

光度法的五大贡献

袁秉鉴, 任屏

国营5409厂, 山西 运城

收稿日期: 2024年5月4日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

以光度法样品测定的实例, 展示了光度法的五大贡献: (1) 揭示了“校准曲线”蕴含的科学原理: “在信息量值域内, 化学物质信息的改变量正比于其含量的改变量”, 确立了“两标样测定法”, 改变了传统观念; (2) 证明了“校准曲线”的含量上、下限, 实际是其信息量的上、下限, 任何含量的试样, 只要制备成其信息量处于其信息值域内的样品, 都可用其方法测定, 拓宽了新方法的应用范围; (3) 验证了沉淀物悬浮液的选择性吸收、反射和散射效应, 表明吸光度实际是选择性吸收、反射和散射的综合“消光强度”, 完善了光度法的内涵, 确立了“消光光度法”; (4) 证明了化学物质基态, 实际是多种低能稳定态的“定比平衡分布”, 提供了研究应用物质基态的新思路; (5) 证明了光线是不同于电磁波的光子流, 为认识和研究光子提供了实验技术。

关键词

分光光度法, “校准曲线”, 消光强度, 基态, 光子流

The Five Major Contributions of Photometry

Bingjian Yuan, Ping Ren

State Owned Plant No. 5409, Yuncheng Shanxi

Received: May 4th, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

Abstract

Actual sample measurements as an example, showcased the five major contributions of photometry: (1) it revealed the scientific principle contained in the “calibration curve”: “Within the range of information content, the change in chemical material information is proportional to the change in its content”, established the “two-standard sample determination method”, and changed traditional concepts; (2) it has been proven that the upper and lower limits of the “calibration curve” are actually the upper and lower limits of its information content. Any sample with any content, as long as it is prepared into a sample with its information content within its information value range,

can be measured using its method, expanding the application range of the new method; (3) it verified the selective absorption, reflection, and scattering effects of sediment suspension, indicating that absorbance is actually the comprehensive “extinction intensity” of selective absorption, reflection, and scattering, improving the connotation of photometry and establishing the “extinction photometry”; (4) it has been proven that the ground state of chemical material is actually a “fixed proportion equilibrium distribution” of various low-energy stable states, providing a new ideas for studying and applying the ground state of material; (5) it proved that light is a photon flow different from electromagnetic waves, provided experimental techniques for understanding and studying photons.

Keywords

Spectrophotometry, “Calibration Curve”, Extinction Intensity, Ground State, Photon Flow

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

分光光度法, 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] [3]。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[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], 造成了光度法测定含量有限、实施程序繁杂、环境污染严重。实际上光度法是一种简便、高速、高效[12]多能的分析方法。

2. 光度法“校准曲线”的几何图解, 揭示了“校准曲线”的科学原理

在遵循“精密度法则”, 即“保持‘人、机、料、法、环’在同批测定系列各个样品的同一程序中的‘同一性’”条件下, 由同一人在同一天平称取碳钢试样 0.2000 g 置于锥形瓶中, 加硝酸(1 + 4)溶液 30 ml, 加热溶解, 赶去氮化物。取下, 流水冷却至室温。由同一人用同一只 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”置于锥形瓶。由同一人用同一只 5 ml 刻度移液管, 分别加入硝酸银溶液(1%)、过硫酸铵溶液(5%)各 5 ml。在 80°C~100°C 水浴中摇动加热 1 min, 取出, 流水冷却至室温, 放置。30 min 内, 由同一人用同一只 1 cm 比色皿, 以水作参比, 在 530 nm 不变动条件下测定 MnO_4^- 吸光度。测定结果列于表 1。

Table 1. Absorption of manganese standard sample at 530 nm

表 1. 锰标准样品 530 nm 的吸光度

| 标准含量 C (%) | 0.19 | 0.48 | 0.77 | 0.96 | 1.40 | 1.78 | 2.02 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸光度 A (同一个比色皿) | 0.114 | 0.235 | 0.350 | 0.428 | 0.608 | 0.760 | 0.860 |
| 吸光度 A (3 个不同比色皿) | 0.114 | 0.240 | 0.351 | 0.427 | 0.615 | 0.765 | 0.860 |

