

中等专业学校教学用书

冶金工业分析

乐俊时 主编



ZHONGDENG
ZHUANYE
XUEXIAO
JIAOKUE
KONGSHU

冶金工业出版社

中等专业学校教学用书

冶金工业分析

长沙工业高等专科学校 乐俊时 主编

北京

冶金工业出版社

1998

图书在版编目 (CIP) 数据

冶金工业分析/乐俊时主编. -北京:冶金工业出版社. 1998. 6

中等专业学校教学用书

ISBN 7-5024-2119-X

I. 冶… II. 乐… III. 冶金工业-金属分析-专业学校-教材 IV. TF03

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 22757 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

北京东茶坞印刷厂印刷; 冶金工业出版社出版; 各地新华书店发行

1998 年 6 月第 1 版, 1998 年 6 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 16.25 印张; 389 千字; 246 页; 1-1000 册

20.50 元

前 言

本书是根据“冶金、有色系统中等专业学校教材出版规划”要求和有色系统中等专业学校分析化学专业《工业分析》课程教学大纲编写的。

本书侧重矿石原料和钢铁的工业分析，兼顾有色金属和合金分析等内容。在分析方法选择上，以介绍国标或部标方法为主，也选入一些当前生产中广泛采用的成熟的快速各类分析方法，同时吸收了近年来国内推出的新成果。

本书注重基本原理和测定条件的阐述，重视分析步骤的剖析。全书注重在不同条件下元素的存在形式，为首次出现的矿物名称加注分子组成，对每种有机试剂尽量列出构造式，以期学生巩固基础知识，培养分析问题和解决问题的能力。本书叙述简明扼要，文字深入浅出，选用的方法具有实用性、可靠性和先进性。

本书由长沙工业高等专科学校乐俊时主编。全书共七章（附实验部分），其中第一、二、四（4-1、4-9~4-12、4-14）、七章由乐俊时编写；第三章由本溪冶金高等专科学校刘绍勋编写；第四章（4-2~4-8、4-13）由乌鲁木齐有色金属工业学校张洪铭编写；第五章由重庆钢铁高等专科学校杨升兰编写；第六章由太原冶金工业学校余习华编写。

限于编者水平，书中难免有疏漏和错误，恳请广大读者批评指正。

编 者

目 录

1 绪 论	1
1.1 冶金工业分析研究对象和发展方向	1
1.2 冶金工业分析特点和方法分类	1
1.3 标准物质	2
1.4 分析结果的表示方法	4
1.4.1 被测组分报出形式	4
1.4.2 分析结果的表示方法	4
习题与思考题	7
2 干扰的消除方法	8
2.1 干扰消除和富集在冶金工业分析中的重要性	8
2.2 沉淀分离法	9
2.2.1 沉淀为难溶无机物的分离法	9
2.2.2 利用有机沉淀剂的分离法	12
2.2.3 共沉淀分离法	14
2.3 溶剂萃取分离法	16
2.3.1 萃取过程本质	16
2.3.2 萃取体系的组成	21
2.3.3 重要萃取体系	22
2.3.4 萃取条件的选择	24
2.3.5 螯合萃取剂简介	27
2.3.6 萃取分离操作	28
2.4 离子交换分离法	30
2.4.1 离子交换剂的分类和结构	30
2.4.2 离子交换树脂的性质	32
2.4.3 离子交换作用基本原理	32
2.4.4 柱上交换和洗脱	34
2.4.5 离子交换的柱上操作	34
2.4.6 离子交换分离法应用示例	35
2.5 色层分离法	36
2.5.1 纸上色层分离法	36
2.5.2 纸上色层分离法应用示例	37
2.6 挥发和蒸馏分离法	38
2.6.1 蒸馏分离法	38
2.6.2 挥发分离法	38
2.6.3 升华分离法	38
2.7 掩蔽与解蔽	39

