

粘胶纤维生产分析检验

孔行权 编



纺织工业出版社

粘胶纤维生产分析检验

孔行权 编

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书在 1962 年中国财政经济出版社出版的《粘胶纤维生产化学分析》一书的基础上进行了修改。主要内容 包括 试验误差与数据处理、试剂配制、浆粕分析、化工原料分析、水质分析、控制分析、废气与废水的测定以及成品检验等；还介绍了几种精密仪器，如紫外光谱、原子吸收光谱、凝胶渗透色谱仪与粒子计数仪等在粘胶纤维工业中的应用。

在叙述化学分析时，首先阐明原理，其次详细说明具体操作方法，最后列出计算公式。对于同一分析项目，尽可能列入各种可供实际应用的分析方法。

本书可供从事粘胶纤维生产的技术人员及试验工作人员参考，对化纤专业的院校师生也有一定的参考价值。

责任编辑：马湘丽

粘胶纤维生产分析检验

孔行权 编

纺织工业出版社出版

(北京东长安街 12 号)

北京纺织印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/32 印张：9²⁴/₃₂ 插页：1 字数：218千字

1988年6月 第一版第一次印刷

印数：1—8,000 定价：1.50 元

统一书号：15041·1327

前 言

《粘胶纤维生产化学分析》一书自1962年出版以来至今已二十年。六十年代我国粘胶纤维工业还处在刚刚发展阶段，有关部门对一些原料与成品还没有制订统一标准。经过长期的实践，粘胶纤维生产已积累了不少经验，浆粕及化工原料都有部颁标准或企业标准，粘胶人造丝与人造毛也有部颁标准，这对质量检验工作来说就有了依据。随着科学技术的发展，如原子吸收光谱、凝胶渗透色谱等测试新技术已在粘胶纤维生产中开始应用，以概率论为基础的试验误差与数据处理等内容现在已普遍认为是分析测试人员必须具备的基础知识之一，所以在本次修改中增加了这两方面的内容，并改名为《粘胶纤维生产分析检验》。

原书所述的分析方法，经过多年的实践应用，发现有些如酸分解法测定粘胶酯化度以及碱试剂法测定水质总硬度等方法可被其他新的方法所替代。还有象水质分析方面的内容，目前已有许多专门论著，所以将这方面内容加以压缩精简，而补充了环保监测方面的材料。作为粘胶纤维工业的检验分析书籍，还应包括成品物理性能的试验方法。以上也是这次进行修改的重点。

书中错误与不妥之处，欢迎同行们指正。

作者

1983年

29314

科技新书目： 79 -- 144

统一书号： 15041·1327

定 价： 1.50 元

目 录

第一章 试验误差与数据处理	(1)
第一节 基本概念.....	(1)
第二节 误差理论基础.....	(9)
第三节 数据处理.....	(20)
第二章 试剂配制	(26)
第一节 指示剂.....	(27)
第二节 标准溶液的配制及标定.....	(31)
第三章 浆粕分析	(41)
第一节 进厂水分的测定.....	(46)
第二节 化验室水分的测定.....	(47)
第三节 灰分的测定.....	(50)
第四节 高精度低含量铁质的测定.....	(61)
第五节 原子吸收光谱分析法测定浆粕中 金属元素含量.....	(64)
第六节 纤维素的测定.....	(76)
第七节 铜值的测定.....	(83)
第八节 木质素的测定.....	(88)
第九节 戊糖的测定.....	(88)
第十节 树脂的测定.....	(93)
第十一节 纤维素铜氨粘度的测定.....	(93)
第十二节 纤维素聚合度的测定.....	(99)
第十三节 凝胶渗透色谱法测定纤维素聚合度 及其分布.....	(107)
第十四节 浆粕反应性能的测定.....	(122)

