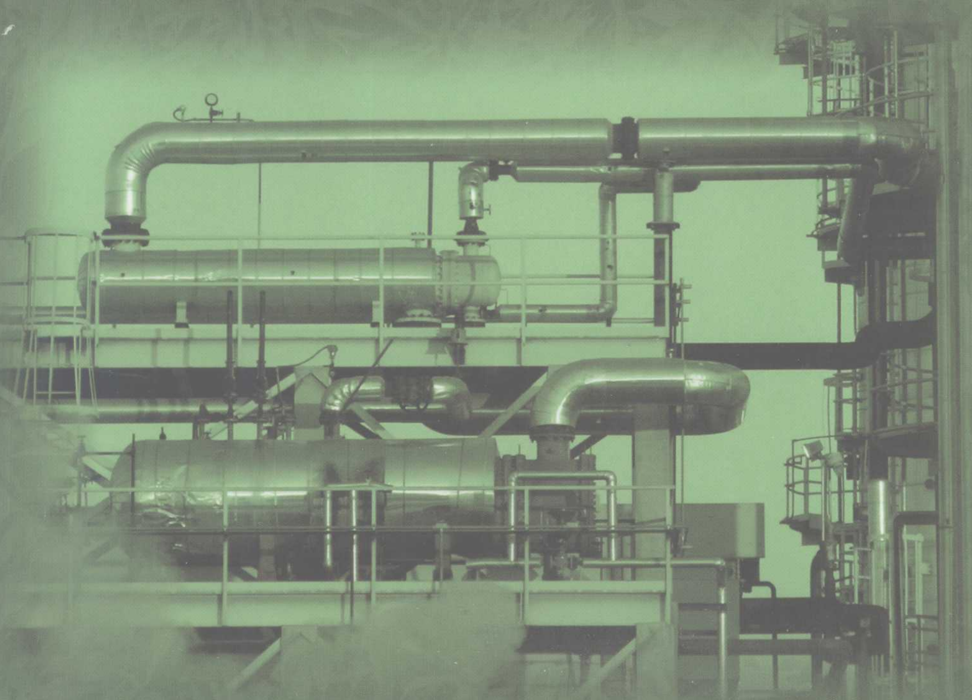
■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

化学工程与工艺实验教程

EXPERIMENTS OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

赵宗昌　主编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

化学工程与工艺实验教程

EXPERIMENTS OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

主　编　赵宗昌

副主编　刘延来　朱盛维

大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

化学工程与工艺专业实验/赵宗昌主编．—大连：大连理工大学出版社，2009.3
ISBN 978-7-5611-4645-3

Ⅰ.化… Ⅱ.赵… 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(2009)第 027177 号

大连理工大学出版社出版
地址：大连市软件园路 80 号　邮政编码：116023
发行：0411-84708842　邮购：0411-84703636　传真：0411-84701466
E-mail：dutp@dutp.cn　URL：http://www.dutp.cn
大连理工印刷有限公司印刷　　大连理工大学出版社发行

幅面尺寸：185mm×260mm　印张：8.75　字数：204 千字
2009 年 3 月第 1 版　　2009 年 3 月第 1 次印刷

责任编辑：于建辉　马　雁　　责任校对：骁　杰
封面设计：宋　蕾

ISBN 978-7-5611-4645-3　　定　价：15.00 元

前言

化学工程与工艺专业是宽口径化工专业，涵盖了原来的化学工程、无机化工、有机化工、煤化工和工业催化等专业。化学工程与工艺专业实验是本专业教学计划中必修的一门专业实践课程，本课程的目的是：通过学生亲身完成一系列的专业实验，巩固和加深理解所学的基础理论知识和专业知识；掌握从事化学工程与工艺实验研究工作的基本技能和方法；培养学生通过实验发现问题和解决问题的能力和理论联系实际的优良作风，为今后从事生产和科学研究打下良好的基础。

本书编写过程中精选了大连理工大学化工学院原化学工程、无机化工、煤化工、石油化工和工业催化等专业多年专业实验中最具代表性的专业实验。根据加强基础、淡化专业、拓宽知识面的原则，同时为反映现代化工技术的发展趋势和研究成果，本书扩充了一些新的实验内容，这些实验内容包括我校化工学院相关专业多年开展科学研究所累积的科研成果，其中一些实验内容，如变压吸附气体分离实验、第二类吸收式热泵热力学性能及传递特性等实验内容就取材于我校化学工程与工艺专业工业化科研成果，这些实验装置本身就是一套小型化的化工系统装置。本书各实验均包括系统分析和单元计算，对于培养学生的工程实践能力起到很好示范作用。

