高等学校教学用书

冶金物理化学实验

GAODENG
XUEXIAO
JIAOXUE
YONGSHU

冶金工业出版社

前　　言

本书是根据冶金部1991年～1995年教材出版规划（本科）和冶金物理化学实验教学要求编写的，主要适用于冶金物理化学专业，作为专业实验课教材。本书充分汲取了北京科技大学、东北大学和中南工业大学三校多年来实验课的教学经验，经过充分讨论，共同编写而成。

《冶金物理化学研究方法》是一本很好的教科书，内容丰富而详尽。但是作为实验课教材，显得面宽而不够具体。编者认为实验课教材的主要任务，在于通过一定量典型实验的实践，指导学生如何根据基本理论和综合应用各学科的专业知识，来设计出一个实验，以及如何从实验测得的数据中，剔除干扰找出规律，上升为理论。目前各校都把实验课安排在毕业论文的前夕，因此本教材还应注意培养学生正确的研究方法和严谨的学风。此外，由于条件限制，致使有些实验安排在讲课之前。基于上述各种考虑，本教材把每个实验的原理部分写得较为详细些，尤其是《冶金物理化学研究方法》书上没有涉及的实验和需要补充的部分，如实验设计和数据处理，激光测速，模型实验，电化学部分等必须多些篇幅。

本书内容分为四章，第一章是实验设计和数据处理，主要根据误差理论和概率统计原理，简要讨论直接测量和间接测量实验的设计和测定结果的正确表示，以及总结实验规律常用的回归分析和析因实验中常用的正交设计法。第二章是介绍冶金物理化学专业学生应该掌握的基本实验技术和技能，这里没有包括化学分析和近代大型仪器的使用知识，因为已有相应的课程。第三章是冶金生产和冶金理论研究中经常涉及的一些重要实验。第四章是几个实验环节略为多些、工作量略为大些的综合性实验，目的在于科研方法的训练。编者希望本书不仅作为冶金物理化学的实验

课教材，而且对工厂和研究单位的冶金工作者及冶金院校其它专业的师生也有参考价值。

本书由北京科技大学张圣弼担任主编，负责全书修改统稿和编写前言，第一章及实验10、11、20、31～33和附录；林勤教授编写实验3～9、16、18、19、22及23；中南工业大学孙铭良编写实验14、15、21、24～30及34；东北大学刘亮编写实验1、2、12、13及17。编写过程中得到了三校冶金物理化学教研室及有关教研室的许多老师的大力帮助，提供了许多宝贵资料，在此表示衷心感谢。

北京科技大学洪彦若、东北大学王常珍、中南工业大学黄克雄共同审阅了本书，提出了许多宝贵意见，在此深表感谢。由于编者的水平所限，本书肯定还有许多缺点和错误，恳请各校实验指导教师和广大读者批评指正。

编　者

1993.6

目　录

第一章　实验设计与数据处理

第一节　测量数据的实验

测量实验的目的在于获得系统的某种性质的真值μ。但是任何实验都或多或少存在误差δ，包括偶然误差、系统误差和过失误差。后两种误差借助改进实验设计和仪器设备、提高操作技术和正确处理数据等措施，基本上可以消除。而偶然误差主要来自尚未认识的干扰因素，很难消除。由于误差（主要是偶然误差）的干扰，在等精度重复测量中所得的测定值x_i是个随机变量。因此在测量实验中，实验设计的主要任务是尽可能降低误差，使测定值尽可能反映真值。但是在误差干扰下，真值是不知的，因此数据处理的主要任务就是由测定值x_i来正确推断真值μ的范围，并且正确表达测量结果。

测量实验分为直接测量实验，即可直接测得所需的体系性质，和间接测量实验，即通过其它可以直接测量的性质间接计算得到。

一、直接测量实验

（一）直接测量实验中偶然误差与处理

1．偶然误差的性质与分布，偶然误差主要由尚未认识的因素所造成，它的数值和符号也没有一定规律。但是理论和实践都证明：各种独立的随机因素所造成的偶然误差，一般服从正态分布（也有少数例外）。分布密度函数可表示为（见图0-1）：

$$P(\delta_i)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{\delta_i^2}{2\sigma^2}\right) \qquad (0\text{-}1)$$