第十五节 其他项目的测定	(124)
第四章 化工原料分析	(129)
第一节 固体氢氧化钠的分析	(129)
第二节 硫酸的分析	(136)
第三节 二硫化碳的分析	(138)
第四节 硫酸锌的分析	(140)
第五节 亚硫酸钠的分析	(146)
第六节 盐酸的分析	(150)
第七节 二氧化钛的分析	(152)
第五章 水质分析	(155)
第一节 硬度的分析	(155)
第二节 钙镁离子的测定	(160)
第三节 高铁和亚铁离子的测定	(162)
第四节 锰离子的测定	(166)
第五节 碳酸氢根的测定	(167)
第六节 碳酸根的测定	(168)
第七节 硫酸根的测定	(169)
第八节 氯根的测定	(172)
第六章 控制分析	(173)
第一节 浆粕水分的测定	(173)
第二节 碱液的分析	(174)
第三节 碱纤维素的分析	(176)
第四节 纤维素黄酸酯的酯化度测定	(178)
第五节 粘胶组成的分析	(180)
第六节 粘胶粘度的测定	(181)
第七节 粘胶熟成度的测定	(183)
第八节 粘胶溶液的紫外光谱测定	(185)

第九节	粘胶中全硫量的分析	(190)
第十节	粘胶酯化度的测定	(193)
第十一节	粘胶中氧化钛含量的测定	(195)
第十二节	粘胶过滤性能的测定	(197)
第十三节	粘胶的粒子计数测定	(199)
第十四节	纺丝凝固液的快速分析	(203)
第十五节	凝固液全分析 (EDTA 法)	(209)
第十六节	凝固液中总铁量的测定	(212)
第十七节	凝固液中硫酸钠的测定	(213)
第十八节	脱硫液的分析	(217)
第十九节	次氯酸漂白液的测定	(220)
第二十节	盐酸液的测定	(221)
第二十一节	上油剂的测定	(222)
第七章	废气与废水的分析	(223)
第一节	废气的测定	(223)
第二节	废水的测定	(229)
第八章	成品检验	(250)
第一节	粘胶人造丝品质的鉴定和验收	(250)
第二节	粘胶短纤维品质的鉴定和验收	(266)
第三节	粘胶强力丝帘子布品质的鉴定和验收	(288)
附录		(299)
	附录一、国际原子量表	
	附录二、真空中的强酸比重(d_4^{20})	
	附录三、氢氧化钾和氢氧化钠溶液的比重(在 15°C 时)	
	附录四、氨水的比重(在 15°C 时)	
	附录五、粘胶短纤维强伸度修正系数表	
	附录六、尘埃标准图	

第一章 试验误差与数据处理

随着科学技术的发展，科技人员必将越来越多地参与许多规模不同和精度不等的试验工作，以及要接触到频繁众多的测试数据，特别是试验工作人员更是如此。如何来判断试验数据的准确性从而做出准确的试验结论，首先要估计试验数据的误差，要考虑试验工作带来的不可避免的误差是否与事先要求结论的精确度相适应。例如要比较两种条件下的反应速度常数，试验结果要有三位有效数字，才可做出最后工艺判断，而由于试验误差已引起第二位数字发生问题，这就肯定了试验误差与原来要求结论的精确度不相适应，应该重新制订测试方案。其次如在开展全面质量管理（TQC）工作中，有大量的数据要进行统计计算，事先必须对原始数据的误差要有一个准确的估计，否则往往花费许多精力计算，而得到的是一个有问题的结论。

以往分析化学教科书中几乎没有讨论以数理统计为依据的误差理论，近二十年来数理统计这门科学，逐步渗透到分析化学领域及其它测试工作中，目前已成为处理分析数据不可缺少的手段。

第一节 基本概念

一、试验数据的来源

试验数据主要是通过测定长度、重量、时间等一些物理

量来取得的。任何复杂的化学分析,包括仪器分析,都是测定一些特定的物理量。容量分析中的当量浓度,实际是根据基准物质的重量与溶液的体积来确定的;光谱分析的吸光度是用来间接测量光电倍增管的微电流。

所有的物理量,归根到底为几个基本物理量,1960年第十一次国际度量衡会议新规定了长度、质量、时间、温度、电流强度和光强度为6个基本物理量,其他的物理量均可由这六个基本物理量演化而来。

