

The Role of “Precision Rule” in Spectrophotometry

Bingjian Yuan

State Owned Plant No.5409, Yuncheng Shanxi
Email: yuanbingjinan55@sina.com

Received: Nov. 16th, 2019; accepted: Dec. 2nd, 2019; published: Dec. 9th, 2019

Abstract

Taking the determination of manganese in iron and steel as an example, this paper introduces the “precision rule”, *i.e.* “to maintain infection consistency of each factor for the each sample in the same measurement series”, which has two functions in photometry: 1) it makes the interference of various influencing factors on each sample in the same determination series tend to be the same, shows the true law of photometry, establishes the “two standard photometry”, establishes the theoretical basis for photometry to determine various contents, and changes the traditional concept; 2) It is the embodiment of normal distribution theory in photometry, which makes the measured values of samples approximate to normal distribution. Therefore, it is easy to find system errors and statistical outliers, to ensure the reliability of the measurement results, and to simplify the evaluation of uncertainty, to meet the requirements of JJF1059.1-2012 “Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement”.

Keywords

Spectrophotometry, Domain, Statistical Outlier, Maximum Residual Error, Uncertainty

“精密度法则”在分光光度法中的作用

袁秉鉴

国营5409厂，山西 运城
Email: yuanbingjinan55@sina.com

收稿日期：2019年11月16日；录用日期：2019年12月2日；发布日期：2019年12月9日

摘要

以钢铁中锰的测定为例，介绍“精密度法则”，即“保持影响测量各因素对同一测量系列中各个样品影响的一致性”，在光度法中的两大作用：1) 它使各种影响因素对于同一测定系列各个样品的干扰趋于一

致, 显出了光度法的真实规律, 确立了“两标准光度法”, 奠定了光度法测定各种含量的理论基础, 改变了传统观念; 2) 它是正态分布理论在光度法中的体现, 使样本测得值近似正态分布。不仅易于发现系统误差和统计离群值, 保证了测定结果的可靠性, 而且简化了不确定度评定, 满足了JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》的各项要求。

关键词

分光光度法, 值域, 统计离群值, 最大残差, 不确定度

Copyright © 2020 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

分光光度法是一种简单而科学的分析方法, 既可应用于无机领域又可应用于有机领域, 既可测定微量组分又可测定高含量, 并容易实现多组分的联测, 节能减排[1] [2]。但由于干扰因素多且复杂, 掩盖了它的真实规律, 致使人们长期坚守比尔定律, 而把它与光度法实际的不符, 归咎于入射光的非单色性[3] [4] [5] [6] [7]。在无法获得单色入射光的情况下, 实际工作采用多个标准绘制“校准曲线”[8] [9] [10] [11] [12], 造成了光度法测定含量有限、实施程序繁杂、环境污染严重。实践证明, “精密度法则”, 即“保持各影响因素对于同一测定系列各个样品影响的一致性”, 可使各种影响因素对同一测定系列各个样品的干扰趋于一致, 显示出光度法的真实规律, 展现出它在分析化学中无可替代的功能。本文以钢铁中锰的测定为例, 作详细介绍。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器及试剂

分光光度计: 721 型, 中国上海精密仪器仪表有限公司; 硝酸溶液(体积比): 硝酸:水 = 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%硝酸银水溶液, 1000 ml 加 20 ml 硝酸; 实验用水必须是蒸馏水; 试剂均为分析纯。

2.2. 实验方法

严格遵循“精密度法则”, 同一测定系列, 由同一人在同一天平称取试样 0.2000 g 置于 200 ml 锥形瓶, 加硝酸溶液 30 ml, 加热溶解, 赶去氮化物。取下, 流水冷却至室温。由同一人用同一 100 ml 容量瓶加水定容, 作为样品“母液”。由同一人用同一 10 ml 刻度移液管, 移取 10 ml “母液”置于 200 ml 锥形瓶。由同一人用同一 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℃~100℃水浴中摇动加热 40 s, 取出, 流水冷却至室温。30 min 内, 由同一人用同一 1 cm 比色皿, 以水作参比, 在 520 nm 不变动条件下测定 MnO_4^- 吸光度。

3. 结果与讨论

3.1. “精密度法则”在光度法中的作用

实践证明, 光度法测定中的人员、器械、物料、方法、环境都会严重影响它的测定结果, 错乱光度法的真实规律。只有严格遵循“精密度法则”, 即严格保持各干扰因素在同一测定系列各个样品(包括标

