

应用型本科化学化工系列丛书
普通高等教育“十二五”规划教材

城市环境污染控制实验

CHENGSHI HUANJING WURAN KONGZHI SHIYAN

夏卫红 曹 萍 刘超男 主编



化学工业出版社

应用型本科化学化工系列丛书

普通高等教育“十二五”规划教材

城市环境污染控制实验

夏卫红 曹萍 刘超男 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

X5-33
12

本书是特别针对城市的环境污染问题,为环境工程、环境科学及给排水等专业编写的通用实验教材,符合应用型本科学生认知规律和实际水平。

全书分为四个部分:第一部分介绍环境类实验的目的和要求,实验数据的处理分析及表达和实验报告的撰写方法。第二部分为环境类基础实验,包括环境微生物实验和环境监测实验,共有16个实验。第三部分为环境类专业实验,涵盖水、气、固体废物处理及资源化内容,共20个实验。第四部分为综合性开放性实验,共4个实验。本书旨在培养学生巩固专业知识,提高分析解决问题的综合能力和创新能力,为毕业论文及今后工作中的实验设计、解决实际问题及撰写论文打下良好基础。

本书可作为高等院校环境工程、环境科学及给排水等专业的实验教学用书,也可供环境类及相关专业的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

城市环境污染控制实验/夏卫红,曹萍,刘超男主
编. —北京:化学工业出版社,2015.2

(应用型本科化学化工系列丛书)

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-22518-4

I. ①城… II. ①夏…②曹…③刘… III. ①城市污
染-污染控制-实验-高等学校-教材 IV. ①X5

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第289131号

责任编辑:刘俊之

文字编辑:孙凤英

责任校对:王素芹

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张9¼ 字数208千字 2015年3月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:25.00元

版权所有 违者必究

前 言

面对日益严重的城市环境污染问题,环境类专业人才的培养需要强化。许多环境问题在理论上可以解决,但难以落实到实际。本书起到了理论与实际的桥梁作用,旨在强化学生的实际应用能力和动手能力。

全书分为四个部分,七章。第一部分介绍环境类实验的目的和要求,实验数据的处理、分析及表达和实验图表的绘制,实验报告的撰写方法。第二部分为环境类基础实验,包括环境监测实验和环境微生物实验,共有16个实验。第三部分为环境类专业实验,涵盖水、气、固体废物处理及资源化内容,共20个实验。第四部分为综合性开放性实验内容,共4个实验,此处并无细化实验内容步骤,仅以课题的调研、资料的查阅、实验方案的设计、自主实验的研究、实验数据处理及结果和分析与讨论的形式提出实验思路和要求,有利于拓展学生自主学习空间。

环境微生物实验、环境监测实验、环境工程实验等系列实验课程一直作为环境工程及给排水专业的主干课,是重要的实践性教学环节。本书涵盖上述实验内容,对环境类专业学生及技术人员来说可谓实验一本通。本书注重环境类实验数据的处理分析及表达,突出了城市环境污染控制的特色,综合性开放性创新性实验拓展了自主学习进行实验研究的思路 and 空间,实用性强,有利于培养学生及相关技术人员掌握专业理论知识,培养实验技能,提高分析解决问题的能力 and 创新能力。

本书的编写,主要由上海应用技术学院环境工程系部分教师完成。第一章,第二章中实验一~实验八,第四章中实验十七、实验二十三~实验二十五及第七章由夏卫红编写;第二章中实验九、实验十由叶璟编写;第三章由孙晔编写;第四章中实验十八和实验十九由毕东苏编写;第四章中实验二十~实验二十二及实验二十六和实验二十七由刘超男编写;第五章由王娟编写;第六章由曹萍编写。

本书可作为高等院校环境工程、环境科学和给排水工程及其他相关专业的实验教学用书,也可供环境类及相关专业的科研、技术及管理人员参考。具体可根据实际情况选用不同实验项目进行教学或实践。

本书在编写过程中,得到了中央财政支持地方高校发展专项资金(4521ZK110063002)的资助,同时也得到了上海应用技术学院其他学科及兄弟院校有关老师的指导和帮助,在此表示衷心的感谢。书中不足之处,敬请指正。

编者

2014年10月于上海应用技术学院

目 录

第一部分 总 论

第一章 总论	1
一、实验教学的目的	1
二、实验教学的要求	1
三、实验设计	2
四、实验数据处理	2
五、实验报告撰写	14

第二部分 环境类基础实验

第二章 环境监测实验	16
实验一 化学需氧量的测定	16
实验二 溶解氧的测定	19
实验三 BOD 的测定	22
实验四 氨氮的测定	25
实验五 头发中含汞量的测定	28
实验六 大气中 NO_x 的测定	30
实验七 活性污泥性质测定	32
实验八 城市交通噪声监测	34
实验九 植物体内可溶性蛋白质的测定	36
实验十 叶绿素的提取、分离及测定	39
第三章 环境微生物实验	42
实验十一 显微镜的结构和使用	42
实验十二 微生物染色及个体形态观察	46
实验十三 微生物的接种和培养	49
实验十四 微生物的平板划线分离法	55
实验十五 微生物菌落形态观察	57
实验十六 微生物的计数	61

