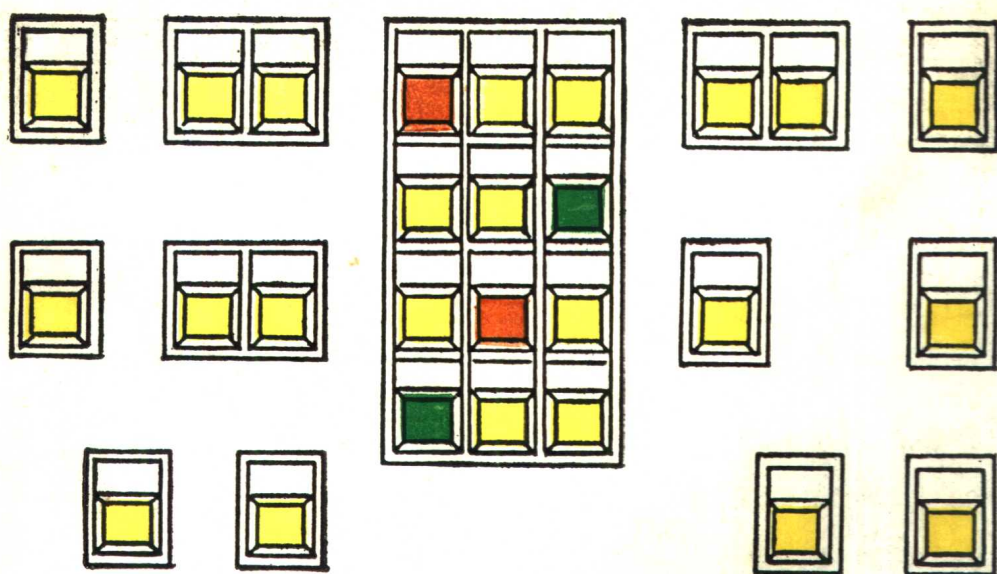


医用检验仪器使用与维修

李祖江 编写



人民卫生出版社

R446
LZJ

117097

医用检验仪器使用与维修

李 祖 江 编写

人 民 卫 生 出 版 社

医用检验仪器使用与维修

李祖江 编写

人民卫生出版社出版

(北京市崇文区天坛西里10号)

北京市卫顺印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米16开本 23印张 4插页 536千字

1991年5月第1版 1991年5月第1版第1次印刷

印数：00 001—2 750

ISBN 7-117-01519-5/R·1520 定价：18.60元

〔科技新书目239—157〕

编写说明

医学检验是现代医学不可缺少的一部分。随着医学科学的发展,医学检验的项目和数量日益增多,传统的手工操作的检验方法,由于速度慢、用样量大或精度低等原因,逐渐被仪器检验所取代。

医用检验仪器的型号复杂、种类繁多。要对其进行全面、系统的介绍显然是不可能的。本书选择了目前最常用的光电比色计、分光光度计、火焰光度计、电泳仪、酸度计、血气分析仪、血细胞计数器、小型生化分析仪等8种类型的仪器加以介绍。其内容包括仪器的基本工作原理、仪器的主要结构、电路分析、使用方法、维护、保养及常见故障的排除等。为了便于初学者学习,每章后面还附有一定数量的习题。限于条件,个别复杂的仪器只能以方框图的形式加以介绍。

医用检验仪器实际上由两大类仪器组成。一类是医学专用检验仪器,另一类为普通的生化分析仪器。本书的大部分内容属于后者的范围。它在医学方面可以作为医学工程专业的教材;也可以作为医疗仪器维修人员、检验师(士)、药品分析工作者的参考书。此外,它还可以作为仪器分析、生物化学工业、科学研究、环境保护、食品卫生、冶金、地质、农业、法医等领域中从事于分析工作的人员、仪器修理人员、以及生化分析仪器生产厂家的技术人员及技术工人的参考书。

