

中华人民共和国国家标准

冶金产品化学分析
分光光度法通则

UDC 669:543.06

GB 7729—87

Chemical analysis of metallurgical products
General rule for spectrophotometric methods

1 适用范围

1.1 本通则仅就冶金产品化学分析中分光光度法国家标准的制(修)订、所使用的分光光度计以及它们所涉及的主要术语、符号和理论,在本标准适用的范围内,作出共同性的论述、要求和规定,但不涉及每一项分光光度法和每一类分光光度计的具体内容和操作细节。

1.2 凡制(修)订冶金产品化学分析分光光度法国家标准时,应遵守本标准。

2 术语和符号

2.1 光辐射——又称“光”。是以电磁波形式传递的一种辐射能,波谱中的一个小区域。本标准中的“光”,系指波长约在180~1 000nm区域的近紫外光谱区,可见光谱区和部分近红外光谱区。

2.2 入射光强度——投射到介质外表面的光辐射的强度,符号为 I_0 。

2.3 透射光强度——透过介质后光辐射的强度,符号为 I 。

2.4 透射——光辐射通过介质后,其波长不发生改变。

2.5 透射率——透射光强度(I)与入射光强度(I_0)之比,符号为 τ 。数学表达式为:

$$\tau = \frac{I}{I_0}$$

2.6 光吸收——入射光通过与介质的相互作用,转变为另外一种形式的能。

2.7 吸光度——透射率(τ)倒数的对数(以10为底),符号为 A 。数学表达式为:

$$A = \lg \frac{1}{\tau}$$

2.8 摩尔吸收系数——光程(b)以厘米(cm)为单位、吸光物质的量的浓度(c)以摩尔/升(mol/L)单位所表示的吸收系数,符号为 ϵ ,它是与吸光物质和入射光频率有关的特征常数。数学表达式为:

$$\epsilon = \frac{A}{bc}$$

单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.9 吸收光谱——分子吸收光谱的简称。为吸光物质溶液在一定浓度和光程时,吸光度(或吸光度的任意函数)对波长(或波长的任意函数)绘成的曲线图。每种物质的吸收光谱表示该物质的特征。

2.10 分光光度法——又称分子吸收分光光度法,可简称光度法。是一种用作物质成分的定性、定量分析的测试技术。光辐射经波长选择器得到适宜的波带,根据物质的特征吸收光谱,检测吸光物质对确定波带光能的吸收,即可得到所测物质的定性、定量结果。

2.11 分光光度计——简称光度计。为提供两束光辐射能量的比值(或该比值的函数,它们均是光谱位置的函数)而设计的具有组合装置的一种光学仪器。两束光可以从时间、空间或同时从时间和空间上相

分离。

利用色散元件可在任意选择的波长(仪器允许的范围内)提供高纯度光辐射的精密光度计通常称为分光光度计。用滤光片的光度计称为滤光片光度计,笼统称为分光光度计。

2.12 光度读数——通常是指所用光度计的刻度读数。一般的光度计,读数刻度为透射率(τ)、吸光度(A),或者与之成比例的任意刻度表示法。

2.13 参比溶液——用来与待测物质的吸收溶液进行比较的溶剂或补偿溶液。

2.14 补偿溶液——有的分光光度法不宜使用溶剂作参比溶液,需要用“空白”试液、不发色的试液或者发色后再退色的试液等作参比溶液。这些试液统称为补偿溶液。

2.15 背景吸收——消除干扰后,试液中除待测元素与显色剂生成的吸光物质外,其他元素形成的离子、分子、化合物或络合物产生的吸收。

2.16 试剂空白——作为杂质存在于溶剂及试剂中的待测元素与显色剂生成的吸光物质产生的吸收。

3 理论

3.1 分子吸收分光光度法的基本定律是朗伯(Lambert)-波格(Bouguer)定律和比尔(Beer)定律。

3.1.1 朗伯-波格定律

当一束平行的、强度为 I_0 的单色光(入射光)以垂直于界面的方向入射,通过一具有平面的平行表面,并且是均匀的、各向同性的、不发光也无散射作用的吸光介质,同时,通过的光程为 b ,则透射光强度 I 由式(1)表示:

$$I = I_0 \cdot e^{-Kb} \dots\dots\dots (1)$$

式中: e ——自然对数的底;