这里误差δ_i定义为测定值x_i与真值μ之差：

$$\delta_i=x_i-\mu \qquad (0\text{-}2)$$

因此，可写出测定值x_i的分布密度函数：

$$P(x_i)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{(x_i-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{0-3}$$

由式可知，μ和σ是决定正态分布的两个特征参数。在测量实验中，μ就是体系待测性质的真值，σ^2称为方差（或称总体方差），它的平方根σ称为均方差，又叫标准误差，由下式定义：

$$\sigma=\lim_{n\to\infty}\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\mu)^2} \tag{0-4}$$

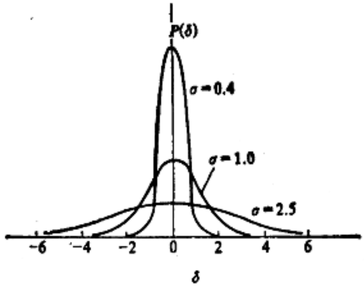

图 0-1 正态分布曲线

σ的数值反映了测定值在真值周围离散的程度，也是实验结果重复性好坏的标志，因此σ的数值衡量了实验测定的精密度。由图0-1可知，σ愈小，测定值愈密集在真值周围，精密度愈高。反之σ愈大，测定值愈离散。

2．真值μ和标准误差σ的估计值　待测量的真值虽然是客观存在，但由于误差干扰无法测出，同样标准误差也是不知道的。故只能用一列测定值（或叫样本值）来推断。设一列等精度测定实验中获得测定值x_1，x_2，$\cdots x_i\cdots x_n$，误差分别是δ_1，δ_2，$\cdots\delta_i\cdots\delta_n$，根据偶然误差正态分布规律，各个误差出现概率分别为P_1，P_2，$\cdots P_i\cdots P_n$：

$$P(x_i)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{(x_i-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]dx_i$$

由于各次测量彼此独立，因此误差δ_1，δ_2，$\cdots\delta_i$，$\cdots\delta_n$同时出现概

率为：

$$P=\left(\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\right)^{n}\exp\left[-\frac{1}{2\sigma^{2}}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\mu)^2\right]dx_1\cdot dx_2\cdot\cdots dx_i\cdots dx_n$$

由式可知，与真值相差愈小的测定值出现的概率愈大，因此使概率P达到极大值的那个测定值，必定最接近真值，是真值最佳估计值。为此，必须：

$$\frac{\partial \ln P}{\partial \mu}=0 \tag{0-5}$$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial \sigma}=0 \tag{0-6}$$

由式（0-5）解得：

$$\mu=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i=\bar{x}$$

即测定值的算术平均值$\bar{x}$是真值μ的最佳估计值，而且可以证明是无偏估计。由式（0-6）解得：

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

此即标准误差σ的定义式（1-4）。此式要求测量次数$n\to\infty$，而实际测量次数总是有限的，而且真值也是不知的。因而实际计算时常用有限次测量值（样本值）与样本平均值$\bar{x}$的偏差 d_i 代替误差 δ_i：

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

用测定值的标准偏差S：

$$S=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2} \tag{0-7}$$

来估计标准误差σ：

$$\sigma=S\sqrt{\frac{n}{n-1}}=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2} \tag{0-8}$$

如果等精度实验重复了多次，可以发现每次实验所得测定值

的平均值$\bar{x}_i$也是随机变量，也服从正态分布，它的标准误差$\sigma_{\bar{x}}$与单次实验的标准误差σ有以下关系：

$$\sigma_{\bar{x}}=\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \tag{0-9}$$

