



高等学校教材

HUAGONG YUANLI SHIYAN

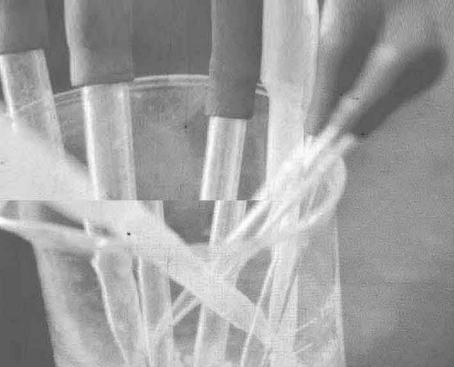
化工原理实验

吴洪特 主编 杨祖荣 主审



化学工业出版社





高 等 学 校 教 材

HUAGONG YUANLI SHIYAN

化工原理实验

吴洪特 主编 杨祖荣 主审



化学工业出版社



本书内容包括实验数据误差的产生与估算,实验数据处理,化工实验参数的测量方法及实验室常用仪器的使用,化工原理基本实验,化工原理综合、设计实验,化工原理创新与研究实验、计算机数据处理、实验报告的编写等内容,全书突出了实践性和工程性,重在对学生进行实验研究过程中多种能力和素质的培养训练。内容简明扼要,理论层次适中,有较多的例题和思考题。

本书可作为理工类化工、化学、材料、环境、轻工、生物工程等高等学校本科、独立学院、高职高专的化工原理实验教材,也可供相关科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工原理实验/吴洪特主编. —北京:化学工业出版社, 2010. 2

高等学校教材

ISBN 978-7-122-07404-1

I. 化… II. 吴… III. 化工原理-实验-高等学校-教材 IV. TQ02-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 235508 号

责任编辑:程树珍 金玉连
责任校对:徐贞珍

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:北京市彩桥印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 10 $\frac{1}{4}$ 字数 265 千字 2010 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定价:22.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《化工原理实验》是化工原理课程教学中的一个重要教学环节。随着化工原理教学实践和教学改革的不深入，化工原理实验教学日益受到重视。2006 年长江大学化学工程与工艺专业立项为“湖北省高校本科品牌专业”建设（鄂教高 2006【24 号】），2007 年对化工原理实验装置进行了全面更新，从北京化工大学购进经教育部鉴定“具有国内领先，国际先进水平”的化工原理实验装置；2009 年化学工程与工艺专业申报《化工原理》省级精品课程建设；随着化工原理实验装置及计算机测控技术的运用，结合教学工作需要，我们编写了《化工原理实验》教材。

本教材的编写突出了如下特点：

（1）实验内容紧扣实验教学要求，分化工原理基本实验，综合、设计型实验和创新、研究型实验，学生可根据实际情况进行选做；

（2）引入了计算机过程模拟和测控技术，借助先进的实验教学手段，更好地巩固和加深对课堂教学内容的理解，提高分析问题、解决问题和应用计算机处理数据及作图的能力；

（3）充实了例题、实验数据处理和化工测量仪表方面的内容，拓宽学生的知识面和提高实验教学效果；

（4）强调了实验操作，以利于培养学生的动手能力和实验技能，提高工程能力。

本教材内容简明扼要，理论层次适中，针对性和通用性强。适用于化学化工类专业化工原理实验的教学，也适用于生物工程、食品工程、过程装备与控制工程等少学时专业的化工原理实验教学，同时适用于独立学院、专科、高职层次的实验教学使用。

本书由吴洪特主编，参加编写的有付家新（第 3 章的 3.1~3.4 节，第 5 章、第 6 章及附录），北京化工大学丁忠伟（第 4 章的 4.3.1），其余部分由吴洪特编写，长江大学陈果同学参加了书稿的部分绘图和文字处理工作。本书承蒙北京化工大学杨祖荣教授主审，并提出许多宝贵意见，同时在编写中得到了杨祖荣教授的许多帮助和支持；此外，在编写过程中，还得到长江大学化学与环境工程学院梅平教授、尹先清教授、于兵川教授、秦少雄教授和罗觉生、李中宝老师的大力支持和帮助，在此一并谨表感谢。

