# 第一章

# 安全工程实验室实验技术

## 第一节　实验测量误差

实验室实验测量与工业事故现场的测量数据模拟是安全工程实验的基本方法之一。

在实验中，任何一种测量结果总是不可避免地会有一定的误差（或者说偏差）。为了得到合理的结果，要求实验工作者运用误差的概念，将所得的数据进行误差计算，正确表达测量结果的可靠程度。另一方面，可根据误差分析去选择最适合的仪器，或进而对实验方法进行改进。下面介绍有关误差的基本概念。

### 一、量的测定

测定各种量的方法虽然很多，但从测量方式上来讲，一般可分为以下两种。

1. 直接测量

直接测量多用于事故现场。将测量的量直接与同一类量进行比较的方法称直接测量。若被测的量直接由测量仪器的读数决定，仪器的刻度就是被测量的尺度，这种方法称为直接读数法。如用米尺量长度，停表记时间，温度计测温度，压力表测气压等等。当被测的量由直接与这量的度量比较而决定时，这种方法叫比较法。如用对消法测量电动势，利用电桥法测量电阻，用天平称质量等等。

2. 间接测量

许多被测的量不能直接与标准的单位尺度进行比较，而要根据别的量的测量结果，通过一些公式计算出来，这种测量就是间接测量。例如用粘度法测高聚物的相对分子质量，即用毛细管粘度计测出纯溶剂和聚合物溶液的流出时间，然后利用公式和作图求得相对分子质量，测量爆炸碎片的质量与抛射距离，计算爆炸能量等。

在上述两类测量方法中，直接读数法一般较简单。在实际工作中，大多数测量问题是通过间接手段加以解决的。

### 二、测量中的误差

任何一类测量中，都存在一定误差（即测量值与真实值之间存在一定的差值）。根据

误差的性质和来源，可以把测量误差分为系统误差、随机误差和粗大误差。

### 1. 系统误差

在指定测量条件下，多次测量同一量时，如果测量误差的绝对值和符号总是保持稳定，使测量结果永远朝一个方向偏，那么这种测量误差称为系统误差或恒定误差。系统误差的产生与下列因素有关。

（1）仪器装置本身的精确度有限，如仪器零位未调好，引进零位误差；指示的数值不正确，如温度计、移液管、滴定管的刻度不正确，天平砝码不正确，仪器系统本身的问题等等。

（2）仪器使用时的环境因素，如温度、湿度、气压等，发生定向变化所引起的误差。

（3）测量方法的限制。由于对测量中发生的情况没有足够的了解，或者由于考虑不周，以致一些在测量过程中实际起作用的因素，在测量结果表达式中没有得到反映；或者所用公式不够严格，以及公式中系数的近似性等等，都会产生方法误差。

（4）所用化学试剂纯度或所选用的标样不符合要求。

（5）测量者个人的习惯性误差。如记录某一信号的时间总是滞后，有的人对颜色的感觉不灵敏或读数时眼睛的位置总是偏高或偏低等。

系统误差是恒差，因此只增加测量次数是不能消除的，通常采用几种不同的实验方法，或改变实验条件，调节仪器，提高试剂的纯度等以确定有无系统误差存在，并确定其性质，然后设法消除或使之减少，以提高测量的准确度。

### 2. 随机误差

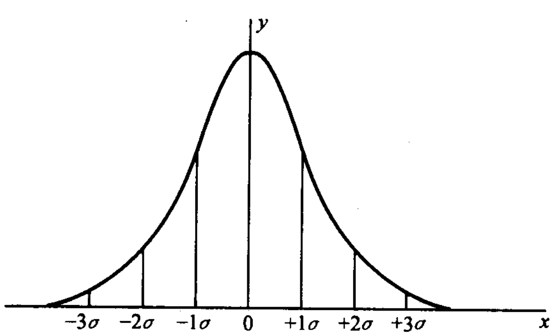


图 1—1　随机误差正态分布曲线

随机误差是指在实际相同条件下多次测量同一物理量时，其绝对值和符号都以不可预料的方式变化着的误差。

这是实验者不能预料的其他因素对测量的影响所引起的。它在实验中总是存在，无法完全避免，但它服从几率分布。如在同样条件下对同一物理量多次测量时，会发现数据的分布符合一般统计规律。这种规律可用图 1—1 曲线表示，此曲线称为误差的正态分布曲线。其函数形式为

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{x_i^2}{2\sigma^2}\right)$$

或

$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}}\exp(-h^2 x_i^2)$$

式中　$h$ ——精确度指数；

$\sigma$ ——标准误差，$h$ 与 $\sigma$ 的关系为 $h=\frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$

由图 1—1 可以看出曲线具有以下特性。

(1) 对称性：绝对值相等的正误差和负误差出现的几率几乎相等，正态分布曲线以 $y$ 轴对称。

(2) 单峰线：绝对值小的误差出现的机会多，而绝对值大的误差出现的机会则比较少。

(3) 有界性：在一定测量条件下的有限次测量值中，误差的绝对值不会超过某一界限。如以 $\bar{x}$ 代表无限多次测量结果的平均值，在消除了系统误差的情况下，它可以代表真值，$\sigma$ 为无限多次测量所得的标准误差。用统计方法分析可以得出，误差在 $\pm 1\sigma$ 内出现的几率是 68.3%，在 $\pm 2\sigma$ 内出现的几率是 95.5%，在 $\pm 3\sigma$ 内出现的几率是 99.7%，可见误差超过 $\pm 3$ 所出现的几率只有 0.3%。因此如果多次重复测量中个别数据的误差绝对值大于 $3\sigma$，则这个极端值可以舍弃。在一定测量条件下，其随机误差的算术平均值将随着测量次数的无限增加而趋向于零。因此，为了减小随机误差的影响，在实际测量中常常对一个量进行多次重复测量以提高测量的精密度和再现性。

