

# 标准物质数据处理系统软件的设计与应用

The Design and Application of System Software  
for Reference Material Data Processing

董天祥 潘傥 (北京航空材料研究院)

Dong Tianxiang Pan Tang (Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

[摘要] 主要叙述了用 Qbasic 编写标准物质数据处理的过程及应用, 所编制的程序简单, 可在汉字 DOS 平台上运行。操作简便, 具有广泛的适用性。

关键词 标准物质 数据处理 软件

[ Abstract ]

A system software of reference material data processing, written by QB, is described. The program is simple, prone to operation, and has comprehensive applicability.

**Keywords** reference material data processing software

## 1 前言

标准物质制备过程中数据的统计检验是重要的, 同时也是较为复杂的环节之一, 标准物质技术规范<sup>[1~3]</sup>要求用极差法、方差法、Grubbs 异常值检验法、Welk 正态分布等统计方法来检验和处理测试数据。这些数据的计算是一项繁杂的工作, 以前均采用手工计算, 出错率高, 周期长, 而且需要不同的人进行计算以便复核。例如对一个含有10个元素的标准物质, 进行均匀性检查后得到的原始数据多达480~800个, 在计算过程中反复使用, 产生大量的中间数据, 若冶炼一套光谱电极标准物质, 则原始数据多达2400~5000个。随着科学技术的发展, 计算机的广泛应用为这一问题的解决开辟了新的途径, 极大地提高了工作效率。

早期采用 BASIC 语言编程<sup>[4]</sup>, 不足之处是对原始数据的存储、修改等不便, 而且是单项处理, 未能形成一个系统。王咏等<sup>[5]</sup>所编制的管理系统要用到 Foxbase+ (Rev 2. 10) 的系统软件的支持, 操作不易掌握。

本文采用 Quick Basic 编制了一套数据处理系统软件, 程序运行后, 界面清晰, 操作方便, 实现了对原始数据的保存、修改和结果输出。已用于高硅高铜系铸造铝合金光谱电极标准物质研制中的数据处理, 并取得了良好效果。

本系统采用自顶向下的结构化程序设计方法, 将所涉及的项目逐条分类、菜单显示明确, 用户不需任何专门的培训即可操作。系统基于 DOS 的汉字平台, 不需其它数据库系统软件的支持。系统框图如图1所示。

本文就其编程的数学模型、程序特点进行介绍。

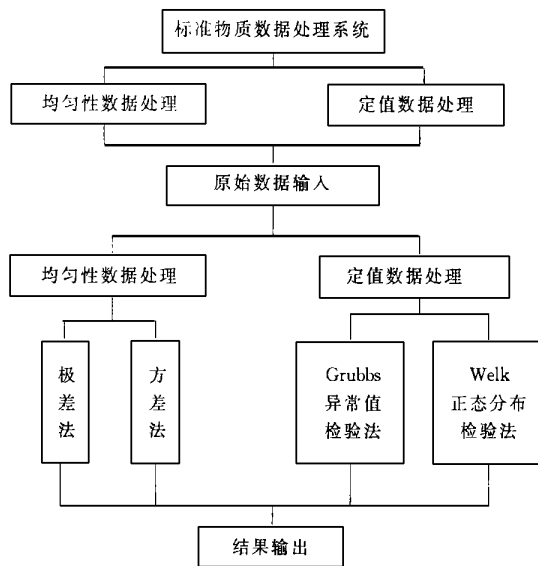


图1 系统框图

Fig. 1 Draft of the system

## 2 数学模型

### 2.1 均匀性检查数据处理系统

对某一标准物质均匀性检查数据的处理方式有两种, 分别是推荐使用极差分析法和方差分析法。极差法的特点是计算简单, 但对原始数据提供的信息利用不够充分, 而方差法正好相反。其原理如下:

对某一样品进行均匀性检查, 得到以下各组数据:

测定值

平均值

$x_{11}, x_{12}, x_{13}, \dots, x_{1n}$	$\bar{x}_1$
$x_{21}, x_{22}, x_{23}, \dots, x_{2n}$	$\bar{x}_2$
$\dots$	$\dots$
$x_{m1}, x_{m2}, x_{m3}, \dots, x_{mn}$	$\bar{x}_m$

总平均值为  $\bar{\bar{x}}$ 。

2.1.1 极差分析法

(1) 计算组内极差平均值

$$r = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (x_{imax} - x_{imin})$$

