



国防特色教材·职业教育

工业分析

• 孙国禄 主编

 哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

北京航空航天大学出版社 北京理工大学出版社
哈尔滨工业大学出版社 西北工业大学出版社

江南大学图书馆
91622398



国防特色教材·职业教育

工业分析

孙国禄 主编



哈尔滨工程大学出版社

北京航空航天大学出版社 北京理工大学出版社
哈尔滨工业大学出版社 西北工业大学出版社

内容简介

本书是根据全国工业分析高职高专教材编写大纲审定会审定的编写大纲要求,结合国防工业系统工业分析的需求编写而成的。

本书共分13章,详细介绍了工业分析的任务、作用、特点、分析实验室的数据处理与质量控制、试样的采集和制备、水质分析、煤质分析、硅酸盐岩石分析、天然放射性元素分析、钢铁分析、肥料分析、工业气体、化工产品质量检验、农药分析、石油产品分析等内容,以一定的篇幅介绍了药物分析内容,每章附有习题。本书集理论性与实践性为一体,既考虑知识系统性,更注重实用性,体现了新标准、新方法和新仪器在工业分析领域的应用,教材重点介绍了分析方法和实际操作技能。

本书可作为高职高专工业分析与检验专业或应用化学专业工业分析方向的通用教材,也可以作为中等教育相关专业以及工矿企业分析工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

工业分析/孙国禄主编. —哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2009.8

ISBN 978-7-81133-483-8

I.工… II.孙… III.工业分析—高等学校:技术学校—教材 IV.TB4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 149445 号

工业分析

孙国禄 主编

责任编辑 张盈盈

*

哈尔滨工程大学出版社出版发行

哈尔滨市南岗区东大直街 124 号 发行部电话:0451-82519328 传真:0451-82519699

<http://press.hrbeu.edu.cn> E-mail:heupress@hrbeu.edu.cn

肇东粮食印刷厂 各地书店经销

*

开本:787×960 1/16 印张:18 字数:298 千字

2009 年 9 月第 1 版 2009 年 9 月第 1 次印刷 印数:1000 册

ISBN 978-7-81133-483-8 定价:38.00 元

前 言

《工业分析》是国防工业高职高专“十一五”规划教材之一。工业分析课程是工业分析专业的一门专业主干课,是化学分析和仪器分析等理论知识在工业生产中的具体应用,具有很强的实用性和针对性。其内容涉及到工业的各个领域,如石油、化工、轻工、国防、航天航空、食品、药品、煤炭、地质、农药、环境监测等系统和部门。其任务是研究和测定工业生产的原料、中间产品、成品、半成品及生产过程中产生的工业“三废”的化学组成及其含量。

本教材按照国防工业高职高专工业分析专业的人才培养要求,以工业分析对象、工业分析方法为主线,按照高职工业分析专业人才业务能力和素质要求,形成教材框架,建立了较为完整的教学体系,体现了知识和方法的先进性,突出了高职应用特色和能力本位。本教材与传统工业分析教材相比较,最大的特点有:一是在内容上增加了放射性元素的分析、药物分析两个章节,绪论中增加了实验室数据处理、质量控制等内容;二是在分析方法上,分别在硅酸盐岩石分析、水质分析、气体分析、化工产品分析、药物分析等章节增加了 ICP-AES 光谱分析法、X-射线荧光分析法、原子吸收法、气相色谱法、高效液相色谱法等新的仪器分析方法实例。

《工业分析》共分 13 章,包括绪论,试样采取与制备,煤质分析,水质分析,硅酸盐岩石分析,天然放射性元素分析,钢铁分析,肥料分析,化工产品质量检验,工业气体,药物分析,农药分析,石油产品分析。

本教材由甘肃工业职业技术学院孙国禄担任主编,核工业 203 研究所蔡金芳研究员担任副主编,另外甘肃省药检所王哲民研究员、王蔼英副研究员,甘肃工业职业技术学院高小龙、廖天禄、白志明、赵静等老师参加了本教材的编写工作。具体分工如下:孙国禄编写第 1 章、第 3 章、第 7 章、第 8 章、附录,蔡金芳编写第 5 章、第 6 章,王哲民、王蔼英编写第 13 章,高小龙编写第 9 章、第 10 章,廖天禄编写第 2 章、第 11 章,白志明编写第 4 章,赵静编写第 12 章,全书由孙国禄和高小龙统稿。