本书包括三部分内容：化工基础实验，包括测量误差和数据处理、化工热力学实验、化工反应工程实验、化工传递与分离工程实验。化工综合实验，包括第二类吸收式热泵热力学性能及传递特性、固体燃料的流化燃烧、固定床评价催化剂等。创新实验，包括离子液体[EMISE]的合成及二元溶液[EMISE](1)＋H_2O(2)的气液相平衡数据的测定与关联、微反应器合成离子液体及反应动力学参数测定、纳米氢氧化镁的制备与干燥动力学实验。

本书是化学工程与工艺专业实验室组织实验教师集体编写而成的，编写过程体现了集体的智慧。参加本书编写工作的有：赵宗昌、张乃文、邢光凯、林源、张艳、张守臣、王立秋、于志家、丁洁、林铎、刘延来、仲剑初、王洪志、朱晓波、刘天庆、鲁金明、张迎春、刘淑琴、马学虎、朱盛维、殷德宏、陈黎行、刘海鸥、陈永英、王瑶、王宝和。全书由赵宗昌、刘延来和朱盛维统稿并最后定稿。

本书的编写和出版得到了大连理工大学教务处、化工学院和大连理工大学出版社科技教育出版中心的大力支持和帮助。大连理工大学沙庆云教授审阅了书稿并对书稿的内容和文字表达提出了许多宝贵的修改意见，作者根据主审的修改意见对书稿进行了认真的修改。

在此表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，教材中若有不妥之处，敬请读者批评指正，以便将来作进一步的修订。您有任何意见或建议，请通过以下方式与我们联系：

邮箱　jcjf@dutp.cn

电话　0411-84707962　84708947

编　者

2009 年 2 月

目 录

第一篇 化工基础实验

第二篇 化工综合实验

第三篇　创新实验

第一篇 化工基础实验

第1章 测量误差和数据处理

1.1 测量误差的概念及分类

测量是用实验的方法获得被测量量值的过程，就是将待测量与选作计量单位的同类量进行比较得出其倍数的过程。因此，一个几何量或物理量的量值应由数值和单位两部分组成。

按照测量对象和测量结果的关系来分类，测量分为直接测量和间接测量。

直接测量是用测量量具或测量仪器直接给出被测几何量或物理量的量值过程，如用米尺测量长度，用温度计测量温度，用电流表测量电流强度都属于直接测量。这种直接利用测量量具或测量仪器给出被测量量值的测量称为直接测量。

然而，科学研究和工程实践中，许多被测量不能通过直接测量得到其量值，需要通过被测量与其他相关的直接测量量的关系，通过直接测量和必要的数学运算才能够得到其量值，这种测量称为间接测量。化学工程中大多数测量属于间接测量。如平衡常数的测量，首先需要测量平衡时的温度、总压和组分浓度后，然后通过计算才能得到。

在进行测量时，无论采用多么完善的测量方法和怎样精密的测量仪器，由于各种原因，测量的结果总是存在着测量误差。要想绝对地避免测量误差的产生是不可能的，而且也没有必要。根据需要，被测量对象的测量误差能够控制在所需范围内就可以了。

要客观、科学地评定某一测量结果的误差，就必须分析研究测量误差产生的原因及其出现的规律，寻找相应的消除措施，并对这些测量误差作定性分析和定量计算。为了评定各种测量误差和研究方便起见，通常按照误差的数字表达式和误差的出现规律，将误差分为：(1)绝对误差和相对误差；(2)系统误差、偶然误差和过失误差。

下面分别讨论之。

1.1.1 绝对误差和相对误差

从理论上讲，每一个待测量的量都有确定的数值，称为真值，由于受到测量仪器分辨率(灵敏度)的限制以及环境因素的影响，在测量过程中总会有误差存在。因此得到的测量值与被测对象的真值之间，始终存在一个差值，即测量误差。如以 X 表示被测量的真值，x 为