K ——线性吸收系数。

3.1.2 比尔定律

在其他因数为确定值的情况下,平行单色光束的强度随着吸光化合物的浓度增加而按指数形式减小。其表达式为:

$$I = I_0 \cdot e^{-K_m \rho} \dots\dots\dots (2)$$

或者是:

$$I = I_0 \cdot e^{-K_c c} \dots\dots\dots (3)$$

式中: K_m 和 K_c ——吸收系数,在给定实验条件下为常数;

ρ ——质量浓度(g/L);

c ——物质的量浓度(mol/L)。

3.1.3 朗伯-波格定律和比尔定律的结合式

朗伯-波格定律和比尔定律相结合,常称为朗伯-比尔定律。简称为比尔定律。

其单一表达式为:

$$I = I_0 \cdot 10^{-ab\rho} \dots\dots\dots (4)$$

或者是:

$$I = I_0 \cdot 10^{-abc} \dots\dots\dots (5)$$

式中: a ——质量吸收系数,在给定实验条件下为常数。

3.2 朗伯-比尔定律的加和性

当一束平行单色光以垂直入射方式通过一具有平面的平行表面,并且是均匀的、各向同性的、不发光也无散射作用的由 n 种相互不起作用的溶于溶液的化合物所组成的介质,则总吸光度等于 n 种特征吸光度的总和。

3.3 朗伯-比尔定律的变换式

利用3.2条的加和性原理,可以得到朗伯-比尔定律的变换式,即:

GB 7729—87

$$A = A_2 - A_1 = ab\rho \dots\dots\dots (6)$$

或

$$A = A_2 - A_1 = \epsilon bc \dots\dots\dots (7)$$

式中： A ——是待测定的溶解的化合物的特征吸光度；

A_1 ——溶液1的吸光度；

A_2 ——溶液2的吸光度。

按上述两式，当 b 为确定值时，如试液服从比尔定律，则 A 与 c (或 ρ)呈线性关系。如将溶剂向不同方向的反射、溶剂的吸收以及“空白”值按通常的办法扣除掉以后，该直线就将通过坐标原点。

3.4 摩尔吸收系数(ϵ)的测定

将测得的 A 值、给定的 b 和 c 值代入 $A = \epsilon bc$ ，即能得到 ϵ 值。从理论上讲，测定一个吸收体系的 ϵ 值，只要在给定波长处，测定一次已知浓度溶液的吸光度即可。实际上，通常取三个或三个以上不同浓度(所取溶液的浓度范围应包括待测溶液的浓度)，且对每个浓度都取几个读数，取平均值后，求 ϵ 值，再求各种浓度的 ϵ 的平均值。对于一具体体系，当改变 b 和 c 时，若 ϵ 保持一致，则该体系遵守比尔定律。