### 3. 粗大误差

由于实验者的粗心，如标度看错，记录写错，计算错误所引起的误差，称为过失误差。这类误差是无规则可寻的，必须要求实验者处处细心，才能避免。

## 三、测量的精密度和正确度

在一定条件下对某一个量进行 $n$ 次测量，所得的结果为 $x_1$，$x_2$，$x_3$，…，$x_n$。其算术平均值为

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

那么单次测量值 $x_i$ 与算术平均值 $\bar{x}$ 的偏差程度就称为测量的精密度。它表示测量值相互接近程度。精密度的表示方式一般有下列三种。

①用平均误差 $a$ 表示

$$a=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{N}|x_i-\bar{x}|$$

②用标准误差 $\sigma$ 表示

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

③用或然误差 $p$ 表示

$$p = 0.6745\sigma$$

上述三种方式都可以用来表示测量的精密度，但在数值上略有不同，它们之间的关系是

$$p : a : \sigma = 0.675 : 0.794 : 1.00$$

平均误差的优点是计算比较简便，但不能肯定 $x_i$ 离 $\bar{x}$ 是偏高还是偏低，可能会将一些并不好的测量数据掩盖住。在近代科学中，多采用标准误差，其测量结果的精度常用（$\bar{x}\pm\sigma$）或（$\bar{x}\pm a$）来表示，$\sigma$ 或 $a$ 值越小，表示测量精密度越好。

④用相对误差 $\sigma_{相对}$ 表示

$$x_{相对} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%$$

【例 1】对某种样品重复做 10次脉冲色谱测定，其出峰时间列于表 1—1，试计算它的平均误差和标准误差，并正确表示测量结果。

表 1—1　脉冲色谱出峰时间表

| $n$ | $x_i$/s | $\lvert x_i-\bar{x}\rvert$/s | $(x_i-\bar{x})^2/s^2$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 142.1 | 4.5 | 0.25 |
| 2 | 147.0 | 0.4 | 0.16 |
| 3 | 146.2 | 0.4 | 0.16 |
| 4 | 145.2 | 1.4 | 1.96 |
| 5 | 143.8 | 2.8 | 7.84 |
| 6 | 146.2 | 0.4 | 0.16 |
| 7 | 147.3 | 0.7 | 0.49 |
| 8 | 156.3 | 3.7 | 13.69 |
| 9 | 145.9 | 0.7 | 0.49 |
| 10 | 151.8 | 5.2 | 27.04 |
| | $\sum$ 1465.8 | $\sum$ 20.2 | $\sum$ 72.24 |

算术平均值　$$\bar{x}=\frac{1465.8}{10}=146.6\text{s}$$

平均误差　$$a=\frac{20.2}{10}=2.02\text{s}$$

标准误差　$$\sigma=\sqrt{\frac{72.24}{10-1}}=2.83\text{s}$$

其测量结果为（146.6±2.83）s。

在定义上，测量准确度与测量精密度是有区别的。准确度是指测量值偏离真值的程度；而精密度是指测量值偏离平均值的程度。

测量准确度定义为

$$b=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|x_i-x_{真}|$$

式中　$n$——测量次数；

$x_i$——第 $i$ 次的测量值；

$x_{真}$——真值。

由于大多数实验中，真值 $x_{真}$ 是我们要求测定的结果，而 $x_{真}$ 难以得到，因此 $b$ 值就很难算出。但一般可近似地用标准值 $x_{标}$ 来代替 $x_{真}$（$x_{标}$ 是用其他更可靠方法测出的值，也可用文献手册查得的公认值代替）。此时，测量的准确度可近似地表示为

$$b=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|x_i-x_{标}|$$

必须指出，一个精密度是很好的测量，其准确度不一定很好，但要得到高准确度就必须有高精密度的测量来保证。例如，甲、乙、丙三人同时测定某一个量，各测 25 次，其测定结果如图 1—2 所示。

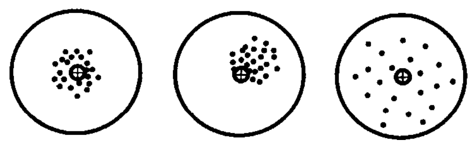

图 1—2　甲、乙、丙三人测量结果示意图

⊕——真值 $x_{真}$　•——测量值 $x_i$

从图可以看出，甲的测量结果精密度和准确度都高；乙的测量精密度虽高，但准确度低；丙的测量结果精密度和准确度均低。

## 四、间接测量中的误差传递

间接测量中，每一步的测量误差对最终测量结果都会产生影响，这称为误差的传递。

### 1. 平均误差和相对平均误差的传递

设某量 $y$ 是从 $u_1$，$u_2$，… ，$u_n$ 各直接测量求得的。即 $y$ 为 $u_1$，$u_2$，…，$u_n$的函数

$$y=f(u_1,u_2,\cdots,u_n) \tag{1—1}$$

若已知测定的 $u_1$，$u_2$，… ，$u_n$ 的平均误差为 $\Delta u_1$，$\Delta u_2$，…，$\Delta u_n$，要求得 $y$ 的平均误差 $\Delta y$，则将（1—1）式全微分得

$$\mathrm{d}y=\left(\frac{\partial y}{\partial u_1}\right)_{u_2,\cdots,u_n}\mathrm{d}u_1+\left(\frac{\partial y}{\partial u_2}\right)_{u_1,u_3,\cdots,u_n}\mathrm{d}u_2+\cdots+\left(\frac{\partial y}{\partial u_n}\right)_{u_1,u_2,\cdots,u_{n-i}}\mathrm{d}u_n \tag{1—2}$$

设各自变量的平均误差 $\Delta u_1$，$\Delta u_2$，… $\Delta u_n$ 足够小时，可代替它们的微分 $\mathrm{d}u_1$，$\mathrm{d}u_2$，… $\mathrm{d}u_n$，并考虑到在最不利的情况下，直接测量的正负误差不能抵消而引起误差积累，故取其绝对值，则（1—2）式可改写为

$$\Delta y=\left|\frac{\partial y}{\partial u_1}\right|\left|\Delta u_1\right|+\left|\frac{\partial y}{\partial u_2}\right|\left|\Delta u_2\right|+\cdots+\left|\frac{\partial y}{\partial u_n}\right|\left|\Delta u_n\right| \tag{1—3}$$

