

XIAOFANG
GONGCHENG
SHIYAN

消防工程实验

理论与技术

张新中 桂林 孙凌帆 编著

ISBN 978-7-5084-3811-1

3.1



黄河水利出版社



消防工程实验理论与技术

张新中 桂林 孙凌帆 编著

10-2768
221

黄河水利出版社
· 郑州 ·

内 容 提 要

本书在介绍消防工程专业基本概念和基本理论的基础上,系统地阐述了消防工程实验理论与实验技术。主要介绍了实验数据分析与整理,消防工程基本测量,建筑火灾及火灾防护措施,建筑材料高温下的性能,可燃气体燃烧实验理论与技术,可燃液体燃烧实验理论与技术,可燃粉尘实验理论与技术和消防工程专业综合实验部分。

本书可作为消防工程、建筑工程、建筑环境与设备工程、工程管理、安全工程等专业的本、专科大学生的实验类教材,也可作为设计、监理、安装等行业消防工程技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

消防工程实验理论与技术/张新中,桂林,孙凌帆
编著. —郑州:黄河水利出版社,2009. 9

ISBN 978 - 7 - 80734 - 697 - 5

I. 消… II. ①张…②桂…③孙… III. 消防 IV. TU998.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 142209 号

策划组稿:简 群 电话:0371 - 66026749 E-mail:w_jq001@163.com

出 版 社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市顺河路黄委会综合楼 14 层 邮政编码:450003

发 行 单 位:黄河水利出版社

发 行 部 电 话:0371 - 66026940,66020550,66028024,66022620(传真)

E-mail:hslcbs@126.com

承印单位:黄河水利委员会印刷厂

开本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:15.25

字 数:371 千字

印 数:1—1 000

版 次:2009 年 9 月第 1 版

印 次:2009 年 9 月第 1 次印刷

定 价:25.00 元

前 言

消防工程专业经过多年的发展,理论体系日臻完善,相比理论教学,实践教学环节相对比较落后,这是当前制约培养该类学生创新精神和实践能力的主要障碍。

华北水利水电学院经过多年努力,进行了消防工程专业实验教学的改革与研究,在本科教学经验的基础上,认真汲取其他兄弟院校办学经验,编写了这本书。本书在编著过程中充分注意吸收国内外现代建筑防火与消防工程设计先进技术和经验,立足目前国内的有关规范和技术措施,力求全面、系统地介绍消防工程实验理论和技术。

本书介绍了消防工程专业的实验理论和实验技术,主要包括以下内容:实验数据分析与整理,消防工程基本测量,建筑火灾及火灾防护措施,建筑材料高温下的性能,可燃气体燃烧实验理论与技术,可燃液体燃烧实验理论与技术,可燃粉尘实验理论与技术和消防工程专业综合实验部分。

本书由张新中、桂林、孙凌帆担任主要编著工作,并负责全书统稿工作;同时,郭宇杰、申明召、王玎、张龙飞也担任了部分编著工作。参加编著工作人员具体分工为:华北水利水电学院的郭宇杰(第一章),河南省鹤壁市房产管理局的刘金龙(第二章的第一节和第五章的第六节),河南省第一建筑工程有限责任公司的桂林(第二章第五节和第五章的第一、二、三、四、五节),华北水利水电学院的孙凌帆(第三章和第四章的第一、二、三节),华北水利水电学院的王玎(第四章的第四节和第六章),华北水利水电学院的张龙飞(第七章),华北水利水电学院的张新中(第八章),华北水利水电学院的申明召(第九章),华北水利水电学院的乔鹏帅(第二章的第二节),华北水利水电学院的翟雯航(第二章的第三、四节)。

本书在编著过程中得到华北水利水电学院环境与市政工程学院雷庆铎、胡习英、马宁、解蒙老师的指导和帮助。另外,还参阅并引用了大量的国内外有关文献和资料,在此向所引用的参考文献的作者致以谢意!