2.7.1	掩蔽反应类型	39
2.7.2	影响掩蔽效果的因素	40
2.7.3	掩蔽剂的选择原则	40
2.7.4	常用的掩蔽剂	40
2.7.5	解蔽及解蔽剂	42
	习题与思考题	43
3	钢铁分析	44
3.1	概述	44
3.1.1	钢种分类	44
3.1.2	钢种牌号表示方法	45
3.1.3	钢铁中化学元素存在形式	46
3.2	钢铁试样的采取与制备	46
3.2.1	生铁试样的采取与制备	47
3.2.2	钢样的采取与制备	48
3.2.3	试样采取与制备注意事项	49
3.3	钢铁试样的分解	49
3.3.1	试样分解的一般要求	49
3.3.2	钢铁试样分解方法	50
3.4	碳的测定	51
3.4.1	概述	51
3.4.2	常用测定方法综述	52
3.4.3	燃烧-气体容积法	52
3.4.4	乙醇-乙醇胺非水滴定法	54
3.5	硫的测定	56
3.5.1	概述	56
3.5.2	常用测定方法综述	56
3.5.3	燃烧-碘滴定法	57
3.6	磷的测定	59
3.6.1	概述	59
3.6.2	常用测定方法综述	59
3.6.3	氟化铵(钠)-氯化亚锡光度法	59
3.7	硅的测定	62
3.7.1	概述	62
3.7.2	常用测定方法综述	62
3.7.3	草酸-硫酸亚铁硅钼蓝光度法	62
3.8	锰的测定	64
3.8.1	概述	64
3.8.2	常用测定方法综述	65
3.8.3	过硫酸铵-硝酸银氧化滴定法	65

3.8.4	高碘酸钾光度法	67
3.9	铬的测定	67
3.9.1	概述	67
3.9.2	常用测定方法综述	68
3.9.3	过硫酸铵-莫尔盐滴定法	68
3.9.4	二苯基碳酰二肼光度法	71
3.10	钒的测定	72
3.10.1	概述	72
3.10.2	常用测定方法综述	72
3.10.3	高锰酸钾氧化-莫尔盐滴定法	73
3.10.4	钼试剂-氟仿萃取光度法	74
3.11	镍的测定	75
3.11.1	概述	75
3.11.2	常用测定方法综述	76
3.11.3	丁二酮肟直接光度法	77
3.12	钨的测定	78
3.12.1	概述	78
3.12.2	常用测定方法综述	78
3.12.3	辛可宁重量法	79
3.12.4	硫氰酸盐光度法	79
3.13	钼的测定	80
3.13.1	概述	80
3.13.2	常用测定方法综述	81
3.13.3	硫氰酸盐光度法	81
3.14	钛的测定	83
3.14.1	概述	83
3.14.2	常用测定方法综述	84
3.14.3	二安替比林甲烷光度法	85
3.15	硼的测定	86
3.15.1	概述	86
3.15.2	常用测定方法综述	87
3.15.3	次甲基蓝-二氯乙烷萃取光度法	88
3.16	稀土总量测定	90
3.16.1	概述	90
3.16.2	测定方法综述	93
3.16.3	草酸盐重量法	94
3.16.4	偶氮氯膦Ⅲ光度法	94
	习题与思考题	95
4	矿石分析	97

4.1	概述	97
4.2	矿石试样的采集和制备	98
4.2.1	试样的采集	98
4.2.2	试样的制备	99
4.3	矿石试样的分解	102
4.3.1	湿法分解法	102
4.3.2	干法分解法	104
4.4	铁的测定	106
4.4.1	概述	106
4.4.2	铁的测定方法综述	106
4.4.3	三氯化钛还原-重铬酸钾滴定法	109
4.5	锰的测定	110
4.5.1	概述	110
4.5.2	硝酸铈氧化-莫尔盐滴定法	111
4.6	铜的测定	112
4.6.1	概述	112
4.6.2	碘氟快速法	115
4.6.3	氨性底液极谱法	116
4.6.4	原子吸收光谱法	116
4.7	铅的测定	117
4.7.1	概述	117
4.7.2	EDTA 滴定法	119
4.7.3	盐酸底液极谱法	120
4.8	锌的测定	120
4.8.1	概述	120
4.8.2	EDTA 滴定法	122
4.8.3	氨性底液极谱法	123
4.9	锡的测定	124
4.9.1	概述	124
4.9.2	碘量法	126
4.9.3	PV-CTAB 光度法	128
4.10	钨的测定	129
4.10.1	概述	129
4.10.2	硫氰酸盐光度法	131
4.10.3	钨酸铵灼烧重量法	132
4.11	钼的测定	133
4.11.1	概述	133
4.11.2	硫氰酸盐光度法	136
4.12	铋的测定	138