第三部分 环境类专业实验

第四章 水处理实验	64
实验十七 混凝实验	64
实验十八 过滤与反冲洗实验	67
实验十九 斜板沉淀池设计与处理效果 实验	70

实验二十 化学氧化法处理有机废水实验	72
实验二十一 加压溶气气浮实验	75
实验二十二 离子交换实验	78
实验二十三 活性炭吸附实验	82
实验二十四 曝气设备充氧能力测定实验	86
实验二十五 废水可生化性测定实验	90
实验二十六 活性污泥沉降性能测定实验	94
实验二十七 生物滤池处理废水实验	98

第五章 城市大气污染控制实验

实验二十八 旋风除尘器性能测定	101
实验二十九 碱液法吸收气体中的二氧化 硫	108
实验三十 活性炭吸附气体中的氮氧 化物	112
实验三十一 餐饮业油烟净化器性能 测定	116
实验三十二 机动车尾气污染物的检测	119

第六章 城市固体废物处理与资源化

实验	123
实验三十三 有害废物的固化处理实验	123
实验三十四 电子废弃物的破碎与资 源化	126
实验三十五 印制电路腐蚀废液中铜的 回收和利用	128
实验三十六 堆肥实验	131

第四部分 综合性开放性实验

第七章 综合性开放性实验

实验三十七 微生物培养驯化及生物相 观察	134
实验三十八 工业废水生物处理综合 实验	137
实验三十九 校园空气质量监测与评价	139
实验四十 鱼类毒性实验	141

参考文献	143
------------	-----

第一部分 总 论

第一章 总 论

一、实验教学的目的

环境工程、给排水工程、环境科学等环境类专业或课程都是以实验为基础的。例如：环境监测、环境微生物学、给排水工程、水污染控制工程、大气污染控制工程、固体废物处理等课程中许多现象的解释、污染指标的控制、工艺参数的确定都需要通过实验解决。

实验教学可以加强学生理论联系实际的能力，即将书本上所学的理论知识，通过实验验证，提高动手能力、掌握操作技能、测试方法和培养分析整理实验数据、实验结果及编写实验报告的能力。实验教学旨在培养学生观察问题、分析问题和解决问题能力。通过环境类实验体系的教学，可加深学生对环境监测、环境微生物学、给排水工程、水污染控制工程、大气污染控制工程、固体废物处理等课程所学基本概念、理论知识的认识与理解；使学生了解实验方案的设计方法和步骤，掌握水、大气、噪声等环境要素的采样分析方法，掌握实验的基本原理要点与方法，了解各种环境指标及工艺参数的意义，掌握常见采样分析仪器设备的原理及操作方法，了解常见污染处理工艺系统的运行操作、管理及优化方法，掌握常见工艺参数的确定方法，熟练掌握实验数据的收集、整理、分析处理及表达方法。在学会运用实验成果来验证某些概念理论或对照环境标准进行结论性分析判断的基础上，还要通过一系列设计型的综合应用实验来培养锻炼学生的动手能力、综合运用知识能力，提高科研能力和解决实际问题的能力，增强学生的创新能力，为今后的毕业论文、科研工作和专业岗位的实际工作打下扎实的基础。

二、实验教学的要求

1. 实验准备

实验前，学生应认真阅读预习实验教材及其他相关的参考文献资料中有关内容，根据已经掌握的知识，了解所做实验的目的和要求、实验原理、实验所需材料、仪器设备和实验方法，熟悉实验操作的关键步骤，写出简明的预习报告。预习报告内容包括实验目的、实验原理、主要实验步骤、提出打算验证的基本概念或者探索研究的问题，绘制好实验记录表格并准备合适的计算工具。

对开放性实验，除做好常规的预习工作外还需对实验对象进行查阅或调研课题背景资料，掌握实验所需试剂溶液的配制保存方法，搭建实验装置，并对仪器设备进行调试，预热并对器皿进行清洗编号。

2. 实验操作

学生实验前应仔细检查实验设备，仪器仪表，是否完整齐全。进入实验室内必须严肃认真，不得喧哗，不得进食任何饮料或食物。不得乱动其他与本实验无关的仪器设备。实验时

应按照教师要求,严格按照操作规程认真操作,仔细观察实验现象,精心测定实验数据,及时对所测量的数据进行认真整理,以便检验实验的正确性,详细真实地做好原始数据记录。实验过程中随时发现实验过程中的异常现象,包括实验装置操作运行的情况,测试方法等方面的问题,要细心观察,及时解决,使实验工作能顺利进行。实验小组成员应互相配合,精心操作、细心观察、认真进行数据测量。