根据同一个比色皿的数据绘制“校准曲线”的几何图形(图 1)。从表 1 两组吸光度数据可以看出, 同一“含量系列”的“校准曲线”位置, 是由“含量系列”全体坐标点决定的, 尽管 3 个不同比色皿的个别坐标点, 偏离了图 1 的“校准曲线”, 但它并不影响“校准曲线”的确定位置。表明, 不管是否遵循

“精密度法则”，“含量系列”所决定的“校准曲线”是某种客观规律的必然反映。遵循“精密度法则”只是使所有“含量系列”坐标点全部落在“校准曲线”上而已。下面我们讨论“校准曲线”蕴含的客观规律。

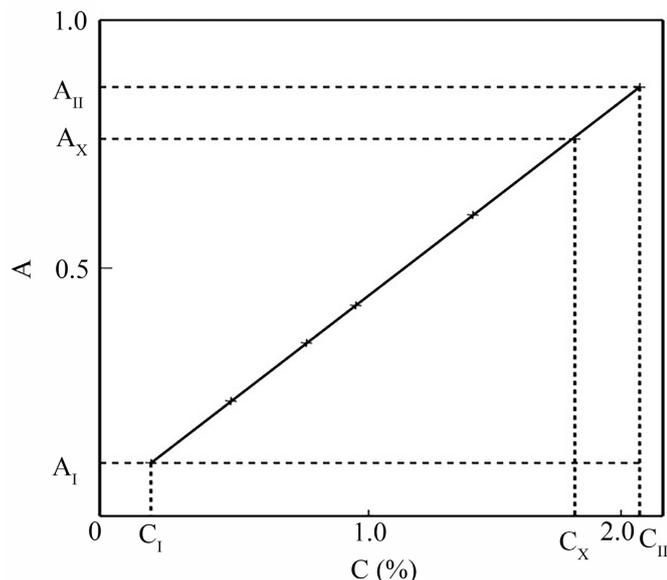


Figure 1. Mn “calibration curve”
图 1. 锰的“校准曲线”

从图 1 可看出，“校准曲线”的特性，就是它不能抵达坐标“0”点。实际上，在无法测得一个原子或一个分子吸光度之前，无论什么方

法的“校准曲线”，都只能不同程度地逼近“0”点，而不会抵达“0”点。这一特征，正是它所含规律的反映，它决定了“校准曲线”方程，不会是“点斜式”，而必定是如图所示的“两点式”：

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

两边同乘以 $(A_{II} - A_I)$ ：

$$(A_x - A_I) = (A_{II} - A_I)(C_x - C_I)/(C_{II} - C_I) \quad (2)$$

从图可知 $(A_{II} - A_I)/(C_{II} - C_I)$ 即“校准曲线”的斜率 k ，所以式(2)变为：

$$(A_x - A_I) = k(C_x - C_I) \quad (3)$$

其左边是吸光物质吸光度的改变量 ΔA ，右边是吸光物质含量的改变量 ΔC 。所以，它表明光度法的规律是“在吸光度值域区间，化学物质的吸光度改变量 ΔA 正比于其物质含量的改变量 ΔC ”，即：

$$\Delta A = k\Delta C \quad (4)$$

这正是光度法实际与比尔定律不符的根本原因，因为 $\Delta A \neq A$ ， $\Delta C \neq C$ 。

从式(1)可以直接得到样品含量 C_x 的公式：

$$C_x = [(A_x - A_I)(C_{II} - C_I)/(A_{II} - A_I)] + C_I \quad (5)$$

式(5)与式(4)同样都是“光度法规律”的反映，因为它只用“两个标样”，所以称之为“两标样光度法”。

实际上, 分析化学各种方法的“校准曲线”, 都有其测定下限[13] [14] [15], 都如图 1 一样, 不达坐标“0”点。所以, 它们都蕴含着与光度法“校准曲线”相似的科学原理: “在信息量的值域区间, 物质信息量的改变量 ΔI 正比于其物质含量的改变量 ΔC ”, 即:

$$\Delta I = k\Delta C \quad (6)$$

我们称其为“分析化学原理”, 它与式(1)相同, 同样可以得到样品含量 C_X 的通用公式:

$$C_X = [(C_{II} - C_I)(I_X - I_I)/(I_{II} - I_I)] + C_I \quad (7)$$

例证 1, 在溶液光度法中的应用。

在光度法中式(7)的物质信息量 I 为吸光度 A 。

取表 1 的 $C_I = 0.77\%$ 、 $A_I = 0.350$, $C_{II} = 1.40\%$ 、 $A_{II} = 0.608$, 求 $A_X = 0.235$ 相应的样品含量 C_X 。将这些数据代入式(3): $C_X = [(C_{II} - C_I)(A_X - A_I)/(A_{II} - A_I)] + C_I = [(1.40 - 0.77)(0.235 - 0.350)/(0.608 - 0.350)] + 0.77 = 0.489$ (%), 实际 $A_X = 0.235$ 相应 $C_X = 0.48\%$ 。; 取表 1 的 $C_I = 0.48\%$ 、 $A_I = 0.235$, $C_{II} = 1.40\%$ 、 $A_{II} = 0.608$, 求 $A_X = 0.760$ 相应的 C_X : $C_X = [(C_{II} - C_I)(A_X - A_I)/(A_{II} - A_I)] + C_I = [(0.92)(0.525)/(0.608 - 0.235)] + 0.48 = [0.483/0.373] + 0.48 = 1.775$ (%), 实际 $A_X = 0.760$ 相应含量为 1.78%。

例证 2, 在摄谱法中的应用[16]。

在摄谱法中式(7)的物质信息量 I 是其分析线对的“黑度差” ΔS

表 2 是不锈钢中 Cr 分析线对 Cr2590/Fe2588 标样系列“黑度差” ΔS 。

Table 2. Cr standard sample series “blackness difference”

表 2. Cr 标样系列“黑度差” ΔS

| | | | | |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| Cr 标样标称值(%) | 13.20 | 14.90 | 18.41 | 19.96 |
| Cr 的分析线对 ΔS | -0.850 | -0.750 | -0.590 | -0.520 |

$C_{II} = 18.41\%$ 、 $I_{II} = -0.586$, $C_I = 14.90\%$ 、 $I_I = -0.755$, 求 $I_X = -0.524$ 相应 Cr 含量从“测定线”查得 19.98%, 由式(7)算得 $C_X = [5.05] + 14.90C = 19.95$ (%)

表 3 是不锈钢 Ni 的分析线对 Ni3510/Fe3498 标样系列“黑度差” ΔS 。

Table 3. Ni standard sample series “blackness difference”

表 3. Ni 标样系列“黑度差” ΔS

| | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| Ni 标样标称值(%) | 7.11 | 8.09 | 11.13 | 12.51 |
| Ni 的分析线对 ΔS | 0.110 | 0.197 | 0.437 | 0.534 |

标样 $C_{II} = 11.13\%$ 、 $I_{II} = 0.437$, $C_I = 7.11\%$ 、 $I_I = 0.110$, 求 $I_X = 0.197$ 相应 Ni 含量 C_X 。从“测定线”查得 8.22%, 由式(7)测得 8.18%。

例证 3, 在滴定法中的应用[17]

在滴定法中化学物质信息量 I 是滴定剂体积 V (mL)

6 个含铜标样铜含量(%): 57.19、61.96、74.45、88.34、95.66、99.99。

称取 0.2000 g 试样加盐酸 5 ml、过氧化氢 3 ml, 低温溶解, 流水冷却至室温, 在 200 ml 容量瓶中加水定容。用 10 ml 移液管移取 10 ml 试样于锥形瓶中(每个试样移取两个平行样品), 加氟化铵 1.5 g, 摇匀。加碘化钾 4 g, 立即用 0.1% 硫代硫酸钠溶液滴定。呈淡黄色后加淀粉溶液(0.5%) 3 ml, 继续滴定至蓝色消失。滴定结果列于表 4。

Table 4. Consumption of titrant for brass samples**表 4.** 黄铜样品滴定剂耗量(ml)

| | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 铜标样标称值(%) | 57.19 | 61.96 | 74.45 | 88.34 | 95.66 | 99.99 |
| 滴定液用量 V(ml) | 27.14 | 29.00 | 34.73 | 41.00 | 44.34 | 46.22 |

“校准曲线”(省略)。这里只展现它的“两标样测定法”应用： $C_{II} = 88.34\%$ 、 $I_{II} = 41.00$ (ml)，下限 $C_I = 61.96\%$ 、 $I_I = 29.00$ (ml)，求 $I_x = 46.18$ (ml)相应的含量 C_x

