

※ 高等院校应用型化工人才培养丛书

化学工程与工艺 实验

邵 荣 许 伟 冒爱荣 郁桂云 © 编著

 华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

高等院校应用型化工人才培养丛书

化学工程与工艺实验

邵 荣 许 伟 冒爱荣 郁桂云 编著



 华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

化学工程与工艺实验/邵荣等编著. —上海: 华东理工大学出版社, 2010. 4

(高等院校应用型化工人才培养丛书)

ISBN 978-7-5628-2741-2

I. 化... II. 邵... III. 化学工程-化学实验-高等学校-教材 IV. TQ016

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 025222 号

高等院校应用型化工人才培养丛书

化学工程与工艺实验

编 著/邵 荣 许 伟 冒爱荣 郁桂云

策划编辑/周永斌

责任编辑/徐知今

责任校对/李 晔

封面设计/陆丽君

出版发行/华东理工大学出版社

地址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电话: (021)64250306(营销部) 64252253(编辑部)

传真: (021)64252707

网址: press.ecust.edu.cn

印 刷/常熟华顺印刷有限公司

开 本/787 mm×1092 mm 1/16

印 张/13.5

字 数/337 千字

版 次/2010 年 4 月第 1 版

印 次/2010 年 4 月第 1 次

印 数/1-3000 册

书 号/ISBN 978-7-5628-2741-2/TQ·149

定 价/28.00 元

(本书如有印装质量问题, 请到出版社营销部调换。)

前 言

化学工程作为物质和能源生产必需的基础工程技术,在未来社会发展中将占据不可动摇的重要地位。化工专业实验教学则是培养化工类创新人才的重要环节。

本书根据教育部化学工程与工艺学科教学指导委员会制订的化学工程与工艺本科专业实验教学的基本要求编写。强调了“打好专业基础、拓宽就业口径、增强实践能力、提高创新素质”这一指导思想,着力培养化学工程与工艺专业应用型创新人才。在我校自编并经多年教学实践的《化工原理实验》、《化工专业实验》及《精细化工实验》讲义的基础上,进行了整合与改革。结合化工学科的时代发展需要,增加了设计型及研究创新型实验,在实验项目设计上突出了化工与资源环境、食品及材料等领域的交叉,以加强学生创新能力的培养,全面提升学生专业素质。本书中还引入了实验中不确定度的评定内容,来培养学生对影响实验结果的因素进行系统思考。

本教材共分为6章,其中第1章较系统地介绍了化学工程与工艺实验的基本理论,包括实验误差及测量不确定度、实验设计与数据处理、化工基本物理量的测量技术;第2章是化工过程基础实验;第3章是化工专业实验(化学工程部分);第4章为化工专业实验(精细化工部分);第5章为化工设计型实验;第6章为化工研究创新型实验。内容涵盖化工热力学、反应工程、分离工程、精细化学品合成等领域。在编写过程中结合相关的实验设计和数据分析软件如 Statistica、Excel、Origin 等进行介绍,书中简明的例子可帮助学生迅速掌握相关方法。编写过程中编者力求概念清晰、层次分明、阐述简洁易懂,使本教材具有较强的实用性和可读性。本教材可作为化学工程本科专业用书,也可供化工类科研和实验工作者作参考使用。

鉴于编者的水平和能力有限,书中疏漏及错误之处在所难免,恳请广大读者批评指正,我们将在教学及研究过程中不断修正并完善本教材(Cbsch@ecust.edu.cn)。

编 者

2009年12月

目 录

第1章 实验基础知识	1
1.1 实验误差分析及测量结果不确定度	1
1.1.1 实验的误差分析	1
1.1.2 测量结果的评定和不确定度	7
1.2 实验设计与数据处理	13
1.2.1 正交实验设计	13
1.2.2 Statistica 软件在正交实验中的应用	20
1.2.3 实验数据的列表表示法	29
1.2.4 实验数据的图示法	30
1.2.5 实验数据的数学描述	31
1.2.6 Origin 软件在实验数据处理中的应用	38
1.3 化工基本物理量的测量	46
1.3.1 温度的测量及控制	46
1.3.2 流量的测量及控制	54
1.3.3 压力、压差的测量	63
1.3.4 液位的测量	66
1.3.5 功率的测量	71
第2章 化工基础实验	73
实验一 伯努利方程实验	73
实验二 雷诺实验	76
实验三 流体流动阻力的测定	79
实验四 离心泵特性曲线的测定	86
实验五 传热实验	89
实验六 过滤实验	92
实验七 精馏实验	95
实验八 吸收实验	98
实验九 流化干燥速率曲线的测定	101
第3章 化工专业实验(化学工程部分)	106
实验一 CO ₂ 临界状态观测及 $p-V-T$ 关系测定	106
实验二 陶瓷膜分离实验	111
实验三 三组分液-液平衡数据测定	115
实验四 气升式环流反应器传递性能的测定	119
实验五 反应精馏合成甲缩醛实验	127