本书参考、引用了大量有关资料,由于文献较多,不能一一列出,在此特向有关作者致谢。

在本书编写过程中,曾得到了姜国仓、李润保、刘均鹏、张维舟、韩洪光等同志以及有关厂家的大力支持,总后卫生部药品仪器检验所对本书的出版提供了便利条件,在此一并致谢。

欢迎对本书不当之处进行批评指正。

李祖江

目 录

第一章 光电比色计	1
第一节 比色分析的基本理论	1
一、光的性质	1
二、光的互补及有色物质的显色原理	2
三、朗伯-比尔定律	4
四、定量方法	6
第二节 光电比色计的基本结构	7
一、光源	8
二、滤光片	10
三、比色皿	13
四、光电检测器	14
五、放大电路	20
六、显示装置	21
第三节 581-G 型光电比色计	22
一、结构与光路系统	22
二、电路分析	23
三、使用方法及注意事项	25
四、常见故障及其排除方法	26
第四节 GBS-1 型光电比色计	28
一、工作原理	28
二、仪器结构	29
三、电路分析	31
四、安装与使用	34
五、注意事项	34
六、常见故障及其排除方法	35
第五节 GD-811 型连续式比色计	36
一、工作原理	36
二、仪器结构	36
三、电路分析	38
四、使用方法及注意事项	42
五、易损元件的更换	43
六、常见故障及其排除方法	44
习题	45
第二章 分光光度计	47
第一节 单色器	47

一、色散元件	49
二、准直镜	57
三、狭缝	58
四、波长调节机构	58
第二节 分光光度计的光学系统	60
一、单光束系统	60
二、双光束系统	60
三、双波长系统	62
四、双单色器系统	62
第三节 721 型分光光度计	63
一、原理、结构及光学系统	64
二、电路系统	68
三、使用方法及注意事项	71
四、电路的调整和检查	72
五、光路调整	73
六、波长校正	74
七、常见故障及其排除方法	75
第四节 751 型分光光度计	80
一、光学系统	80
二、仪器结构	81
三、电路系统	83
四、仪器的调整和波长校正	95
五、使用方法及注意事项	97
六、常见故障及其排除方法	98
第五节 WFZ800-D ₂ 型紫外-可见光分光光度计	102
一、工作原理及结构	103
二、电路分析	106
三、电路的调试	117
四、使用方法	118
五、仪器的校正	119
六、常见故障及其排除方法	120
第六节 原子吸收分光光度计简介	121
一、工作原理	122
二、仪器结构	122
三、原子吸收分光光度计的类型	129
第七节 荧光分光光度计	130
一、工作原理	130
二、仪器结构	131
三、类型	133

第八节 分光光度计的发展现状	136
一、发展趋势	136
二、国内分光光度计的现状	136
习题	137
第三章 火焰光度计	139
第一节 火焰光度法原理及火焰光度计的基本结构	139
一、火焰光度法原理	139
二、火焰光度计的基本结构	140
第二节 HG-3 型火焰光度计	146
一、主要技术性能	147
二、仪器结构	147
三、使用方法	154
四、注意事项	156
五、常见故障及其排除方法	157
第三节 6400型火焰光度计	161
一、仪器结构	161
二、电路分析	161
三、使用方法	163
四、注意事项	164
五、常见故障及其排除方法	164
第四节 火焰光度计的发展趋势	166
一、多路显示	166
二、内装专用稀释器	166
三、内装微机和打印机	166
四、附加自动加样器	166
五、内标法的应用	166
习题	167
第四章 电泳仪	168
第一节 电泳原理	168
第二节 电泳仪的主要结构	170
一、电源装置	170
二、电泳槽装置	171
第三节 DY-W ₂ 型中压电泳仪	172
一、电路分析	173
二、使用方法及注意事项	175
三、常见故障及其排除方法	176
第四节 其它电泳仪简介	178
一、常压电泳仪	178
二、GY-600 型高压电泳仪	179

三、BS423 型稳流稳压电泳仪·····	182
第五节 电泳仪的发展概况·····	184
习题·····	184
第五章 酸度计·····	186
第一节 电极和 pH 值的测定原理·····	187
一、pH 值 (酸碱度)·····	187
二、电极电位及能斯特 (Nernst) 方程式·····	187
三、膜电极(离子选择性电极)·····	188
四、酸度计电极的结构与性能·····	190
五、pH 值的测量·····	197
第二节 酸度计的特性和结构·····	198
一、特性·····	198
二、电计部分的基本结构·····	202
第三节 pH-73A 型酸度计·····	204
一、电路工作原理·····	204
二、使用方法·····	212
三、常见故障及其排除方法·····	214
第四节 其它酸度计简介·····	219
一、pHS-2 型酸度计·····	219
二、25 型酸度计·····	221
第五节 国产酸度计的发展概况·····	226
第六节 离子计简介·····	227
一、离子计的工作原理·····	227
二、医用离子计的结构特点·····	228
三、HF、LF-11 型钾、钠、氯离子分析仪简介·····	229
四、离子选择电极的不足及其发展趋势·····	230
习题·····	231
第六章 血气分析仪·····	232
第一节 工作原理及其基本结构·····	232
一、工作原理·····	232
二、仪器结构·····	233
三、电路简介·····	236
第二节 AVL940 型血气分析仪 ·····	239
一、管路系统·····	239
二、电路简介·····	242
三、使用方法·····	242
四、维护和保养·····	247
五、常见故障及其排除方法·····	250
第三节 ABL ₃ 型血气分析仪·····	259

