

Some New Understandings on Spectrophotometry

Bingjian Yuan, Ping Ren

State Owned Plant No.5409, Yuncheng Shanxi
Email: yuanbingjian55@sina.com

Received: May 7th, 2019; accepted: May 23rd, 2019; published: May 30th, 2019

Abstract

Taking the spectrophotometric determination of manganese in carbon steel, high manganese steel and ferromanganese as an example, seven new understandings of photometry are introduced under the condition of strictly following the “precision rule”, *i.e.* “to maintain infection consistency of each factor for each sample (including standard sample) in the same measurement series”: 1) The “calibration curve” interval of the method is actually the domain of the incident light. In this interval, the difference ΔA of absorbance is proportional to the difference ΔC of the matter that absorbs light: $\Delta A = K\Delta C$, not $A = KC$; 2) The reason for the discrepancy between the photometric method and Lambert-Beer’s law is not the “non-monochromaticity” of incident light. Photometer should not pursue the monochromaticity of incident light, which should adopt the “non-monochromatic” incident light to improve its sensitivity. 3) The relative error of spectrophotometric results is independent of the transmittance, and the relative error of the optimum measurement range will not be 1%. 4) Within the “calibration curve” of the method, all the sample content and its absorbance coordinate points (C , A) will inevitably fall on the same line of $\Delta A = K\Delta C$. Therefore, the connection between the upper and lower coordinate points of the standard sample is the “determination line” of the sample content, without the need to draw “calibration curve” with multi-standard samples. 5) The “absorption band” is the reflect of quantized absorption of different quantum levels in the ground state of chemicals, so its different wavelengths can be used to determine the content of related matter, not just its peak value. 6) The content range given by each method is actually the absorbance range of the incident light with the corresponding content. Samples with different contents can be determined by the original method as long as they are made into samples within the range of incident light absorbance. 7) The uncertainty of photometric determination results: $U_{95} = 0.67R/\sqrt{n}$ 、 $k_p = 2$ 、 $U_{99} = R/\sqrt{n}$ 、 $k_p = 3$ (R is sample range, n is sample capacity), which are simple, clear and realistic. The new understanding simplifies the operation and uncertainty evaluation of spectrophotometry, expands the determination content of spectrophotometry to any content, and provides a new idea for the development of photometer.

Keywords

Absorption Band, Beam, Quantization, Absorbance, Domain

对光度法的几点新认识

袁秉鉴, 任屏

国营5409厂, 山西 运城
Email: yuanbingjian55@sina.com

收稿日期: 2019年5月7日; 录用日期: 2019年5月23日; 发布日期: 2019年5月30日

摘要

以碳钢、高锰钢、锰铁中锰的高锰酸光度法测定为例, 介绍了在严格遵循“精密度法则”, 即“保持影响测量的各因素对同一测定系列各个样品(包括标准样品)影响的一致性”条件下, 对光度法的7点新认识: 1) 方法的“校准曲线”区间, 实际就是入射光的值域区间。在此区间内, 吸光度改变量 ΔA 与吸光物质含量的改变量 ΔC 成正比: $\Delta A = K\Delta C$, 而不是 $A = KC$; 2) 造成光度法实际与朗伯-比尔定律不符的原因, 不是入射光的“非单色性”。光度计不应追求入射光的单色性, 反而应采用“非单色性”的入射光, 以提它的测定灵敏度; 3) 光度法测定结果的相对误差与透光率无关, 最佳测定范围的相对误差不会是1%; 4) 在方法的“校准曲线”范围内, 所有样品含量和它吸光度的坐标点 (C, A) , 都必然会落在同一 $\Delta A = K\Delta C$ 的直线上。所以, 标准样品上、下限两个坐标点的连线, 即是样品含量的“测定线”, 而无需采用多标准样品绘制“校准曲线”; 5) “吸收谱带”是化学物质基态内不同量子能级量子化吸收的反映, 所以它的不同波长都可用于相关物质含量的测定, 并不只是它的峰值; 6) 每个方法所给定的含量范围, 实际是相应含量入射光的吸光度范围。不同含量的样品, 只要制成入射光吸光度范围的样品, 都可以用原方法实施测定; 7) 光度法测定结果的不确定度: $U_{95} = 0.67R/\sqrt{n}$ 、 $k_p = 2$, $U_{99} = R/\sqrt{n}$ 、 $k_p = 3$ (R 是样本极差, n 是样本容量), 简明而切合实际。新认识简化了光度法的操作和不确定度评定, 并把光度法的测定含量扩大至任意含量, 同时也为光度计研制提供了新思路。

