



Photometry Under the Condition of "Precision Rule"

Yuan Bingjian*, Ren Ping

State Owned Plant NO. 5409, Yuncheng City, China

Emailaddress:

yuanbingjian55@sina.com (Yuan Bingjian)

*Correspondingauthor

To cite this article:

Yuan Bingjian, Ren Ping. Photometry Under the Condition of "Precision Rule". *Science Discovery*. Vol. 8, No. 1, 2020, pp. 1-6.

doi: 10.11648/j.sd.20200801.11

Received: January 7, 2020; **Accepted:** February 13, 2020; **Published:** February 26, 2020

Abstract: Taking the determination of manganese in iron and steel as an example, it is proved that following the "precision rule", that is, "to maintain infection consistency of each factor for the each sample in the same measurement series", the "content determination series" of photometry will present its "content absorption law": In the absorbance domain, the coordinate points of all content and corresponding absorbance must be in the same straight line. Whether it's trace or high content, the connecting line of the coordinate points of the upper and lower limits of the two standard samples can be used as the "measuring line" of the sample content. The "two standard photometry" is established, which changes the traditional concept and presents the simple, high-speed and high efficiency nature of photometry. It is also the embodiment of normal distribution theory in photometry, so the measured values of samples are normal distribution. Systematic error and abnormal error (statistical outlier) are easy to find, which ensures the reliability of the measurement results. The uncertainty evaluation of the measurement results is simplified, the measurement model of the uncertainty is established, which is concise and practical, and realizes the unity with the allowable error; The new understanding also provides new ideas for the development of photometer: The measuring parts of the photometer shall conform to the "precision rule"; The filter beam has higher sensitivity and better reproducibility.

Keywords: "Precision Rule", Spectrophotometry, Domain, Trace, High Content, Normal Distribution, Allowable Error, Uncertainty

“精密度法则”条件下的光度法

袁秉鉴*, 任屏

国营5409厂, 运城市, 中国

邮箱

yuanbingjian55@sina.com (袁秉鉴)

摘要: 以钢铁中锰的测定为例, 证明遵循“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”, 光度法的“含量测定系列”会呈现它的“含量吸光规律”: 在吸光度值域内, 所有含量和相应吸光度的坐标点必然处于同一直线上。无论是微量或高含量, 其上、下限两个标准样品的坐标点连线, 即可作为样品含量的“测定线”, 确立了“两标准光度法”, 改变了传统观念, 呈现了光度法简便、高速、高效的本色。它也是正态分布理论在光度法中的体现, 样本测得值呈正态分布。系统误差和异常误差(统计离群值)容易发现, 保证了测定结果的可靠性。不确定度评定得以简化, 确立了不确定度的测量模型, 简明而切合实际, 并实现了与允许误差的统一; 新认识也为光度计的研发提供了新思路: 光度计的测定部件应符合“精密度法则”; 滤光片光束灵敏度更高, 复现性更好。

关键词: “精密度法则”, 光度法, 值域, 微量, 高含量, 正态分布, 允许误差, 不确定度

1. 引言

光度法是一种简便、高速高效的含量测定法, 既可应用于无机领域又可应用于有机领域, 既可测定微量又可测定高含量, 并容易实现多组分联测, 节能减排[1-4]。但由于干扰因素多且复杂, 错乱了它的真实规律, 致使人们长期坚守朗伯-比尔定律, 并推演出了光度法的相对误差为 $\Delta C/C=0.4343\Delta T/TLgT$, 断定透光率越小测定结果的相对误差越大, 最佳结果为1%, 并把它与光度法实际的不符, 归咎于入射光的非单色性[5-9], 导致光度计的研发走入了追求入射光单色性的死胡同。在无法获得单色入射光的情况下, 实际工作都采用多个标准样品绘制“校准曲线”, 并都只能测定方法规定的含量范围[10-13]。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, 遵循“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”, 可使各种干扰因素对同一测定系列各个样品的影响趋于一致, 呈现出光度法的真实规律, 展现了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, 上海精密仪器仪表有限公司; HCA分析仪, 无锡市高速分析仪器厂; 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, 1000mL中加20mL硝酸; 实验用水必须是蒸馏水; 试剂均为分析纯。

2.2. 实验技术

实验证明, “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”, 可以有效提高测量精密度, 我们称其为“精密度法则”。它是光度法的基础技术[14], 只有遵循这一“法则”, 才会呈现光度法的真实规律, 展现它在分析化学中无可替代的功能。影响光度法的因素有人员、器械、物料、方法、环境, 控制它们影响一致性的技术如下。

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, 等)的同一程序, 必须由同一计量合格人员按照同一方式操作。

2.2.2. 器械因素的控制

光度法应用的器械有天平、器皿、光度计。同一测量系列样品, 必须用同一天平的同一量程的同一状态称量;

同一容量必须用同一器皿按照同一方式计量; 吸光度测定, 必须保证波长、比色皿的同一性。

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, 溶剂是同一批次配制。

2.2.4. 方法控制

这里的“方法控制”, 是指同一测定系列各个样品的制备、显色和测定过程的实施方法(如各个样品都是一次称0.2000g, 制成100mL“母液”, 再用同一刻度移液管“分取”, 制备同一样本的不同样品, 而不是“用天平称取若干相同适量”的方法; 样品加热、冷却中都要“摇动”的方法; 吸光度测定都用“同一个比色皿”而不是“同一规格比色皿”等等)必须控制一致。

2.2.5. 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。样品显色、放置、测定等, 必须遵守方法规定的温度、时间条件。

2.3. 实验方法

按照实验技术要求, 同一测定系列, 由同一人在同一天平称取试样0.2000g置于200mL锥形瓶, 加硝酸溶液30mL, 加热溶解, 赶去氮化物。取下, 流水冷却至室温。由同一人用同一100mL容量瓶加水定容, 作为样品“母液”。由同一人用同一10mL刻度移液管, 移取10mL“母液”置于200mL锥形瓶中。由同一人用同一5mL刻度移液管, 分别加入硝酸银溶液、过硫酸铵溶液各5mL。在80℃~100℃水浴中摇动加热40s, 取出, 流水冷却至室温。30min内, 由同一人用同一1cm比色皿, 以水作参比, 在固定520nm处测定 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、环境都会影响测定结果, 使标准样品的坐标点不一定都落在同一条直线上, 错乱了光度法的真实规律, 实际的“校准曲线”要根据多数标准样品的坐标点确定。为了“校准曲线”可靠, 只有增加标准样品数量的方法[10-13]。遵循“精密度法则”, 则会使各个干扰因素对于同一测定系列各个样品的影响趋于一致, 从而呈现出光度法它的真实规律[14]; 同时, 它是正态分布理论在光度法中的体现, 使“小样本”测得值近似正态分布。易于发现系统误差和异常误差(统计离群值), 保证测定结果的可靠性, 并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》[15](以下简称“规范”)的各项要求。而没有“精密度法则”的约束, 样

本测得值分布没有规律，测定结果可靠性没有保证，不确定度评定也只能采用“合成法”，结果常常歪曲测定结果却无法校正[16-17]。

3.2. 化学物质吸光规律

化学物质对入射光的光子吸收，是从一个至全部，透光率从无穷小至无穷大。而吸光度是透光率的负对数，它只能表述透光率的有限区间，所以吸光度是有值域 D_1 的函数，实验可以证明。选取多个碳钢标准样品，严格遵循“精密度法则”，按照本文2.2方法，测定 MnO_4^- 的吸光度，结果见表1。

表1 锰标准样品520nm的吸光度。

标准含量C(%)	0.19	0.48	0.77	0.96	1.40	1.78	2.02
520nm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)。

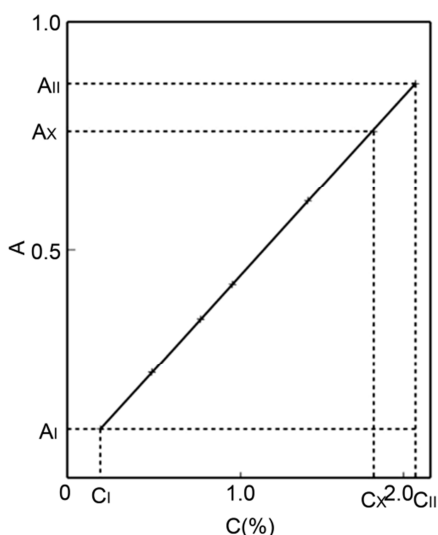


图1 锰的“校准曲线”。

从图1可知，“校准曲线”区间，就是在吸光度的值域 D_1 区间 ($0 < D_1 < 2$)，在此区间所有样品的含量、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”：

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

从图1可知，曲线方程有如下形式：

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

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，“在吸光度值域内，化学物质的吸光度改变量 ΔA 与它含量的改变量 ΔC 成正比： $\Delta A = k \Delta C$ ”。我们称它为“化学物质吸光规律”，这正是光度法实际与比尔

定律不符的根本原因：比尔定律 $A = KC$ 的 $A \neq \Delta A$ 、 $C \neq \Delta C$ ，值域是 $0 \sim 2$ 而 $\Delta A = K \Delta C$ 的值域是大于0小于2。我们之所以称其为“规律”，是因为只要遵循“精密度法则”，无论何人、何地都可得到相同结果。人们之所以长期没有认知这一规律，就是因为没有认识到“精密度法则”是光度法的基础技术，是这一“规律”得以呈现的保证。它的存在决定了吸光度值域上、下两个标准样品的坐标点连线，可作为样品含量的“测定线”，从而确立了“两标准光度法”，简化了光度法的操作，奠定了光度法测定任意含量的理论基础，因为 $\Delta A = k \Delta C$ 中的 ΔC 既可是微量的改变量，也可是高含量的改变量。样品含量 C_x 既可根据吸光度 A_x 在“测定线”上查得，也可根据下式确定：

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

比如， $A_x = 0.428$ 的样品含量，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)，同样得到：

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

可见“测定线”与式(4)是等效的，它们都是“化学物质吸光规律”的体现，但却与比尔定律不符。比如， $A_x = 0.428$ 的样品含量，若按照比尔定律，以含量0.19%、吸光度0.114标准换算，则样品含量为0.71%；以0.77%、吸光度0.350标准换算，则为0.94%；以1.40%、吸光度0.608标准换算，则为0.99%；以2.02%、吸光度0.860标准换算，则是1.01%。可见，只有以含量与样品逼近的标准进行换算，如标准0.77%或1.40%，才可得较接近实际的结果。若以与样品含量相差较大的标准换算，则含量相差越大，系统误差越大。这是采用比尔定律造成测定结果超差的主要原因(见本文3.6中的实例)。所以，认为在“校准曲线”范围内光度法符合比尔定律的观点也是错误的。在不能测得物质一个原子、一个分子信息的条件下，采用比尔定律换算，都必然产生如同本例中的系统误差，即“用含量低的标准换算产生负的系统误差，用含量高的标准换算产生正的系统误差！”

3.3. 光度法含量测定的上、下限

正是在光度法真实规律的发现，证明了每个光度法给出的含量上、下限，实际都是相应含量的吸光度上、下限。这一规律的埋没，造成了光度法长期只限于原方法的含量测定，严重影响了光度法的应用和发展。实际上，不同含量的样品，只要制成吸光度在方法上、下限内的比色样品，就都可用原光度法测定。比如，碳钢中锰的光度法含量限为0.19%~2.02%，相应的520nm吸光度范围为0.19~0.86；对于高锰钢、锰铁及铁粉样品，只要把它们制成520nm吸光度处于0.19~0.86内的比色样品，就可以用原方法测定。

3.3.1. 高锰钢中锰的测定

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。

称取试样0.2000g按照本文2.3方法制成100mL“母液”。用10mL刻度移液管移取10mL“母液”，置于100mL容量瓶，加硝酸溶液30mL，加水定容，作为“待测液”。用10mL刻度移液管移取10mL“待测液”置于200mL锥形瓶中。按照2.3方法显色、测定。11.03%、17.36%的吸光度分别为0.518、0.803，处于原方法的吸光度区间内，所以上、下限两个标准样品坐标点（11.03%，0.518）、（17.36%，0.803）连线即是样品含量的“测定线”，测定结果见表2。

3.3.2. 锰铁中锰的测定

含锰量为65.67%、82.09%两个标准样品，作为样品测定的上、下限。

称取试样0.2000g置于200mL锥形瓶中，加硫-磷混酸20mL。加热溶解，滴加硝酸破坏碳化物。样品溶解后，流水冷却至室温，在100mL容量瓶中加水定容，作为样品“母液”。用2mL刻度移液管移取2mL“母液”，置于100mL容量瓶，加硝酸溶液30mL，加水定容，作为“待测液”。用10mL刻度移液管移取10mL“待测液”置于200mL锥形瓶中。按照2.3方法显色、测定。两标准样品的吸光度分别为0.570、0.712，处于原方法吸光度区间内，所以上、下限两标准样品的坐标点连线，即为样品含量的“测定线”，测定结果见表2。

表2 高锰钢、锰铁中锰的测定结果（%）。

标称值	九次重复测得值									均值	不确定度 U_{95}	RSD
14.25	14.20	14.10	14.20	14.20	14.30	14.30	14.40	14.30	14.40	14.27	0.06	0.70
73.88	73.60	73.50	74.50	74.10	74.10	73.20	73.80	73.60	73.80	73.80	0.15	0.37

高锰钢测定的允许误差为±0.25%，9个测得值最大残差为±0.20%。锰铁测定允许误差为±0.50%，9个测得值最大残差为0.46%，每个测得值都符合各自的允许误差要求。

3.3.3. “增量光度法”测定铁粉中微量锰

取含锰0.00%的铁粉B₁和含锰量0.96%的碳钢B₂，作为铁粉样品X锰测定的上、下限，并以含锰量0.96%的碳钢B₂作为测定系列的“增量”。

按照本文2.2方法称取试样0.2000g，制成试样的“母液”100mL。用同一10mL刻度移液管分别移取各“母液”10mL，分别置于3个200mL的锥形瓶中。再用同一10mL刻度移液管，向3个锥形瓶中分别加入B₂“母液”10mL作为测定系列的“增量”。再用同一5mL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5mL。然后按照本文2.2方法显色、测定。

样品X、铁粉B₁、碳钢B₂的吸光度分别为0.310、0.300、0.560。均在原方法吸光度范围。铁粉B₁锰含量为0.00%，

标准B₂在体积20mL时锰含量为0.96%，在体积为30mL时锰含量则为0.64%。B₁、B₂的坐标点(0.00%，0.300)、(0.64%，0.560)连线，即是样品的“测定线”，样品吸光度0.310相应的锰含量为0.035%。

实验证明，“增量光度法”比“标准加入法”简便而切合实际[18]。

3.4. 光度法的入射光

《分析化学》教科书都认为，入射光的非单色性导致了光度法实际与比尔定律的不符。

实际上化学物质吸收谱带内的所有波长，都是它基态不同能级对入射光量子化吸收的体现，它们的吸光度都可反映相关物质的含量，只是各自的灵敏度不同[2]，它们的吸光度相互有加合性。表3是721光度计和HCA分析仪的520nm，对同一碳钢系列样品中锰的测定结果。

表3 721光度计和HCA分析仪的520nm光束对于同一碳钢系列锰的测定结果。

锰含量C(%)	0.19	0.48	0.77	0.96	1.40	1.78	2.02
721光度计520nm吸光度A	0.114	0.235	0.350	0.428	0.608	0.760	0.860
HCA分析仪520nm吸光度A	0.150	0.378	0.696	0.800	1.245	1.557	1.680

HCA分析仪是自动化测试，由于不符合“精密度法则”（HCA的测得值并不严格在同一直线上），忽视能耗和环境污染，所以不宜推广。但它滤光片入射光的高灵敏度，对光度计的研发却极有启发。

3.5. “精密度法则”是正态分布理论在光度法中的体现

中心极限定理表明，若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[19-20]，即 $n \rightarrow \infty$ 时，量值 μ 样本观测值 X_i 是正态分布。影响光度法的人员、器械、物料、方法、环境等千差万别，但只要在样本观测值 X_i 的制备和测试中，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”，它们的

“大样本”($n \rightarrow \infty$)就是正态分布。统计学又证明 $n > 5$ 的“小样本”近似正态分布，且容量越大越近似正态分布[21]。正是因为人们没有掌握“精密度法则”，使光度法样本测得值背离了正态分布，系统误差和统计离群值极难发现[21-22]，测定结果的可靠性只能依据允许误差粗略判断。不确定度也只能用“合成法”评定，可靠性根本无法判断[16-17]。

3.6. “小样本”中系统误差的排除

样本测得值近似正态分布，即测得值均称地分布于均值两边，而系统误差会破坏这种特性。比如，锰的9个测得值(%)：0.68、0.69、0.68、0.67、0.69、0.71、0.72、0.69、0.70。其中6个≥0.69，3个<0.69，分布不均，表明有系统误差。用“两标准光度法”重新测定，容易测得正确结果

(%):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，系统误差消除。排除系统误差前为0.69%，排除后为0.67%，表明不排除系统误差的结果是不可靠的。而从表2可知，遵循“精密度法则”的“两标准光度法”可从根本上杜绝系统误差的出现[14]。

3.7. “小样本”中统计离群值的排除

样本测定中常常会有异常误差(统计离群值)，它们影响结果的可靠性。“小样本”近似正态分布，为判断统计离群值提供了条件。因为正态分布的样本均值 \bar{X}' ，会随测得值的不断出现而在极差中心左右摆动。最大残差 E_R 的测得值，必然处于极差 R 与 $0.5R$ 之间。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”[22]。大量的统计归纳，确定了 $E_R=0.65R$ ，超出 $(\bar{X}' \pm 0.65R)$ 的测得值，即应剔除的统计离群值。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， $\bar{X}'=0.67\%$ ， $R=0.07\%$ 。 $(\bar{X}' \pm 0.65R)$ 区间:0.62%~0.72%。0.73%超出，是应剔除的统计离群值。清除0.73%后 $\bar{X}'=0.67\%$ 不含系统误差和统计离群值。虽然清除0.73%前后的均值都是0.67%，但清除前的极差 $R=0.07\%$ ，清除后的极差 $R=0.02\%$ 。前者 $U_{95}=0.02\%$ ，结果为 $(0.67 \pm 0.02)\%$ ， $k_p=2$ ；后者 $U_{95}=0.01\%$ ，结果为

$(0.67 \pm 0.01)\%$ ， $k_p=2$ 。表明遵循“精密度法则”保证了“小样本”的近似正态分布，为建立测量模型 $(\bar{X}' \pm 0.65R)$ 创造了必要条件，简化了格拉布斯法，方便了应用，效果也切合实际。

3.8. 光度法测定的相对误差

任何测定误差都是随机变数，而《分析化学》教材却从朗伯-比尔定律的微分法，导出光度法测定结果的相对误差为 $\Delta C/C=0.4343\Delta T/TLgT$ ，最佳结果为1%。错误地判定了含量愈高(透光率愈小)，测定结果的相对误差愈大，从测定结果的相对误差上，否定了光度法测定高含量的可能性。实际上从本文3.7可知，光度法测定结果的相对误差应该是：

$$\Delta C/C=0.65R / \bar{X}' \quad (5)$$

在没有确定最大残差0.65R之前，大家通常都采用相对标准偏差：

$$RDS=S / \bar{X}' \quad (6)$$

式(5)、式(6)都表明含量愈高(透光率愈小)，相对误差愈小，而不是愈大。表4列出了碳钢同一测定系列中含锰1.78%(透光率0.174)与含锰0.29%(透光率0.695)样品的RDS和 $\Delta C/C$ 实测数值。

表4 不同透光率样品的RDS和 $\Delta C/C$ (%)。

锰含量	9次测定结果										均值	RSD	$\Delta C/C$
0.29	0.30	0.28	0.29	0.28	0.29	0.29	0.30	0.29	0.28	0.29	2.7	4.5	
1.78	1.79	1.78	1.77	1.78	1.77	1.78	1.77	1.79	1.78	1.79	0.74	0.73	

3.9. 测定结果的不确定度

从本文2.2可知，遵循“精密度法则”的样本测定，与“规范”的重复性测量一致。“规范”指出，量值 μ 的 n 次重复测量的平均值 \bar{X}' 的A类标准不确定度为：

$$u(\bar{X}')=S/\sqrt{n} \quad (7)$$

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%[23]。“规范”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：

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

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

S 是样本观察值 X_i 的标准差。根据“规范”对于A类标准不确定度要求，“小样本”容量应不小于10。这时“小样本”近似正态分布，“规范”指出 X_{10} 的 S 可按照 $S=R/C$ 评估。 $n=10$ ，则 $C \approx 3$ ， $S=R/3$ 。将 $S=R/3$ 代入式(7)、式(8)，即可得到扩展不确定度的测量模型：

$$U_{95}=0.67R/\sqrt{n}, k_p=2 \quad (10)$$

$$U_{99}=R/\sqrt{n}, k_p=3 \quad (11)$$

测量模型(10)、(11)表明，“小样本”均值 \bar{X}' 的扩展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”。正是“精密度法则”保证了它们的评定过程比“合成法”简便，评定结果比“合成法”切合实际[16-17]。

3.10. 不确定度与允许误差的统一

实验室检测结果都有允许误差要求，而国家对实验室测量结果有不确定度要求[24]，所以应当使两者接轨统一，式(10)、式(11)具备了这样的条件。因为尽管各实验室的人员、器械、物料、方法、环境不同，但只要都遵循“精密度法则”，则他们各自同一化学物质的同一测定系列，就都只能有一个的正常极差 R (异常极差会在排除统计离群值中排除)，所以各自样本结果的不确定度就都决定于各自样本的容量。样本测定的允许误差 Δ 实际就是它检测结果的“约定不确定度”。已知容量 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:

$$n_X = n(U_{95}/\Delta)^2 \quad (\text{取整数}) \quad (12)$$

$$n_X = n(U_{99}/\Delta)^2 \quad (\text{取整数}) \quad (13)$$

比如, 表2中高锰钢、锰铁的9次测得值, 高锰钢的允许误差 $\Delta=\pm 0.20\%$, 不确定度 $U_{95}=0.06\%$; 锰铁的允许误差 $\Delta=\pm 0.50\%$, 不确定度 $U_{95}=0.15\%$ 。根据式(12), 它们的 n_X 都为0.81(计算过程省略), 即一次测得值 X_i 就可满足允许误差要求。它们的允许误差和不确定度都是 Δ 。测得结果以允许误差方式表达为: $(X_i \pm \Delta)\%$, 以不确定度方式表达为: $(X_i \pm \Delta)\%$, $k_p=2$ 。实际表2中锰的9个测得值中的每一个 X_i , 与它们各自的标准值之间的误差, 都没有超出各自的允许误差 Δ , 各标准值也都没有超出各自的 $(X \pm \Delta)\%$ 区间, 表明了式(11)、(12)的可靠性、普适性。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性, 因为从“合成法”评定结果, 是导不出这样实用性结果的。

4. 结语

- (1) “精密度法则”是光度法的基础技术。它使真实的“化学物质吸光规律”得以展现, 确立了“两标准光度法”, 简化了光度法的操作, 奠定了光度法测定任意含量的理论基础, 改变了传统观念; 它也是正态分布理论在光度法中的体现, 使样本测得值呈正态分布。保证了测定结果的可靠性, 简化了不确定度评定;
- (2) 认为入射光的非单色性造成光度法实际与比尔定律不符的观点是错误的, 实际上“吸收谱带”是化学物质基态不同能级对入射光量子化吸收的真实反映, 它的非单色性入射光比单色性光的测定灵敏度更高;
- (3) 光度计的吸光度测定部件都应符合“精密度法则”; 滤光片光束灵敏度更高, 复现性更好。

参考文献

- [1] 奚长生. 磷钼蓝分光光度法测定维生素C[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(5):723-725.
- [2] 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.
- [3] 夏世平. 分光光度法同时测定微量铁和钴[J]. 化学分析计量, 2010, 19(1):43-45.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 彭晓文, 程玉红. 分析化学[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2014:126-130.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 王文渊, 曲中堂. 分析化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013:110-114.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] JJF1059.1-2012测量不确定度评定与表示[S].
- [16] 袁秉鉴. 光度法不确定度的数学模型[J]. 计量技术, 2010(1):67-70.
- [17] 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.
- [18] 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):20-56.
- [19] 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.
- [20] 杨振明. 概率论(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2008:74.
- [21] 刘智敏. 误差与数据处理[M]. 北京: 原子能出版社, 1981:59-83.
- [22] 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].
- [23] 郑德如. 统计学[M]. 上海: 立信会计出版社, 1994:307-308.
- [24] ISO/IEC17025校准和测试实验室能力的通用要求[S].