4 仪器

4.1 用于光度法的分光光度计应具备下列三种功能：

4.1.1 产生所选择波长的光束并能控制带宽。

4.1.2 待测溶液能置入光路中。

4.1.3 测量光强度。

4.2 分光光度计由五部分组成：

4.2.1 光源

光源是产生光能的设备。常用光度计的光源要求产生连续光谱，就是说，它提供的光谱应包括光度法需要的光谱区内的所有波长的光能。

可见分光光度计的光源常用钨丝灯及碘钨灯(波长范围约380~780nm)，紫外可见分光光度计的光源常用钨丝灯和氢灯(波长范围约180~1 000nm)。

光源应有良好的稳定性，如供电网电源的电压变化较大，要用一台稳压调节器预稳电压后输入光源，保证光源的稳定性。

钨丝灯应经常进行检查，以保持光谱组成的稳定性。

4.2.2 波长选择器

波长选择器是从光辐射能谱中分离出一定波长范围的波带，并能随需要选择波带的装置。

波长选择器分固定波长选择器和连续变化波长的选择器两类。

固定波长选择器通常称滤光片。每只滤光片，相当于一确定的波带。在光路中，放置适当的滤光片可实现波长的选择。最常用的是玻璃滤光片，它对光和热有良好的稳定性。

连续变化波长的选择器，光束通过色散元件，借助于调节机械装置，实现波长的连续变化和选择。常用色散元件是棱镜和光栅，光栅是线性色散；棱镜的色散率随波长不同而变化，但它比较容易消除光辐射的漫散射。石英棱镜适用于紫外光区、可见光区和近红外光区。在可见光区，玻璃棱镜的色散率大于石英棱镜，所以，可见光区常采用玻璃棱镜。

波长选择器的出口狭缝，一般是可调的，通常调到和入口狭缝相同的宽度。狭缝的宽度是光度计的参数之一。

4.2.3 吸收皿

常用的吸收皿是玻璃吸收皿和石英吸收皿。玻璃吸收皿用于可见光区和近红外光区，石英吸收皿适用于近紫外光区、可见光区和近红外光区(180~1 000nm 波长范围)。光辐射所经吸收皿的两壁应相互平行。

GB 7729—87

常用光度计能使用几种规格的吸收皿。有的仪器只有一种规格的吸收皿。使用几只吸收皿作光度测定时,皿的长度应作校正。

4.2.4 检测器

检测器是检测通过溶液后的光强度并将其转换为电讯号的部件。常由硒光电池、光电管或光电倍增管及其电路组成。

一般讲,光电池的电压响应或电流响应皆是入射于光电池上的光强度的线性函数,但电流响应更接近于线性。因此,光电池光度计应用电流测量装置。光电池电流响应产生的线性偏离程度,取决于每个光电池的性能、它的温度、光源的能级、入射于光电池表面上光源的几何分布和电流测量线路的电阻。

光电池常常表现出显著的可逆疲劳。常用光度计,由可逆疲劳产生的误差通常应小于1%。

4.2.5 显示器

显示器是一电子线路装置,它将检测器输出的电讯号转变成使用者能利用的结果。常用光度计由检测器输出的电讯号,在显示器表头上表示为吸光度(A)或透射率,或者同时表示出这两种光度读数。一些新型的光度计的显示器直接给出以浓度表示的分析结果或其他信息。

4.3 主要仪器类型

光度法常用的仪器,按照透射过试液的光强度和参比溶液的光强度的比较方法,是同时进行还是相继进行,常分为双光束分光光度计和单光束分光光度计两类。

4.3.1 双光束分光光度计

这类仪器显示出的光度读数,是透射过试液的光强度与透射过参比溶液的光强度同时进行比较而得到的。所以,总是同时用两束光通过试液和参比溶液进行测量。其测量亦有不同的方法。通常,从同一光源分出的两束光或者分别投射到两个对称的检测器上,或者都投射到一个检测器上。不过,使用一个检测器时,该检测器交替地接收两束光能。对该系统来说,交替的频率相当高,可以视为两束光能的比较是同时进行的。

