

文章编号 1004-924X(2013)03-0624-07

高透明液体透射率的测定

汪 舰^{1,2,3*}, 魏建平³, 杨 波⁴, 高志扬⁴, 杨学峰¹

(1. 河南理工大学 物理化学学院, 河南 焦作 454000;

2. 中国科学院 西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119;

3. 河南理工大学 瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室, 河南 焦作 454000;

4. 河南理工大学 安全工程学院, 河南 焦作 454000)

摘要:分析了通常利用可见分光光度计测定高度透明液体透射率易得出错误结果的原因。通过对错误结果的分析,提出了两种简单易行的测定高透明液体透射率的方法。一种方法是将比色皿的两个透明面紧密贴在一起,中间加有待测液体形成的液膜,形成“液膜参比池”。另一种方法是将长为1 cm的比色皿中装入待测样品作为参比池,而将长为2 cm的比色皿中装有待测样品进行测定。根据这两种方法,对多种常见液体进行了测定。结果显示,两种方法的测定结果基本相同,常见液体如乙醇、水等在可见光波长范围内的透射率均为98%~100%。这两种方法解决了高透明液体透射率测定易出现错误的问题,为人们比较和选取高透明液体提供了两种可行的方法。

关键词:高透明液体;分光光度计;透射率测量

中图分类号:O657.32;TB96 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20132103.0624

Measurement of transmittance for highly transparent liquid

WANG Jian^{1,2,3*}, WEI Jian-ping³, YANG Bo⁴, GAO Zhi-yang⁴, YANG Xue-feng¹

(1. *Department of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000 China;*

2. *State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China;*

3. *Key Laboratory of Gas Geology and Gas Control, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;*

4. *School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)*

** Corresponding author, E-mail: jianwang@hpu.edu.cn*

Abstract: This paper analyzes the reasons that the mistaken transmittance results are prone to occur in a highly transparent liquid measurement by employing a visible spectrophotometer in traditional methods. On the basis of the analysis results, two kinds of simple ways for measuring the transmittance of highly transparent liquid are proposed. One way is to fit both kinds of transparent faces of a colorimetric ware closely together, in which the film is formed with the pending liquid to be tested. This structure is known as the “liquid film reference cell”. The other way is to fit the pending liquid into a 1 cm length colorimetric ware as the reference cell, and fill the pending liquid into a 2 cm length colorimet-

收稿日期:2012-11-18;**修订日期:**2012-12-27.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 11204068/A040404, No. 11104063/A040407, No. 51074067/E041003);
中国博士后基金资助项目(No. 2012M511578)

ric ware as the sample cell. With the two methods, several kinds of common liquids are measured and almost identical results are obtained. Measurements show that the transmittances of measured liquids such as alcohol, water are all in 98%~100% at the visible light range. These ways eliminate the mistaken transmittance results and provide effective methods for the measurement of transparent liquid.

Key words: highly transparent liquid; spectrophotometer; transmittance measurement

1 引言

在生活和科学研究中经常会遇到高度透明的液体,例如纯净的水、乙醇等单质以及多种透明性很高的水和乙醇等液体溶液。这些高度透明的液体广泛应用于医疗卫生、工业生产、化工合成、电子器件生产等多个领域^[1-3]。尤其在液芯光纤的制备过程中,液体的透明性尤为重要。液芯光纤采用液体材料作为芯,玻璃或聚合物材料作为光学包层和保护层,特别适用于光谱治疗、紫外固化、荧光检测、刑侦取证、科学研究等^[4-6]。低折射率光学材料 Teflon AF 2400($n=1.29$)的出现,使水和乙醇等低折射率液体都可以作为液芯材料^[7-8],但液体的透明性对光纤的损耗起着至关重要的作用。如果每厘米液体的透射率为 99%,在只考虑液体对光的吸收的情况下,这种液芯光纤的损耗就达到了 4.36 dB/m,如果每厘米液体的透射率为 98%,则损耗为 8.8 dB/m。因此,在制备液芯光纤的情况下,高透明的液体是必不可少的。但是如何测得高透明液体的透射率,并没有相关的报道。

一般液体透射率的测定可采用可见分光光度计,但是对于透明度很高的液体透射率的测定,可见分光光度计的测定结果存在较大的误差,甚至会得到错误的结果。为改善这种情况,本文以我们的前期工作为基础^[5,9-11],首先采用可见分光光度计,根据传统的方法测定了高透明液体的透射率并分析了产生误差的原因,在此基础上,提出了两种测定高透明液体透射率的方法。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