一、管路系统·····	259
二、电路简介·····	262
三、使用方法·····	264
四、维护和保养·····	271
五、常见故障及其排除方法·····	272
第四节 血气分析仪的发展概况·····	278
习题·····	279
第七章 血细胞计数器·····	280
第一节 工作原理及结构·····	281
一、变阻法血细胞计数的原理·····	281
二、血细胞的分别计数·····	282
三、仪器结构·····	283
第二节 PC-603型血细胞计数器·····	290
一、管路系统·····	290
二、双波长测量血红蛋白原理·····	292
三、电路简介·····	293
四、使用方法·····	293
五、常见故障及其排除方法·····	297
第三节 血细胞计数器的发展概况·····	305
习题·····	306
第八章 小型生化分析仪·····	308
第一节 工作原理及结构·····	309
一、工作原理·····	309
二、仪器结构·····	309
第二节 SF-I型自动生化分析仪·····	311
一、仪器结构及电路分析·····	312
二、使用方法·····	327
三、常见故障及其排除方法·····	333
第三节 生化分析仪的发展概况·····	344
习题·····	345
附录国内生化检验仪器厂家介绍·····	346

第一章 光电比色计

光电比色计 (Photoelectric Colorimeter) 是用来测量有色溶液浓度的仪器。由于这种仪器具有结构简单、使用方便、灵敏度较高、价格低廉等特性, 故在物理学、化学、医学、食品工业、制药工业、土壤分析、环境保护等各个领域得到了广泛的应用。

在医学生化检验方面, 光电比色计可以用来测量血红蛋白、黄疸指数、无机磷、氨基酸、酚、肽键、蛋白质、糖类、乙糖胺、核糖核酸、脱氧核糖核酸、类固醇等许多生化指标, 为疾病的诊断提供可靠的依据。目前, 光电比色计在各级医院得到了广泛的应用, 是不可缺少的常规仪器之一。

第一节 比色分析的基本理论

许多化学物质具有颜色, 有些无颜色的化合物也可以与显色剂作用, 生成有色物质。事实证明, 当有色溶液的浓度改变时, 颜色的深浅也随着改变。浓度越大, 颜色越深; 浓度越小, 颜色越浅。因此, 可以通过比较溶液颜色深浅的方法来确定有色溶液的浓度, 对溶液中所含的物质进行定量分析。如钠氏管比色法, 它是按浓度从低到高, 配好一系列标准管, 然后拿样品和标准管逐个比较, 看和哪一个标准管的颜色深浅程度最相近时, 便读取该标准管的浓度值为样品的浓度值。这就是 (目视) 比色法。这种方法虽然比较简便, 但是系列标准管不易保存, 误差较大。后来改用光电检测器代替目视去测量被测试品液中物质的含量。这种方法叫光电比色法。利用这种方法制成的仪器叫光电比色计。

光电比色计和下章要介绍的分光光度计, 其实质都是基于物质对光的选择性吸收而工作的。因此, 我们首先对光的性质作一简要介绍。

一、光的性质

从物理学中我们知道: 光具有波动性和微粒性两重性质。通称光的波粒两象性。在一些场合, 光的波动性比较明显; 在另一些场合, 光则主要表现为微粒性 (这种微粒称为光子)。

首先, 光是一种电磁波。可以用描述波的术语, 如振动频率 (ν)、波长 (λ)、速度 (C) 和周期 (T) 来描述它。我们日常所见到的白光 (如日光), 便是波长 400~760nm 的电磁波。它是由红橙黄绿青蓝紫等色, 按一定比例混合而成的复合光。不同波长的光被人眼感受到的颜色是不同的。在可见光之外是红外和紫外线。各种色光及红外、紫外的近似波长范围如表 1.1.1 所示。

