

现代矿山采矿新工艺、新技术、 新设备与强制性标准规范全书

主编 \ 于金吾 李安



现代矿山采矿新工艺、新技术、新设备与强制性标准规范全书

于金吾 李 安 主编

第四册

当代中国音像出版社

第四章 矿石分析检验误差和数据处理

第一节 一些基本概念

一、误差和偏差

测定值(X)与真值(T)之间的差称为误差(E),即

$$E = x - T \quad (4-1)$$

误差本身有正负号。测定值大于真值时,误差为正值,表示结果偏高;反之,误差为负值,表示结果偏低。误差可用绝对误差和相对误差表示。

绝对误差表示测定值与真值之差,也即前面所说的误差(E)。它具有与测定值或真值相同的单位,也只有在和测定值一起考虑时才有价值。例如,0.10%的绝对差对于铅矿中60%的铅而言,可以认为令人满意。但是如果发生在含铅为0.10%的金属锌样品时,就不能允许了。为此人们常用相对误差来评判分析结果的好坏。

相对误差是绝对误差在真值中所占的比率,一般用百分率表示,即

$$\text{相对误差} = \frac{x - T}{T} = \frac{E}{T} \times 100\% \quad (4-2)$$

相对误差有时也用千分率表示,如4.5‰。相对误差是无量纲的,可以用来比较不同单位的测量值的准确度。

由于实际上不可能知道真值,因此我们实际上也不可能求得真实误差。在实际工作中通常对试样进行多次(n 次)分析,求得算术平均值,以此作为最后的分析结果。单次测定结果(x_i)与多次测定所得算术平均值(\bar{x})之间的差称做偏差(d),它也分为绝对偏

差和相对偏差:

$$\text{绝对偏差 } d = x_i - \bar{x} \quad (4-3)$$

$$\text{相对偏差} = \frac{d}{x} \times 100\% \quad (4-4)$$

偏差用来衡量测定结果的精密度,偏差越小,表明多次重复测定的结果越接近,测定的精密度越好;反之,偏差越大,精密度越差。

二、误差的分类

1. 系统误差

系统误差(可测误差)是由于测定过程中某些确定的原因造成的。在同一条件下重复测定时它又重复出现,使测定结果不是偏高,就是偏低,而且大小有一定规律。它的大小和正负是可以测定的。系统误差的起因主要有三种。

(1)方法误差。这类误差是由所用分析方法的内在缺陷所引起的。例如,重量法中的沉淀部分溶解或夹杂共沉淀;滴定法中的反应不完全或主反应又伴随着副反应;原子吸收光谱法中没有扣除背景等。这种误差是定量分析中造成结果不准确的最严重的因素。

(2)仪器和试剂误差。这类误差来源于仪器的某些缺陷或试剂不纯,例如容量器皿刻度不准而未加校正,或因温度影响使容积发生变化,所用器皿、各种坩埚造成的玷污;所用试剂中含有待测元素或干扰物质等。

(3)主观误差。这类误差由分析人员自身的特性决定,例如不能正确地判断滴定终点的颜色,总是偏深或偏浅。

系统误差可能是恒定的,也可能随试样重量的增加或随被测组分含量的增高而增加,甚至可能随外界条件的变化而变化。但它的基本特性不变,即系统误差只会引起分析结果系统偏高或系统偏低,具有“单向性”。例如称取一吸水性试样,通常引起负的系统误差,但误差随试样质量的增加而增加,同时也随称样的时间,空气的温度和湿度的变化而变化。

2. 随机误差

随机误差是由一些难以控制的偶然因素造成的,故又称偶然误差。其误差的大小和符号不定,且不遵循任何规律,所以又称为不定误差。造成随机误差的原因可能是与分析人员无关的外部因素(如温度和湿度的波动、空气污染、建筑物振动等)造成的,也可能是分析人员粗心大意造成的。