这就是间接测量中计算最终结果的平均误差的普遍公式。

如将 1—1 式两边取对数，再求微分，然后将 $du_1$，$du_2$，…，$du_n$ 分别换成 $\Delta u_1$，$\Delta u_2$，…，$\Delta u_n$，且 $d_y$ 换成 $\Delta y$，则得

$$\frac{\Delta y}{y}=\frac{1}{f(u_1,u_2,\cdots,u_n)}\left[\left|\frac{\partial y}{\partial u_1}\right||\Delta u_1|+\left|\frac{\partial y}{\partial u_2}\right||\Delta u_2|+\cdots+\left|\frac{\partial y}{\partial u_n}\right||\Delta u_n|\right] \quad (1—4)$$

这就是间接测量中计算最终结果的相对平均误差的普遍公式。

【例 2】苯是很重要的溶剂，具有很大的燃烧危险和爆炸危险，苯的凝固点在 5℃左右，由于这个原因往往引起输送苯的管道堵塞，在融化苯时由于选用加热载体不当，由于苯的气化而引起爆炸。以苯为溶剂，用凝固点降低法测定苯的摩尔质量，按下式计算

$$M=K_f\cdot\frac{m}{\Delta T}=K_f\cdot\frac{W}{W_0(T_0-T)}$$

式中 $K_f$ 是凝固点降低常数，其值为 5.12℃·kg/mol。直接测量 $W$，$W_0$，$T$，$T_0$ 的值。其中溶质质量是用分析天平称得，$W=(0.2352\pm0.1)\times0.879$ g，用 25 mL 移液管移苯液，其密度为 0.879 g/cm$^3$。

若用贝克曼温度计测量凝固点，其精密度为 0.002℃，3 次测得纯苯的凝固点 $T_0$ 读数为 3.569，3.570，3.571。溶液的凝固点 $T$ 读数为：3.130，3.128，3.121。试计算实验测定的苯摩尔质量 $M$ 及其相对误差，并说明实验是否存在系统误差。

首先对测得的纯苯凝固点 $T_0$ 数值求平均

$$T_0=\frac{3.569+3.570+3.571}{3}=3.570$$

其平均绝对误差为 $$\Delta T_0=\pm\frac{0.004+0.000+0.001}{3}=\pm0.001$$

同理求得 $$T=3.126,\ \Delta T=\pm0.004$$

对于 $\Delta W_0$ 和 $\Delta W$ 的确定，可由仪器的精密度计算

$$\Delta W_0=\pm0.1\times0.879=\pm0.09\text{g}$$

$$\Delta W=\pm0.002\text{g}$$

将计算公式取对数，再微分，然后将 $dW$，$dW_0$，$dW$，$dT_0$ 换成 $\Delta W$，$\Delta W_0$，$\Delta T_0$ 和 $\Delta T$，可得摩尔质量 $M$ 的相对误差。

$$\begin{aligned}\frac{\Delta M}{M}&=\frac{\Delta W}{W}+\frac{\Delta W_0}{W_0}+\frac{\Delta\overline{T}_0+\Delta\overline{T}}{\overline{T}_0-\overline{T}}\\&=\pm\left(\frac{0.002}{0.2352}+\frac{0.09}{25.0\times0.879}+\frac{0.001+0.004}{3.570-3.126}\right)\\&=\pm1.6\%\end{aligned}$$

$$M=\frac{1000\times0.2352\times5.12}{25.0\times0.879\times(3.570-3.126)}=123\text{g/mol}$$

$$\Delta M=\pm123\times1.6\%=\pm2$$

最终结果为：$M=(123\pm2)$ g/mol，与文献值 128.11g/mol 比较，可认为该实验存在系统误差。

**2. 标准误差的传递**

设函数 $y=f(u_1,u_2,\cdots,u_n)$，$u_1$，$u_2$，…，$u_n$ 的标准误差分别为 $\sigma_{u_1}$，$\sigma_{u_2}$，…，

$\sigma_{u_i}$，则 $y$ 的标准误差为

$$\sigma_y=\left[\left(\frac{\partial y}{\partial u_1}\right)^2\sigma_{u_1}^2+\left(\frac{\partial y}{\partial u_2}\right)^2\sigma_{u_2}^2+\cdots+\left(\frac{\partial y}{\partial u_n}\right)^2\sigma_{u_n}^2\right]^{1/2} \tag{1—5}$$

此式是计算最终结果的标准误差普遍公式。

【例 3】测量某一电热器功率时，得到电流 $I=(8.40\pm0.04)$ A，电压 $U=(9.5\pm0.1)$ V，求该电热器功率 $P$ 及其标准误差。

电功率 $P=IU=8.40\times9.5=79.8\text{W}$

其标准误差

$$\begin{aligned}\sigma_P&=P\left(\frac{\sigma_I^2}{I^2}+\frac{\sigma_U^2}{U^2}\right)^{1/2}\\&=79.8\times\left(\frac{0.04^2}{8.40^2}+\frac{0.1^2}{9.5^2}\right)^{1/2}\\&=\pm0.8\text{W}\end{aligned}$$

$$P=(79.8\pm0.8)\text{W}$$

最终结果为 $P=(79.8\pm0.8)$ W

## 第二节　实验数据表达

数据是表达实验结果的重要方式之一。因此，要求实验者将测量的数据正确地记录下来，加以整理、归纳、处理，并正确表达实验结果所获得的规律。实验数据的表达方法主要有三种：列表法、图解法和数学方程式法。现分别介绍如下。