编者水平和经验有限，疏漏在所难免，恳请读者和同行批评指正。

编 者
2009 年 10 月

目 录

0 绪论	1
0.1 化工原理实验教学目的	1
0.2 化工原理实验的特点	1
0.3 化工原理实验要求	2
0.3.1 实验预习	2
0.3.2 实验操作	2
0.3.3 测定、记录和数据处理	2
0.3.4 编写实验报告	4
0.4 化工原理实验室守则	4
1 实验数据误差的产生与估算	5
1.1 误差的来源	5
1.2 误差的常用表示法	5
1.2.1 真值的定义	5
1.2.2 绝对误差与相对误差	6
1.2.3 算术平均误差与标准误差	6
1.2.4 精密度、正确度和准确度	8
1.3 随机误差的分布	8
1.3.1 误差的正态分布	8
1.3.2 置信概率 ξ 与显著性水平 α	9
1.4 粗大误差的判断与剔除	10
1.4.1 3σ 准则	10
1.4.2 t 检验准则	10
1.4.3 格拉布斯 (Grubbs) 准则	10
1.5 测量误差的计算	13
1.5.1 直接测量误差	13
1.5.2 间接测量误差	14
本章主要符号	18
2 实验数据的处理	19
2.1 实验数据的整理方法	19
2.1.1 列表法	19
2.1.2 图示法	20
2.1.3 经验公式法	20
2.2 经验公式中常数的求取	22
2.2.1 回归方程的斜率与截距的求取	22
2.2.2 回归方程中的几个概念	23
2.2.3 回归方程的相关系数	24
2.2.4 回归方程的方差分析	24
2.2.5 多元线性回归方程	27
2.3 试验设计方法	29
2.3.1 试验设计方法概述	29
2.3.2 正交试验设计方法的优点和特点	31
2.3.3 正交表	32
2.3.4 选择正交表的基本原则	32
2.3.5 正交表的表头设计	33
2.3.6 正交试验的操作方法	33
2.3.7 正交试验结果分析方法	34
2.3.8 正交试验方法在化工原理实验中的应用举例	35
本章主要符号	38
3 化工实验参数的测量方法及实验室常用仪器的使用	39
3.1 压力 (差) 测量	39
3.1.1 液柱式压差计	39
3.1.2 弹性式压力计	41
3.1.3 传感器式压力测量仪表	42
3.2 温度测量	43
3.2.1 热膨胀式温度计	44
3.2.2 电阻温度计	44
3.2.3 热电偶温度计	45
3.3 流量测量	47
3.3.1 差压式流量计	47
3.3.2 转子流量计	48
3.3.3 涡轮流量计	48
3.3.4 质量流量计	49
3.4 人工智能调节器的使用及设置	50
3.4.1 面板说明及操作说明	51
3.4.2 基本使用操作	52

3.4.3 AI 人工智能调节及自整定 (AT) 操作	52	3.6.2 溶氧仪的工作原理	56
3.4.4 程序操作 (仅适用 AI-808P 程序型)	53	3.6.3 溶氧仪的使用方法	57
3.4.5 AI 仪表的功能及应用	55	3.7 水分快速测定仪	58
3.4.6 与计算机通讯	55	3.7.1 工作原理与结构	58
3.5 变频器	55	3.7.2 使用与校验	58
3.5.1 变频器面板说明	55	3.7.3 注意事项与维护	59
3.5.2 变频器面板操作步骤	55	3.8 阿贝折光仪	60
3.5.3 操作示范	56	3.8.1 工作原理及结构	60
3.6 溶氧仪	56	3.8.2 阿贝折光仪的使用	60
3.6.1 溶氧仪的基本结构	56	3.8.3 注意事项与维护	61
		本章主要符号	61
4 化工原理基本实验	63		
4.1 流体流动阻力的测定	63	4.4.1 实验目的及任务	77
4.1.1 实验目的及任务	63	4.4.2 基本原理	77
4.1.2 基本原理	63	4.4.3 实验装置与流程	78
4.1.3 实验装置与流程	64	4.4.4 操作步骤	79
4.1.4 实验步骤	65	4.4.5 实验数据记录与处理	80
4.1.5 实验数据记录与处理	66	4.4.6 实验报告	80
4.1.6 实验报告	67	4.4.7 思考题	80
4.1.7 思考题	67	4.5 板式精馏塔性能的测定	81
4.2 离心泵特性曲线的测定	68	4.5.1 实验目的及任务	81
4.2.1 实验目的及任务	68	4.5.2 基本原理	81
4.2.2 基本原理	68	4.5.3 实验装置与流程	84
4.2.3 实验装置与流程	70	4.5.4 实验步骤与注意事项	86
4.2.4 实验步骤与注意事项	71	4.5.5 实验数据记录与处理	87
4.2.5 实验数据记录与处理	72	4.5.6 实验报告	87
4.2.6 实验报告	72	4.5.7 思考题	87
4.2.7 思考题	72	4.6 干燥曲线与干燥速率曲线的测定	87
4.3 恒压过滤常数的测定	73	4.6.1 实验目的及任务	87
4.3.1 实验目的及任务	73	4.6.2 基本原理	87
4.3.2 基本原理	73	4.6.3 实验装置与流程	89
4.3.3 实验装置与流程	74	4.6.4 实验步骤与注意事项	89
4.3.4 实验步骤	74	4.6.5 实验数据记录与处理	91
4.3.5 实验数据记录与处理	75	4.6.6 实验报告	91
4.3.6 实验报告	76	4.6.7 思考题	91
4.3.7 思考题	76	4.7 图例说明	91
4.4 传热膜系数的测定	77	本章主要符号	93
5 化工原理综合、设计实验	94		
5.1 流体流动过程综合实验	94	5.2.1 实验目的	95
5.1.1 实验目的	94	5.2.2 实验内容	95
5.1.2 实验内容	94	5.3 传热综合实验	96
5.2 正交试验法在过滤研究实验中的应用	95	5.3.1 实验目的	96
		5.3.2 实验内容	96