本书由袁红兰教授主审,并邀请部分企事业单位的专家对书稿进行了审阅,他们对教材的编写提出了宝贵的意见,在此深表感谢。

本书引用了国内许多专家、学者的著作和教材,在此特致谢意。

由于作者水平有限,谬误之处在所难免,请读者批评指正。

编 者

2009 年 2 月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 实验室数据处理与质量控制	3
习题	19
第2章 试样的采集和制备	21
2.1 采样概述	21
2.2 固体试样的采集和制备	23
2.3 液体试样的采集和制备	26
2.4 气体样品的采集和制备	29
习题	31
第3章 水质分析	33
3.1 概述	33
3.2 工业用水分析	36
3.3 工业污水分析	44
习题	59
第4章 煤和焦炭分析	60
4.1 概述	60
4.2 煤试样的制备方法	61
4.3 煤的工业分析	63
4.4 煤的元素分析	71
4.5 煤中全硫的测定	79
4.6 煤的发热量的测定	84
习题	86
第5章 硅酸盐岩石分析	88
5.1 概述	88

5.2 硅酸盐系统分析方法类型	92
5.3 硅酸盐中主要成分的分析	94
5.4 硅酸盐岩石的仪器分析	114
习题	119
第6章 天然放射性元素分析	120
6.1 概述	120
6.2 岩石、矿石及土壤中主要放射性元素的测定	121
6.3 水体中铀、钍、钾-40放射性元素的测定	133
习题	138
第7章 钢铁分析	139
7.1 概述	139
7.2 钢铁中碳的测定	141
7.3 钢铁中硫的测定	145
7.4 钢铁中磷的测定	150
7.5 钢铁中锰的测定	156
7.6 钢铁中硅的测定	162
习题	166
第8章 肥料分析	168
8.1 概述	168
8.2 氮肥分析	168
8.3 磷肥分析	175
8.4 钾肥分析	186
习题	192
第9章 工业气体	194
9.1 概述	194
9.2 气体化学分析方法	195
9.3 气体分析仪器	205
9.4 分析实例	208
习题	210
第10章 化工产品质量检验	211
10.1 概述	211

10.2 工业碳酸钠质量分析	212
10.3 硫酸生产工艺过程分析	219
习题	226
第 11 章 农药分析	227
11.1 农药概述	227
11.2 商品农药的采样方法	229
11.3 农药理化性能的测定	230
11.4 农药分析实例	232
习题	237
第 12 章 石油产品分析	238
12.1 概述	238
12.2 馏程的测定方法	238
12.3 黏度的测定方法	242
12.4 闪点的测定方法	242
12.5 水分的测定方法	243
12.6 石油产品腐蚀性能的测定	245
习题	246
第 13 章 药物分析	247
13.1 药物分析的研究对象及性质	247
13.2 药物的鉴别试验及方法	247
13.3 药物中杂质检查	253
13.4 定量分析方法	263
习题	266
附录	267
参考文献	278

第1章 绪 论

1.1 概 述

1.1.1 工业分析的任务、作用、研究对象及意义

工业分析是一门实践性很强的应用学科,是分析化学在工业生产上应用的分支。它涉及到国防、石油、化工、轻工、煤炭、冶金、食品、药品、农药和环保等行业,其任务是研究各种原料、材料、中间体、成品、副产品和“三废”等组成的分析方法和有关理论,是工业生产中的物质信息与测量科学。

工业分析的作用是客观、准确地评定原料和产品的质量,其分析的过程是对工业产品进行质量过程控制,检查工艺流程是否正常,环境是否受到污染,从而做到合理组织生产,合理使用原料、燃料,及时发现问题,减少废品,提高企业产品质量,保证工艺过程顺利进行和提高企业经济效益等。在工业生产中起着“眼睛”的作用。

