



高等院校材料类专业“十三五”规划教材

材料成型与加工实验教程

雷文◎编著



东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

材料成型与加工实验教程

雷 文 编著

东南大学出版社

· 南京 ·

内 容 简 介

本书由引言、塑料的加工成型、橡胶的加工成型、复合材料的加工成型及附录等几部分构成。引言部分介绍了材料成型与加工实验目的及基本要求、实验室安全、事故预防与处理、实验误差及数据处理等内容；塑料的加工成型部分介绍了塑料的配合及挤出造粒、塑料管材挤出成型等7项实验；橡胶的加工成型部分介绍了橡胶的塑炼、橡胶的混炼等4项实验；复合材料的加工成型部分介绍了玻璃纤维增强塑料(玻璃钢)矩形管的手糊成型等4组计8项实验；附录部分介绍了部分热塑性塑料的物理特性、常用单位换算表以及材料加工成型实验中涉及的部分用语的中英文对照,便于查阅使用。

本书可作为高分子材料与工程、材料化学、材料科学与工程等专业本、专科生的实验教材,也可作为相关专业指导老师和考研学生及相关企业工作人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料成型与加工实验教程 / 雷文编著. —南京:东南大学出版社,2017.5

ISBN 978-7-5641-4881-2

I. ①材… II. ①雷… III. ①高分子材料—加工—实验—教材 ② 高分子材料—成型—实验—教材
IV. ①TB324-33 ②TQ316-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 089840 号

材料成型与加工实验教程

出版发行 东南大学出版社
社 址 南京四牌楼2号(邮编:210096)
出 版 人 江建中
责任编辑 吉雄飞
电 话 (025)83793169(办公电话),83362442(传真)
经 销 全国各地新华书店
印 刷 虎彩印艺股份有限公司
开 本 700mm×1000mm 1/16
印 张 9
字 数 176千字
版 次 2017年5月第1版
印 次 2017年5月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5641-4881-2
定 价 25.00元

本社图书若有印装质量问题,请直接与营销部联系,电话:025-83791830。

前 言

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,与国民经济建设、国防建设以及人们的生活密切相关。材料类专业培养的学生将来主要从事材料设计、材料合成、材料制造等方面的工作,而材料加工成型课程对于学生掌握材料加工成型基本原理、基本工艺等十分有益,因此在高分子材料与工程、材料化学、材料科学与工程等相关专业往往都会开设类似的理论课和实验课。其中,加工成型实验课不仅可以帮助学生巩固课堂所学的理论知识,更能让学生熟悉相关加工成型机械的使用方法、加工成型工艺过程等,让课堂理论教学和工业实践能进一步紧密结合,以便将来能更快更好地适应工作的需要。

为了加强材料加工成型实验课程的教学,适应高等教育深化改革以及培养创新创业人才的需要,编者在南京林业大学多年自编讲义的基础上,结合自己多年的理论教学和生产实践经验,并在参考国内外大量实验教材的基础上编著了本书。

本书由引言、塑料的加工成型、橡胶的加工成型、复合材料的加工成型及附录等几部分构成。其中,引言部分介绍了材料成型与加工实验目的及基本要求、实验室安全、事故预防与处理、实验误差及数据处理等内容;塑料的加工成型部分介绍了塑料的配合及挤出造粒、塑料管材挤出成型等7项实验;橡胶的加工成型部分介绍了橡胶的塑炼、橡胶的混炼等4项实验;复合材料的加工成型部分介绍了玻璃纤维增强塑料(玻璃钢)矩形管的手糊成型等4组计8项实验;附录部分介绍了部分热塑性塑料的物理特性、常用单位换算表以及材料加工成型实验中涉及的部分用语的中英文对照,便于查阅使用。

本书的出版得到了“江苏高校品牌专业建设工程项目(PPZY2015A063)”的支持,可作为高分子材料与工程、材料化学、材料科学与工程等专业本、专科生的实验教材,也可作为相关专业指导老师和考研学生及相关企业工作人员的参考书。