实验六	连续均相反应器停留时间分布测定	130
实验七	甲苯液相氧化制苯甲酸	134
实验八	邻二甲苯气相氧化制取邻苯二甲酸酐	137
实验九	二元体系汽液平衡数据测定	140
实验十	液固催化反应动力学测定	146
第4章	化工专业实验(精细化工部分)	151
实验一	酸性橙 II 的合成	151
实验二	酸性橙 II 的染色实验	153
实验三	表面活性剂十二烷基硫酸钠的合成	154
实验四	洗发香波的配制	156
实验五	杀菌剂“代森锌”的合成	157
实验六	香料醋酸异戊酯的合成	159
实验七	食品防腐剂山梨酸钾的制备	161
实验八	2,6-吡啶二甲醛的制备及结构表征	162
第5章	化工设计型实验	166
实验一	酸碱混合物测定的方法设计	167
实验二	聚铁类高分子絮凝剂的制备方法设计	168
实验三	废旧锌锰电池中锌、锰的回收方法研究	169
实验四	二苯甲酮的合成方法设计	170
实验五	对氨基苯酚的合成方法设计	171
实验六	肉桂酸的合成方法设计	172
实验七	地表水分析监测	173
实验八	土壤污染监测	174
实验九	食用级 L-乳酸分离精制工艺的研究	175
实验十	染料对位红的合成及染色实验	176
实验十一	改性壳聚糖絮凝剂的制备及性能研究	177
实验十二	稻壳燃烧法制备白炭黑	178
实验十三	低交联度聚丙烯酸钠的合成	179
第6章	化工研究创新型实验	180
附录		184
附录一	实验安全教育材料	184
附录二	常用正交设计表	188
附录三	相关系数检验表	193
附录四	1102 气相色谱工作站操作规程	193
附录五	TAS-986 原子吸收分光光度计(火焰)的操作规程	199
附录六	超临界萃取装置操作规程	207
参考文献		210

第 1 章 实验基础知识

1.1 实验误差分析及测量结果不确定度

1.1.1 实验的误差分析

由于实验方法和实验设备的不完善及周围环境的影响,同时因人的观察力、测量程序的限制等,实验观察值和真值之间总是存在一定的差异,在数值上即表现为误差。为了提高实验的精度,缩小实验观测值与真值之间的差值,需要对实验的误差进行分析和讨论。

1.1.1.1 误差的基本概念

1. 真值与平均值

真值是一个理想的概念,一般是不可能观测到的。但是若对某一物理量经过无限多次的测量,出现误差有正有负,而正负误差出现的概率是相同的。因此,在不存在系统误差的前提下,它们的平均值就相当接近于该物理量的真值。所以实验科学中定义:无限多次的观测值的平均值为真值。由于实验工作中观测的次数总是有限的,而这些有限的观测值的平均值,只能近似于真值,故称这个平均值为最佳值。化工中常用的平均值有:

算术平均值

$$x_m = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1-1)$$

均方根平均值

$$x_s = \left(\frac{x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2}{n} \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}} \quad (1-2)$$

几何平均值

$$x_c = (x_1 \cdot x_2 \cdot \cdots \cdot x_n)^{\frac{1}{n}} = \left(\prod_{i=1}^n x_i \right)^{\frac{1}{n}} \quad (1-3)$$