在测量物理量中,由于仪器、测量条件以及人的主观因素等影响,不可避免地使得试验数据有一定的误差。

二、真值与平均值

一个被测定的物理量,具有一定的数值,这是客观存在的事实,称之为真值。但由于测量仪器等因素都不可能是完美无缺的,所测得数值便与真值有一定差异。严格地说,真值是无法测到的,但实际上当测量次数无限多时,根据误差分布定律,在正负误差出现概率相等的情况下(无系统误差及过失误差),可将各测量值的平均值作为真值。但往往测量次数是有限的,故所得的平均值,只能近似于真值,或称最佳值。

平均值的三种计算方法:

1. 算术平均值(\bar{X})

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum X_i}{n}$$

$$\sum X_i - n\bar{X} = 0$$

式中: X_i —— 测量值;

n —— 测量次数。

2. 加权平均值(\bar{X}_w)

$$\bar{X}_w = \frac{W_1 X_1 + W_2 X_2 + \dots + W_n X_n}{W_1 + W_2 + \dots + W_n} = \frac{\sum W_i X_i}{\sum W_i}$$

式中： W_i ——权数；

X_i ——测量值。

重均分子量是一种加权平均值， W 称为“权数”。如果各测量值的权数相等，则加权平均值就是算术平均值，反之各测量值的权数相差愈大，则加权平均值与算术平均值偏离也愈大。计算加权平均值与算术平均值之比，便可用来估计各测量值权数不等情况。利用这个原则，计算重均分子量与数均分子量的比值，便可作为估计分子量分布离散程度的一种指标。

3. 中位值 将一组测量数据按大小顺序排列，中间的数值称为中位值，当测量次数为偶数时，则正中两个数的平均值作为中位值。如果一组测量数据是符合正态分布，则中位值就接近最佳值。用中位值作为最佳值虽然求法简单，并与数组两端变化无关，但丢失了两端信息是其缺点。

三、误差与误差的性质

所谓误差是指测量值与真值之差，实际上无法求得。而测量值与平均值之差叫偏差。但习惯上误差与偏差是相互混用，不加区别的，下文中所用误差术语，则多指偏差而言。误差按性质及产生原因可分为：

1. 系统误差 指在测量中未发现或未确定的因素引起的误差，这些因素影响总是朝一个方向偏离。它的产生原因有仪器问题，如刻度盘整个偏移、砝码偏重或偏轻、测量时温湿度影响等，使整个数据偏高或偏低，以及人为的习惯问题以致读数偏离。

2. 过失误差 指在测量中由于工作粗心大意，操作不符

合规程等原因造成，它的大小是不定的，在做试验时要严格避免这类误差，一旦发觉，如果将影响到试验结果的准确性时，应该重做试验。

3. 偶然误差 它不同于上述两种误差，产生的原因不清楚，也无法控制。在测量中已清除上述两种误差后，测量数据中末一位或末两位出现的差异就是偶然误差。如果测量次数足够多，又符合统计规律，则这类偶然误差便是以下所要讨论的一个重点。

四、误差的表示方法

1. 极差 指一组数据中最高值与最低值之差。用它来表示这组数据误差大小，优点是计算方便，但结果是粗糙的，它取决于两端的极值，如果这个值同时也引入了其他误差，那末便不能准确地反映整个一组数据的误差大小，在试化验工作中一般不采用。

2. 算术平均误差(δ) 将各测量值与平均值间的偏差加以平均，是表示误差的一个较好的方法。由于一组偏差有正负，代数和为零，故应用绝对值。其计算公式为：

$$\delta = \frac{\sum |d_i|}{n}$$

式中： δ ——算术平均误差；

d_i ——各测量值的偏差；

n ——测量次数。

另外误差数值的大小与测量值大小有关，如果 δ 除以测量平均值(\bar{X})，则称相对算术平均误差，或称变异系数(D)，可用百分率表示。

$$D = \frac{\sum |d_i|}{\bar{X} \cdot n} \times 100$$

为了简化 $\sum |d_i|$ 计算，取 $2(\bar{X} - \bar{X}_1)n_1$ 作近似替代， \bar{X}_1 为一组测量值中在平均值 (\bar{X}) 以下的测量平均值， n_1 为测量值在 \bar{X} 以下出现的次数，则

$$D = \frac{\sum |d_i|}{\bar{X} \cdot n} \times 100 \approx \frac{2(\bar{X} - \bar{X}_1)n_1}{\bar{X} \cdot n} \times 100$$