南京林业大学陈泳老师参与了本书前身《材料成型加工实验讲义》的编写,马晓峰老师编写了“塑性溶胶制备和搪塑成型实验”,包玉衡、李梦倩等研究生在本书编写过程中帮助收集、整理了部分资料,同时,编者还参考了国内外同行编写的教材、部分设备的使用说明书及网上资料,在此向他们表示感谢!本书末尾列出了部分参考文献,但囿于篇幅,未能将所有参考文献全部列出,敬请谅解!由于时间紧迫,再加上作者水平有限,书中缺陷或错误难免,望广大读者批评指正。

编著者
2017年2月

目 录

第 1 章 引言	1
1.1 材料成型与加工实验目的及基本要求	1
1.2 实验室安全、事故预防与处理	2
1.3 数据处理	4
第 2 章 塑料的加工成型	14
2.1 塑料的配合及挤出造粒实验	14
2.2 塑料管材挤出成型实验	26
2.3 塑料注塑成型实验	33
2.4 聚氨酯硬泡塑料的制备实验	45
2.5 热固性酚醛塑料模压成型实验	53
2.6 塑性溶胶制备和搪塑成型实验	61
2.7 聚乳酸塑料的 3D 打印成型实验	65
第 3 章 橡胶的加工成型	72
3.1 橡胶的塑炼实验	72
3.2 橡胶的混炼实验	77
3.3 橡胶的平板硫化实验	80
3.4 橡胶硫化曲线的测定实验	85
第 4 章 复合材料的加工成型	92
4.1 玻璃纤维增强塑料(玻璃钢)矩形管的手糊成型实验	92
4.2 摩擦材料的制备实验	107
4.3 塑木复合材料的制备实验	110
4.4 石膏刨花板的模压成型实验	120

附录	124
附录 1 部分热塑性塑料的物理性质	124
附录 2 国际单位制(SI)的基本单位	126
附录 3 具有专用名称的导出单位和一些常用的导出单位	126
附录 4 表示倍数或分数单位的词冠	127
附录 5 力单位间换算	128
附录 6 压力单位间换算	128
附录 7 材料加工成型实验中涉及的部分用语的中英文对照	128
参考文献	137

第 1 章 引 言

1.1 材料成型与加工实验目的及基本要求

1.1.1 材料成型与加工实验的目的

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,与国民经济建设、国防建设以及人们的生活密切相关。20 世纪 70 年代,人们把信息、材料和能源誉为当代文明的三大支柱;而到了 80 年代出现以高技术群为代表的新技术革命,人们又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志。材料除了具有重要性和普遍性以外,还具有多样性。例如,从物理化学属性来分,材料可分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和不同类型材料所组成的复合材料;从用途来分,材料可分为电子材料、航空航天材料、核材料、建筑材料、能源材料、生物材料等;更常见的一种分类方法是材料分为结构材料与功能材料。

材料成型与加工是一门以实验为基础的学科,具有很强的实践性。材料成型与加工的理论、原理和方法都是在实践的基础上产生,又依靠理论与实践的结合而发展的,因而学习材料成型与加工这方面的课程必须做好材料成型与加工实验。通过材料成型与加工实验,可使学生掌握不同材料的不同加工与成型工艺方法,熟悉材料加工与成型所用设备的基本工作原理和操作步骤,培养学生的动手能力和工作能力,验证巩固课堂上所学的理论知识,以及培养学生理论联系实际的工作作风和发现问题、分析问题、解决问题的能力,为以后进一步的学习、工作和科研打下扎实的基础。掌握材料成型与加工实验知识和相关技能是高分子材料与工程、材料化学、材料科学与工程等相关专业学生必备的基本素质之一,也是培养 21 世纪高素质的材料类应用型人才的重要组成部分。

1.1.2 材料成型与加工实验的基本要求

(1) 实验前

预习是做好实验的前提和保证。在进行材料成型与加工实验之前必须提前做好预习,要认真阅读实验教材、有关参考书及参考文献,明确实验目的和要求,了解实验基本原理,特别是所用加工成型设备的基本结构和工作原理,了解大概的实验

