

浙江省重点教材

江锦花 主编

环境化学实验

HUANJIING HUAXUE SHIYAN



化学工业出版社

环境化学实验

江锦花 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

环境化学实验是环境科学、环境工程等专业的专业基础课，是环境化学课程的重要实践环节。本书阐述了环境化学实验基本知识、常用大型仪器使用方法等内容。在实验项目的编排上，分大气、水、土壤的环境化学实验和生物污染化学实验，遵从从基础性实验到综合性、研究性实验的原则。全书共 27 个实验，是本书的核心内容，每个实验的内容包括实验目的，基本原理，仪器和试剂，实验步骤，结果分析，注意事项，思考题。

本书可作为高等院校环境科学等相关专业师生，从事相关专业的技术人员参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

环境化学实验/江锦花主编. —北京: 化学工业出版社, 2010.9
ISBN 978-7-122-09195-6

I. 环… II. 江… III. 环境化学-化学实验
IV. X13-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 140180 号

责任编辑: 曾照华
责任校对: 徐贞珍

文字编辑: 冯国庆
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: 北京云浩印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 10½ 字数 214 千字 2011 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: 28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

“环境化学实验”是“环境化学”理论课程的重要实践环节，而“环境化学”是在化学学科的传统理论和方法的基础上发展起来的，是以化学物质在环境中出现和引起的环境问题为研究对象，研究有害物质在环境介质中的存在、化学特性、行为和效应及其控制的化学原理和方法的科学。环境化学实验的目的是通过测定环境中污染物浓度，了解污染物的环境化学规律。

本书的编写原则以最新的国家环境质量标准为依据，规范实验的基本技能，强调实验环节的专业性，注重培养学生的创新能力，充分体现普通高校“地方性、应用性、综合性、高教性”的办学理念，在广泛参考国内外优秀的“环境化学实验”教材的前提下，结合《环境化学》教材内容而编制的。附录提供了最新的国家环境质量标准，实验配以仿真实验的使用等，特别适合普通高校学生和教师使用。

本书包含 27 个实验，是本书的核心内容，每个实验内容都包括实验目的、实验原理、仪器与试剂、实验步骤、数据分析、注意事项和思考题。

本书在编写过程中得到台州学院领导和老师的大力支持，同时还参阅了多部相关的实验教材，在此表示一一感谢！

限于编者水平有限，书中不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2010 年 6 月

目 录

第一章 环境化学实验基本知识	1
一、环境化学实验安全及规范要求	1
二、实验中意外事故的急救处理办法	2
三、环境化学实验用水及制备方法	2
四、玻璃仪器的洗涤方法、洗涤液的制备和玻璃仪器的干燥	3
五、实验数据的采集和整理	6
第二章 环境化学实验常用仪器	17
第一节 分光光度法	17
一、紫外-可见分光光度计	17
二、原子吸收分光光度计	20
第二节 色谱法	21
一、高效液相色谱法	22
二、气相色谱法	26
三、离子色谱仪	28
第三章 环境化学实验	31
第一节 大气环境化学实验	31
实验一 空气中氮氧化物的无动力采样、检测及分布特征	31
实验二 大气中总悬浮颗粒物或飘尘的测定及评价	34
实验三 大气中氟化物的污染评价	37
实验四 室内空气中总挥发性有机物的污染评价	42
实验五 室内空气中甲醛的污染评价	46
酚试剂分光光度法测定室内空气中甲醛的含量	46
气相色谱法测定室内空气中甲醛的含量	50
实验六 室内空气中多环芳烃的污染评价	53