5.4 精馏塔计算机数据采集及过程控制	
研究实验	96
5.4.1 实验目的	96
5.4.2 实验内容	96
5.5 氧吸收与解吸综合实验	97
5.5.1 实验目的及任务	97
5.5.2 基本原理	97
5.5.3 实验装置与流程	99
5.5.4 实验步骤与注意事项	100
5.5.5 实验数据记录与处理	102
5.5.6 实验报告	102
5.5.7 思考题	102
5.6 流化床干燥过程综合实验	103
5.6.1 实验目的及任务	103
5.6.2 基本原理	103
5.6.3 实验装置与流程	105
5.6.4 实验步骤与注意事项	107
5.6.5 实验数据记录与处理	107
5.6.6 实验报告	108
5.6.7 思考题	108
5.7 转盘萃取综合实验	108
5.7.1 实验目的及任务	108
5.7.2 实验基本原理	108
5.7.3 实验装置与流程	109
5.7.4 实验步骤与注意事项	110
5.7.5 实验数据记录与处理	111
5.7.6 实验报告	112
5.7.7 思考题	112
本章主要符号	113
6 化工原理创新与研究实验	115
6.1 膜蒸馏实验	115
6.1.1 实验目的及任务	115
6.1.2 基本原理	115
6.1.3 实验装置与流程	119
6.1.4 实验步骤与注意事项	119
6.1.5 实验数据记录与处理	121
6.1.6 实验报告	121
6.2 动态过滤实验	122
6.2.1 实验目的及任务	122
6.2.2 基本原理	122
6.2.3 实验装置与流程	122
6.2.4 实验步骤	123
6.2.5 实验数据记录与处理	123
6.2.6 实验报告	123
6.2.7 思考题	123
本章主要符号	123
7 计算机数据处理	124
7.1 用 Excel 处理实验数据	124
7.1.1 Excel 基础知识	124
7.1.2 Excel 应用举例	125
7.2 用 Origin 处理实验数据	134
7.2.1 Origin 基础知识	135
7.2.2 Origin 应用举例	135
8 实验报告的编写	142
8.1 传统实验报告格式	142
8.2 小论文格式	143
附录	146
附录 1 水的物理性质	146
附录 2 干空气的物理性质	147
附录 3 饱和水蒸气表	147
附录 4 t 检验系数 $K(n, \alpha)$ 值	148
附录 5 格拉布斯 (Grubbs) 判据表	149
附录 6 相关系数检验表	149
附录 7 F 分布数值表	150
附录 8 常用正交表	152
参考文献	158

0 绪论

化工原理实验是化工原理课程教学中的一个重要教学环节，与一般化学实验相比，不同之处在于它具有工程特点，属于工程实验范畴。每个实验项目都相当于化工生产中的一个单元操作，通过实验能建立起一定的工程概念；同时，随着实验课的进行，会遇到大量的工程实际问题，对理工科学生来说，可以在实验过程中更实际、更有效地学到更多工程实验方面的原理及测试手段，学会工程问题的研究处理方法：即实验研究方法和数学模型方法。因此，在实验课的全过程中，学生在思维方法和动手能力方面都得到培养和提高，为今后的工作打下坚实的基础。

0.1 化工原理实验教学目的

化工原理实验教学的目的主要有以下几点。

- ① 在学习化工原理课程的基础上，进一步理解化工单元操作过程及设备的原理和操作，巩固和深化化工原理的理论知识。
- ② 用化工原理等化学化工的理论知识去解决实验中遇到的各种工程实际问题，能看懂装置流程，学会控制仪表的选用、操作条件的确定、常见设备的维护和使用；学习在化工生产中如何通过实验获得新的知识和信息。
- ③ 在实验中培养学生合理设计实验方案、观察和分析实验现象、解决实验问题的能力。
- ④ 提高学生运用计算机技术对实验数据进行处理以获得实验结果，并运用文字表达技术报告的能力。
- ⑤ 培养科学的思维方法、严谨的科学态度和良好的科学作风，增强工程意识，提高自身素质水平。

0.2 化工原理实验的特点

化工原理实验内容强调实践性和工程观念，并将能力和素质培养贯穿于实验课的全过程。围绕化工原理课程中最基本的理论，开设有设计型、研究型 and 综合型实验，培养学生掌握实验研究方法，训练其独立思考、综合分析问题和解决问题的能力。

实验设备采用计算机在线数据采集与控制系统，引入先进的测试手段和数据处理技

术；实验室开放，除完成实验教学基本内容外，可为对化工原理实验感兴趣的同学提供综合型、设计型和研究型实验，培养学生的科研能力和创新精神。

由于工程实验是一项技术工作，它本身就是一门重要的技术学科，有其自己的特点和方法。为了切实加强实验教学环节，每个实验均安排现场预习（包括仿真实验）和实验操作两个单元时间。化工原理实验工程性较强，有许多问题需事先考虑、分析，并做好必要的准备，因此必须在实验操作前进行现场预习和仿真实验。实验室实行开放制度，学生实验前必须预约。