测量值，那么测量误差 δ 将等于测量值与真值之差。即

$$\delta=x-X \tag{1}$$

由式(1)可知，测量误差 δ 可正可负，它的大小和符号取决于 x 的大小。因此，通常以误差的绝对值来表示误差的大小，并称之为绝对误差，即

$$\delta=|x-X| \tag{2}$$

式(2)改写为

$$X=x\pm\delta$$

由式(2)可看出，测量误差绝对值的大小，表明了测量的精确度，误差的绝对值愈大，则测量的精确度愈低；反之，则愈高。因此要提高测量的精确度，就必须从各方面寻找有效措施来减少测量误差。

由于真值 X 无法知道，所以误差的准确值也无法知道。但可以通过测试仪器的精度来确定误差所在的范围，这就产生了最大绝对误差的概念。例如，毫米钢尺可精确到 0.5 mm，那么用它测量某一工件的长度，如测量值为 $x=34$ mm 时，可知该工件的实际长度 X 必在 33.5 mm和 34.5 mm 之间。也就是工件的实际长度与测量值之差不会超过 0.5 mm，这里 0.5 mm就是最大绝对误差。通常简称绝对误差。

绝对误差只能用以判断对同一尺寸的量测量精确度，如果对不同尺寸的量进行测量，它就较难判断其精确的程度。例如，对同样是 1 mm 的误差，测量一米长的工件时，就比测量 100 mm长的工件时的精确度高多了，虽然它们的最大绝对误差是一样的。由此产生了相对误差的概念。

所谓相对误差 ε，是绝对误差和真值的比值，即

$$\varepsilon=\frac{\delta}{X}\approx\frac{\delta}{x} \tag{3}$$

由式(3)可知，相对误差 ε 是一个没有单位的数值。不论用什么单位去测量同一个量，如果测量精度相同，则其相对误差的大小总相等。相对误差通常以百分数(%)表示。与绝对误差一样，通常也有最大相对误差的概念。

【例 1】 (1)用 A 测量方法，测量某一工件的尺寸为 $x_1=100$ mm，其最大误差为 $\delta_1=10\ \mu$m，而用 B 测量方法测同一工件，其最大误差为 $\delta_1'=5\ \mu$m，问哪一种测量方法精确度高？

(2)如果用 B 方法测量的工件长度是 $x_2=10$ mm，其最大误差仍为 $\delta_2=5\ \mu$m，相比较，哪一种测量方法精确度高？

解 (1)测定同一尺寸的工件：由于 $\delta_1>\delta_1'$，可以判断 B 方法比 A 方法的精确度高；

(2)测量不同尺寸的工件：对于 A 方法，其相对误差为

$$\varepsilon_1\approx\frac{\delta_1}{x_1}=\frac{10\ \mu\text{m}}{100\ \text{mm}}=10^{-4}$$

对于 B 方法，其相对误差为

$$\varepsilon_2\approx\frac{\delta_2}{x_2}=\frac{5\ \mu\text{m}}{10\ \text{mm}}=5\times10^{-4}$$

显然，$\varepsilon_1<\varepsilon_2$，因此 A 方法要比 B 方法的精确度高。由此可见，用相对误差来判断测量方法的精确度是比较合理的。

在工程实际中仪器、仪表的测量精度通常采用精度等级来表示，如 0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.5、5.0 级电流表、电压表等。仪表的精度等级 p，实际上是其测量值为满量程时相对

误差的百分数，若满量程值为 M，仪表指示值的最大绝对误差为 Δ，则 $p=\frac{\Delta}{M}\times 100$。

当测量点的指示值为 m 时，则测量值的相对误差为 $\varepsilon=\frac{p\%\times M}{m}$。

由此可见，仪表测量值的相对误差不仅与仪表的精度等级 p 有关，而且与仪表的量程值 M 和测量值 m 有关。因此，在选用仪表时应注意以下两点：

①选用仪表的量程时应使测量值落在仪表满刻度值的 $\frac{2}{3}$ 左右，即 $M/m=1.5$；

②根据测量值的相对误差 ε，确定仪表的精度等级 p，即

$$p\%=\frac{m\times\varepsilon}{M}=\frac{2}{3}\times\varepsilon$$

根据仪表的量程值 M 和精度等级 p，从可供选择的仪表中选择合适的仪表。

【例2】 若待测电压为 100 V，要求测量值的相对误差不大于 2.0%，应选用哪种规格的仪表？

解 首先确定仪表的量程值为

$$M=1.5m=1.5\times 100\ \text{V}=150\ \text{V}$$

仪表的精度等级为

$$p\%=\frac{m\times\varepsilon}{M}=\frac{2}{3}\times\varepsilon=\frac{2}{3}\times 2.0\%=1.33\%$$