计算平均值方法的选择,取决于一组观测值的分布类型。在一般情况下,观测值的分布属于正态类型,即正态分布。因此,算术平均值作为最佳值使用最为普遍。

2. 误差表示法

某测量点的误差通常由下面三种形式表示。

(1) 绝对误差

某量的观测值与真值的差称为绝对误差,通称为误差。但在实际工作中,以平均值(即最佳值)代替真值,把观测值与最佳值之差称为剩余误差,但习惯上称绝对误差。

(2) 相对误差

为了比较不同被测量的测量精度,引入了相对误差。

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

(3) 引用误差

引用误差(或相对示值误差)指的是一种简化和实用方便的仪器仪表指示值的相对误差,它是以仪器仪表的满刻度示值为分母,某一刻度点示值误差为分子,所得比值的百分数。仪器仪表的精度常用此误差来表示,比如1级精度仪表,即为

$$\frac{\text{量程内最大示值误差}}{\text{满量程示值}} \times 100\%$$

在化工领域中,通常用算术平均误差和标准误差来表示测量数据的误差。

(4) 算术平均误差

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - X_m|}{n} \quad (1-4)$$

(5) 标准误差

标准误差称为标准差或均方根误差。当测量次数为无穷时,其定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2}{n}} \quad (1-5)$$

当测量次数为有限时,常用式(1-6)表示。

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2}{n-1}} \quad (1-6)$$

式中 n ——观测次数;

X_i ——第 i 次的测量值;

X_m —— n 次测量值的算术平均值。

标准误差的大小,说明在一定条件下等精度测量的数据中每个观测值对其算术平均值的分散程度。如果标准误差的数值小,说明该测量列数据中相应小的误差占优势,任一单次观测值对其算术平均值的分散程度就小,测量的精度高;反之,精度就低。

3. 误差的分类

(1) 系统误差

系统误差是指在同一条件下,多次测量同一量时,误差的数值和符号保持恒定,或在条件改变时,按某一确定的规律变化的误差。系统误差的大小反映了实验数据准确度的高低。

产生系统误差的原因:① 仪器不良,如刻度不准,仪表未经校正或标准表本身存在偏差等;② 周围环境的改变,如外界温度、压力、风速等;③ 实验人员个人的习惯和偏好,如读数的偏高或偏低等引入的误差。系统误差可针对上述诸原因,通过改进仪器和实验装置以及提高实验技巧来加以清除。

(2) 随机误差(或称偶然误差)

在已经消除系统误差的前提下,随机误差是指在相同条件下测量同一量时,误差的绝对值时大时小,其符号时正时负,没有确定规律的误差。随机误差的大小反映了精密程度的高低。这类误差产生原因无法预测,因而无法控制和补偿。但是倘若对某一量值作足够多次数的等精度测量时,就会发现随机误差完全服从统计规律,误差的大小和正负的出现完全由概率决定。因此随着测量次数的增加,随机误差的算术平均值必趋近于零。所以,多次测量结果的算术平均值将更接近于真值。

(3) 过失误差(或称粗大误差)

过失误差是一种显然与事实不符的误差,它主要是由于实验人员粗心大意,如读错数据或操作失误等所致。存在过失误差的观测值在实验数据整理时必须剔除,因此测量或实验时只要认真负责是可以避免这类误差的。

显然,实测到数据的精确程度是由系统误差和随机误差的大小来决定的。系统误差愈小,测到数据的精确度愈高;而随机误差愈小,测到数据的精确度愈高。所以要使实测到数据的精确度提高就必须满足系统误差和随机误差均很小的条件。

1.1.1.2 误差的基本性质

1. 偶然(随机)误差的正态分布

实测到数据的可靠程度如何? 又怎样提高它们的可靠性? 这些都要求我们应了解在给条件下误差的基本性质和变化规律。

如果测量数列中不包含系统误差和过失误差,那么从大量的实验中发现偶然误差具有如下特点:

- (1) 绝对值相等的正误差和负误差,其出现的概率相同;
- (2) 绝对值很大的误差出现的概率趋近于零,也就是说误差值有一定的实际极限;
- (3) 绝对值小的误差出现的概率大,而绝对值大的误差出现的概率小;
- (4) 当测量次数 $n \rightarrow \infty$ 时,误差的算术平均值趋近于零,这是由于正负误差相互抵消的结果。也就说明在测定次数无限多时,算术平均值就等于测定量的真值。

偶然误差的分布规律,在经过大量的测量数据的分析后知道,它是服从正态分布的,其误差函数 $f(x)$ 表达式为

$$y = f(x) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2} \quad (1-7)$$

或者

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (1-8)$$

式中 $h = \frac{1}{\sigma \sqrt{2}}$ ——精密指数;

x ——测量值与真实值之差;

