

高职高专“十二五”规划教材

塑料分析与测试技术

► 高炜斌 林雪春 主 编
游 泳 主 审



化学工业出版社

高职高专“十二五”规划教材

塑料分析与测试技术

高炜斌 林雪春 主编

游 泳 主审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书介绍了塑料分析测试理论基础、塑料鉴别和分析方法、塑料仪器分析法以及塑料力学性能测试、塑料老化性能测试、其他性能分析与测试等塑料常用的测试分析技术。全书在阐述各种分析测试的基本原理、仪器的构成及具体实验技术的基础上,还通过一些典型实例,介绍各种测试分析技术在塑料研究和生产中的应用,并在每章后附有思考题,以帮助读者更好地理解和应用各种塑料的测试分析技术。

本书可作为高等职业技术学院塑料加工相关专业的学生教材使用,也可供从事有关塑料加工生产、分析测试等方面的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

塑料分析与测试技术/高炜斌,林雪春主编. —北京:化学工业出版社,2012.8

高职高专“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-14477-5

I. 塑… II. ①高…②林… III. ①塑料制品-分析-高等职业教育-教材②塑料制品-测试技术-高等职业教育-教材 IV. TQ320.77

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第123914号

责任编辑:于 卉

文字编辑:刘志茹

责任校对:陶燕华

装帧设计:杨 北

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:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张14¼ 字数382千字 2012年9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:29.00元

版权所有 违者必究

前 言

本书以常用的塑料分析测试技术为主线，重点介绍了塑料分析测试的方法原理、设备和操作，并介绍了塑料分析测试的新技术及分析测试的发展趋势。为便于教学，每章后均附有一定量的复习思考题。

本书共分八章：第一章分析测试基础，介绍了基本计量器具的使用与维护、塑料鉴别与分析的一般方法；第二章塑料的鉴别和分析，介绍了塑料燃烧与裂解试验、塑料添加剂的鉴别与分析；第三章塑料的仪器分析法，介绍了色谱分析、光谱分析、热分析和热-力分析、显微技术；第四章物理性能测试，介绍了塑料的吸水性及含水量测定、密度和相对密度的测定、高分子的溶解性和溶液黏度的测定、透气性和透湿性测试；第五章力学性能测试，介绍了拉伸性能、弯曲性能、压缩性能、冲击性能等的测试；第六章热性能，介绍了热稳定性、特征温度测定、燃烧性能的测试；第七章老化性能测试，介绍了自然老化试验、热老化试验、人工气候及其他老化实验；第八章其他性能，介绍了光学性能、电性能和生物性能试验。“阅读材料”供课后学生拓展学习。

本书第一章由辽宁石化职业技术学院石红锦编写；第二章由辽宁石化职业技术学院付丽编写；第三章、第五章的第六节、第六章的第一节和第二节、附录由常州工程职业技术学院高炜斌编写；第四章由常州工程职业技术学院徐亮成编写；第五章的第一节~第四节由常州轻工职业技术学院刘敏编写；第五章的第五节、第六章的第三节和第八章由深圳职业技术学院林雪春编写；第七章由南京化工职业技术学院张裕玲编写；“阅读材料”由南通纺织职业技术学院郭立强编写。全书由高炜斌、林雪春担任主编并统稿，无锡杰科塑业有限公司高级工程师游泳担任主审。

本书在编写过程中，得到了化学工业出版社以及有关兄弟院校的大力支持，保证了编写工作的顺利完成，在此谨致以衷心的感谢。

由于编者水平所限，书中难免有不妥之处，希望读者批评和指正。

编 者

2012 年 3 月

目 录

第一章 分析测试基础	1
第一节 概述	1
一、塑料分析方法分类	1
二、塑料分析的一般步骤	2
三、测量误差、测量误差结果评定及数据处理	3
第二节 基本计量器具的使用与维护	12
一、天平	12
二、游标卡尺	15
第三节 螺旋测微器	17
第四节 百分表	19
第三节 塑料鉴别与分析	23
一、塑料的外观和用途	23
二、塑料组分分离和纯化	25
三、分离提纯试验	25
阅读材料 双水相萃取技术	26
思考题	27
第二章 塑料的鉴别和分析	28
第一节 塑料燃烧与裂解试验	28
一、塑料燃烧试验	28
二、塑料热裂解试验	31
三、显色试验	32
四、塑料的综合性鉴别	36
第二节 塑料添加剂的鉴别与分析	36
一、增塑剂	36
二、抗氧剂	38
三、填料	39
第三节 塑料的仪器分析法	52
第一节 色谱分析	52
一、概述	52
二、气相色谱	53
三、凝胶渗透色谱	55
第二节 光谱分析	56
一、紫外光谱	56
二、红外光谱	58
三、分光光度法	65
四、激光拉曼光谱法	70
第三节 热分析和热-力分析	73
一、热重分析	73
二、差热分析和示差扫描量热分析	76
三、动态力学分析	79
第四节 显微技术	82
一、显微技术概述	82
二、透射电子显微镜	82
三、扫描电子显微镜	84
四、原子力显微镜	87
阅读材料 光谱分析法的发明者—— 本生	90
思考题	91
第四章 物理性能测试	92
第一节 塑料的吸水性及含水量测定	92
一、塑料含水量的测定	92
二、塑料的吸水性测定	92
三、应用举例	94
第二节 密度和相对密度的测定	94
一、概念	94
二、塑料的密度及相对密度的测定	95
三、应用举例	99
第三节 高分子的溶解性和溶液黏度的 测定	99
一、高分子树脂的溶解性	99
二、高分子溶液黏度的测定	99