实验七	室内空气中氮的污染评价	58
实验八	离子色谱法测定大气降水中 7 种阴离子	61
第二节	水环境化学实验	64
实验九	水体自净程度指标氮形态分析	64
	水中氨氮的测定——纳氏试剂分光光度法	64
	水中亚硝酸盐氮的测定（盐酸萘乙二胺分光光度法）	68
	水中硝酸盐氮的测定（酚二磺酸分光光度法）	71
实验十	废水中有机污染综合指标评价	75
	水中溶解氧的测定（碘量法）	75
	水中化学需氧量（ COD_{Cr} ）的测定	78
	五日生化需氧量（ BOD_5 ）的测定	81
	废水中总有机碳（TOC）分析	85
实验十一	水体富营养化程度指标总磷、总氮的测定	89
	水中总磷的测定（钼锑抗分光光度法）	89
	水中总氮的测定	91
实验十二	有机物的正辛醇-水分配系数的测定	95
实验十三	水中苯系物的挥发速率	98
实验十四	水中氯苯类化合物的污染评价	102
实验十五	苯酚的光降解速率常数	105
实验十六	水中重金属的污染评价	109
第三节	土壤环境化学实验	112
实验十七	土壤有机质的测定	112
实验十八	土壤的阳离子交换容量	116
实验十九	底质中磷酸盐的溶出速率	119
实验二十	土壤对苯酚的吸附作用	121
实验二十一	重金属在土壤-植物体系中的迁移转化	125
实验二十二	土壤中多氯联苯化合物的污染评价	128
实验二十三	土壤中有机氯农药（六六六和 DDT）的污染评价	130
第四节	生物体内污染物的迁移	133
实验二十四	人体头发中汞的评价	133
实验二十五	鱼体内多氯联苯类化合物的污染评价	136
实验二十六	动、植物中六六六和滴滴涕的残留评价	138
实验二十七	动、植物中有机磷农药多组分残留评价	144

附录	148
-----------------	------------

附录 I 环境空气质量标准（GB 3095—1996）	148
--	------------

附录Ⅱ	室内空气质量标准 (GB 18883—2002)	150
附录Ⅲ	地表水环境质量标准 (GB 3838—2002)	152
附录Ⅳ	土壤环境质量 (GB 15618—1996)	159
参考文献		161

第一章 环境化学实验基本知识

一、环境化学实验安全及规范要求

(1) 实验室要有一定的安全设施,实验教师和实验人员应熟悉实验室事故的急救方法和处理措施,进行危险性实验时,应使用防护眼镜、面罩、手套等防护用品,或在通风橱中进行。

(2) 采取大功率仪器分时使用,避免用电超负荷;有毒试剂、药品废弃物统一回收,集中处理;带有细菌的物品经高压灭菌后再处理;实验动物尸体统一集中处理等措施。

(3) 实验教师应熟练掌握实验内容,严格执行实验操作规范要求,实现标准化操作,在预备实验准确无误的前提下,方可进行学生实验。

(4) 教师指导学生预习时,要指出实验过程中的误操作可能造成的安全隐患及处理措施。

(5) 学生进入实验室,必须按规定穿白大褂。学生实验开始前,实验教师应向学生详细讲解整个实验的过程安排,详细讲解实验过程中因不当操作可能造成的安全问题及处理办法,要求学生严格遵守操作步骤。

(6) 实验教学过程中,实验教师要勤督促检查,及时提醒,强化安全意识。

(7) 学生做实验时,必须遵守实验室各项规章制度,注意保持室内安静,要严格按照规范进行操作,用药时不要取用未经鉴定、无标签的试剂,仔细观察实验现象,并及时记录。要善于思考,学会运用所学理论知识解释实验现象,研究实验中的问题。

(8) 注意防火,万一发生火灾,要保持镇静,立即切断电源或燃气源,并采取针对性的灭火措施。一般的小火用湿布、防火布或沙子覆盖燃烧物灭火。不溶于水的有机溶剂以及能与水起反应物的物质(如金属钠),一旦着火,绝不能用水浇,应用沙土压或用二氧化碳灭火器灭火。如电器起火,不可用水冲,应当用四氯化碳灭火器灭火。情况紧急时应立即报警。

(9) 实验过程中要保持水池、实验台和实验室地面的整洁。

(10) 实验完毕后,要清洁自己使用的玻璃仪器和实验台面,并把自己使用过的仪器药品整理归位,及时打扫实验室的卫生,关好煤气、水、电的开关和门窗,爱护仪器和公共设施,养成良好的实验习惯。