任何分析测定都会有随机误差。与系统误差相反,随机误差是不可预防的,也不能用校正来消除。但操作细心,或增加重复测定的次数可减少随机误差。

随机误差在各项测量中是随机变量,从单个来看它是无规律性的,但就其总体来说,随着测量次数的增加,导致了它们的总和与有正负相消的机会,最后其平均值趋近于零。因而,多次测量的平均值的随机误差要比单个测量值的随机误差小。这种抵偿性正是统计规律的表现。因此,随机误差可以用概率统计的方法来处理。

由此可见,系统误差和随机误差性质不同,处理方法也不同,但经常同时存在,有时也难以截然分清。我们的目的在于尽量减小误差,当系统误差可以掌握时,就尽量保持相同的实验条件,以值修正系统误差,当系统误差未能掌握时,可以均匀改变实验条件,故意使之随机化,以便获得抵偿。

3. 过失误差

过失误差是由于工作中的粗枝大叶,测定过程中的操作错误造成的。如加偿试剂、溶液溢出、记录和计算错误等,常表现为巨差,应弃去不用。

三、误差的传递

分析测量的每一个步骤都会产生误差,而每一个步骤的误差都会反映到分析结果中去。

1. 加减法。若分析结果是几个测量数相加减的结果,其最大可能的绝对误差为各测量步骤绝对误差的总和。

2. 乘除法。若分析结果是几个测量数相乘除的结果,其最大可能的相对误差等于各测量结果的相对误差之和。

应当指出,在实际工作中各测定步骤的误差有正有负,因而一部分会彼此抵消,因此分析结果的误差一般都小于各测量步骤的误差之和。

四、准确度和精密度

准确度表示测定值与其值相符合的程度,用误差衡量,误差越小,测定的准确度越高。准确度包含分析结果的正确程度和重复程度两个方面,也就是误包括系统误差和随机误差的联合效应。

精密度表示在同一条件下多次重复测定值的接近程度,它与其值无直接联系,用偏差衡量,偏差小,测定的精密度好。因此精密度由随机误差来决定。精密度是评价分析方法的一个重要指标。通常用相对标准偏差的大小表示方法的精密度。方法的单次测定标准偏差(s)^①用下式表示

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4-5)$$

该式可简化成下式

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n}{n-1}} \quad (4-6)$$

在数理统计上,当 $n \rightarrow \infty$ 时,以 μ 代表平均值,用下式表示标准偏差(总体的标准偏差 σ):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (4-7)$$

相对标准偏差(s_r)又称变异系数(C.V.),以下式表示

$$s_r = \frac{s}{x} \times 100\% \quad (4-8)$$

相对标准偏差越小,说明方法的精密度越高;反之,说明方法的精密度越差。

精密度还有两种表示方式,即同一分析人员在同一条件下所得分析结果的精密度叫重复性;由不同分析人员或不同实验室之间在各自的条件下所得分析结果的精密度叫再现性。制定标准分析方法或制备标样时,应考虑后者。

精密度高的实验结果,准确度不一定高(除非不存在系统误差),但精密度好却是准确度好的先决条件。

第二节 随机误差的正态分布

单个的随机误差似乎没有规律性,但进行很多次测定后,便会发现数据的分布符合一般的统计规律:

1. 正误差和负误差出现的概率相等。
2. 小误差出现的次数多,大误差出现的次数少;特别大的误差出现的次数极少。

随机误差的分布遵循正态分布(也称高斯分布),可用下列正态分布函数来表示:

$$f(\mu) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad (4-9)$$

式中 $f(\mu)$ ——具有一定大小的误差出现的概率(次数);

x ——单次测定值;

μ ——无限多次测量结果的算术平均值(与 \bar{x} 有区别);

σ ——无限多次测量所得标准偏差(按式 4-10 计算)。

用上式作图即得随机误差的正态分布曲线(如图 11-4-1)