采用的主要仪器和试剂为:JASCO V-570 紫外可见近红外分光光度计(日本分光公司);相同的 1 cm 比色皿 2 个;宽 1 cm,长 2 cm 比色皿 1

个,材料与上述比色皿相同;水为二次去离子水;其它所用试剂均为分析纯。

2.2 实验方法

实验过程中,扫描波长为 400~950 nm,按照常规的操作方法,采用单光路对样品进行测定。

方法 I:此方法为基本的测量方法。如图 1(a)所示,先将 1 cm 空白比色皿作为参比池进行扫描,获得的数据仪器自动作为待测样品的参比。

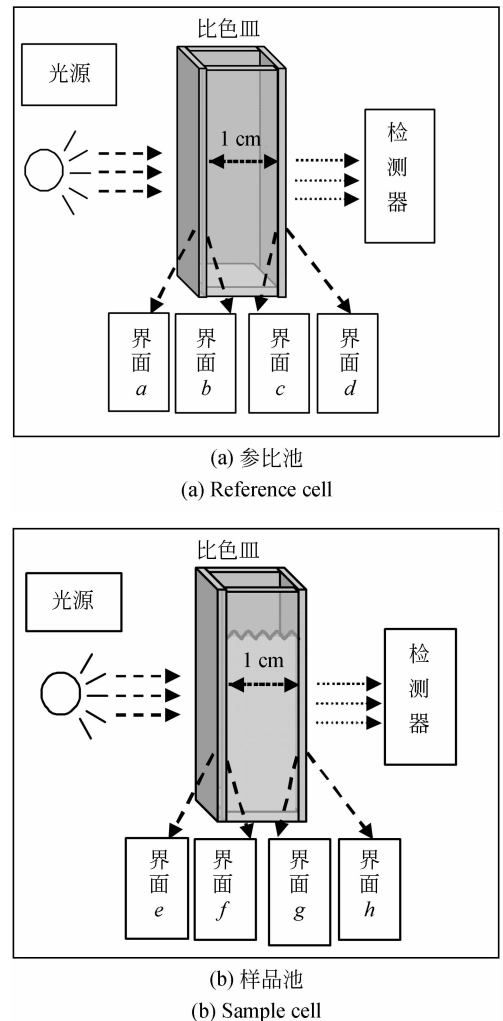
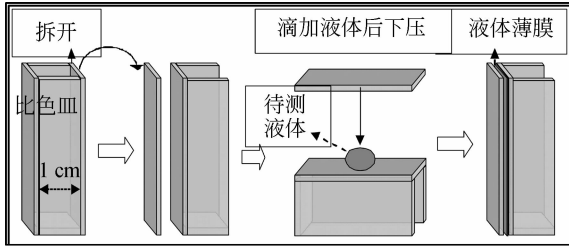


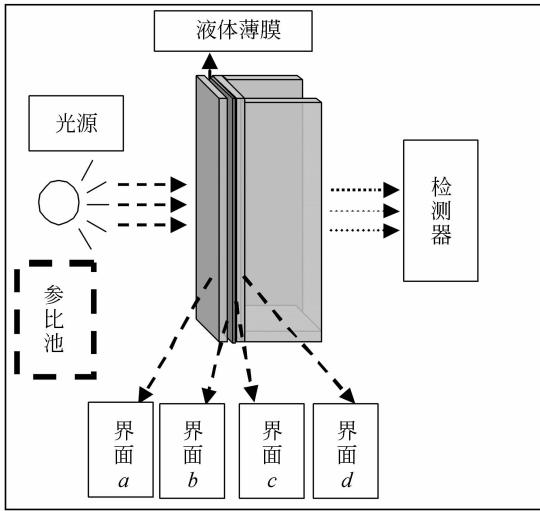
图 1 方法 I 的测试过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of measuring process in method I

然后将此比色皿装入待测样品进行扫描,如图 1 (b),以获取透射率数据。图 1 中的界面 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 h 均为比色皿的透明面与空气的界面, f 、 g 为比色皿透明面与待测样品的界面。