二、实验中意外事故的急救处理办法

(1) 割伤(玻璃或铁器刺伤等) 先把碎玻璃从伤处挑出,如轻伤可用生理盐水或硼酸溶液擦洗伤处,涂上紫药水(或红汞水),必要时撒些消炎粉,用绷带包扎。伤势较重时,则先用酒精在伤口周围擦洗消毒,再用纱布按住伤口压迫止血,立即送医院缝合。

(2) 烫伤 可用10%的高锰酸钾溶液擦灼伤处,若伤势较重,撒上消炎粉或烫伤药膏,用油纱绷带包扎。

(3) 受强酸腐蚀 先用大量水冲洗,然后擦上碳酸氢钠油膏。如受氢氟酸腐蚀,应迅速用水冲洗,再用5%的苏打溶液冲洗,然后浸泡在冰冷的饱和硫酸镁溶液中0.5h,最后敷以硫酸镁26%、氧化镁6%、盐酸普鲁卡因1.2%和水配成的药膏(或甘油和氧化镁2:1悬浮剂涂抹,用消毒纱布包扎),伤势严重时,立即送医院急救。当酸溅入眼内时,首先用大量水冲眼,然后用3%的碳酸氢钠溶液冲洗,最后用清水洗眼。

(4) 受强碱腐蚀 立即用大量的水冲洗,然后用1%的柠檬酸或硼酸溶液洗。当碱溅入眼内时,除用大量水冲洗外,再用饱和硼酸溶液冲洗,最后滴入蓖麻油。

(5) 磷烧伤 用1%的硫酸铜、1%的硝酸银或浓高锰酸钾溶液处理伤口处,送医院治疗。

(6) 吸入溴、氯等有毒气体 可吸入少量酒精和乙醚的混合蒸气以消毒,同时应到室外呼吸新鲜空气。

(7) 触电事故 应立即拉开电闸,切断电源,尽快地利用绝缘物(干木棒、竹竿)将触电者与电源隔离。

以上事故如果严重,应立即送医院医治。

三、环境化学实验用水及制备方法

1. 蒸馏水

蒸馏水主要用于有机物的分析。蒸馏器的分类如下。

(1) 金属蒸馏器 只适用于清洗容器和配制一般试液。

(2) 玻璃蒸馏器 适用于配制一般定量分析试液,不宜配制分析重金属或痕量非金属试液。

(3) 石英蒸馏器 适用于配制对痕量非金属进行分析的试液。

(4) 亚沸蒸馏器 适用于配制除可溶性气体和挥发性物质以外的各种物质的痕量分析用试液。常作为最终的纯水器与其他纯水装置联用。

2. 去离子水

金属分析用,以阴、阳离子交换树脂组合制成的水。

去离子水是使自来水或普通蒸馏水通过离子交换树脂柱后所得的水。配置时,一般将水依次通过阳离子交换树脂柱、阴离子交换树脂柱和阴阳离子交换树脂柱。

这样得到的水纯度高，质量可达到二级或一级水指标，但对非电解质及交替物质无效，同时会有微量的有机物从树脂溶出，因此，根据需要可将去离子水进行重蒸馏得到高纯水。

3. 特殊要求的纯水

(1) 无氯水 加亚硫酸钠等还原剂将水中余氯还原为氯离子，用全玻璃蒸馏器蒸馏。

(2) 无氨水 加硫酸至 $\text{pH} < 2$ ，用全玻璃蒸馏器蒸馏。

(3) 无二氧化碳水 煮沸法、曝气法。

(4) 无铅（重金属）水 用氢型强酸性阳离子交换树脂处理原水即得。

(5) 无砷水 一般蒸馏水和去离子水即可；痕量砷分析时，必须使用石英蒸馏器。

(6) 无酚水 ①加碱蒸馏法（加 NaOH 至水的 $\text{pH} > 11$ ）；②活性炭吸附法。

(7) 不含有机物的蒸馏水 加少量 KMnO_4 碱性溶液，进行蒸馏。

四、玻璃仪器的洗涤方法、洗涤液的制备和玻璃仪器的干燥

环境化学实验中，洗涤玻璃仪器是决定实验成败的重要因素，不同实验内容有不同的仪器洗净要求。

1. 洗涤剂方法

洗涤容器的方法很多，应根据实验的要求、污物的性质和沾污的程度加以选择。洗涤实验用玻璃仪器时，一般要先洗去污物，用自来水冲净洗涤液，再用纯水（蒸馏水或去离子水）淋洗三次。一个洗干净的玻璃仪器，应以玻璃内壁不挂水珠为准，如仍能挂住水珠，需要重新洗涤。经蒸馏水冲洗后的仪器，用指示剂检查应呈中性。

