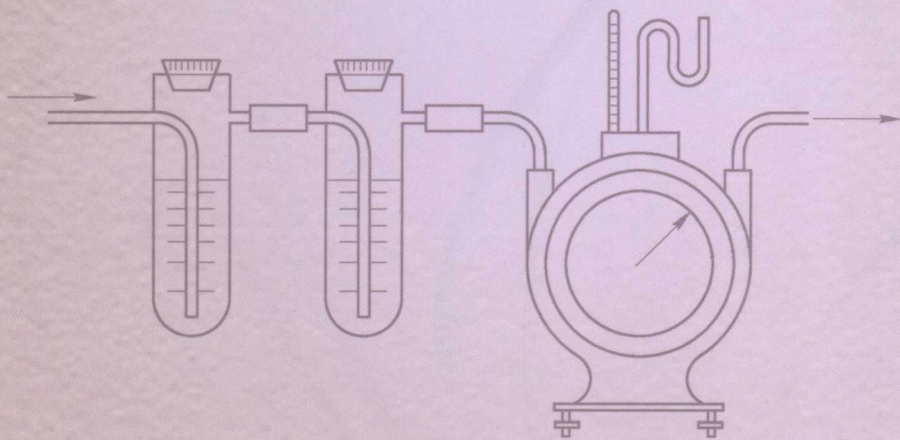


# 工业分析化学

张锦柱 杨保民 王 红 张 斌 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

# 工业分析化学

张锦柱 杨保民 王 红 张 斌 编著



北京  
冶金工业出版社  
2008

## 内 容 简 介

工业分析化学是一门涉及面广、实践性强、应用广泛的学科,它集生产、管理、鉴定、评价于一身,是承担监测、检测、技术管理及生产指导任务的部门及其相关科技人员不可缺少的有力工具。

本书内容包括试样的采取和制备、硅酸盐分析、矿石分析、煤的工业分析、工业水质分析、钢铁分析、有色金属分析、稀土元素和贵金属分析、合成氨生产分析、硫酸生产分析、化学肥料分析、工业污染监测、有机定量分析、石油产品分析和农药分析。

本书可供相关科技人员参考,也可作为大学理工科教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

工业分析化学/张锦柱等编著. —北京:冶金工业出版社,  
2008. 8

ISBN 978-7-5024-4332-0

I. 工… II. 张… III. 工业分析 IV. TQ014

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第100632号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 郭庚辰 美术编辑 张媛媛 版式设计 张青

责任校对 王永欣 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4332-0

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008年8月第1版,2008年8月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 18.5印张; 446千字; 285页; 1-3000册

36.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

# 前 言

本书是根据生产部门、科研单位广大科技人员和大专院校师生的需要编写的。工业分析化学是一门涉及面宽、实践性强、应用范围广泛的应用型学科，它集生产、管理、鉴定、评价于一身，是承担监测、检测、技术管理及生产指导任务的部门及其科技人员不可或缺的有力工具。随着全球经济的一体化，质量和环保越来越成为人们讨论和评价发展经济的热点和主题。评价一个国家经济发展的优劣，着重点已经不是数量的多少而是质量的高低。工业分析化学肩负着从原料到产品，更重要的是生产过程本身的严格的质量控制任务。以前所提的“产品的竞争是产品质量的竞争”这句话已经过时，现在应该提出的是这样的口号：“产品的竞争是生产质量的竞争！”在当今生产质量竞争严酷的现实面前，工业分析化学担当着排头兵的责任。基于以上考虑，我们在原来编写的《工业分析》教材的基础上，结合几十年来的教学、科研以及联系生产实际所积累的大量信息与经验，在广泛听取相关科技人员意见的基础上写成此书。目的有两个：一是为生产及科研部门有关科技及管理人员和大专院校师生提供一本参考书；二是抛砖引玉，以期引起该领域专家学者的重视，给予我们更多的指导与帮助，使本学科领域从理论到实践进一步系统和完善。

本书内容包括试样的采取和制备、硅酸盐分析、矿石分析、煤的工业分析、工业水质分析、钢铁分析、有色金属分析、稀土元素和贵金属分析、合成氨生产分析、硫酸生产分析、化学肥料分析、工业污染监测、有机物定量分析、石油产品分析和农药分析。分析测定中的误差和数据处理在工业分析测定中具有特殊意义。事实上，有限数据的统计处理与所报结果的可靠性是密切相关的。因此在绪论部分，对误差的产生和传递、分析结果的统计检验、平均值的置信区间和置信度等问题，作了专门论述。