4.12.1	概述	138
4.12.2	硫脲光度法	139
4.13	金和银的测定	140
4.13.1	概述	140
4.13.2	金银测定方法简介	147
4.14	矿石的物相分析	151
4.14.1	概述	151
4.14.2	铜矿石物相分析	152
4.14.3	锰矿石物相分析	153
	习题与思考题	155
5	硅酸盐分析	157
5.1	概述	157
5.1.1	硅酸盐的种类及组成	157
5.1.2	硅酸盐分析项目及其意义	157
5.2	硅酸盐试样的分解	158
5.2.1	溶解法	158
5.2.2	熔融法	159
5.3	硅酸盐系统分析	160
5.3.1	经典系统分析	160
5.3.2	快速系统分析	162
5.4	硅酸盐中主要成分测定方法	164
5.4.1	SiO ₂ 的测定	164
5.4.2	二氧化物的测定	168
5.4.3	CaO 与 MgO 的测定	171
5.4.4	MnO 的测定	172
5.4.5	P ₂ O ₅ 的测定	172
5.4.6	水分和灼减的测定	173
	习题与思考题	175
6	有色金属与有色合金分析	177
6.1	概述	177
6.1.1	常用有色金属与合金的分类	177
6.1.2	取样与制样	178
6.2	铜及铜合金分析	179
6.2.1	试样的分解	179
6.2.2	铜的测定	179
6.2.3	铅的测定	180
6.2.4	锡的测定	181
6.2.5	锌的测定	181
6.2.6	铜合金中其他元素测定简介	182

6.3 铝及铝合金分析	183
6.3.1 硅的测定	183
6.3.2 铜的测定	183
6.3.3 铁的测定	184
6.3.4 镁的测定	184
6.3.5 铝合金中其他成分测定介绍	184
6.4 轴承合金分析	184
6.4.1 概述	184
6.4.2 轴承合金试样分解	185
6.4.3 铅的测定	185
6.4.4 锡的测定	186
6.4.5 锑的测定	186
6.4.6 铜的测定	186
6.4.7 铁和碲的测定	186
习题与思考题	187
7 分析方法的选择和分析步骤的拟定	188
7.1 分析方法的选择	188
7.2 分析程序的确定	188
7.2.1 确定分析项目	188
7.2.2 分析程序的拟定	189
7.2.3 方法准确度检验	191
7.3 分析化学文献	192
7.3.1 分析化学文献的分类	192
7.3.2 分析化学文献的查阅	192
7.3.3 分析化学文献简介	192
实验部分	194
实验一 钢铁中总碳量的测定——气体容积法	194
实验二 钢铁中总碳量的测定——乙醇-乙醇胺非水滴定法	200
实验三 钢铁中硫的测定——燃烧碘量法	203
实验四 钢铁中硅的测定——硅钼蓝光度法	207
实验五 钢铁中磷的测定——磷钼蓝光度法	209
实验六 钢铁中锰的测定—— NaAsO_2 - NaNO_2 滴定法	210
实验七 钢铁中铬的测定—— $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ - $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 滴定法	212
实验八 钢中钒的测定——钒试剂萃取光度法	216
实验九 钢中镍的测定——丁二酮肟直接光度法	218
实验十 钢中钨的测定——硫氰酸盐光度法	220
实验十一 钢中钛的测定——二安替比林甲烷光度法	221
实验十二 铁矿石中全铁的测定—— SnCl_2 - TiCl_3 还原- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定法	223
实验十三 矿石中锰的测定—— NH_4NO_3 氧化- $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 滴定法	224