由于编者水平有限,时间仓促,书中难免有错误或疏漏之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

2009 年 3 月

目 录

前 言

第一章 实验数据分析与整理	(1)
第一节 实验误差分析	(1)
第二节 实验数据整理	(13)
第二章 消防工程基本测量	(36)
第一节 测量概述	(36)
第二节 常用温度测量仪表	(38)
第三节 相对湿度测量仪表	(47)
第四节 压力测量仪表	(50)
第五节 流量测量仪表	(56)
第三章 建筑火灾	(63)
第一节 建筑火灾安全相关概念及其分类	(63)
第二节 火灾燃烧基础	(66)
第三节 燃烧产物及其危害	(72)
第四节 火焰、热的传播与消防工程的关系	(80)
第五节 建筑火灾的发展和蔓延	(88)
第四章 建筑火灾防护措施	(93)
第一节 建筑防火	(93)
第二节 火灾探测报警系统	(101)
第三节 室内灭火系统	(104)
第四节 防排烟工程实验	(108)
第五章 建筑材料高温下的性能	(114)
第一节 建筑材料在高温下的力学性能	(114)
第二节 建筑材料的燃烧性能和耐火性能	(119)
第三节 建筑构件的耐火性能	(120)
第四节 建筑内部装修防火	(121)
第五节 建筑内部装修防火的施工及验收	(131)
第六节 实验部分	(138)
第六章 可燃气体燃烧实验理论与技术	(165)
第一节 气体燃烧基础	(165)
第二节 气体爆炸	(172)
第三节 爆炸的破坏作用	(181)
第四节 气体的燃烧速度	(182)
第五节 燃烧与爆炸的预防	(185)

第六节 实验部分	(187)
第七章 可燃液体燃烧实验理论与技术	(197)
第一节 液体火灾	(197)
第二节 可燃液体的燃烧性能	(199)
第三节 可燃液体的分类和特性	(202)
第四节 液体的燃烧过程及燃烧形式	(204)
第五节 液体燃烧速度及其影响因素	(208)
第六节 实验部分	(210)
第八章 可燃粉尘实验理论与技术	(216)
第一节 粉尘基础知识	(216)
第二节 粉尘爆炸的条件与原因	(219)
第三节 粉尘爆炸的过程、特点及影响因素	(220)
第四节 粉尘云与粉尘层最低着火温度的测定实验	(224)
第九章 综合实验部分	(228)
参考文献	(238)

第一章 实验数据分析与整理

第一节 实验误差分析

一、误差定义及表现形式

由于被测量的数据形式通常不能以有限位数表示,同时由于认识能力不足和科学技术水平的限制,使测量值与真值不一致,这种矛盾在数值上的表现即为误差。任何测量结果都有误差,误差自始至终存在于一切科学实验和一切测量全过程之中(误差公理)。测量仪表的指示值与被测量的真值之差,称为测量仪表的误差。如传感器的实际输出值与其正确输出值(即理论值)之差为传感器的误差。任何实际的测量仪表和测量系统都免不了有误差,绝对准确的东西是不存在的。

一个没有标明误差的测量结果,是没有用处的数据,尽管误差要比测量结果小很多,也可能在计算上很难确定,但科技工作者对测量结果和误差同样重视,这种需要是来自实践和科学水平不断提高的结果。研究误差理论是认识与改造客观的需要、评价与确保质量的需要、经济与正确地组织实验的需要、促进理论发展的需要。

误差根据不同的分法有如下几类。

(一) 系统误差、随机误差和过失误差

误差按表现形式分为系统误差、随机误差和过失误差。

1. 系统误差

1) 系统误差的来源

系统误差又称可测误差、恒定误差或偏倚(Bias)。指测量值的总体均值与真值之间的差别,是由测量过程中某些恒定因素造成的,在一定条件下具有重现性,并不因增加测量次数而减少系统误差,它的产生可以是方法、仪器、试剂、恒定的操作人员和恒定的环境所造成的。

在实验中,系统误差产生的原因常有以下几个方面。

(1) 仪器误差。因使用不准确的仪器所造成的。例如,滴定管、移液管、容量瓶刻度不准,分光光度计波长刻度与实际不符等。

(2) 方法误差。由方法本身造成的。例如,在容量分析中计算终点与滴定终点不相符合,分析反应中有副反应发生等原因引起的结果偏高或偏低。

(3) 试剂误差。因试剂不纯、配制不准或所用蒸馏水中含有杂质等原因所造成。

(4) 操作误差。由操作者个人习惯、偏见或者对操作条件及规程理解差异所造成的误差。

系统误差对结果的影响是恒定的,而且经常反复出现。实验人员必须学会发现和克服系统误差,否则,分析结果将总是偏高或偏低。

系统误差是可以发现和克服的。例如,采用校正仪器的方法可以克服仪器误差;选用标准方法可避免方法误差;在实验中进行空白试验或对照试验可找出试剂误差;实验人员操作

时按照标准规程进行操作,进行专业培训学习,克服不良习惯,可帮助消除操作误差。

2) 消除系统误差的方法

(1) 在统筹规划测量工作时,应将可能产生系统误差的原因全部加以考虑,从而采取相应的措施以消除系统误差,或把系统误差减小到能接受的程度。在进行测量时,首先按仪器说明书的要求安装、调整仪表;如有干扰应采取相应的措施排除干扰,例如,当有电磁场干扰时,应做好屏蔽措施,使读数尽可能在外界条件比较稳定的情况下进行等。