学生应注意培养自己严谨的科学态度,养成良好的工作学习习惯。实验完毕应报告指导教师,经许可后将实验设备和仪器仪表恢复原状,将实验室周围环境整理干净,方可离开实验室。

三、实验设计

实验设计是实验研究的重要环节,是获得理想实验结果的基本保障。在实验教学中,对综合性、开放性实验的设计,应放在一般基础实验完成后进行,要求学生查阅有关书籍和文献资料,了解与课题相关的国内外相关技术或工艺现状、发展动态,在此基础上,结合专业理论知识,根据课题要求和实验条件,考虑实验具体操作的可行性,选择实验设备、装置所需要的各种药品、试剂,提出具体实验方案设计,包括实验步骤、测试项目、测试方法标准、实验工艺技术路线、实验条件要求、实验计划进度等。通过学生自己动手进行实验设计,使学生初步获得实际工作的训练和培养,为今后的毕业论文、科学研究和实际工作能力打下良好的基础。

四、实验数据处理

1. 有效数字及运算

每一个实验都要记录大量的原始数据,并对它们进行分析运算。但是这些直接测量数据都是近似数,存在一定误差,因此就存在一个实验时记录应取几位数,运算后又应保留几位数的问题。

(1) 有效数字

准确测定的数字加上最后一位估读数字(又称存疑数字)所得的数字称为有效数字。如用 20mL 刻度为 0.1mL 的滴管测定水中溶解氧含量,其消耗硫代硫酸钠为 3.82mL 时,有效数字为 3 位,其中 3.8 为确切读数,而 0.02 为估读数字。因此实验中直接测量值的有效数字与仪表刻度有关。

有效数字的位数又说明了仪器的种类和精密程度。例如,用分析天平可以称出小数点后第四位数字,而用台秤就只能称出小数点后第二位数字,如某物体质量 10.00g,显然这是用台秤称量的结果,若是用分析天平称量的结果就应将有效数字的位数写足。

对于数字“0”,可以是有效数字,也可以是非有效数字。例如,滴定管读数 14.03mL 和分析天平称量 36.1004g 两个数据中的“0”,都是有效数字。而某物体 0.032g,这数据中的“0”不是有效数字,因为它只与所取的单位有关,若改用 mg 表示时,则原数据中的两个“0”就都消失了,变成 32mg,所以该有效数字只有两位。因此,“0”如果在所有数字的前面,实际上只起定位作用,不是有效数字;“0”如果在数字的中间或末端,则表示一定的数值,是有效数字。

下面举例说明有效数字的位数:

3.500, 20.05% 四位有效数字;
0.0123, 1.86×10^{-3} 三位有效数字;

0.0054, 0.20% 两位有效数字;

0.5, 0.0002% 一位有效数字。

在变换单位时, 需要在数据的末尾加“0”, 这时最好采用指数的形式表示, 否则有效数字的位数含混不清。例如, 质量为 33.0g, 若以 mg 为单位表示, 则可写成 3.30×10^4 mg, 若表示为 33000mg, 就易被误解为五位有效数字。

(2) 数字修约规则

在处理数据时, 涉及各测量值的有效数字位数可能不同, 因此, 应按照下面所述的计算规则, 确定各测量值的有效数字位数。各测量值的有效数字位数确定之后, 就要将它后面多余的数字舍弃, 舍弃多余数字的过程称为“数字修约”过程, 它所遵循的规则称为“数字修约规则”。过去, 人们习惯采用“四舍五入”数字修约规则, 而四舍五入规则的最大缺点是见五就进, 它必然会使修约后的测量值系统偏高。为此, 现在通行的规则为: “四舍六入五考虑, 五后非零则进一, 五后为零视奇偶, 五前为偶应舍去, 五前为奇则进一”。按这规则, 逢五时有舍有入, 则由五的舍入所引起的误差本身可自相抵消。在测量值中被修约的那个数字等于 5 时, 如果其后还有数字, 由于这些数字均系测量所得, 故可以看出, 该数字总是比 5 大, 在这种情况下, 该数字以进位为宜。

例如一组数据: 2.74, 2.56, 2.851, 2.450, 2.550, 0.736, 根据这一规则, 修约为两位有效数字时, 结果为: 2.7, 2.6, 2.9, 2.4, 2.6, 0.74。

修约数字时, 只允许对原测数值一次修约到所需要的位数, 不能分次修约。例如, 将 2.5493 修约为两位有效数字, 不能先修约为 2.55, 再修约为 2.6, 而应一次修约为 2.5。

(3) 计算规则

由于间接测量值是由直接测量值计算出来的, 因而也存在有效数字的问题, 有效数字运算时, 应注意到, 公式中某些系数不是由实验测得的, 计算中不考虑其位数。对数运算中, 首位数不算有效数字。乘除运算中, 首位数是 8 或 9 的有效数字多计一位。