样品滴定液用量 $I_x = 46.22$ (ml)的相应铜含量 C_x ，从“测定线”查得 99.85%，由式(7)计算得 99.82%；

上述实例表明，分析化学的“校准曲线”，都蕴含着同一原理：“在信息量的值域区间，物质信息量的改变量 ΔI 正比于其物质含量的改变量 ΔC ，即 $\Delta I = k\Delta C$ ”，样品含量 C_x 都可依据公式(7)确定。

3. 证明了各种方法的含量测定限，实际是其相应信息量的测定限

分析化学各种方法，都标明方法测定的含量上、下限， MnO_4^- 光度法对铁粉、碳钢、高锰钢及锰铁中锰含量的测定结果，表明 MnO_4^- 光度法的含量测定限，实际是方法吸光度的上、下限，由此推论各种方法的含量测定限，实际也应该是其信息量的上、下限。这一发现拓宽了方法的应用范围，无论试样含量多高，只要制成信息量处于其信息量区间的样品，都可用其方法实施测定。

比如本文 2 的 MnO_4^- 光度法的测定限为 0.1%~2.0%。对于锰含量低于 0.1% (如 0.03%的铁粉)，可用“测‘0’光度法”[18]使其吸光度大于 0.1 而得以测定：

称取试样 0.2000 g，用 30 mL 硝酸(1+4)溶样，制成试样 100 mL 的“母液”。

取 30 mL 硝酸(1+4)于 100 mL 容量瓶中，加水定容，作为锰含量 $C_I = 0.00\%$ 的“母液”。以碳钢锰含量下限 0.19%的标样作为方法的上限 C_{II} 。

选碳钢锰含量 0.96%作为测定系列的“增量” C_Z (可根据实际情况选定)。用同一只 10 mL 刻度移液管移取纯铁 C_X 、及 C_I 和 C_{II} “母液”各 10 mL，分别置于 200 mL 锥形瓶中。另分别移取“增量” C_Z “母液” 10 mL，分别加入 C_X 、 C_I 和 C_{II} 中，作为测定系列各自的显色液。依照前碳钢显色液处理方法显色、测定 MnO_4^- 的吸光度。 C_I 、 C_{II} 、 C_X 相应吸光度分别为 $A_I = 0.294$ ， $A_{II} = 0.343$ ， $A_X = 0.305$ 。

因为 C_{II} (0.19%)在原碳钢测定系列中，测定液体积为 20 mL，而在本测定系列测定液体积为 30 mL，所以在本系列中 C_{II} 锰含量为 0.127%。本系列 $C_I = 0.00\%$ ， $C_{II} = 0.127\%$ ，纯铁锰含量为 C_X 。吸光度测定结果分别为 $A_I = 0.294$ ， $A_{II} = 0.343$ ， $A_X = 0.305$ 。以 C_I 、 C_{II} 坐标点(0.00%，0.294)和(0.127%，0.343)连线作为“测定线”，查得 $A_X = 0.305$ 相应的 $C_X = 0.033\%$ 。 C_X 也可由式(5)求得： $C_X = 0.029\%$ (计算过程省略)。

对于锰含量远大于 2%的锰铁(锰含量 50%~80%)，可采用“微滴法”测定。具体操作如下。

称取锰铁标样(锰含量为 75.48%) 0.2000 g，加硝酸和盐酸各 10 mL，加热溶解，再加高氯酸 10 mL，加热至高氯酸冒烟约 40 s (赶走盐酸)，取下冷却至室温。在 200 mL 容量瓶中加水定容，摇匀。用 1 mL 刻度移液管吸取 1 mL，擦干管外壁，给管嘴安装医用 7 号针头，保持移液管垂直，同一匀速，向 5 个锥形瓶分别滴入 10 滴、30 滴、50 滴、70 滴、90 滴、100 滴。以 70 滴作为基准值 75.48%，其 6 份样品为分别含锰量(%)：10.78、32.35、53.91、75.48、97.05、107.83 的“含量系列”。然后用同一 10 mL 刻度移液管，分别加入硝酸(1+4) 10 mL，再用同一 5 mL 刻度移液管，分别加入 1%硝酸银溶液、5%过硫酸铵溶液各 5 mL。在 80℃~100℃水浴中，摇动加热 1 min，取出，流水冷却至室温，30 min 内，在 721 光度计上，用同一只 1 cm 比色皿，以水作参比在 530 nm (或 520 nm，或 540 nm)处测定 MnO_4^- 吸光度。测定结果列于表 5。