除了波动性外, 光还具有微粒性。在辐射能量时, 光是以单个的一份一份的能量 $E=h\nu$ 的形式辐射的。式中 ν 为光的频率, h 是普朗克常量, 等于 $6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。同样, 光被吸收时, 其能量也是一份一份被吸收的。因此, 我们可以说, 光是由具有能量 $h\nu$ 的微粒组成的, 这种颗粒被称为光子。由式中可见, 不同波长的光子具有不同的能

表 1.1.1 各种色光及红外、紫外的近似波长范围

颜 色	波长范围nm	颜 色	波长范围nm
远 红 外	10001~10 ⁸	绿	501~560
中 红 外	2501~10 ⁴	青	481~500
近 红 外	761~2500	蓝	431~480
红	621~760	紫	401~430
橙	591~620	普通紫外	191~400
黄	561~590	真空紫外	1~190

量。波长越短，则频率越高，能量越大；反之亦然。光子的存在可以从光电效应中得到充分的证明。

二、光的互补及有色物质的显色原理

若把某两种颜色的光，按一定的强度比例混合，能够得到白色光的话，则这两种颜色的光就叫做互补色。图 1.1.1 中处于直线关系的两种光为互补色。如绿光和紫光为互补色，黄光和蓝光为互补色，橙光和青蓝为互补色等等。

物质的颜色与光的吸收、透过、反射有关。由于物质的性质和形态不同，所以物质就呈现出不同的颜色。

对于透明物质来说，主要是光的吸收和透过的矛盾。如果物质对可见光谱中各种颜色光的透明程度相同，这种物质就是无色的。如果物质只能透过可见光谱中某一部分波长的光，而吸收其它一些波长的光，则这种物质的颜色就由它透过的光束决定。如绿色玻璃主要透过绿光，其它色光几乎全被吸收，所以它显绿色。即：透明物质的颜色就是它透过的光波的颜色。

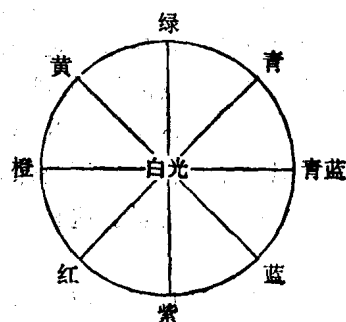


图 1.1.1 互补色光示意图

对于不透明的物质来说，主要是光的吸收和反射的矛盾。当白光照射到不透明的物质表面时，如果物质几乎把全部光线都吸收了，这种物质就是黑色的。如果物质几乎把可见光谱中各种颜色的光都反射回去，这种物质就是白色的。如果物质只反射可见光谱中某一部分波长的光，而吸收其它波长的光，则这种物质的颜色，就由它反射的光来决定。即：不透明物质的颜色是其反射的光波的颜色。

有色物质对光的吸收是具有选择性的。各种溶液会呈现出不同的颜色，其原因是因为溶液中有色质点（分子或离子）选择性地吸收某种颜色的光所引起的。实践证明：溶液所呈现的颜色是它的主要吸收光的互补色。如一束白光通过高锰酸钾溶液时，绿光大部分被选择吸收，其它的光透过溶液。从互补色示意图可以看出，透过光中除紫色外，其它颜色的光两两互补。透过光中只剩下紫色光，所以高锰酸钾溶液呈紫色。

通常用光的吸收曲线来描述溶液对各种波长的光的吸收情况。让不同波长的光依次

通过一定浓度的有色溶液，分别测出对各种波长光的吸收程度（用吸光度表示，以后讲述），以波长为横坐标，吸光度为纵坐标作图，所得的曲线称为溶液的吸收曲线或吸收光谱图。例如高锰酸钾溶液的吸收曲线如图 1.1.2 所示。图中 C_1 、 C_2 、 C_3 分别代表不同的浓度。即： $C_1 < C_2 < C_3$ 。

从图中可以看出，在可见光范围内，高锰酸钾溶液对波长为 525nm 左右的绿色光的吸收程度最大，而对紫色和红色光很少吸收。

对于任何一种有色溶液，都可以测绘出它的吸收曲线。光吸收程度最大处所对应的波长叫做最大吸收波长。同一种溶液的浓度虽然不同，但其最大吸收波长和谱线形状并不变化。也就是说，每种物质都有其特定的吸收光谱。如同根据指纹差异可以辨认众人一样，可根据吸收光谱的差异来鉴别各种物质。