内容,对实验步骤及实验过程中需要注意的事项做到心中有数,掌握设备的操作流程,了解实验过程中可能出现的安全问题,并在头脑中勾勒出整个实验过程的轮廓,从而避免实验过程中手忙脚乱,盲目操作。在预习的基础上需写出预习报告,主要包括实验目的、方法原理、实验用主要设备及器具、操作步骤等,绘制好记录实验现象及实验数据的表格等。

(2) 实验中

实验过程中,应严格遵守实验纪律,穿好实验服、戴好防护镜、束起长发,认真听取实验指导教师的理论讲解,认真观察指导教师的演示操作,对不能确定的操作步骤需及时向指导教师请教。指导教师在讲解和演示过程中,学生应保持课堂安静,不得彼此间推搡打闹。学生在自己实际操作时要认真仔细,严格按照设备操作规程和老师的指导意见进行操作,在设备运行过程中不得随意触摸任何按键,不得打开成型机械密封部件,不得使用或关闭控制设备的计算机或控制开关,同时要做好实验记录。实验记录要求实事求是,文字简明扼要,字迹整洁。

在实验过程中必须高度重视人身和设备安全,不得随意串岗,不得大声喧哗,防止触电以及机械致伤。实验过程中若发生意外事故,应及时关闭设备,同时报告给老师,并积极采取补救措施。当事故较严重且可能威胁人身安全时,应立即撤离。

(3) 实验后

实验完成后,应按照操作规程关闭设备的电源、水源等,及时打扫实验产生的垃圾,拖洗地面,清倒废物缸,保持实验室内整洁卫生。离开实验室前检查整个实验室的水、电、气及门窗是否已全部关闭,然后将记录本、样品交给老师检查并签字确认。

1.2 实验室安全、事故预防与处理

进行材料成型与加工实验,特别是进行高分子材料及树脂基复合材料加工成型实验时,所用原料大多是易燃的,部分还具有腐蚀性或毒性,所用加工成型设备大多结构复杂,实验过程往往需要较高的温度和较高的压力,稍有不慎就有可能对实验人员造成伤害。因此,在材料成型与加工实验中,如果盲目操作,违背实验操作规程或者疏忽一些实验细节问题,就容易发生意外事故,如烫伤、机械伤等,更为严重的甚至可能导致死亡。安全在于防范,只要重视安全问题,严格按实验指导书和设备的操作规程进行实验,加强安全措施,大多数事故是可以避免的。有些事故

发生后,我们还应该知道如何及时正确地处理这些事故,以减少事故所造成的损失。下面介绍一下实验室安全守则和实验室事故预防与处理的常用知识。

1.2.1 实验室安全守则

① 初次进入材料成型与加工实验室,需熟悉并牢记消防器材、设备总开关、急救箱、洗眼器和冲淋器等的位置和使用方法,熟悉紧急情况下的应对方法和逃离路线,牢记急救电话 110(警情)、119(消防)、120(急救)。如果发生意外,切勿慌张,应立即采取必要的措施,并及时向老师汇报。

② 使用加工成型设备前应熟悉设备的各种电气开关,尤其是所用设备的紧急按钮;实验开始前应认真检查加工成型设备是否处于正常工作状态、是否存在安全隐患;熟悉实验所用的化学药品的特性和可能存在的危险,对实验中可能出现的问题做到心中有数。必要时,在征求老师同意之后才能开始实验。

③ 实验过程中必须穿工作服,戴防护镜,必要时需戴手套进行操作(根据具体实验,服从指导教师安排);长发需束起;不得穿背心、拖鞋、露趾凉鞋等进入实验室;未经实验室管理人员批准,不准携带外人进入实验室。实验应在指定的区域内完成,不得在实验室内随意走动。

④ 实验过程中应保持实验室门和过道通畅无障碍,保持地面干燥,且不得擅自离开实验现场,不可背朝加工成型设备;要严密监视实验进程,观察实验现象是否正常,观察实验设备是否工作正常。实验过程中碰到疑问,或发现加工成型设备出现异常状态,应及时向老师反映,不得盲目操作。