第四节 透气性和透湿性	105	阅读材料 高性能特种工程塑料聚芳醚腈	108
一、透气性及其测定	105	思考题	109
二、透湿性及其测定	106		
第五章 力学性能测试			110
第一节 拉伸性能	110	一、摆锤式冲击试验	122
一、概念及测试原理	110	二、落锤式冲击试验	128
二、测试仪器	111	三、其他冲击试验方法	130
三、测试标准和试样	112	第五节 硬度试验	130
四、测试步骤及影响因素	113	一、概念及测试方法	130
第二节 弯曲性能	115	二、邵氏硬度	131
一、概念及测试原理	115	三、洛氏硬度	132
二、测试仪器	115	四、其他测试方法	133
三、测试标准和试样	116	第六节 其他力学性能测试	134
四、测试步骤及影响因素	117	一、剪切试验	134
第三节 压缩性能	118	二、蠕变及应力松弛试验	136
一、概念及测试原理	119	三、疲劳试验	139
二、测试仪器	119	四、摩擦及磨损性能	140
三、测试标准和试样	119	阅读材料 纳米划痕测试	147
四、测试步骤及影响因素	120	思考题	148
第四节 冲击性能	122		
第六章 热性能			149
第一节 热稳定性	149	三、塑料熔体流动速率(MFR)的测定	161
一、尺寸稳定性	149	四、脆化温度测定	162
二、收缩率的测定	150	五、热稳定性测定	164
三、线胀系数测定	151	第三节 燃烧性能	165
四、软化温度测定	153	一、塑料的闪点、燃点和自燃点测定	165
五、热导率的测定	155	二、塑料水平、垂直燃料性能的测定	167
第二节 特征温度测定	157	三、塑料氧指数的测定	172
一、熔点测定	157	阅读材料 磁性泡沫塑料	177
二、玻璃化转变温度的测定	159	思考题	178
第七章 老化性能测试			179
第一节 概述	179	一、常压法热老化实验	188
一、塑料老化的特征	179	二、高压氧和高压空气热老化试验	190
二、塑料老化的机理	179	三、恒定湿热条件的暴露试验	191
三、影响塑料老化的主要原因	180	第四节 人工气候及其他老化实验	194
四、老化性能测试基本原理和评价方法	181	一、人工气候老化实验	194
第二节 自然老化试验	182	二、其他方法简介	196
一、大气老化实验	182	三、应用举例	198
二、海水暴露试验	185	阅读材料 电子元件中的界面导热材料	199
三、土壤现场埋设试验	187	思考题	200
第三节 热老化试验	188		
第八章 其他性能			201
第一节 光学性能	201	一、折光性能及其测试方法	201

二、透光性能及其测试方法	202	一、热原试验	210
第二节 电性能	204	二、皮肤致敏试验	211
一、电阻率的测定	205	三、急性毒性试验	212
二、介电常数和介质损耗的测定	207	四、溶血试验	213
三、介电强度、耐电弧试验	208	阅读材料 聚合物 <i>P-V-T</i> 检测方法	213
第三节 生物性能试验	210	思考题	214
附录	215	附录 7 部分聚合物的溶剂和沉淀剂 (非溶剂)	220
附录 1 部分分析测试方法的英文缩写	215	附录 8 塑料光学性能 (按透光率高低顺序 排列)	220
附录 2 部分仪器分析原理及谱图表示 方法	215	附录 9 部分高聚物的闪点温度和自燃 温度	221
附录 3 常用塑料性能测试标准目录	216		
附录 4 常用塑料的相对密度	218		
附录 5 常用塑料的特征温度表	219		
附录 6 塑料的吸水率	219		
参考文献	222		

第一章 分析测试基础

第一节 概 述

一、塑料分析方法分类

1. 塑料分析的任务

塑料分析技术是以分析化学的基础理论和方法为基础，解决塑料的生产和加工过程中实际分析任务的一门学科。

分析化学的任务是确定物质的化学组成、测量各组成的含量以及表征物质的化学结构。即解决“是什么”、“有多少”、“怎么样”等问题，它们分别隶属于定性分析、定量分析和结构分析研究的范畴。所以，定性分析的任务就是鉴定物质由哪些元素、原子团或化合物组成；定量分析的任务是测定物质中有关成分的含量；结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构；现代分析化学的任务还包括捕捉、识别、研究原子、分子的各种有价值的信息。在实际的测定中，一般先定性后定量，以便根据物质的组成选择合适的方法测定各组分含量。

2. 分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、测定原理、操作方法和具体要求的不同，分析方法可分为许多种类。

(1) 根据分析任务分类 分析方法可分为定性分析、定量分析和结构分析。

(2) 根据分析对象分类 分析方法可分为无机分析和有机分析。

无机分析的对象是无机化合物，组成无机物的元素种类较多，要求鉴定物质的组成和测定各成分的含量。

有机分析的对象是有机化合物，组成有机物的元素种类不多，但结构相当复杂，分析的重点是官能团分析和结构分析。

(3) 根据测定原理分类 分析方法可分为化学分析和仪器分析。

化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法。经典的化学分析有重量分析法和滴定分析（容量分析）法。