(1) 实验室常用的烧杯、锥形瓶、量筒和离心管等可用毛刷蘸去污粉或合成洗涤剂刷洗，再用自来水冲洗，然后用蒸馏水或去离子水润洗三次。滴定管、移液管、吸量管和容量瓶等具有精密刻度的玻璃仪器，不宜用刷子刷洗，可以先用合成洗涤剂或铬酸洗液浸泡一段时间，然后将洗涤剂或铬酸洗液倒出，再用自来水冲洗，然后用蒸馏水或去离子水润洗三次，注意用完的洗液要倒回原瓶，切勿直接倒入水池。

(2) 光学玻璃制成的比色皿不能用刷子刷洗。通常根据被沾污的情况，可用合成洗涤剂或盐酸-乙醇混合液浸泡内外壁数分钟（时间不宜过长），再用自来水冲净，然后用蒸馏水或去离子水润洗三次。洗涤容器时应符合“少量多次、母液少留”的原则，既节约洗涤剂，又提高洗涤效率。

作痕量金属分析的玻璃仪器，使用 $(1:1) \sim (1:9)$ 的 HNO_3 溶液浸泡，然后进行常法洗涤。

(3) 进行荧光分析时，玻璃仪器应避免使用洗衣粉洗涤（因洗衣粉中含有荧光增白剂，会给分析结果带来误差）。

(4) 分析致癌物质时, 应选用适当洗消液浸泡, 然后再按常法洗涤。

2. 洗涤液的制备及使用

最常用的洗涤剂是洗衣粉、去污粉、洗液和有机溶剂等。

洗衣粉和去污粉主要用于可以用刷子直接刷洗的仪器, 如烧杯、三角瓶、试剂瓶等; 洗液多用于不便使用刷子洗刷的仪器, 如滴定管、移液管、容量瓶和蒸馏器等特殊形状的仪器, 也用于洗涤长久不用的杯皿器具和刷子刷不掉的结垢。用洗液洗涤仪器, 是利用洗液本身与污物起化学反应的作用, 将污物去除。因此需要浸泡一定的时间使其充分作用。针对污物属于某种类型的油腻性, 而借助有机溶剂能溶解油脂的作用将其洗除, 或借助某些有机溶剂能与水混合而又发挥快的特殊性, 冲洗一下带水的仪器。

(1) 强酸氧化剂洗液 强酸氧化剂洗液是用重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 和浓硫酸 (H_2SO_4) 配成。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性溶液中有很强的氧化能力, 对玻璃仪器又极少有侵蚀作用, 所以这种洗液在实验室内使用最广泛。

配制洗液的浓度范围从 5%~12%。配制方法: 取一定量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (工业用即可), 先用 1~2 倍的水加热溶解, 稍冷后, 将工业用浓 H_2SO_4 所需体积数徐徐加入到 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液中 (注意: 千万不能将水或溶液加入到 H_2SO_4 中), 边倒边用玻璃棒搅拌, 并注意不要溅出, 混合均匀, 待冷却后, 装入洗液瓶备用。新配制的洗液为红褐色, 氧化能力很强。当洗液用久后变为黑绿色, 即说明洗液无氧化洗涤能力。

例如, 配制 12% 的洗液 500mL。取 60g 工业用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 置于 100mL 水中 (加水量以能溶解为度), 加热溶解, 冷却, 徐徐加入浓 H_2SO_4 340mL, 边加边搅拌, 冷后装瓶备用。