本课程的部分实验报告采用小论文形式撰写，这类型实验报告的撰写是提高学生写作能力、综合应用知识能力和科研能力的一个重要手段，可为毕业论文环节和今后工作所需的科学研究和科学论文的撰写打下坚实的基础。

0.3 化工原理实验要求

化工原理实验包括：实验预习，实验操作，测定、记录和数据处理，实验报告编写四个主要环节，各个环节的具体要求如下。

0.3.1 实验预习

实验前认真阅读实验教材，复习课程教材以及参考书的有关内容，熟悉过程原理、设备装置的结构和流程，明确操作程序与所要测定参数的项目，了解相关仪表的类型、使用方法、参数的调整、实验测试点的分配等。也可先去仿真室进行仿真实验和仿真实验测评。实验一般以 3~4 人为一小组合作进行实验，做到既分工、又合作，每个组员要各负其责，并且要在适当的时候进行轮换工作，这样既能保证质量，又能获得全面的训练。

0.3.2 实验操作

实验设备启动前需按教材要求进行检查，看能否正常转动，各设备、管路中的阀门是否开、闭正常；操作过程中应随时观察仪表指示值的变动，确保操作过程在稳定条件下进行。出现不符合规律的现象时应注意观察研究，分析其原因，不要轻易放过。操作过程中设备及仪表有异常情况时，应立即按停车步骤停车，并报告指导教师，了解产生问题的原因。停车前应先将有关气源、水源、电源关闭，然后切断机电电源，并将各阀门恢复至实验前所处的位置（开或关）。

0.3.3 测定、记录和数据处理

（1）确定要测定哪些数据

凡是与实验结果有关或是整理数据时必需的参数都应一一测定。原始数据记录表的设计应在实验前完成。原始数据应包括工作介质性质、操作条件、设备几何尺寸及大气条件等。并不是所有数据都要直接测定，凡是可以根据某一参数推导出或根据某一参数由手册查出的数据，就不必直接测定。例如水的黏度、密度等物理性质，一般只要测出水温后即可查出，因此不必直接测定水的黏度、密度，而应该改测水的温度。

（2）实验数据的分割

一般来说，实验时要测的数据尽管有许多个，但常常选择其中一个数据作为自变量来控制，而把其它受其影响或控制的随之而变的数据作为因变量，如离心泵特性曲线就把流量选择作为自变量，而把其它同流量有关的扬程、轴功率、效率等作为因变量。实验结果又往往要把这些所测的数据标绘在各种坐标系上，为了使所测数据在坐标上得到分布均匀的曲线，这里就涉及实验数据均匀分割的问题。化工原理实验最常用的有两种坐标纸：直角坐标和对数坐标，坐标不同所采用的分割方法也不同。其分割值 x 与实验预定的测定

次数 n 以及其最大、最小的控制量 $x_{\max}$, $x_{\min}$ 之间的关系如下。

① 对于直角坐标系:

$$x_i = x_{\min} \quad \Delta x = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{n-1} \quad \Delta x_{i+1} = x_i + \Delta x \quad (0-1)$$

② 对于双对数坐标系:

$$x_i = x_{\min} \quad \lg \Delta x = \frac{\lg x_{\max} - \lg x_{\min}}{n-1} \quad (0-2)$$

$$\text{所以} \quad \Delta x = \left(\frac{x_{\max}}{x_{\min}} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad x_{i+1} = x_i \cdot \Delta x \quad (0-3)$$

(3) 读数与记录

① 待设备各部分运转正常, 操作稳定后才能读取数据, 如何判断是否已达稳定? 一般是经两次测定其读数应相同或十分相近。当变更操作条件后各项参数达到稳定需要一定的时间, 因此也要待其稳定后方可读数, 否则易造成实验结果无规律甚至反常。

② 同一操作条件下, 不同数据最好是数人同时读取, 若操作者同时兼读几个数据时, 应尽可能动作敏捷。

③ 每次读数都应与其它有关数据及前一点数据对照, 看看相互关系是否合理? 如不合理应查找原因, 是现象反常还是读错了数据? 并要在记录上注明。

④ 所记录的数据应是直接读取的原始数值, 不要经过运算后记录, 例如秒表读数 1 分 17 秒, 应记为 $1'17''$, 不要记为 $77'$ 。

⑤ 读取数据必须充分利用仪表的精度, 读至仪表最小分度以下一位数, 这个数应为估计值。如水银温度计最小分度为 0.1°C , 若水银柱恰指 22.4°C 时, 应记为 22.40°C 。注意过多取估计值的位数是毫无意义的。

碰到有些参数在读数过程中波动较大, 首先要设法减小其波动。在波动不能完全消除情况下, 可取波动的最高点与最低点两个数据, 然后取平均值, 在波动不很大时可取一次波动的高低点之间的中间值作为估计值。

⑥ 不要凭主观臆测修改记录数据, 也不要随意舍弃数据, 对可疑数据, 除有明显原因, 如读错、误记等情况使数据不正常可以舍弃之外, 一般应在数据处理时检查处理。

⑦ 记录完毕要仔细检查一遍, 有无漏记或错记之处, 特别要注意仪表上的计量单位。实验完毕, 须将原始数据记录表格交指导教师检查并签字, 认为准确无误后方可结束实验。