工业分析的对象不仅包括岩石、矿物、石油、水质、化学原料、金属冶炼、中间产品、副产品、最终产品以及工业“三废”等。还包括农林生产建设、国防建设、科学研究、环境保护、经济贸易等诸多方面。因此,工业分析不仅是工业生产中不可缺少的生产检验手段,同样,在国防、科研、农林、环保、商检、医学等许多部门也具有重要作用。工业分析在国防、经济建设及国计民生中具有重要意义。

1.1.2 工业分析的特点

由于工业分析对象的多样性和复杂性,使得分析检验工作十分复杂。对象不同,对分析的要求也就不同。要使整个分析过程科学合理,就要对分析工作任务及顺序进行系统地安排。一般来说,工业分析的全过程包括:采集样品与样品制备、分析方法的选择(拟订)、样品的分解与测定、结果计算和数据处理四方面的工作。在符合生产和科研所需准确度的前提下,分析快速、测定结果准确、可靠是对工业分析的普遍要求。为了满足“快速”、“准确”两个条件,工业分析必须遵循以下原则:

- (1)科学合理采集样品,获得有代表性的分析试样;
- (2)合理拟订分析方案,选择分析方法时必须考虑杂质对测定的干扰;
- (3)选择适当的分解试样的方法,保证样品完全分解,将待测样品转变为便于测定的形式;
- (4)分析方法简便、快速,重现性好;

(5)分析结果的准确度,根据生产和科研需求来决定,不追求理论上的高准确度。

大量的科学研究及生产实践说明,工业分析有时需要把化学的、物理的、物理化学的分析检验方法取长补短,配合使用,才能得到准确的分析结果。所以要求分析工作者应具有较为广泛的科学理论知识。

1.1.3 工业分析的方法

工业分析中所用的分析方法,按分析原理可分为化学分析法、物理分析法和物理化学分析法;按分析任务,分为定性分析、定量分析和结构分析、表面分析、形态分析等;按分析对象,分为无机分析和有机分析;按试剂用量,分为常量分析、微量分析和痕量分析;按分析要求,可分为例行和仲裁分析;按照完成分析的时间和所起的作用不同,可分为快速分析和标准分析;按照分析测试程序的不同,可分为离线分析和在线分析。

1.快速分析法

快速分析法的特点是分析速度快,分析误差往往比较大,因生产要求迅速得出分析数据,准确度只需满足生产要求。用于车间控制分析(俗称中控分析),主要是控制生产工艺过程中的关键部位。

2.标准分析法

标准分析法的结果是进行工艺计算,财务核算及评定产品质量的依据,因此,要求有较高的准确度。此种分析方法主要用于测定原料、产品的化学组成,也常用于校核和仲裁分析。此项分析工作通常在中心化验室进行。随着现代分析技术的发展,标准分析法也向快速化发展,而快速分析法也向较高的准确度方向发展,这两类方法的差别已逐渐变小。有些分析方法既能保证准确度,操作又非常迅速;既可作为标准分析法又可作为快速分析法。

3.标准方法

标准分析分为国际标准、国家标准、行业标准、地方标准和企业标准。国际标准是由国际性组织所制定的各种标准。其中最著名的是国际标准化组织制定的 ISO 标准和由国际电工委员会制定的 IEC 标准。我国国家标准是由国务院标准化行政主管部门国家标准局发布,代号“GB”表示强制国家标准,代号“GB/T”表示推荐性国家标准。

4.验证分析

验证分析以专为验证某项分析结果为目的,所用方法往往是在原有标准分析法中增添一些补充操作而使其准确度提高。仲裁分析是当甲乙双方对分析结果有分歧时,以解决争议为目的的分析,所用分析方法通常是采用原用的方法,但由技术更高级别的分析人员进行,必要时可用标准分析法或经典分析方法。

5.离线分析和在线分析

通过现场采样,把样品带回实验室处理后进行测定的方法称为离线分析。采用自动取样系统,将试样自动输入分析仪器中进行测定的方法称为在线分析。

离线分析是经典的传统工业分析方法,分析结果滞后于实际生产过程。因为不能及时发现生产中的异常情况,会影响生产的正常进行。

在线分析能够及时给出分析数据,解决了离线分析存在的不足。在线分析就是把现代仪器安装在各种工业流程上,连续地监测各种分析数据。具有分析速度快、自动化程度高、结果准确、操作简单、可连续检测等优点。在线分析已在冶金工业、石化工业、煤炭工业、化肥工业、水泥工业、食品工业、原子能工业及环境保护等方面得到了广泛应用。