① 加减法 有效数字的加减运算后和差小数点后有效数字的位数, 与参加运算各数中小数点后位数最少的相同。

例如 0.0121, 1.5078 和 30.64 三数相加, 有效数字分别为三位、五位和四位, 但 30.64 中的“4”已为可疑, 因此最后的结果也只能保留小数点以后第二位。

运算时, 按四舍六入五成双的原则, 将过多的数字舍去再相加。上例的计算结果应为 32.16。可以看出加减法的计算规则, 实质上是计算结果的绝对误差应和数据中绝对误差最大者相同。上例数据中绝对误差最大的为 ± 0.01 (30.64)。

② 乘除法 有效数字的乘除运算后积商的有效数字的位数与各参加运算有效数中位数最少的相同, 与小数点的位置无关。

乘方、开方运算后的有效数字的位数与其底的有效数字位数相同。

在应用上述计算规律时, 还应注意以下几点。

a. 有关化学平衡的计算, 如求平衡状态下某离子的浓度, 一般保留两位或三位有效数字。

b. 在 pH 值计算中, 因为 pH 值为 $[\text{H}^+]$ 的负对数值, 所以 pH 值的小数部分才为有效数字, 通常只需取一位或两位有效数字即可。

c. 常数、系数、倍数、分数等, 它们并非测得值, 因此可认为其有效数字位数是无限的。在运算中可根据需要决定计算结果的位数。

例如, 某质量的 2 倍, $0.1002 \text{ (g)} \times 2 = 0.2004 \text{ (g)}$, 仍应取四位有效数字。

若某一数据第一位有效数字大于或等于 8, 则有效数字的位数可多算一位, 如 8.37 虽只有三位, 但可看作四位有效数字。

表示分析结果精密度的数据, 一般只取一位有效数字, 只有当测定次数很多时才取两位, 且最多只能取两位。

2. 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) 狄克逊检验法

狄克逊 (Dixon) 检验法适用于一组测量值的一致性检验和剔除离群值, 本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不同而异, 检验方法如下:

- ① 将一组测量数据按从小到大顺序排列为 $x_1, x_2 \dots x_n$;
- ② 按表 1-1 根据 n , 分别计算最大、最小 Q 值;
- ③ 根据显著性水平 (α) 和样本容量 (n) 查表 1-2 得临界值 (Q_α);
- ④ 若 $Q \leq Q_{0.05}$, 则保留;
- ⑤ 若 $Q_{0.05} < Q \leq Q_{0.01}$, 为偏离值, 可以保留;
- ⑥ 若 $Q > Q_{0.01}$, 为离群值, 应剔除。

表 1-1 狄克逊检验 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
3~7	$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_d - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$
8~10	$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_{d-1} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$
11~13	$Q = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_2}$
14~25	$Q = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-3}}{x_n - x_3}$

表 1-2 狄克逊检验临界值 (Q_α)

n	显著性水平 (α)		n	显著性水平 (α)	
	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

续表

n	显著性水平(α)		n	显著性水平(α)	
	0.05	0.01		0.05	0.01
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			

狄克逊 (Dixon) 检验法的缺点:

- ① 没有充分利用测定数据, 仅将可疑值与相邻值比较, 可靠性差;
- ② 测定次数少 (3~5) 时, 有误判可能。

注意事项:

- ① 检验公式随 n 不同略有差异;
- ② 常用于检验一组测定值的一致性, 剔除可疑值;
- ③ 若可疑值剔除后, 应进一步进行检验。

(2) 格鲁勃斯检验法

格鲁勃斯 (Grubbs) 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 一组或各组数求平均值后排序, 最大为 $x_{\max}$, 最小为 $x_{\min}$;

- ② 求出其算术平均值 $\bar{x}$ 和标准偏差 s ;

- ③ 计算 T 值, $T = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{s}$;

- ④ 查表 1-3 得 T 的临界值 T_a (一般 a 取 0.05);

- ⑤ 若 $T \leq T_{0.05}$, 则保留;

- ⑥ 若 $T_{0.05} < T \leq T_{0.01}$, 为偏离值, 可以保留;

- ⑦ 若 $T > T_{0.01}$, 为离群值, 应剔除。

表 1-3 格鲁勃斯检验临界值 (T_a)

l	显著性水平		l	显著性水平	
	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

续表

l	显著性水平		l	显著性水平	
	0.05	0.01		0.05	0.01
13	2.331	2.607	25	2.663	3.009
14	2.371	2.695			

【例】 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?