(4) 数据的整理及处理

① 原始记录只可进行整理, 绝不可以随便修改。经判断确实为过失误差造成的不正确数据须注明后可以剔除, 不计入结果。

② 采用列表法整理数据清晰明了, 便于比较, 一张正式实验报告一般要有四种表格: 原始数据记录表、中间运算表、综合结果表和结果误差分析表。中间运算表之后应附有计算示例, 以说明各项之间的关系。

③ 运算中尽可能利用常数归纳法, 以避免重复计算, 减少计算错误。例如流体阻力实验, 计算 Re 和 λ 值, 可按以下方法进行。

例如: Re 的计算

$$Re = \frac{d u \rho}{\mu} \quad (0-4)$$

其中, d 、 μ 、 ρ 在水温不变或变化甚小时可视为常数, 合并为 $A = \frac{d\rho}{\mu}$, 故有

$$Re = Au \quad (0-5)$$

A 的值确定后, 改变 u 值可算出 Re 值。

又例如, 管内摩擦系数 λ 值的计算, 由直管阻力计算公式

$$\Delta p = \lambda \frac{l}{d} \cdot \frac{\rho u^2}{2} \quad (0-6)$$

得

$$\lambda = \frac{d}{l} \cdot \frac{2}{\rho} \cdot \frac{\Delta p}{u^2} = B' \frac{\Delta p}{u^2} \quad (0-7)$$

式中常数

$$B' = \frac{d}{l} \cdot \frac{2}{\rho}$$

又实验中流体压降 Δp , 用 U 形压差计测定读数 R , 则

$$\Delta p = gR(\rho_0 - \rho) = B''R \quad (0-8)$$

式中常数

$$B'' = g(\rho_0 - \rho)$$

将 Δp 代入式(0-7) 整理为

$$\lambda = B'B'' \frac{R}{u^2} = B \frac{R}{u^2} \quad (0-9)$$

式中常数 B 为

$$B = \frac{d}{l} \cdot \frac{2g(\rho_0 - \rho)}{\rho}$$

仅有变量 R 和 u , 这样 λ 的计算非常方便。

④ 实验结果及结论用列表法、图示法或回归分析法来说明都可以, 但均需标明实验条件。列表法、图示法和回归分析法详见第 2 章实验数据的处理。

0.3.4 编写实验报告

实验报告根据各个实验要求按传统实验报告格式或小论文格式撰写, 报告的格式详见本书第 8 章。实验报告应按规定时间上交, 否则报告成绩要扣分; 不交实验报告者没有该课程的成绩。

0.4 化工原理实验室守则

① 实验操作开始前, 首先熟悉流程、设备、测控仪表, 确定仪器完好, 方能开始实验。

② 实验室内应保持安静, 不得谈笑、打闹和擅自离开岗位, 不得将书报、体育用品等与实验无关的物品带入实验室, 严禁在实验室吸烟、饮食。

③ 服从指导, 有事要先请假, 不经教师同意, 不得离开实验室。

④ 注意安全及防火。使用电器时, 应防止人体与电器导电部分直接接触, 不能用湿的手或手握湿物接触电插头。为了防止触电, 装置和设备的金属外壳等都应接地线。实验后应切断电源, 拔下插头。不得将明火带入实验室。

⑤ 要爱护公物, 节约使用水、电、气及消耗性药品, 养成良好的实验习惯, 始终做到台面、地面、水槽、仪器的“四净”, 实验完毕, 应及时将设备恢复到来时的状态。

⑥ 学生轮流值日, 打扫、整理实验室。值日生应负责打扫卫生, 整理公共器材, 并检查水、电、气、窗是否关闭。

1

实验数据误差的产生与估算

通过实验测量所得的大批数据是实验的初步结果，需对其进行分析、计算，并整理成图、表、公式或经验模型。在实验中，由于种种原因，实验数据必然存在误差，因此要了解什么是误差，怎样计算测量误差，学会分析误差产生的原因，改进实验方案，提高实验的质量，正确处理实验数据，在允许的误差范围内由实验数据得出科学的结论，为解决工程问题提供依据。

进行实验数据的误差分析与数据处理需应用概率论和统计学的原理，本章仅从应用的角度，就化工原理实验中常遇到的一些误差基本概念与估算方法作扼要介绍。

1.1 误差的来源

测量值与真值之差称为误差。在定量分析中，按其性质及产生的原因不同，可区分为系统误差、随机误差和过失误差三种。

① 系统误差 由某些固定不变的因素引起的。在相同条件下进行多次测量，其误差数值的大小和正负保持恒定，或误差随条件改变按一定规律变化。产生系统误差的原因有：①测量仪器方面的因素（仪器设计上的缺陷、零件制造不标准、安装不正确、未经校准等）；②环境因素（外界温度、湿度及压力变化引起的误差）；③测量方法因素（近似的测量方法或近似的计算公式等引起的误差）；④测量人员的习惯偏向等。