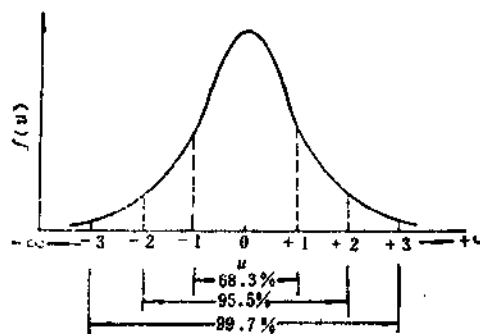


图 11-4-1 正态分布曲线

表 11-4-1 正态分布误差概率表

区 间	概率, %
$\mu \pm 0.674\sigma$	50
$\mu \pm \sigma$	68.26
$\mu \pm 1.282\sigma$	80
$\mu \pm 1.645\sigma$	90
$\mu \pm 1.96\sigma$	95
$\mu \pm 2\sigma$	95.46
$\mu \pm 2.576\sigma$	99
$\mu \pm 3\sigma$	99.74

正态分布曲线对 N 对称,以 μ 为中心,高度向两边快速下降,拐点为 σ 。 σ 越大,曲线越平坦,数据也越分散(精密度差); σ 越小,曲线越陡峭,数据越集中(精密度好)。

式(4-12)在某一范围内的积分,即正态分布曲线下某一区间内覆盖的面积,表达了某一误差范围内的分析结果出现的概率。表 11-4-1 列出了这种概率与标准偏差的关系。

从表 11-4-1 中列举的概率值可以看出,在一组测定中,偏差大于两倍标准偏差的测定值出现的概率小于 5%,即平均 20 次测定中,最多只有一次机会,偏差大于 3 倍标准偏差的测定值出现的概率更小,平均 1000 次测定中,只有 3 次。在一般的化学分析中,只作少数几次测定,出现这样大偏差的测定值照理是不大可能的。如果一旦出现,可以认为它不是由于随机因素引起的,应将它舍去。

第三节 置信水平与置信区间

上面讨论的随机误差的概率分布都假设作无限次测量来计算 μ 和 σ 的,但实际上这不可能做到,也没有必要如此做。一般来说,分析有限若干次得到的一个平均值就可满足一般需要了。这样测得的平均值带有不确定性,因此需要对这样一个平均值 \bar{x} 附加一个在某种置信度或置信水平上估计出来的表示不确定度的界限,叫置信界限。这个把平均值包括在内的具有一定置信水平的范围,又叫做置信区间。

表 11-4-2 各种置信水平的 t 值

自由度 f ($n-1$)	置信水平, %						
	50	80	90	95	99	99.5	99.9
1	1.00	3.08	6.31	12.71	63.66	127.32	636.6
2	0.82	1.89	2.92	4.30	9.93	14.09	31.60
3	0.76	1.64	2.35	3.18	5.84	7.45	12.92
4	0.74	1.53	2.13	2.78	4.60	5.60	8.61
5	0.73	1.48	2.02	2.57	4.03	4.77	6.81
6	0.72	1.44	1.94	2.45	3.71	4.32	5.96
7	0.71	1.42	1.90	2.36	3.50	4.03	5.41
8	0.71	1.40	1.86	2.31	3.36	3.83	5.04
9	0.70	1.38	1.83	2.26	3.25	3.69	4.78
10	0.70	1.37	1.81	2.23	3.17	3.58	4.59
11	0.70	1.36	1.80	2.20	3.11	3.50	4.44
15	0.69	1.34	1.75	2.13	2.95	3.29	4.07
20	0.69	1.32	1.72	2.09	2.85	3.15	3.85
∞	0.67	1.28	1.64	1.96	2.58	2.81	3.29

在统计学上用下式来计算置信区间:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (4-10)$$

- 式中 n ——测定次数;
 s ——标准偏差(代替 σ);
 t ——置信因子;