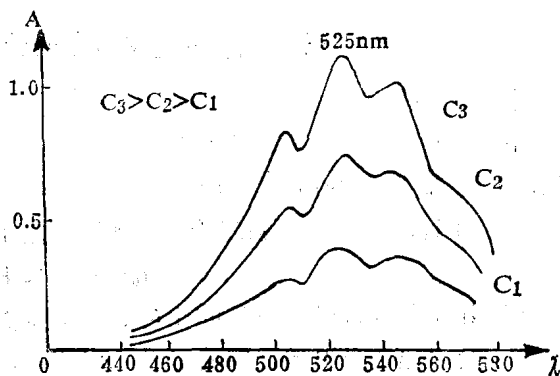


图 1.1.2 高锰酸钾溶液的光吸收曲线

从图中还可以看出，溶液的浓度越大，对绿色光的吸收程度也越大。因此可以利用这部分光线通过溶液后被吸收的程度，来确定溶液的浓度。即可用绿色光进行高锰酸钾溶液的比色测定。

由于有色物质对光的吸收具有选择性，因此在进行比色测定时，只能用光波中能被有色溶液吸收的那部分光线，即应该用单色光进行比色测定。至于不被有色溶液吸收的光线，则应设法在未透过有色溶液之前或之后将其消除掉。滤光片就起这个作用。根据前面所叙述的理由可知，选择滤光片的原则应是：滤光片的颜色应与待测溶液的颜色为互补色。

物质对光具有选择性吸收的本质可从吸收光谱产生的原因来说明。

物质是在不断运动着的。构成物质的分子及原子处于一定的运动状态，每个状态属于一定的能级。当原子核外电子由某一能级跃迁到另一能级时，就要吸收或辐射电磁波，从而产生特征性的原子光谱（吸收或发射光谱）。

分子和原子一样，也有它的能级。分子内部的运动可以分为电子运动、原子在平衡位置附近的振动和分子本身绕其重心的转动。因此，分子具有电子能级、振动能级和转动能级。当分子吸收了入射的能量后受到激发，就要从原来的基态能级跃迁到受激态能级，从而产生吸收谱线。分子吸收光能具有量子化的特征，即它只能吸收等于两个能级之差的能量。设 E_1 和 E_2 分别为分子跃迁前（基态）和跃迁后（受激态）的能量。则 $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ 。

当某一波长的光子能量恰好等于分子的某一跃迁能 ΔE 时，分子才会吸收此光能，引起转动、振动或电子能级的跃迁。特定分子的跃迁能量与分子内部的结构有关。不同的分子由于结构上的差异，所需的跃迁能量也不同，于是呈现出不同的特征吸收光谱。经计算可以知道，电子能级跃迁所产生的吸收光谱（即所需要的光谱）位于紫外和可见光部分，振动和转动能级跃迁所产生的吸收光谱位于红外部分。由于紫外和可见光吸收

光谱起源于分子的电子能级的变化, 所以有时被称为电子吸收光谱。电子吸收光谱由于其复杂性, 所产生的是一些谱带, 而原子吸收光谱所产生的是谱线。

以上所有这些测量物质分子的吸收光谱的仪器叫分子吸收光谱仪器。分子吸收光谱仪器包括光电比色计和分光光度计两类。

三、朗伯-比尔 (Lambert-Beer) 定律

所有的吸收光谱仪器对物质的定量都遵从朗伯-比尔定律。

当一束平行单色光照射到均匀、非散射的溶液时, 光的一部分被吸收, 一部分透过溶液, 一部分被比色器皿的表面反射。设入射光的强度为 I_0 , 吸收光的强度为 I_a , 透过光的强度为 I_t , 反射光的强度为 I_r 。则它们之间有如下关系:

$$I_0 = I_a + I_r + I_t$$

在实际比色分析时, 所用的比色皿都是同质料、同规格的, 所以反射光的强度为一固定值, 不会引起测量误差。即反射光的影响可以不加考虑。这正像我们比较两个人的高低一样, 无论站在地下还是站在台上比较, 两个人的相对高度是不变的。这样上式可简化为:

$$I_0 = I_a + I_t$$

当入射光的强度 I_0 一定时, 被吸收的光的强度 I_a 越大, 则透过光的强度 I_t 越小。这就是说: 光强的减弱仅仅与有色溶液对光线的吸收有关。

在比色分析中, 常把透过光的强度占入射光强度的百分比 $\frac{I_t}{I_0} \%$ 称为透光度, 用 T 表示。即 $T = \frac{I_t}{I_0} \%$ 。 T 越大, 表明有色溶液的透光程度越大。