Table 5. Absorbance of manganese iron standard sample at 530 nm**表 5.** 锰铁标准样品 530 nm 的吸光度

| | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 标准含量 C (%) | 10.78 | 32.35 | 53.91 | 75.48 | 97.05 | 107.83 |
| 吸光度 A | 0.325 | 0.545 | 0.835 | 1.125 | 1.445 | 1.720 |

依据表 5 中的数据绘制“校准曲线”(图省略)。其可靠性, ① 可通过对式(7)的应用效果考核: 取 $C_I = 32.35\%$ 、 $A_I = 0.545$, $C_{II} = 53.91\%$ 、 $A_{II} = 0.830$, 求 $A_X = 1.125$ 对应的 C_X 。根据式(5): $C_X = [(53.91 - 32.35)(1.125 - 0.545)/(0.835 - 0.545)] + 32.35 = 75.47\%$; ② 对样品含量 $C_X (75.48\%)$ 8 次重复测定, 极差仅为 0.25%, 具体结果列于表 6。

Table 6. Results (%) of 8 repeated measurements of manganese iron samples**表 6.** 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 | 不确定度 U_{99} |
|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|---------------|
| 75.48 | 75.40 | 75.60 | 75.50 | 75.55 | 75.50 | 75.65 | 75.50 | 75.53 | 75.55 | 0.25 | 0.09 | |

表 6 中的 $U_{99} = R/\sqrt{n}$ [12]。数据 $(\bar{X}' \pm U_{99})$ 包含了标准值 75.48%, 表明该法具有良好的可靠性, 可用于实际样品测定。

但其吸光度, 超出了本文 2 中锰含量 2.02% 的吸光度 0.860。为了搞清 MnO_4^- 方法的实际测定限, 笔者查询了有关资料[19], 发现原方法所用比色皿是 2 cm~3 cm, 本文 2 中用的是 1 cm。当改用 2 cm 比色皿测定时, 其吸光度扩大了近一倍(见表 7)。

Table 7. The absorbance of a 530 nm 2 cm colorimetric dish for manganese standard samples**表 7.** 锰标准样品 530 nm 2 cm 比色皿的吸光度

| | | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 标准含量 C (%) | 0.19 | 0.48 | 0.77 | 0.96 | 1.40 | 1.78 | 2.02 |
| 吸光度 A | 0.230 | 0.475 | 0.707 | 0.865 | 1.229 | 1.536 | 1.738 |

验证结果表明 MnO_4^- 方法的测定限为 0.1~1.740, 锰铁样品吸光度处于方法吸光度区间, 证明“方法含量的测定限, 实际是物质信息量的值域限”是切合实际的。

4. 光度法发现了沉淀物悬浮液的选择性反射、散射效应, 确立了“消光光度法”

4.1. 沉淀物悬浮液的“消光光谱”

光度法设备简单, 操作的简便, 笔者尝试推广其对沉淀物氯化银、硫酸钡、碘化银的光度法测定。

称取分析纯氯化钠 0.2000 g, 制备溶液 200 ml, 作为其“母液”。用 10 ml 刻度移液管移取 10 ml “母液”置于 200 mL 容量瓶中, 加水制备其“待测液”200 ml; 分别称取分析纯碘化钾 0.2000 g、分析纯硫酸钠 1.000 g, 分别置于 100 mL 容量瓶中, 加水制备其各自的“母液”100 ml。用 10 ml 刻度移液管, 分别移取各自“母液”10 mL, 分别置于 100 mL 容量瓶中, 加水制备各自“待测液”100 ml。

分别移取氯化钠、碘化钾“待测液”各 4 ml, 分别置于 50 ml 容量瓶中。用 10 ml 刻度移液管分别向氯化钠、碘化钾“待测液”加入沉淀剂硝酸银溶液 10 ml, 摇匀。再用 10 ml 刻度移液管, 分别都各加入阿拉伯胶溶液 10 ml, 摇匀。都加水定容至 50 ml, 摇匀, 作为各自的“悬浮液”。20 min 内, 用 1 cm 比色皿, 都以不加沉淀剂的试剂空白液作参比, 测各自“悬浮液”350 nm~700 nm 的“消光度”A, 绘制各自的消光光谱(图 2)。