1.2 实验室数据处理与质量控制

1.2.1 可疑数据的取舍

在处理分析数据时,某一组分析数据,有个别值与其他数据相差很大;或者多组分析数据,有个别组数据的均值与其他组的均值相差较大。这种与同组其他值有明显差别的数据称为可疑数据。这些可疑数据往往会显著地影响分析结果,当测定次数不多时,影响尤其显著。由于正常数据也具有一定的分散性,所以对于这种可疑数据既不能轻易保留,也不能随意舍弃,应对它进行判别检验,然后决定取舍。如果判断出可疑数据是异常值(也叫离群值),则剔除。分析实验数据处理中常用的判别方法有以下两种。

1. Q 检验法(Dixon 检验法)

该法常用于检验一组测定值的一致性,剔除离群值。其具体步骤为:

- (1)排队 将测定结果按从小到大的顺序排列,例如 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-2}, x_{n-1}, x_n$;
- (2)计算 Q 值 根据测定次数 n 及表 1.1 中的公式,计算 Q 值;
- (3)查表得 Q_x 在表 1.1 中查到临界值 Q_x ;
- (4)判断分析 将计算值 Q 与临界值 Q_x 比较。

若 $Q \leq Q_{0.05}$,则可疑值为正常值,应保留;若 $Q_{0.05} < Q \leq Q_{0.01}$,则可疑值为偏离值,可以保留;若 $Q > Q_{0.01}$,则可疑值为异常数据,应予剔除。

该法缺点是没有充分利用测定数据,仅将可疑值与相邻数据比较,可靠性较差。 Q 检验可以重复直至无其他可疑值为止。

使用该法时注意,计算公式随 n 值不同而不同。

表 1.1 Q 检验的统计量计算公式与临界值

统计值	n	显著性水平 α		统计量	n	显著性水平 α	
		0.01	0.05			0.01	0.05
$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$ (检验 X_1)	3	0.988	0.941	$Q = \frac{X_3 - X_1}{X_{n-2} - X_1}$ (检验 X_1)	14	0.641	0.546
$Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$ (检验 X_n)	4	0.889	0.765		15	0.616	0.525
	5	0.780	0.642		16	0.595	0.507
	6	0.698	0.560		17	0.577	0.490
	7	0.637	0.507		19	0.547	0.462
	8	0.683	0.554		20	0.535	0.450
	9	0.635	0.512		21	0.524	0.440
	10	0.597	0.477		22	0.514	0.430
$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_{n-1} - X_1}$ (检验 X_1)	11	0.697	0.576		23	0.505	0.421
$Q = \frac{X_n - X_{n-2}}{X_n - X_2}$ (检验 X_n)	12	0.642	0.546		24	0.497	0.413
$Q = \frac{X_3 - X_1}{X_{n-1} - X_1}$ (检验 X_1)	13	0.615	0.521	$Q = \frac{X_n - X_{n-2}}{X_n - X_3}$ (检验 X_n)	25	0.489	0.406

例 1-1 某一实验的 5 次测量值为 2.63, 2.50, 2.65, 2.63, 2.65, 试用 Q 检验法检验 2.50 是否为离群值。

解 查表 1.1 可知, 当 $n=5$ 时, 用下式计算。

$$Q_{\text{计}} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} = \frac{2.63 - 2.50}{2.65 - 2.50} = 0.867$$

查表 1.1 可知, 当 $n=5, \alpha=0.01$ 时, $Q_{(5,0.01)} = 0.780$, $Q_{\text{计}} > Q_{(5,0.01)}$, 故 2.50 可舍去。

2. T 检验法 (Grubbs 检验法)

该法常用于检验多组测定值的平均值的一致性, 也可以用它来检验同组测定中各测定值的一致性, 以剔除离群值。以同一组测定值中数据一致性的检验为例来介绍其检验步骤。

(1) 排队

将测定结果按从小到大的顺序排列, 即 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-2}, x_{n-1}, x_n$ 。求出算术平均值 $\bar{x}$ 和标准偏差 s 。最大值为 $x_{\max}$, 最小值计为 $x_{\min}$, 这两个值是否可疑, 需计算 T 值。