关键词

吸收谱带, 光束, 量子化, 吸光度, 值域

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

迄今人们依然认为, 1) 光度法的理论基础是朗伯-比尔定律; 2) 入射光的“非单色性”造成了光度法实际与朗伯-比尔定律的不符; 3) 根据朗伯-比尔定律的微分法, 断定光度法测定结果的相对误差 $\Delta C/C = 0.4343\Delta T/T \lg T$, 最佳测定范围为1% [1] [2] [3] [4] [5]; 4) 为了保证测定结果可靠, 在实际光度法中都采用多个标准样品绘制“校准曲线” [6] [7] [8] [9] [10]; 5) 每个方法的入射光都应是“吸收谱带”的峰值 [11]; 6) 方法的测定含量范围也必须是方法给定的。7) 测定结果的不确定度评定, 只能采用“合成法”。而作者在严格遵循“精密度法则”, 即“保持影响测量各因素对同一测定系列各个样品影响的一致性”条件下, 却有了全然不同的新认识。现以高锰酸光度法对碳钢、高锰钢、锰铁中锰的测定为例, 做详细论述。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器与试剂

分光光度计: 721 型, 中国上海精密仪器仪表有限公司; HCA (滤光片)分析仪: 无锡市高速分析仪器厂; 硝酸溶液(体积比): $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:4$; 硫 - 磷混酸(体积比): 硫酸:磷酸:水 = 1:1:2; 过硫酸铵溶液(质量比): 5%过硫酸铵水溶液(现用现配); 硝酸银溶液(质量比): 1%。10 g 硝酸银溶于 1000 mL 蒸馏水, 加 20 mL 硝酸; 实验用水: 必须为蒸馏水; 实验所用试剂均为分析纯。

2.2. 实验条件

遵循“精密度法则”, 即“保持影响测量各因素对同一测定系列各个样品(包括标准样品)影响的一致性”, 是对光度法新认识的必要条件。影响光度法测定的有人、机、料、法、环 5 大因素, 控制它们的一致性的具体细节分述如下。

2.2.1. 人的因素控制

同一测量系列所有样品的测量过程(如称量, 溶样, 定容等等)可以多人协作, 但同一测定系列的同一程序(如称量或溶样等), 必须由同一计量合格人员按照同一方式实施;

2.2.2. 机械因素的控制

光度法应用的机械主要有天平、器皿、光度计。同一测量系列样品的称量, 必须用同一天平的同一样程、同一状态进行称量; 同一测量系列的同一容量, 必须用同一器皿按照同一方式实施计量; 同一测量系列的吸光度测定, 必须用同一比色皿在光度计的同一样态测定;

2.2.3. 物料因素的控制

光度法的物料主要是样品、化学试剂和溶剂。同一测量系列的样品、试剂必须是同一原装, 溶剂必须是同一原装试剂的同一批次配制;

2.2.4. 环境因素的控制

影响光度法的环境因素主要是温度和时间。本实验显色在一定温度范围的水浴中摇动加热一定时间, 然后流水冷却至室温后定容、放置, 并在一定时间内完成测定。

2.3. 实验方法

2.3.1. 碳钢中锰的测定

称取样品 0.2000 g 置于 200 mL 锥形瓶中, 加硝酸溶液 30 mL, 加热, 赶走氮的氧化物。样品溶解后, 流水冷却至室温, 在 100 mL 容量瓶中加水定容, 作为样品“母液”。用 10 mL 刻度移液管移取“母液” 10 mL, 置于 200 mL 锥形瓶中。用 5 mL 刻度移液管分别加入硝酸银溶液、过硫酸铵溶液各 5 mL。在 $80^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 水浴中摇动加热 40 s, 取出, 流水冷却至室温。30 min 内, 用 1 cm 比色皿, 以水作参比, 520 nm 处测定吸光度。

2.3.2. 高锰钢中锰的测定

称取样品 0.2000 g 置于 200 mL 锥形瓶中, 如上法制备成“母液” 100 mL。用 10 mL 刻度移液管移取“母液” 10 mL, 置于 100 mL 容量瓶中, 加硝酸溶液 30 mL, 并加水定容, 作为样品“待测液”。用 10 mL 刻度移液管移取“待测液” 10 mL 置于 200 mL 锥形瓶中, 按照 2.3.1 方法显色, 并测定吸光度。