在编写过程中，听取了一些生产部门、科研院所和高等院校专家的宝贵意见，在此一并致谢。

全书共16章，其中第1章，第5章~第8章，第9章（部分），第10章，第12章（部分）由张锦柱执笔，第2章~第4章，第13章由杨保民执笔，第9章（部分），第11章，第12章（部分）由张斌执笔，第14章~第16章由王红执笔。全书由张锦柱整理定稿。

由于编者水平有限，错漏之处，恳请读者批评指正。

编者  
2008年1月

## 冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	定价(元)
化验师技术问答	79.00
有色冶金分析手册	149.00
现代金银分析	118.00
大学化学	20.00
分析化学实验教程	20.00
化学工程与工艺综合设计实验教程	12.00
现代色谱分析法的应用	28.00
水分析化学(第2版)	17.00
有机化学	20.00
无机化学实验	14.00
轻金属冶金分析	22.00
重金属冶金分析	39.80
贵金属分析	19.00
物理化学(第2版)	35.00
物理化学(高等职业技术学校)	30.00
环境生化检验	14.80
煤焦油化学	25.00
膜法水处理技术(第2版)	32.00
环保知识400问(第3版)	26.00
除尘技术手册	78.00
金银精炼技术和质量监督	49.00
固体废弃物资源化技术与应用	65.00
高浓度有机废水处理技术与工程应用	69.00
二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程	56.00
城市生活垃圾管理信息化	18.00
环境污染物监测(第2版)	10.00
工业废水处理(第2版)	11.50
水污染控制工程(第2版)	31.00
钛提取冶金物理化学	20.00
分析化学简明教程	23.00
高硫煤还原分解磷石膏的技术基础	25.00
有机化学(环境类专业适用)	28.00

# 目 录

1 绪论 .....	1
1.1 工业分析化学的内容、任务和特点 .....	1
1.2 误差产生的原因和减免方法 .....	2
1.3 偶然误差的正态分布和区间概率 .....	5
1.4 有限数据的统计处理 .....	7
1.5 误差的控制与检验 .....	9
1.6 有效数字及其运算规则 .....	11
2 试样的采取、制备和分解 .....	14
2.1 试样的采取 .....	14
2.2 试样的制备 .....	17
2.3 试样的分解 .....	20
3 硅酸盐分析 .....	26
3.1 概述 .....	26
3.2 硅酸盐系统分析 .....	27
3.3 二氧化硅的测定 .....	29
3.4 三氧化二铝的测定 .....	31
3.5 原子吸收分光光度法测定铁和锰 .....	32
3.6 二氧化钛的测定 .....	34
3.7 氧化钙、氧化镁的测定 .....	36
4 矿石分析 .....	38
4.1 概述 .....	38
4.2 铁矿石中铁的测定 .....	38
4.3 锰矿石中锰的测定 .....	42
4.4 铬铁矿中铬的测定 .....	43
4.5 铜矿石中铜的测定 .....	45
4.6 铅矿石中铅的测定 .....	47
4.7 锌矿石中锌的测定 .....	50
4.8 钛矿石中钛的测定 .....	52

---

<b>5 煤的工业分析</b> .....	54
5.1 水分的测定.....	54
5.2 灰分的测定.....	56
5.3 挥发分的测定.....	56
5.4 固定碳含量的计算.....	57
5.5 煤中全硫的测定.....	57
5.6 不同基准分析结果的换算.....	58
5.7 发热量的测定.....	60
<b>6 工业水质分析</b> .....	69
6.1 水质指标.....	69
6.2 水质指标间的关系.....	71
6.3 工业锅炉水质标准.....	75
6.4 悬浮固形物和溶解固形物的测定.....	76
6.5 pH 值的测定 (电极法) .....	77
6.6 硬度的测定.....	77
6.7 碱度的测定.....	79
6.8 氯化物的测定.....	81
6.9 溶解氧的测定.....	82
6.10 亚硫酸盐的测定 .....	84
6.11 磷酸盐的测定 .....	85
<b>7 钢铁分析</b> .....	87
7.1 概述.....	87
7.2 总碳的测定.....	87
7.3 硫的测定.....	91
7.4 磷的测定.....	93
7.5 硅的测定.....	95
7.6 锰的测定.....	96
<b>8 有色金属及合金分析</b> .....	98
8.1 金属镁中杂质含量的测定.....	98
8.2 金属镁中铝的测定.....	99
8.3 金属镁中铜的测定 .....	100
8.4 金属镁中镍的测定 .....	101
8.5 黄铜中锌的测定 .....	103
8.6 铜及铜合金中铁的测定 .....	104
8.7 铜及铜合金中铅的测定 .....	105