### 一、列表法

在实验中，多数测量至少包括两个变量，在实验数据中，选用自变量和应变量，将两者的对应值列成表格。

数据表简单易做，无需特殊工具，而且由于在表中所列的数据已经过科学整理，有利于分析和阐明某些实验结果的规律性，使人对实验结果获得相互比较的概念。

列表还应注意以下几点：

①第一个表开头都应写出表的序号及表的名称；

②在表的每一行或每一列应正确写出栏头，由于在表中列出的通常是一些纯数（数值），因此在置于这些纯数之前或之首的表示也应该是一纯数。这就是说：应当是量的符号 $A$ 除以其单位的符号［$A$］，即 $A/$［$A$］。例如 $V$/mL；或者应该是一个数的量，例如 $K$；或者是这些纯数的数学函数，例如 ln（$p$/MPa）；

③表中的数值应用最简单的形式表示，公共的乘方因子应放在栏头注明；

④在每一行中的数字要排列整齐，小数点应对齐；

⑤直接测量的数值可与处理的结果并列在一张表上，必要时应在表的下面注明数据的处理方法或数据的来源；

⑥表中所有数值的填写都必须遵守有效数字规则。

表 1—2 是二氧化碳的平衡性质，其形式可作为一般参考。

表 1—2　二氧化碳的平衡性质

| $t$/℃ | $T$/K | $10^3$K/$T$ | $p$/MPa | ln（$p$/MPa） | $V_m^g$/（$cm^3$/mol） | $pV_m^g/RT$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| −56.60 | 216.55 | 4.6179 | 0.5180 | −0.6578 | 3177.6 | 0.9142 |
| 0.00 | 273.15 | 3.6610 | 3.4853 | 1.2485 | 456.97 | 0.7013 |
| 31.04 | 304.19 | 3.2874 | 7.382 | 1.9990 | 94.060 | 0.2745 |

## 二、图解法

### 1. 图解法在实验中的应用

用图解法表示实验数据，能直观地显示出所研究的变量的变化规律，如极大值、极小值、转折点、周期性和变化速率等重要特性，并可以从图上简单地找出各变量中间值，还便于数据的分析比较，确定经验方程式中的常数等等，其用处极为广泛。

（1）表达变量间的定量依赖关系

以自变量为横坐标，应变量为纵坐标，在坐标纸上标绘出数据点（$x_i$，$y_i$），然后按作图规则画出曲线，此曲线便可表示出两变量间的定量关系。在曲线所示的范围内，可求对应于任意自变量数值的应变量数值。

（2）求极值或转折点

函数的极大值、极小值或转折点，在图形上表现得很直观。例如，环已烷—乙醇双液系相图确定最低沸点（极小值）和凝固点，下降法测摩尔质量，实验中从步冷曲线上确定凝固点（转折点）等。

（3）求外推值

当需要的数据不能或不易直接测定时，在适当的条件下，常用作图外推法求得。所谓外推法，就是根据变量间的函数关系，将实验数据描述的图像延伸至测量范围以外，求得该函数的极限值。例如用粘度法测定高聚物的相对分子质量实验中，首先必须用外推法求得溶液的浓度趋于零时的粘度（即特性粘度）值，才能算出相对分子质量。

必须指出，使用外推法必须满足以下条件：

①外推的那个区间离实际测量的那个区间不能太远；

②在外推的那段范围及其邻近测量数据间的函数关系是线性关系，或可以认为是线性关系；

③外推所得结果与已有的正确经验不能有抵触。

（4）求函数的微商（图解微分法）

作图法不仅能表示出测量数据间的定量函数关系，而且可以从图上求出各点函数的微商，而不必先求出函数关系的解析表示式，称图解微分法。具体做法是在所得曲线上选定若干个点，然后采用几何作图法，作出各切线，计算出切线的斜率，即得该点函数的微商值。

（5）求导数函数的积分值（图解积分法）

设图形中的应变量是自变量的导数函数，则在不知道该导数函数解析表示式的情况下，亦能利用图形求出定积分值，称图解积分，通常求曲线下所包含的面积时常用此法。

（6）求测量数据间函数关系的解析表示式（经验方程式）

如果我们找出测量数据间函数关系的解析表示式，则无论我们对客观事物的认识深度或是对应用的方便而言，都将远远跨前一步。通常找寻这种解析表示式的途径也是从作图入手，即：对测量结果作图，从图形形式变换成函数，使图形线性化，即得新函 $y$ 和新自变量 $x$ 间的线性关系

$$y=mx+b \qquad (1—6)$$

算出此直线的斜率 $m$ 和截距 $b$ 后，再换回原来函数和自变量，即得原函数的解析表达式。例如反应速率常数 $k$ 与活化能 $E$ 的关系式为指数函数关系

$$k=Ae^{-E/RT} \qquad (1—7)$$

可使两边均取对数令其直线化，以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图，由直线斜率和截距可分别求出活化能 $E$和碰撞频率因子 $A$ 的数值。

**2. 作图方法**

图解法获得优良结果的关键之一是作图技术，以下介绍作图技术要点。

（1）工具

在处理实验数据时作图所需工具主要有铅笔、直尺、曲线板、圆规等。铅笔一般以中等硬度（例如 1 H）为宜，太硬或太软的铅笔，颜色笔，蓝墨水钢笔都不适于此处作图。直尺和曲线板应选用透明的，作图时才能全面观察实验点的分布情况，两者的边均应平滑。圆规在这里主要作直径 1 mm 左右的小圆用，最好使用专供绘制这种小圆的“点圆规”。也可以采用计算机软件直接处理。

（2）坐标纸

用得最多的是直解坐标纸，半对数坐标纸和对数—对数坐标纸也常用，前者两轴中有一轴是对数标尺，后者两轴均系对数标尺。将一组测量数据绘图时，究竟使用什么形式的坐标纸，要尝试后才能确定（以能获得线性图形为佳）。