此式为物试中常用的不均匀率计算公式。其含义应包括：
(1) 测量误差；(2) 样品不均匀所造成的误差。当测量误差远远小于样品不均匀所造成的误差时，便可作为样品不均匀率。

3. 标准误差(σ) 标准误差也叫均方差，它是将各测量值的偏差加以平方，其数值均为正值，不管偏差的正负方向，其信息均被包括进来。将各偏差的平方进行平均，再求其开方根值，即得标准误差。计算公式如下：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n}}$$

式中： σ ——标准误差；

d_i ——各测量值的偏差；

n ——测量次数。

上式计算是采用偏差代替误差，亦即以算术平均值作为真值，此时测量次数应为无限多，但实际上是有限的，在数学上可证明此时的标准误差要用下式来计算：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

标准误差能很好地表示一组数据的离散程度，特别对离开平均值大的数据比较灵敏，所以是表示精确度的一个好方法，在分析化学中也可作为衡量精确度好坏的指标。

标准偏差(σ)的平方叫方差。

4. 或然误差(r) 不能与偶然误差概念相混, 用符号 r 表示。或然误差是指一组测量中误差落在 $-r$ 与 $+r$ 之间, 测量次数是占总测量次数的一半。从概率积分可导出它的数值是标准误差的 0.6745 倍, 即 $r = 0.6745\sigma$ 。

五、精确度与准确度

精确度指在测量中所测定数值重复性的程度, 一般用标准误差来衡量, 它是受偶然误差的影响。

准确度指所测数值与真值符合的程度, 它是受系统误差的影响。

精确度与准确度可用图 1 说明。图(A)、图(B)、图(C) 为三个靶的命中图。图 1(A) 示精确度和准确度均高, 各靶点集中而且落在中心附近; 图 1(B) 示精确度高, 点子集中, 但准确度不好, 因所有点子的平均位置偏离了中心, 这是由于引入系统误差缘故, 可能是瞄准器不精密所致。图 1(C) 表示精确度与准确度都不好, 因各点离散程度大, 并且各点的平均位置也偏离了中心。

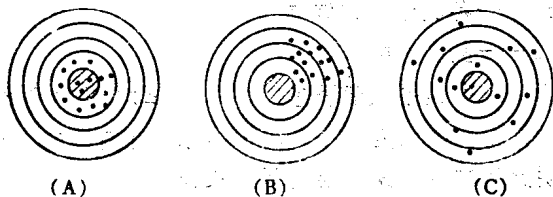


图 1 精确度与准确度的示意图

六、有效数字及其计算规则

应该用几位数字表示测量或计算结果, 有些人认为小数点后的位数越多说明数据越准确, 其实不然, 因小数点位置是不能确定准确度的。另外试验过程中仪器与人的感官在客

观上总存在着一定的缺陷。因此有效数字位数应该与试验方法所能达到的准确度相适应。一般数据除了末位数字可能有一单位误差外，其余各位均应准确。

数的用途有两类：一类代表某一特定事物，例如门牌号码、代表电子计算机中某一条指令或存贮地址，这类数是没有有效数字的概念，它在数轴上是不连续的；另一类是表示一个测量数值，它是具有“有效”与“无效”的概念，在数轴上是连续的。