σ ——均方误差。

式(1-8)称为高斯误差分布定律。根据此方程所给出的曲线则称为误差曲线或高斯正态分布曲线,如图1-1所示,此误差分布曲线完全反映了偶然误差的上述特点。

现在我们来考虑一下 σ 值对分布曲线的影响,由式(1-8)可见,数据的均方误差 σ 愈小, e 指数的绝对值就愈大, y 减小得就愈快,曲线下下降得也就更急,而在 $x=0$ 处的 y 值也就愈大,反之, σ 愈大,曲线下下降得就缓慢,而在 $x=0$ 处的 y 值也就愈小。图1-2对三种不同的 σ 值给出了偶然误差的分布曲线。

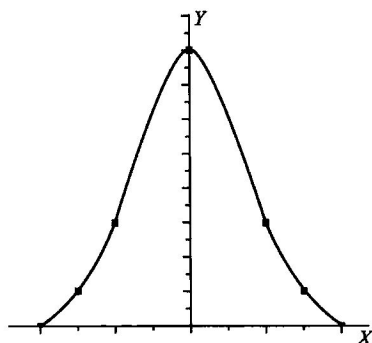


图1-1 误差曲线(高斯正态分布曲线)

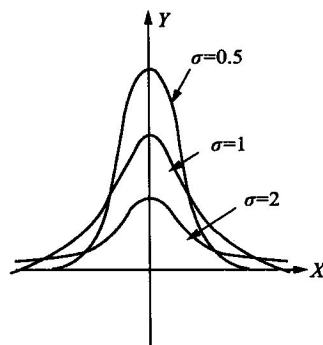


图1-2 不同 σ 值时的误差分布曲线

从这些曲线以及上面的讨论中可知,当 σ 值愈小时,小的偶然误差出现的次数就愈多,测定精度也就愈高。当 σ 值愈大时,就会经常碰到大的偶然误差,也就是说,测定的精度也就愈差。因而实测到数据的均方误差,完全能够表达出测定数据的精确度,也即表征着测定结果的可靠程度。

2. 可疑的实验观测值的舍弃

由概率积分知,偶然误差正态分布曲线下的全部面积,相当于全部误差同时出现的概率,即

$$P = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = 1 \quad (1-9)$$

若随机误差在 $-\sigma \sim +\sigma$ 范围内,概率则为

$$P(|x| < \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\sigma}^{\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_0^{\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = 1 \quad (1-10)$$

令 $t = \frac{x}{\sigma}$,则 $x = t\sigma$,

$$P(|x| < \sigma) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^1 e^{-\frac{t^2}{2}} dt = 2\phi(t) \quad (1-11)$$

即误差在 $\pm t\sigma$ 的范围内出现的概率为 $2\phi(t)$,而超出这个范围的概率则为 $(1-2\phi(t))$ 。

概率函数 $\phi(t)$ 与 t 的对应值在数学手册或专著中均附有此类积分表,现给出几个典型的 t 值及其相应的超出或不超出 $|x|$ 的概率,见表1-1。

表 1-1 t 值及相应的概率

t	$ x < t\sigma$	不超过 $ x $ 的概率 $2\phi(t)$	超过 $ x $ 的概率 $1-2\phi(t)$	测量次数 n	超过 $ x $ 的测量次数 n
0.67	0.67σ	0.497 2	0.502 8	2	1
1	σ	0.622 6	0.317 4	3	1
2	2σ	0.954 4	0.045 6	22	1
3	3σ	0.997 3	0.002 7	370	1
4	4σ	0.999 9	0.000 1	15 626	1

由表 1-1 可知,当 $t=3$, $|x|=3\sigma$ 时,在 370 次观测中只有一次绝对误差超出 3σ 范围,由于在测量中次数不过几次或几十次,因而可以认为 $|x|>3\sigma$ 的误差是不会发生的,通常把这个误差称为单次测量的极限误差,这也称为 3σ 规则。由此认为, $|x|=3\sigma$ 的误差已不属于偶然误差,这可能是由于过失误差或实验条件变化未被发觉引起的,所以这样的数据点经分析和误差计算以后予以舍弃。

3. 函数误差

上述讨论主要是直接测量的误差计算问题,但在许多场合下,往往涉及间接测量的变量,所谓间接测量是指通过直接测量与被测的量之间有一定函数关系的其他量,并根据函数关系计算出被测量,如流体流速等测量变量。因此,间接测量就是直接测量得到的各测量值的函数。其测量误差是各原函数。

(1) 函数误差的一般形式

在间接测量中,一般为多元函数,而多元函数可用式(1-12)表示:

$$y=f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (1-12)$$

式中 y ——间接测量值;

x ——直接测量值。

由泰勒级数展开得

$$\Delta y = \frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot \Delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \cdot \Delta x_n \quad (1-13)$$