8.8	铜及铜合金中磷、砷的连续测定	107
8.9	铝及铝合金的分析	109
8.10	铝及铝合金中铝的测定	112
8.11	铝合金中镁的测定	113
8.12	铝合金中锌的测定	114
8.13	铝合金中锰的测定	115
<b>9</b>	<b>稀土元素和贵金属分析</b>	<b>117</b>
9.1	稀土元素分析	117
9.2	稀土和钍总量的测定(常量)	120
9.3	稀土总量的测定(微量)	121
9.4	铈的测定	122
9.5	贵金属分析	123
9.6	矿石中金的测定	124
9.7	钨精矿中钨的测定	125
9.8	贵金属合金中铑的测定	126
<b>10</b>	<b>合成氨生产过程分析</b>	<b>128</b>
10.1	半水煤气和变换气的分析测定	128
10.2	半水煤气中 $H_2S$ 的测定	132
10.3	铜洗液中铜比的测定	133
10.4	液氨成品分析	135
<b>11</b>	<b>硫酸生产过程分析</b>	<b>138</b>
11.1	矿石或炉渣中有效硫的测定	138
11.2	矿石或炉渣中总硫的测定	139
11.3	净化气或转化气中 $SO_2$ 的测定	140
11.4	转化气和尾气中 $SO_3$ 的测定	143
11.5	产品硫酸的分析	145
<b>12</b>	<b>化学肥料分析</b>	<b>152</b>
12.1	氮肥的分析	152
12.2	碳酸氢铵分析	152
12.3	尿素分析	154
12.4	磷肥分析概述	159
12.5	磷肥分析试液的制备	160
12.6	磷矿石中全磷的测定	163
12.7	普通过磷酸钙的分析	165
12.8	钙镁磷肥的分析	167



---

12.9	钾肥的分析	168
<b>13</b>	<b>工业污染监测</b>	<b>170</b>
13.1	概述	170
13.2	工业废气的采集	171
13.3	工业废气中二氧化硫的测定	172
13.4	工业废气中氮氧化物的测定	174
13.5	工业废水的采取	176
13.6	工业废水中铬的测定	178
13.7	工业废水中铅的测定	179
13.8	工业废水中镉的测定	181
13.9	工业废水中氟化物的测定	182
13.10	工业废水中生物化学需氧量的测定	184
13.11	工业废水中化学需氧量的测定	187
<b>14</b>	<b>有机定量分析</b>	<b>189</b>
14.1	有机氮含量测定	190
14.2	有机物中卤素含量测定	192
14.3	烯基化合物含量测定	196
14.4	醇含量的测定	199
14.5	酚含量的测定	202
14.6	醛酮含量的测定	204
14.7	羧酸含量的测定	205
14.8	酯含量的测定	207
14.9	胺含量的测定	209
14.10	糖的测定	213
<b>15</b>	<b>石油产品分析</b>	<b>218</b>
15.1	油品基本理化性质的测定	218
15.2	油品蒸发性能的测定	226
15.3	油品腐蚀性能的测定	230
15.4	油品其他性能的测定	237
<b>16</b>	<b>农药分析</b>	<b>245</b>
16.1	商品农药采样方法	245
16.2	农药理化性状分析	246
16.3	农药有效成分分析	256
16.4	常用农药分析实例	270

---

附 表	279
附表 1 常用酸碱的相对密度和浓度	279
附表 2 弱酸和弱碱的离解常数	279
附表 3 难溶化合物溶度积	280
附表 4 常用缓冲溶液的配制	283
附表 5 国际相对原子质量表	283
参考文献	285

# 1 绪 论

## 1.1 工业分析化学的内容、任务和特点

工业分析化学是分析化学在工业生产中的应用。工业分析化学是研究工业生产中的原料、辅助材料、中间产品或者反应过程中变化着的物料、最终产品、副产品以及生产中各种废物的化学组成的分析方法及有关理论的一门学科。它的作用除了完成包括资源勘探、原材料选择、生产过程控制、产品质量检验以及环境保护等一系列分析测试任务外，工业分析化学还作为一种重要手段参与到科技创新、技术革新和新工艺探索过程中，并且承担着工艺评价、产品质量评价和环境评价等适应现代工业规范化、标准化生产与管理的重任。工业分析化学在国民经济许多生产部门中起着指导、促进和参与管理的重要作用。