仪器分析法是以物质的物理和化学性质为基础的分析方法，称为物理和物理化学分析法。这类方法需要特殊的仪器，包括光学分析法、电化学分析法、热分析法、色谱分析法等。

(4) 按试样用量分类 分析方法可分为常量分析、半微量分析和微量分析和超微量分析（见表 1-1）。

表 1-1 按试样用量区分的分析方法

方法	常量分析	半微量分析	微量分析	超微量分析
试样质量/mg	>100	10~100	0.1~10	<0.1
试液体积/mL	>10	1~10	0.01~1	<0.01

(5) 按待测组分含量分类 分析方法粗略分为常量（>1%）、微量（0.01%~1%）和痕量（<0.01%）成分分析。

(6) 按分析结果的作用分 分析方法可分为例行分析和仲裁分析。

例行分析是指一般化验室日常生产中进行的原材料、中控、成品分析或监测分析。

仲裁分析是指确认责任事故及其责任者,或不同单位对同一试样分析得出不同的测定结果而发生争议时,请权威的单位用标准方法进行裁判的分析工作,所测结果将负有法律责任。

二、塑料分析的一般步骤

在塑料的加工生产中,大多数情况下物料的基本组成是已知的,只需要对塑料的原料、半成品、成品及其他辅助材料进行及时准确的定量分析。定量分析的任务是测定样品中存在的某一或某些成分的含量,完成定量分析测定一般包括以下几个过程。

1. 试样的采取和制备

在实际分析中遇到的试样是多种多样的,有固体、液体和气体,物料中组分分布的均匀性差异很大。采集的试样应具有代表性,它应能反映全部物料的平均组成。因此,必须按国家标准或规定的方法对固体、气体、液体进行采样和制备,否则分析结果再准确也是毫无意义的。

2. 试样的溶解和分解

定量分析一般采用湿法分析,就是将试样分解后转入溶液中,然后进行测定。根据试样性质的不同,采用不同的分解方法。常用的方法是溶解法,即将样品溶于水、酸、碱或有机溶剂中;如果样品不溶解,可用熔融或烧结法将试样分解,使欲测组分转变为可溶性物质后,再用适当的方法溶解。按规定的方法制备的试样溶液应具有均匀性和稳定性。

3. 消除和分离干扰组分

复杂物质中常含有多种组分,在测定其中某种组分时,共存的其他组分常常产生干扰,应当设法消除。采用掩蔽剂来消除干扰是一种比较简单、有效的方法。但在许多情况下,没有合适的掩蔽方法,这就需要将被测组分与干扰组分进行分离。常用的分离方法有沉淀分离、萃取分离、离子交换和色谱分离等。随着科学的发展,近年来还出现了膜分离、激光分离等新的分离技术。

4. 对指定的成分进行定量测定

根据物料的基本组成,依据待测组分的含量和性质,同时结合准确度、灵敏度、分析速度、成本、毒性、实验室工作条件等因素来考虑选择一种或者多种合适的分析方法,对指定成分进行定量测定。

5. 计算和报告分析结果

定量测定数据经计算和统计处理后,报出分析结果,并对得出的分析结果做出评定。

分析结果一般报告三项值,即测定次数(n)、被测组分含量的平均值($\bar{x}$)或中位数(M)、平均偏差($\bar{d}$)或标准偏差(s)。

6. 分析结果表示

分析结果通常以试样中某组分的相对量来表示,这就需要考虑组分的表示形式和含量的表示方法。

某种组分在试样中如有一定的存在形式,例如试样中的硫以 SO_4^{2-} 形式存在,按理应以本来的存在形式表示硫的测定结果,但也可以用硫的其他形式表示硫的测定结果。有时组分的存在形式是未知的,或同时以几种形式存在,而测定时难以区别其各种存在形式,这时,结果的表示形式就无法与存在形式一致。实际上,结果的表示形式主要应从实际工作的要求和测定方法原理来考虑,某些行业也有特殊的或习惯上常用的表示方法。常用的表示方法如下。

以元素形式表示:常用于合金和矿物的分析。

以离子形式表示：常用于电解质溶液的分析。

以氧化物形式表示：常用于含氧的复杂试样。

以特殊形式表示：有些测定方法是按专业上的需求拟定的，只能用特殊的形式表示结果。例如，监测水被污染的状况用“化学耗氧量”（简称 COD）表示水中有机物由于微生物作用而进行氧化分解所消耗的溶解氧，作为水中有机污染物含量的指标；又如“灼烧损失”表示在一定温度下灼烧试样所损失的质量，包括了全部挥发性成分和分解掉的有机物。

分析结果以被测组分相对量表示的方法有质量分数（ w_B ）、体积分数（ φ_B ）、质量浓度（ ρ_B ）。

过去对微量或痕量组分的含量常表示为 ppm 和 ppb，其含义的百万分之一（ 10^{-6} ）和十亿分之一（ 10^{-9} ），这种表述在国际单位制和我国的法定计量单位中已废除，应分别表示为 mg/kg 以及 $\mu\text{g/kg}$ 。

三、测量误差、测量误差结果评定及数据处理

1. 测量与测量误差

定量分析的任务是测定试样中的组分含量，它要求测得结果必须达到一定的准确度。显然，不准确的分析结果会导致资源的浪费、生产事故的发生，甚至在科学上得出错误的结论。

但在分析测试过程中，在进行测量工作时，无论是测角、测高差或量距，当对同一量进行多次观测时，不论测量仪器多么精密，观测进行得多么仔细，测量结果总是存在着差异，彼此不相等。例如，反复观测某一试样厚度，每次观测结果都不会一致，这是测量工作中普遍存在的现象，这就是误差公理，误差始终存在于一切科学实验中。