移取硫酸钠“待测液”4 ml, 置于50 ml容量瓶中, 加入沉淀剂氯化钡溶液10 ml, 摇匀。再用10 ml刻度移液管, 加入阿拉伯胶溶液10 ml, 摇匀。加水定容至50 ml, 摇匀, 作为其“悬浮液”。20 min内, 用1 cm比色皿, 以不加沉淀剂的试剂空白液作参比, 测其“悬浮液”350 nm~700 nm的“消光度”A, 绘制其消光光谱(图2)。

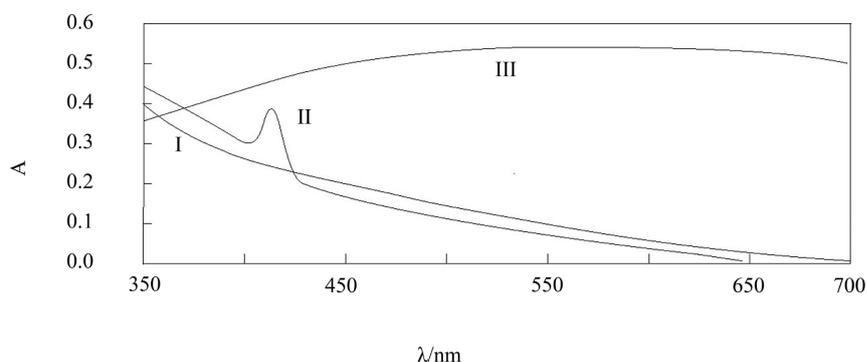


Figure 2. Extinction spectrum: I. Extinction spectrum of silver chloride suspension; II. The extinction spectrum of silver iodide suspension; III. Extinction spectrum of barium sulfate suspension

图2. 沉淀悬浮液的消光光谱: I. 氯化银悬浮液的消光光谱; II. 碘化银悬浮液的消光光谱; III. 硫酸钡悬浮液的消光光谱

从图2可知, 不同沉淀的悬浮液, 都有如同溶液吸收光谱一样的“消光光谱”, 即是同为白色的氯化银和硫酸钡, 它们也有各自不同的“消光光谱”。

4.2. 沉淀悬浮液“消光光谱”的应用

从图2可知, 350 nm~500 nm的入射光, 都可用于3种悬浮液测定。

按照本文4氯化钠、碘化钾、硫酸钠样品“待测液”制备方法, 制备各自试样“待测液”。

分取分析纯氯化钠“待测液”1.0 ml、2.0 ml、4.0 ml、6.0 ml、8.0 ml、10.0 ml置于50 ml容量瓶中, 作为氯化钠含量10%、20%、40%、60%、80%、100%的标准含量系列。按照4“悬浮液”方法, 制备氯化银悬浮液, 并测其380 nm、400 nm“消光度”A(表7)。

分取碘化钾“待测液”1.0 ml、2.0 ml、4.0 ml、6.0 ml、8.0 ml、10.0 ml分别置于50 ml容量瓶中, 作为碘化钾含量10%、20%、40%、60%、80%、100%的标准系列。按照本文4“悬浮液”方法, 制备碘化银悬浮液, 测其400 nm、420 nm“消光度”A(表7)。

Table 8. “Extinction” of precipitation suspension of standard samples

表8. 标准样品沉淀悬浮液“消光”

| 标准样品含量(%) | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NaCl 380 nm “消光度” A | 0.116 | 0.178 | 0.300 | 0.430 | 0.555 | 0.680 |
| NaCl 400 nm “消光度” A | 0.115 | 0.165 | 0.275 | 0.380 | 0.485 | 0.590 |
| KI 420 nm “消光度” A | 0.035 | 0.120 | 0.290 | 0.465 | 0.640 | 0.816 |
| KI 400 nm “消光度” A | 0.024 | 0.110 | 0.280 | 0.440 | 0.610 | 0.780 |
| Na ₂ SO ₄ 500 nm “消光度” A | 0.110 | 0.160 | 0.260 | 0.356 | 0.455 | 0.554 |
| Na ₂ SO ₄ 400 nm “消光度” A | 0.090 | 0.136 | 0.230 | 0.324 | 0.420 | 0.515 |

分取分析纯硫酸钠“待测液”0.5 ml、1.0 ml、2.0 ml、3.0 ml、4.0 ml、5.0 ml 分别置于 50 ml 容量瓶中, 作为硫酸钠含量 10%、20%、40%、60%、80%、100% 的标准系列。按照 4 “悬浮液”方法, 制备硫酸钡悬浮液, 测 400 nm、500 nm “消光度” A (表 8)。