工业分析化学是在掌握分析化学基本原理的基础上，研究从原料、中间产品到成品的一系列复杂物质的测定过程。其中包括液态、固态和气态物质的测定；从含量方面讲，包括常量组分和微量组分的测定；从对象方面讲，包括无机分析和有机分析；按测定方法来分，包括化学分析和仪器分析；按生产过程的要求，分快速分析和标准分析以及介于两者之间的标类分析。

工业分析化学的对象统称工业物料。工业物料成分往往比较复杂，干扰因素较多。在工业分析化学中必须考虑消除各种杂质的干扰。另外，工业物料的数量往往很大，有的大到成千上万吨，并且固体物料往往不均匀。为获得代表全部物料的平均试样，正确采样是工业分析化学的重要环节。

测定一般在溶液中进行，固体物料如矿石等一般不是很容易溶解的，有的需要采用熔融、烧结等办法制备分析溶液。正确制备试液，也是工业分析化学的重要环节。

测定方法根据不同需要分为标准分析法、标类分析法和快速分析法。

标准分析法是十分准确可靠的方法，它是由国家科学技术委员会或有关主管部门审核、批准并作为法律公布施行的，简称“国标”或“部标”。标准分析法对分析的各种条件和制度（如取样的方法和试剂规格与配制）都有严格规定。仲裁分析或要求准确度较高的分析，均应采用标准分析法。

标类分析法是标准分析法以外的其他准确测定方法的统称，也必须有较高的准确度。它是因化验室设备、条件以及测定人员的熟练情况等而设定的接近于标准分析法的同一类方法。一般来讲，标类法比标准分析法过程要简便些，但必须有分析人员严谨科学的分析判断和精密熟练的技能技巧来保证具有较高的准确度。标类分析法测定结果，可作为工艺计算、成本核算和产品质量评定的依据。

快速分析法主要是讲求时效性，常用于生产过程控制分析，其准确度要求可略低一些。如纯氧顶吹转炉炼钢，冶炼时间仅几十分钟，需要在很短时间内测定出炉内钢的成

分,就必须进行快速的“炉前分析”。快速分析结果不作为工艺计算、成本核算及产品质量评定的依据。快速分析要求分析方法简捷方便、省时可靠,要求分析人员有一定的测定经验和熟练的操作技能。另外,快速分析法常常不是固定不变的,常因操作者的经验、水平和技能而不断地向简化和快速方面发展。快速分析虽然对准确度的要求略低一些,但从某种意义上讲,对分析人员水平和经验的要求还是比较高的。

工业分析化学的允许误差又叫公差。在标准分析法中一般都注明相应的允许误差。几次平行测定的平均值的绝对偏差不得超过允许误差,否则,结果不合格,须重新测定。

对于那些要求报出准确结果的分析测定,如对批量原材料和批量产品的测定,分析结果对产品质量评价和在经济利益方面有重大影响的测定以及对有争议的结果的复核及仲裁分析等,一般应进行多次测定(10次以内),对所得数据进行分析比较和合理取舍,采用有限数据的统计处理办法,最终报出合理可靠的分析结果。

工业分析化学门类众多、内容广泛、对象复杂多变、测定方法千差万别,是一门融化学、物理、物理化学、电子技术及数理统计等理论为一体的综合应用学科。对工业分析化学的学习和研究,一般采用以典型物料带动一般物料的分析测定方法,在分析理论指导下进行大量的实际测定,积累经验、触类旁通,最终达到灵活运用、熟能生巧、融会贯通的目的。

## 1.2 误差产生的原因和减免方法

在定量分析中,要求测定结果具有一定准确度,因为不准确的结果会导致产品报废、资源浪费,甚至在科学上得出错误的结论。但是客观存在的真实值是不可能绝对准确地测知的。同其他测量方法一样,在分析化学中尽管采用最先进精密的仪器,分析方法十分可靠,用最熟练的分析人员对同一样品进行多次重复测定,其结果也不尽相同。这说明误差是客观存在、不可避免的。研究误差的目的首先是了解误差产生的原因和规律性,以便在有限次的测定中尽量采取措施减小误差,然后对所得数据进行归纳取舍等一系列分析处理,最终得出合理的结果。