由于在分析测试过程中客观上存在着难于避免的误差。因此，人们在进行定量分析时，不仅要得到被测组分的准确含量，而且必须对分析结果进行评价，判断分析结果的可靠性，检查产生误差的原因，以便采取相应的措施减少误差，使分析结果尽量接近客观真实值。

（1）误差的定义 某量值误差定义为某量值的给出值与真实值之差。

给出值系指测量值、实验值、计算近似值、标称值、示值、预置值。真实值系指某一时刻或某一状态下，某量的效应体现出的客观值或实际值（用最可靠的方法和高精度仪器测量所得值）。

定量分析的误差为测量值与真实值之差，是衡量测量值不准确性的尺度。用绝对误差和相对误差表示。绝对误差：

$$E = \bar{x} - T \quad (1-1)$$

式中， $\bar{x}$ 为测量结果的算术平均值， $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}$ ； T 为真实值。

$$\text{相对误差：} \quad RE = \frac{E}{T} \times 100\% \quad (1-2)$$

相对误差表示误差在测量结果中所占的百分率，更具有实际意义。

（2）误差产生的原因及分类 根据误差产生的原因及其性质的差异，可将其分为系统误差和随机误差两类。

① 系统误差 在重复的条件下，对同一被测量进行无限多次测量所得结果的平均值与被测量的真值之差，称为系统误差，又称可测误差。系统误差是由分析过程中某些确定的、经常性的因素引起的，因此比较恒定。具有“重现性”、“单向性”和“可测性”，即在相同的条件下，重复测定时误差会重复出现，其正负、大小具有一定的规律性。如果能找出产生误差的原因，并设法测出其大小，那么系统误差就可以通过校正的方法予以减少或消除。产生系统的误差的主要原因有以下几种。

a. 方法误差 是由于分析方法本身的缺陷而产生的误差。例如，滴定分析中，反应不完全或有副反应发生；在称量分析法中，沉淀的溶解或共沉淀以及沉淀不完全等，都会带来误差。

b. 仪器误差 是由于所用的仪器不准所引起的误差。例如，天平砝码示值不准，量具刻度不准，或者所用仪器未经校正等原因引起的误差。

c. 环境误差 是由于实验室的环境温度、湿度、空气清洁度及实验室供应的水、试剂的纯度和要求的条件不一致等所引起的误差。

d. 操作者误差 是指在正常操作情况下，由于操作人员的主观原因所造成的误差，又称为主观误差。例如，滴定分析中，滴定管读数经常偏高或偏低、滴定终点颜色辨别经常偏深或偏浅等。

检查分析测定过程有无系统误差有效的方法是进行对照实验，采用标准样本、标准方法、加标回收率三种对照试验方法之一，将所得结果进行统计检验可以确定有无系统误差。在找出原因确定存在系统误差后，可测出校正值加以扣除。例如，进行空白试验，在不加试剂的情况下，按所说的分析方法，以同样条件进行分析，所得测量值为空白值，从试样分析结果中扣除空白值，就可得到比较靠谱的分析结果，可用于校正去离子水、试剂、器皿引入的系统误差；通过校准仪器如砝码、容量仪器等，可以校正仪器误差。一般情况下，简单而有效的方法是在一系列操作工作中使用同一仪器，这样可以抵消仪器误差。

精心安排实验，可将系统误差随机化，从而可以避免系统误差。

② 随机误差（偶然误差） 测量结果与重复性条件下，对同一被测量进行无限多次测量所得结果的平均值之差，称为随机误差。随机误差由测定过程中各环节太微小或太复杂的难以控制的随机因素造成的。例如，取样、制样的不均匀性、不稳定性；实验环境的温度、湿度、气压的微小波动；仪器性能的微小变化；操作人员情绪波动，操作的微小变化，分析条件控制稍有出入等都可能带来误差。这类误差产生的原因不确定，是由多个微小的随机因素共同影响的结果。其特点是数值时大、时小、时正、时负，又称不定误差。当消除系统误差后，多次测量结果的数据服从统计规律，即同样大小的正误差和负误差出现的机会相等；小误差出现的机会多，大误差出现的机会小。这一规律用正态分布曲线图 1-1 表示，图中横坐标代表误差的大小，以总体标准偏差（ σ ）为单位，纵坐标代表误差发生的频率。

从图中可以看出，在消除系统误差的前提下，平行测定的次数越多，测量结果的平均值越接近真实值。因此，通过增加平行测定的次数可以减小或消除随机误差。

此外，由于分析者的工作疏忽，不遵守实验操作规程而出现的器皿不洁净、试液丢失、加错试剂、读错、记错及计算错误等，这些都属于不应有的过失误差，不属于客观存在的误差，必须注意完全避免。因此，分析者必严格遵守实验操作规程，一丝不苟，养成良好的实验习惯，耐心细致地进行实验。如发现异常值，应查找原因，如系过失造成的，应予剔除。

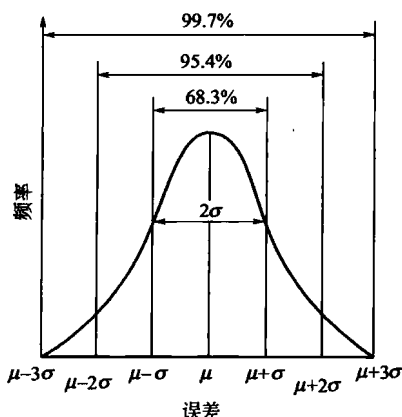


图 1-1 误差的正态分布

(3) 分析结果的表征——准确度、精密度 实际分析测定中，分析者总要平行测定几次，得到分析结果的平均值，并用各次平行结果的相近程度来表征分析结果的精密度（分析结果的可靠程度），用分析结果的平均值与真实值的接近程度来表征分析结果的准确度。