(2) 有条件时可采用一些有效的测量方法来消除或减少系统误差。

(3) 处理数据时,设法估计出在测量中还没有消除的系统误差对测量结果的影响,从而对测量值进行必要的校正。

3) 系统误差的综合

由于系统误差是恒定不变或有一定变化规律的,因此在测量过程中一般都能估计出每个系统误差分量 $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n$ 的大小,从而采用以下方法可综合出总的系统误差 δ 。

(1) 求各个分量的代数和。如果测量过程中产生的各个系统误差的分量的符号和大小是可估计的,那么就可采用求分量代数和的方法求得总的系统误差 δ :

$$\delta = \pm (\delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_n) = \sum_{i=1}^n \delta_i \quad (1-1)$$

(2) 求各个分量的绝对值之和。如果在测量中只能估计出各系统误差分量的数值大小而其符号无法确定时(如仪表基本误差),则可将各分量的绝对值相加:

$$\delta = \pm (|\delta_1| + |\delta_2| + \dots + |\delta_n|) = \pm \sum_{i=1}^n |\delta_i| \quad (1-2)$$

(3) 求各分量平方和的根。如果在测量中系统误差的分量较多,如仍求各个分量的绝对值之和并以此作为总的系统误差,显然是把误差值夸大了,这是因为当误差分量较多时,各分量最大误差值同时出现的概率是不大的,它们之间会相互抵消一部分,此时用以下方法较为妥当,即

$$\delta = \pm \sqrt{(\delta_1^2 + \delta_2^2 + \dots + \delta_n^2)} = \pm \sqrt{\sum_{i=1}^n \delta_i^2}$$

2. 随机误差

随机误差又称偶然误差或不可测误差,是由测定过程中各种随机因素的共同作用所造成的,如测定过程中电压、大气压、温度的波动,仪器本身的不稳定性,操作者在实验过程中的细微差异等因素变化所引起的。表面看来这类误差似乎捉摸不定,但实际上也有它的规律:同样大小的正负偶然误差出现的机会在多次测试中大致相等;小误差出现的机会多,大误差出现的机会少,而且在重复测定过程中(在同一条件下)其误差绝对值不会超过一定的界限范围。随机误差遵从正态分布规律,可概括为有界性、单峰性、对称性和抵偿性。

在实验分析过程中,可以采用严格控制实验条件、按照标准操作规程、适当增加重复测定次数的办法减少偶然误差。

3. 过失误差

过失误差又称粗差。是由测量过程中犯了不应有的错误所造成的,如加错试剂、读错数字、操作失误、记录或运算数字时出现错误,均可引起较大误差。这类较大误差的数值称为异常值,它明显地歪曲测量结果,因而一经发现必须及时改正,绝不允许把过失误差当做偶

然误差。

(二) 绝对误差、相对误差和引用误差

误差按其性质分为绝对误差、相对误差和引用误差。

1. 绝对误差

某量值的绝对误差是该量的给出值与客观真值之差。其给出值包括测量值(单一测量值或多次测量的均值)、实验值、标称值、示值、计算近似值等要研究和给出的非真值。

如果定义中的给出值是用测量方式获得的测量结果，则测量绝对误差为其测量值与真值之差，绝对值有正负之分。

$$\text{测量绝对误差} = \text{测量结果} - \text{真值}$$

如果给出值是计算仪器的示值，则示值绝对误差为：

$$\text{示值绝对误差} = \text{示值} - \text{真值}$$

如果给出值是实验值，则实验绝对误差为：

$$\text{实验绝对误差} = \text{实验值} - \text{真值}$$

在某一时刻和某一位置或状态下，某量的效应体现出的客观值或实际值称为真值。真值包括理论真值、约定真值和标准器相对真值。

理论真值：例如，三角形内角之和等于 180° ，同一量值自身之差为0，自身之比为1。

约定真值：由国际计量大会定义的国际单位制，由国际单位制所定义的真值叫约定真值。如长度单位米是光在真空中在 $1/299\ 792\ 458$ s的时间间隔内行程的长度；质量单位保存在法国巴黎国际计量局的铂铱合金圆柱体(国际千克原器)的质量是1 kg；时间单位是指铯-133原子，处于特定状态(原子基态的两个超精细能级之间的跃迁)时辐射出9 192 631 770个周期的电磁波，它所持续的时间为1 s。此外，还有电流强度、热力学温度、发光强度、物质的量7个基本单位。