### 1.2.1 误差的表示方法

#### 1.2.1.1 准确度

准确度是指测定结果与真实值之间的接近程度。结果越接近真实值,准确度越高。准确度是用绝对误差或相对误差的大小来表示的。 $x_i$ 表示实测值, $x_T$ 表示真值,则

$$\text{绝对误差} = x_i - x_T \quad (1-1)$$

$$\text{相对误差} = \frac{x_i - x_T}{x_T} \quad (1-2)$$

负值为负误差,说明测定结果低于真实值。误差的绝对值越小表示准确度越高。

相对误差是表示绝对误差在测定数值中所占的百分率,用它表示准确度比绝对误差更客观合理。

#### 1.2.1.2 精密度

精密度是指几次平行测定结果之间互相接近程度,也即个别值与平均值之间的接近程

度。精密度的用绝对偏差或相对偏差的大小来表示的。 $x_i$  为个别值,  $\bar{x}$  为平均值, 则

$$\text{绝对偏差} = x_i - \bar{x} \quad (1-3)$$

$$\text{相对偏差} = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \quad (1-4)$$

精密度一般不计正、负。用相对偏差表示精密度更加客观合理。

【例 1】某铁矿石含铁为 25.00%，今进行三次测定，结果为：第一次 24.96%，第二次 25.02%，第三次 25.05%，分别计算测定结果的准确度和精密度。

$$\text{解 测定结果平均值 } x = \frac{24.96 + 25.02 + 25.05}{3} \% = 25.01\%$$

则

准确度	精密度
第一次: $\frac{24.96 - 25.00}{25.00} = -0.16\%$ ;	$\frac{24.96 - 25.01}{25.01} = 0.2\%$ ;
第二次: $\frac{25.02 - 25.00}{25.00} = 0.08\%$ ;	$\frac{25.02 - 25.01}{25.01} = 0.04\%$ ;
第三次: $\frac{25.05 - 25.00}{25.00} = 0.2\%$ ;	$\frac{25.05 - 25.01}{25.01} = 0.16\%$ ;
平均值: $\frac{25.01 - 25.00}{25.00} = 0.04\%$ 。	

### 1.2.1.3 准确度与精密度之间的关系

图 1-1 为甲乙丙丁四人对同一样品的分析结果。可以看出：甲的准确度和精密度较高；乙的精密度更高但准确度较低；丙的准确度和精密度都低；丁的准确度看似较高，但这是碰巧得到的，因其精密度太差，其结果根本不可靠。

因此可以说：高精密度是获得高准确度的先决条件。但高精密度不一定能保证高准确度。

### 1.2.1.4 公差

国家及有关主管机构对一些重要的产品质量鉴定制定了统一的标准方法，称为“国家标准”和“部颁标准”。同时还规定了分析的“允许误差”，也称“公差”。如果测定结果超出公差范围，则必须重新测定。公差的制定很严格，是经若干单位多次平行测定，并将所得数据集中起来统计处理后制定出来的。

下面是原冶金部部颁标准“镁化学分析方法”中规定测定铁含量的公差（用绝对误差表示）：

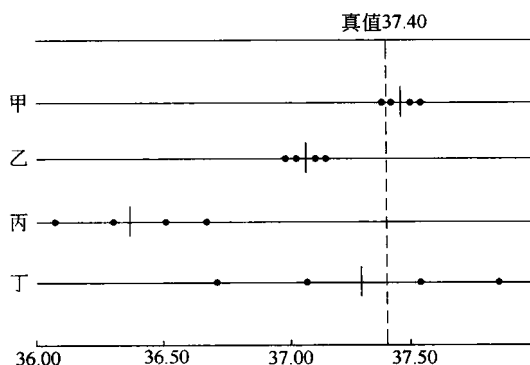


图 1-1 甲乙丙丁四人对同一样品分析结果  
(· 为个别值；| 为平均值)

铁含量 $w(\text{Fe}) / \%$	公差 / %
< 0.02	0.001
0.02 ~ 0.04	0.006
> 0.04	0.008

## 1.2.2 误差产生的原因及减免误差的方法

产生误差的原因很多，归纳起来主要分为两类，即系统误差和偶然误差。

### 1.2.2.1 系统误差

在测定过程中，由于某种固定原因所造成的误差称为系统误差。这类误差的特点是具有单向性、重现性和可查性。图 1-1 中乙的测定就有明显的系统误差。系统误差按产生的途径分为下面四种：