或

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \quad (1-14)$$

它的极限误差为

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right| \quad (1-15)$$

式中 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ ——误差传递系数;

Δx ——直接测量值的误差;

Δy ——间接测量值的极限误差或称函数极限误差。

由误差的基本性质和标准误差的定义,得函数的标准误差

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_i^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-16)$$

式中 σ_i ——直接测量值的标准误差。

(2) 某些函数误差的计算

① 设函数 $Y = X \pm Z$, 变量 X, Z 的标准误差分别为 σ_x, σ_z 。

由于误差的传递系数 $\frac{\partial y}{\partial x} = 1, \frac{\partial y}{\partial z} = \pm 1$, 则

$$\text{函数极限误差 } \Delta y = |\Delta x| + |\Delta z| \quad (1-17)$$

$$\text{函数标准误差 } \sigma_y = (\sigma_x^2 + \sigma_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1-18)$$

② 设 $y = k \frac{x \cdot z}{w}$, 变量 x, z, w 的标准误差为 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_w$ 。

由于误差传递系数分别为

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{kz}{w} = \frac{y}{x}$$

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \frac{kx}{w} = \frac{y}{z}$$

$$\frac{\partial y}{\partial w} = -\frac{kxz}{w^2} = -\frac{y}{w}$$

则函数的相对误差为

$$\Delta y = |\Delta x| + |\Delta z| + |\Delta w| \quad (1-19)$$

函数的标准误差为

$$\sigma_y = k \left[\left(\frac{z}{w} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{x}{w} \right)^2 \sigma_z^2 + \left(\frac{x}{w^2} \right)^2 \sigma_w^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-20)$$

③ 设函数 $y = a + bx^n$, 变量 x 的标准误差为 σ_x , 其他 a, b, n 为常数。

由于误差传递系数为

$$\frac{dy}{dx} = nbx^{n-1}$$

则函数的误差为

$$\Delta y = |nbx^{n-1} \Delta x| \quad (1-21)$$

函数的标准误差为

$$\sigma_y = nbx^{n-1} \sigma_x \quad (1-22)$$

④ 设函数 $y = k + n \ln x$, 变量 x 的标准误差为 σ_x , 其他 k, n 为常数。

由于误差传递系数为

$$\Delta y = \left| \frac{n}{x} \cdot \Delta x \right| \quad (1-23)$$

函数的标准误差为

$$\sigma_y = \frac{n}{x} \sigma_x \quad (1-24)$$

⑤ 算术平均值的误差

由算术平均值的定义

$$M_m = \frac{M_1 + M_2 + \cdots + M_n}{n}$$

其误差传递系数为

$$\frac{\partial M_m}{\partial M_i} = \frac{1}{n} \quad i=1, 2, \dots, n$$

则算术平均值的误差

$$\Delta M_m = \frac{\sum_{i=1}^n |\Delta M_i|}{n} \quad (1-25)$$

算术平均值的标准误差

$$\sigma_m = \left(\frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-26)$$

当 $M_1, M_2, \dots, M_n$ 是同组等精度测量值时, 它们的标准误差相同, 并等于 σ 。所以

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1-27)$$

除了上述讨论由已知各变量的误差或标准误差计算函数误差外, 还可以应用于实验装置的设计和实验装置的改进。在实验装置设计时, 如何去选择仪表的精度, 即由预先给定的函数误差(实验装置允许的误差)求取各测量值(直接测量)所允许的最大误差。但由于直接测量的变量不是一个, 在数学上则是不定解。为了获得唯一解, 假定各变量的误差对函数的影响相同, 这种设计的原则称为等效原则或等传递原则, 即

$$\sigma_y = \sqrt{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \sigma_i \quad (1-28)$$

或

$$\sigma_i = \frac{\sigma_y}{\sqrt{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)} \quad (1-29)$$

1.1.2 测量结果的评定和不确定度

测量的目的是不但要测量待测物理量的近似值, 而且要对近似真实值的可靠性做出评定(即指出误差范围), 这就要求我们还必须掌握不确定度的有关概念。下面将结合对测量结果的评定对不确定度的概念、分类、合成等问题进行讨论。

1.1.2.1 不确定度的含义

在实验中, 常常要对测量的结果作出综合的评定, 采用不确定度的概念。不确定度是“误差可能数值的测量程度”, 表征所得测量结果代表被测量的程度, 也就是因测量误差存在而对被测量不能肯定的程度, 因而是测量质量的表征, 用不确定度可对测量数据作出比较合理的评定。