在表达三组分体系相图时，则常用三解坐标纸。

（3）坐标轴

用直解坐标纸作图时，以自变量为横轴，应变量（函数）为纵轴，坐标轴比例尺的选择一般遵循下列原则。

①能表示出全部有效数字，使图上读出的各物理量的精密度与测量时的精密度一致。

②方便易读。例如用坐标轴 1 cm 表示数量 1、2 或 5 都是适宜的，表示 3 或 4 就不好了，表示 6，7，8，9 在一般场合下是不妥的。

③在前两个条件满足的前提下，还应考虑充分利用图纸。若无必要，不必把坐标的原点作为变量的零点。曲线若系直线，或近乎直线的曲线，则应被安置在图纸的对角线附近。

比例尺选定后，要画上坐标轴，在轴旁注明该轴变量的名称及单位。在纵轴的左面和横轴的下面每隔一定距离（例如 5 cm 间距）写下该处变量应有的值，以便作图及读数，

但不要将实验值写在轴旁。

（4）代表点

代表点是指在坐标中与测得的各数据相对应的点。代表点反映了测得数据的准确度和精密度。若纵轴与横轴上两测量值的精密度相近，可用点圆符号表示代表点，圆心小点表示测得数据的正确值，圆的半径表示精密度值。若同一图纸上有数组不同的测量值，则各组测量值可各用一种变形的点圆符号等，来表示代表点。

若纵、横两轴变量的精密度相差较大，则代表点须用矩形符号来表示，此时矩形两边的半长度表示两变量各自的精密度值，矩形的心是数据的正确数值。同一图纸上有数组不同的测量值时，可用变形矩形符号来表示不同组的代表点。

（5）曲线

在图纸上作好代表点后，按代表点的分布情况，作一曲线，表示代表点的平均变化情况。因此，曲线不须全部通过各点，只要使各代表点均匀地分布在曲线两侧邻近即可，或者更确切地说，要使所有代表点离开曲线距离的平方和为最小，这就是“最小二乘法原理”。所以，绘制曲线时，若考虑离曲线很远的个别代表点，一般所得曲线都不会是正确的，即使此时其他所有代表点都正好落在曲线上。遇到这种情况，最好将个别代表点的数据重新复测，如原测量确属无误，则应严格遵循上述正确原则绘制曲线。

曲线的具体画法：先用淡铅笔轻轻地循各代表点的变动趋势，手描一条曲线（这条曲线当然不会十分平滑），然后用曲线板逐段凑合手描线的曲率，作出光滑的曲线。这里要特别注意各段接合处的连续，做好这一点的关键是：①不要将曲线板上的曲边与手描线所有重合部分一次描完，一般只描半段或 2/3 段；②描线时用力要均匀，尤其在线段的起、终点时，更应注意用力适当。

（6）图名及图坐标的标注

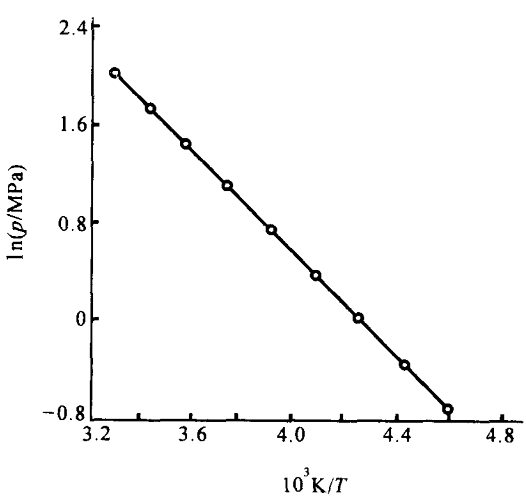


图 1—3　平衡性质 ln（$p$/MPa）与 1/$T$ 的关系

每个图应有序号和简明的标题（即图名），有时还应对测试条件等方面作简要说明，这些一般都安置在图的下方（如写实验报告，也可在图纸的空白地方写实验名称、图名、姓名、日期）。

与上述的道理相同，曲线图坐标的标注也应该是一个纯数学关系式。图 1—3 是二氧化碳的平衡性质 ln($p$/MPa)与 1/$T$ 的关系图，其标注可以作为一般参考。

过去有些栏头或图坐标在标注的概念上是含糊的或不正确的，现在应该注意改正。例如，将栏头或标注“$T$/K’，写成‘ $T$，K”或“ $T$（K)”，将栏头或标注“ ln（$p$/MPa)”写成“ ln$p$，MPa”或“ ln$p$（MPa)”。写成“ $T$，K”或“ $T$（K）”在概念上是含糊的。写成“ ln$p$，MPa”或“ ln$p$（MPa）”在概念上是错误的。

## 三、实验数据方程的拟合

我们常会需要寻求一个最佳方程以拟合实验的数据。这里存在两个方面的问题，其一是要选择一适当的函数关系；其二，要确定函数关系中各参数的最佳值。在许多场合，其函数关系事先就已知道。例如在研究液体的蒸气压与温度的关系时，就有已知的克老修斯·克拉贝龙（Clausius－Clapeyron）方程予以应用。

如果一时还不了解数据内在的函数关系式，通常第一步是根据数据作图，其方法如前所述。这时必须记住我们所讨论的问题所附带的条件，例如热力学温度没有负值等等。只要画出了平滑的曲线，根据实验者的判断和直觉，常常就能大体猜出某一合适的函数关系式。有些特殊的偏差究竟是函数关系不当，还是由于数据呈无规则分布而造成的，通常还必须运用常识来判断。如果数据非常分散，试图拟合一个方程是毫无意义的。一般说来，平滑曲线上的极大、极小和拐点的数目越多，所需要的参数变量也就越多，曲线拟合的工作就越麻烦。

把数据拟合成直线方程要比拟合其他函数关系来得简单和容易。因此根据数据作图时，都希望能找到一个线性函数式。通常只要看看数据的曲线图形，往往就可能提出适当的函数式来做尝试。某些比较重要的函数关系式及其线性形式列于表 1—3。表中后两栏为直线的斜率和截距，内含非线性方程中的常数。遗憾的是，并非所有的函数都可化成线性形式。