当一束单色光通过有色溶液时, 由于溶液吸收了一部分光能, 光线的强度就要减弱。溶液的浓度越大、透过的液层越厚、入射的光线越强、则光线的吸收就越多。如果入射的强度不变, 则光的吸收只与液层厚度及溶液浓度有关。

(一) 朗伯定律

设有某一波长的单色光, 通过浓度一定、液层厚度为 L 的均匀溶液。入射光强为 I_0 , 透过光强为 I_t 。然后将液层分成相等的无限多个厚度为 dl 的液层, 如图 1.1.3 所示。现在我们先考虑光线通过任一薄层 dl 时的情形。显然由于溶液对光的吸收, 光线在通过这一液层后强度将变弱。设照在这一液层上的光强为 I , 通过这一液层后, 光线减弱了一 dI (负号表示光被吸收)。则光的减弱 $-dI$ 与照射在这一液层上的光强 I 成正比。与液层厚度成正比。即:

$$-dI = aI dl$$

$$\frac{dI}{I} = -a dl$$

(1-1)

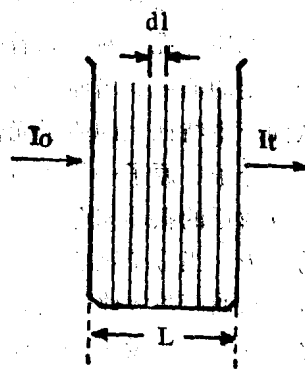


图 1.1.3

式中 a 为比例系数。

现在我们进一步考虑光线通过整个液层 L 时的情形。由于光线每通过一个液层 dl 就减弱一次，所以总的减弱量为对 (1-1) 式的定积分。

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -a \int_0^L dl$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -aL$$

把自然对数化成常用对数可得：

$$2.3 \lg \frac{I_t}{I_0} = -aL$$

令 $\frac{a}{2.3} = K'$ 。则

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -K'L$$

将负号去掉则

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = K'L$$

$\frac{I_0}{I_t}$ 是透光度的倒数。当 I_0 一定时， I_t 越小，光吸收的程度越大， $\lg \frac{I_0}{I_t}$ 也越大。

$\lg \frac{I_0}{I_t}$ 表示了溶液吸收光的程度，国际上通称为吸光度。用 A 表示 (Absorbance)。也

有人称它为消光度 E (Extinction) 和光密度 D 或 OD (Optical Density)。这样 $\lg \frac{I_0}{I_t} = K'L$ 可以改写为：

$$A = K'L \quad (1-2)$$

式 (1-2) 便是液层厚度与光吸收的关系式，通常称为朗伯定律。式中 K' 是比例常数。它与入射光波长，以及溶液的性质、浓度和温度有关。朗伯定律表明：当入射光的强度与溶液的浓度一定时，溶液的吸光度与液层的厚度成正比。朗伯定律对于任何均匀的有色溶液以及气体和固体都是适用的。

(二) 比尔定律

如果液层的厚度一定，而浓度 C 改变，当单色光通过这有色溶液时，溶液浓度越大，入射光越强，光的吸收越多。设浓度增加为 dC ，透过光的减弱为 $-dI$ 则有：

$$-dI = bIdC \quad (b \text{ 为比例常数})$$

将此式进行和朗伯定律相同的处理，可以得到：

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = K''C$$

$$A = K''C \quad (1-3)$$

式 (1-3) 就是溶液的浓度和光吸收的关系式，通常称其为比尔定律。式中 K'' 为比例常数。

比尔定律表明：当入射光的强度和液层的厚度一定时，溶液的吸光度与其浓度成正

比。

比尔定律并不对所有的溶液都适用。因为当溶液浓度改变时，有色溶液的电离和聚合作用也跟着改变，因而影响颜色的改变，也就影响了光线的吸收。这就给比色分析的结果造成了误差。所以比色分析时，溶液的浓度应限制在一定的范围。