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

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{10-1} \sum_{i=1}^{10} (\bar{x}_i - \bar{x})^2} = 0.305 \quad \bar{x}_{\max} = 5.39$$

$l=10$ 时, 查表 1-3 得: $T_{0.05} = 2.176$

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

所以, 5.39 为正常值。

3. 实验结果的统计检验

在实验分析检测过程中, 对所得到的数据往往是不完全了解的, 不能确定测定值的总体均值是否等于真值, 或某种实验方法经过改进, 其精密度是否有变化等, 这就需要统计检验。监测结果的统计检验就是运用数理统计的方法检验监测结果是否能为人们接受, 即对分析结果的准确度进行检验。

考察相同的试样由不同的分析人员或不同分析方法所测得均数之间差异, 可对标准样的实际测定均值与其保证值之间的差异, 进行“显著性检验”, 通过计算 t 值和查 t 值表的方法来判断两均数之差是由抽样误差引起的, 还是确实存在本质的差别。当抽样误差的概率较大时, 两均数的差异很可能是抽样误差所致的, 亦即两均数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。

(1) 平均值与标准值的比较

检查分析检测方法或操作过程是否存在较大系统误差, 可对标样进行若干次测定, 再利用 t 检验法, 比较测定结果与标准值 μ 是否存在显著性差异。若有显著性差异, 则存在系统误差, 否则这个差异是由偶然误差引起的。

首先计算 $t_{\text{计}}$ 值, $t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n}$, 式中, s 为标样测定的标准偏差, n 为标样的测定次数。根据自由度 n' 与置信度 P 查表得 t 值, 将 t 与 $t_{\text{计}}$ 进行比较, 若 $t_{\text{计}} > t$, 则存在显著性差异, 反之则不存在显著性差异。在环境监测中, 置信度一般取 95% (即 $\alpha = 0.05$)。

【例】 已知某含铁标准物质的保证值为 1.060%, 对其进行 10 次测定, 平均值为 1.054%, 标准偏差为 0.009%。检验测定结果与保证值之间有无显著性差异。

$$\text{解: } \mu = 1.060\%, \bar{x} = 1.054\%, n = 10, s = 0.009\%$$

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{|1.054\% - 1.060\%|}{0.009\%} \times \sqrt{10} = 2.108$$

自由度 n' 为 $10-1=9$, 查置信度为 95% 时, 根据 t 值表 (表 1-4)

即 $t_{0.05(9)} = 2.262$

$t_{\text{计}} = 2.108 < t_{0.05(9)}$

所以, 测定结果与保证值之间无显著性差异。

表 1-4 t 值

n'	$P(2)$ $P(1)$	0.50 0.25	0.20 0.10	0.10 0.05	0.05 0.025	0.02 0.01	0.01 0.005	0.005 0.0025	0.002 0.001	0.001 0.0005
1		1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	127.321	318.309	636.619
2		0.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	22.327	31.599
3		0.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.215	12.924
4		0.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5		0.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6		0.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7		0.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.029	4.785	5.408
8		0.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9		0.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10		0.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11		0.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12		0.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13		0.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14		0.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15		0.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16		0.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015

(2) 两组平均值的比较

在环境样品的分析检测中, 由不同的人、不同的方法或不同的仪器对同一种试样进行监测时, 所得均值一般不会相等, 判断两组平均值之间是否存在显著性差异的方法是假设两组数据如下, 且这两组数据的方差没有明显差异, 一组 $n_1, s_1, \bar{x}_1$; 另一组 $n_2, s_2, \bar{x}_2$ 。自由度 $= n_1 + n_2 - 2$ 。首先计算 $t_{\text{计}}$ 值,

$$s_{\text{合}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}, \quad t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{合}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

式中 $\bar{x}_1$ ——第一组数据均值;

$\bar{x}_2$ ——第二组数据均值;

$s_{\text{合}}$ ——合并方差;

n ——测定次数。

用 $P = 95\%$ (即 $\alpha = 0.05$), $n' = n_1 + n_2 - 2$ 的值查表得 t 值, 若 $t_{\text{计}} > t$, 则存在显著性差异, 反之则不存在显著性差异。

【例】甲乙两个分析人员用同种分析方法测定水样中的汞含量, 经计算得到的两组测定结果见表 1-5, 问: 两人的测定结果有无显著性差异。

表 1-5 水样中的汞含量测定结果表

单位: ng

$n_{\text{甲}} = 4$	$s_{\text{甲}} = 0.41$	$\bar{x}_{\text{甲}} = 15.1$
$n_{\text{乙}} = 3$	$s_{\text{乙}} = 0.31$	$\bar{x}_{\text{乙}} = 14.9$

$$\text{解: } s_{\text{合}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{(4 - 1) \times 0.41^2 + (3 - 1) \times 0.31^2}{4 + 3 - 2}} = 0.37$$

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{合}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|15.1 - 14.9|}{0.37} \times \sqrt{\frac{4 \times 3}{4 + 3}} = 0.708$$

自由度 $n' = 4 + 3 - 2 = 5$, 查表 1-4, $t_{0.05} = 2.571$

$$t_{\text{计}} < t_{0.05}$$

所以, 两人的测定结果无显著性差异。

4. 实验结果的表达

对一个试样某一指标的批量数据的测定, 其结果表达方式一般有如下几种。

(1) 用算术均数代表集中趋势

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 ($\bar{x}$) 应与真值 (μ) 很接近, 但实际只能测定有限次数。因此样本的算术均数是代表集中趋势表达监测结果的最常用方式。