准确度用误差量度。误差小，表示分析结果与真实值

接近, 分析结果的准确度高; 反之, 误差大, 分析结果的准确度低。误差有正、负之分。误差为正值, 表示分析结果大于真实值, 称分析结果偏高; 反之, 误差为负值, 称分析结果偏低。

精密度用偏差量度。偏差小, 表示分析结果的精密度高, 分析结果可靠; 偏差大, 表示分析结果的精密度低, 分析结果不可靠。

单次测量值的绝对偏差为:

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-3)$$

分析结果的精密度用单次测量值的平均偏差或相对平均偏差量度, 没有正、负之分。

单次测量值的平均偏差:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad (1-4)$$

单次测量值的相对平均偏差:

$$\overline{d_{\%}} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-5)$$

分析结果精密度的另一个表示方法是用单次测量值的标准偏差或相对标准偏差表示, 它们能更好地反映分析结果的精密度。

$$\text{标准偏差: } s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-6)$$

$$\text{相对标准偏差: } CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-7)$$

在分析测定过程中, 由于存在两类不同性质的误差, 并且具有传递性, 这会直接影响分析结果的精密度和准确度, 其中随机误差影响精密度, 也影响准确度, 系统误差只影响准确度。

评价分析结果应先看精密度, 后看准确度。精密度高, 表示分析测定条件稳定, 随机误差得到控制, 数据具有可比性, 是保证准确度高的先决条件; 精密度低, 数据没有可比性, 就失去了衡量准确度的前提。精密度高、准确度高的结果是可靠结果。

图 1-2 是甲、乙、丙、丁四人分析同一碳酸钙含量的测定结果示意图, 图中 65.15% 处的虚线为真实值。四人分析结果可评价为: 甲的分析结果精密度高、准确度高, 表明测定随机误差与系统误差得到控制, 分析结果可靠; 乙的分析结果精密度虽高, 但准确度低, 表明测定存在系统误差, 分析结果仍然不可取; 丙的分析结果精密度和准确度均低, 表明测定存在系统误差, 且随机误差未得到控制, 分析结果不可靠; 丁的平均值虽也接近真实值, 但几个数据彼此相差甚远, 而仅是由于正、负误差相互抵消才凑巧使结果接近真实值, 因而其结果也是不可取的。

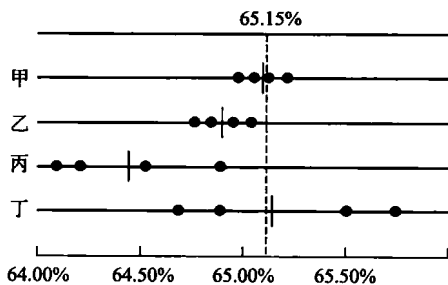


图 1-2 不同工作人员分析同一试样的结果

(● 表示个别测定值; | 表示平均值)

(4) 公差 由前面讨论可知, 误差和偏差含义不同。严格地说, 人们只能通过多次重复测定, 得到一个接近真实值的平均值, 用这个平均值代替真实值来计算误差。显然, 这样计算出来的误差实际上还是偏差。因此, 在生产部门并不强调误差与偏差的区别, 而用“公差”范围来表示允许误差的大小。

公差是生产部门对分析结果允许误差的一种限量, 又称为允许误差。如果分析结果超出允许的公差范围称为“超差”, 这时该项分析应该重做。

公差范围的确定一般是根据生产需要及试样组成的复杂情况和所用分析方法的准确度等实际情况而制定的。对于每一项具体的分析工作，各主管部门都规定了具体的公差范围。

2. 数据修约与有效数字

在定量分析中，为了得到准确的分析结果，不仅要准确地进行各种测量，而且还要正确的记录和计算。分析结果需反映分析的准确程度，因此，实验记录和结果的计算，保留几位数字不是任意的，而是要根据分析仪器和分析方法的准确度来确定。这就涉及有效数字和数值修约。

(1) 有效数字 数据中能够正确反映一定量（物理量和化学量）的数字叫有效数字。包括所有的确定数字和最后一位不确定性的数字。

① 有效数字的保留原则：必须与所用的分析方法和使用仪器的准确度相适应。

例：分析天平称取 0.5g，记为：0.5000g 台秤称取 0.5g，记为：0.5g

量筒量取 20mL 溶液，记为：20mL 滴定管放出 20mL 溶液，记为：20.00mL

② 有效数字位数的多少，不仅表示其数值的大小，而且还表示测定的准确度。

例：称量某试样，结果记录为 0.5180g，它表示该试样的实际质量为 $(0.5180 \pm 0.0001)\text{g}$ ，其相对误差为 $\frac{\pm 0.0001}{0.5180} \times 100\% = \pm 0.02\%$ ；如果记录为 0.518g，则该试样的实际质量为 $(0.518 \pm 0.001)\text{g}$ ，其相对误差为 $\frac{\pm 0.001}{0.518} \times 100\% = \pm 0.2\%$ 。记录为三位有效数字，准确度降低了 10 倍，因此，数字“0”不能随意舍弃。