$\frac{ts}{\sqrt{n}}$ ——置信界限。

表 11-4-2 是各种置信水平的 t 值。

[例]对某一矿物中铜作了 8 次测定,其算术平均值为 14.37%,标准偏差为 0.12%,试计算 90%,95%和 99%置信水平的置信界限,再以这三种置信水平估计铜的真实含量。

置信水平	t 值	置信界限
90%	1.90	$1.90 \pm (1.90 \times 0.12 / \sqrt{8}) = \pm 0.08\%$
95%	2.36	$2.36 \pm (2.36 \times 0.12 / \sqrt{8}) = \pm 0.10\%$
99%	3.50	$3.50 \pm (3.50 \times 0.12 / \sqrt{8}) = \pm 0.15\%$

上述结果说明,铜的真实含量在 $14.37 \pm 0.08\%$ (置信区间)范围内的可能性为 90%,出错率为 10%、在 $14.37 \pm 0.10\%$ 范围内的可能性为 95%、在 $14.37 \pm 0.15\%$ 范围内的可能性为 99%。

第四节 检验分析准确度的方法

一、分析结果准确度的检验

常用的检验方法有三种。但这些方法只能指示误差的存在,而不能证明没有误差。

1. 平行测定。两份结果若相差很大,差值超出了允许差范围,这就表明两个结果中至少有一个有误,应重新分析。两份结果若很接近,可取平均值,但不能说所得结果正确无误。

2. 用标样对照。在一批分析中同时带一个标准样品,如操作无误而标样分析结果与标样的参考值一致,说明本批分析结果没有出现明显的误差。但分析试样的成分应与标样接近,否则不能说明问题。

3. 用不同的分析方法对照。这是比较可靠的检验方法。如用极谱法测定尾矿中铜的结果与原子吸收光谱法的结果取得了一致,则一般证明此结果是可靠的。反之,说明两种方法中至少有一种方法的测定结果不准。

二、分析方法可靠性的检验

为了检验一个新的分析方法的可靠性,可用标样对照法或标准方法对照法。这两种

方法都用 t 检验法。

前面在说明平均值的置信区间时,引进了 t 值,它的定义公式为

$$\pm t = (\bar{x} - \mu) \times \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (4-11)$$

这个公式可以比较两组测定数据平均值的差异。将计算所得的 t 值与所确定置信度相对应的 t 值(表 11-4-2)进行比较,如果计算的 t 值大于表中所列的 t 值,则应承认被检验的平均值有显著性差异,即被检验的方法有系统偏差;反之,则不存在显著性差异,即方法可靠。

A 标样对照法

此法是用需要检验的分析方法对标样做若干次重复测定,取其平均值,然后用 t 检验法比较此平均值和标样的定值,从而判断该分析方法是否有系统误差。

〔例〕用某种新方法分析国家一级岩石标样中的铁,获得以下结果: $\bar{x} = 10.48\%$, $s = 0.11$, $n = 11$ 。标样中铁的定值为 10.60% ,试问这两种结果是否有显著性差异(置信度 95%)?

解

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \times \sqrt{n}}{s} = \frac{|10.48 - 10.60|}{0.11} \times \sqrt{11} = 3.62$$

查 t 值表(见表 11-4-2), $t_{95\%, 10} = 2.23$,说明所得结果与标样结果有显著性差异,此新方法有系统误差。

B 标准分析方法对照法

此法是用新方法与标准分析方法对同一试样各作若干次重复测定,将得到的两组数据进行比较。设两组测定数据的平均值、标准偏差和测定次数分别为 \bar{x}_1 、 s_1 、 n_1 和 \bar{x}_2 、 s_2 、 n_2 。计算两个平均值之差的 t 值公式为

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s} \times \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (4-12)$$