因此，选用 1.0 级 0～150 V 的电压表比较合适。

1.1.2 系统误差、偶然误差和过失误差

在测量过程中，误差的数值大小和符号固定不变，或者按一定规律变化的叫系统误差。例如，标准件的名义尺寸和实际尺寸之差；以及由于环境温度变化引起的测量误差等，均属于系统误差。由于系统误差出现的大小和正负都有一定规律，因此只要掌握其规律，这种误差就可以从测量结果中予以消除。

偶然误差是指它的大小、符号的每次出现都不能准确地加以预测。具体地讲，在做多次重复测量时，虽然测量的条件相同，但测量的结果总是不同，这种差别就是偶然误差。这种误差的出现具有偶然性，因而一般不能从测量结果中将其消除或校正。

过失误差的特点就是误差的数值比较大，对测量结果有明显歪曲。造成这种误差的原因主要是测量者的粗心大意。例如，读数错误、记录错误、计算错误等造成的较大误差，显然过失误差应当从测量数据中剔除。

1.2 测量误差的特点及其表征

1.2.1 偶然误差

偶然误差是由于一些不确定或一时不便于控制的微小因素所造成的。偶然误差出现的大小和正负事前无法知道，因此不能将它从测量结果中予以消除。

偶然误差虽然对某一次测量而言，它出现的大小和正负，并无一定规律性，但人们通过

长期的实践发现，如果在相同测量条件下，进行多次重复测量，偶然误差出现的机会符合数学上的统计规律，因此通常可用概率论和统计方法对它进行处理，从而控制并减少它对测量结果的影响。

1. 偶然误差的分布规律及其特点

先举例说明如下。

对一个直径为 $\phi 15^{-0.006}$ mm 的轴径进行多次重复测量（测量次数 $n=100$）。将所得的测量值 x_i，按大小分为若干组（取分组间隔 $\Delta x=1\ \mu$m），并统计每组内测量值 x_i 出现的次数 n_i（频数）及其频率 V_i（即出现的次数 n_i 同总测量次数 n 之比，即 $V_i=\frac{n_i}{n}$），见表 1。

表 1　　　　轴径测量的统计表

测量值分组范围/mm	分组平均值$\overline{x}_i$/mm	频数 n_i	频率 V_i
14.999～14.998	14.999	8	0.08
14.998～14.997	14.998	16	0.16
14.997～14.996	14.997	50	0.50
14.996～14.995	14.996	20	0.20
14.995～14.994	14.995	6	0.06

由表 1 知，测量值的平均值$\overline{x}=14.997$，总数 $n=\sum_{i=1}^{5} n_i=100$，$\sum_{i=1}^{5} V_i=1$。同时以分组尺寸为横坐标，以频数 n_i 和频率 V_i 为纵坐标，得到轴径尺寸分布统计图，如图 1 所示。

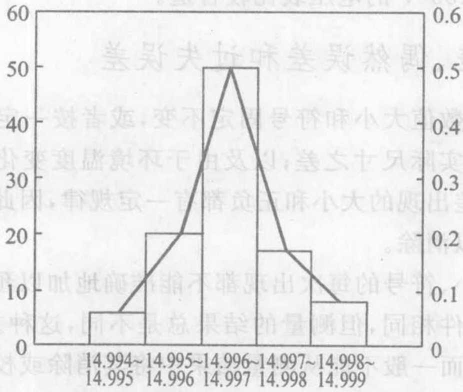


图 1　轴径尺寸分布统计图

分析上述轴径尺寸分布曲线可发现，由于偶然误差的存在，测量值的分布具有以下特点：

(1)集中性

大量重复测量所得到的一系列测量值，均集中分布在它们的算术平均值$\overline{x}$附近。算术平均值$\overline{x}$定义为

$$\overline{x}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \tag{4}$$

即在平均值$\overline{x}$附近的测量值 x_i 出现的机会多，远离平均值$\overline{x}$的测量值 x_i 出现的机会少。

(2)对称性

测量值 x_i 对称分布于平均值$\overline{x}$的两侧，因此，两个数值相同而符号相反的残差 $v_i = x_i - \overline{x}$，出现的机会或次数相同。因此所有残差 v_i 基本上相互抵消，其总和接近于零。即