(三) 朗伯-比尔定律

如果溶液的浓度 C 和液层厚度 L 都是可变的，则就要同时考虑二者的影响。为此，可以把朗伯和比尔两个定律综合为光的吸收定律。

根据朗伯定律，溶液的吸光度与液层的厚度成正比 (I_0 和 C 一定时)，

$$A = K' L$$

又根据比尔定律，溶液的吸光度与溶液的浓度成正比 (I_0 和 L 一定时)。

$$A = K'' C$$

所以在入射光一定时，溶液的吸光度与溶液的浓度、液层厚度成正比。即：

$$A = KCL \quad (1-4)$$

此式就是光的吸收定律的数学表达式，或叫朗伯-比尔定律。有时又简称朗比定律。这个定律是比色分析和其它吸收光谱分析的理论基础。

式中 K 称为吸（消）光系数。 $K = \frac{A}{CL}$ 它表示有色溶液在单位浓度和单位厚度时的

吸光度。在入射光的波长、溶液的种类和温度一定的条件下， K 为定值。 K 值越大，比色测定时灵敏度越高。

在推导朗伯-比尔定律时，我们曾经限定入射光线必须是平行的单色光。这是因为光子的能量为 $h\nu$ ，不同频率的光，其光子的能量是不相同的，而溶液对光的吸收是有选择性的，由于物质的结构不同，特定的溶液只对特定频率的光子进行吸收。如果入射光的单色性不好，则有的光子被吸收，有的光子则完全不被吸收，这样光的减弱 $-dI$ 与入射光强 I 便不成正比。但是，纯粹的单色光只是一种理想情况。在光电比色计中是用滤光片来获得近似的单色光的。普通滤光片所能通过的波长范围较宽，光的单色性较差，在分光光度计中，用单色器代替了滤光片，使光的单色性能更好。

吸光度 A 与透光度 T 的关系如下：

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \left(\frac{1}{T} \right) = -\lg T$$

即：吸光度与透光度的负对数成正比。

四、定量方法

用电光比色计或分光光度计测定溶液的浓度有计算法和标准曲线法两种。计算法必须严格遵守朗伯-比尔定律的应用条件，方能得到准确的结果。它适用于高级分光光度计。若对测量结果的准确性要求较低，则使用一般光电比色计也可以采用计算法。

(一) 计算法

根据被测溶液浓度的大致范围，先配制一已知浓度的标准溶液。用同样的方法处理标准与被测溶液，使其成色后，在同样的实验条件下用同一台仪器分别测定它们的吸光度。

在标准溶液中：

$$A_s = K_s C_s L_s$$

在待测溶液中: $A_x = K_x C_x L_x$

将两式相除可得: $\frac{A_s}{A_x} = \frac{K_s C_s L_s}{K_x C_x L_x}$ (1-5)

如果测定时选用相同厚度的比色皿使 L 相等, 并使用同一波长的单色光, 保持温度相同, 则 K 也相等。这样式 (1-5) 可简化为:

$$\frac{A_s}{A_x} = \frac{C_s}{C_x}$$

由此可见, 在满足上述条件下, 吸光度与浓度成正比。这一关系式就是设计光电比色计的依据。也是比色分析的基本计算公式之一。式中标准溶液的浓度为已知, A_s 和 A_x 可以用光电比色计测量出来, 则待测溶液的浓度即可求出:

$$C_x = \frac{A_x}{A_s} C_s$$

由于仪器的性能和实验环境在不断的变化, 所以在采用计算法时, 必须每次都要对标准液和被测液进行测量, 然后利用上式进行计算。否则会带来较大的测量误差。再则一般光电比色计在结构上有不少偏离朗伯-比尔定律的地方, 故欲得到较准确的结果, 常采用标准工作曲线法。

(二) 标准工作曲线法

这种方法分以下几步:

1. 先配制五种以上标准浓度的溶液。
2. 测出每种溶液的吸光度 A 。
3. 做 $A \sim C$ 标准曲线图, 如图 1.1.4 所示。

有了标准工作曲线便可对溶液进行测量。在同样的条件下, 用仪器测出 A_x 后, 查标准曲线即可得被测溶液的浓度值 C_x 。

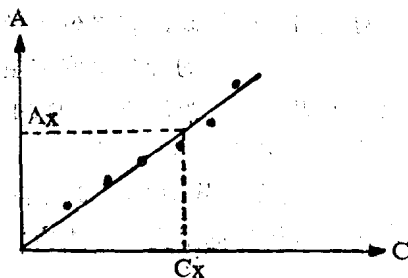


图 1.1.4 标准曲线

现代光电比色计, 大都加有对数运算电路。使用时只要选用一种标准溶液进行标定, 然后便可以用仪器的显示装置直接读取溶液的浓度值, 使工作效率大大提高。

第二节 光电比色计的基本结构

利用光电池或光电管等光电转换元件作检测器, 来测量通过有色溶液后透射光的强度, 从而求出被测物质含量的方法叫光电比色法。基于此而设计的仪器叫光电比色计。一般的光电比色计由光源、滤光片、比色皿、光电检测器、放大和显示等六部分组成。其原理方框图如图 1.2.1 所示。