对一个实验的具体数据来说, 不确定度是指测量值(近真值)附近的一个范围, 测量值与真值之差(误差)可能落于其中。不确定度小, 测量结果可信赖程度高; 不确定度大, 测量结果可信赖程度低。在实验和测量工作中, 不确定度一词近似于不确定、不明确、不可靠、有质疑, 是作为估计而言的, 因为误差是未知的, 不可能用指出误差的方法去说明可信赖程度, 而

只能用误差的某种可能的数值去说明可信赖程度,所以不确定度更能表示测量结果的性质和测量的质量。用不确定度评定实验结果的误差,这是更准确地表述了测量结果的可靠程度,因而有必要采用不确定度的概念。

1.1.2.2 测量结果的表示和合成不确定度

在做实验时,要求表示出测量的最终结果。在这个结果中既要包含待测量的近似真实值 $\bar{x}$,又要包含测量结果的不确定度 σ ,还要反映出物理量的单位。因此,要写成含意深刻的标准表达形式,即

$$x = \bar{x} \pm \sigma (\text{单位}) \quad (1-30)$$

式中 x ——待测量;

$\bar{x}$ ——测量的近似真实值;

σ ——合成不确定度,一般保留一位有效数字。

这种表达形式反映了三个基本要素:测量值、合成不确定度和单位。

在实验中,直接测量时若不需要对被测量进行系统误差的修正,一般就取多次测量的算术平均值 $\bar{x}$ 作为近似真实值;若在实验中有时只需测一次或只能测一次,该次测量值就为被测量的近似真实值。如果要求对被测量进行一定系统误差的修正,通常是将一定系统误差(即绝对值和符号都确定的可估计出的误差分量)从算术平均值 $\bar{x}$ 或一次测量值中减去,从而求得被修正后的直接测量结果的近似真实值。

在测量结果的标准表达式中,给出了一个范围 $(\bar{x}-\sigma) \sim (\bar{x}+\sigma)$,它表示待测量的真值在 $(\bar{x}-\sigma) \sim (\bar{x}+\sigma)$ 范围之间的概率为 68.3%,说明真值不一定就会落在 $(\bar{x}-\sigma) \sim (\bar{x}+\sigma)$ 之间。

在上述的标准表达式中,近似真实值、合成不确定度、单位三个要素缺一不可,否则就不能全面表达测量结果。同时,近似真实值 $\bar{x}$ 的末尾数应该与不确定度的所在位数对齐,近似真实值 $\bar{x}$ 与不确定度 σ 的数量级、单位要相同。在开始实验中,测量结果的正确表示是一个难点,要引起重视,从开始就要注意纠正,培养良好的实验习惯,才能逐步克服难点,正确书写测量结果的标准形式。

在不确定度的合成问题中,主要是从系统误差和随机误差等方面进行综合考虑,提出了统计不确定度和非统计不确定度的概念。合成不确定度 σ 是由不确定度的两类分量(A类和B类)求“方和根”计算而得。为使问题简化,本书只讨论简单情况下(即A类、B类分量保持各自独立变化,互不相关)的合成不确定度。

A类不确定度(统计不确定度)用 S_i 表示,B类不确定度(非统计不确定度)用 σ_B 表示,合成不确定度为

$$\sigma = \sqrt{S_i^2 + \sigma_B^2} \quad (1-31)$$

1.1.2.3 合成不确定度的两类分量

计算不确定度是将可修正的系统误差修正后,将各种来源的误差按计算方法分为两类,即用统计方法计算的不确定度(A类)和非统计方法计算的不确定度(B类)。

A类 统计不确定度,是指可以采用统计方法(即具有随机误差性质)计算的不确定度,如测量读数具有分散性,测量时温度波动影响等。这类统计不确定度通常认为它是服从正

态分布规律的,因此可以像计算标准偏差一样用“贝塞尔公式”计算被测量的 A 类不确定度。A 类不确定度 S_i 为

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta x_i^2}{n-1}} \quad (1-32)$$

式中 $i=1, 2, 3, \dots, n$, 表示测量次数。

在计算 A 类不确定度时,也可以用最大偏差法、极差法、最小二乘法等,本书只采用“贝塞尔公式法”,并且着重讨论读数分散对应的不确定度。用“贝塞尔公式”计算 A 类不确定度,可以用函数计算器直接读取,十分方便。