4.3.2 单光束分光光度计

仪器显示出的光度读数,是相继测定透射过试液的光强度与透射过参比溶液的光强度而得到的。

4.4 分光光度计的实验室要求

4.4.1 在实验室内和实验室附近不应有产生强磁场、强电场、高频波等的设备。

4.4.2 在实验室内和实验室附近不应有强振动或连续的振动,否则应将分光光度计放在能防振的工作台上。

4.4.3 实验室内尘土要少,无腐蚀性气体,阳光不能直接照射仪器。

4.4.4 室温在15~35℃之间,相对湿度在30%~85%之间。

5 分光光度法的制(修)订

制(修)订一项冶金产品化学分析分光光度法国家标准,必须试验研究和确定下述的内容。

5.1 用于与待测元素生成吸光物质的试剂(即显色剂)对待测元素的特效性。

5.2 吸光物质的溶液对比尔定律的有效性及其线性区间。

5.3 生成吸光物质时,溶剂、溶液酸度、温度、各种有关试剂的浓度及其加入次序和反应时间等对吸光物质生成反应的影响以及吸光物质生成反应的最佳条件。

5.4 吸光物质吸光作用的稳定性及测定吸光度的时间要求。

5.5 绘制显色剂和吸光物质的分子吸收光谱,以确定吸收波长和最佳对比度。一般选择的波长位于吸收曲线最大吸收峰范围之内。在有些情况下,不在吸收曲线最大吸收峰处工作,例如,最大吸收峰很尖锐,或在最大吸收峰范围内有其他吸光物质的干扰等原因,可以选择吸收曲线另外的吸收峰或别的平坦部分。

5.6 干扰及其消除方法

GB 7729—87

绝大多数的光度法,试液中共存的一种、数种元素或者试剂,可能引起干扰。其原因可能是这些元素本身产生吸收,或它们与所用试剂或者与显色剂生成吸光物质,使待测定元素生成的吸光物质的吸光度增加;可能是这些元素及试剂破坏待测定元素与显色剂生成吸光物质从而降低吸光度。消除这些干扰可以用分离的方法和不分离的方法。

5.6.1 不分离的方法

5.6.1.1 采用尽可能与被分析试液的组成相近的溶液绘制工作曲线。

5.6.1.2 在干扰最小的波长处进行测量。

5.6.1.3 应用掩蔽剂掩蔽干扰元素。

5.6.2 分离的方法

分离的方法是将一种或数种干扰元素分离除去,或者将待测定的元素定量地分离出来。分离方法以所用的试剂种类和数量尽量少、试剂毒性小、分离操作简单为好。

5.7 工作曲线的绘制

对于一个符合比尔定律的吸收体系,以常用的分光光度计测量时,其吸光度(A)、或百分透射率(τ)、或者别的光度读数与待测元素浓度(c)的关系并不总是呈线性关系。同时,由于光源、波长选择器、检测器及显示器等因素的变动,常引起测量值与浓度关系的变化。所以,必须绘制工作曲线。

绘制工作曲线,通常的作法是从一系列标准溶液(不少于五个)得到的吸光度(A)对相应的浓度(c)在普通的坐标纸上作图。试液中待测元素的浓度应在标准溶液的浓度范围内。如分光光度计性能好,而且待测溶液服从比尔定律,就应该得到一条直线。如全部“空白”和干扰已经消除,直线应该通过原点(浓度 c 为零,吸光度 A 为零的点)。具有几种光度读数的光度计,以吸光度(A)作图为好,其优点在于 A 与 c 成正比关系。

5.8 浓度范围

浓度范围是指待测溶液中待测元素的浓度(以 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 表示)范围,由吸光物质溶液对比尔定律的有效范围和分光光度计的性能决定。待测元素溶液的浓度应在工作曲线的直线区内,常用分光光度计的最佳吸光度在0.2~0.7之间(透射率在20%~60%之间),并按这样的要求选择吸收皿的规格。

5.9 空白试验

光度法测定中,虽然可以通过一定分析步骤消除干扰,但在所得的光度读数中,仍然包含了背景吸收和试剂空白的光度读数,通常叫做“空白”。在分析试样和绘制工作曲线时,必须随同操作步骤做空白试验。如用溶剂作参比溶液,空白试验溶液的光度读数应当从试液的光度读数中扣除。

6 精密度

每制(修)订一项冶金产品化学分析分光光度法国家标准时,应订出方法的精密度。

附加说明:

本标准由冶金工业部钢铁研究总院技术归口。

本标准由冶金工业部钢铁研究总院负责起草。

本标准主要起草人王玉兴。

本标准水平等级标记 GB 7729—87 I