凡满足以上条件的量值都是约定真值。

标准器相对真值：高一级标准器的误差为低一级标准器或普通计量仪器误差的($1/3$ ~ $1/20$)时(一般为 $1/5$)，则可认为前者是后者的相对真值。

例如，铂电阻温度计温度值相对于普通温度计指示的温度值而言是相对真值。

绝对误差的性质：有量纲、有方向(即大小)。

$$\text{修正值} = -\text{误差} = \text{真值} - \text{给出值}$$

$$\text{真值} = \text{给出值} + \text{修正值} = \text{给出值} - \text{误差}$$

也就是说，含有误差的给出值加上修正值后就可消除误差的影响，而加上修正值的作用如同扣除误差的作用。

2. 相对误差

相对误差指绝对误差与真值之比(常以百分数表示)。

【例1-1】用米尺测100 m绝对误差为1 m；用米尺测1 000 m，绝对误差为1 m，从绝对误差的角度来说是一样的，但由于所测长度不同，故而它们的准确程度不一样，前者100 m差1 m，后者1 000 m差1 m，为了描述其测量的准确程度引出相对误差。

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

此例中，相对误差为 $1/100 = 1\%$ 和 $1/1\ 000 = 0.1\%$ 。

3. 引用误差

引用误差是一种简化的相对误差,用于多挡和连续分度的仪器仪表中,这些仪器仪表可测范围不是一点,而是一个量程,各分度点的示值和其对应的真值都不一样,若用前面相对误差的公式所用的分母都不一样,计算麻烦,为了计算和划分准确度等级方便,一律取该仪器仪表的量程或测量范围上限值为分母。

$$\text{引用误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{量程(上限)}} \times 100\%$$

电工仪表的准确度等级分别定为:0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.5、5 级。其标明仪表的引用误差不能超过的界限,如仪表的级别用 S 代表,则说明合格的仪表最大引用误差不会超过 S%。设仪表的量程为 $0 \sim X_n$, 测量点为 X , 则该仪表在 X 点邻近处的示值误差为:

$$\text{绝对误差}(\Delta X) \leq \text{引用误差} \times \text{上限} \leq S\% \times X_n$$

$$\text{相对误差} \leq \frac{X_n}{X} S\%$$

所以,仪表测量 X 点时所产生的最大相对误差为最大绝对误差与测量点的比值,即 $r = \frac{\Delta X}{X} = \frac{X_n}{X} S\%$

一般 $X \leq X_n$, X 越接近 X_n 时准确度越高, X 越远离 X_n 时准确度越低, 这即人们在用这类仪表测量时尽可能在仪表的邻近上限值处或 $2/3$ 量程以上测量的原因所在。

【例 1-2】 待测电压为 100 V, 现有 0.5 级 $0 \sim 300$ V、1.0 级 $0 \sim 100$ V 两块电压表, 问用哪个电压表测量比较好?

解:

$$r_1 = \frac{X_n}{X} \times S\% = \frac{300 \text{ V}}{100 \text{ V}} \times 0.5\% = 1.5\%$$

$$r_2 = \frac{X_n}{X} \times S\% = \frac{100 \text{ V}}{100 \text{ V}} \times 1.0\% = 1.0\%$$

此例说明,用级别低的仪表测量有时比级别高的仪表测量相对误差要小,因此测量时要级别和量程二者兼顾。

(三) 原理误差与构造误差

按产生误差的原因不同,测量误差可分为原理(或方法)误差与构造(或工具)误差两类。

(1) 原理误差: 测量原理上的不完善或近似性, 所采用的测量方法不完善, 或设计仪表时对特性方程式作了一些近似计算, 假设了一些常数, 或特性方程式中的某些参数与理想的特性方程式中的对应参数不同等原因而引起的误差, 都属于原理误差, 又称方法误差。

(2) 构造误差: 仪表在构造上、制造工艺上或调整上不完善而引起的误差属于构造误差, 亦称工具误差。

(四) 动态误差、稳态误差与静态误差

按被测参数(即仪表与传感器的输入量)在测量过程中变化与否的情况, 测量误差可分为静态误差、动态误差与稳态误差。

(1) 静态误差: 按设计要求, 各种系统的输出与输入都有确定的函数关系。实际上, 在输入量保持不变(或按一定的规律缓慢变化)时, 输出量与其理论值之间也是有误差的, 这

种误差称静态误差。

(2) 动态误差: 在给系统加一个输入信号的瞬间, 系统尚达不到相应的正确输出值, 要达到正确输出值需要一点过渡时间(或响应时间), 这个过程称为过渡过程(或瞬变过程)。在这期间, 系统的输出值与相应的正确输出值之差, 称为动态误差。