实验十四	矿石中铜的测定——碘氟快速滴定法	225
实验十五	矿石(不含钡)中铅的测定——EDTA 滴定法	226
实验十六	矿石中锌的测定——EDTA 滴定法	227
实验十七	矿石中铜锌极谱法连续测定	228
实验十八	矿石中锡的测定——碘滴定法	229
实验十九	矿石中钨的测定——硫氰酸盐光度法	231
实验二十	矿石中钼的测定——硫氰酸盐光度法	232
实验二十一	矿石中铋的测定——硫脲光度法	233
实验二十二	硅酸盐系统分析	234
实验二十三	铜合金中锡的测定——EDTA 滴定法	238
实验二十四	铝合金中铜的测定——BCO 光度法	238
实验二十五	轴承合金中铈的测定—— KMnO_4 滴定法	239
附 录		
附录 1	一些特殊实验用品的制备	241
附录 2	铂器皿使用规则	242
附录 3	常用熔剂性质、用量及适用范围	243
附录 4	常用酸及氨水的密度和浓度	244
附录 5	光度分析测定波长的选择范围	244
附录 6	常用国产离子交换树脂主要性能	245
主要参考文献		246

1 绪 论

1.1 冶金工业分析研究对象和发展方向

冶金工业分析是分析化学在生产实际应用中的一个分支学科。它研究冶金工业中涉及到的各类物料组成的分析测试方法及相关理论。

冶金工业分析是整个冶金生产过程中的一个重要组成部分。在矿山勘探中,需要完成许多简项分析和全分析,以便掌握元素的赋存状态及共生元素情况,确定品位和开采价值,从而制订出合理的开采方案;在选矿和冶炼工艺过程中,需要定时取样完成控制分析,指导生产过程按预定的方案进行;生产用的各种原材料及辅助材料和生产出来的成品,都需要按规定进行理化检测,为生产工艺提交参数或确定成品等级。此外,在矿产资源的综合利用、新工艺、新产品的试验或试制以及环境污染的防治等方面,也都离不开冶金工业分析。长期以来,工业分析已经为企业提高产品质量、保证工艺过程正常化、提高企业经济效益作出了重要贡献,被誉为冶金生产中的“眼睛”。

冶金工业涉及到的物料,种类繁多,成分和结构复杂,含量有高有低,要求分析的项目多种多样,采用的分析方法也要随试样的不同而有所变化。分析化学中的所有方法原理几乎都可以在冶金分析中找到应用的例证。

随着冶金工业的不断发展,分析对象和要求不断扩大和提高。从发展趋势看,要求对同一试样进行多种痕量组分的测定;还要求用极少量试样甚至不破坏试样进行多组分定量分析;要求尽可能进行现场分析;甚至要求不经采样进行遥控分析等等。针对这种势态,冶金工业分析必须力求提高方法的准确度、灵敏度和分析速度,探索自动分析和遥控分析技术。目前,在经典分析方法方面,如新的有机试剂的合成,某些仪器性能的改进,以及一些化学原理在分析化学中的引用等都取得了可喜的成就。在利用物理的以及物理化学的原理所开拓的新的仪器分析技术在冶金工业分析中的应用,这些年取得了长足的发展。如原子吸收光谱分析法和各种类型的极谱分析法在冶金企业中已经成为普及性的分析技术;等离子体原子发射多道光谱仪仅消耗 0.5mL 试液就可以在 30s 内完成 30~40 种元素的测定;电子探针技术可以对含 10^{-14} g 数量级的组分进行定量分析和结构分析;X-射线荧光光谱法不仅具有准确、快速特点,还具有非破坏性测定优点等等。作为即将从事冶金工业分析的学生,必须了解这种势态,拓宽自己的知识范围,以适应一日千里的发展形势。