B 类 非统计不确定度,是指用非统计方法求出或评定的不确定度,如实验室中的测量仪器不准确,量具磨损老化等。评定 B 类不确定度常用估计方法,要估计适当,需要确定分布规律,同时要参照标准,更需要估计者的实践经验、学识水平等。因此,往往是意见纷纭,争论颇多。本书对 B 类不确定度的估计同样只作简化处理。仪器不准确的程度主要用仪器误差来表示,所以因仪器不准确对应的 B 类不确定度为

$$\sigma_B = \Delta_{\text{仪}} \quad (1-33)$$

其中, $\Delta_{\text{仪}}$ 为仪器误差或仪器的基本误差、允许误差、显示数值误差。一般的仪器说明书中都以某种方式注明仪器误差,由制造厂或计量检定部门给定。物理实验教学中,则由实验室提供。对于单次测量的随机误差一般是以最大误差进行估计,以下分两种情况处理。

当已知仪器准确度时,以其准确度作为误差大小。如用物理天平称量某个物体的质量,当天平平衡时砝码为 $P=145.02 \text{ g}$,让游码在天平横梁上偏离平衡位置一个刻度(相当于 0.05 g),天平指针偏过 1.8 分度,则该天平这时的灵敏度为 $(1.8/0.05)$ 分度/g,其感量为 0.03 g/分度 ,就是该天平称量物体质量时的准确度,测量结果可写成 $P=145.02 \pm 0.03 \text{ g}$ 。

当未知仪器准确度时,这时单次测量误差的估计,应根据所用仪器的精密性、仪器灵敏度、测试者感觉器官的分辨能力以及观测时的环境条件等因素具体考虑,以使估计误差的大小尽可能符合实际情况。一般说,最大读数误差对连续读数的仪器可取仪器最小刻度值的一半,而无法进行估计的非连续读数的仪器,如数字式仪表,则取其最末位数的一个最小单位。

1.1.2.4 直接测量的不确定度

在对直接测量的不确定度的合成问题中,对 A 类的不确定度主要讨论在多次等精度测量条件下,读数分散对应的不确定度,并且用“贝塞尔公式”计算 A 类不确定度。对 B 类不确定度,主要讨论仪器不准确对应的不确定度,将测量结果写成标准形式。因此,实验结果的获得,应包括待测量近似真实值的确定, A、B 两类不确定度以及合成不确定度的计算。增加重复测量次数对于减小平均值的标准误差,提高测量的精密性有利。但是要注意当次数增大时,平均值的标准误差减小渐渐缓慢,当次数大于 10 时平均值的减小便不明显了。通常取测量次数为 $5 \sim 10$ 为宜。下面通过两个例子加以说明。

【例 1-1】 采用感量为 0.1 g 的物理天平称量某物体的质量,其读数值为 35.41 g ,求物体质量的测量结果。

解：采用物理天平称物体的质量，重复测量读数往往相同，故一般只需进行单次测量即可。单次测量的读数即为近似真实值， $m=35.41\text{ g}$ 。

物理天平的“示值误差”通常取感量的一半，并且作为仪器误差，即

$$\sigma_B = \Delta_{\text{仪}} = 0.05\text{ g} = \sigma$$

测量结果为

$$m = 35.41 \pm 0.05\text{ g}$$

在例 1-1 中，因为是单次测量 ($n=1$)，合成不确定度 $\sigma = \sqrt{S_1^2 + \sigma_B^2}$ 中的 $S_1=0$ ，所以 $\sigma = \sigma_B$ ，即单次测量的合成不确定度等于非统计不确定度。但是这个结论并不表明单次测量的 σ 值就小，因为随机分布特征是客观存在的，测量次数 n 越大，置信概率就越高，因而测量的平均值就越接近真值。

在计算合成不确定度中求“方和根”时，若某一平方值小于另一平方值的 $\frac{1}{9}$ ，则这一项就可以略去不计，这一结论叫做微小误差准则。在进行数据处理时，利用微小误差准则可减少不必要的计算。不确定度的计算结果，一般应保留一位有效数字，多余的位数按有效数字的修约原则进行取舍。评价测量结果，有时候需要引入相对不确定度的概念。相对不确定度定义为

$$E_\sigma = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-34)$$

E_σ 的结果一般应取 2 位有效数字。此外，有时候还需要将测量结果的近似真实值 $\bar{x}$ 与公认值 $x_{\text{公}}$ 进行比较，得到测量结果的百分偏差 B 。百分偏差定义为

$$B = \frac{|\bar{x} - x_{\text{公}}|}{x_{\text{公}}} \times 100\% \quad (1-35)$$

百分偏差的结果一般应取 2 位有效数字。

测量不确定度的表达涉及深广的知识领域和误差理论问题，同时，有关它的概念、理论和应用规范还在不断地发展和完善。本书在保证科学性的前提下，尽量把方法简化，使初学者易于接受。以后在工作需要时，可以参考有关文献继续深入学习。