③ 一个数据的有效数字位数，应该从该数据左边第一个非“0”的数字开始，到右边最后一个数字的数字个数。

数据中的“0”有这样的规定：有效数字中间的“0”是有效数字；有效数字前面的“0”不是有效数字（起定位作用）；有效数字后面的“0”是有效数字。

例：指出下列数据的有效数字位数

0.4252g 1.4832g 0.1005g 0.0104g 15.40mL 0.001L

4 位 5 位 4 位 3 位 4 位 1 位

改变单位并不改变有效数字的位数。当需要在数的末尾加“0”作定位时，最好采用指数形式表示，否则有效数字的位数含混不清。

例：质量为 25.0mg（3 位有效数字），若以微克为单位，应表示为 2.50×10^4 （3 位有效数字）。若表示为 25000，就易误解为 5 位有效数字。

(2) 数值修约规则 定量分析结果常常需要若干测定数据或参数经各种数学运算后求得的，而各种测定数据或参数的有效数字位数又不尽相同，为了简化计算，使各测定数据或参数的有效数字彼此相适应，常常需要舍去某些测定数据多余的有效数字，舍弃多余的有效数字的过程称为数值修约。数值修约就是用修约后的数值代替修约前的数值。

过去，人们习惯采用“四舍五入”的修约规则，现在则通行“四舍六入五成双”的规则，即在运算中除应保留的有效数字外，如果有效数字后面的数小于 5（不包括 5）就舍去；如果大于 5（不包括 5）就进位；若等于 5，如果 5 后面没有数字或 5 后面有数字但都是 0，看 5 的前位数，是奇数进位，是偶数（包括“0”）舍去，不进位；如果 5 后面有数字，不管 5 前面是奇数还是偶数都进位。

总之：采用小于 5 舍，大于 5 进，等于 5 则按单双的原则来处理。

例如：将下面数字修约为四位有效数字

0.24684 → 0.2468

0.507218 → 0.5072

101.25 → 101.2

101.15 → 101.2

7.06253 → 7.063

(3) 数据运算规则

① 加减法 以各数中小数点后位数最少者为准。即以绝对误差最大的数字的位数为准(向小数点最近者看齐)。

例: $50.1 + 1.45 + 0.5812 = ?$

进行具体运算时,可按两种方法处理,一种是将所有数据修约到小数后一位,再具体运算,即 $50.1 + 1.45 + 0.5812 = 50.1 + 1.4 + 0.6 = 52.1$ 。

另一种是先将其他数据修约到小数点后两位,即暂时多保留一位有效数字,运算后再进行最后修约,即 $50.1 + 1.45 + 0.5812 = 50.1 + 1.45 + 0.58 = 52.13 = 52.1$ 。两种计算方法的结果在尾数上可能差1,这是允许的,只要运算前后保持一致。

② 乘除法 是以有效数字最少的作为保留依据。即以相对误差最大者的位数为准(向有效位数最少者看齐)。

例: $0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = ?$

解析: 0.0121 仅有三位有效数字,有效数字最少,所以结果只应保留三位有效数字,即 $0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$ 。

例: $0.0892 \times 27.62 \div 20.00 = ?$

解析: 0.0892 的首数是大于或等于8的,可视为四位有效数字,所以保留四位有效数字。即 $0.0892 \times 27.62 \div 20.00 = 0.1232$ 。

目前,计算器应用十分普遍,由于计算器上显示的数值位数较多,虽然不必对每一步的计算结果修约,但应注意正确保留最后计算结果的有效数字的位数。

在记录测定数据和表示分析结果时,还需注意以下几个问题:

① 记录测定结果时,只应保留一位有误差的数字。由于测定仪器不同,测定误差可能不同,因此,应根据实际情况,正确记录数据。

② 对于高含量组分(质量分数 $>10\%$)的测定,一般要求分析结果有4位有效数字;对于中含量组分(质量分数 $1\% \sim 10\%$),一般要求3位有效数字;对于微量组分(质量分数 $<1\%$),一般只要求2位有效数字。

③ pH, pM, lgK 等有效数字取决于小数部分的位数,因整数部分只说明该数的方次。

例如: $\text{pH} = 12.68$ $[\text{H}^+] = 2.1 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$

还有一点要注意,对于整数参与运算,如6,它可看作为1位有效数字;又可看作为无限多个有效数字,6.000……。一般以其他数字来参考。

3. 测量不确定度

报告测量结果时,必须对测量结果的质量给出定量的说明,以确定测量结果的可信程度,测量结果是否有用,很大程度上取决于其不确定度的大小,所以对于测量结果来说,具有不确定度说明时,才是完整和有意义的。

(1) 测量不确定度的定义 表征合理地赋予被测量之值的分散性、与测量结果相联系参数,称为测量不确定度。是定量说明测量结果的质量的一个参数。

“合理”意指应考虑到各种因素对测量的影响所做的修正,特别是测量应处于统计控制的状态下,即处于随机控制的过程中,即处于重复条件下或再现性条件下的测量状态。“赋予被测量之值”意指被测量的测量结果,它不是固定的,而是人们赋予的最佳估计值。“分散性”意指该估计值的分散区间或分散程度,而被测量之值分布的大部分可望含于此区间内。“相联系”意指测量不确定度是一个与测量结果“在一起”的参数,在测量结果的完整表示中应包括测量不确定度。此参数可以是诸如标准差或其倍数,或说明了置信概率的置信区间的半宽度。也就是说,不确定度是和测量结果一起用来表明在给定条件下对被测量进行测量时,测量结果所可能出现的区间。例如,在 25°C 时,测得某溶液的pH为 5.34 ± 0.02 ,