尽管分析化学有了如此惊人的发展,但我国当前的工业分析中最基本、最积极的方法仍然是化学分析法,这是本教材的基础。

在学习本课程之前,学生必须牢固地掌握分析化学的基础知识和实验技能。在教学过程中,必须高度重视实验课教学,坚持理论联系实际,细心观察实验现象,严格操作规程,养成严谨的科学态度,提高分析问题和解决问题的能力。

1.2 冶金工业分析特点和方法分类

冶金工业分析的对象是多种多样的。由于分析对象不同,采用的分析方法也不尽相同。

一般说来,在符合生产要求的准确度的前提下,测定快速,操作简便,易于重复,是对工业分析方法的共同要求。

冶金工业的物料数量庞大,常以千百吨计。这些物料组成往往是不均匀的,而分析时又只能从中取出少量试样,所以正确采样是工业分析的首要步骤。

工业物料的组成是复杂的,大都含有多种杂质,因此,在选择分析方法时,须考虑到杂质的影响。在分析程序中应有分离或消除干扰的措施。

此外,在分析冶金物料之前,大多数情况下必须先将试样制成溶液。试样的分解是工业分析的重要环节。试样分解成功与否,对整个分析过程和测试结果都至关重要。试样分解方法的选择与被测物质的组成、被测组分的化学属性和后续的分析程序有着密切关系,对提高分析速度也具有举足轻重的作用。

综上所述,工业分析中应注意如下各项:

- (1)正确采样和制样,切实保证分析用的试样能够代表全部被检物料的平均成分;
- (2)选择适当的分解试样方法,以利于分析测定;
- (3)选择能够满足准确度要求的分析方法,重视消除共存元素的干扰;
- (4)在保证准确度的前提下,测试方法尽可能简单快速,易于重复。

工业分析中所采用的分析方法,按其在工业生产中所起的作用,主要可分为两类,即标类法和快速法。标类法通常是经典方法,分析程序比较复杂,操作要求严格,有较高准确度。这类方法用于测定原料及成品的化学组成,分析结果常作为工艺计算、财务核算和评定原料及产品质量的依据;这类方法也可用于验证分析和仲裁分析。快速法主要用在控制生产工艺过程中的重要工序,要求快速报出分析结果,以不失时机地指导工艺过程的顺利进行和工艺质量的提高。这类方法的准确度则允许在符合生产要求的限度内适当降低。从目前分析方法的发展趋势来看,标类法向快速化发展,快速法也向较高准确度方向发展,这两类方法的区别正在逐渐消失。有些方法既能保证准确度,操作又简便快速,既可作为标类法,也可作为快速法。

验证分析是以验证某项分析结果为目的的分析工作,所用方法往往在标类法中增添一些补充手续以提高准确度。仲裁分析是以解决争议为目的的分析,通常采用原分析方法,改由技术水准更高的人员来操作,必要时改用标类法或标准分析方法。

同一试样中某一组分的测定可以采用不同的方法。由于各种方法准确度不同,因此所得结果难免有出入,即使采用同一种方法,由于试剂规格、仪器精度的差异,分析结果也不尽相同。为使同一试样中的同一组分,不论由何单位何人员来测定,所得分析结果都在允许误差范围以内,统一分析方法是必要的。这就要求规定相当准确、可靠的方法作为标准分析方法,同时对分析程序中的各种条件作出严格的规定。这样的标准方法世界各国都是由国家选定和批准并加以颁布的。我国的标准分析方法,是由国家标准局或由各主管部门审核批准的,称为国家标准(简称国标,代号 GB)和部颁标准(冶金部颁标准代号 YB)。当然,标准方法也不是永久不变的,随着科学的发展,实验技术的进步,旧标准不断地被新标准代替。