⑤ 严禁在实验室内喝水、饮食,实验室内也不允许储存食品、饮料等个人生活用品;不得在实验室内、走廊、电梯间等实验室区域吸烟;未经允许且未采用必要的防护措施时严禁动用明火;实验结束后要及时用自来水将手洗干净。

⑥ 进入实验室后,不可随意触摸与实验无关的其他加工成型设备,开启加工成型设备前要确保其他同学远离危险区域。

⑦ 实验结束后,妥善关闭水、电、气开关,及时打扫卫生,并将加工成型设备清理干净;实验过程中产生的废液需倒入废液桶,不得直接倒入水池或下水道。废液、废渣及废弃的化学药品需交由专门机构收集处理。

⑧ 晚上、周末、节假日进行实验时,需报请实验室管理人员批准,且实验室内至少有两人,以确保实验安全。

⑨ 不准将实验原料带离实验室。

1.2.2 实验室事故的预防与处理

(1) 火灾

材料成型与加工实验,特别是高分子材料及树脂基复合材料加工成型实验中使用的原料大多是易燃品,若处置不当,很容易引起火灾。为防止火灾事故的发生,所有化学化工原料应摆放在较低的原料架上并远离火源;同时,在满足实验需要的前提下,尽可能减少易燃化学化工原料的储存量。

实验室一旦失火,千万不要慌张,应沉着冷静,并积极采取以下处理措施:

① 立即切断火源,关闭燃气开关和通风装置,移走未着火的易燃物。

② 若是少量原料着火,当火势较小、着火面积不大时,可用黄沙盖熄;当火势较大、着火面积较大时,可用灭火器、灭火毯等予以扑灭。

③ 若是电器着火,应立即切断电源,使用二氧化碳或四氯化碳灭火剂灭火,绝不能使用水或泡沫灭火器。但需注意的是,四氯化碳蒸气有毒,在空气不流通的地方使用有危险。

④ 若是衣物着火,切勿奔跑,应就地躺倒滚动将火压熄,或用厚外衣或防火毯裹紧着火处,使火焰因隔绝空气而熄灭。

在进行灭火时,应该从火的四周开始向中心扑灭,并及时拨打 119 电话通报火警。另外,着火时无关人员应及时撤离,让出灭火通道,切忌围观。

(2) 割伤、烫伤、灼伤或机械伤

在进行材料成型与加工实验过程中,为防止割伤、烫伤、灼伤或机械伤,应注意以下几点:

① 在实验过程中,使用切割器具、玻璃仪器等工装器具时需小心操作。

② 在操作挤出机、双辊炼胶机等加工成型设备时,切勿让身体的任何部位触及设备中加热部件,比如机筒、辊筒等;一些高温成型的样品刚刚脱离设备时也可能具有较高的温度,不要用手直接拿取,应使用专用工具取出样品。

③ 开始实验前应盘起长发,防止头发被卷进机器中而发生伤亡事故。

④ 不要随意启动任何设备按钮,特别是与实验无关的加工成型设备按钮。

1.3 数据处理

材料加工成型实验过程中往往会涉及一些理化参数的测量,在这些理化参数的测量分析中,人们不仅需要测出这些物理量的数值,而且要能判断分析结果的准

确性。测量时,由于仪器及工具的构造精度和校正不完善、药品纯度与实验要求不符、观测者的视觉能力和技能水平的差异、实验者个人测量数据习惯不科学、计算公式中采用了一些假定和近似,以及观测时温度、湿度、大气折光等自然条件等的变化等因素,往往会造成实验测得的数据只能达到一定程度的准确性,测量值和真实值之间必然存在着一个差值,即“测量误差”。为了提高所测数据的可信赖程度,就必须学会检查与分析产生误差的原因,并进一步研究消除或减少误差的办法。