表 1—3　常见方程的线性式

| 方程 | 线性式 | 线性式坐标 | 斜率 | 截距 |
|---|---|---|---|---|
| $y=ae^{bx}$ | $\ln y=\ln a+bx$ | $\ln y$ 对 $x$ | $b$ | $\ln a$ |
| $y=ab^x$ | $\lg y=\lg a+x\lg b$ | $\lg y$ 对 $x$ | $\lg b$ | $\lg a$ |
| $y=ax^b$ | $\lg y=\lg a+b\lg x$ | $\lg y$ 对 $\lg x$ | $b$ | $\lg a$ |
| $y=a+bx^2$ | | $y$ 对 $x^2$ | $b$ | $a$ |
| $y=a\lg x+b$ | | $y$ 对 $\lg x$ | $a$ | $b$ |
| $y=\frac{a}{b+x}$ | $\frac{1}{y}=\frac{b}{a}+\frac{x}{a}$ | $\frac{1}{y}$ 对 $x$ | $\frac{1}{a}$ | $\frac{b}{a}$ |
| $y=\frac{ax}{1+bx}$ | $\frac{1}{x}=\frac{a}{y}-b$ | $\frac{1}{x}$ 对 $\frac{1}{y}$ | $a$ | $-b$ |
| $y=\frac{ax}{1+bx}$ | $\frac{1}{y}=\frac{1}{ax}+\frac{b}{a}$ | $\frac{1}{y}$ 对 $\frac{1}{x}$ | $\frac{1}{a}$ | $\frac{a}{b}$ |

例如

$$y=a(1-e^{bx})$$

这一重要关系式就没有线性式。对于这种情况就需要采用其他一些专门的方法。

如果作了尝试以后，某种函数可以把有关数据转化为线性关系，则可不认为这就是合

适的函数关系式，有直线的斜率和截距可计算出方程中的常数。一个方程可能会有多种线性形式，如果有不同的线性式算得的常数值相差悬殊，我们必须判断用哪一个数值写出原先的非线性方程式，并验证它与实验数据是否符合。

确定一直线的常数值通常有三种方法：目测制图法、平均法及最小二乘法。

1. 目测法

最方便的方法是用目测画出直线。这个方法用于许多场合，都令人相当满意，而且所得的直线与根据一些数学方法计算的数值是一致的。

2. 平均法

用有关数据确定两个平均点，经过这两点得一直线。为了得到这两个平均点，先把数据按 $x$（或 $y$）的大小顺序排列，把它们分成相等的两组。一组包括前一半数据点，另一组为余下的后一半数据点。如果数据点为奇数，中间的一点可以任意归入一组，或者劈成两半分别归入两组。这之后，再对每一组数据点的 $x$ 轴坐标和 $y$ 轴坐标分别求平均值。这样便确定了两个平均点，即（$X_1$，$Y_1$）和（$X_2$，$Y_2$）。

可以直接通过这两点画出直线，也可以用代数方法解联立方程 $Y_1 = mX_1 + b$ 和 $Y_2 = mX_2 + b$（第两个方法就是说把数据组合成两个联立方程，其公式为 $\sum Y = m \sum X + nb$）。更好的代数方法是计算线性方程的斜率，即

$$m = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$$

把这个斜率及一个平均点的数值代方程

$$Y = mX + b$$

便可解出 $b$。

对实验数据作图，有时会发现它们自身已分成两个组。像这种情况，最好是利用已有的自然划分。在任何情况下，两平均点分开越远，则直线的精度越高，因此两组数据不应交叉划分，这就是前述要按大小顺序来分组的原因（不允许把数据点按奇数点、偶数点分成两组，在早期的文献中有时可看到这种划分方法）。

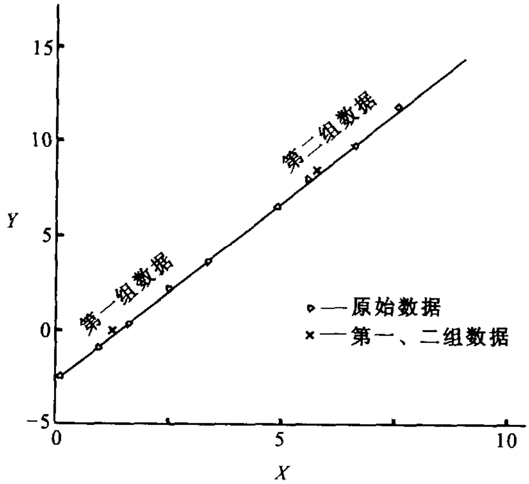

图 1—4 平均法示意图

表 1—4 和图 1—4 说明了这种平均法，由于加和的结果，有效数字位数增加了。$m$ 和 $b$ 的数值比实验数据增加了一位有效数字。表中 8.11/4.5 其商值取 1.802 而不是取 1.80，这是由于 1.802 的相对误差更接近于 8.11/4.5 的相对误差。

表 1—4　平均法处理直线方程

| 数据 | | 第一组 | | 第二组 | |
|---|---|---|---|---|---|
| $x$ | $y$ | $x$ | $y$ | $x$ | $y$ |
| 0.03 | −3.01 | 0.03 | −3.01 | | |
| 0.95 | −0.97 | 0.95 | −0.97 | | |
| 2.04 | 0.96 | 2.04 | 0.96 | | |
| 3.11 | 3.08 | 3.11 | 3.08 | | |
| 3.96 | 4.86 | 3.96/2 | 4.86/2 | 3.96/2 | 4.86/2 |
| 5.03 | 7.11 | | | 5.03 | 7.11 |
| 5.99 | 9.03 | | | 5.99 | 9.03 |
| 7.01 | 10.93 | | | 7.01 | 10.93 |
| 8.10 | 13.28 | | | 8.10 | 13.28 |
| 4.5 组<br>数据 | 加和<br>平均 | 8.11<br>1.802 | 2.49<br>0.553 | 28.11<br>6.247 | 42.78<br>9.507 |

$m=(9.507-0.553)/(6.247-1.802)=2.014$

$b=0.553-1.802\times2.014=-3.076$

$y=2.014x-3.076$

如果直线的斜率或截距已知，或者其数值已受研究条件所限定，则求直线方程的步骤将略为改变。假若已知斜率，那么数据点不必分组，而只要把整套数据一起求其平均点，把该点的坐标及已知的斜率值代入直线方程便可求得截距。