由式可知，用一列等精度测量的平均值$\bar{x}$来表达某次实验的结果，可显著地减少偶然误差对测量结果的影响。由式还可看出，增加实验次数可以降低$\sigma_{\bar{x}}$，提高实验精密度。因此如有可能，直接测量实验应设计成多次重复。但是也应看到，降低实验的标准误差σ对提高精密度比增加实验次数更有效，这也是实验设计中应注意的问题。

3．实验结果的表示与评估　有了真值及标准误差的估计值，就可以正确表达实验结果：

1）大样本情况下：通常把误差$x_i-\mu$表示成标准误差σ的λ倍，

$$\lambda=\frac{|x_i-\mu|}{\sigma}$$

不同的λ值，即不同大小误差$\lambda\sigma$出现概率服从正态分布，可由概率积分算出，并且已制成表格，见附录表1。

$$F(\lambda_0)=P\left\{-\lambda_0\leqslant\frac{x_i-\mu}{\sigma}\leqslant\lambda_0\right\}=\frac{2}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{\lambda_0}e^{-\frac{\lambda^2}{2}}d\lambda$$

这样只要指定置信概率P，由表查出λ_0值，再由实验所得测定值x_i算出标准误差σ或$\sigma_{\bar{x}}$，于是实验结果可表示成：

$$\mu=\bar{x}\pm\lambda_0\sigma_{\bar{x}} \tag{0-10}$$

例如置信概率取$P=95\%$时，式（0-10）的含意是：有95%把握（或者说二十次实验只有一次失败）说未知量的真值在$[\bar{x}-\lambda\sigma_{\bar{x}},\ \bar{x}+\lambda\sigma_{\bar{x}}]$区间内。

2）小样本情况下：在实际工作中为了节省人力和物力，总是尽量减少实验次数，即经常采用小样本。这时随机变量t：

$$t=\frac{\bar{x}-\mu}{S/\sqrt{n-1}}=\frac{\bar{x}-\mu}{\sigma/\sqrt{n}} \tag{0-11}$$

服从t分布（又叫学生氏分布），而不是正态分布（随着n增大，t分布向正态分布趋近）。t在$[-t_a,\ t_a]$区间内出现概率，不仅与t值有

关，而且还与自由度$f=n-1$有关，此概率可由t分布的概率密度函数积分而得。不同t和f值时，概率$P(|t|>t_a)$已列成表格，见附表2。这样只要指定置信概率P或显著性水平$\alpha=1-P$，由样本数$n-1$得f，从表中就可查出t_a值。再由实验测定值x_i算出标准偏差S，于是实验结果可表示成：

$$\mu=\bar{x}\pm t_a\frac{S}{\sqrt{n-1}} \tag{0-12}$$

以上讨论说明：由于误差对实验结果的影响，不能只用样本平均值来表示实验结果。同理，也不能只根据样本平均值的大小对实验结果作出评价。以下举例说明。

例：对A和B两厂的产品进行耐腐蚀性测定的结果是：A厂71，67，33，79，42，B厂73，80。问两厂产品的耐腐蚀性能有无区别。

解：A厂产品耐腐蚀性能的平均值为$\bar{x}_A=58.4$，B厂为$\bar{x}_B=76.5$，假设这两个子样来自同一个总体，即假设这两厂产品的耐蚀性没有区别。于是样本的标准偏差S令A厂为S_A，B厂为S_B，总体标准误差估计值：

$$\sigma=\sqrt{\frac{n_AS_A^2+n_BS_B^2}{n_A-1+n_B-1}}=17.9$$

样本平均数差的标准误差：

$$\sigma_{\bar{x}_A-\bar{x}_B}=\sigma\sqrt{\frac{1}{n_A}+\frac{1}{n_B}}=14.9$$

代入式（0-11）得t值：

$$t=\frac{\bar{x}_B-\bar{x}_A}{\sigma_{\bar{x}_A-\bar{x}_B}}=1.21$$

取置信概率为95%，由自由度$f=5+2-2=5$，查t分布表得$t_a=2.57$。由于$t<t_a$，故原假设成立，即没有充分证据说明这两厂产品的耐蚀性有差别。计算也表明，实验测得两厂平均值的差值$\bar{x}_B-\bar{x}_A=18.1$，而其真值在95%概率下是落在区间$18.1\pm$