(1) 方法误差。由于分析方法不够完善造成的误差。如在重量分析中，因沉淀物有少量溶解损失造成的误差；指示剂选择不当造成终点误差过大等等均属方法误差。

(2) 试剂误差。试剂不纯，蒸馏水不纯，即试剂中有固定干扰离子存在所引起的误差。

(3) 仪器误差。由于分析仪器本身缺陷所造成的误差。如天平两臂不等长，砝码质量不标准，滴定管的刻度不准确等。

(4) 操作误差。由于操作者的主观原因造成的误差，如对终点颜色判断有差异，有人偏深、有人偏浅等。如果因操作错误产生错误结果不能叫操作误差，只能叫过失误差，不属于系统误差范畴。

对于系统误差的减免，可采用以下几种办法：

(1) 对照试验。即用标准试样对照测定或用另一种分析方法对照测定或者用另外的人员进行对照测定。对照试验可以全面检查系统误差。

(2) 空白试验。即在不加试样情况下，按照试样分析手续进行同样分析测定，所得结果称为空白值，从试样分析结果中扣除空白。空白试验可检查试剂或器皿带进杂质所产生的误差。

(3) 校正仪器。仪器不准确所引起的误差可通过校正仪器加以消除。

### 1.2.2.2 偶然误差

在测定过程中，由于一些难于控制、无法避免的偶然因素所造成的误差称为偶然误差。

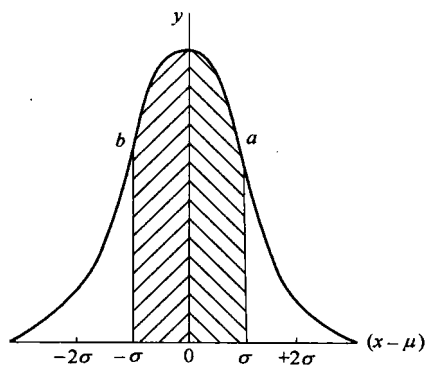


图 1-2 偶然误差的正态分布曲线

偶然误差的方向、大小都不固定，譬如测定过程中温度、气压的变化，灰尘和空气中一些杂质的影响，操作者读取天平和滴定管读数时最后一位数估计不准等等都会造成数据的波动，形成偶然误差。图 1-1 中甲乙两人各自的测定结果都不是完全一致，都有微小差异，属于偶然误差。偶然误差客观存在，但是产生的原因无从查找，因而又叫不可查误差。

偶然误差的大小决定了分析结果精密度的高低。虽然偶然误差无法通过校正等办法予以消除，

但它的出现服从统计规律，即正态分布规律。这一规律可用形如图 1-2 的正态分布曲线表示。

图中  $x - \mu$  表示偶然误差， $x$  为个别值， $\mu$  为总体平均值， $y$  为误差出现的概率密度， $\sigma$  为总体标准偏差（以上定义见后）。这一分布规律是大量数据（上百次测定）宏观统计结果。由图可见：

(1) 数值相等符号相反的误差出现的机会相等。如图中当误差为  $\sigma$  时，其概率密度为  $\sigma a$ ；误差为  $-\sigma$  时，其概率密度为  $-\sigma b$ ，而  $\sigma a = -\sigma b$ 。另外，误差在  $0 \sim \sigma$  区间内出现的概率（称为区间概率）为曲边形面积  $0\sigma ay$ ；误差在  $0 \sim -\sigma$  范围内出现的区间概率为曲边形面积  $0(-\sigma)by$ ，两曲边形面积相等。即绝对值相等的误差，其区间概率相等。这一特性可称之为偶然误差的对称性。

(2) 小误差出现的概率比大误差出现的概率大。计算表明，误差在  $0 \sim \sigma$  区间的区间概率为 34.15%（即  $0\sigma ay$  曲边形面积占整个曲线所围成的曲边形面积的 34.15%）；而误差在  $\sigma \sim 2\sigma$  区间的区间概率仅为 13.60%。即误差越小，其区间概率越大。这一特性可称之为偶然误差的峰值性。