(2) 用算术均数和标准偏差表示测定结果的精密度

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, 算术均数代表性小, 反之亦然, 故而测定结果常以 $(\bar{x} \pm s)$ 表示。

(3) 用算术平均值、标准偏差和变异系数或 $(\bar{x} \pm s, C_v)$ 表示结果

标准偏差大小还与所测均数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 (RSD) 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。

5. 线性相关和回归

在环境类实验的分析检测中经常要了解并判断各种参数之间是否有联系, 例如, BOD 和 TOD 都是代表水中有机污染的综合指标, 如何判断它们之间的关系; 又如研究农作物上农药残留量与施药后天数之间存在何种关系。这就涉及线性相关和直线回归问题。

(1) 线性相关和直线回归方程

变量之间关系有两种主要类型。

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量。

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式, 最简单的直线回归方程为: $\hat{y} = ax + b$ 。

其中 a 、 b 为常数, 随 x 变化, 实际 y 值在 $\hat{y}$ 左右波动。

(2) 相关系数及其显著性检验

相关系数 r 是表示两个变量之间关系的性质和密切程度的指标, 如酚浓度与吸光度的相关程度, 其值在 $-1 \sim +1$ 之间。

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 $0 < r \leq 1$, 若 $r = 1$, 称完全正相关。图 1-1 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, $-1 \leq r < 0$, 当 $r = -1$ 时, 称完全负相关。图 1-2 是负相关的两种图形。

③ 若 y 与 x 的变化无关, 称 y 与 x 不相关。此时, $r = 0$ 。

④ 若总体中 x 与 y 不相关, 在抽样时由于偶然误差, 可能计算所得, $r \neq 0$ 。所以应检

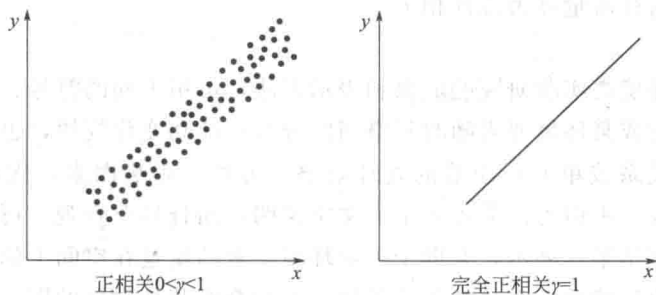


图 1-1 正相关的两种图形

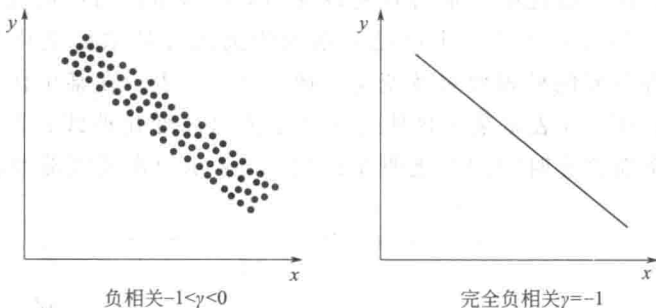


图 1-2 负相关的两种图形

验 γ 值有无显著意义，方法如下：

a. 求出 γ 值；

b. 按 $t = |\gamma| \sqrt{\frac{n-2}{1-\gamma^2}}$ 求出 γ 值， n 为变量配对数，自由度 $n' = n - 2$ ；

c. 查单侧检验 t 值表，比较大小；

d. 判定相关性。

【例】 某河流径流量 Q 与该地区的降雨量 F 经不同时期测得结果如表 1-6 所示，试求其一元线性回归方程，并检验其相关性。

表 1-6 某河流径流量 Q 与该地区的降雨量 F 数据

F/mm	110	184	145	122	165	143	78	129	62	130	168
$Q/(\text{m}^3/\text{s})$	25	81	36	33	70	54	20	44	10	41	75

解： 根据表 1-6 数据绘制降雨量与径流量关系如图 1-3 所示。

$$\gamma^2 = 0.8886$$

$$\text{所以, } \gamma = 0.9427$$

$$\text{查 } t \text{ 值表 1-4, } t_{0.01(9)} = 2.821$$

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

$$= 0.9427 \times \sqrt{\frac{11-2}{1-0.8886}} = 8.473 > t_{0.01(9)}$$

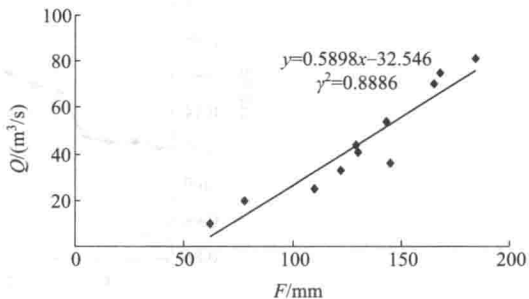


图 1-3 降雨量与径流量关系图

所以,降雨量与径流量显著线性相关。

6. 环境类图表

环境类图表是环境类实验研究的成果和表示方法,可用不同的符号、线条或颜色来表示各种环境要素的质量或某环境要素随时间空间的分布特征和变化规律,也可用来研究不同环境要素之间的相关关系或单元反应器的处理效率,为确定影响因素,优化工艺条件提供依据。图表的使用设计,不但可以节省大量的文字说明,而且具有直观、可以量度和对比等优点,有利于实验研究结果的展示,有助于了解环境要素的质量在空间上的分布原因和在时间上的发展趋向或优化环境单元系统的工艺条件。下面介绍几种常见的图表。