$t_a\sigma_{\bar{x}_A-\bar{x}_B}=18.1\pm38.3$之内。

4. 偶然误差的其它表示方法　除了标准误差以外，还可以用其它方法来表示偶然误差。它们之间区别在于置信概率取值不同，因而真误差值可能的范围也不同。常见有下列几种：

1)极限误差　定义标准误差的三倍即3σ为极限误差。因此测量值的真误差（即误差真值$\delta=x_i-\mu$）落在区间$[-3\sigma, 3\sigma]$的概率为：

$$P\{-3\sigma<\delta<3\sigma\}=\int_{-3\sigma}^{3\sigma}\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\exp\left(\frac{-\delta^2}{2\sigma^2}\right)d\sigma$$

$$=99.74\%$$

这说明数值大于3σ的误差，在1000次测量中不到三次，即几乎不出现，故3σ称为极限误差。一般仪表说明书中经常给出极限误差。

2) 或然误差　常用符号γ表示。γ的定义是：在一列等精度测定中，误差的绝对值大于γ的测定值与小于γ的测定值出现的概率都是50%，此误差值γ就称为或然误差。即由下式定义：

$$P\{-\gamma<\delta<\gamma\}=50\% \tag{0-13}$$

由概率积分可得或然误差与标准误差关系：

$$\gamma=0.6745\sigma \tag{0-14}$$

（二）直接测量实验中系统误差与处理

1. 系统误差的性质　设一系列测定值为x_i，消除系统误差θ_i后的准确值为x_i'，即：

$$x_i=x_i'+\theta_i \tag{0-15}$$

于是测定值的算术平均值为：

$$\bar{x}=\bar{x}'+\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\theta_i$$

测定值与平均值的偏差：

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

$$=(x_i'-\bar{x}')+\left(\theta_i-\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\theta_i\right)$$

$$=d'_i+\left(\theta_i-\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\theta_i\right)$$

如果系统误差是恒值的，则：

$$\theta_i-\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\theta_i=0 \tag{0-16}$$

$$d_i=d'_i \tag{0-17}$$

因而考虑到偶然误差有：

$$\sigma=\sigma' \tag{0-18}$$

这说明恒值的系统误差只影响测量结果的准确度，不影响精密度。反之，对于变值的系统误差，由于

$$\theta_i-\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\theta_i\neq 0$$

既影响测量结果的准确度，也影响精密度。

2. 系统误差的判别　把实验所得一列测定值，按测定先后顺序排列，例如，20.06，20.07，20.06，20.08，20.10，20.12，20.14，20.18，20.18，20.21，算出平均值 $\bar{x}=20.12$ 及标准误差 $\sigma=0.055$，以及各个测定值与平均值的偏差，依次是：-0.06，-0.05，-0.06，-0.04，-0.02，0，$+0.02$，$+0.06$，$+0.06$，$+0.09$。如果前 k 个偏差之和减去后 $n-k$ 个偏差之和显著不等于零，则测量结果有系统误差：

$$D=\sum_{i=1}^{5}d_i-\sum_{i=6}^{10}d_i=-0.46$$

由于 $|D|\gg 0$，故本例测定值中有显著的累进的系统误差。如果顺序两个测定值偏差之积的代数和 $\left|\sum_{i=1}^{n-1}d_i\cdot d_{i+1}\right|$ 大于 $\sqrt{n-1}\,\sigma^2$，则该列测定值中含有周期性的系统误差。本例中 $\sqrt{n-1}\,\sigma^2=0.0091$，而

$$|C|=\left|\sum_{i=1}^{n-1}d_i\cdot d_{i+1}\right|=0.0194$$

$$|C|>\sqrt{n-1}\sigma^2$$

故本例测定值中含有周期性系统误差。

3．系统误差的处理　必须注意，并不是所有的系统误差都可以采用上述方法即通过对测定值的分析来发现。因此对于系统误差并没有通用的处理方法。但是根据长期经验以下几点应予重视：