准样品)的制备和测定中的同一性[13],才能显现光度法的真实规律。同时,它是正态分布理论在光度法中的具体体现,使光度法的样本测得值近似正态分布,不仅易于发现系统误差和统计离群值,保证了测定结果的可靠性,而且简化了结果的不确定度评定,确立了不确定度的测量模型。

3.2. 化学物质吸光规律

选取多个碳钢标准样品,在严格遵循“精密度法则”条件下,按照本文 2.2 的方法,测定 MnO_4^- 的吸光度。测定结果列于表 1。

Table 1. Absorption of manganese standard sample at 520 nm

表 1. 锰标准样品 520 nm 的吸光度

| 标准含量 C (%) | 0.19 | 0.48 | 0.77 | 0.96 | 1.40 | 1.78 | 2.02 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 520 nm 吸光度 A | 0.114 | 0.235 | 0.350 | 0.428 | 0.608 | 0.760 | 0.860 |

根据表 1 数据,绘制锰的“校准曲线”(图 1)。从图 1 可以看出,在入射光 520 nm 值域(0.10~0.86)内,所有样品的含量和吸光度的坐标点(C, A)都落在同一“校准曲线”上。曲线方程是“两点式”:

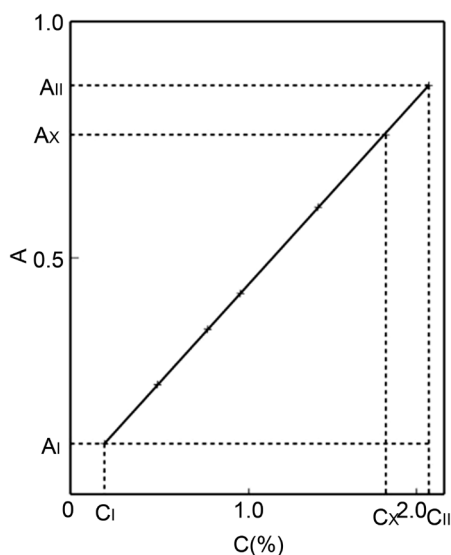


Figure 1. “Calibration curve” of Manganese

图 1. 锰的“校准曲线”

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

从图 1 可知,曲线的方程可以有如下形式:

$$A_{II} - A_I = k(C_{II} - C_I) \quad (2)$$

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

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

式(3)表明,“在入射光值域内,化学物质的吸光度改变量 ΔA 与其相应的含量改变量 ΔC 成正比: $\Delta A = k\Delta C$ ”。我们称它为“化学物质吸光规律”。

“化学物质吸光规律”的存在,决定了入射光值域上、下限两个标准样品的坐标点连接线,即可作为

样品含量的“测定线”，从而确立了“两标准光度法”，无需采用多个标准样品绘制“校准曲线”，因为“测定线”和“校准曲线”处于同一 $\Delta A = k\Delta C$ 的直线上。吸光度 A_x 对应的样品含量 C_x ，既可从“测定线”上查得，也可根据如下公式获得：

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

比如，样品 $A_x = 0.428$ 的相应含量，从“测定线”上查得是 0.96%，将 $A_x = 0.428$ 、 $A_I = 0.114$ 、 $C_{II} = 2.02\%$ 、 $C_I = 0.19\%$ 、 $A_{II} = 0.860$ 代入式(4)，得到的含量同样是 0.96%：

$$C_x = [(0.614)(1.83)/(0.746)] + 0.19 = 0.770 + 0.19 = 0.96(\%)$$

上述事实表明“测定线”与式(4)是等效的，它们都是“化学物质吸光规律”的具体体现。但“校准曲线”(“测定线”)却与比尔定律不符，比如，“测定线”上吸光度 $A_x = 0.428$ 的相应含量是 0.96%，而按照比尔定律，若以含量 0.19%、吸光度 0.114 作标准，则 $A_x = 0.428$ 的相应含量为 0.71%；若以 0.77%、吸光度 0.350 作标准，则其含量为 0.94%；若以 1.40%、吸光度 0.608 作标准，则其含量又为 0.99%；若以 2.02%、吸光度 0.860 作标准，又成为 1.01%。可见，按照比尔定律，只有用含量与样品逼近的标准样品进行换算，如 0.77% 或 1.40%，才可得到较为接近样品实际含量的结果，而以与样品含量相差较大的标准换算，则两者含量相差越大，得到样品结果的系统误差也越大，这是采用比尔定律造成测定结果带有系统误差的根本原因(见本文 3.4 中的实例)。所以，认为光度法在“校准曲线”范围内符合比尔定律的观点仍然是错误的。

“化学物质吸光规律”不仅使光度法的实际操作得以简化，更重要的是，它奠定了光度法测定各种含量的理论基础，因为 $\Delta A = k\Delta C$ 中的含量改变量 ΔC ，既可是痕量的改变量，也可是高含量的改变量。

3.3. “精密度法则”是正态分布理论在光度法中的具体体现

中心极限定理表明，如果受一系列独立因素影响的随机变量 X_i 的变化，对其总和的影响“都很微小”，则 X_i 的分布极限是正态分布[14] [15]。也就是当 $n \rightarrow \infty$ 时，量值 μ 样本的测得值 X_i 是正态分布。尽管影响光度法的“人员、器械、物料、方法、环境”等因素千差万别，但只要在量值 μ 样本的各个观察值 X_i 的制备和测试过程，都严格遵循“精密度法则”，则各个观察值 X_i 就会“如出一模”，它们各自的变化对其总和的影响就必然“都很微小”，所以它们的“大样本($n \rightarrow \infty$)”就是正态分布。统计学又证明这时， $n > 5$ 的“小样本”近似正态分布，而且容量越大越近似正态分布[16]。

3.4. “小样本”中系统误差的排除

实践证明，由于采用标准样品与被测样品含量的差异，按照比尔定律求得结果，常常含有系统误差。比如碳钢中锰的 9 个重复测定结果(%)：0.68、0.69、0.68、0.67、0.69、0.71、0.72、0.69、0.70，就含有系统误差。因为遵循“精密度法则”的样本测得值近似正态分布，也就是测得值以均值为中心近似均称分布。比如，表 2 “两标准光度法”锰、硅、磷的 10 个测得值[17]，它们的分布都基本均称。而上述 9 个测得值，6 个 ≥ 0.69 ，3 个 < 0.69 ，分布明显不均称，表明有系统误差。根据“两标准光度法”会消除系统误差的事实，采用“两标准光度法”对其重新确定(%)：0.66、0.66、0.67、0.66、0.67、0.66、0.68、0.67、0.73，其中 ≥ 0.67 的是 5 个， < 0.67 的是 4 个，基本均称。实践证明，不经过系统误差排除，测定结果常常会是错误的[18]，本例排除前均值为 0.69%，排除后为 0.67%，两者显然不同。

3.5. “小样本”中统计离群值的排除

“小样本”测得值中常常存在异常数据，即统计离群值，它们会严重影响结果的可靠性。“小样本”近似正态分布，为发现统计离群值提供了条件。因为正态分布的样本均值 \bar{X}' ，会因测得值的不同而在极

差中心的左右摆动,所以含最大残差 E_R 的测得值,必然处于极差 R 与 $0.5R$ 之间。我们采用“折半法”,在 $n = 5 \sim 10$ 的“小样本”中,对其测得值进行选择,使超出 $(\bar{X}' \pm E_R)$ 的测得值,即为 GB/T4883-2008 中格拉布斯法的“统计离群值”[19]。经过大量统计归纳,我们确定 $E_R = 0.65R$,即超出 $(\bar{X}' \pm 0.65R)$ 的测得值,就是应剔除的统计离群值。上述 3.4 中不含系统误差的 9 个测得值(%): 0.66、0.66、0.67、0.66、0.67、0.66、0.68、0.67、0.73, $\bar{X}' = 0.67\%$, $R = 0.07\%$ 。它们的 $(\bar{X}' \pm 0.65R)$ 区间: 0.62%~0.72%,测得值 0.73% 超出了该区间,所以是个应当剔除的统计离群值。清除 0.73% 后 $\bar{X}' = 0.67\%$ 既不含系统误差,也不含统计离群值,所以是可靠的。虽然清除 0.73% 前后的均值依然是 0.67%,这并不表明这一清除没有必要,因为清除前的极差 $R = 0.07\%$,清除后的极差 $R = 0.02\%$ 。前者 $U_{95} = 0.02\%$,测定结果为 $(0.67 \pm 0.02)\%$, $k_p = 2$; 后者 $U_{95} = 0.01\%$,测定结果为 $(0.67 \pm 0.01)\%$, $k_p = 2$ 。两个结果的不确定度差了一倍,表明只有排除了系统误差和统计离群值的结果才是真实可靠的。比如表 2 中“两标准光度法”锰、硅、磷的测得值,既排除了系统误差,同时又排除了统计离群值,所以它们才是真实可靠的[17]。

Table 2. Determination results of “two standard photometry” for manganese, silicon and phosphorus

表 2. 锰、硅、磷“两标准光度法”的测定结果

| 元素 | 标准值 | 测得值 | 均值 | 极差 R | 最大残差 E_R | U_{95} |
|----|-------|---|-------|--------|------------|----------|
| Mn | 0.69 | 0.70, 0.67, 0.71, 0.69, 0.68, 0.69, 0.71, 0.67, 0.70, 0.71 | 0.69 | 0.04 | 0.03 | 0.008 |
| Si | 0.26 | 0.26, 0.26, 0.26, 0.26, 0.25, 0.27, 0.27, 0.28, 0.28, 0.27 | 0.27 | 0.03 | 0.02 | 0.006 |
| P | 0.024 | 0.021, 0.025, 0.025, 0.024, 0.024, 0.025, 0.024, 0.023, 0.025, 0.027 | 0.024 | 0.006 | 0.004 | 0.001 |

实践证明,以 $(\bar{X}' \pm 0.65R)$ 判断统计离群值是必要的,也是有效的。它简化了格拉布斯法的应用,对于保证检测结果的可靠性是极为实用的。

3.6. “增量光度法”的确立

基于系统误差可改变“两标准光度法”的吸光度而不改变其样品含量的事实,我们确立了微量样品测定的“增量光度法”。比如,应用 MnO_4^- 光度法对含锰量低于 0.10% 的铁粉样品 X 中锰的测定:选取含锰 0.00% 的纯铁粉 B_1 和含锰量 0.96% 的碳钢 B_2 ,作为铁粉样品 X 锰测定的上、下限两个标准样品,并以含锰量 0.96% 的碳钢 B_2 作为锰测定系列的系统“增量”,实施铁粉样品 X 中锰的测定。

按照本文 2.2 方法称取试样 0.2000 g,制成各试样的“母液”100 ml。用同一 10 ml 刻度移液管分别移取各“母液”10 ml,分别置于 3 个 200 ml 的锥形瓶中。再用同一 10 ml 刻度移液管,向 3 个锥形瓶中分别加入 B_2 “母液”10 ml 作为测定系列的系统“增量”。再用同一 5 ml 刻度移液管向 3 个锥形瓶中分别加入硝酸银溶液、过硫酸铵溶液各 5 ml。然后按照本文 2.2 方法显色、测定各自 MnO_4^- 的吸光度。

铁粉 X、纯铁粉 B_1 、碳钢 B_2 三个样品的吸光度分别为 0.310、0.300、0.560。纯铁粉 B_1 锰含量为 0.00%,标准 B_2 在体积 20 ml 时锰含量为 0.96%,在体积为 30 ml 时锰含量则为 0.64%。以 B_1 、 B_2 两个的坐标点(0.00%, 0.300)、(0.64%, 0.560)连接线作为样品 X 锰的“测定线”,查得铁粉 X 吸光度 0.310 相应的锰含量为 0.035%。

实践证明,“增量光度法”比“标准加入法”更简便而切合实际[20]。

3.7. 光度法测定结果的不确定度

从本文 3.3 可知,遵循“精密度法则”的光度法样本测定,与 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》[21] (以下简称“规范”)的重复性测量一致。“规范”之 4.3.2.6 指出,被测量的 n 次重复测量的平均值 \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} 是测定“小样本”平均值 \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% [22]。“规范”之 4.5 指出, 这两个包含区间的半宽度就分别是 \bar{X}' 的两个扩展不确定度:

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

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

S 是样本观察值 X_i 的标准差。根据“规范”4.3.2.6 之要求, “小样本”容量应取 10。这时“小样本”必然近似正态分布, 所以 X_{10} 的 S 可按照极差法 $S = R/C$ 评估。 $n = 10$, 则 $C \approx 3$, $S = R/3$ 。将 $S = R/3$ 代入式(6)、式(7), 即可得到不确定度的测量模型:

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

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

测量模型式(8)、式(9)表明, “小样本”均值 \bar{X}' 的不确定度与样本极差成正比, 与样本容量的平方根成反比。实践证明, 它们是“规范”要求的“在任何给定被测量的测量值实际可达到的最小测量不确定度”, 比“合成法”评定结果简明而切合实际[18] [23]。

3.8. 不确定度与允许误差的统一

实验室的日常检测结果都有允许误差要求, 而当前国家对实验室测量结果又有了不确定度要求[24], 所以应当使两者统一, 光度法的不确定度测量模型具备了这样的条件。因为无论不同实验室的“人员、器械、物料、方法、环境”多么不同, 只要各自都遵循“精密度法则”, 检测相同化学物质的“人员、器械、物料、方法、环境”检测能力必然是确定的, 同一化学物质的同一个测定系列, 就只能有一个的正常极差 R (超常极差会在排除统计离群值中被清除), 所以各自样本的不确定度就只决定于各自样本的容量。如果设定各自样本测定的允许误差为 Δ , 它就是该物质日常检测结果的“约定不确定度”。已知容量为 n “小样本”的不确定度是 U_{95} 和 U_{99} , 则“约定不确定度” Δ 的“小样本”容量 n_X 就应分别为:

$$n_X = n(U_{95}/\Delta)^2 \quad (\text{取整数}) \quad (10)$$

$$n_X = n(U_{99}/\Delta)^2 \quad (\text{取整数}) \quad (11)$$

比如, 表 2 碳钢中锰、硅、磷的 10 次测得值, 锰的允许误差 $\Delta = \pm 0.04\%$, 不确定度 $U_{95} = 0.008\%$; 硅的允许误差 $\Delta = \pm 0.03\%$, 不确定度 $U_{95} = 0.006\%$; 磷的允许误差 $\Delta = \pm 0.05\%$, 不确定度 $U_{95} = 0.001\%$ 。根据式(10), 它们的 n_X 都为 0.4 (计算过程省略), 即都是一次测得值 X_i 就可满足允许误差要求。它们测定结果的允许误差和不确定度就统一是 Δ 。测得结果既可以允许误差方式表达为: $(X_i \pm \Delta)\%$, 也可以不确定度方式表达为: $(X_i \pm \Delta)\%$, $k_p = 2$ 。实际表 2 中锰、硅、磷的 10 个测得值中的每一个, 与它们的标准值之间的误差, 都没有超出各自的允许误差 Δ , 标准值也没有超出它包含概率 0.95 区间的半宽度 Δ 。 Δ 比表 2 中的 U_{95} 值大, 因为在遵循“精密度法则”条件下, 样本容量愈小, 不确定度就愈大。

式(10)、(11)对于常规检测的指导作用, 证明了光度法不确定度模型的可靠性、普适性, “合成法”的评定结果就没有这种特性。也表明了“精密度法则”使光度法样本测得值正态分布的重要, 因为没有样本的正态分布, 就没有光度法不确定度的测量模型。

4. 结语

实践证明,“精密度法则”是光度法的基础技术。它不仅可使各种因素对同一测定系列的干扰趋于一致,显示出了光度法的真实规律,确立了“两标准光度法”,奠定了光度法测定各种含量的理论基础,改变了传统观念;而且它是正态分布理论在光度法中的具体体现,样本测得值呈正态分布。不仅易于发现系统误差和统计离群值,保证了测定结果的可靠性,而且简化了结果的不确定度评定,满足了JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》的各项要求,极有推广应用价值。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 袁秉鉴. 光度法测定不锈钢中的铬、镍、钼、钛、锰[J]. 化学分析计量, 2010, 19(1): 55-57.
- [3] 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.
- [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] 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: 186-19.
- [7] 王文渊, 曲中堂. 分析化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 110-114.
- [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. 二安替吡啉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] 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.
- [12] 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.
- [13] 袁秉鉴, 任屏. 对光度法几点新认识[J]. 分析化学进展, 2019, 9(2): 132-138.
- [14] 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.
- [15] 杨振明. 概率论(第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 74.
- [16] 刘智敏. 误差与数据处理 [M]. 北京: 原子能出版社, 1981: 59-64.
- [17] 袁秉鉴, 任屏. 两标准光度法测定钢铁中的锰、硅、磷[J]. 化学分析计量, 2017, 26(4): 71-74.
- [18] 袁秉鉴. 光度法不确定度的数学模型[J]. 计量技术, 2010(1): 67-70.
- [19] GB/T4883-2008 数据的统计处理和解释, 正态样本离群值的判断和处理[S].
- [20] 袁秉鉴. 增量光度法测定巴士合金中的杂质铅[J]. 化学分析计量, 2004, 13(2): 20-22
- [21] JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].
- [22] 郑德如. 统计学[M]. 上海: 立信会计出版社, 1994: 173-177.
- [23] 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.
- [24] ISO/IEC17025 校准和测试实验室能力的通用要求[S].