表 8 数据表明, 依据各个沉淀的悬浮液的“消光度”, 都可以绘制其含量的“校准曲线”(省略), 同样都可以应用表中的数据, 绘制各自的“两标样光度法”的“测定线”, 样品含量 C_X 既可依据其“消光度” A_X 从“测定线”上查得, 也可根据样品含量公式(5)求得:

$$C_X = [(A_X - A_I)(C_{II} - C_I)/(A_{II} - A_I)] + C_I \quad (5)$$

比如, 表 7 中的 Na_2SO_4 , $C_I = 20\%$ 、 $A_I = 0.136$, $C_{II} = 60\%$ 、 $A_{II} = 0.330$, 求 $A_X = 0.510$ 相应的 C_X 。将上述数据代入式(5):

$$C_X = [(A_X - A_I)(C_{II} - C_I)/(A_{II} - A_I)] + C_I = [(0.512 - 0.136)(60 - 20)/(0.324 - 0.136)] + 20 = [(0.376)(40)/(0.188)] + 20 = [15.04/0.188] + 20 = 100.00 (\%)。实际 $A_X = 0.512$ 相应的 Na_2SO_4 含量为 100%。$$

此例表明化学物质悬浮液的选择性反射、选择性散射, 都具有与溶液直线性吸收同样的效果。它们不仅完善了光度法的内涵, 使“吸收光度法”成为了“消光光度法”, 而且再度证明“校准曲线”蕴含着同样的科学原理: “在信息量值域内, 物质信息量的改变量 ΔI 正比于其物质含量改变量 ΔC , 即 $\Delta I = k\Delta C$ ”。

5. 光度法发现了化学物质基态的多样性

光度法的特点是, 每种方法都要先绘制“吸收光谱”, 根据它确定入射光的选择, 因为只有其基态才对入射光表现出选择性的吸收。通常人们都认为, 化学物质的基态就是一种, 吸收光谱的峰值, 就是它能级的反映, 它的吸光度就是化学物质总量的吸光度。

光度法的实践, 却打破了这一认知。比如 MnO_4^- 的吸收光谱大致在 450~600 nm, 峰值在 520~540 nm, 资料推荐 530 nm [19], 但我们常用波长不仅有 520 nm、530 nm、540 nm, 沈阳有色金属加工厂还用 490 nm 测定黄铜中锰的含量。笔者还绘制了 500~580 nm 的“校准曲线 L”: $L^{500} = 4\sim 42 \mu\text{g/mL}$ 、 $L^{520} = 4\sim 28 \mu\text{g/mL}$ 、 $L^{530} = 4\sim 36 \mu\text{g/mL}$ 、 $L^{560} = 4\sim 44 \mu\text{g/mL}$ 、 $L^{580} = 4\sim 52 \mu\text{g/mL}$ [20]; 再如硅钼蓝光度法, 吸收光谱大致在 440~830 nm, 峰值为 800 nm, 但资料推荐硅测定波长不仅有 660、670 nm 680 nm, 还有 700 nm、720 nm、800 nm [19]; 而在如前所述的沉淀悬浮液光度法中, 3 种悬浮液测定的入射光波长, 竟然可是 350 nm~480 nm 中的任一波长。

上述物质吸收光谱中, 多种波长用于同一物质含量的测定, 一方面, 表明其物质的基态是多种多样的; 另一方面, 也表明其多种基态, 各自在总体中的比率是固定的。通常的基态状态, 是一种低能基态的“定比分布平衡”。

其实, 关于化学物质基态的这种认识, 笔者早在“高含量光谱分析探讨”中, 就建议采用不同的基态分析线对, 测定不同含量[16], 而光度法“吸收光谱”的应用, 更具体。

6. 光度法展现了光不同于电磁波的光子性

光度法的入射光, 都是经过聚光系统聚焦成的“平行光束”, 而电磁波不能被聚焦为“平行光束”; 光度法中, 无论是溶液对入射光的选择吸收(碳钢、铁粉、锰铁中 MnO_4^- 对入射光的吸收), 还是沉淀物(如氯化银、碘化银、硫酸钡)悬浮液对 350 nm~480 nm 入射光的选择反射和选择散射, 都表明, “消光物质”分子与入射光光子之间是“一对一”的定量关系。光度法所反映的光子这种粒子特征, 是独特的, 具体的, 也是无可辩驳的。