（1）在设计实验时应仔细审查该实验所根据的理论和方法是否可靠，系统误差可能的来源，并采取措施加以消除。例如采用差动方法使干扰的因素互相抵消。采用滤波方法截止无用频带消除高频干扰等。

（2）在组装实验时应认真选择设备仪表的使用条件、量程、灵敏度和精度等是否符合设计要求。设备的安装调整是否正确。所有仪表是否经过标定等。例如：仪表的零点漂移会造成恒值的系统误差；电子电位差计中滑线电阻的磨损将导致累进的系统误差；测量现场电磁场过强，不符合仪表使用条件，会引入周期性系统误差等。

（3）在测量操作时应注意采取措施消除或降低系统误差。可能采取的措施视测量系统具体情况而异。例如：

1）为消除恒值的系统误差常采用交换法，使正反两个方向的系统误差相消。例如用天平称重，先把未知量放在右边称，然后放在左边再称一次，取二次质量的平均值，就可消除天平臂长不等引起的误差。

2）为消除线性变化的累进的系统误差，常采用对称的测量点，然后取测定值的平均值。例如，由于一台电位计不能同时测量串联电路中未知电阻R_x和标准电阻R_0上的电压降，但是电位计的工作电流又随时间而线性改变，于是前后测量间隔必引进累进的系统误差。这时为消除误差应选择对称的等时间间隔的t_1，t_2，t_3测量点。在t_2时刻测量R_0上电压降$U_0=I_2R_0$。在t_1和t_3时刻分别测量R_x上电压降$U_1=I_1R_x$和$U_3=I_3R_x$。于是

$$I_2=\frac{1}{2}(I_1+I_3)$$

$$R_x=\frac{(U_1+U_3)R_0}{2U_0}$$

3）为消除周期性的系统误差，常采用微机自动采集数据，每隔半个周期即 $\frac{T}{2}$ 采集一次，每测二次取一个平均值，因为这时二个误差大小相等符号相反，取平均值后可消除周期性系统误差。

（三）直接测量实验中过失误差与处理

过失误差的产生主要是由于操作者粗心大意，例如实验过程中读数、记录或运算出错，设备仪表偶然出现故障而没有发现等。过失误差的特点是，其数值往往显著地超过该实验条件下的系统误差和偶然误差，因而过失误差又称粗大误差。它严重地歪曲了实验结果，甚至使实验结果变得不可信。因此过失误差一经发现，应予剔除。然而如果没有充分证据，则切忌随便舍弃数据，应根据误差理论决定取舍。

在大样本及要求不甚严格情况下，过失误差可用拉伊特准则来判定：在一列测定值中，如果可疑测定值与平均值的偏差的绝对值大于该列测定值的标准误差之三倍，即 $|d_i|>3\sigma$，则该可疑测定值包含过失误差，应予剔除。剔除该测定值后，对剩下测定值仍应重新计算 $\bar{x}$ 及 σ，再检查有无含有过失误差的测定值。

在小样本（$n\leqslant10$）或要求较严格情况下，目前有多种判断准则。例如格拉布斯（Grubbs）准则：将多次独立测定值按大小顺序排队，再选定显著性水平 α，若测定值 x_d（x_{max} 或 x_{min}）满足下式，则 x_d 应予弃去：

$$P\left\{\left|\frac{x_d-\bar{x}}{\sigma}\right|\geqslant g_0(n,\alpha)\right\}=\alpha$$