$$\sum_{i=1}^{n} v_i \approx 0 \tag{5}$$

(3)有限性

在一定的测量条件下，测量值 x_i 有一定的分布范围。如上例中测量值仅分布在区间(14.994,14.999)中。

如果将测量值的平均值作为真值，测量误差 δ 作为横坐标，纵轴 y 作为误差分布的概率密度，即 $y = f(\delta) = \dfrac{dF(\delta)}{d\delta}$，并将误差间隔区域划分的很小，而且测量次数大大增加，那么偶然误差的分布曲线将成为标准正态分布曲线，如图 2 所示，其数学表达式为

$$y = f(\delta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}} \tag{6}$$

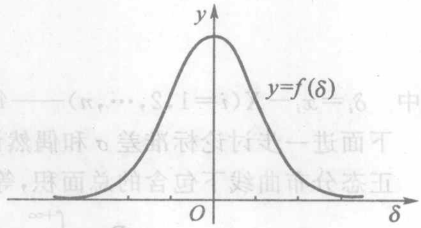


图 2 偶然误差的正态分布曲线

2. 偶然误差的评定指标

(1)测量值的算术平均值$\overline{x}$

由于测量误差的存在，真值 X 是不知道的，因此只能从一系列测量值 x_i 中找一个能接近真值 X 的数值作为测量结果，这个值就是一系列测量值的算术平均值$\overline{x}$。这可以从下面的分析中得到证实。

设对某一量作一系列等精度测量，得到一系列不同的测量值 $x_i(i=1,2,\cdots,n)$。这些数值的算术平均值$\overline{x}$为

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

各测量值的测量误差为

$$\delta_i = x_i - X \quad (i=1,2,\cdots,n)$$

则

$$\sum_{i=1}^{n} \delta_i = \sum_{i=1}^{n} x_i - nX$$

由偶然误差的对称性可知，当 $n \to \infty$ 时，$\sum\limits_{i=1}^{n} \delta_i \to 0$，所以

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = nX, \quad X = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i = \overline{x}$$

这个结果证明，当测量次数无限增大时，全部测量值的算术平均值即等于真值。

通常情况下不可能做无限次测量，但可以说算术平均值$\overline{x}$是最接近真值的，因此以算术平均值作为真值是可靠而且合理的。

另一方面，从图 1 所示的分布曲线的特性——集中性，也可以看出算术平均值表示曲线的分布中心，也是概率最密集的位置，这说明在偶然误差存在的情况下，以算术平均值$\overline{x}$作为测量结果是合理的。

(2)标准差 σ(又称均方根误差)

用算术平均值$\bar{x}$可以表示测量结果，但是不能表示各测量值的精度。如前所述，偶然误差δ是服从式(6)所示的正态分布。由概率论得知，正态分布曲线的陡峭程度由其标准差σ决定。σ值越小，曲线形状越陡峭，偶然误差分布越集中；反之，σ值越大，曲线形状越平坦，偶然误差分布也越分散。由此可见，可以用标准差σ的大小来表明测量的精度，并作为评定偶然误差的尺度。

在等精度测量中，标准差σ可表达为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \delta_i^2}{n}} \tag{7}$$

式中　$\delta_i = x_i - X(i=1,2,\cdots,n)$——每次测量中相应测量值的偶然误差。

下面进一步讨论标准差σ和偶然误差δ之间的关系。

正态分布曲线下包含的总面积，等于各偶然误差δ_i出现的概率的总和，并等于1。即

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} y \mathrm{d}\delta = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}} \mathrm{d}\delta = 1$$

为运算方便起见，引入新的变量Z。设

$$Z = \frac{\delta}{\sigma}, \quad \mathrm{d}Z = \frac{\mathrm{d}\delta}{\sigma}$$

则

$$P = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{Z^2}{2}} \mathrm{d}Z = 1$$

偶然误差在所给定的区间$(-\infty, +\infty)$的概率为

$$P = 2\Phi(Z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-Z}^{Z} \mathrm{e}^{-\frac{Z^2}{2}} \mathrm{d}Z \tag{8}$$