(2) 计算检验量  $R_0 = A \cdot r$ ，其中  $A$  为表中查到的 界值因子。

(3) 计算组间平均值的极差  $R = \bar{x}_{max} - \bar{x}_{min}$ 。

(4) 结果判断: 若  $R \leq R_0$ ，则总体均匀，否则总体不均匀。

2.1.2 方差分析法

(1) 计算组间平方和  $Q_1$ 与组内平方和  $Q_2$

$$Q_1 = \sum_{i=1}^m n (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$$

$$Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

(2) 计算组间方差  $S_1^2$ 与组内方差  $S_2^2$ :

$$S_1^2 = Q_1 / V_1$$
其中  $V_1 = m - 1$  为  $Q_1$ 的自由度。

$$S_2^2 = Q_2 / V_2$$
其中  $V_2 = m (n - 1)$  为  $Q_2$ 的自由度。

(3) 计算统计检验量  $F$ ， $F = S_2^2 / S_1^2$ 。

(4) 结果判断: 若  $F \leq F_{表}$  ( $F_{表}$  为查表得到的临界值)，则总体均匀， 否则总体不均匀。

2.2 定值数据处理系统

对于标准物质的定值, 一般要求不少于六个试验室单独进行分析, 每个试验室报出四个数据, 注明所用的分析方法。

对某一元素，不同的试验室分析结果如下:

试验室代号	测定值	平均值	方法代号
1	$x_{11}, x_{12}, x_{13}, \dots, x_{1n}$	$\bar{x}_1$	$a_1$
2	$x_{21}, x_{22}, x_{23}, \dots, x_{2n}$	$\bar{x}_2$	$a_2$
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
$m$	$x_{m1}, x_{m2}, x_{m3}, \dots, x_{mn}$	$\bar{x}_m$	$a_m$

总平均值为  $\bar{\bar{x}}$ ，标准偏差为  $S$ 。

检验的方法, 按国标要求需进行可疑值检验和正态分布检验，一般推荐使用 Grubbs 法检验可疑值, 用 Welk 法进行正态分布检验。

2.2.1 Grubbs 法检验可疑值

(1) 将各试验室的平均值按由小到大的顺序排列。

(2) 计算最大值和最小值的统计检验量

$$G_{max} = (\bar{x}_{max} - \bar{\bar{x}}) / S \quad G_{min} = (\bar{\bar{x}} - \bar{x}_{min}) / S$$

(3) 根据显著性水平，查出 临界值  $G_{\alpha}$ 。

(4) 若统计检验量大于临界值，则最大或最小值为可疑值，应剔除，否则无可疑值。

2.2.2 Welk 正态分布检验

(1) 将各试验室的平均值按由小到大的顺序排列。

(2) 按下式计算检验统计量:

$$W = \frac{\sum_{i=1}^l \alpha_{lm} (\bar{x}_{m+l-i} - \bar{x}_i)^2}{n \sum_{j=1}^n (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2}$$

式中: 当  $m$  为偶数时,  $l = n / 2$ ; 当  $m$  为奇数时,  $l = (n - 1) / 2$ ;  $\alpha_{lm}$  为计算统计量必须的系数。

(3) 根据显著性水平查出临界值  $W_{\alpha}$ 。

(4) 若  $W \leq W_{\alpha}$  表示各测量值服从正态分布，否则表示各测量值不服从正态分布，各试验室之间存在系统误差。

3 数据录入系统

文中所设计的系统将原始数据和参数分别存储, 建立数据库，便于查询和修改，其程序流程图如图2所示。

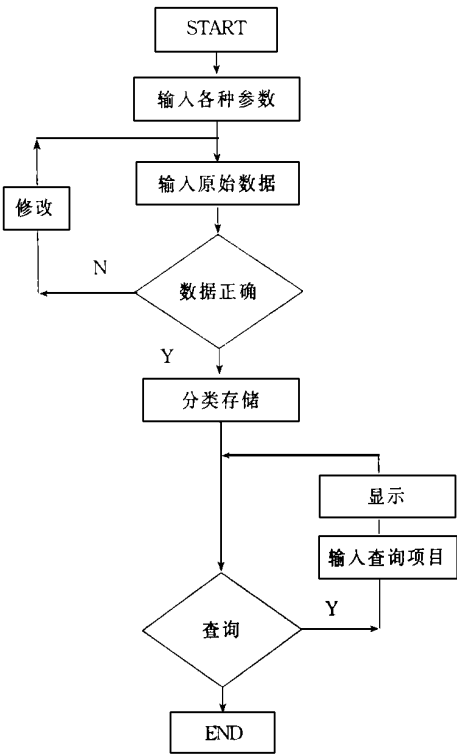


图2 数据录入流程图

Fig. 2 Flow chart of entering data

程序运行后，根据界面的提示，首先输入测定样品的炉号、测定组数、每组测定次数、元素符号等，然后可一次或数次输完数据。

4 数据处理系统

根据以上所建立的数学模型，程序的流程图如图3所示。

在运行结果中含有标准物质名称、炉次、元素、各组平均值、总平均值、标准偏差、相对标准偏差、组内极差、组间极差、组间平方和、组内平方和、计算出的检验量及结论，数据齐全，为标准物质的鉴定提供了有价值的判断依据。