总之，系统误差有固定的偏向和确定的规律，一般可按具体原因采取相应措施给予校正或用修正公式加以消除。

② 随机误差 由某些不易控制的因素造成的。在相同条件下作多次测量，其误差数值和符号是不确定的，没有确定的规律，也不可预计，具有抵消性，但服从统计规律，其误差与测量次数有关。研究随机误差可采用概率统计方法，多次测量值的算术平均值接近于真值。

③ 过失误差 与实际明显不符的误差。主要是由于实验人员工作中的差错，如读数错误，记录错误或操作不当所致。这类误差往往与正常值相差很大，应在整理数据时依据常用的准则加以剔除。

排除了过失误差和校正了系统误差后的误差为随机误差，本节主要讨论随机误差。

1.2 误差的常用表示法

1.2.1 真值的定义

真值是指某物理量客观存在的确定值。但由于任何测定都有误差，一般难以获得真

值,通常用如下方法替代真值。

① 理论真值 如三角形的内角和为 180° ;

② 约定真值 如计量学中经国际计量大会决议的值,或将准确度高一级的测量仪器所得的值视为真值,如热力学温度单位——绝对零度等于 273.15K ;

③ 平均值 对某一物理量进行多次重复测量,各次测量的算术平均值称为测量值的数学期望,用其替代真值。

对有限次测量,将其算术平均值当作真值的最佳近似值,简称最佳值或最可信赖值,记为 $\bar{x}$,设 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 代表各次的测量值, n 代表测量次数,则算术平均值为

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-1)$$

1.2.2 绝对误差与相对误差

① 绝对误差 测量(给出)值(x_i)与真值(μ)之差的绝对值称为绝对误差(δ_i),即

$$\delta_i = |x_i - \mu| \approx |x_i - \bar{x}| \quad (1-2)$$

$$\delta = \sum_{i=1}^n \frac{|\delta_i|}{n} \quad (1-3)$$

δ 又称为算术平均误差。任何量的绝对误差都是名数,其单位与实验数据的单位相同。

② 相对误差 为了判断测量的准确度,必须将绝对误差与所测量值的真值相比较,即求出其相对误差,才能说明问题。

绝对误差 δ 与真值的绝对值之比,称为相对误差 e ,它的表达式为

$$e = \frac{\delta}{|\mu|} \approx \frac{\delta}{\bar{x}} \quad (1-4)$$

需要注意,相对误差不是名数,与所测量的量的量纲无关。相对误差通常以百分数(%)表示。

1.2.3 算术平均误差与标准误差

(1) 算术平均误差

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1-5)$$

上式应取绝对值,否则,在一组测量值中, $(x_i - \bar{x})$ 值的代数和必为零。

(2) 标准误差

标准误差(亦称均方根误差)为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \epsilon_i^2}{n-1}} \quad (1-6)$$

式中 ϵ_i 称为残差。

$$\epsilon_i = x_i - \bar{x} \quad (1-7)$$

式(1-6)中 $\sum_{i=1}^n \epsilon_i^2$ 若按式(1-8)计算,可减少工作量:

$$\sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n \bar{x}_i \right)^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \bar{x} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-8)$$

算术平均误差与标准误差的联系和差别：可以用 δ 值和 σ 值来衡量 n 次测量值的重复性、离散程度和随机误差。算术平均误差 δ 不能反映误差的离散程度或偏离平均值的程度，而标准误差 σ 对一组测量值中的较大偏差或较小偏差很敏感，能较好地表明数据的离散程度。

【例 1-1】某实验测量得到下列两组数据，求各组的算术平均误差与标准误差值。

A	2.5	2.6	2.4	2.3	2.2
B	2.1	2.4	2.4	2.7	2.4

解 算术平均值为

$$\bar{x}_A = \frac{2.5 + 2.6 + 2.4 + 2.3 + 2.2}{5} = 2.4$$

$$\bar{x}_B = \frac{2.1 + 2.4 + 2.4 + 2.7 + 2.4}{5} = 2.4$$

算术平均误差为

$$\delta_A = \frac{0.1 + 0.2 + 0.0 + 0.1 + 0.2}{5} = 0.12$$

$$\delta_B = \frac{0.3 + 0.0 + 0.0 + 0.3 + 0.0}{5} = 0.12$$

标准误差为

$$\sigma_A = \sqrt{\frac{0.1^2 + 0.2^2 + 0.1^2 + 0.2^2}{5 - 1}} = 0.16$$

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{0.3^2 + 0.3^2}{5 - 1}} = 0.21$$

计算结果列于下表。

原始数据表						计算结果表		
						算术平均值 $\bar{x}$	算术平均误差 δ	标准误差 σ
A	2.5	2.6	2.4	2.3	2.2	2.4	0.12	0.16
B	2.1	2.4	2.4	2.7	2.4	2.4	0.12	0.21

由计算结果可知，尽管两组数据的算术平均值相同，但它们的离散程度明显不同，只有标准误差能反映出数据的离散程度。实验愈准确，其标准误差愈小，因此标准误差通常被作为评定 n 次测量值随机误差大小的标准，在化工实验中得到广泛应用。