对任何Z值，积分值$\Phi(Z)$可由概率函数积分表查出。表2列出了几个具有重要意义的数值。

由表2可以看出，随着Z值的增大，$1-2\Phi(Z)$的值，也就是超出Z的概率，减小得很快。

表 2　　偶然误差概率分布表

$Z=\frac{\delta}{\sigma}$	$\Phi(Z)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^Z \mathrm{e}^{-\frac{Z^2}{2}}\mathrm{d}Z$	不超出Z的概率 $2\Phi(Z)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-Z}^{Z}\mathrm{e}^{-\frac{Z^2}{2}}\mathrm{d}Z$	超出Z的概率 $1-2\Phi(Z)$
0.5	0.191 5	0.382 9	0.617 1
0.674 5	0.25	0.50	0.50
1	0.341 3	0.682 7	0.317 3
2	0.477 2	0.954 5	0.045 5
3	0.498 6	0.997 3	0.002 7
4	0.499 0	0.999 9	0.000 1

当$Z=\pm 1$时，$2\Phi(Z)=0.682\ 7$，即Z在$(-\sigma,\sigma)$范围内的概率为68.27%。

当$Z=\pm 3$时，$2\Phi(Z)=0.997\ 3$，即Z在$(-3\sigma,3\sigma)$范围内的概率为99.73%。Z在$(-3\sigma,3\sigma)$范围之外的概率为$1-2\Phi(Z)=0.002\ 7$，仅为0.27%，发生的概率很小。所以通常评定偶然误差时就以$\pm 3\sigma$为极限误差。即

$$\Delta_{\lim} = \pm 3\sigma \tag{9}$$

前面讨论标准差是以偶然误差 $\delta_i = x_i - X(i=1,2,\cdots,n)$ 来表示的，实际上由于真值 X 是不知道的，所以偶然误差 δ_i 也无法知道，因而实际上标准差是用残差 v_i 来表示的。即

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} v_i^2}{n-1}} \tag{10}$$

式(10)的导出过程这里从略。

(3)算术平均值的标准差 $\sigma_{\bar{x}}$

标准差 σ 代表一组测量值中每一个测量值的精度，但在研究测量误差时，不仅要了解各测量值的精度，更重要的是要知道测量结果，即算术平均值 $\bar{x}$ 的精度。前面已经讨论过，当测量次数 n 无限增加时，算术平均值 $\bar{x}$ 即趋近真值 X。但实际上，测量次数 n 总是有限的，因此算术平均值也是有一定误差的。测量次数愈少，算术平均值 $\bar{x}$ 的误差越大，但是算术平均值 $\bar{x}$ 的误差总是比各测量值的误差小，因此算术平均值 $\bar{x}$ 是测量值中的最佳值。

假设在相同条件下，对某一被测量进行 k 组 n 次测量，则每组的"n 次测量"所得的算术平均值 $\bar{x}$ 也不完全相同，而是围绕着真值 X 作波动，但波动的范围比单次测量的范围要小(即测量精度高)，而且测量次数愈多，精度愈高。因此将多次测量的算术平均值作为测量结果时，其精度参数也用算术平均值的标准差 $\sigma_{\bar{x}}$ 表示，即

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \tag{11a}$$

式(11a)的导出过程这里从略。

若以残差 v_i 来表达上式，则

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} v_i^2}{n(n-1)}} \tag{11b}$$

1.2.2　系统误差

系统误差是重复测试中保持恒定或以可预知方式变化的测量误差。

1. 系统误差的主要来源

(1)测量量具或仪表的测量原理误差。这种误差是由于仪器仪表设计所依据的理论公式的近似性或实验条件达不到理论公式所要求的条件引起的。如单摆测重力加速度时所用公式的近似性，伏安法测量电阻时，忽略了电表内阻的影响。

(2)测量量具或仪表的结构缺陷或使用不当引起的误差。如天平不等臂，仪器安装不水平，不垂直，偏心和零点不准等，这些都应当在实验前得到解决。

(3)环境误差。它是由外部环境(如温度、湿度和光照等)与仪器的设计所要求的条件的差异引起的。

(4)由测试人员的心理和生理特点所造成的。如用秒表记录时间时，总是提前或滞后，仪表读数时总是斜视等。

2. 系统误差对测量结果的影响

系统误差在计算测量值的平均值时是不能消除的，然而在残差的计算中却可以消除。所以系统误差对平均值有影响，但对均方根误差没有影响。这可以从下面的分析中得到证

实。

设一系列测量值 $l_i(i=1,2,\cdots,n)$ 中存在系统误差 Δ_0，又假设 $x_i(i=1,2,\cdots,n)$ 为无系统误差时的测量值，则

$$l_i=x_i+\Delta_0\quad(i=1,2,\cdots,n)$$

平均值

$$\bar{l}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}l_i=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i+\Delta_0)=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i+\Delta_0=\bar{x}+\Delta_0 \tag{12}$$