这种洗液在使用时要切实注意不能溅到身上, 以防“烧”破衣服和损伤皮肤。将洗液倒入要洗的仪器中, 应使仪器周壁全浸洗后稍停一会再倒回洗液瓶。第一次用少量水冲洗刚浸洗过的仪器后, 废水不要倒在水池里和下水道里, 因其会腐蚀水池和下水道, 应集中或倒入专用收集容器中统一处理; 如果无专用收集容器而需直接倒入水池时, 要边倒边用大量的水冲洗。

(2) 碱性洗液 碱性洗液用于洗涤有油污物的仪器, 用此洗液是采用长时间 (24h 以上) 浸泡法或者浸煮法。从碱性洗液中捞取仪器时, 要戴乳胶手套, 以免烧伤皮肤。

常用的碱性洗液浓度一般为 5%: 碳酸钠液 (Na_2CO_3 , 即纯碱), 碳酸氢钠 (Na_2HCO_3 , 小苏打), 磷酸钠 (Na_3PO_4 , 磷酸三钠) 液, 磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 液等。

(3) 碱性高锰酸钾洗液 用碱性高锰酸钾作洗液, 作用缓慢, 适合用于洗涤有油污的器皿。配制方法: 取高锰酸钾 (KMnO_4) 4g 加少量水溶解后, 再加入 10% 的氢氧化钠 (NaOH) 100mL。

(4) 纯酸纯碱洗液 根据器皿污垢的性质, 直接用浓盐酸 (HCl) 或浓硫酸

(H_2SO_4)、浓硝酸 (HNO_3) 浸泡或浸煮器皿 (温度不宜太高, 否则浓酸挥发刺激人)。纯碱洗液多采用 10% 以上的浓烧碱 (NaOH)、氢氧化钾 (KOH) 或碳酸钠 (Na_2CO_3) 液浸泡或浸煮器皿 (可以煮沸)。

(5) 有机溶剂 带有脂肪性污物的器皿, 可以用汽油、甲苯、二甲苯、丙酮、酒精、三氯甲烷、乙醚等有机溶剂擦洗或浸泡。但用有机溶剂作为洗液浪费较大, 能用刷子洗刷的大件仪器尽量采用碱性洗液。只有无法使用刷子的小件或特殊形状的仪器才使用有机溶剂洗涤, 如活塞内孔、移液管尖头、滴定管尖头、滴定管活塞孔、滴管、小瓶等。

(6) 洗消液 检验致癌性化学物质的器皿, 为了防止对人体的侵害, 在洗刷之前应使用对这些致癌性物质有破坏分解作用的洗消液进行浸泡, 然后再进行洗涤。经常使用的洗消液有: 1% 或 5% 的次氯酸钠 (NaClO) 溶液、20% 的 HNO_3 和 2% 的 KMnO_4 溶液。

1% 或 5% 的 NaClO 溶液对黄曲霉素有破坏作用。用 1% 的 NaClO 溶液对污染的玻璃仪器浸泡半天或用 5% 的 NaClO 溶液浸泡片刻后, 即可达到破坏黄曲霉素的作用。配制方法: 取漂白粉 100g, 加水 500mL, 搅拌均匀, 另将工业用 Na_2CO_3 80g 溶于温水 500mL 中, 再将两液混合, 搅拌, 澄清后过滤, 此滤液含 NaClO 为 2.5%; 若用高效漂白粉配制, 则 NaCO_3 的用量应加倍, 所得溶液浓度约为 5%。如需要 1% 的 NaClO 溶液, 可将上述溶液按比例进行稀释。

20% 的 HNO_3 溶液和 2% 的 KMnO_4 溶液对苯并 [a] 芘有破坏作用, 被苯并 [a] 芘污染的玻璃仪器可用 20% 的 HNO_3 浸泡 24h, 取出后用自来水冲去残存酸液, 再进行洗涤。被苯并 [a] 芘污染的乳胶手套及微量注射器等可用 2% 的 KMnO_4 溶液浸泡 2h 后, 再进行洗涤。