如果事先已知道一个点而直线的斜率为未知，问题较为复杂。倘若此已知点与测量数据相距较远，则可把各测量数据分别按 $x$、$y$ 坐标值取平均。经过此平均点及已知点作一直线便是所要求的直线。不过若平均点靠近已知点，这两点中任一点的一个小小变化对直线斜率都会有很大影响。而且此时采用平均法的基本假设不再成立，因此，这种情况最好是采用最小二乘法。若由于某些原因而不能采用最小二乘法，可采用一般的方法先求得两个平均点，再计算直线的斜率，然后按照此斜率并通过已知点画出直线。

### 3. 最小二乘法

最小二乘法的基本假设是残差的平方和为最小，即所有数据点计算得到的直线之间偏差的平方和为最小。通常，为了数学上处理方便，假定误差只出现在因变量 $y$，且假定所有数据点都同样可靠。

对于第 $i$ 个点，残余误差 $v_i$ 为

$$v_i = y_i - \bar{y}_i = y_i - mx_i - b$$

式中　$\bar{y}_i$——变量的真值，$y_i$ 代表测量值。

残余误差的平方和为

$$\sum re_i^2 = \sum (y_i - mx_i - b)^2 \tag{1—8}$$

此和是每个测量数据点与两个参数 $m$、$b$ 的函数。不同的 $m$、$b$ 值可定出一系列的直线，而 $m$、$b$ 的数值则由数据点决定。残余误差的平方和随不同的直线，即不同的 $m$、$b$ 值而变化。为了选择适当的 $m$、$b$ 值，使其残余误差的平方和为最小值。可按方程式（1—8）对 $m$ 和 $b$ 求导，令导数为零，并解出这两个方程。若有 $n$ 个数据点，则斜率和截距的表达式为

$$m = \frac{n\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2} \tag{1—9}$$

$$b = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2} \tag{1—10}$$

使用最小二乘法时，可如表 1—5 那样将数据列成表格，在各栏末了算出加和结果，并把它代入方程式（1—9）和式（1—10），便可求得 $m$、$b$ 的数值。

**表 1—5　最小二乘法处理直线方程**

| $x$ | $y$ | $x^2$ | $xy$ |
|---|---|---|---|
| 0.03 | −3.01 | 0.0009 | −0.0903 |
| 0.95 | −0.97 | 0.9025 | −0.9215 |
| 2.04 | 0.96 | 4.1616 | 1.9584 |
| 3.11 | 3.07 | 9.6721 | 9.5788 |
| 3.96 | 4.86 | 15.6816 | 19.2456 |
| 5.03 | 7.11 | 25.3009 | 35.7633 |
| 5.99 | 9.03 | 35.8801 | 54.0897 |
| 7.01 | 10.93 | 49.1401 | 76.6193 |
| 8.10 | 13.28 | 65.6100 | 107.5680 |
| 36.22 | 45.27 | 206.3498 | 303.8113 |

$$m = \frac{n\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2} = \frac{9(303.8113) - (36.22)(45.27)}{9(206.3498) - (36.22)^2} = 2.008$$

$$b = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2} = \frac{(45.27)(206.3498) - (36.22)(303.8113)}{9(206.3498) - (36.22)^2} = -3.049$$

上述计算中包含了大量繁复的运算，任何一步运算错误都可导致最后计算失败。而且，由于分子和分母各项数值数量级相同，常用的有效数字规则不能适用，因此不必舍弃

尾数。现在市售袖珍计算器，有些已具有线性拟合的功能，只需依次输入数据即可。

最小二乘法的计算有一捷径可循，即采用较小较简单而又便于运算的数字作为常数来描述一条任选直线，只要它大体能接近实验数据点就行了，然后用实验数据验算，求得其修正值。直线修正的结果，可得到一条最佳直线的参数用来表征这些实验数据点。例如下述方程需要确定其常数

设任选直线方程为

$$y = mx + b$$

$$y' = m'x + b'$$

则两方程之差

$$\Delta y = (y - y') = (m - m')x + (b - b') = \Delta m x + \Delta b$$

对于每一个数据点，都可确定测量值与任选直线上的数值 $y_i$之差 $\Delta y$ 。然后可以把最小二乘法的步骤应用于求 $\Delta m$ 和 $\Delta b$ 的最佳值，再把此值与任意值 $m'$ $b'$相加。如果直线选取合理，与实验数据较为接近，且 $m'$、$b'$也较为简单，则计算的工作量将大为节省。方法的具体实例见表 1—6。表中的数据在表 1—5 中已用以阐述最小二乘法。

表 1—6　最小二乘法的简化计算法

| $x_i$ | $y_i$ | $y_i - y_i' = \Delta y_i$ | $x_i^2$ | $x_i \Delta y_i$ |
|---|---|---|---|---|
| 0.03 | −3.01 | −0.07 | 0.0009 | −0.0021 |
| 0.95 | −0.97 | +0.13 | 0.9025 | +0.1235 |
| 2.04 | 0.96 | −0.12 | 4.1616 | −0.2448 |
| 3.11 | 3.08 | −0.14 | 9.6721 | −0.4354 |
| 3.96 | 4.86 | −0.06 | 15.6816 | −0.2376 |
| 5.03 | 7.11 | +0.05 | 25.3009 | +0.2515 |
| 5.99 | 9.03 | +0.05 | 35.8801 | +0.2995 |
| 7.01 | 10.93 | −0.09 | 49.1401 | −0.6309 |
| 8.10 | 13.28 | +0.08 | 65.6100 | +0.6480 |
| 36.22 | 45.27 | −0.17 | 206.3498 | −0.2283 |