(1) 过程变化图

在环境类的实验研究过程中,常需研究各种污染物含量随时间的变化(如日变化、季节等)或自净过程。如污染物从排出口随着水域距离增加的浓度变化规律。也可用时间变化图来表示某处理单元的处理效果及变化规律。图 1-4 表示在某生化反应器内,溶解氧随时间变化的规律;图 1-5 表示某生物体内汞含量随时间变化曲线;图 1-6 表示生物反应器内 COD_{Cr} 及去除率随驯化时间的变化曲线;图 1-7 表示原水及沉淀池出水 COD_{Mn} 随时间的变化曲线。

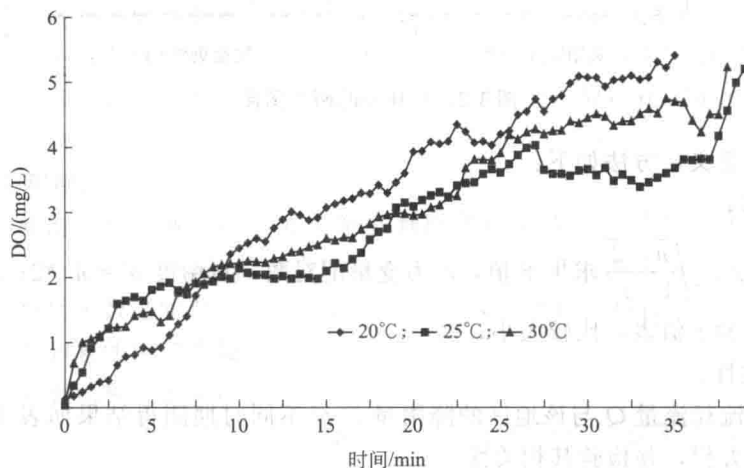


图 1-4 不同温度下 DO 的历时变化曲线

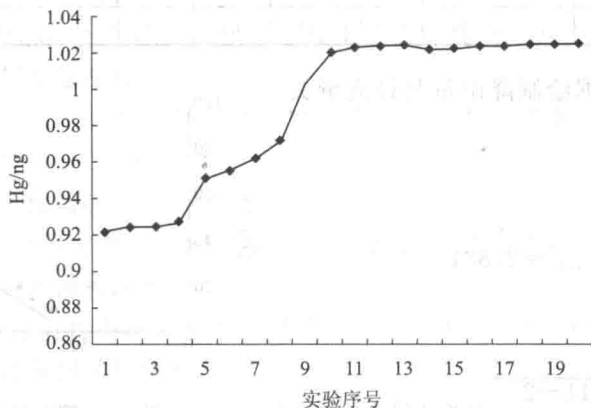
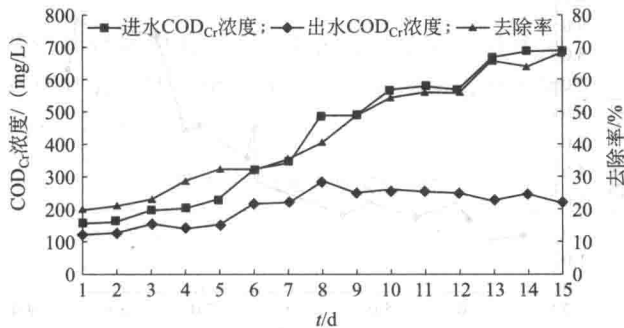
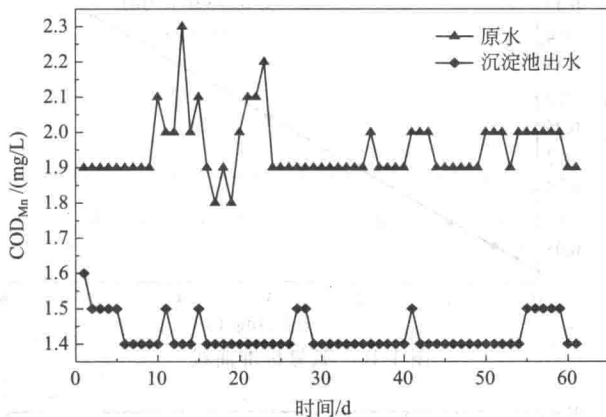