(3) 标准误差和绝对误差的联系

n 次测量值的算术平均值 $\bar{x}$ 的绝对误差为

$$\delta = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1-9)$$

算术平均值 $\bar{x}$ 的相对误差为

$$e = \frac{\delta}{\bar{x}} \quad (1-10)$$

由上面的公式可见 n 次测量值的标准误差 σ 愈小，测量的次数 n 愈多，则算术平均值的绝对误差 δ 愈小。因此增加测量次数 n ，以算术平均值作为测量结果，是减小数据随机误差的有效方法之一。

1.2.4 精密度、正确度和准确度

测量的质量和水平,可用误差概念来描述,也可用准确度等概念来描述。

① 精密度 可以衡量某物理量几次测量值之间的一致性,即重复性。它可以反映随机误差的影响程度,精密度高指随机误差小。如果实验数据的相对误差为 0.01%,且误差纯由随机误差引起,则可认为精密度的精度为 1.0×10^{-4} 。

② 正确度 指在规定条件下,测量中所有系统误差的综合。正确度高,表示系统误差小。如果实验数据的相对误差为 0.01%,且误差纯由系统误差引起,则可认为正确度的精度为 1.0×10^{-4} 。

③ 准确度 (或称精确度) 表示测量中所有系统误差和随机误差的综合。因此,准确度表示测量结果与真值的逼近程度。如果实验数据的相对误差为 0.01%,且误差由系统误差和随机误差共同引起,则可认为准确度的精度为 1.0×10^{-4} 。

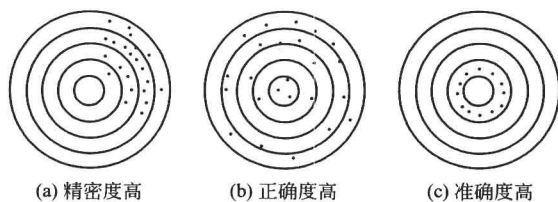


图 1-1 精密度、正确度和准确度关系图

对于实验或测量来说,精密度高,正确度不一定高;正确度高,精密度也不一定高;但准确度高,必然是精密度与正确度都高。如图 1-1 所示,图 (a)

的系统误差大而随机误差小即正确度低而精密度高;图 (b) 的系统误差小而随机误差大,即正确度高而精密度低;图 (c) 的系统误差与随机误差都小,表示正确度和精密度都高,即准确度高。

1.3 随机误差的分布

1.3.1 误差的正态分布

在化学工程问题中,正态分布能描述大多数实验中的随机测量值和随机误差的分布。其分布规律参看图 1-2,横坐标表示测量值 x (或绝对误差 δ),纵坐标表示概率密度函数 $p(x)$ [或 $p(\delta)$],图中曲线为某一标准误差下的概率曲线,它对称于直线 $x = x^*$ (测量值 x 的数学期望) 或对称于直线 $\delta = 0$ 。

正态分布密度函数为

$$p(\delta, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\delta^2/(2\sigma^2)} \quad (|\delta| < \infty) \quad (1-11)$$

式中 σ ——标准误差, $\sigma > 0$;

δ ——随机误差 (测量值减平均值);

$p(\delta)$ ——概率密度函数, ($\sigma = \sigma$) 表示标准误差 σ 可以是某范围内的任意值。

以上称为高斯误差分布定律。根据式 (1-11) 画出图 1-2 中的曲线,称为随机误差的概率密度分布曲线。

$\sigma = 1$ 时,式 (1-11) 变为

$$p(\sigma = 1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\delta^2/2} \quad (1-12)$$

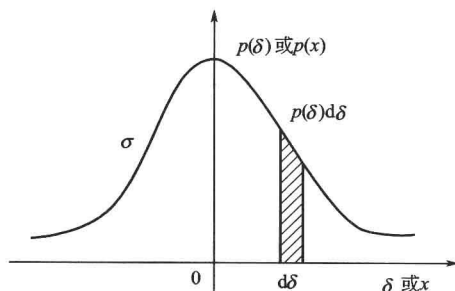


图 1-2 正态分布曲线

式(1-12)所描述的分布称为标准正态分布。

图 1-2 中曲线下阴影区的面积 $p(\delta)d\delta$ 为误差 δ 出现的概率, 曲线下的全部面积表示全部误差出现的概率, 应为 100%。测量误差 δ 落在区间 $[-\Delta, +\Delta]$ 内的概率为

$$p(-\Delta \leq \delta \leq \Delta) = \int_{-\Delta}^{\Delta} p(\delta)d\delta \quad (1-13)$$

正态分布具有如下特征:

- ① 对称性 绝对值相等的误差, 正负出现的概率大致相等;
- ② 单峰性 绝对值小的误差出现的概率比绝对值大的误差出现的概率大;
- ③ 有界性 在一定测量条件下, 误差的绝对值实际上不超过一定的界限;
- ④ 抵偿性 在同一条件下对同一值测量, 各误差 δ_i 的算术平均值, 随测量次数增加

而趋于零, 即 $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{\infty} \delta_i = 0$ 。