1.3 标准物质

冶金工业分析测定对象是多样、复杂而多变的。面对这样的测定对象,为确保准确的测定结果,最好方法是尽可能使用标准物质和标准方法。

按照国际标准化组织的定义,所谓标准物质是具有一种或多种充分证实了的特性,用来校正测量器具、评定测量方法或给材料定值的物质或材料。

标准物质的品种很多,按技术特性可分为三类:

- (1)化学成分和纯度标准物质。如钢铁、合金、矿石、炉渣和基准试剂等标准物质;
- (2)物理化学特性标准物质。如燃烧热、pH 值、高聚物分子量等标准物质;
- (3)工程类标准物质。如橡胶、工程塑料的机械性能、电性能的标准物质。

冶金工业分析中使用的标准物质一般仅限于第一类,即化学成分和纯度标准物质,常用的有标样和基准试剂。

基准试剂是纯度极高的单质或化合物,至少相当于保证试剂(优级纯试剂或一级试剂,缩写 G.R.),更好些的是光谱纯试剂(缩写 S.P. 或 E.P.)。基准试剂由一般化学试剂提纯制得。

钢铁、合金、矿石和炉渣等标准物质习惯上叫作标准试样,简称标样。标样的研制过程比较复杂,一般需从社会要求调查开始,进行认真地设计和制备,由国内相关的科研单位或企业组织生产,其中某些主要组分的含量由有经验的分析人员用最可靠的方法测定出来,大量数据经数理统计处理得出准确可信的量值,发行后还要进行质量和效果的追踪调查。在标准试样的保证单中,除了指出这些主要组分的量值外,为了说明标准试样的化学组成,还注明各辅助元素的含量。在使用时必须注意区别这两种量值,不能把辅助元素含量当作十分准确的数据使用,即不能以这些数值作为标准。国家计量局早在 50 年代开始研制标准物质,现在冶金、机械、化工、地质、环保、建材和中科院等部门已研制出了近千种标准物质,门类也有数十种,特别是近几年来发展十分迅速。国家计量局还专设标准物质管理委员会,负责鉴定、审核标准物质的生产和发行。

标准物质在工业分析中的作用如下:

(1)作为参照物质使用。标准物质与试样进行平行分析,当标准物质得到的分析结果与证书给定值在规定限度内吻合时,则证明试样的测定结果也是可信的。此时分析方法可以得到认可。必须注意,选用的标准物质的基体和组成应与试样相类似。

(2)作为标准物质使用。用于仪器定标或标准溶液的标定(基准试剂还用于直接法配制标准溶液)。仪器在使用前或使用中,须用标准物质定标或制作校正曲线,才能给出正确的分析结果。

(3)作为已知试样用以发展新的测量技术和新的仪器。当测量用不同方法或不同仪器进行时,标准物质帮助我们判断测量结果的可靠程度。

有不少人主张使用基准试剂代替标准试样,尤其在光度测定法中绘制工作曲线似乎基准试剂更为方便,这种观点是错误的。正是由于工业试样组成的复杂性,分析结果将由于组成和结构等因素的差异而变得不可靠。由此可见,在冶金系统的工业分析中,标准试样比基准试剂更为重要。

使用标准试样时要注意下列各点:

(1)应选用基本组成与实际试样接近的标准试样,对基体效应明显的分析方法尤为重要。

(2)标准试样作为参照物质时,应选用与试样的被测组分含量相近的标样。用于检验方法的标样,其含量应落在方法的定量测定的范围内。

(3) 标样与试样应在同一条件下作平行分析。

(4) 根据测量方法的精度,选择相应等级的标准试样。

(5) 按标准物质证书的说明正确使用,防止标样使用时污染或混入杂质。

(6) 新的标样启用时,首先应该考核标准值的可靠性,发现可疑值应做上记号,不能投入使用。标样应妥善保管,防止锈蚀或变质。发现变质的标样及时停止使用。

1.4 分析结果的表示方法

1.4.1 被测组分报出形式

冶金工业分析中,被测组分以什么形式报出常依这种组分在试样中存在状态而定。例如,合金中的铁常用 Fe% 形式报出;而矿石中的铁一般以 $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ 形式报出。有时根据生产需要,铁矿石分析需要掌握全铁含量(包括各种存在形式的铁),其分析结果就用 TFe% 形式报出。又如硅酸盐(包括炉渣)分析,主要成分含量分别用 $\text{SiO}_2\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ 、 $\text{CaO}\%$ 、 $\text{MgO}\%$ 和 $\text{MnO}\%$ 表示。这种报出形式的理由是,硅酸盐本身就是 SiO_2 和金属氧化物的复合物,因此,用氧化物形式表示分析结果,在一定程度上反映了客观实在,便于检查分析结果的可靠性。显然,所有组分氧化物百分率的总和应为 100% 左右。

分析结果的报出形式还与试样聚集状态有关。气体试样中气体组分的分析结果常用体积百分比表示;液态试样的分析结果常用每升溶液中所含被测组分的质量来表示;固体试样的分析结果几乎全用被测组分的质量百分数来表示。气体和液态试样中痕量待测组分,其结果有时习惯用 ppm 或 ppb 表示。ppm 表示百万分之一;ppb 表示十亿分之一,这两种表示法已被取消。

分析结果的准确度应当与所用方法和测量的准确度相一致,即分析结果中只保留一位可疑数字。分析结果不仅说明被测组分含量的高低,还应表明分析结果的准确程度。

1.4.2 分析结果的表示方法

分析工作中最后一项任务是处理分析数据,即在校正系统误差、剔除错误的测量结果后,计算出结果可能达到的准确范围,即应算出分析结果中包含的随机误差(偶然误差)。首先要把数据加以整理,剔除由于明显的原因与其余的测得值相差甚大的那些数据。对于一些精度不甚高的可疑数据,则按照规定的检验方法决定取舍,然后计算数据的平均值和各数据对平均值的偏差、平均偏差与标准偏差,最后按照要求的置信度求出平均值的置信区间。

1.4.2.1 报导分析结果 报导分析结果要反映数据的集中趋势和分散性,一般用下列三项值:

测定次数 n

平均值 \bar{x} (反映集中趋势)

标准差 s (反映分散性)

例 测定某铁矿石试样中铁的含量,得结果为 37.45%、37.30%、37.20%、37.50%、37.25%,计算平均值、标准差、并报导分析结果。

解:

$$\bar{x} = \frac{37.45 + 37.30 + 37.20 + 37.50 + 37.25}{5} = 37.34\%$$

个别测量值的偏差 d_i 依次为:

+0.11, -0.04, -0.14, +0.16, -0.09

$$\text{标准差 } s = \sqrt{\frac{(0.11)^2 + (0.04)^2 + (0.14)^2 + (0.16)^2 + (0.09)^2}{5-1}}$$

$$= 0.13(\%)$$

分析结果报导如下:

$$n=5$$

$$\bar{x}=37.34\%$$

$$s=0.13\%$$

对有特殊要求的分析结果,应当进一步说明真实值可能落在范围,应将结果写成 $\bar{x} \pm s_x$ 。
 s_x 称为平均值的标准偏差,它是平均值精密度的衡量尺度。 s_x 可根据概率理论导出。

$$s_x = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

本例中

$$s_x = \frac{0.13}{\sqrt{5}} = 0.058(\%)$$

报告可写为:

$$\text{Fe}\% = 37.34 \pm 0.058(\%)$$

即 Fe 的含量在 37.28% ~ 37.40% 之间。

1.4.2.2 置信度和置信区间 分析结果在某一范围内出现的几率称为置信度,是人们作为判断的可信程度。包含真实值的可靠范围称为置信范围。置信度的高低应定得合适,置信度定得过高,虽然判断的失误小,但由于置信区间会变得过宽,往往实用意义不大。处理分析数据,通常取 95% 置信度,但并不固定不变,根据具体情况有时也取 90% 或 99% 等置信度。置信度确定后,置信区间的大小受测量次数 n 及标准偏差 s 所控制,要想缩小置信区间,就必须增加测量次数或提高测量精度。