(3) 稳态误差: 有的系统在过渡过程结束后保持在等速状态下工作, 这时系统的误差称为稳态误差。

静态误差与稳态误差都是在过渡过程结束后系统存在的误差(静态误差是稳态误差的一种特例), 只有动态误差是在过渡过程结束前的误差。

二、精密度、准确度、精确度、精度

精密度、准确度、精确度、精度四个名词都是误差的反义词, 国内外对这几个名词的定义目前尚未完全统一。下面介绍一种较为恰当的定义, 以供参考。

精密度亦称精密性。表示在多次重复测量中所测数值的分散程度。偶然误差小, 重复测量结果就密集, 精密度就高, 但精密不一定准确, 图 1-1 便是一种精密度高, 而准确度不高的打靶记录。

准确度亦称准确性, 表示测量结果与被测量真值的偏离程度。系统误差小, 准确度就高, 但准确不一定精密。

精确度简称精度, 是测量结果的精密与准确程度的综合反映。精确度高, 表示系统误差与偶然误差都小。图 1-2 便是既精密又准确(精确度高)的打靶记录, 图 1-3 则是精确度很差的打靶记录。

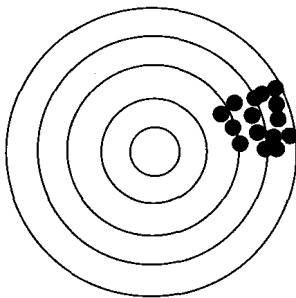


图 1-1 精密度高而准确度
不高的打靶记录

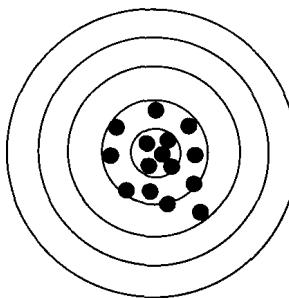


图 1-2 既精密又准确的
打靶记录

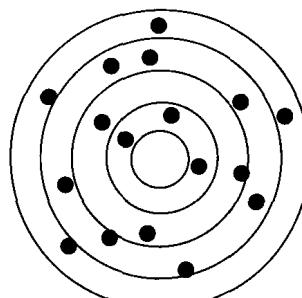


图 1-3 精确度很差的
打靶记录

三、偏差定义及分类

一个值减去其参考值, 称为偏差。这里的值或一个值是指测量得到的值, 参考值是指设定值、应有值或标称值。以测量仪器的偏差为例, 它是从零件加工的“尺寸偏差”的概念引申过来的。尺寸偏差是加工零件所得的某一实际尺寸与其要求的参考尺寸或标称尺寸之差。相对于实际尺寸来说, 由于加工过程中诸多因素的影响, 它偏离了要求的或应有的参考尺寸, 于是产生了尺寸偏差, 即

$$\text{尺寸偏差} = \text{实际尺寸} - \text{参考尺寸}$$

对于量具也有类似的情况。例如: 用户需要一个准确值为 1 kg 的砝码, 并将此应有的

值标示在砝码上；工厂加工时由于诸多因素的影响，所得的实际值为 1.002 kg，此时的偏差为 +0.002 kg。而如果在标称值上加一个修正值 +0.002 后再用，则这块砝码就显得没有误差了。这里的示值误差和修正值，都是相对于标称值而言的。现在从另一个角度来看，这块砝码之所以具有 -0.002 kg 的示值误差，是因为加工发生偏差，偏大了 0.002 kg，从而使加工出来的实际值(1.002 kg)偏离了标称值(1 kg)。为了描述这个差异，引入“偏差”这个概念就是很自然的事，即

$$\text{偏差} = \text{实际值} - \text{标称值} = 1.002 - 1.000 = 0.002 (\text{kg})$$

由此可见，偏差与修正值相等，或与误差等值而反向。应强调指出的是，偏差相对于实际值而言，修正值与误差则相对于标称值而言，它们所指的对象不同。所以，在分析时，首先要分清所研究的对象是什么。还要提及的是，上述尺寸偏差也称实际偏差(简称偏差)，而常见的概念还有上偏差(最大极限尺寸与应有参考尺寸之差)、下偏差(最小极限尺寸与应有参考尺寸之差)，它们统称为极限偏差。由代表上、下偏差的两条直线所确定的区域，即限制尺寸变动量的区域，通称为尺寸公差带。

偏差分为绝对偏差、相对偏差、平均偏差、相对平均偏差和标准偏差等。

(1) 绝对偏差(d_i)是测定值(x_i)与均值(\bar{x})之差，即

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

(2) 相对偏差是绝对偏差与均值之比(常以百分数表示)：

$$\text{相对偏差} = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\%$$

(3) 平均偏差是绝对偏差绝对值之和的平均值：

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{1}{n} (|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|)$$

(4) 相对平均偏差是平均偏差与均值之比(常以百分数表示)：

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

(5) 标准偏差和相对标准偏差。

① 差方和亦称离差平方或平方和，是指绝对偏差的平方之和，以 S 表示：

$$S = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

② 样本方差用 s^2 或 V 表示：

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n-1} S$$

③ 样本标准偏差用 s 或 s_D 表示：

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \\ &= \sqrt{\frac{1}{n-1} S} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}} \end{aligned}$$