1.3.1 测定结果的准确度和精密度

(1) 准确度

准确度是指在一定实验条件下多次测定结果的平均值与真实值相符合的程度,常用误差来表示。若多次测定结果的平均值与真实值越接近,则误差越小,分析结果的准确度越高。误差一般有两种表示方式。

① 绝对误差:是指测量值对真实值偏离的绝对大小,其单位与测量值的单位相同,大小与真实值的大小无关,同时不能反映误差在整个测量结果中所占的比例。绝对误差的计算公式为

$$\text{绝对误差}(E) = \text{测量值}(X) - \text{真实值}(T)$$

即等于测得的结果与真实值之差。它的大小取决于测量过程中所使用的器皿种类和规格、仪器的精度以及测量者的观察能力等因素。

② 相对误差:是指测量所造成的绝对误差(E)与被测量的真实值(T)之间的比值再乘以100%所得的数值。相对误差用百分数表示,是一个无量纲的值,计算公式为

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}} \times 100\% = \frac{E}{T} \times 100\%$$

一般来说,相对误差可以反映误差对整个测量结果的影响,更能够反映测量的可信程度。

相对误差的大小既和被测量的真实值有关,也和绝对误差值有关。在测量过程中,有时虽然绝对误差相同,但由于被测量的真实值不同,相对误差的值也会随之发生改变。当绝对误差相同时,真实值越大的数据,相对误差越小。例如,用分析天平测量两个真实质量分别为0.125 0 g和1.250 1 g的样品,称得结果分别为0.125 1 g和1.250 2 g,则它们的绝对误差均为0.000 1 g,但相对误差却分别为

$$\frac{0.000\ 1}{0.125\ 0} \times 100\% = 0.08\%$$

$$\frac{0.0001}{1.2501} \times 100\% = 0.008\%$$

后者的相对误差仅为前者的1/10。在进行实验数据分析时,对于不同质量的被称物体,均有相应的允许相对误差,这样便于合理地比较各种情况下实验结果的准确度。

实际使用中,如果对某物理量进行了几次测量,则可用平均绝对误差代替绝对误差,以平均相对误差代替相对误差。

(2) 精密度

精密度是指测量结果的可重复性(也即平行试验的试验结果的接近程度)及所得数据的有效数字。重复性和再现性是精密度的两个极端值,分别对应于两种极端的测量条件:前者表示的是几乎相同的测量条件(称为重复性条件),衡量的是测量结果的最小差异;而后者表示的是完全不同的条件(称为再现性条件),衡量的是测量结果的最大差异。此外,还可考虑介于中间状态条件的所谓中间精密度条件。分析结果的精密度一般可用偏差来反映,它有以下几种表示方式。

① 绝对偏差:是指个别测定的结果与 n 次重复测定结果的平均值之差,即 $x_i - \bar{x}$,其中 x_i 为任何一次测定结果的数据, \bar{x} 为 n 次测定的结果的平均值。

② 相对偏差:是指测定的绝对偏差值在 n 次重复测定结果的平均值中所占的比例,计算公式为

$$\begin{aligned} \text{相对偏差} &= \frac{\text{绝对偏差}}{n \text{ 次重复测定结果的平均值}} \times 100\% \\ &= \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\% \end{aligned}$$

③ 平均偏差:是指单次测定值与平均值的绝对偏差(取绝对值)之和与测定次数的商,即

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

它是代表一组测量值中任意数值的偏差,不计正负。

④ 标准偏差:是一种量度数据分布的分散程度的标准,用以衡量数据值偏离算术平均值的程度。标准偏差越小,这些值偏离平均值就越少。当重复测定的次数 $n \rightarrow \infty$ 时,标准偏差用 σ 表示,计算公式为

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

式中, μ 为无限多次测定结果的平均值, 称为总体平均值, 即

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = \mu$$

当重复测量次数 $n < 20$ 时, 标准偏差用 s 表示, 有

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (n < 20)$$

准确度和精密度虽然是两个不同的概念, 但它们之间存在着一定的联系: 测量结果要想具备高的准确度就必须具备高的精密度; 但高的精密度并不一定带来高的准确度, 因为测量过程中如果存在系统误差, 测定结果仍然可以获得较高的精密度, 但此时准确度却不高。