程序设计中，有效数字的处理按国家有关标准的要求进行，使数字的取舍更为科学、合理，而且消除了手工计算时对中间数字的取舍而造成的误差。

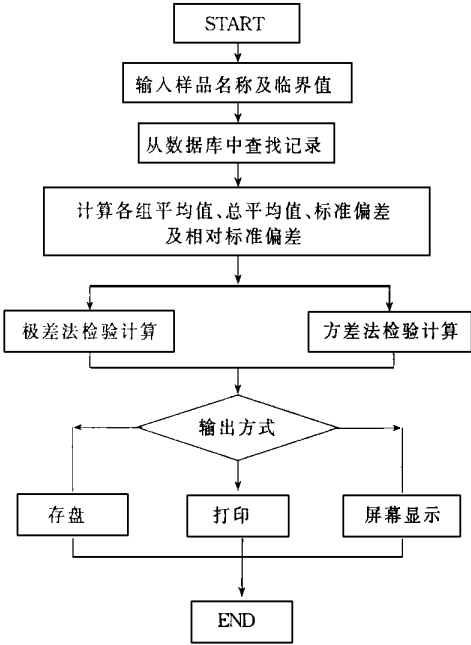


图3 数据处理系统流程图

Fig. 3 Flow chart of system data dealing

5 应用实例

该系统用于高硅高铜系铸造铝合金光谱电极标准物质研制的数据处理，均匀性检查数据和定值数据处理结果如表1和表2所示。

从表1和表2 可以看出：程序运行后，提供了丰富的数据，可根据需要在中文系统下进行编辑，以满足不同的需要。

表1 均匀性检查数据处理结果

Table 1 The data processing results of homogeneity

高硅高铜系铸造铝合金（第4炉）				Si（wt%）			
原始数据							
M / N	1	2	平均值	M / N	1	2	平均值
1	4.494	4.495	4.495	10	4.417	4.497	4.457
2	4.452	4.466	4.459	11	4.410	4.385	4.398
3	4.440	4.390	4.415	12	4.462	4.371	4.417
4	4.517	4.379	4.448	13	4.383	4.430	4.407
5	4.470	4.390	4.430	14	4.452	4.585	4.519
6	4.431	4.521	4.476	15	4.480	4.557	4.519
7	4.369	4.477	4.423	16	4.337	4.594	4.466
8	4.442	4.413	4.428	17	4.405	4.552	4.479
9	4.435	4.385	4.410	18	4.570	4.498	4.534
$\bar{X}=4.454$ $S=0.0662$ $RSD=1.49$							
F-检验	$Q_1=0.060476$ $Q_2=0.092615$						
	$F_{计}=0.691$ $F_{表}=2.262$						
	结论：均匀						
R-检验	$r=0.083$ $R=0.136$ $A_{计}=0.610$ $A_{表}=3.566$						
	结论：均匀						

表2 定值数据处理结果

Table 2 The data processing results of certificate

高硅高铜系铸造铝合金（第4炉）						Si（wt%）
试验室代号	测定值				平均值	分析方法代号
1	4.602	4.605	4.564	4.565	4.5840	101
2	4.721	4.735	4.716	4.679	4.7128	102
3	4.599	4.617	4.604	4.654	4.6185	102
4	4.613	4.697	4.760	4.764	4.7085	101
5	4.763	4.740	4.740	4.788	4.7578	103
6	4.722	4.770	4.763	4.808	4.7658	102
7	4.737	4.722	4.720	4.740	4.7298	103
8	4.822	4.637	4.843	4.889	4.7978	102
总平均值 4.7093						标准偏差 0.0735
夏皮罗-威尔克检验	临界值 0.818		计算值 0.912			
	结论：正态分布					
Grubbs 检验	临界值 2.032		G <sub>max</sub> = 1.204		结论：无可疑值	
			G <sub>min</sub> = 1.705		结论：无可疑值	
标准值 4.709		标准偏差 0.074		n= 32		