上式中 s 为合并标准偏差,其值如下:

$$s = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (4-13)$$

因总数据来自两组数据,所以计算合并标准偏差时,自由度 $f = n_1 + n_2 - 2$ 。

为了简化起见,有时不计算合并标准偏差。若 $s_1 = s_2$,则 $s = s_1 = s_2$;若 $s_1 \neq s_2$,则式中常采用较小的一个值。将计算所得的 t 值与表 11-4-2 中的 t 值($f = n_1 + n_2 - 2$)比较后进行判断。

〔例〕用新方法 with 锌精矿化学分析方法国家标准测定同一锌精矿样品中锌的含量,其

报告如下:新方法 $\bar{x}_1 = 48.38\%$, $s_1 = 0.12\%$, $n_1 = 6$; 标准方法 $\bar{x}_2 = 48.50\%$, $s_2 = 0.1\%$, $n_2 = 5$ 。问新方法与标准方法是否有显著性差异(置信度 95%)?

$$t = \frac{|48.38 - 48.50|}{0.11} \times \sqrt{\frac{6 \times 5}{6 + 5}} = 1.80$$

当自由度 $f = n_1 + n_2 - 2 = 11 - 2 = 9$ 时, 置信度 95%, 查表 11-4-2 得 $t_{95\%, 9} = 2.26$, 说明新方法与标准方法之间没有显著性差异, 该方法是可靠的。

第五节 提高分析精密度和准确度的方法

除了选择适当的分析方法和最优化测量条件, 使用校正过的器皿和仪器, 必要时提纯试剂等之外, 还可以采取以下措施来提高测定的精精度和准确度。

提高精密度的措施。

1. 增加测定次数。前面已说过, 随着测定次数的增加, 取多次测量的算术平均值作分析结果, 随机误差就可以减少。平均值的精密度常以平均值的标准偏差 $s_{\bar{x}}$ 来衡量。如对一样品进行 n 次测定, 单次测定的标准偏差为 s , 平均值的标准偏差则为

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4-14)$$

式 4-14 表示平均值的标准偏差与测定次数 n 的平方根成反比, $s_{\bar{x}}$ 的下降速度远比 n 增长的速度慢得多。从图 11-4-2 可以看出, 当 n 大于 5 时, $s_{\bar{x}}$ 的减少较慢, 当 n 大于 10 时, $s_{\bar{x}}$ 的减小则非常慢, 再进一步增加测定次数, 工作量陡然增加, 对减少测量误差并无多大实际意义。因此, 一般分析重复 2~4 次即可, 而精密度统计则取 n 为 6~11。

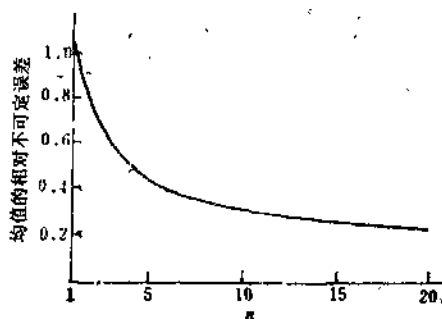


图 11-4-2 平均值的精密度与测定次数的关系

2. 采用内标。测量时采用内标是改善方法精密度的有效途径之一。特别适用于发射光谱法、X 射线荧光光谱法等。

3. 降低空白值。在痕量分析中,元素的测定值同空白值往往处于同一数量级水平。试样中某一成分的含量都是由测得的表现分析结果减去平行测定的空白值而得出。实验表明,空白值大或不稳定,所得的结果精密度就差,因此降低空白值就能提高痕量分析的精密度。

提高测定准确度的措施:

1. 校正。当某个误差不可能消除时,往往可以应用校正值对它造成的影响进行校正,以提高准确度。例如用动物胶凝聚重量法测定二氧化硅时,二氧化硅的沉淀实际上是不完全的,因此,精确分析应当用硅钼蓝光度法测定滤精中的二氧化硅,对结果进行校正。