1.3.2 测量分析中误差产生的原因

材料加工成型实验过程中往往涉及物料的称量、成型制品尺寸的测量等, 在进行这些测量分析的一系列操作过程中, 即便技术相当熟练的测量者使用最准确可靠的方法、仪器进行测量, 都不可能获得绝对准确的结果, 即测定过程中的“误差”是不可避免的。虽然材料加工成型实验对数据的处理要求不像一些分析实验那样苛刻, 但不准确的测量结果有时会影响到对实验效果的判断, 因而分析实验过程中误差产生的原因, 采取必要的措施减小误差同样十分必要。材料加工成型实验过程中测量分析产生的误差可分成两类, 即系统误差和随机误差。

系统误差又叫做规律误差、可测误差, 是在一定的测量条件下对同一个被测物体进行多次重复测量时, 误差值的大小和符号(正值或负值)保持不变; 或者在测量条件变化时, 误差值按一定规律变化。前者称为定值系统误差, 后者称为变值系统误差。

在材料加工成型实验中最常见的系统误差是仪器误差, 即使用了未经校正的仪器或没有按规定条件使用仪器而造成的误差。比如使用的天平的灵敏度低或者砝码本身重量不准确等, 再比如游标卡尺自身刻度不准。为克服系统误差, 使用测量、称量仪器前应对其先进行校正, 选用符合要求的仪器; 或求出其校正值, 并对测定结果进行校正。

系统误差的存在虽然对多次重复测定结果的精密度不造成影响,精密度数值可能十分好,但会影响到称量、测量及分析结果的准确度。由此可知,当评价分析结果时,不能仅从精密度高就作出准确度高的结论,而必须在校正了系统误差后再判断其准确度高低。

随机误差也称为偶然误差和不定误差,是由于在实验过程中一系列有关因素微小的随机波动(如测试过程中室温、相对湿度和气压等环境条件的波动等)而形成的具有相互抵偿性的误差,其值是不定的、可变的,大小和正负无一定的规律性。但当实验次数很多时,用统计方法可以找出它具有如下规律:

- ① 真值出现机会最多;
- ② 绝对值相近而符号相反的正、负误差出现机会相等;
- ③ 小误差出现的机会多,而大误差出现的机会较小。

上述规律可用正态分布曲线来表示。正态分布又叫高斯分布,它的特点是测试结果的均值出现的概率最大,位于正态曲线的正中央,正态曲线由测试结果均值处开始分别向左右两侧逐渐均匀下降(见图 1)。图中,横轴代表测量值 x 出现的偏差大小,以标准偏差 σ 为单位(而 μ 代表真实值,即偏差为 0);纵轴代表偏差出现的概率。对于化学分析而言,其偏差一般以 $\pm 2\sigma$ 作为允许的最大偏差。一般偏差绝对值大于 2σ 的测定出现几率只有 5%,而大于 3σ 只有 0.3% 的几率(即 1 000 次测定中只会出现 3 次)。一般测定往往是有限次的,如果遇到个别数据偏差大于 3σ ,可以认为其不属于偶然误差的范围了。同时,从上述正态分布曲线也可以找出偏差的界限。例如,若要保证测定结果有 95% 的出现几率,则测定的偏差界限应当控制在 $\pm 1.96\sigma$ 之内。

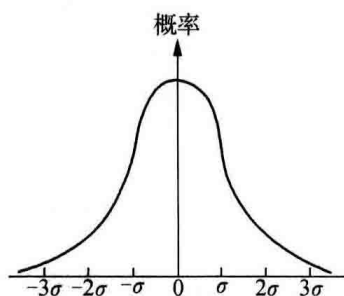


图 1 正态分布曲线

由上可知,在消除了系统误差以后,再用算术平均值来表示分析结果,并对测量结果的精密度进行评价是有一定的理论依据的。因此随机误差的大小可用“精密度”的大小来说明:分析结果的精密度越高,则随机误差越小;精密度越低,则随机误差越大。