1.1.2.5 间接测量结果的合成不确定度

间接测量的近似真实值和合成不确定度是由直接测量结果通过函数式计算出来的，既然直接测量有误差，那么间接测量也必有误差，这就是误差的传递。由直接测量值及其误差来计算间接测量值的误差之间的关系式称为误差的传递公式。设间接测量的函数式为

$$N = F(x, y, z, \dots) \quad (1-36)$$

N 为间接测量的量，它有 K 个直接测量的物理量 $x, y, z, \dots$ ，各直接测量的测量结果分别为

$$x = \bar{x} \pm \sigma_x$$

$$y = \bar{y} \pm \sigma_y$$

$$z = \bar{z} \pm \sigma_z$$

$$\dots\dots$$

(1) 若将各个直接测量量的近似真实值 $\bar{x}$ 代入函数表达式中, 即可得到间接测量的近似真实值。

$$\bar{N} = F(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \dots)$$

(2) 求间接测量的合成不确定度, 由于不确定度均为微小量, 相似于数学中的微小增量, 对函数式 $N = F(x, y, z, \dots)$ 求全微分, 即得

$$dN = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial z} dz + \dots \quad (1-37)$$

式中, $dN, dx, dy, dz, \dots$ 均为微小量, 代表各变量的微小变化, dN 的变化由各自变量的变化决定, $\frac{\partial F}{\partial x}, \frac{\partial F}{\partial y}, \frac{\partial F}{\partial z}, \dots$ 为函数对自变量的偏导数, 记为 $\frac{\partial F}{\partial A_K}$ 。将上面全微分式中的微分符号 d 改写为不确定度符号 σ , 并将微分式中的各项求“方和根”, 即为间接测量的合成不确定度

$$\sigma_N = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x} \sigma_x\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \sigma_y\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \sigma_z\right)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial A_K} \sigma_{AK}\right)^2} \quad (1-38)$$

K 为直接测量量的个数, A 代表 $x, y, z, \dots$ 各个自变量(直接观测量)。

式(1-38)表明, 间接测量的函数式确定后, 测出它所包含的直接观测量的结果, 将各个直接观测量的不确定度 σ_{AK} 乘以函数对各变量(直测量)的偏导数 $\left(\frac{\partial F}{\partial A_K} \sigma_{AK}\right)$, 求“方和根”, 即

$\sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial A_K} \sigma_{AK}\right)^2}$ 就是间接测量结果的不确定度。

当间接测量的函数表达式为“积和商”(或含和差的积商)的形式时, 为了使运算简便起见, 可以先将函数式两边同时取自然对数, 然后再求全微分。即

$$\frac{dN}{N} = \frac{\partial \ln F}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln F}{\partial y} dy + \frac{\partial \ln F}{\partial z} dz + \dots$$

同样改写微分符号为不确定度符号, 再求其“方和根”, 即间接测量的相对不确定度 E_N , 即

$$\begin{aligned} E_N = \frac{\sigma_N}{\bar{N}} &= \sqrt{\left(\frac{\partial \ln F}{\partial x} \sigma_x\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln F}{\partial y} \sigma_y\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln F}{\partial z} \sigma_z\right)^2} \\ &= \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \ln F}{\partial A_K} \sigma_{AK}\right)^2} \end{aligned} \quad (1-39)$$

已知 $E_N, \bar{N}$, 可以求出合成不确定度

$$\sigma_N = \bar{N} \cdot E_N \quad (1-40)$$

这样计算间接测量的统计不确定度, 特别对函数表达式很复杂的情况时, 尤其显示出它的优越性。今后在计算间接测量的不确定度, 对函数表达式仅为“和差”形式时, 可以直接利用式(1-38), 求出间接测量的合成不确定度 σ_N , 若函数表达式为“积和商”(或积商和差混合)等较为复杂的形式, 可直接采用式(1-39), 先求出相对不确定度, 再求出合成不确定度 σ_N 。