④样本相对标准偏差:又称变异系数,是样本标准偏差在样本均值中所占的百分数,记为 C_v :

$$C_v = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

⑤总体方差和总体标准偏差分别以 σ^2 和 σ 表示:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / N}{N}}$$

式中, N 为总体容量; μ 为总体均值。

⑥极差:一组测量值中最大值(x_{\max})与最小值(x_{\min})之差,表示误差的范围,以 R 表示:

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

四、不确定度表示方法

(一) 测量不确定度

表征合理地赋予被测量之值的分散性、与测量结果相联系的参数,称为测量不确定度。

“合理”意指应考虑到各种因素对测量的影响所做的修正,特别是测量应处于统计控制的状态下,即处于随机控制过程中。“相联系”意指测量不确定度是一个与测量结果“在一起”的参数,在测量结果的完整表述中应包括测量不确定度。此参数可以是诸如标准(偏)差或其倍数,或说明了置信水准的区间的半宽度。

测量不确定度从词义上理解,意味着对测量结果可信性、有效性的怀疑程度或不肯定程度,是定量说明测量结果的质量的一个参数。实际上由于测量不完善和人们的认识不足,所得的被测量值具有分散性,即每次测得的结果不是同一值,而是以一定的概率分散在某个区域内的许多值。虽然客观存在的系统误差是一个不变值,但由于我们不能完全认知或掌握,只能认为它是以某种概率分布于某个区域内,而这种概率分布本身也具有分散性。测量不确定度就是说明被测量之值分散性的参数,它不说明测量结果是否接近真值。

为了表征这种分散性,测量不确定度用标准(偏)差表示。在实际使用中,往往希望知道测量结果的置信区间,因此规定测量不确定度也可用标准(偏)差的倍数或说明了置信水准的区间的半宽度表示。为了区分这两种不同的表示方法,分别称它们为标准不确定度和扩展不确定度。

在实践中,测量不确定度可能来源于以下 10 个方面:

- (1) 对被测量的定义不完整或不完善;
- (2) 实现被测量的定义的方法不理想;
- (3) 取样的代表性不够,即被测量的样本不能代表所定义的被测量样本;
- (4) 对测量过程受环境影响的认识不周全,或对环境条件的测量与控制不完善;
- (5) 对模拟仪器的读数存在人为偏移;
- (6) 测量仪器的分辨力或鉴别力不够;
- (7) 赋予计量标准的值或标准物质的值不准;

- (8) 引用于数据计算的常量和其他参量不准;
- (9) 测量方法和测量程序的近似性和假定性;
- (10) 在表面上看来完全相同的条件下,被测量重复观测值的变化。

由此可见,测量不确定度一般来源于随机性和模糊性,前者归因于条件不充分,后者归因于事物本身概念不明确。这就使测量不确定度一般由许多分量组成,其中一些分量可以用测量列结果(观测值)的统计分布来进行评价,并且以实验标准(偏)差表征;而另一些分量可以用其他方法(根据经验或其他信息的假定概率分布)来进行评价,并且也以标准(偏)差表征。所有这些分量,应理解为都贡献给了分散性。当需要表示某分量是由某原因导致时,可以用随机效应导致的不确定度和系统效应导致的不确定度,而不要用“随机不确定度”和“系统不确定度”这两个已过时或淘汰的说法。例如,由修正值和计量标准带来的不确定度分量,可以称之为系统效应导致的不确定度。

不确定度当由方差得出时,取其正平方根。当分散性的大小用说明了置信水准的区间的半宽度表示时,作为区间的半宽度取负值显然也是毫无意义的。当不确定度除以测量结果时,称之为相对不确定度,这是个无量纲量,通常以百分数或 10 的负数幂表示。

在测量不确定度的发展过程中,人们从传统上理解为“表征(或说明)被测量真值所处范围的一个估计值(或参数)”;也有一段时期理解为“由测量结果给出的被测量估计值的可能误差的度量”。这些含义从概念上来说是测量不确定度发展和演变的过程,与现定义并不矛盾,但它们涉及真值和误差这两个理想化的或理论上的概念,实际上是难以操作的未知量,而可以具体操作的则是测量结果的变化,即被测量之值的分散性。

(二) 标准不确定度

以标准(偏)差表示的测量不确定度,称为标准不确定度。

标准不确定度用符号 u 表示,它不是由测量标准引起的不确定度,而是指不确定度以标准(偏)差表示,来表征被测量之值的分散性。这种分散性可以有不同的表示方式,例如:

$\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}$ 表示时,由于正残差与负残差可能相消,反映不出分散程度;用 $\frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$ 表示时,则不便于进行解析运算。只有用标准(偏)差表示的测量结果的不确定度,才称为标准不确定度。

当对同一被测量作 n 次测量,表征测量结果分散性的量 s 按下式算出时,称它为实验标准(偏)差:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

式中: x_i 为第 i 次测量的结果; \bar{x} 为所考虑的 n 次测量结果的算术平均值。

对同一被测量作有限的 n 次测量,其中任何一次的测量结果或观测值,都可视做无穷多次测量结果或总体的一个样本。数理统计方法就是通过这个样本所获得的信息来推断总体的性质。期望是通过无穷多次测量所得的观测值的算术平均值或加权平均值,又称为总体均值 μ ,显然,它只是在理论上存在并可表示为 $\mu = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ 。

方差 σ^2 则是无穷多次测量所得观测值 x_i 与期望 μ 之差的平方的算术平均值, 它也只是在理论上存在并可表示为 $\sigma^2 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2$ 。

方差的正平方根 σ 通常被称为标准差, 又称为总体标准差或理论标准差; 而通过有限次测量算得的实验标准差 s , 又称为样本标准差。

s 是单次观测值 x_i 的实验标准差, s/\sqrt{n} 才是 n 次测量所得算术平均值 \bar{x} 的实验标准差, 它是 \bar{x} 分布的标准差的估计值。为易于区别, 前者用 $s(x)$ 表示, 后者用 $s(\bar{x})$ 表示, 故有 $s(\bar{x}) = s(x)/\sqrt{n}$ 。

通常用 $s(x)$ 表征测量仪器的重复性, 而用 $s(\bar{x})$ 评价以此仪器进行 n 次测量所得测量结果的分散性。随着测量次数 n 的增加, 测量结果的分散性 $s(\bar{x})$ 即与 n 成反比地减小, 这是由于对多次观测值取平均后, 正、负误差相互抵偿所致。所以, 当测量要求较高或希望测量结果的标准差较小时, 应适当增加 n ; 但当 $n > 20$ 时, 随着 n 的增加, $s(\bar{x})$ 的减小速率减慢。因此, 在选取 n 的多少时应予综合考虑或权衡利弊, 因为增加测量次数就会拉长测量时间、加大测量成本。在通常情况下, 取 $n \geq 3, n = 4 \sim 20$ 为宜。另外, 应当强调 $s(\bar{x})$ 是平均值的实验标准差, 而不能称它为平均值的标准误差。

(三) 总体、样本和平均数

1. 总体和个体

研究对象的全体称为总体, 其中一个单位叫个体。

2. 样本和样本容量

总体中的一部分叫样本, 样本中含有个体的数目叫此样本的容量, 记作 n 。

3. 平均数

平均数代表一组变量的平均水平或集中趋势, 样本观测中大多数测量值靠近平均数。

(1) 算术均数简称均数, 是最常用的平均数, 其定义为:

$$\text{样本均数 } \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\text{总体均数 } \mu = \frac{\sum x_i}{n} \quad (n \rightarrow \infty)$$

(2) 几何均数。当变量呈等比关系时, 常需用几何均数表示, 其定义为:

$$\bar{x}_g = (x_1 x_2 \cdots x_n)^{\frac{1}{n}} = \lg^{-1} \left(\frac{\sum_{i=1}^n \lg x_i}{n} \right)$$

计算酸雨 pH 值的均数, 都是计算雨水中氢离子活度的几何均数。

(3) 中位数: 将各数据按大小顺序排列, 位于中间的数据即为中位数, 若为偶数取中间两数的平均值, 适用于一组数据的少数呈“偏态”分散在某一侧, 使均数受个别极数的影响较大的数据。

(4) 众数: 一组数据中出现次数最多的一个数据。

平均数表示集中趋势, 当监测数据是正态分布时, 其算术均数、中位数和众数三者重合。

(四) 正态分布

相同条件下对同一样品测定中的随机误差,均遵从正态分布。正态概率密度函数为

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

式中: x 为由此分布中抽出的随机样本值; μ 为总体均值,是曲线最高点的横坐标,曲线对 μ 对称; σ 为总体标准偏差,反映了数据的离散程度。

从统计学知道,样本落在对应区间内的概率如表 1-1 所示。

表 1-1 正态分布总体的样本落在对应区间内的概率

区间	落在区间内的概率(%)	区间	落在区间内的概率(%)
$\mu \pm 1.000\sigma$	68.26	$\mu \pm 2.000\sigma$	95.44
$\mu \pm 1.645\sigma$	90.00	$\mu \pm 2.576\sigma$	99.00
$\mu \pm 1.960\sigma$	95.00	$\mu \pm 3.000\sigma$	99.732 97