但是对一个未考虑系统误差的分析结果,即使有很高的精密度,也不能说明测定结果有很高的准确度。而只有在消除了系统误差以后,精密度高的分析结果才是既准确又精密的结果。

比如,甲、乙、丙三位学生分别称量某样品的质量,甲的称量结果是 1.222 2 g、1.222 3 g、1.222 2 g,乙的称量结果是 1.230 2 g、1.230 3 g、1.230 2 g,丙的称量结

果是 1.230 3 g、1.231 3 g、1.220 5 g, 假设样品的实际质量是 1.222 2 g, 则说明: 甲的称量结果精密度、准确度均高; 乙的精密度高, 但准确度不高; 丙的精密度和准确度均不高。

1.3.3 消除或减少误差、提高测量准确度的方法

欲提高测定结果的准确度, 就必须消除或减少测定过程中的误差, 具体方法如下。

(1) 系统误差的消除或减少

材料加工成型实验过程中应选用合适的实验仪器, 或在实验前对所使用的仪器、器皿进行校正并求出校正值, 同时尽量满足仪器使用的工作条件, 以消除或减少仪器所带入的误差。校正值可根据相关仪器的校正曲线获得, 必要时可用已知量去代替被测量, 并使仪器的工作状态保持不变。由已知量求得被测量, 从而克服了仪器自身带来的误差。

(2) 随机误差的消除或减少

消除或减少随机误差的最直接方法是增加测量次数。在消除数据中的系统误差之后, 算术平均值的误差将由于测量次数的增加而减小, 平均值越趋近于真值。一般当测量次数达 10 次左右时, 即使再增加测量次数, 其精密度也不会有显著的提高, 因而在实际应用中, 根据经验只要仔细测定 3~4 次即可使随机误差减小到很小。为消除或减少随机误差, 实验操作过程中必须仔细、认真, 严格按照测试操作规程进行操作, 并对实验数据进行重复审查和仔细校核, 尽可能减少记录和计算的错误。

1.3.4 有效数字及运算规则

(1) 有效数字

有效数字是指分析工作中实际能够测量到的数字, 包括最后一位可疑的、不确定的数字, 而其中通过直接读取获得的准确数字叫做可靠数字。例如温度的测量值为 $(30.12 \pm 0.02)^\circ\text{C}$, 其中, 30.1 是可靠数字, 最后位数“2”是可疑的、不确定的。有效数字是根据测量仪器的精度而确定, 记录和计算时只记有效数字, 不必记录其他多余的数字。严格地说, 一个数据若没有记明不确定范围, 则该数据的含义是不清的。

有效数字的位数按下列方式确定:

① 在有效数字中, 直读获得的准确数字叫做可靠数字, 最后一位是可疑的、不确定的数字。任何一个物理量的数据, 其有效数字的最后一位, 在位数上应该与误

差的最后一位划齐,如 30.12 ± 0.02 是正确的,若写成 30.1 ± 0.02 或 30.12 ± 0.2 ,则意义不明确。

② “0”在数字的最前面不作为有效数字,“0”在数字的中间或末端都看作有效数字。例如 1.02 与 0.102 的有效数字同样是 3 位,而 1.020 则表示有 4 位有效数字。

③ 为了明确表明有效数字,凡用“0”表明小数点的位置,通常用乘 10 的相当幂次来表示,且统计有效数字时,“10”不包括在有效数字中。例如上述数值 0.102 可以写成 1.02×10^{-1} 或 10.2×10^{-2} ,都为 3 位有效数字。对于像 10 120 cm 这样的数,如果实际测量只能取 2 位有效数字,则应写成 1.0×10^4 cm;如果实际测量可量至第 3 位,则应写成 1.01×10^4 cm;如果实际测量可量至第 4 位,则应写成 1.012×10^4 cm。