置信概率为 95%。这就是说,有 95%的把握认定:在 25℃时,测得某溶液的 pH 出现在 5.32~5.36 范围内。

因此,测量结果的不确定度是测量值可靠性的定量描述。不确定度愈小,测量结果可信程度愈高;反之,不确定度愈大,测量结果可信程度愈低。

(2) 测量不确定度的来源 产生于测量过程中的随机效应及系统误差均会导致测量不确定度,数据处理中的数字修约也会导致不确定度。分析测试过程中导致不确定度的典型来源有如下方面。

① 取样和样品的保存 取样的代表性不够和测试样品在分析前贮存时间以及贮存条件不当均会导致测量不确定度。

② 仪器的影响 如测量仪器的计量性能(如灵敏度、稳定性、分辨力等)的局限性会导致测量不确定度。

③ 试剂纯度 测试过程中所用的试剂及实验用水纯度不符合要求也会引进一个不确定度分量。

④ 假设的化学反应定量关系 分析过程中偏离所预期的化学反应定量关系,或反应的不完全或副反应。

⑤ 测量条件的变化 测量过程中测量条件(如时间、温度、压力、湿度等)发生变化,如测量时使用仪器的温度与校准仪器的温度不一致等。

⑥ 测量方法不理想。

⑦ 计算影响 引用的常数或参数不准确;选择校准模式,例如对曲线的响应用直线校准,导致较差的拟合;计算时数字的修约等,均会引入较大的不确定度。

⑧ 空白修正和测量标准赋值的不准确 空白修正的值和适宜性都会有不确定度,这点在痕量分析中尤为重要。

⑨ 操作人员的影响 操作人员可能总是将仪表或刻度的读数读高或读低;还可能对方法做出稍微不同的解释。这些都会引进一个不确定度的分量。

⑩ 随机影响 在所有测量中都有随机影响产生的不确定度。

综上所述,测量不确定度的大小与使用的基准标准、测试水平,测试仪器的质量和运行状态等均有关系。

(3) 测量不确定度的分类和评定 不确定度分为标准不确定度和扩展不确定度。根据不确定度评定方法的不同,标准不确定度分为:用统计方法评定的不确定度(A类)、非统计方法评定的不确定度(B类)以及合成标准不确定度。

① A类标准不确定度(u_A) A类标准不确定度即统计不确定度,具有随机误差的性质,是指可以采用统计方法计算的不确定度,如测量读数具有分散性、测量时温度波动影响等。通常认为这类统计不确定度服从正态分布规律,因此可以像计算标准偏差那样,通过一系列重复测量值,采用式(1-8)来计算 A类标准不确定度,即

$$u_A = s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-8)$$

② B类标准不确定度(u_B) B类标准不确定度即非统计不确定度,是指用非统计方法评定的不确定度,包括采样及样品预处理过程的不确定度、标准对照物浓度的不确定度、标准校准过程的不确定度、仪器示值的误差等。评定 B类标准不确定度常用估计方法。要估计适当,需要通过相关信息,如掌握不确定度的分布规律,同时要参照标准,更需要评定者的实践经验和学识水平。

③ 合成标准不确定度(u_C) 当测量结果的标准不确定度由若干标准不确定度分量构成

时，按方和根得到的标准不确定度即为合成标准不确定度。为使问题简化，这里只讨论简单情况下（即 A 类、B 类分量保持各自独立变化，互不相关）的合成标准不确定度。

假设 A 类标准不确定度用 u_A 表示，B 类标准不确定度用 u_B 表示，合成标准不确定度用 u_C 表示，则

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \tag{1-9}$$

④ 扩展不确定度 为了表示测量结果的置信区间，用一个包含因子 k （一般在 2~3 范围内）乘以合成不确定度，称为扩展不确定度（以 U 表示），扩展不确定度有时也称展伸不确定度或范围不确定度。

$$U = k u_C \tag{1-10}$$

式中， k 为包含因子，有时也称覆盖因子。当取 $k=2$ 时，置信度一般为 95%；当取 $k=3$ 时，置信度一般为 99%。

一个分析结果允许有多大的不确定度，一般由测试的要求、试样中所含组分的情况、测试方法的准确度以及试样中欲测组分的含量等因素决定，不确定度的大小决定了测量结果的使用价值，称为表征测量的一个重要的质量指标。

⑤ 测量结果的表示 任何一个测量结果的表达均包括测量值的算术平均值 $\bar{x}$ 和一定概率下的不确定度 U ，因此分析结果用 $\bar{x} \pm U$ 表示。

例：采用原子吸收分光光度法测定浓度为 $1.00 \mu\text{g/mL}$ 的铅标准溶液，5 次平行测定的结果分别为 $1.02 \mu\text{g/mL}$ 、 $1.07 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.98 \mu\text{g/mL}$ 、 $1.05 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.95 \mu\text{g/mL}$ 。经估算 B 类不确定度为 $0.032 \mu\text{g/mL}$ 。试对该方法进行不确定度评定并给出测定结果。

解：5 次测定结果的算术平均值及标准偏差分别为：

$$\bar{x} = 1.01 \mu\text{g/mL}; s = 0.049 \mu\text{g/mL}$$

由于 $u_A = s$ ， $u_B = 0.032 \mu\text{g/mL}$ ，因此合成不确定度为：

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = \sqrt{0.049^2 + 0.032^2} = 0.059 (\mu\text{g/mL})$$