3. 玻璃仪器的干燥

洗净的玻璃仪器一般要求干燥, 常用的干燥方法有晾干、烘干和风吹干。

(1) 晾干 对于不能采用烘干的量器 (如移液管、容量瓶等) 和不急等用的仪器, 可用蒸馏水冲洗后在无尘处倒置处控去水分, 然后自然干燥。可用安有木钉的架子或带有透气孔的玻璃柜放置仪器。

(2) 烘干 对于一般玻璃仪器 (如烧杯、三角烧瓶、试管等) 控去水分后, 可放在烘箱内烘干, 烘箱温度为 $105\sim 110^\circ\text{C}$, 烘 2h 左右。也可放在红外灯干燥箱中烘干。称量瓶等在烘干后要放在干燥器中冷却和保存。带实心玻璃塞的及厚壁仪器烘干时要注意慢慢升温并且温度不可过高, 以免破裂。

硬质试管可用酒精灯加热烘干, 要从底部烤起, 把管口向下, 以免水珠倒流把试管炸裂, 烘到无水珠后把试管口向上赶尽水汽。

(3) 热 (冷) 风吹干 对于急于干燥的仪器或不适于放入烘箱的较大的仪器可用吹干的办法。通常用少量乙醇或丙酮倒入已控去水分的仪器中摇洗, 然后用电吹风机吹, 开始用冷风吹 $1\sim 2\text{min}$, 当大部分溶剂挥发后吹入热风至完全干燥, 再用冷风吹去残余蒸汽, 不使其又冷凝在容器内。

五、实验数据的采集和整理

1. 误差

环境化学实验中需要测量各种物理量和参数，在测定过程中，不仅要经过许多操作步骤，使用多种仪器和化学试剂，而且还受到测定者本身的各种因素的影响，使得测量结果和真实值之间或多或少有一些差距，这就是误差。根据误差产生的原因不同，可将误差分为系统误差、随机误差和过失误差。

(1) 系统误差 系统误差又称可测误差或恒定误差。系统误差产生的原因主要有：方法误差、仪器和试剂误差、人员误差、环境误差等。

① 方法误差 方法误差又称理论误差，是由测定方法本身造成的误差，或是由于测定所依据的原理本身不完善而导致的误差。例如，在重量分析中，由于沉淀的溶解、共沉淀现象、灼烧时沉淀分解或挥发等，在滴定分析中，反应进行不完全或有副反应、干扰离子的影响等，使用滴定终点与理论等当点不能完全符合，如此等等原因都会引起测定的系统误差。

② 仪器和试剂误差 仪器误差也称工具误差，是测定所用仪器不完善造成的。实验中所用的仪器主要指基准仪器（天平、玻璃量具）和测定仪器（如分光光度计、pH计等）。

天平是样品测定中最基本的基准仪器，如天平不等臂、灵敏度欠佳、砝码失于校准等易产生称量误差，应由计量部门定期进行校核。

市售的玻璃量具（容量瓶、移液管、滴定管、比色管等），其真实容量并非完全与其标称的容量相符，要根据允许的误差范围，对所用的仪器进行检查，以免发生异常而造成测定误差。

试剂误差是由于试剂不纯和蒸馏水中含有微量杂质所引起的。由试剂、蒸馏水、实验器皿和环境带入的杂质所引起的系统误差，可以通过做空白试验来消除或减少。空白试验是在不加试样的情况下，按照试样的分析步骤和条件而进行分析的试验，得到的结果称为“空白值”。从试样分析结果中扣除空白值，就可以得到更接近于真实含量的分析结果。

③ 人员误差 人员误差是由于测定人员的判断能力、反应速度和固有习惯引起的误差。这类误差往往因人而异，因而可以采取让不同人员进行分析，以平均值报告分析结果的方法予以减少。

④ 环境误差 这是由于测定环境所带来的误差。例如室温、湿度不是所要求的标准条件，测定时仪器受震动和电磁场、电网电压、电源频率等变化的影响，室内照明影响滴定终点的判断等。在实验中如发现环境条件对测定结果有影响时，应重新进行测定。