设直线方程为 $y'=2x-3$ ，于是可得

$$\Delta m = \frac{n\sum x_i \Delta y_i - \sum x_i \sum \Delta y_i}{n\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2}$$

$$= \frac{9(-0.2283) - (36.22)(-0.17)}{9(206.3498) - (36.22)^2} = +0.008$$

$$\Delta b = \frac{\sum x_i^2 \sum \Delta y_i - \sum x_i \sum x_i \Delta y_i}{n\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2}$$

$$= -\frac{(206.3498)(0.17) - (36.22)(-0.2283)}{9(206.3498) - (36.22)^2} = -0.049$$

$$m = 2 + 0.008 = 2.008$$
$$b = -3 - 0.049 = -3.049$$

因此得到最好的直线方程为 $y=2.008x-3.049$ 。这与对实验数据直接应用最小二乘法所得的直线方程相同。由于引进了两位数字再使用最小二乘法，工作量节省了。这说明由实验数据和任选一直线求 $\Delta y$ 的方法是切实可行的。而且，倘若任选的直线方程与数据相当吻合，而修正项 $\Delta m$、$\Delta b$ 的数值相当大，这就表明在计算中有运算错误。

节省工作量的另一个方法是变换坐标轴，以便在计算时可使用较小的数字。

如果预先已知直线的斜率或截距，则计算要大大简化。若已知截距 $b$，则

$$m = \frac{\sum x_i y_i - b\sum x_i}{\sum x_i^2} \tag{1—11}$$

若斜率 $m$ 已知，则

$$b = \frac{\sum y_i - m\sum x_i}{m} \tag{1—12}$$

上述方程的前提是假设所有的实验误差均可归结于 $y$ 值。然而，在大多数情况下这个假设是没有道理的。因为实际误差可能部分或全部是由于 $x$ 所引起的。如果假设误差全部由 $x$ 引起，那么对 $x$ 作最小二乘法就要变换变量。直线为 $l$ 其方程可如以下形式

$$x = \alpha y + \beta$$
$$\alpha = l/m$$
$$\beta = -b/m$$

同样用最小二乘法求得 $\alpha$、$\beta$。用这个方法处理表 1—5 数据则得

$$\alpha = 0.4975 \qquad \beta = 1.520$$

请注意采用三种不同的常用方法处理同一批数据，都得到了三条不同的最佳直线：

| | |
|---|---|
| 平均法： | $y=2.014x-3.076$ |
| 对 $x$ 值的最小二乘法： | $y=2.010x-3.055$ |
| 对 $y$ 值的最小二乘法： | $y=2.008x-3.049$ |

就实验误差来看这三个方程都是正确的。这就说，三者之间的差异要比测量 $y$ 值时的实验误差来得小，同时比起对误差分布的各种假定而产生的误差来说，也要小些。因此除非数据十分分散，否则只要用手头的现成计算器进行处理，看看哪个方法最简便，那就是最好的方法。

在求直线方程的参数时，有一点必须注意，就是计算出来的直线总应与有关数据点一起绘图，以表示数据点的分布情况。倘若数据点的分布是无规则的，没有一定的趋向，可用直线加以描述。然后若数据点的分布有规律地偏离，则用曲线描绘数据点的变化也许更好些。例如，纯液体饱和蒸气压对温度的曲线情况就是如此。

## 第三节　安全工程实验的安全技术与防护

安全工程实验的安全防护，是一个关系到培养良好的实验素质，保证实验顺利进行，保证实验者和国家财产安全的重要问题。近代的安全工程实验问题，经常会采用一些易燃易爆或有毒有害介质，经常会接触或使用具有自燃性、忌水性、多解性、热敏感性以及腐

蚀性的物质。经常会遇到高温、低温、高流速、高通量、高强度等实验条件，经常会使用高气压（各种高压气瓶）、低气压（各种真空系统）、高电压、高频和带有辐射线（X射线、激光、γ射线）的仪器，而且许多精密的、连续的自动化设备日益普遍使用，因此需要实验者具备必要的安全防护知识，懂得应采取的预防措施，以及一旦事故发生后应及时采取的处理方法。

## 使用受压容器的安全防护

安全工程实验室中受压容器主要指测定爆炸参数的爆炸球、测量爆炸或燃烧热量的氧蛋高压实验装置以及高压储气瓶、气体输送系统、供气流稳压用的玻璃容器，以及盛放液氮的超低温液化气体保温装置等。

### 1. 高压储气瓶的安全防护

高压储气瓶是由无缝碳素钢或合金制成，按其所存储的气体及工作压力分类如表1—7所示。

表 1—7　标准储气瓶型号分类表

| 气瓶型号 | 用　　途 | 工作压力/(kg/cm²) | 试验压力/（kg/cm²） | |
|---|---|---|---|---|
| | | | 水压试验 | 气瓶试验 |
| 150 | 装氢、氧、氩、氮、甲烷、高压空气等 | 150 | 225 | 150 |
| 125 | 装二氧化碳及纯净水、煤气等 | 125 | 190 | 125 |
| 30 | 装氨、氯、光气等 | 30 | 60 | 30 |
| 6 | 装二氧化硫 | 6 | 12 | 6 |

气瓶安全监察规程，规定了各类气瓶的色标（见表1—8），每个气瓶必须在其肩部刻上制作厂和检验单位的钢印标记。

表 1—8　常用储气瓶的色标

| 气瓶名称 | 外表面颜色 | 字样 | 字样颜色 | 横条颜色 |
|---|---|---|---|---|
| 氧气瓶 | 天蓝 | 氧 | 黑 | |
| 氢气瓶 | 深绿 | 氢 | 红 | 红 |
| 氮气瓶 | 黑 | 氮 | 黄 | 棕 |
| 纯氩气瓶 | 灰 | 纯氩 | 绿 | |
| 氦气瓶 | 棕 | 氦 | 白 | |
| 压缩空气瓶 | 黑 | 压缩空气 | 白 | |
| 氨气瓶 | 黄 | 氨 | 蓝 | |
| 二氧化碳气瓶 | 黑 | 二氧化碳 | 黄 | |
| 氯气瓶 | 草绿 | 氯 | 白 | 白 |
| 乙炔瓶 | 白 | 乙炔 | 红 | |