2. 空白试验。对微量元素的测定,毫无例外地应进行空白试验,而对常量元素的测定则视情况而定,不一定都要作空白试验。

3. 增加测定次数。在消除系统误差的前提下,增加测量次数提高了测定的精密度,同时也提高了测定的准确度

第六节 分析结果的处理

一、有效数字及计算规则

1. 有效数字

一个数的有效数字包括该数中所有的肯定数字再加上最后一位可疑的数字。具体来说,有效数字就是实际上能测到的数字。例如,用万分之一天平称量最多可精确到 0.1mg,称得的质量,如以克为单位,应正确记录到小数点后第四位。譬如说 5.2160g,该数有五位有效数字,最后一位 0 是不甚确定的,但不能把该数字写成 5.216g,这意味着称量的精密度为 $\pm 1\text{mg}$,最后一位 6 变成不确定的数字了。反之,在粗天平上称此物品时,只能记录为 5.22g。0 在小数点前面而其后面又没有小数时,无法辨别它是否是一个有效数字。譬如说 1500mL,要有两个 0 来表示位数,它们可能是有效的,也可能不是。可以用指数表示法来解决这种模棱两可的情况。若体积量度的准确度为 1mL,则写成 1.500×10^3 ,否则可写成 1.50×10^3 ,甚至 1.5×10^3 。小数点前面是 0,紧接小数点后面的

那些0都不是有效数字,譬如0.0023这个数字只有两位有效数字。有的文献把最后一位不甚确定的数字写成下标,即36.84写成 36.8_4 。

需要注意的是,在分析化学中常会遇到倍数或分数关系,例如,在20mL的试液分取液中测得含镁 $18.3\mu\text{g}$,100mL原试液含镁量 $=18.3 \times \frac{100}{20} \approx 18.3 \times 5\mu\text{g}$,乘数“5”并不意味着只有一位有效数字。它是自然数,非测量所得,可视为无限多位有效数字。

分析结果的有效数字原则上是根据允许差加以确定,即分析结果的最后一位有效数字应与允许差的最后一位对齐。

2. 数字修约规则

数字修约采用“四舍六入五单双”的原则,即在所拟舍去的数字中,其最左面的第一个数字小于、等于4时舍去,等于、大于6时进1;所拟舍去的数字中,其最左面的第一个数字等于5时,若其后面的数字并非全部为“0”时,则进1,若5后的数字全部为“0”就看5的前一位数,是奇数的则进位,是偶数则舍去(“0”以偶数论)。根据这一原则,将下列数弃去多余的数字,要求在小数点后保留两位: $0.384 \rightarrow 0.38$; $12.648 \rightarrow 12.65$; $5.48503 \rightarrow 5.49$; $5.4850 \rightarrow 5.48$; $5.4750 \rightarrow 5.48$ 。

3. 计算规则

几个数据相加或相减时,计算结果的绝对误差应与各数中绝对误差最大者相等,它们的和或差只能保留一位不确定数字,即有效数字的保留应以小数点后位数最少的数字为根据。例如:1.9877,30.54和0.012三个数相加,正确的方法是以小数点后第二位为界,其他数据中处于小数点后第二位的数字按“四舍六入五单双”的原则取舍,即变成 $1.99 + 30.54 + 0.01 = 32.54$ 。

在乘法中,计算所得结果的相对误差必须与各测量数值中相对误差最大者相近,因此有效数字的保留应检据这一原则进行判断。一般说来,以有效数字位数最少的数为标准,弃去其他数的过多的位数,然后进行乘、除。在计算过程中,可以暂时多保留一位数字,得到最后结果时,再弃去多余的尾数。例如:1.98775,30.542和0.0108相乘,先将第一、第二个数修约成(3+1)个有效数,然后相乘,变成 $1.988 \times 30.54 \times 0.0108 = 0.656$ 。

在进行一系列计算时,最后一位有效数字的后面最好再多保留一位,以便在运算过程中不致于改变最后一位数,例如上面的三数相乘的乘积还要用于计算,结果就应写成0.6557。