2.3.3. 锰铁中锰的测定

称取样品 0.2000 g 置于 200 mL 锥形瓶中, 加硫 - 磷混酸 20 mL, 加热, 滴加硝酸破坏碳化物。样品

溶解后, 流水冷却至室温, 在 100 mL 容量瓶中加水定容, 作为样品“母液”。用 2 mL 刻度移液管移取“母液” 2 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加硝酸溶液 30 mL, 加水定容, 作为样品“待测液”。用 10 mL 刻度移液管移取“待测液” 10 mL 置于 200 mL 锥形瓶中, 按照 2.3.1 方法显色, 并测定吸光度。

3. 结果与讨论

3.1. “化学物质吸光规律”

选择 7 个碳钢标准样品, 其含锰量(%)分别为: 0.19、0.48、0.77、0.96、1.40、1.78、2.02, 在严格遵循“精密度法则”条件下, 按照本文 2.3.1 方法测定吸光度, 结果见表 1。

Table 1. Absorption of manganese standard sample at 520 nm

表 1. Mn 标准样品 520 nm 的吸光度

含量 C(%)	0.19	0.48	0.77	0.96	1.40	1.78	2.02
吸光度 A	0.114	0.235	0.350	0.428	0.608	0.760	0.860

根据表 1 数据绘制“校准曲线”(图 1)

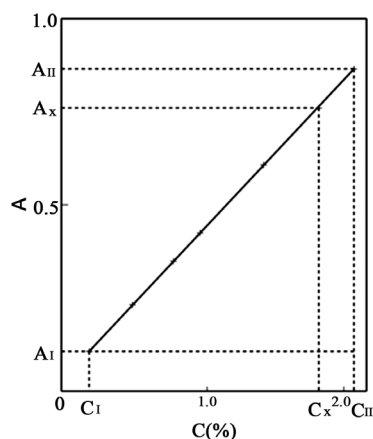


Figure 1. Calibration curve of Mn

图 1. 锰的“校准曲线”

从图 1 可以看出, 在入射光值域(0.11~0.86)内, 所有样品的含量、吸光度的坐标点(C, A)都落在同一直线上, 其方程是“两点式”:

$$(A_x - A_1)/(A_{II} - A_1) = (C_x - C_1)/(C_{II} - C_1) \quad (1)$$

根据图 1, 直线方程同样可是如下形式:

$$A_{II} - A_1 = k(C_{II} - C_1) \quad (2)$$

以吸光度改变量 ΔA 、样品含量改变量 ΔC 分别替代 $(A_{II} - A_1)$ 、 $(C_{II} - C_1)$, 式(2)可简化为:

$$\Delta A = k\Delta C \quad (3)$$

式(3)与 $A = kC$ 不同, 这正是朗伯 - 比尔定律与光度法实际不符的根本原因。

它表明, 在严格遵循“精密度法则”条件下, “在入射光值域内, 吸光度改变量 ΔA 与吸光物质含量的改变量 ΔC 成正比: $\Delta A = K\Delta C$ 。”我们称这一规律为“化学物质吸光规律”。这一规律的存在, 决定了在入射光值域内的所有样品的坐标点(C, A)都会落在同一 $\Delta A = k\Delta C$ 的直线上, 所以上、下限两个标

准样品的坐标点 (C_{II}, A_{II}) 、 (C_I, A_I) 连线, 即是样品含量 C_x 的“测定线”, 无需再绘制“多点校准曲线”。样品含量 C_x 既可根据吸光度 A_x , 在“正比测定线”上查找, 也可通过仪器根据下式直接数字显示结果:

$$C_x = [(A_x - A_I)(C_{II} - C_I)/(A_{II} - A_I)] + C_I \quad (4)$$

如: 求吸光度 $A_x = 0.760$ 对应的锰含量 C_x 。

从“测定线”上查 0.760 相对应的锰含量是 1.78%。仪器根据式(4)将 $A_x = 0.760$ 、 $A_I = 0.114$ 、 $C_{II} = 2.02$ 、 $C_I = 0.19$ 、 $A_{II} = 0.860$ 、 $A_I = 0.114$ 代入式(4)显示样品锰含量:

$$C_x = (1.182/0.746) + 0.19 = 1.774(\%)$$

表明式(4)与“正比测定线”是等效的。

3.2. 吸收谱带内的光具有加合性

迄今, 人们都认为, 是入射光的非单色性导致了光度法实际与朗伯-比尔定律的不符, 实际上吸收带是化学物质基态不同量子能级量子化吸收的体现, 它的各个光束都可用于相关物质含量的测定。它们的非单色性不仅不会对它们测定相关物质含量产生负面影响, 反而会提高它们的测定灵敏度。表 2 是同一高锰钢比色系列, 在 721 分光光度计和 HCA 三元素分析仪同一 530 nm 处测得的吸光度。

Table 2. Absorption of the same series of high manganese steel at 530 nm of different photometers