(2) 计算 T 值

利用公式计算。

$$T = \frac{(\bar{x} - x_{\min})}{s} \quad \text{或} \quad T = \frac{(x_{\max} - \bar{x})}{s} \quad \text{即} \quad T = \frac{|\text{可疑值} - \text{平均值}|}{\text{标准偏差}}$$

(3)查表 1.2 得 T 的临界值 $T_{(\alpha,n)}$ (分析检验中, α 常取 0.05)。

(4)比较判断

将计算值 T 与临界值 $T_{(\alpha,n)}$ 比较。如果 $T \geq T_{(\alpha,n)}$, 则怀疑数据 X_1 或 X_n 是异常的, 应予剔除, 反之应予保留。剔除异常值后, 新计算 T 和 s , 求出新的 T 值, 再次检验, 依次类推, 直到无异常数据为止。

表 1.2 T 检验临界值表

测定次数 n	显著性水平 α		测定次数 n	显著性水平 α	
(或组数)	0.05	0.01	(或组数)	0.05	0.01
3	1.153	1.155	15	2.409	2.705
4	1.463	1.492	16	2.443	2.747
5	1.672	1.749	17	2.475	2.785
6	1.822	1.944	18	2.504	2.821
7	1.938	2.097	19	2.532	2.854
8	2.032	2.221	20	2.557	2.884
9	2.11	2.322	21	2.58	2.912
10	2.176	2.41	22	2.603	2.939
11	2.234	2.485	23	2.624	2.963
12	2.285	2.55	24	2.644	2.987
13	2.331	2.607	25	2.663	3.009
14	2.371	2.659	31	2.759	3.119

例 1-2 10 个实验室分析同一样品, 各实验室测定的平均值按大小顺序为 4.40, 4.49, 4.50, 4.51, 4.64, 4.75, 4.81, 4.95, 5.01, 5.39, 用 T 检验法检验最大均值为 5.39 是否应被删除。

解

$$\bar{x} = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} \bar{x}_i = 4.746$$

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{10-1} \sum_{i=1}^{10} (\bar{x}_i - \bar{x})^2} = 0.305$$

$$\bar{x}_{\max} = 5.39$$

所以

$$T = \frac{(\bar{X}_{\max} - \bar{x})}{S_{\bar{X}}} = \frac{(5.39 - 4.746)}{0.305} = 2.11$$

当组数 $l = 10$, 显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时, 临界值 $T_{0.05} = 2.176$, 因 $T < T_{0.05}$, 故 5.39 为正常均值, 即均值为 5.39 的一组数据为正常数据。

1.2.2 分析数据的统计检验

分析数据的统计检验就是运用数理统计的方法检验分析结果的准确度。在分析测试中,影响分析结果准确度的因素,除了偶然误差外,主要由系统误差引起。下面介绍常用的 t 检验法和 F 检验法。

1. t 检验法

t 检验法检验是否存在系统误差。

(1) 平均值与标准值的比较

检验分析方法或操作过程是否存在较大系统误差,可对标样进行多次分析测定,再利用 t 检验法比较分析结果与标准值是否存在显著性差异。若存在,则说明存在系统误差,否则该误差是由偶然误差引起的。

具体检验步骤:

① 计算 $t_{\text{计}}$ 值

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} \quad (1.1)$$

式中 $\bar{x}$ ——标样测定的均值;

μ ——标样的标准值;

s ——标样测定的标准偏差;

n ——标样的测定次数。

② 查表 1.3 得 t 值,将 t 与 $t_{\text{计}}$ 进行比较。

若 $t_{\text{计}} > t$,则存在显著性差异,系统误差存在;反之则不存在,差异是由偶然误差引起的。分析监测中,置信误差一般取 95%,即显著性水平取 $\alpha = 0.05$ 。

表 1.3 t 值表

自由度($n-1$)	P (双侧概率)				
	0.200	0.100	0.050	0.020	0.010
1	3.08	6.31	12.71	31.82	63.66
2	1.89	2.92	4.30	6.96	9.92
3	1.64	2.35	3.18	4.54	5.84
4	1.53	2.13	2.78	3.75	4.60
5	1.48	2.02	2.57	3.37	4.03
6	1.44	1.94	2.45	3.14	3.71