(2) 随机误差 随机误差指在实际相同的条件下，对同一样品进行多次测定时，单次测定值与真实值之间差异的绝对值和符号均无法预计的误差。这种误差是由于测定过程中各种随机因素的共同影响造成的。因此，随机误差的数值和方向不

定, 有大有小, 时正时负。从表面上看, 这类误差似乎没有规律性, 但若对随机误差进行统计分析可以发现: 绝对值小的误差比绝对值大的误差出现的次数多, 在一定条件下得到有限次测定值中, 其误差的绝对值不会超过一定的界限; 在测定的次数足够多时, 绝对值相近的正误差与负误差出现的次数大致相等, 此时正负误差相互抵消, 随机误差的绝对值趋向于零。分析工作者通常采用平均值报告分析结果时, 正是运用了这一概率定律。在排除了系统误差的情况下, 用增加测定次数的办法, 使平均值成为与真实值较吻合的估计值。

(3) 过失误差 过失误差也称粗差。这类误差明显地歪曲测定结果, 是由于在测定过程中犯了不应有的错误造成的。例如, 标准溶液超过保存期, 浓度或价态已经发生变化而仍在使用; 器皿不清洁; 不严格按照分析步骤或未正确按分析方法进行操作; 弄错试剂或吸管; 试剂加入过量或不足; 操作过程中试样受到大量损失或污染; 仪器出现异常未被发现; 读数、记录及计算错误等, 都会产生过失误差。过失误差无一定的规律可循, 这些误差基本上是可以避免的。消除过失误差的关键在于分析人员必须养成专心、认真、细致的良好工作习惯, 不断提高理论和操作技术水平。

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 (Dixon) 检验法 此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 (n) 不同而异, 检验方法如下。

① 将一组测量数据从小到大顺序排列为 $x_1, x_2 \cdots x_n$, x_1 和 x_n 分别为最小可疑值和最大可疑值。

② 按表 1-1 计算式求 Q 值;

③ 根据给定的显著性水平 (α) 和样本容量 (n), 从表 1-2 查得临界值 (Q_α);

④ 若 $Q \leq Q_{0.05}$ 则可疑值为正常值;

若 $Q_{0.05} < Q \leq Q_{0.01}$ 则可疑值为偏离值;

若 $Q > Q_{0.01}$ 则可疑值为离群值。

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

表 1-2 狄克逊检验临界值 (Q_α) 表

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
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			

【例 1】 一组测量值从小到大顺序排列为: 14.65、14.90、14.90、14.92、14.95、14.96、15.00、15.01、15.01、15.02。检验最小值 14.65 和最大值 15.02 是否为离群值?

解: 检验最小值 $x_1 = 14.65$, $n = 10$, $x_2 = 14.90$, $x_{n-1} = 15.01$

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1} = \frac{14.90 - 14.65}{15.01 - 14.65} = 0.69$$

查表 1-1, 当 $n = 10$, 给定显著性水平 $\alpha = 0.01$ 时 $Q_{0.01} = 0.597$ 。

$Q > Q_{0.01}$, 故最小值 14.65 为离群值应予剔除。

检验最大值 $x_n = 15.02$

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2} = \frac{15.02 - 15.01}{15.02 - 14.90} = 0.083$$

查表 1-2 可知, $Q_{0.05} = 0.477$ 。

$Q < Q_{0.05}$, 故最大值 15.02 为正常值。

(2) 格鲁勃斯 (Grubbs) 检验法 此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 有 1 组测定值, 每组 n 个测定值的均值分别为 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{x}_2$ 、 $\cdots$ 、 $\bar{x}_i$ 、 $\cdots$ 、 $\bar{x}_l$,

其中最大均值记为 $x_{\max}$ ，最小均值记为 $x_{\min}$ 。

② 由 n 个均值计算总均值 ($\bar{x}$) 和标准偏差 ($s_{\bar{x}}$):

$$\bar{x} = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l x_i \quad s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{l-1} \sum_{i=1}^l (x_i - \bar{x})^2}$$