二、极端值的取舍

对同一样品进行多次分析(如标样分析)所得到的一组数据总有一定的离散性,这是由于随机误差引起的,是正常的。但有时出现个别偏离中值较远的较大或较小的数,称

为极端值。出现这种数据时,我们首先应当尽量从技术上寻找原因,实在解释不了时,可以借助统计方法来决定取舍。常用的有狄克松(Dixon)的 Q 检验法和格拉布斯(Grubbs)的 T 值检验法。现着重介绍 T 值检验法。

将测得的一组值从小到大排成 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}, x_n$ 。先检验与邻近值差距更大的一个,即 x_1 或 x_n 。算出该组数的算术平均值(\bar{x})和标准偏差(s),则 T 值为:

$$T = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad \text{或} \quad T = \frac{\bar{x} - x_1}{s}$$

如果算出的 T 值等于或大于表 11-4-3 的 T 值,则该可疑值应舍去,否则应保留。

表 11-4-3 T 值表(置信度 95%)

n	2	3	4	5	6	7	8	9
T	1.15	1.46	1.67	1.82	1.94	2.03	2.11	2.18
n	10	11	12	13	14	15	20	
T	2.23	2.29	2.33	2.37	2.41	2.44	2.58	

[例] 标定某溶液的浓度,共作了四次测定,结果为 0.1012, 0.1014, 0.1016, 0.1020mol/L,问最后一个滴定值要不要?

解 $\bar{x} = 0.1016$ $s = 0.00034$

$$T = \frac{0.1020 - 0.1016}{0.00034} = 1.18$$

$\therefore 1.18 < 1.67(T_4)$

\therefore 不能舍弃 0.1020 这个值。

如果弃去一个极端值后仍还留有可疑值,再依次检验,但是计算平均值时要暂且把被检验的数平均进去。

第五章 非金属粉体粒度测试技术

第一节 概 述

现在,我们可以越来越清楚地看到,粉体工业将成为 21 世纪最重要的基础产业之一。其中非金属粉体工业占据重要地位。粉体的粒度测量是粉体研究和生产的重要辅助手段。粉体样品由成万上亿个颗粒组成,这些颗粒大小不同,形状各异,要测量一群颗粒的大小,自然是抽象、复杂的。同样的粉体样品,用不同的仪器测量,往往会得出不同的结果。“横看成岭侧成峰,远近高低各不同”,这虽然是描写山水的诗句,却也生动、形象地表达出粉体粒度测量结果的不可比性。

虽然如此,粉体粒度的测量方法还是可以概括为如下两点:

(1)将各个不规则的颗粒以某种原则等效成球体,用球的直径代表颗粒的大小,称为粒径。

(2)对样品各颗粒的大小进行统计,得出各种大小的颗粒在样品中所占的百分比,称作粒度分布。

运用粒径和粒度分布的概念就可以较为全面地描述粉体的颗粒大小情况。

随着科学技术的进步,现在已出现了多种集光、机、电和计算机于一体的粒度测量仪器。本章首先介绍粒度测试理论,然后叙述各种粒度测试仪器的原理和性能特点,最后探讨如何正确使用各种粒度测试仪器。

“工欲善其事,必先利其器”,非金属粉体加工企业,只有掌握粒度测试技术,做好在线检测 and 产品质量检测,才能生产出优质的粉体产品。

一、粒径的概念

在此,我们将颗粒的大小称为“粒径”。在一些文献或测试报告中,又称为“粒度”或者“直径”。

如果颗粒是圆球形的,那么粒径的物理含义是非常清楚的,它就是颗粒的直径。然而对于绝大多数粉体材料而言,颗粒的形状是不规则的,“粒径”如何描述呢?有关文献作了如下定义:“通过颗粒重心,连接颗粒表面两点之间的线段的大小”。因此,在这种情况下,直径不是单一的,而是一个分布,即连续地从一个上限值变化到一个下限值,这时的直径只能是所有这些直径的统计平均值。