表 2. 同一高锰钢测定系列在不同光度计 530 nm 处的吸光度

高锰钢标准样品的锰含量	11.14%	14.42%	17.42%
721 分光光度计 530 nm 吸光度	0.524	0.668	0.803
HCA 三元素分析仪 530 nm 吸光度	0.962	1.233	1.484

表 2 中的数据表明, 两组测定结果均服从 $\Delta A = k\Delta C$, 但由于 HCA 是滤光片光度计, 它的 530 nm 光束比 721 的 530 nm 光束宽, 所以同是 530 nm, 但吸光度却比 721 高出了近一倍。表明吸收谱带内光束愈宽, 测定灵敏度愈高。同时也表明光度计不应追求入射光的“单色性”, 反而应当采用“非单色性”入射光, 以提高它的灵敏度。

3.3. 光度法测定结果的相对误差

任何物理量的测定结果都是一个随机数, 从朗伯-比尔定律的微分法, 推导出光度法测定结果的相对误差的数学模型: $\Delta C/C = 0.4343\Delta T/T \lg T$, 是不科学的。

我们在 721 光度计的 520 nm 处, 对同一碳钢锰的测定系列中, 透光率 $T \approx 0.695$ 含锰 0.29% 和透光率 $T \approx 0.174$ 含锰 1.78% 的两个样品, 分别实施了 9 次重复测定, 测定结果列于表 3:

Table 3. RSD of determination results of samples with different transmittance

表 3. 不同透光率样品测定结果的 RSD

含量	9 次测定结果									均值	RSD
0.29	0.30	0.28	0.29	0.28	0.29	0.29	0.30	0.29	0.28	0.289	2.7
1.78	1.79	1.78	1.77	1.78	1.77	1.78	1.77	1.79	1.78	1.789	0.74

根据相对误差数学模型, 透光率愈小相对误差应愈大, 但含量 1.78% 的透光率 0.174 远小于含量 0.29%

透光率 0.695, 而 1.78% 的相对误差 RSD 却仅是 0.29% 相对误差 RSD 的约 1/4, 充分证明, $\Delta C/C = 0.4343\Delta T/T \lg T$ 是不符合实际的。

3.4. 光度法的测定含量上、下限

实践证明, 每个光度法的测定含量上、下限, 实际都是相应含量吸光度的上、下限。不同含量的样品, 只要制成吸光度上、下限区间内的比色样品, 即可用原方法实施测定。如碳钢锰的高锰酸光度法, 测定含量上、下限的吸光度分别为 0.11~0.86, 要测定高锰钢、锰铁中的锰含量, 就只要将它们制成吸光度处于 0.11~0.86 的比色样品即可。

选含锰 11.14% 和 17.42% 两个高锰钢标准样品, 作为样品测定的下限和上限, 按照本文 2.3.2 高锰钢中锰的测定方法测定吸光度。两个标准样品的吸光度分别为 0.524、0.803, 都在原吸光度上、下限内。所以, 其上、下限两个标准样品坐标点(17.42, 0.803)和(11.14, 0.524)连线就是样品含量的“正比测定线”。从其上查找样品吸光度对应的锰含量即可, 结果列于表 4。

选含锰 65.67% 和 82.09% 两个标准样品, 作为锰铁中锰测定的下限和上限, 按照本文 2.3.3 锰铁中锰的测定方法测定吸光度。两个标准样品的吸光度分别为 0.570、0.712, 都在原方法吸光度上、下限内。其上、下限两个标准样品坐标点(65.67, 0.570)和(82.09, 0.712)连线就是样品的“正比测定线”。从其上查找样品吸光度对应的锰含量即可, 结果列于表 4。

Table 4. Determination results of high manganese steel and ferromanganese
表 4. 高锰钢、锰铁的测定结果

标称值(%)	九次重复测得值(%)									均值(%)	RSD(%)
14.25	14.20	14.10	14.20	14.20	14.30	14.30	14.40	14.30	14.40	14.27	0.70
73.88	73.60	73.50	73.50	74.10	74.10	74.20	73.80	73.60	73.80	73.80	0.37

高锰钢测定的允许误差为 $\pm 0.20\%$, 9 次测定结果, 最大误差为 $\pm 0.15\%$ 。锰铁测定允许误差为 $\pm 0.50\%$, 9 次测定结果, 最大误差为 0.40%, 它们的每一次测定结果的误差都 $< 1\%$, 表明“光度法测定结果最佳相对误差为 1%”也是不符合实际的。