这表明测量值 l_i 的平均值中包含系统误差。

对于残差，则有

$$v_i=l_i-\bar{l}=(x_i+\Delta_0)-(\bar{x}+\Delta_0)=x_i-\bar{x}\quad(i=1,2,\cdots,n) \tag{13}$$

这表明系统误差对残差没有影响。因此，对其均方根误差 σ 也没有影响。

3. 系统误差的发现和消除

发现系统误差的基本做法是，采用更精确的方法和仪器对所测量的量进行测量，如果两者的差值在测试误差极限 $\Delta_{\lim}=\pm3\sigma$ 范围内，则表明测试系统无明显的系统误差。否则，应当从测量值的平均值中扣除系统误差，即

$$\bar{x}=\bar{l}-\Delta_0 \tag{14}$$

1.2.3　过失误差

过失误差的数值比较大，它的产生往往是由于测量时的疏忽大意所造成的，如读数错误、计算错误等。它对测量结果有明显的歪曲，应予以发现和消除。其基本的方法是 3σ 准则，即如果某一测量值 x_i 与平均值 $\bar{x}$ 的残差 $|v_i|=|x_i-\bar{x}|>3\sigma$，则该测量值为坏值，应予以消除。

1.2.4　误差的传递

前面介绍的误差理论和方法主要针对直接测量而言。但在科学研究和工程实践中，尚需知道非直接测量量的大小。如反应动力学方程中，速率常数 $k=k_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}$ 就是温度 T 的函数，所以温度的测量误差大小，必然影响到速率常数计算的精度。因此有必要分析间接测量的误差传递过程。

假定间接测量量 y 为直接测量量 $x_1,x_2,\cdots,x_m$ 的函数，即

$$y=f(x_1,x_2,\cdots,x_m) \tag{15}$$

由于误差相对于测量量而言是微小的量，将上式进行一阶泰勒展开，可以得到间接测量量 y 的误差表达式为

$$\Delta y=\sum_{i=1}^{m}\frac{\partial f}{\partial x_i}\Delta x_i \tag{16}$$

上式为误差的传递公式，其中 $\Delta x_i(i=1,2,\cdots,m)$ 为直接测量量的误差，$\frac{\partial f}{\partial x_i}(i=1,2,\cdots,m)$ 称为误差传递系数。

间接测量量的最大绝对误差和相对误差分别为

$$\Delta y=\sum_{i=1}^{m}\left|\frac{\partial f}{\partial x_i}\Delta x_i\right| \tag{17}$$

$$\frac{\Delta y}{y}=\sum_{i=1}^{m}\left|\frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\Delta x_i}{y}\right| \tag{18}$$

当各个直接测量量 x_i 对 y 的影响是相互独立时，y 的标准差为

$$\sigma_y=\sqrt{\sum_{i=1}^{m}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2\sigma_i^2} \tag{19}$$

式中　σ_i——各个直接测量量的标准差。

【例 3】　在测量反应动力学常数的实验中，若温度测量值的绝对误差为 ΔT，均方根误差为 σ_T。试求速率常数 k 的绝对误差 Δk 和均方根误差 σ_k 的表达式；如果反应的频率因子 $k_0=10^8$，活化能 $E=80$ kJ/mol，实验温度 723.15 K，$\Delta T=0.5$ K，$\sigma_T=1$ K，求 Δk 和 σ_k 的大小与速率常数的相对误差和温度测量值的相对误差。

解　(1)温度与速率常数之间的关系为

$$k=k_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}$$

根据式(16)和式(19)可得

$$\Delta k=\frac{\partial k}{\partial T}\Delta T=\frac{E}{RT^2}k_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\Delta T$$

$$\sigma_k=\sqrt{\left(\frac{\partial k}{\partial T}\sigma_T\right)^2}=\frac{E}{RT^2}k_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\sigma_T$$