由此可见，偶然误差是有规律可循的。首先，小误差出现的概率大，大误差出现的概率小；其次，只要测定次数足够多，取其平均值，便可使偶然误差正负抵消，得到准确结果。

### 1.3 偶然误差的正态分布和区间概率

#### 1.3.1 偶然误差的正态分布曲线

对某铁矿石进行 30 次平行测定，所得结果在 24.4% ~ 25.3% 之间，平均值  $\bar{x} = 24.8\%$ 。今按组距  $\Delta S = 0.10\%$  分组，共分为 10 组，每组内的数据数称为频数  $n_i$ ，频数与总数据数  $n$  之比  $n_i/n$  称为概率。概率除以组距，得到概率密度  $y$ ，即

$$y = \frac{n_i}{n \cdot \Delta S} \quad (1-5)$$

将上述数据归类整理，结果列于表 1-1。

表 1-1 数据分布表

组号	分组/%	频数 $n_i$	概率 $\frac{n_i}{n}$	概率密度 $\frac{n_i}{n \cdot \Delta S}$
1	24.35 ~ 24.45	1	0.033	0.33
2	24.45 ~ 24.55	2	0.067	0.67
3	24.55 ~ 24.65	2	0.067	0.67
4	24.65 ~ 24.75	4	0.133	1.33
5	24.75 ~ 24.85	8	0.267	2.67
6	24.85 ~ 24.95	6	0.200	2.00
7	24.95 ~ 25.05	3	0.100	1.00
8	25.05 ~ 25.15	2	0.067	0.67
9	25.15 ~ 25.25	1	0.033	0.33
10	25.25 ~ 25.35	1	0.033	0.33

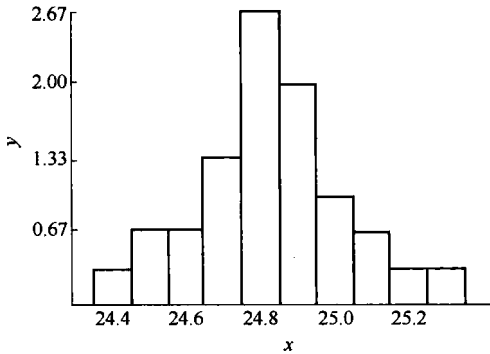


图 1-3 概率密度直方图

以概率密度  $y$  为纵坐标，测量值  $x$  为横坐标。在横坐标上框出相应的组值范围，即得如图 1-3 所示的概率密度直方图。图中各直方上端中点所对应的横坐标值为各组的组平均值。每个直方的面积，代表各组数据在总数据中所占比例即概率。组平均值越接近总平均值 (24.8%)，其直方面积越大，概率也就越高。总平均值所在的那个组，其概率最高。连接各直方上端中点，所得连线即是正态分布曲线的轮廓图 (图中未画出)。

如果测定次数无限多、分组无限细，可得到概率密度曲线为一条平滑的正态分布曲线，见图 1-4。该曲线对应的方程称为正态分布方程

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{[x-\mu]^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1-6)$$

式中  $y$ ——概率密度；  
 $x$ ——个别测定值；  
 $\mu$ ——总体平均值；  
 $\sigma$ ——总体标准偏差

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \mu)^2}{n}} \quad (1-7)$$

$x_i$ ——个别测量值；  
 $n$ ——测定次数。

式中， $\sigma$  又叫方差，是正态分布曲线两拐点所对应的横坐标之值。见图 1-4， $\sigma_1$  较小，数据集中，曲线瘦高； $\sigma_3$  大，数据分散，曲线矮胖。 $\sigma$  常用来表示测量结果的精密度， $\sigma$  越小精密度越高。如果是有限次测定，用样本平均值  $\bar{x}$  代值  $\mu$ ，以自由度  $f = n - 1$  代替  $n$ ，计算出的标准偏差称为样本标准偏差，用  $S$  表示

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (1-8)$$

式中， $S$  常用来表示有限次测定结果的精密度，用它比用相对偏差更能反映数据的离散情况，更加客观合理。 $S$  越小精密度越高。

### 1.3.2 偶然误差的区间概率

从图 1-4 看出，总体标准偏差 (即精密度)  $\sigma$  值不同的各种数据其正态分布曲线形状也不同。从正态分布方程式 (1-6) 分析可知，方程中除变量  $x$ 、 $y$  外，还有参量  $\sigma$  和  $\mu$ 。不同数据描绘的

