

吸光度定位光度法测定锰铁中的锰

袁秉鉴

国营5409厂质检处, 山西 运城

收稿日期: 2024年7月19日; 录用日期: 2024年8月10日; 发布日期: 2024年8月20日

摘要

在“保持‘人、机、料、法、环’各个影响因素在同批样品测定中同一性”的条件下: 1) 制备一个标准样品的“母液”; 2) 以“微滴”方式滴取“母液”制备“显色系列”, 展现其吸光度值域区间; 3) 将被测样品的最高含量匹配吸光度最大值, 组建“显色系列”相应的“含量系列”; 4) 根据被测样品含量范围, 选取“含量系列”中的两个样品, 作为“两标准光度法”的两个标准。以其含量最高样品的“母液”用量为准, 滴取被测样品的“母液”, 作为被测样品并实施测定。此方法简便、高速、高效、环保。“小样本”测定结果的极差R为0.92%, 不确定度 U_{95} 为0.22% ($k=3$), 相对标准偏差RSD为0.28% ($n=8$)。

关键词

“精密度法则”, “微滴”, 含量系列, 锰铁

Determination of Manganese in Ferromanganese by Absorbance Positioning Spectrophotometry

Bingjian Yuan

Quality Inspection Department of State Owned 5409 Factory, Yuncheng Shanxi

Received: Jul. 19th, 2024; accepted: Aug. 10th, 2024; published: Aug. 20th, 2024

Abstract

Under the condition of “maintaining the consistency of various influencing factors of ‘human, machine, material, method, and environment’” in the determination of the same batch of samples: 1) Prepare a “mother liquor” for a standard sample; 2) Drip the “mother liquor” in a “droplet” manner to prepare a “color series” and display its absorbance range; 3) Match the highest content of the tested sample

with the maximum absorbance value, and form a “content series” corresponding to the “color series”; 4) Based on the content range of the tested sample, select two samples from the “content series” as the two standards for the “two standard photometry method”. Based on the amount of “mother liquor” used in the sample with the highest content, drop the “mother liquor” of the tested sample as the tested sample and carry out the measurement. The method is simple, fast, efficient, and environmentally friendly. The range R of the “small sample” measurement results is 0.92%, the uncertainty U_{95} is 0.22% ($k = 3$), and the relative standard deviation RSD is 0.28% ($n = 8$).

Keywords

“Precision Rule”, “Microdroplets”, Content Series, Ferromanganese

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

锰铁的锰含量约为 65%~95%，通常测定采用三价锰滴定法或电位滴定法[1]，程序复杂，操作难度大，测定周期长。而光度法，根据朗伯 - 比尔定律的推论，断定光度法的相对误差是透光率 T 的函数，其值愈小(吸光度愈大)，相对误差愈大，最佳测定范围为吸光度 0.2~0.7，测量相对误差为 1% [2]-[6]。锰铁中锰含量的吸光度必然会大于 0.7，而其测定允许误差仅为 0.45%。所以，根据当前光度法文献的观点，锰铁的光度法测定是根本不可能的。笔者虽然曾用分液法做过其测定，但含量为 63%~73%，吸光度之差仅 0.1 [7]，灵敏度[8]仅为 0.01，不用公式计算，仅从“校准曲线”上很难得出满意的结果。经研究发现，其灵敏度之所以不高，是因为其“校准曲线”的制作方法都是从低含量到高含量[9]-[13]，高含量样品的吸光度要么超出吸光度值域区间，要么以低含量形式只进入吸光度值域低端的狭小区间。要改变这种现状，只能设法将“含量系列”的高含量置于吸光度值域最高点，“逆向”组建“含量系列”，使其占有吸光度值域的最大空间。因为必须预先确定吸光度值域，才可将最高含量置于其最高点，并按照已定的吸光度，“逆向”组建“含量系列”，所以称作“吸光度定位光度法”。现以锰铁中锰的测定为例，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；滴定管和医用针头；硝酸；盐酸；高氯酸；硝酸银溶液：1%水溶液，100 mL 中加硝酸 10 mL；过硫酸铵溶液 5%水溶液(现用现配)；实验用水为蒸馏水；试剂均为分析纯。

2.2. 实验条件

“人、机、料、法、环”各因素对光度法测定结果的影响在所难免，只有遵循“精密度法则”，保持它们在同批样品(包括标准样品)测定过程中的一致性，使测定结果遵循光度法的规律，“含量系列”各个样品坐标点都落在同一条直线上，被测样品才可以“两标准法”确定。所以遵循“精密度法则”是必须的，具体细节如下。

2.2.1. 人的因素控制

同批样品测定过程，可以由多人协同完成，但同一测量系列所有样品的同一程序必须由同一人员，按照同一方式完成。

2.2.2. 机械因素的控制

光度法应用的机械主要有各种量具。同一测量系列样品的同一容量，必须在同一器皿中实施；同一测定系列的吸光度测定，必须用同一只比色皿，而不仅仅是同一规格。

2.2.3. 物料因素的控制

光度法的物料主要是标准样品和试样样品、化学试剂和溶剂。同一测量系列的标准样品和试样样品必须相符、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. 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、显色和测定过程的具体实施方法(如各个样品都是一次性称 0.2000 g，制成 200 mL “母液”，再用同一器具同一状态的“微滴”法分取“母液”制备含量系列，而不是“用天平称取若干相同适量”的方法；样品显色都用摇动加热的方法；吸光度测定都要用“同一只比色皿”，而不是“同一规格的比色皿”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。样品显色加热温度、流水冷却至室温放置、测定完成时间等，必须严格满足方法要求。

2.3. 方法原理

在严格遵循“精密度法则”条件下，以“微滴”方式分取标准样品“母液”，制备其“显色系列”，保证其各个样品含量之间具有定比关系，而各个样品含量与其吸光度之间是光度法规律的关系。所以在确立吸光度值域区间后，将样品最高含量定位于吸光度最大值，组建的“含量系列”，其吸光度必然可呈现出各个样品含量的“尾数之差”。从中选取的“两标准光度法”的两个标准，其吸光度也必然会呈现出各个样品含量的“尾数之差”。具体实施方法如下。

2.4. 实验方法

2.4.1. 吸光度值域区间的确定

称取锰铁标准样品(锰含量 75.48%) 0.2000 g (称样量愈少，称量误差愈大)置于 200 mL 锥形瓶中，加硝酸、盐酸各 10 mL。加热溶解后，再加高氯酸 10 mL，加热至冒烟，赶走盐酸，流水冷却至室温。在 200 mL 容量瓶中，加水定容，摇匀，作为锰铁标准样品的通用“母液”。

在 2 mL 滴定管中装入锰铁标准样品“母液”，保持其直立稳定状态。在其出口安装一只 7 号医用针头，以匀速方式分别向 6 个锥形瓶中滴入 20 滴、40 滴、60 滴、80 滴、100 滴、110 滴，作为“显色系列”。用同一只 10 mL 刻度移液管，分别向其中各加入 1 + 4 硝酸溶液 10 mL。再用同一只 5 mL 刻度移液管，分别向其中加入硝酸银溶液、过硫酸铵溶液各 5 mL。分别在 80°C~100°C 的水浴中，摇动加热 1 min，取出，流水冷却至室温。在 721 光度计上，选定波长 530 nm，以水作参比，用同一只 1 cm 比色皿在 30 min 内完成“显色系列”的 MnO_4^- 吸光度的测定。测定结果列于表 1。

实验表明，锰铁样品 MnO_4^- 的吸光度值域区间为 0.350~1.750。“母液”110 滴的吸光度已达 1.750，根据 MnO_4^- 光度法应用经验，再高的吸光度即超出方法吸光度值域区间，可靠性无保证，所以将锰铁中 MnO_4^- 的吸光度最大值为 1.750。

Table 1. Absorbance of ferromanganese “color rendering series” at 530 nm**表 1.** 锰铁“显色系列”530 nm 的吸光度

“母液”滴数	20	40	60	80	100	110
吸光度 A	0.350	0.662	0.970	1.280	1.600	1.750

2.4.2. 锰铁“含量系列”的组建

为了使样品含量的吸光度在吸光度值域区具有最大的空间，根据锰铁样品中锰的含量范围 60%~95%，将样品测定上限 96% 定位于吸光度最大值 1.750。以此为准组建“显色系列”相应的“含量系列”，见表 2。

Table 2. Absorbance of the manganese “content series” at 530 nm when the absorbance of 96.00% is set to 1.750**表 2.** 96.00% 吸光度定为 1.750 时锰“含量系列”的 530 nm 的吸光度

“母液”滴数	20	40	60	80	100	110
吸光度 A	0.350	0.662	0.970	1.280	1.600	1.750
Mn 含量(%)	17.45	34.91	52.36	69.82	87.27	96.00

表 2 数据表明，该“含量系列”可测定 17%~96% 的锰含量。

2.4.3. 锰铁样品测定的两标准选择

为了提高测定结果的可靠性和环境友好的效果，我们选取其“含量系列”中 52.36% 和 96% 作为锰铁测定的两个标准，即以 $C_I = 52.36\%$ 与 $C_{II} = 96.00\%$ 两个坐标点连线作为其含量 C_X 的“测定线”（省略），其 C_X 计算公式为：

$$C_X = [(C_{II} - C_I)(A_X - A_I)/(A_{II} - A_I)] + C_I \quad (1)$$

如确定吸光度 $A_X = 1.280$ 相应的含量 C_X ：

$$\begin{aligned} C_X &= [(96 - 52.36)(1.280 - 0.970)/(1.750 - 0.970)] + 52.36 \\ &= [(43.64)(0.31)/(0.78)] + 52.36 \\ &= [13.53/0.78] + 52.36 \\ &= 17.35 + 52.36 \\ &= 69.71(\%) \end{aligned}$$

2.4.4. 被测样品“母液”用量的确定

从表 3 中选取 52.36% 和 96.00% 作为样品测定的两个标准，它们是样品测定“含量系列”52.36%、69.82%、87.27%、96.00% 的两个端点，它们各自的“母液”量在表 3 中都有明确规定，而被测样品自己的“母液”用量应该和 96.00% 的“母液”量相同，即 110 滴。因为其“含量系列”的确立，是以 96.00% (“母液”110 滴)为基准的，其它各值都是由此衍生得来的。

2.4.5. 锰铁样品的测定

按照本文 2.4.1 方法制备样品“母液”，再按照 2.4.1 方法，滴取其“母液”110 滴(与标准样品 96.00% “母液”量一致)8 份。再滴取标准样品“母液”60 滴一份，作为“两标准法”之 $C_I = 56.61\%$ 、滴取 110 滴一份，作为“两标准光度法”之 $C_{II} = 96.00\%$ 。都按照本文 2.4.1 方法显色、测定。样品含量依照“两标准法”确定，测定结果列于表 3。

Table 3. Results of 8 repeated measurements of ferromanganese samples (%)**表 3.** 锰铁样品 8 次重复测定结果(%)

标准值	8 次重复测定结果				均值	极差 R	U_{95}	RSD
75.48	75.21	75.48	75.48	76.03	75.46	0.92	0.22	0.28
	75.11	75.39	75.66	75.30				

表 3 中的 $U_{95} = 0.67R/\sqrt{n}$ [14]。其 $(\bar{X}' \pm 0.65R)$ 涵盖了 8 个测得值, $(\bar{X}' \pm U_{95})$ 包含了标准值 75.48%, 都表明本方法是可靠的。

3. 结果与讨论

3.1. “精密度法则”是光度法的基础技术

光度法测定过程中的“人、机、料、法、环”各种因素, 对光度法测定结果的干扰在所难免。只有严格遵循“精密度法则”, 保持它们在同批样品(包括标准样品)测定过程中的一致性, 才能保证各标准样品的坐标点, 都落在同一直线上, 被测样品含量才可应用“两标准光度法”确定。所以“精密度法则”必须严格遵守, 它是光度法的基础技术。

3.2. 用一个标准“母液”制备“显色系列”是该法的基础

用一个标准的“母液”制备“含量系列”, 不仅简化了“校准曲线”制备程序, 而且保证了“含量系列”各个样品之间的定比关系, 是“吸光度定位光度法”的基础条件。因为如果不是同一标准“母液”, 则表 2 中的“含量系列”无法组建, 因为它的各个含量, 是根据表中各个显色样品的“母液”量确定的, 而不是根据其吸光度值确定的, 含量与其吸光度之间不是彼此成正比, 而是彼此的改变量成正比。

3.3. “微滴”分取“母液”制备样品的重要性

“微滴”虽然不是通用体积单位, 但实践证明, 在无外力干扰, 即保持“微滴”器具的稳定状态条件下, 对于同种液体, 是可作为“特定单位”使用的。它不仅降低了试剂用量, 而且保证了高含量样品的吸光度进入了吸光度值域区间, 为高“含量系列”定位创造了条件。

3.4. “吸光度定位法”是提高测定灵敏度的关键

本方法与常规法的本质差别就是它将吸光度的最大值定位于被测样品的最高含量, 以最高含量为起点组建“含量系列”, 保证了吸光度对各个含量之差的展现, 从而有效地提高了测定结果的灵敏度。比如, 本文中锰含量 52%~96%, 依照常规组建的“含量系列”, 其吸光度只能从 0.52~0.96, 灵敏度仅为 0.01。而在本法中的灵敏度达到了 0.018, 是前者的 1.8 倍。

3.5. “吸光度定位光度法”的普适性

实际上, “吸光度定位光度法”不只是可用于高含量、高纯物的光度法测定, 在常规测定中, 采用刻度移液管分取“母液”, 同样可以达到提高灵敏度的作用。比如, 要提高 MnO_4^- 光度法测定锰含量 0.7%~1.4% 的灵敏度, 可以先制备含锰 1.40% 标准样品的“母液”(制备方法如本文 2.4.1), 用 10 mL 刻度移液管, 分取“母液” 2 mL、4 mL、6 mL……作为“显色系列”, 直至吸光度达到最高点 1.70。再将被测样品最高含量 1.40% 定位于 1.70, 组建“显色系列”相应的“含量系列”。根据被测含量范围, 从中确定“两标准测定法”的两个标准, 对样品实施测定即可。下面以表 4 展示一下结果。

Table 4. Absorbance of the manganese “content series” at 530 nm when the absorbance of 1.40% is set to 1.740
表 4. 1.40%吸光度定为 1.740 时锰“含量系列”的 530 nm 的吸光度

“母液”量(mL)	2	4	6	8	10	12	14
吸光度 A	0.29	0.52	0.75	0.98	1.23	1.46	1.70
Mn 含量(%)	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.40

灵敏度 $(1.70 - 0.75)/(1.40 - 0.60) = 1.19$ 。而常规光度法 $(1.24 - 0.56)/(1.40 - 0.60) = 0.85$ 。根据被测样品锰含量 0.70%~1.40%，选取 0.60% (“母液” 6 mL)和 1.40% (“母液” 14 mL)作为两标准，取被测样品“母液” 14 mL，作为被测样品，以“两标准光度法”实施测定。比如，测定吸光度 $A_x = 1.23$ 的含量：

$$\begin{aligned} C_x &= [(C_{II} - C_I)(A_x - A_I)/(A_{II} - A_I)] + C_I \\ &= [(1.40 - 0.60)(1.23 - 0.75)/(1.70 - 0.75)] + 0.60 \\ &= [0.404] + 0.60 \\ &= 1.00(\%) \end{aligned}$$

4. 结语

1) “精密度法则”只是规范 JJF 1059.1-2012 [15]中“重复性测量条件”的具体化。但它对于光度法而言，却是保证其测定结果符合其真实规律的必要条件，所以遵守“精密度法则”是必须的；

2) “吸光度定位光度法”是提高光度法测定灵敏度的有效方法，具有广泛的适用性。特别是对于高含量和高纯物的光度法测定，具有重要意义，本文只是抛砖引玉，其更广泛的应用与发展还有待更多同行的实践和研究；

3) “吸光度定位光度法”的实践证明，光度法和分析化学中简便、高速、高效而又多能的一个分支。关于它的原理和误差理论，都是值得重新认识的。

参考文献

- [1] 吴诚. 机械工程材料测试手册(化学卷) [M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1996: 1066+1046.
- [2] 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.
- [3] 王玉枝, 张正奇, 宦双燕, 等. 分析化学[M]. 第3版. 北京: 科学出版社, 2016: 186-199.
- [4] 王文渊, 曲中堂. 分析化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 110-114.
- [5] 彭晓文, 程玉红. 分析化学[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2014: 126-130.
- [6] 王彤, 段春生. 分析化学[M]. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2013: 237-244.
- [7] 袁秉鉴, 任屏. 对光度法的几点新认识[J]. 分析化学进展, 2019, 9(2): 132-138.
- [8] 国家市场监督管理总局. JJF 1001-2011 通用计量术语及定义[S]. 北京: 中国质检出版社, 2011.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 邓军华, 王一凌, 亢德华, 等. 二氨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.
- [13] 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.
- [14] 袁秉鉴. “精密度法则”在分光光度法中的作用[J]. 分析化学进展, 2020, 10(1): 1-7.
- [15] 国家市场监督管理总局. JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.