(2)当 $T=723.15$ K，$\Delta T=0.5$ K，$\sigma_T=1$ K 时，

$$\Delta k=\frac{80\ 000}{8.314\times723.15^2}\times10^8\mathrm{e}^{\frac{-80\ 000}{8.314\times723.15}}\times0.5=1.53$$

$$\sigma_k=\frac{80\ 000}{8.314\times723.15^2}\times10^8\mathrm{e}^{\frac{-80\ 000}{8.314\times723.15}}\times1=3.06$$

$$k=k_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}=166.4$$

$$\frac{\Delta k}{k}\times100\%=\frac{1.53}{166.4}\times100\%=0.919\%$$

$$\frac{\Delta T}{T}\times100\%=\frac{0.5}{723.15}\times100\%=0.069\%$$

由此可见，由于误差传递过程的放大效应，速率常数的相对误差比温度测量值的相对误差大了 13.3 倍。

1.3　测量结果的数据处理

1.3.1　测量结果的有效数字处理

通常，测量结果的数字位数，不宜定得太多，也不宜太少，太多容易使人误认为测量精度很高，太少则会损失精度。实际上各种测量方法都只能达到一定的精度。因为在确定测量结果的数字位数时，是以该种测量方法的精度为准，并用测量结果数字的有效位数来判断其近似值的精确度。

所谓有效位数是指在一个数中，从第一个非零的数算起，到最末一位数为止，都叫有效位数，例如数 0.27，第一位有效数字为 2，第二位有效数字为 7，它只有两位有效数字。

数字"0"在一个数值中，可能是有效数字，也可能不是有效数字，如数值 0.207 有三位有效数字，第一个"0"就不是有效数字，而第二个"0"是有效数字，因为第一个"0"与测量精度无关，而只与采用的单位有关。

测量中最末位有效数字是根据测量方法的误差决定的，有效数字中只应保留一位不准确的数字，其余数字均应为准确数字。

例如，用千分尺测量一工件长度为 $x=20.536$ mm，而零级千分尺的极限误差为 $\pm 6\ \mu$m，因此该长度应该可能在 20.530～20.542 mm 变动。这个数值在小数点以后第一位有效数字是可靠的，而第二位有效数字已不可靠，第三位有效数字更不可靠，因此只应保留到最后第二位有效数字，即 $x=20.54$ mm。因此任一测量结果的最后一位数字都不可靠。

通常测量结果的有效数字处理方法如下：为了保持测量结果的精确度，根据测量方法的精度，当有效数字的位数确定以后，其余数字应一律抛弃。最后一位有效数字，则按"四舍六入五凑偶"的办法来凑整数字，即

(1)如果末位有效数字后边的第一位数字大于 5，则末位有效数字加 1。

(2)如果末位有效数字后边的第一位数字小于 5 时，则舍去不计。

(3)如果末位有效数字后边的第一位数字等于 5 时，则末位有效数字凑成偶数。也就是当有效数字末位为偶数(0,2,4,6,8)时则末位不变。当末位为奇数(1,3,5,7,9)时则末位加 1。例如，将下面左边的数值凑整到小数后第三位。

$$3.141\,5 \to 3.142$$

$$4.510\,5 \to 4.510$$

(4)在加减运算中，各数保留的小数点后的位数应该与各数中小数点后位数最小的相同。例如，13.65，0.007 2，1.632 三数相加时，应写成 13.65＋0.01＋1.63＝15.29。

(5)在乘除运算中，各因子保留的位数应同其中有效位数最少的因子相同。

例如，$0.012\,1\times 25.64\times 1.057\,82$ 应取三位有效数字进行运算，即写成

$$0.012\,1\times 25.6\times 1.06\approx 0.328$$

(6)在对数计算中，所取对数位数应与真数有效数字的位数相等。例如 $u=3\,151.6$，$\lg u=3.498\,5$。

(7)在所有计算式中，常数 π、e 的数值以及乘子，如$\sqrt{2}$，$\frac{1}{2}$等有效数字的位数，应比最终结果多一位。

1.3.2　测量结果的表达方式

由实验获得的大量测试数据，必须经过正确的分析、处理和关联才能得到各个变量间的定量关系和规律。实验测试数据处理的常用方法有三种：列表法、图示法和回归分析法。

1. 列表法

列表法是将实验的原始数据、运算数据和最终结果直接列举在各类数据表中的一种数据处理方法。根据记录内容的不同，数据表主要分为两种：原始数据表和实验结果表。原始数据表是在实验前设计好的，记录的内容是未经任何运算的原始数据。而实验结果表是在此基础上经过运算和整理得出的主要实验结果，直接反映了所要表达的量与操作参数之间的关系。