根据现实的各种粒度测量仪器的工作原理,不妨将“粒径”定义如下:

当被测颗粒的某种物理特性或物理行为与某一直径的同质球体(或其组合)最相近时,就把该球体的直径(或其组合)作为被测颗粒的等效粒径(或粒度分布)。

该定义包含如下几层含意:

(1)粒度测量实质上是通过把被测颗粒和同一种材料构成的圆球相比较而得出的。

(2)不同原理的仪器选不同的物理特性或物理行为作为比较的参考量,例如:沉降仪选用沉降速度,激光粒度仪选用散射光能分布,筛分法选用颗粒能否通过筛孔等等。

(3)将待测颗粒的某种物理特性或物理行为与同质球体作比较时,有时能找到一个(或一组)在该特性上完全相同的球体,有时则只能找到最相近的球体。由于理论上可以把“相同”作为“相近”的特例,所以在定义中用“相近”一词,使定义更有一般性。

(4)将待测颗粒的某种物理特性或物理行为与同质球体作比较时,有时能找到某一个确定的直径的球与之对应,有时则需一组大小不同的球的组合与之对应,才能最相近(例如激光粒度仪)。

二、粒度分布及其表述

前而介绍了粒径的概念,它是一个颗较大小的量度。而粉体样品是由成万上亿个颗粒组成的,颗粒之间大小互不相同。此时,其大小需要用粒度分布来描述。所谓粒度分布,就是粉体样品中各种大小的颗粒占颗粒总数的比例。

1. 粒度分布的表达

为了表达粒度分布,通常从小到大(也可以从大到小)按一定的规则选多个代表粒径 $x_0, x_1, x_2, \dots, x_m$,组成相应的粒径区间:

$$[x_0, x_1], [x_1, x_2], [x_2, x_3], \dots, [x_{m-1}, x_m]$$

各区间内的颗粒的相对质量:

$$W_1, W_2, W_3, \dots, W_m$$

就组成了粒度的质量分布。在此,

$$\sum_{i=1}^m w_i = 1$$

上述用各粒径区间上的颗粒质量表示的粒度分布称为粒度的微分分布或频度分布。在实际应用中,也有用累积值表示粒度分布的,称为累积分布。它表示粒度从无限小到某代表粒径之间的所有颗粒质量占总质量的百分比,用

$$W_1, W_2, \dots, W_m$$

表示,式中,

$$W_i = \sum_{j=1}^i W_j$$

$i = 1, 2, \dots, m$; 表示粒径小于 x_i 的所有颗粒的质量占总质量的百分比。这种累积方式称作从小到大累积。

累积方式也有从大到小进行的,表示所有大于 x_i 的颗粒的质量占总质量的百分比,用 W'_i 表示:

$$W'_i = \sum_{j=i+1}^m W_j$$

显然

$$W_i + W'_i = 1$$

上述以质量为单位表示的粒度分布称为质量分布。通常,样品中的所有颗粒有着相同的真密度,所以质量分布与体积分布一致,故又称体积分布。在没有特别说明时,仪器给出的粒度分布一般指质量或体积分布。

有时也用颗粒个数表示粒度分布,即

$$n_1, n_2, \dots, n_m$$

在不考虑归一化问题时

$$W_i = n_i \bar{x}_i^3$$

$i = 1, 2, \dots, m$; 其中

$$\bar{x} = \sqrt{x_{i-1} x_i}$$

通常,代表粒径 x_i 是按对数等间隔原则选取的,即:

$$x_1/x_0 = x_2/x_1 = \dots = x_m/x_{m-1}$$

对粒度分布范围较小的情况,例如 $x_m/x_0 \leq 20$,也可以是简单等间隔的,即:

$$x_1 - x_0 = x_2 - x_1 = \dots = x_m - x_{m-1}$$

2. 列表法与图示法