表 1.3(续)

自由度($n-1$)	P (双侧概率)				
	0.200	0.100	0.050	0.020	0.010
7	1.41	1.89	2.37	3.00	3.50
8	1.40	1.84	2.31	2.90	3.36
9	1.38	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.37	1.81	2.23	2.76	3.17
11	1.36	1.80	2.20	2.72	3.11
12	1.36	1.78	2.18	2.68	3.05
13	1.35	1.77	2.26	2.65	3.01
14	1.35	1.76	2.14	2.62	2.98
15	1.34	1.75	2.13	2.60	2.95
16	1.34	1.75	2.12	2.58	2.92
17	1.33	1.74	2.11	2.57	2.90
18	1.33	1.73	2.10	2.55	2.88
19	1.33	1.73	2.09	2.54	2.86
20	1.33	1.72	2.09	2.53	2.85
21	1.32	1.72	2.08	2.52	2.83
22	1.32	1.72	2.07	2.51	2.82
23	1.32	1.71	2.07	2.50	2.81
24	1.32	1.71	2.06	2.49	2.80
25	1.32	1.71	2.06	2.49	2.79
26	1.31	1.71	2.06	2.48	2.78
27	1.31	1.70	2.05	2.47	2.77
28	1.31	1.70	2.05	2.47	2.76
29	1.31	1.70	2.05	2.46	2.76
30	1.31	1.70	2.04	2.46	2.75
40	1.30	1.68	2.02	2.42	2.70
60	1.30	1.67	2.00	2.39	2.66
120	1.29	1.66	1.98	2.36	2.62
∞	1.28	1.64	1.96	2.33	2.58
自由度($n-1$)	0.100	0.050	0.025	0.010	0.005
	P (单侧概率)				

例 1-3 已知某含铅标准物质的保证值为 1.06%，对其进行 10 次测定，平均值为 1.054%，标准偏差为 0.009%。检验测定结果与保证值之间有无显著性差异。

解 $\mu = 1.06\%$, $\bar{x} = 1.054\%$, $s = 0.009\%$

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{1.054\% - 1.06\%}{0.009\%} \sqrt{10} = 2.11$$

由 $\alpha = 0.05$, $n - 1 = 9$, 查 t 值表 1.3 得 $t = 2.26$ 。

因为 $t_{\text{计}} < t$, 故测定结果与保证值无显著性差异。

(2) 两组平均值的比较

在分析中,不同的人、不同的方法或不同的仪器对同一试样进行分析时,所得均值一般不会相等。这时需要判断两组平均值之间是否存在显著性差异。假设两组数据如下,且这两组数据的方差没有显著性差异,即精密度没有明显差异(由 F 检验来判断)。

具体检验步骤:

设两组数据分别为 $n_1, s_1, \bar{x}_1, n_2, s_2, \bar{x}_2$ 。

① 计算 $t_{\text{计}}$

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{合}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

其中

$$s_{\text{合}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

式中 $\bar{x}_1$ ——第一组数据平均;

$\bar{x}_2$ ——第二组数据平均;

n ——测定次数;

$s_{\text{合}}$ ——合并方差。

② 查表并作判断

当 $P = 95\%$, $f = n_1 + n_2 - 2$ 时,查 t 值表。若 $t_{\text{计}} > t$, 则存在显著性差异,否则不存在。

2. F 检验法

F 检验法主要是通过比较两组数据的方差,以确定它们的精密度是否有显著性差异,精密度仅取决于随机误差,与系统误差无关。至于两组数据之间是否存在系统误差,是在进行 F 检验并确定其精密度没有显著性差异之后,再进行 t 检验。

F 检验法的具体步骤:

(1) 求出两组数据的标准方差 s^2 , 分别为 $s_{\text{大}}^2$ 和 $s_{\text{小}}^2$;

(2) 计算 F 值, $F_{\text{计}} = s_{\text{大}}^2 / s_{\text{小}}^2$;

