条件和操作步骤进行测试,所得结果称为空白值,从试样测定结果中扣除此空白值。空白试验的作用是检验和消除由试剂、蒸馏水和器皿等引入的杂质所造成的系统误差。

3. 校正仪器和量器

在对准确度要求较高的测定进行前,先对所使用的诸如分析天平的砝码质量,滴定管、移液管和容量瓶的体积等进行校正,在测定中采用校正值。

4. 改进分析方法或采用辅助方法校正测定结果
分析方法的不够完善易引起系统误差,应尽可能找出原因改进分析方法或进行必要的补救、校正。例如,重量法测定 SiO_2 时,滤液中的微量硅可用分光光度法测定后加进重量法的结果中去,校正因沉淀不完全所造成的负误差。

1.1.3.4 适当增加平行测定次数,减小随机误差

在消除了系统误差后,适当增加平行测定的次数可以减小随机误差的影响,提高测定结果的准确度。在一般的定量分析中,平行测定 3~4 次即可,如对测定结果的准确度要求较高时,可以增加测定次数(通常为 10 次左右)。

1.1.4 有效数字及其运算规则

1.1.4.1 有效数字

在环境科学实验过程中,为了得到准确的分析结果,不仅要认真、准确地测定,而且还要正确地记录和计算。因为记录的数字不仅表示数量的大小,而且还反映了测量的精确程度。在实验工作中,测定或运算时所涉及的数值有准确数值和有效数值两种。

准确数值(accurate figure)是测量数值中所有的常数,非测量数值中的分数、倍数、因次、单位的倍数。如 $1 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$ 等,可认为足够有效,有效数字位数无限多,需几位取几位,不受有效数字法则的限制。

有效数字(significant figure)是实际上能测到的数字,即由可靠数字加一位可疑数字组成。可靠数字指某一量经多次测定的结果,总是固定不变的数字。例如用分析天平称取 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{g})$ 三次读取为 0.219 5, 0.219 6, 0.219 7,其中 0.219 是可靠数字,最后一位为可疑数字,因此,有 4 位有效数字。对有效数字的最后一位可疑数字,通常理解为可能有 ± 1 单位的