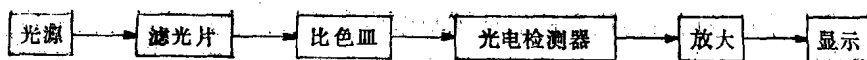


图 1.2.1 光电比色计方框图

光源发出的复合光经滤光片滤除后, 变为近似的单色光。此单色光通过比色皿时, 被里面的样品液吸收掉一部分, 然后照射在光电检测器上。光电检测器将光讯号的强弱

转变为电信号的大小,最后经放大,由显示部分显示出测量结果。

一、光源

理想的光源应在整个所需要的波长范围内具有均匀的发光强度。也就是说,它的光谱应包括所用的光谱区内所有波长的光。光的强度必须足够大,并且在整个光谱区内其强度不应随波长有明显变化。实际上这种理想光源并不存在。所有光源的光强都随波长而变。在可见光区常用的光源有钨丝灯和钨卤素灯。

(一) 钨丝灯

钨丝灯是可见光区和近红外区最常用的热辐射光源。它适用波长范围为 $320\sim 2500\text{nm}$,如图 1.2.2 所示。钨丝灯靠电能将灯丝加热至白炽而发光,它的光谱分布与灯丝的工作温度有关。灯丝温度在绝对温度 2000°K 时,可见光区的能量仅占 1%,其余的能量为红外光, 3000°K 时可见光区能量增至 15%,虽然提高灯丝温度有利于光谱向短波(可见光)方向移动,但随着灯丝温度的提高,将导致钨丝蒸发速度迅速上升,钨灯的寿命急剧缩短。例如抽真空的钨丝灯,当灯丝温度由 2400°K 提高到 3000°K 时,钨丝蒸发速度提高 7600 倍。寿命将从 1000 小时下降到不足一小时。为了降低钨丝的蒸发速度,提高灯丝的寿命,常往灯泡里充入一些惰性气体。如氦、氖、氩、氪、氙等气体。

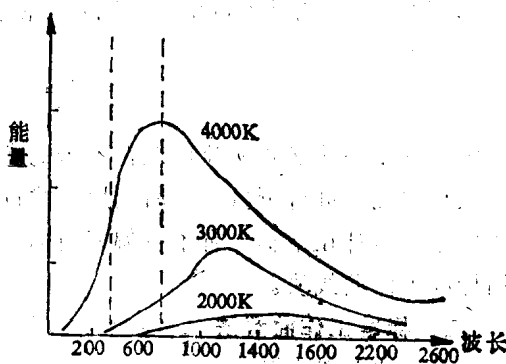


图 1.2.2 钨丝灯的能量曲线

通常钨丝灯的工作温度为 $2400^\circ\text{K}\sim 2800^\circ\text{K}$ 。钨丝的冷态电阻是热态电阻的 $\frac{1}{12}\sim \frac{1}{16}$,所以在钨灯启动的瞬间有较大的电流通过。

钨灯的特点是结构简单、价格便宜、寿命也较长。通常可工作 1000 小时以上。

但普通钨丝灯点燃时,钨丝会不断向外蒸发出钨分子。灯丝温度越高,蒸发的速度也越快。钨的蒸发现象,不但会使灯丝逐渐变细、缩短寿命。更主要的影响是蒸发出的钨分子到达灯泡的内壁时,会沉积在内壁上。这样,随着使用时间的延长,内壁沉积的钨会越积越厚,使灯泡壁透出来的光也越来越弱,影响灯泡的发光效率,严重的会使灯壁发黑,无法使用。使用卤钨灯则可以解决这一问题。

(二) 卤钨灯

卤钨灯是在钨灯中加入适量的卤素或卤化物(如碘钨灯加入纯碘、溴钨灯加入溴化氢)而制成,并且多用石英或高硅氟玻璃制作灯泡壁。卤钨灯有比普通钨灯高得多的发光效率和长得多的寿命。这主要是因为钨蒸气在靠近灯壁的低温区与卤素相结合,生成了挥发性的卤化钨气体。由于灯泡内的热对流,使卤化钨气体产生流动。当卤化钨碰上高温灯丝时,又分解成卤素和钨。钨沉积在灯丝上,而卤素再继续扩散到温度较低的灯壁区域与钨化合。这一过程一般称为卤钨(素)循环或钨的再生循环。这一循环防止了