关于零可以是有效数字，也可非有效数字。例如滴定管读数 20.05 及天平称重 1.5010 克，其中的 0 均为有效数字。而长度 0.00120 米，前面三个 0 为非有效数字，因为它与使用的单位有关，与测量值的准确度无关，如果改用毫米做单位，则改写成 1.20 毫米。另外一些大数字如 14000 米，180000 克最好用指数表示，如 1.4×10^4 米，表示有两位有效数字， 1.80×10^5 克则表示有三位有效数字。

有效数字计算归纳起来有以下几条常用规则，

1. 在记录试验数据时，只保留一位可疑数字，其中有 ± 1 或 0.5 单位的误差。

2. 凡末位有效数字后边的第一位大于或等于 5，可向前进位，不要把末位有效数字后边的第一位小于 5，而其第二位大于 5 也作进位。例如 12.362 取三位有效数字时进位后变为 12.4，而 12.449 则不能进位，应为 12.4。有的还规定末位有效数字后边第一位数等于 5 时，则要看前一位数是奇数则可进位，如果是偶数则不进位，但多数习惯上不管前一位是奇数还是偶数，均采取进位。

3. 如有效数字的第一位数等于或大于 8 时，则有效数字可多算一位，如 925，虽然只有三位，但可作四位有效数字

来计算。

4. 在加减计算中，各数所保留的小数点后的位数，是以小数点后位数最少的为标准，即如 12.72、0.0064、1.479 三数相加时，三数可改成 12.72、0.01、1.48。这样做是合理的，而且在计算时可节省时间并可避免弄错。

5. 在乘法中，各数保留位数，以百分相对误差最大或有效数字位数最少为标准，其所得结果的精确度不会大于这个标准。

例如： $0.0127 \times 48.72 \times 1.03984$

各数的相对百分误差为：

$$\frac{1}{127} \times 100 = 0.8\%$$

$$\frac{1}{4872} \times 100 = 0.02\%$$

$$\frac{1}{103984} \times 100 = 0.00096\%$$

即第一个数的有效数字位数最少，百分误差最大，所以第二个及第三个数应与第一个数一样取三位有效数字即 48.7 与 1.04。因此

$$0.0127 \times 48.7 \times 1.04 = 0.643$$

如果不采取有效数计算规则，而是直接相乘，其结果为：}

$$0.0127 \times 48.72 \times 1.03984 = 0.64339476096$$

乍看起来后一个结果好象很精确，但实际上 0.0127 可能是 0.0128，其结果为：

$$0.0128 \times 48.72 \times 1.03984 = 0.64846086144$$

在小数点后第三位便相差 5 了，后边的数字就根本没有意义。

6. 计算平均数时，如为四个数或超过四个数相平均，则平均数的有效数字可增加一位，所以为了提高试验结果的准确度，往往是增加样品的个数，例如浆粕灰分测定只要有两位有效数，如果测定样品在四个以上时，结果便可报三位有效数字，花费时间与物力不大的分析时，样品个数总要有在6个以上才能保证准确。

第二节 误差理论基础

一、误差的正态分布

测定某一物理量，真正的目的是要知道这个物理量的真值，但是真值是不能测到的，如果进行多次足够的重复试验，用这组重复测试数据进行平均，则可认为与真值相接近。这个平均数究竟有多少可靠程度，这就是所要研究的问题。一组重复测量的数据不可能完全相同，大部分数据是接近这组数据的平均值，大约有一半数据要比平均数来得大，一半数据小于这个平均值。表1是一组生铁中含锰量的光谱分析数据。以纵坐标为频数，横坐标为含锰量，可得图2统计直方图。但是样品个数与图形有关，样品个数多，直方图形高。如果用频率作图则与样品多少无关。当然样品要有足够的数量。以上两种图形还均与横坐标区间（即组距）有关，如果把区间减少一半，当然在此区间出现的频数或频率要减少将近一半，即图形整个高度要降低，但它的直方块数要增加。现将纵坐标用频率除以区间 Δx 来对测量值 x 作图，无论总的样品个数或区间取得如何，所得图形是一致的，频率 n_i/N 除以 Δx 称概率密度。某一区间 Δx 在曲线所包括的面积，就是测量值在此区间内的概率，因为