$$\text{置信区间} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

式中 t 为置信系数,表 1-1 中列出不同置信度时常用的 t 值。

表 1-1 不同测定次数及不同置信度的 t 值

测定次数 n	置 信 度 (%)				
	50	90	95	99	99.5
2	1.000	6.314	12.706	63.657	127.032
3	0.816	2.920	4.303	9.925	14.089
4	0.765	2.353	3.182	5.841	7.453
5	0.741	2.132	2.776	4.604	5.598
6	0.727	2.015	2.571	4.032	4.773
7	0.718	1.943	2.447	3.707	4.317
8	0.711	1.895	2.365	3.500	4.029
9	0.706	1.860	2.306	3.355	3.832
10	0.703	1.833	2.262	3.250	3.690
11	0.700	1.812	2.228	3.169	3.581
12	0.687	1.725	2.086	2.845	3.153
∞	0.674	1.645	1.960	2.576	2.807

从一组测定数据求得 \bar{x} 和 s 后,根据所要求的置信度,由表 1-1 查得 t 值,即可计算平均值的置信区间。

例 测定铁矿石中铁的百分含量,报告如下:

$$\bar{x}=15.30 \quad s=0.10 \quad n=4$$

计算置信度为 90% 和 99% 的平均值的置信区间。

解:查表 1-1,置信度为 90% 时, $t=2.353$,故得平均值的置信区间:

$$\begin{aligned} \text{置信区间} &= \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 15.30 \pm \frac{2.353 \times 0.10}{\sqrt{4}} \\ &= 15.30 \pm 0.12(\%) \end{aligned}$$

就是说在 15.18~15.42 区间内包含真值的可能性是 90%。

查表 1-1,置信度为 99% 时, $t=5.841$,故可计算平均值的置信区间:

$$\begin{aligned} \text{置信区间} &= 15.30 \pm \frac{5.841 \times 0.10}{\sqrt{4}} \\ &= 15.30 \pm 0.29(\%) \end{aligned}$$

显然,置信度后者为高,但是置信区间也相应增大了,实际意义反而降低。

1.4.2.3. 可疑数据的取舍 实际工作中由于偶然误差的存在,测定数据有离散性,有时出现个别偏离较大的可疑数据(离群值),但又找不出引起过失的原因,这个可疑数据是否舍弃,应取慎重态度,既不能轻易地保留,也不能轻率地舍弃。很明显,把偏离较大、本来属于过失的数据无原则地保留下来,将影响平均值的可靠性;若把有一定偏离但仍属偶然误差范畴的数据轻率地舍去,表面上得到了精密度较好的结果,但这是不科学、不严肃的做法。

可疑数据处理的实质是区分偶然误差和过失的问题,可借助统计检验来判别。下面介绍一种处理这类可疑数据的规则,即 Q 检验。

当测定次数 $n=3\sim 10$ 时,根据所要求的置信度,按照下列步骤,检验可疑数据是否可以舍去。

- A 将各数据按递增的顺序排列 x_1, x_2, \dots, x_n ;
- B 求出最大与最小数据之差 $x_n - x_1$;
- C 求出可疑数据与其最邻近的数据之差 $x_n - x_{n-1}$ 或 $x_2 - x_1$;
- D 求出 Q 值

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \text{ (检验 } x_n \text{)}$$

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \text{ (检验 } x_1 \text{)}$$

E 根据测定次数 n 和要求的置信度(如 90%),查表 1-2,得出 $Q_{表}$ 值;

F 将 Q 与 $Q_{表}$ 相比,若 $Q \geq Q_{表}$,则为应弃去的可疑值,否则应予保留。

表 1-2 置信度 90% 时 $Q_{表}$ 值

n	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{90\%}$	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41

例 测定某石灰石样中 CaO 的含量(%).测定结果为 55.95、56.00、56.04、56.08 和