7. 结果与讨论

1) 光度法“校准曲线”的几何图解, 揭示了它所蕴含的光度法原理是“在吸光度值域内, 吸光度的改变量正比于其物质含量的改变量”, 同时也就揭示了, 与它相同的分析化学各种“校准曲线”蕴含的同样的科学原理: “化学物质信息量值域内, 物质信息量的改变量: ΔI , 正比于其物质含量的改变量 ΔC , 即 $\Delta I = k\Delta C$ ”。

2) MnO_4^- 光度法对碳钢、铁粉、锰铁中锰的测定实例, 证明了每个方法的含量测定限, 实际是其相应信息量的值域限。这一发现表明, 不管试样含量多高, 只要将其制成方法信息量值域内的样品, 即可应用原方法实施测定, 突破了原方法测定含量的限制, 扩大了各种新方法的应用范围。

3) 沉淀物悬浮液光度法, 鉴证了沉淀物悬浮液的选择性反射、选择性散射与溶液的选择性吸收具有同样的效果, 完善了光度法的内涵, “吸收光度法”发展为“消光光度法”, 同时也再度证实了“校准曲线”所蕴含的科学原理: “在信息量值域内, 化学物质信息量的改变量, 正比于其物质含量的改变量”。

4) 光度法的“吸收光谱”和“消光光谱”都是化学物质基态状况的反映, MnO_4^- 、硅钼蓝“吸收光谱”中多条谱线同样用于样品中锰和硅的含量测定, 表明它们的基态是多种多样的, 而且它们各自在总体中的比率是固定的。通常的稳定态, 实际是一种“定比分布的平衡”。

5) 光度法的入射光, 都是经过聚光镜系统聚焦的“平行光束”, 而且它与吸光(消光)物质分子之间的关系是“一对一的定量关系”, 这两种特点都表明了入射谱线是不同于电磁波的光子流。

8. 结论

1) 由于受到比尔定律的影响, 光度法当前在国内处于濒临淘汰的处境。实际上光度法不仅简便、高速、高效, 而且具有多种功能, 是分析化学中不可或缺分支;

2) 光度法意外地发现了化学物质基态的多样性和光线不同于电磁波的粒子性, 表明它不仅是分析化学的一个分支, 还是人们认识自然的一门基础科学;

3) 虽然“精密度量法则”, 并不是“校准曲线”的决定因素, 但它却是“小样本”重复性的关键因素。它是保证“小样本”测定结果可靠性的唯一条件, 它决定着统计离群值的排除, 不确定度数学模型的确立。

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] 孙长海, 方洪壮, 李春亭, 等. BP 网络光度法测定去痛片中的四组分[J]. 化学分析计量, 2001, 10(4): 14-16.
- [3] 袁秉鉴. 光度法快速测定不锈钢中的铬、镍、钼、钛、锰[J]. 化学分析计量, 2010, 19(1): 55-57.
- [4] 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.
- [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] 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: 186-19.
- [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] 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.
- [11] 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.
- [12] 袁秉鉴. “精密度量法则”在分光光度法中的作用[J]. 分析化学进展, 2020, 10(1): 1-7.
- [13] 徐东峰, 刘伯韬, 卢晓东, 等. 气相色谱-质谱法测定棉花中苯氧羧酸类除草剂[J]. 化学分析计量, 2017, 26(4):

13-16.

- [14] 杨利峰, 王建新, 吴志鸿, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定石灰石中铁、铝、钙、镁、硅[J]. 化学分析计量, 2017, 26(4): 53-56.
- [15] 李小辉, 孙慧莹, 于亚辉, 等. 交流电弧发射光谱法测定地球化学样品中银锡硼[J]. 冶金分析, 2017, 37(4): 16-20.
- [16] 袁秉鉴. 高含量光谱分析探讨[J]. 理化检验(化学分册), 1981, 17(5): 11-14.
- [17] 袁秉鉴. 紫铜滴定分析与“尾数微滴”法[J]. 理化检验(化学分册), 1987, 23(1): 29-30.
- [18] 袁秉鉴. 关于分光光度法的新观点[J]. 化学分析计量, 2003, 12(5): 48-51.
- [19] 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.
- [20] 袁秉鉴. 高锰酸分光光度法的研究化[J]. 化学分析计量, 2006, 15(2): 13-17.