③ 可疑均值为最大值 ($x_{\max}$) 时，按下式计算统计量 (T):

$$T = \frac{\bar{x}_{\max} - \bar{x}}{s_{\bar{x}}}$$

④ 根据测定值组数和给定的显著性水平 (α)，从表 1-3 查得临界值 (T_{α})；

⑤ 若 $T \leq T_{0.05}$ ，则可疑均值为正常均值；

若 $T_{0.05} < T \leq T_{0.01}$ ，则可疑均值为偏离均值；

若 $T > T_{0.01}$ ，则可疑均值为离群均值，应予剔除，即剔除含有该均值的一组数据。

表 1-3 格鲁勃斯检验临界值 (T_{α}) 表

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
13	2.331	2.607	25	2.663	3.009
14	2.371	2.695			

【例 2】 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？

解：

$$\bar{x} = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} x_i = 4.746$$
$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{10-1} \sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2} = 0.305$$
$$x_{\max} = 5.39$$

则统计量

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

当 $l=10$, 给定显著性水平 $\alpha=0.05$ 时, 查表 1-3 得临界值 $T_{0.05}=2.176$ 。

因 $T < T_{0.05}$, 故 5.39 为正常均值, 即均值为 5.39 的一组测定值为正常数据。

3. 有效数字及其运算规则

在科学实验中, 为了得到准确的测定结果, 不仅要准确地测定各种数据, 而且还要正确地记录和计算。分析结果的数值不仅表示试样中被测组分含量的多少, 而且还反映了测定的准确程度。所以, 记录数据和计算结果应保留几位数字是很重要的。

(1) 有效数字 数字的位数不仅表示数字的大小, 也反映测量的准确程度。所谓有效数字, 就是指实际能测得的数字。有效数字保留的位数, 应根据分析方法与仪器的准确度来决定, 一般使测得的数值中只有最后一位是可疑的。例如在分析天平上称取试样 0.8000g, 这不仅表明试样的质量为 0.8000g, 还表明称量的误差在 $\pm 0.0001\text{g}$ 以内。如将其质量记录成 0.8g, 则表明该试样是在台称上称量的, 其称量误差为 $\pm 0.1\text{g}$, 故记录数据的位数不能任意增加或减少。

有效数字就是保留最后一位不准确数字, 其余数字均为准确数字。同时从上面的例子也可以看出有效数字是和仪器的准确程度有关, 即有效数字不仅表明数量的大小而且也反映测量的准确度。

(2) 有效数字中“0”的意义 “0”在有效数字中有两种意义: 一种是作为数字定值, 只表示小数点的位置; 另一种是有效数字。数字中间的“0”和末尾的“0”都是有效数字, 而数字前面所有的“0”只起定值作用。以“0”结尾的正整数, 有效数字的位数不确定。例如 1800 这个数, 其有效数字位数可能为 2 位、3 位、4 位 (或无数位)。遇到这种情况, 应根据实际有效数字书写成:

1.8×10^3 2 位有效数字

1.80×10^3 3 位有效数字

1.800×10^3 4 位有效数字

因此很大或很小的数, 常用 10 的乘方表示。当有效数字确定后, 在书写时一般只保留一位可疑数字, 多余数字按数字修约规则处理。

对于滴定管、移液管和吸量管, 它们都能准确测量溶液体积到 0.01mL。所以当用 50mL 滴定管测定溶液体积时, 如测量体积大于 10mL 而小于 50mL 时, 应记录为 4 位有效数字, 例如写成 24.22mL; 如测量体积小于 10mL, 应记录为 3 位有效数字, 例如写成 8.13mL。当用 25mL 移液管移取溶液时, 应记录为 25.00mL; 当用 5mL 吸量管取溶液时, 应记录为 5.00mL。当用 250mL 容量瓶配制溶液时, 所配溶液体积应记为 250.00mL。当用 50mL 容量瓶配制溶液时, 应记录为 50.00mL。

总而言之, 测量结果所记录的数字, 应与所用仪器测量的准确度相适应。

(3) 数字修约规则 各种测量、计算的数据需要修约时, 应遵守下列规则: 四舍六入五考虑, 五后非零则进一, 五后皆零视奇偶, 五前为偶应舍去, 五前为奇则进一。