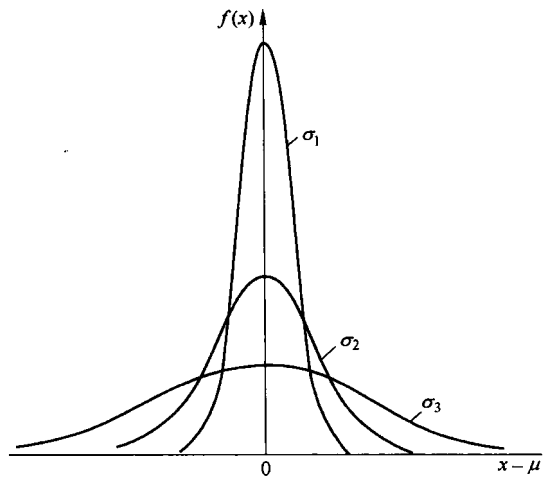


图 1-4  $\sigma$  值不同的正态分布曲线 ( $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$ )



正态分布曲线将因  $\sigma$  和  $\mu$  不同而形态各异, 偶然误差的区间概率也将因曲线形状不同而千差万别。为统一起见, 将参变量  $\sigma$ 、 $\mu$  合并到自变量中, 引入新的自变量  $u$ , 设

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (1-9)$$

代入式 (1-6), 正态分布方程变换为

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) \quad (1-10)$$

从式 (1-9) 得  $dx = \sigma du$

分别乘以式 (1-10) 两边得

$$f(x) dx = \frac{du}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) = \Phi(u) du$$

则

$$y = \Phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}} \quad (1-11)$$

即得到关于  $y - u$  的正态分布方程, 称为标准正态分布方程。各种测定, 只要

测定次数很多 (无限次), 不管相互间  $\sigma$  和  $\mu$  值如何不同, 代入式 (1-11) 后所描绘出的曲线其形状都一样, 都合而为一条形如图 1-5 的标准曲线, 称为标准正态分布曲线。

概率密度的区间积分结果 (即区间面积), 便是偶然误差在该区间出现的概率。显然

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(u) du = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{2}} du = 1 \quad (1-12)$$

而在区间  $-\sigma \sim \sigma$  内 (即  $u$  为  $-1 \sim 1$ ) 积分

$$\int_{-1}^{+1} \Phi(u) du = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-1}^{+1} e^{-\frac{u^2}{2}} du = 0.683 \quad (1-13)$$

式 (1-13) 表明, 对于任何测定, 只要是无限次测定 (前提条件), 无论其  $\sigma$  和  $\mu$  值如何不同, 但偶然误差在  $-\sigma \sim \sigma$  区间出现的概率都是一样的, 都为 68.3%。同样, 偶然误差在  $-2\sigma \sim 2\sigma$  区间 ( $u$  值为  $-2 \sim 2$ ) 出现的概率为 95.5%, 偶然误差在  $-3\sigma \sim 3\sigma$  区间 ( $u$  值为  $-3 \sim 3$ ) 出现的概率为 99.7%。也就是说进行 1000 次测定, 偶然误差超过  $\pm 3\sigma$  的只有三次。以上讨论的就是偶然误差的统计规律, 对任何无限次的测定均适用。

## 1.4 有限数据的统计处理

### 1.4.1 偶然误差的 $t$ 分布

对于有限次测定, 偶然误差当然不属于标准正态分布。对其分布规律的研究, 英国化学家 W. S. Gosset 提出了以  $t$  代  $u$  的解决办法。  $t$  定义为

$$\pm t = \frac{\bar{x} - \mu}{S/\sqrt{n}} = \frac{\bar{x} - \mu}{S} \sqrt{n} \quad (1-14)$$

以概率密度  $y$  为纵坐标,  $t$  为横坐标, 便得到类似于正态分布的  $t$  分布曲线 (图 1-6)。曲线中自由度  $f = n - 1$ 。  $f$  为参变数, 曲线因  $f$  值不同各异。  $f$  大则曲线瘦高,  $f$  小则曲线

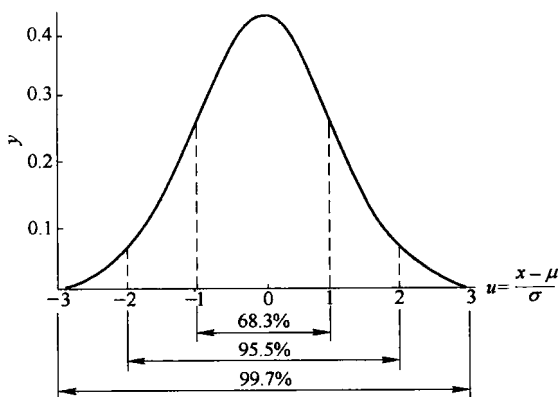


图 1-5 标准正态分布曲线