3.5. 测定结果的不确定度评定

遵循“精密度法则”, 同一量值 μ 样本的各个测得值“如出一模”。中心极限定理表明, 同一量值 μ 的“大样本($n \rightarrow \infty$)”服从正态分布[12] [13], “小样本”容量愈大愈近似正态分布[13]。“规范”之 4.3.2.1 指出, 容量为 n 的“小样本”均值 \bar{X}' 的 A 类标准不确定度为:

$$u(\bar{X}') = S/\sqrt{n} \quad (5)$$

统计学指出, S/\sqrt{n} 是“小样本”均值 \bar{X}' 的实验标准差, 它表明 \bar{X}' 落在 $\mu \pm 2S/\sqrt{n}$ 和 $\mu \pm 3S/\sqrt{n}$ 两个区间的概率分别为 0.9545% 和 0.9973 [14] [15]。“规范”之 4.5.3 表明, 这两个区间的半宽度, 就分别是均值 \bar{X}' 的扩展不确定度 U_p :

$$U_{95} = 2S/\sqrt{n}, \quad k_p = 2 \quad (6)$$

$$U_{99} = 3S/\sqrt{n}, \quad k_p = 3 \quad (7)$$

S 是“小样本”各测得值的实验标准偏差。“小样本”近似正态分布, 所以 S 可按照极差法 $S = R/C$ 评估。根据“规范”要求, “小样本”容量应取 10, 则 $C \approx 3$, $S = R/3$ [16]。将 $S = R/3$ 代入式(2)、式

(3), 即可得到量值 μ “小样本” 均值 \bar{X}' 的扩展不确定度:

$$U_{95} = 0.67R/\sqrt{n}, \quad k_p = 2 \quad (8)$$

$$U_{99} = R/\sqrt{n}, \quad k_p = 3 \quad (9)$$

式(8)、式(9)表明, 均值 \bar{X}' 的不确定度与“小样本”极差成正比, 与“小样本”容量的平方根成反比, 符合客观实际, 具有普遍的适用性[17] [18]。

4. 结语

严格遵循“精密度法则”是光度法的新认识的必要条件, 文中表述的“精密度法则”实施细节, 是认识、应用、推广光度法的基础技术; 光度法的新认识, 简化了光度法的操作和不确定度的评定, 并把光度法的含量测定范围扩大到了任意含量, 还为光度计的研制提供了新的思路, 对光度法的应用和发展都具有一定的参考价值。

参考文献

- [1] 尚庆坤, 崔运成, 赫春香, 等. 分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 201-208.
- [2] 王玉枝, 张正奇, 宦双燕, 等. 分析化学(第三版)[M]. 北京: 科学出版社, 2016: 186-190.
- [3] 王文渊, 曲中堂. 分析化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 110-114.
- [4] 彭晓文, 程玉红. 分析化学[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2014: 126-130.
- [5] 王彤, 段春生. 分析化学(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2013: 237-244.
- [6] 钟国秀, 黄清华. 光度法快速测定铜合金中微量铝[J]. 化学分析计量, 2011, 20(5): 60-62.
- [7] 王冀艳, 刘勉, 赵晓亮, 等. 酸溶 - 苯基荧光酮光度法测定矿样中钼[J]. 冶金分析, 2017, 37(4): 48-51.
- [8] 王璇, 金涛, 王浩伟, 等. 紫外分光光度法测定聚硫密封胶中二氧化钛[J]. 化学分析计量, 2017, 26(4): 24-27.
- [9] 高立红, 周凯红, 王燕霞, 等. 硅钼蓝分光光度法测定氟化稀土中二氧化硅[J]. 冶金分析, 2017, 37(4): 57-61.
- [10] 邓军华, 王一凌, 亢德华, 等. 二氢替比林甲烷光度法测定含钛物料中二氧化钛[J]. 冶金分析, 2015, 35(10): 30-35.
- [11] 袁秉鉴. 高锰酸分光光度法的研究[J]. 化学分析计量, 2006, 15(2): 13-17.
- [12] 杨振明. 概率论(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 74.
- [13] 余君武, 肖艳清. 概率论与数理统计[M]. 北京: 理工大学出版社, 2009: 95.
- [14] 郑德如. 统计学[M]. 上海: 立信会计出版社, 1994: 174-177.
- [15] 林景星, 陈丹英. 计量基础知识(第二版)[M]. 北京: 中国计量出版社, 2008: 152-155.
- [16] JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].
- [17] 袁秉鉴. 光度法不确定度的数学模型[J]. 计量技术, 2010(1): 67-70.
- [18] 袁秉鉴. 重复测量结果的不确定度评定[J]. 中国计量, 2015(1): 89-90.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-1557, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aac@hanspub.org