④ 采用对数表示时,有效数字仅由小数部分的位数决定,首数(整数部分)只起定位作用,不是有效数字。例如 $\text{pH}=7.68$,则 $[\text{H}^+]=2.1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,只有 2 位有效数字。

(2) 有效数字的运算规则

在分析测定过程中,往往要经过若干步测定环节,需要读取若干次准确度不一定相同的实验数据。对于这些数据,应当按照一定的计算规则合理地取舍各数据的有效数字的位数,这样既可节省时间,避免因计算过繁而引入错误,又能使结果真正符合实际测量的准确度。常用的基本规则如下:

① 在表达的数据中,应当只有一位可疑数字。

② 对于位数很多的近似数,当有效位数确定后,只保留至有效数字最末一位,再按照“四舍六入五成双”规则将其后面多余的数字舍去。即当后面多余数字第一位不大于 4 时,将多余数字直接舍去;当后面多余数字第一位不小于 6 时,则进上一位后再舍去;当后面多余数字第一位为 5 时,则应根据 5 后面的数字来定。具体来说,就是当 5 后有数时,舍 5 入 1;当 5 后无数时,需要分两种情况来讲:一是 5 前为奇数时舍 5 入 1,二是 5 前为偶数时舍 5 不进(0 是偶数)。例如,将 0.314, 0.317, 0.335 和 0.565 分别处理成两位有效数字,则分别为 0.31, 0.32, 0.34 和 0.56。

③ 在加减法运算中,有效数字的位数的确定以绝对误差最大的数为准,也即取到参与运算的所有数据中最靠前出现可疑数字的那一位。例如,将 2.583, 20.06 和 0.013 05 三个数相加,根据上述原则,上述三个数的末位均是可疑数字,分别位于小数点后第 3、第 2 和第 5 位,它们的绝对误差分别为 ± 0.001 , ± 0.01 和 $\pm 0.000 01$ 。其中最靠前出现可疑数字、绝对误差最大的为 20.06,则以此数据为

准确定运算结果的有效数字位数为小数点后两位。运算时,先将其他数字依舍弃原则取到小数点后两位,然后再相加,得

$$\begin{array}{r} 2.58 \\ 20.06 \\ +) 0.01 \\ \hline 22.65 \end{array}$$

再如,计算 $19.68 - 3.523$ 。在 19.68 和 3.523 两个数据中,最靠前出现可疑数字、绝对误差最大的是 19.68,因而运算时先将 3.523 按照舍弃原则取到小数点后两位,然后再相减,得

$$\begin{array}{r} 19.68 \\ -) 3.52 \\ \hline 16.16 \end{array}$$

④ 在乘除运算中,运算后结果的有效数字位数以参与运算各数中有效数字位数最少的,即相对误差最大的数为准。例如,要求计算 3.21×15 的结果,3.21 和 15 的有效数字位数分别为 3 位和 2 位,相对误差分别为

$$\frac{\pm 0.01}{3.21} \times 100\% = \pm 0.3\%$$

$$\frac{\pm 1}{15} \times 100\% = \pm 7\%$$

其中有效数字位数最少、相对误差最大者为 15,为 2 位有效数字,所以运算结果也应取 2 位有效数字。又

$$\begin{array}{r} 3.21 \\ \times) 15 \\ \hline 48.15 \end{array}$$

故最终结果为 48(2 位有效数字)。

另外,对于高含量组分(大于 10%)的测定,一般要求分析结果以 4 位有效数字报出;对中等含量组分(1%~10%),一般要求以 3 位有效数字报出;对于微量组分(小于 1%),一般只以 2 位有效数字报出。在化学平衡计算中,一般保留 2 位或 3 位有效数字。计算 pH 时,小数部分才是有效数字,只需保留 1 位或 2 位有效数字。当计算分析测定精密度和准确度时,一般只保留 1 位有效数字,最多取 2 位有效数字。

在计算过程还常会遇到一些分数。例如从 250 mL 容量瓶中移取 25 mL 溶液,即取 $1/10$,这里的“10”是自然数,可视为足够有效,不影响计算结果的有效数