1.3.2 置信概率 ξ 与显著性水平 α

若将误差以标准差的倍数表示, 令 $\Delta = z\sigma$, 则式(1-12)可理解为: “误差落在区间 $[-z\sigma, +z\sigma]$ 内”这一假设成立的概率, 称置信概率, 记为 ξ , $[-z\sigma, +z\sigma]$ 称为置信区间, 统计假设正确的接受区间; $z\sigma$ 称置信限; 若令 $\alpha = 1 - \xi$, 则 α 称置信水平或显著性水平, 表示统计假设不正确的概率, 显著性水平, 或检验水平, 表示检验所做结论不正确的可能性; z 称正态分布置信系数。

若误差服从正态分布, 则可根据需要选取一个置信系数 z , 由正态分布概率表查出对应的概率。反之, 若选取置信水平 α , 也可由正态分布概率表查出对应的置信系数 z , 确定某一 α 值下的误差范围 $\pm z\sigma$, 表 1-1 列举了几组 α 、 ξ 、 z 值。

表 1-1 α 、 ξ 、 z 的关系

显著性水平 $\alpha/\%$	置信概率 $\xi/\%$	置信系数 z
31.80	68.3	1
5	95	1.96
4.55	95.4	2
1	99	2.58
0.27	99.7	3

图 1-3 正态分布概率的分布情况以另一种方式表达了表 1-1 所示的数量关系。

由图 1-3 可知, 虽然理论上随机误差的正态分布可以延伸到 $\pm\infty$ 处, 但实际上有 99.7% 的数据点落在 $\pm 3\sigma$ 之间, 只有 0.3% 实验点随机误差的绝对值大于 3σ , 亦即随机误差绝对值 $|x|$ (或 δ) 大于 3σ 的可能性很小, 只有 0.3% 的可能性; $|x| > 2\sigma$ 的可能性也只有 4.6%。

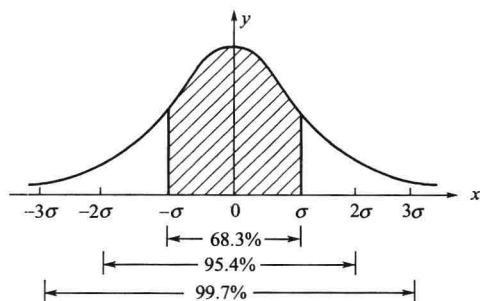


图 1-3 正态分布概率的分布情况

1.4 粗大误差的判断与剔除

在整理实验数据时, 往往会遇到有些数据偏差特别大, 如何取舍需用客观、可靠的判据作依据, 常见的方法有如下几种。

1.4.1 3σ 准则

3σ 准则又称拉依达准则, 是对可疑测量值能否剔除的一种判据。它是以测量次数充分多为前提的, 若测量次数较少, 3σ 准则只能是一个近似准则。

由表 1-1 可知, 若 $z=3$, 则 $\alpha=0.27\%$, 说明大于或等于 3σ 的误差出现的概率只有 0.27% , 即 367 次测量中出现这种情况的概率只有一次, 因此将大于或等于 $\pm 3\sigma$ 的误差当作过失误差剔除, 产生“弃真错误”的概率只有 0.27% 。当测量次数 $n \leq 10$ 时, 3σ 准则不适用。对于某个测量列 $x_i (i=1 \sim n)$, 若各测量值 x_i 只含有随机误差, 在测量列中发现某测量值的偏差大于 3σ , 即

$$|d_i| > 3\sigma \quad (1-14)$$

则可认为它含有粗大误差, 应该剔除。

当使用 3σ 准则时, 允许一次将偏差大于 3σ 的所有数据剔除, 然后, 再将剩余各个数据重新计算 σ 并再次用 3σ 判据继续剔除超差数据。

1.4.2 t 检验准则

由数学统计理论已证明, 在测量次数较少时, 随机变量服从 t 分布, $t = (\bar{x} - \alpha) \frac{\sqrt{n}}{\sigma}$ 。

当 $n > 10$ 时, t 分布就很接近正态分布了。所以当测量次数较少时, 依据 t 检验准则来判别粗大误差较为合理。 t 检验准则的特点是先剔除一个可疑的测量值, 而后再按 t 分布检验准则确定该测量值是否应该被删除。

设对某量测量, 得测量列 $x_i (i=1 \sim n)$, 若认为其中测量值 x_j 为可疑数将它剔除后计算平均值为 (计算时不包括 x_j) $\bar{x} = \frac{1}{n-1} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n x_i$

并求得测量列的标准误差 σ (不包括 $d_j = x_j - \bar{x}$)

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n d_i^2}$$

根据测量次数 n 和选取的显著性水平 α , 即可由附录 4 中查得 t 检验系数 $K(n, \alpha)$, 若

$$|x_j - \bar{x}| > K(n, \alpha) \sigma \quad (1-15)$$

则认为测量值 x_j 含有粗大误差, 剔除 x_j 是正确的。否则, 就认为 x_j 不含有粗大误差, 应当保留。

1.4.3 格拉布斯 (Grubbs) 准则

设对某量作多次独立测量, 得一组测量列 $x_i (i=1 \sim n)$, 当 x_i 服从正态分布时, 计算

可得: $\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$

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