正态分布曲线说明:①小误差出现的概率大于大误差,即误差的概率与误差的大小有关;②大小相等、符号相反的正负误差数目近于相等,故曲线对称;③出现大误差的概率很小;④算术均值是可靠的数值。

实际工作中,有些数据本身不呈正态分布,但将数据通过数学转换后可显示正态分布,最常用的转换方式是将数据取对数。若监测数据的对数呈正态分布,称为对数正态分布。例如,大气监测中,当 SO_2 颗粒物浓度较低时,数据经实验证明一般呈对数正态分布,有些工厂排放废水的浓度数据也呈对数正态分布。

五、系统误差的检验方法

系统误差是指固定的或服从某确定规律的误差,决定了测定结果的正确度。

在分析测试中,经常遇到这类问题。例如用标样来评价一个分析方法,检验两个实验室或两个分析人员测试结果的一致性,研究测试条件对测试结果的影响,检查空白值等,其实质都是检查系统误差。一个分析实验室要向送检部门报送分析结果,如果分析结果是由几个分析人员或用不同分析方法得到的,应该对不同分析人员或不同分析测定结果之间是否存在系统误差进行检验,只有确认不存在系统误差之后,才能以加权平均值报出结果。

从统计检验的角度来看,检查两组测定值之间是否存在系统误差,就是检验两组测定值的分布是否相同,若相同就认为二者之间不存在系统误差;若不同就认为二者之间存在系统误差。

(一) 两组测定间系统误差的检验

1. 符号检验法

若有两总体,从两总体中抽样,各进行 n 次独立测定,得到 n 对一一对应的数据:

$$X_{11}, X_{12}, \dots, X_{1i}, \dots, X_{1n}$$
$$X_{21}, X_{22}, \dots, X_{2i}, \dots, X_{2n}$$

如果两组测定值之间不存在系统误差,出现 $X_{1i} > X_{2i}$ 与出现 $X_{2i} > X_{1i}$ 的机会是相同的,概率各为 $1/2$ 。当 n 足够大时,在 n 对数据中, $X_{1i} > X_{2i}$ 出现的次数 n_+ 与 $X_{2i} > X_{1i}$ 出现的次数 n_- 应该是相等的。但当 n 较小时,由于试验误差的影响, n_+ 与 n_- 不一定相等,但也不应该

相差很大。若将出现 $X_{1i} = X_{2i}$ 的情况不计, 令 $n = n_+ + n_-$, n_+ 与 n_- 之中数字较小者 $r = \text{Min}(n_+, n_-)$ 就不应比符号检验表中相应显著性水平 a 和 n 以下的数 S 还小, 若 $r \leq S$, 则有理由认为这两组测定值之间存在系统误差, 做出这一结论的置信度为 $P = (1 - a) \times 100\%$ 。

出现 $X_{1i} > X_{2i}$ 或 $X_{2i} > X_{1i}$ 的次数 C 是一个随机变量, 遵从二项分布(符号检验表就是由二项分布计算出来的), 当 n 较大时, 由数理统计原理知道, C 近似遵从均值为 $n/2$ 、标准差为 $\sqrt{n/4}$ 的正态分布, 这时可用正态分布的性质来检验。检验统计量为

$$t = \frac{r - \frac{n}{2}}{\sqrt{\frac{n}{4}}}$$

若取显著性水平 $a = 0.05$, t 值落在区间 $(-1.96, +1.96)$ 内, 则认为两总体之间没有显著性差异, 如果 t 值落在这个区间以外, 则认为两总体之间有显著性差异。两组测定值之间存在系统误差。

符号检验表见表 1-2。

表 1-2 符号检验表(S 值)

n	a		n	a		n	a	
	0.05	0.10		0.05	0.10		0.05	0.10
1	—	—	21	5	6	41	13	14
2	—	—	22	5	6	42	14	15
3	—	—	23	6	7	43	14	15
4	—	—	24	6	7	44	15	16
5	—	0	25	7	7	45	15	16
6	0	0	26	7	8	46	15	16
7	0	0	27	7	8	47	16	17
8	0	1	28	8	9	48	16	17
9	1	1	29	8	9	49	17	18
10	1	1	30	9	10	50	17	18
11	1	2	31	9	10	51	18	19
12	2	2	32	9	10	52	18	19
13	2	3	33	10	11	53	18	20
14	2	3	34	10	11	54	19	20
15	3	3	35	11	12	55	19	20
16	3	4	36	11	12	56	20	21
17	4	4	37	12	13	57	20	21
18	4	5	38	12	13	58	21	22
19	4	5	39	12	13	59	21	22
20	5	5	40	13	14	60	21	23