素也易损失。由表3可知，Li、Mg 等元素的蒸汽压均较高，所以真空精炼时易损失。Mg 的蒸汽压较Li 高，故高真空下 Mg 的损失较 Li 大。

表3 Al-Li 合金各元素800 的饱和蒸汽压<sup>[5]</sup>

Table 3 Saturation vapour pressure of elements of Al-Li alloy at 800

元素	Al (l)	Li (l)	Mg (l)	Na (l)	K (l)
P <sub>i</sub> , MPa	2. 6× 10 <sup>-5</sup>	3. 4× 10 <sup>-4</sup>	4. 4× 10 <sup>-3</sup>	4. 4× 10 <sup>-2</sup>	1. 4× 10 <sup>-2</sup>

元素的损失除蒸发损失外，还与元素的化学活性、熔炼温度等有关。在高真空的条件下，元素损失以蒸发为主；但在低真空的条件下，则以氧化损失为主。在真空度为1000Pa 时 Mg 元素基本不损失，而 Li 略有损失。这是因为 Li 的化学活性高，易发生氧化烧损的缘故。此外，真空精炼不仅可以降低氢含量，还可以有效去除 Al-Li 合金中 Na、K 杂质含量。本文在100Pa 的真空度下，真空精炼10min，Na+ K 的含量由17. 61× 10<sup>-6</sup> 降到5. 35× 10<sup>-6</sup>。

4 结论

(1) 真空精炼可将 Al-Li 合金中的的氢含量由1~ 2× 10<sup>-6</sup> 降到0. 1× 10<sup>-6</sup> 左右。除氢速度与真空度、真空精炼时间有关。在本研究的试验条件下，若将合金中的氢含量稳定在0. 1× 10<sup>-6</sup> 左右，真空精炼的真空度为100, 300, 500, 1000Pa 时，处理时间分别为5, 10, 15, 20min。

(2) 真空精炼过程中，Al-Li 合金中的主要元素

\* \* \* \* \*

( 上接第25页)

6 程序说明

- (1) 本程序为模块化结构，便于维护、修改。全部系统可存储于一张3. 5英寸的软盘内，而且对计算机无特殊要求，只需 DOS 汉字平台支持即可运行，操作简便。
- (2) 为了防止程序运行时“崩溃”，采取了“错误陷阱”的处理方式，发生错误不会退出，而回到出现错误之处，重新运行。
- (3) 输出结果的形式多样，既可直接打印输出、屏幕显示，也可存盘，随时可供调用和打印。
- (4) 在本程序中，数据的取舍完全按国标处理，使数

Mg、Li 等易蒸发损失。真空度为1000Pa 以上时，Mg 的蒸发损失较 Li 高。

(3) 结合真空除氢效果与元素蒸发损失，在 Al-Li 合金的生产控制中，将氢含量控制在0. 2× 10<sup>-6</sup> 以下，则 Al-Li 合金真空精炼的真空度为300Pa 以上时，处理时间为5min；真空度为500~ 1000Pa 时，处理时间以10~ 15min 为宜。

参考文献

1 E. Quadrini, P Menguci. Influence of Microstructure on the Hydrogen Embrittlement of Al-Li-Cu-Mg-Zr Alloys. J. Mat. Sci. , 1992, 27: 1391  
2 S. S. Kim, E. W. Lee, K. S. Shim. Effect of Cathodic Hydrogen Charging on Tensile Properties. Scripta Metall, 1988, 22: 1831~ 1834  
3 焦成革, 于桂复, 刘伯操等. 铝锂合金中的氢和氢脆. 航空材料学报, 1995, 2: 57~ 62  
4 程兰征, 韩世纲. 物理化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1981  
5 季道馨, 田世兴. 铝-锂合金的真空熔炼. 航空学报, 1980, 2: 69~ 75

稿件收到日期: 1998. 4. 26

熊艳才, 男, 1966年9月生, 高级工程师, 在北京航空材料研究院从事铝合金研究. 联系地址: 北京市81信箱2分箱( 邮编100095)

据的取舍更为合理、科学。

参考文献

1 JJG 1006- 94, 一级标准物质技术规范  
2 GB/T 15000- 94, 标准样品工作导则  
3 YB/T 083- 96, 冶金分析用标准样品技术规范  
4 秦建侯等. 分析实验室, 1988, 7: 9~ 12  
5 王咏等. 冶金分析, 1998, 18 (1): 41

稿件收到日期: 1998. 6. 10

董天祥, 男, 1963年9月出生, 1987年7月毕业于北京大学化学系, 主要从事金属材料成分技术研究. 联系地址: 北京市81号信箱19分箱 (邮编100095)。