图 1-5 汞含量随时间变化曲线

图 1-6 微生物驯化时间与 COD_{Cr} 去除率的关系图 1-7 原水及沉淀池出水 COD_{Mn} 随时间的变化曲线

(2) 相关图

相关图有很多种,如不同实验方法之间的相关图,某污染物含量与吸光度的相关图(即标准曲线);污染物浓度变化与环境要素间的相关图;不同环境要素之间的相关图;某影响因素(或工艺参数)对环境评价指标的相关图等。如图 1-8~图 1-12 所示。

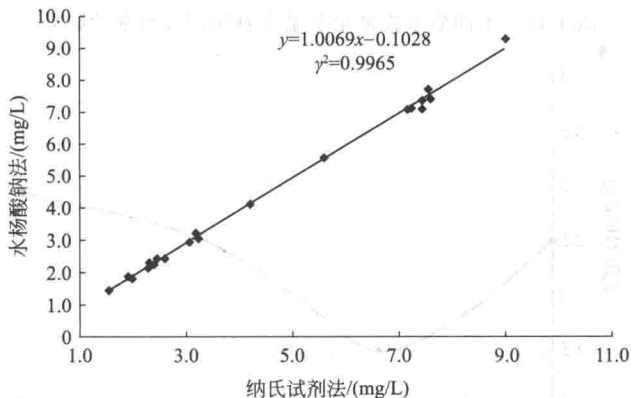


图 1-8 纳氏试剂法与水杨酸钠法氨氮测定结果关系曲线

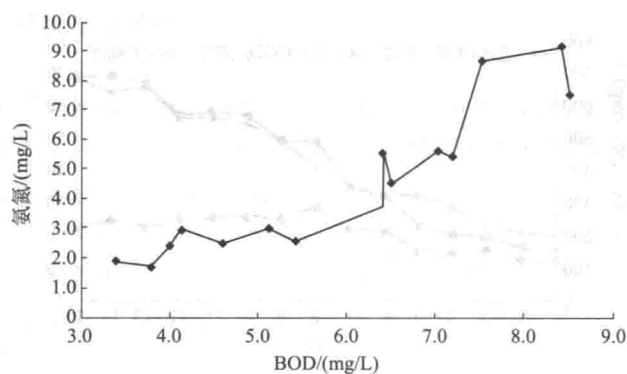


图 1-9 某水样 BOD 与氨氮关系曲线

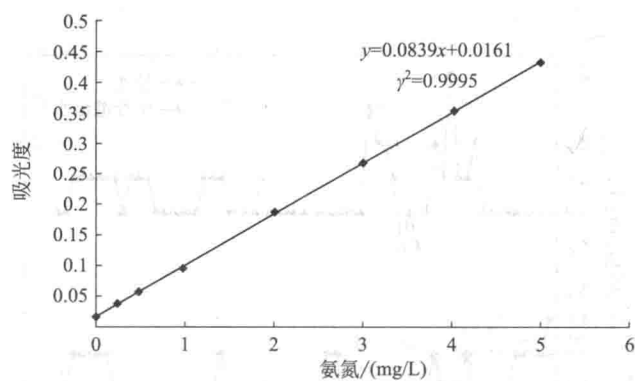


图 1-10 氨氮标准曲线

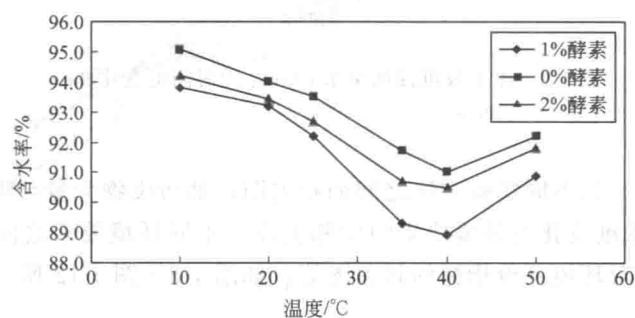


图 1-11 不同酵素投加量下温度对污泥含水率的影响

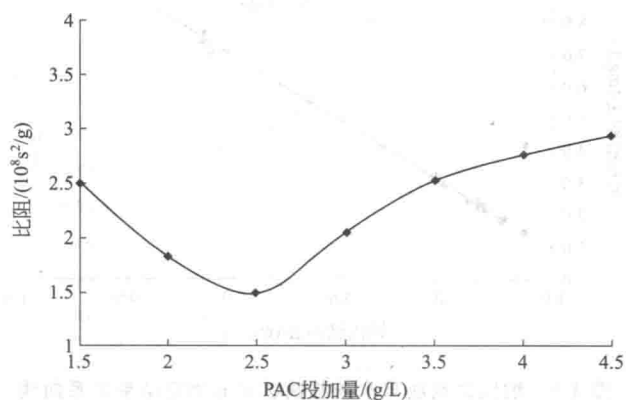


图 1-12 PAC 投加量对比阻值的影响