式中　$g_0(n,\alpha)$——格拉布斯统计量 $g(n,\alpha)=\frac{x_n-\bar{x}}{\sigma}$ 的临界值，见表0-1。

表 0-1 $g_0(n, \alpha)$表

n \ α	0.01	0.05	n \ α	0.01	0.05	n \ α	0.01	0.05
3	1.15	1.15	12	2.55	2.29	21	2.91	2.58
4	1.49	1.46	13	2.61	2.33	22	2.94	2.60
5	1.75	1.67	14	2.66	2.37	23	2.96	2.62
6	1.94	1.82	15	2.70	2.41	24	2.99	2.64
7	2.10	1.94	16	2.74	2.44	25	3.01	2.66
8	2.22	2.03	17	2.78	2.47	30	3.10	2.74
9	2.32	2.11	18	2.82	2.50	35	3.18	2.81
10	2.41	2.18	19	2.85	2.53	40	3.24	2.87
11	2.48	2.24	20	2.88	2.56	50	3.34	2.96

（四）直接测量实验中仪表选择与误差的综合

测量仪表的选用是实验设计重要内容之一。在冶金物理化学实验中，常用设备种类繁多，大致可划分为二类。一类是测量仪表，直接用来指示或获取原始数据。因此它们的性能直接关系到测量结果的精度，这是本节要讨论的内容。另一类设备是用来创造和控制实验条件，如真空泵、电炉、控温仪等，虽然与待测的原始数据没有直接联系，但是也是测量精度重要保证。

1．测量仪表的基本结构　测量仪表尽管种类繁多，但其基本都是由变换、比较和显示三部分构成。例如用热电偶测温，热电偶就是变换部分，它将待测参数转换成某种信号，即利用热电效应将热转换成电信号，故变换部分又叫传感器，也可叫一次仪表。而电位差计或温度毫伏表就是比较和显示部分。它将一次仪表的信号加以放大并与温度标尺进行比较（即测量），最后转换成电位差计上读数或毫伏表上指针偏转而显示出来。故比较和显示部分又叫二次仪表。实际测量仪表的一次仪表和二次仪表可以装在一起，也可以分成二个独立仪表。

在较复杂的测量仪表中，变换部分往往是由若干个变换元件按一定方式联结而成。随联结方式不同，又可分为开环结构和闭环结构两种。前者全部信息只沿一个方向变换，后者信息的变换

除正向回路外，还有一个反向变换回路（即反馈回路），形成一个闭环。一般闭环结构较易获得高灵敏度和高精度的仪表。

2. 测量仪表的基本技术性能　仪表的性能是用评价仪表的几个主要质量指标来表示，也是使用者选择仪表主要依据。

（1）量程　指可以向测量仪表输入的最大量和最小量之间范围。使用者在选用仪表之前必须对待测量的大小有一估计，如果输入量超过仪表的量程，将导致仪表损坏或得出一个不真实的结果。

（2）精度　仪表精度是仪表的重要技术性能，也是选用仪表主要依据，故不仅在产品说明书上有标明，而且在仪表表面也有标志。仪表精度h是用满量程时仪表的最大相对百分误差表示：

$$h=\frac{x-x_0}{a-b} \tag{0-19}$$

式中　x，x_0——分别是待测量的实测值与标准值（即用于校正的标准仪表测得的数值）；

$a-b$——仪表的量程范围。

我国规定仪表的精度按其相对百分误差大小划分为七个等级，即0.1级，0.2级，0.5级，1级，1.5级，2.5级和5级。例如用0.1级精度电位计测温，由仪表带入的最大系统误差不超过仪表满量程时的0.1%。

对仪表的精度概念必须注意以下三点：

1）仪表的精度只代表仪表的基本误差，只要使用条件和操作方法符合说明书技术要求，基本误差固定不变。如果使用条件发生改变，则必须计入附加误差。附加误差范围，一般产品说明书中也已给出。

2）测量过程中仪表误差只与仪表精度和量程有关，与待测量的指示值无关。例如量程为0～100℃，精度为0.5级的测温表，不管实际测得的值为60℃或80℃，仪表误差均为（100－0）×0.5%＝0.5℃。

3）同一精度的仪表，如果量程不同，则在测量时可能产生