在置信概率为 95% 时，选 $k=2$ ，则扩展不确定度为：

$$U = k u_C = 2 \times 0.059 = 0.12 (\mu\text{g/mL})$$

则铅标准溶液的测定结果为 $(1.01 \pm 0.12) \mu\text{g/mL}$ 。

(4) 测量误差与测量不确定度 区分误差和不确定度很重要，因为误差定义为：被测量的测定结果和真值之差。由于真值往往不知道，故误差是一个理想的概念，不可能被确切地知道。但不确定度可以用一个区间的形式表示，如果是对一个分析过程和规定样品类型做评估，则可适用于其所描述的所有测量值。因此，测量误差与测量不确定度在定义、评定方法、合成方法、表述形式、分量的分类等方面均有区别。测量误差与测量不确定度之间存在的主要区别见表 1-2。

表 1-2 测量误差与测量不确定度的主要区别

序号	内 容	测量 误 差	测量 不 确 定 度
1	定义的要点	表明测量结果偏离真值,是一个差值	表明赋予被测量之值的分散性,是一个区间
2	分量的分类	按出现于测量结果中的规律,分为随机和系统,都是无限多次测量时的理想化概念	按是否用统计方法求得,分为 A 类和 B 类,都是标准不确定度
3	可操作性	由于真值未知,只能通过约定真值求得其估计值	按实验、资料、经验评定,实验方差是总体方差的无偏估计
4	表示的符号	非正即负,不要用正负(±)号表示	为正值,当由方差求得时取其正平方根
5	合成的方法	为各误差分量的代数和	当各分量彼此独立时为方和根,必要时加入协方差

续表

序号	内 容	测 量 误 差	测 量 不 确 定 度
6	结果的修正	已知系统误差的估计值时,可以对测量结果进行修正,得到已修正的测量结果	不能用不确定度对结果进行修正,在已修正结果的不确定度中应考虑修正不完善引入的分量
7	结果的说明	属于给定的测量结果,只有相同的结果才有相同的误差	合理赋予被测量的任一个值,均具有相同的分散性
8	实验标准偏差	来源于给定的测量结果,不表示被测量值估计的随机误差	来源于合理赋予的被测量之值,表示同一观测列中任一个估计值的标准不确定度
9	自由度	不存在	可作为不确定度评定是否可靠的指标
10	置信概率	不存在	当了解分布时,可按置信概率给出置信区间

4. 分析结果数据处理

在分析工作中,最后处理分析数据时,都要消除因系统误差和剔除由于明显原因而与其他测定结果相差甚远的那些错误的测定结果后进行。

在例行分析中,一般对单个试样平行测定两次,两次测定结果差值如果不超过双面公差(即公差的2倍),可以取其平均值报出分析结果,否则需要重做。

在常量分析实验中,一般对单个试样平行测定2~4次,此时测定结果可作简单处理;计算出相对平均偏差,若其相对平均偏差 $\leq 0.1\%$,可以认为符合要求,可以取其平均值报出分析结果,否则需要重做。

对要求非常准确的分析,如标准试样成分测定,考核新拟定的分析方法,同一试样由于实验室不同或者操作者不同或其他原因,做出的一系列测定数据会有差异,因此需要用统计的方法进行结果处理。首先把数据加以整理,剔除由于明显原因而与其他测定结果相差甚远的错误数据,对于一些精密度似乎不甚高的可疑数据按照有关规则决定取舍,然后计算 n 次测定数据的平均值与标准偏差,即可表示出测定数据的集中趋势和离散情况,就可以进一步对总体平均值可能存在的区间作出估计。

(1) 数据集中趋势的表示方法 无限次测定数据中用总体平均值(μ)描述数据集中趋势,那么在有限次测定数据中则用算术平均值($\bar{x}$)或中位数(M)描述数据的集中趋势,来估计真值。

中位数是将一组测定数据按由小到大的顺序排列,若 n 为奇数,中位数就是位于中间的数;若 n 为偶数,中位数则是中间两数的平均值。

中位数不受离群值大小的影响,但用于表示数据集中趋势不如平均值好。通常只有当平行测定次数较少而又有离群较远的可疑值时,才用中位数来表示分析结果。

(2) 数据离散程度的表示方法 无限次测定数据中用总体标准偏差(σ)描述数据的离散程度,那么在有限次测定数据中则用平均偏差($\bar{d}$)、相对平均偏差($\bar{d}_x$)、标准偏差(s)或相对标准偏差(CV)描述数据的离散程度。

(3) 置信概率和平均值的置信区间 对于无限次测定,图1-1中曲线与横坐标从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 之间所包围的面积代表具有各种大小误差的测定值出现的概率总和,设为100%。由数学计算可知,在 $\mu-\sigma \sim \mu+\sigma$ 区间内,曲线所包围的面积为68.3%,真值落在此区间内的概率为68.3%,此概率称为置信概率。亦可计算出在 $\mu \pm 2\sigma \sim \mu \pm 3\sigma$ 区间内的置信概率分别为95.4%和99.7%。

在实际分析工作中,不可能也不必要做无限多次测定, μ 和 σ 是不知道的。进行有限次的测定,只能知道 $\bar{x}$ 和 s 。由统计学可以推导出有限次测定的平均值 $\bar{x}$ 和总体平均值(真值) μ 的关系: