

在可见光谱区域内对四种光度计通用性的探讨

方文焕 吴绍祖

(应用化学系)

摘 要

本文讨论了72、721、XG125、751型四种分光光度计的主要性能和同一测定灵敏度,其相对标准偏差(%)分别为5.3, 3.0, 3.4和2.8。在可见光谱区域内,这四种光度计可以通用于一般性的分析研究和常规测定等工作。

一、前 言

国产72、721、XG125和751型紫外-可见光分光光度计(简称为四种光度计),用户众多,使用面广,为国内许多自然科学领域和企事业单位常用。本文试对四种光度计的主要性能和通用性做了比较和探讨。实验结果表明,尽管这四种光度计彼此间有许多差异,其仪器的灵敏度、精度也不相同(表1),但它们在可见光谱区域(400—700 nm)内,其分析方法的测定灵敏度相差甚微,测量相对标准偏差(%)为72型5.3、721型3.0、XG125型3.4和751型2.8。显示出它们之间测定结果具有可比性,在可见光谱区域进行光度分析,这四种光度计可以通用。

二、实 验 部 分

1. 仪器和试剂(除加注外均为分析纯)

四种分光光度计; 锌标准溶液(10 μ g/ml); 氨性缓冲溶液(pH9.7); 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚即PAN乙醇溶液(0.05%); OP水溶液(10%)。

2. 试验方法^[3]

取锌5 μ g于25 ml容量瓶中,加水约至10 ml,加入pH9.7氨性缓冲溶液2 ml, OP水溶液2 ml及PAN乙醇溶液2 ml,加水稀释至刻度,摇匀。以试剂空白为参比液,用3 cm比色皿于552 nm波长下读测吸光度。

本文1987年2月25日收到。

三、结果与讨论

1. 四种光度计的技术性能指标

从表 1 可以看出,四种光度计尽管型号、仪器结构、电子元器件各不相同,但它们彼此间却有许多相同之处。首先,它们设计原理都基于朗伯-比尔吸收定律,这是通用性的前提。其次它们都由光源系统、单色器系统(即分光系统)、样品吸收池系统、信号检测与转换系统和读数显示方式系统等构成,是它们具有通用性的基础。因此在仪器的若干主要性能上,除各自的独特性能(由其差异而来)外,更多的还是呈现出相同的特性。所以,在可见光谱区域内,四种光度计进行光度分析的结果,彼此间可以进行比较,仪器可以通用。

表 1 四种型号分光光度计的比较^[1,2]

仪器部件名称 或主要性能	分光光度计的型号			
	(1) 72 型	(2) 721 型	(3) XG125 型	(4) 751 型
吸收类型	(1)—(4) 均分子吸收光谱仪			
仪器级别	(1)—(3) 均简易初级型			中级型
仪器产品水平	(1)—(4) 均 20 世纪 60 年代前的早期产品			
仪器型式	(1)—(4) 均光电型			
波长数目	(1)—(4) 均单波长			
光路型式	(1)—(4) 均单光束			
仪器应用范围	(1)—(3) 均可见光区			紫外-可见-近红外光区
仪器主要用途	(1)—(3) 均仅适用于一般定量分析测定			还适于一般研究工作
操作形式	(1)—(4) 均手动式非微处理控制			
读数显示形式	(1)—(4) 均非记录式			
检测限	(1)—(4) 均 1—100 ppm			
测定浓度限	(1)—(4) 均 10^{-5} — $10^{-6} M$			
测定元素种类	(1)—(4) 均大多数元素			
多种元素共存同时测定	(1)—(4) 均困难			
光源	钨丝灯 10V75W	钨丝灯 12V25W	钨丝灯 12V25W	1. 钨丝灯 6V36W 2. 氢弧灯
单色器	玻璃棱镜	玻璃棱镜	玻璃棱镜	石英棱镜
狭缝	固定且大	呈弧形不可调	——	呈弯曲形可调
光学系统	——	自动式光路	自动式光路	自动式光路
波长范围(nm)	420—700	360—800	370—800	320—1000 200—320
波长精度(nm)	±3(400—510)	±3(600—360)	±3(370—600)	±0.3(238)
	±5(510—600)	±4(600—800)	±5(600—700)	±1.5(577)
	±8(600—700)		±8(700—800)	
检测系统	硒光电池	GD ₇ 光电管	GD ₇ 光电管	GD ₇ 及 GD ₈ 光电管
		(2)—(4) 均配有微电流放大电子线路		

表 1(续)

仪器部件名称 或主要性能	分光光度计型号			
	(1) 72型	(2) 721型	(3) XG125型	(4) 751型
指示系统型式 及指示仪器	直读式 光点检流计	直读式 微安计	调零式 读数电位计	调零式 读数电位计
消光精度	—	—	—	$\pm 0.5\%T$
杂散光	—	—	—	滤光片消除
单价(元/台)*	600	1400	1800	7500
厂家	上海分析仪器厂	上海第三分 析仪器厂	厦门分析仪器厂	上海分析仪器厂

* 系华侨大学设备登记账价格。

2. 四种光度计实际测量波长范围差异的原因

从表 1 可以看到, 它们的实际测量波长范围有差别, 72 型为 420—700 nm, 721 型为 360—800 nm, XG125 型为 370—800 nm, 751 型为 320—1000 nm。这是仪器诸因素的综合影响的结果^[1, 2], 即受各自结构、部件及其材料性能、组件种类的电气工作状态等不同的综合结果。单从四种光度计的光源系统的组件来看, 在可见光谱区域工作时, 都采用钨丝灯作为光源, 它们的电气性能和工作时电器参数不同: 72 型为 10V75W, 721 型 12V25W, XG125 型 12V25W, 751 型 6V36W, 因而各钨丝灯工作时白炽化程度就大有差别(钨丝灯的工作温度就不同), 产生的连续光波的光强和能量也就不相同, 于是辐射出的光波波长范围就有差异了。721 型和 XG125 型因为都是 12V25W, 所以它们的波长范围差异就不大(前者 360—800 nm, 后者 370—800 nm)。加上分光系统的材料不同, 前三者用玻璃棱镜做色散元件, 751 型则用石英棱镜。玻璃对紫外光有强烈的吸收, 对可见光吸收却很少, 石英对紫外光、可见光的吸收都很小。四种光度计均可在可见光谱区域进行光度测定。

本文用这四种光度计对 Zn-PAN-OP 显色体系溶液进行光度分析^[3], 结果见图 1。图中四种光度计所绘制的吸收曲线, 显示出它们实际工作的测量波长范围不一样, 但各曲线的形状大体相同, 最大吸收峰均在 552 nm。各曲线之所以有差别, 是因四种光度计所用色散元件的色散率不同的缘故。751 型的色散元件为石英, 在短波处色散率大, 在长波处色散率小, 而其它三种光度计的色散材料为玻璃, 其色散性能刚好与石英材料相反, 在短波处色散率小, 在长波处色散率反而变大(若改用光栅色散元件, 可避免这一现象出现)。

3. 四种光度计对同一显色体系溶液的测定灵敏度的影响

分别移取 Zn 2、5、8 μg 按上述实验方

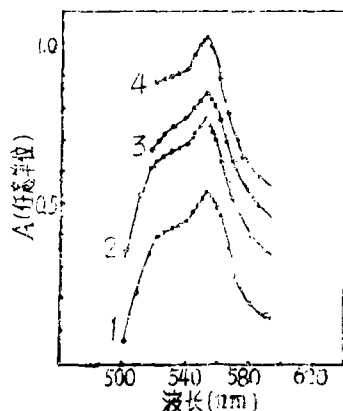


图 1 吸收曲线

1—751型; 2—721型;
3—72型; 4—XG125型

法进行显色, 並分別用上述四种光度计在相同条件下, 于552 nm 波长下读测其吸光度, 实验结果(表2)表明这四种光度计, 对 Zn-PAN-OP 显色体系溶液中 Zn 的测定灵敏度, $2\text{ }\mu\text{g}$ 的吸光度分别为 0.163、0.165、0.167、0.165。其它含量也有灵敏度相同的类似现象, 且其检量线完全重合。这说明在可见光谱区域内, 其分析方法的灵敏度只取决于显色体系溶液本身, 四种光度计完全可以通用。

表2 不同型号分光光度计对锌测定吸光度 A

锌量($\mu\text{g/ml}$)	(1)72型	(2)721型	(3)XG125型	(4)751型
0.08	0.163	0.165	0.167	0.165
0.20	0.425	0.425	0.430	0.428
0.32	0.680	0.685	0.685	0.695
摩尔消光系数	5.45×10^4	5.45×10^4	5.45×10^4	5.45×10^4

不同型号分光光度计对锌同一显色体系溶液在可见光谱区域内的测定灵敏度完全一样, 原因在于一定条件下, 检测器所产生的电响应 I (光电效应) 与照射在光电效应的元件上的辐射功率 P 成线性关系, 即 $I = kP$ (其暗电流可以通过一补偿电路加以抵消), 式中常数 k 是检测器的灵敏度的量度。 k 越大, 电响应也越大 (产生电信号越强), 它取决于光电元件的光电转换能力和放大倍数等因素。若分光光度计设有微电流放大线路, 那么总的电响应也与放大线路的放大倍数成线性关系, 用常数 K 来总概括, 並用 $I = KP$ 表示。

以 I 和 I_0 分别表示光通过待测溶液和参比溶液后检测器所产生的电响应 (电信号或称光电流的强弱), 那么四种光度计可用通式 $P_{0(i)} = I_{0(i)}/K_{(i)}$, $P_{(i)} = I_{(i)}/K_{(i)}$ 表示, 式中 i 表示仪器的型号。今 $i = 1, 2, 3, 4$ 分别表示 72 型, 721 型, XG125 型和 751 型。上式中 P 和 P_0 分别表示各型号中光通过待测液和参比液后照射到光电转换检测器上辐射强度即辐射功率。由于四种光度计的结构、部件及其材料等的不同, 它们的辐射功率 $P_{(i)}$ 及常数 $K_{(i)}$ 也是不同的, 即

$$P_{(1)} \neq P_{(2)} \neq P_{(3)} \neq P_{(4)} \neq P_{(i)} \quad (1)$$

$$K_{(1)} \neq K_{(2)} \neq K_{(3)} \neq K_{(4)} \neq K_{(i)} \quad (2)$$

分光光度计的吸光度 A 定义为

$$A = -\log(P/P_0) = \log(P_0/P) = \log(I_0/I)$$

那么四种光度计的吸光度 $A_{(i)}$ 可用通式表示:

$$A_{(i)} = \log(I_{0(i)}/I_{(i)}) = \log(P_{0(i)}/P_{(i)}) \quad (3)$$

从式 (3) 中可以得出吸光度 $A_{(i)}$ 与 $K_{(i)}$ 无关, 只与 $I_{0(i)}/I_{(i)}$ 的对数成线性关系。换言之, 比较和综述式 (1)、(2)、(3) 后可以得出这样的结论, 尽管四种光度计的灵敏性 (常用常数 K 作为量度标准) 不同, 但对同等条件下同一显色体系溶液而言, 它们的吸光度 A 应当是一样的。实验结果 (表 2) 也表明, 在可见光谱区域内, 四种光度计在同等条件下对同一显色体系溶液 (Zn-PAN-OP 体系) 的测定吸光度 A 也是相同的。这就从理论和实验结果两个方面说明了四种光度计可以通用, 它们测定结果具有可比性, 它们对同等条件下同一显色体系溶液的测定灵敏度无影响。

4. 四种光度计测定精度的比较

仪器测定精度是分析仪器的主要指标之一。为此,作了对比实验。取锌 $5\text{ }\mu\text{g}$ 按本文实验方法进行显色,分别用四种光度计在同等条件下读测其相应吸光度 A (每隔 1 min 测量一次,每台光度计上各测 30 次),结果如表 3。它们的精度用相对标准偏差($\%$)表示,分别为72型5.3, 721型3.0, XG125型3.4, 751型2.8。

表 3 四种光度计的测定精度

光度计型号	72	721	XG125	751
相对标准差($\%$)	5.3	3.0	3.4	2.8

从表 3 可以看出, 751型光度计的测量精度最好, 721型次之, XG125型再次之, 72型较差。这些差异是由于72型采用磁饱和稳压器(电压稳定度差), 而其它三型则用电子稳压器的缘故。但72型光度计很便宜(表 1), 每台才600元, 而其它型号则需上千以至几千元。工作中应酌情选购。

参 考 文 献

- 〔1〕王化正、李玉生, 常用分析仪器结构、使用与维修, 石油工业出版社, (1984), 56.
- 〔2〕成都工学院分析化学教研室, 水质污染分析, 水利电力出版社, (1978), 137.
- 〔3〕吴绍祖、方文焕等, 水中微量锌和锰联合测定的PAN-OP分光光度法, 华侨大学学报(自然科学版), 7, 2(1986), 126.

The Interchangeability of Various Models of Spectrophotometers in Visible Spectrum

Fang Wenhuan Wu Shaozu

Abstract

This paper discusses the principal performances of Model 751, 721, 72 and XG 125 spectrophotometers. It reveals that they have the same sensitivity in determination which can be interpreted theoretically.

The relative standard deviation for models 751, 721, XG 125 and 72 spectrophotometers are 0.28%, 0.30%, 0.34% and 0.53% respectively. All of them can be used for spectrometry in visible spectrum.