(3) 根据两组数据各自的自由度,查表 1.4 得出 F 表值,然后比较。若 $F_{\text{计}} > F_{\text{表}}$, 则存在显著性差别,否则不存在。

F 分布表中的 f_1 为两组数据中大方差的自由度, f_2 为小方差的自由度。

注意事项:用 F 检验法检验两组数据的精密度是否有显著性差异时,首先应确定是属于单边检验还是双边检验。单边检验是指一组数据的方差只能大于或者等于而不可能小于另一组数据的方差。例如:置信度为 95%,则显著性水平为 5%,当 F 值用于双边检验时,其显著性水平为单边检验的 2 倍,即 $\alpha = 0.05 + 0.05 = 0.10$,置信度由 95% 变为 90%。

F 检验的目的在于比较两组数据的精密度,而精密度仅取决于随机误差,与系统误差无关。 t 检验的目的在于说明数据平均值的准确度,准确度同时取决于精密度和系统误差,只有在精密度符合要求的前提下,检验系统误差是否存在才有意义,因此在 t 检验之前必须先进行 F 检验。

表 1.4 F 分布 ($\alpha = 0.05$)

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80
5	6.61	5.79	5.14	5.19	5.50	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57

例 1-4 两个分析员用同一种分析方法分析某水样中的铅含量,经计算得到两组测定结果为

$$n_1 = 4 \quad \bar{x}_1 = 15.1 \quad s_1 = 0.41$$

$$n_2 = 3 \quad \bar{x}_2 = 14.9 \quad s_2 = 0.431$$

问两个人测定结果有无显著性差异?

解
$$s_{\text{合}} = \sqrt{\frac{(4-1) \times 0.41^2 + (3-1) \times 0.31^2}{3+4-2}} = 0.37$$

$$t_{\text{计}} = \frac{|15.1 - 14.9|}{0.37} \times \sqrt{\frac{3 \times 4}{3+4}} = 0.71$$

由 $\alpha = 0.05, f = 3 + 4 - 2 = 5$, 查 t 值表得 $t = 2.57$, 因 $t_{\text{计}} < t$, 故两人的测定结果无显著性差异。

例 1-5 测定某合金中镍的含量,两个实验室 5 次测定结果如下:

$$\text{实验室 1} \quad n = 5 \quad \bar{x} = 0.0988 \quad s = 0.00084$$

$$\text{实验室 2} \quad n = 5 \quad \bar{x} = 0.0988 \quad s = 0.00184$$

问这两个实验室所测数据的精密度是否存在显著性差异?

解
$$s_{\text{大}}^2 = 0.00148 \quad s_{\text{小}}^2 = 0.00084$$

$$F_{\text{计}} = s_{\text{大}}^2 / s_{\text{小}}^2 = 0.00148^2 / 0.00084^2 = 3.10$$

$$f_1 = f_2 = 5 - 1 = 4$$

查表 1.4 得 $F = 6.39$ 。因为 $F_{\text{计}} < F$, 所以两组测定结果的精密度不存在显著性差异。

1.2.3 回归与相关分析

1. 回归分析

回归分析就是确定自变量与因变量之间存在的函数关系。回归在统计上指的是利用一个自变量对另一个自变量的预测,定量分析的过程就是研究建立被测物质信息与被测物质含量的关系,分析测试的终极目标是用回归分析方法测得物质含量或解决实际问题。

数据处理中经常要遇到考察两个变量之间关系的情况。例如,吸收光度法中吸光度(A)和浓度(C)之间呈线性关系,通过测定由标准溶液配制的不同浓度标准系列的吸光度,可得到浓度与吸光度对应的一组数据。绘制标准曲线时,一般做法是将实验点描在坐标纸上,横坐标表示被测物质的浓度(或含量),纵坐标表示测量仪表的读数(吸光度),然后根据坐标纸上这些实验点的走向,用直尺画一条直线,该直线就作为定量的依据。在实际工作中实验点全部落在一条直线上的情况是少见的。当实验数据比较分散时,凭直觉画出的直线随意性比较大,往往会带进主观误差,这时就需要利用这组数据进行回归与相关分析,得出一条误差最小的最佳直线。

建立直线回归方程,假如在线性范围内测得一组数据, x 为变量, y 为测得的因变量,即