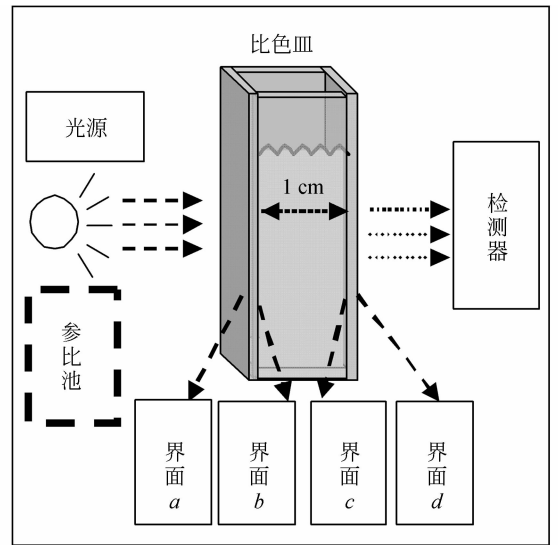
(a) 参比池的制作方法
(a) Making method of reference cell



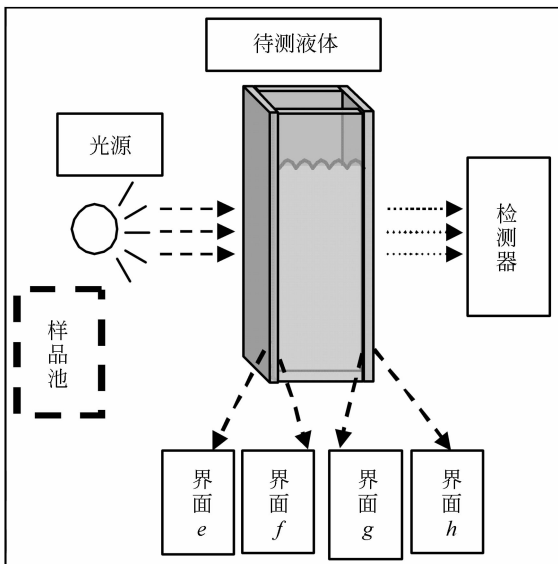
(b) 参比池的测定方法
(b) Measuring process of reference cell

方法 II :如图 2(a)所示,先将 1 cm 比色皿的一个面拆下,将剩余部分水平放置,在其上面加 1 滴待测样品,然后将拆下的面压在液滴上面,在两个玻璃面之间形成薄薄的液膜。因为空气压力的作用,这两个面可以很牢固的“粘”在一起。先以此特殊结构作为“参比池”扫描,如图 2(b),然后再另取一相同的比色皿,加入待测样品后扫描,如图 2(c)所示。

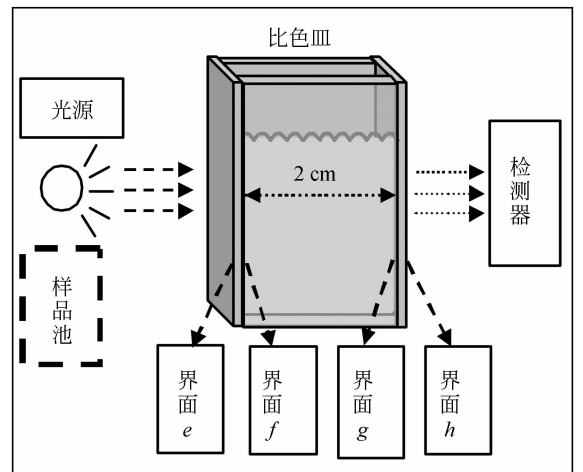
方法 III :如图 3(a)所示,将待测样品装入 1 cm 比色皿中作为“参比样”扫描,获得的数据自动作为待测样品的参比,另取一材质相同的比色皿,如图 3(b),宽 1 cm,长 2 cm,将待测样品再装入



(a) 参比池测试过程
(a) Measuring process of reference cell



(c) 样品池的测试过程
(c) Measuring process of sample cell



(b) 样品池测试过程
(b) Measuring process of sample cell

图 2 方法 II 的测试过程示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of measuring process in method II

图 3 方法 III 的测试过程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of measuring process in method III

此比色皿中扫描。

不同样品池的反射率利用 JASCO V-570 分光光度计附加功能进行测定,测定时采用最小角度为 5° 。

3 结果与讨论

方法 I 是人们测量高透明样品时最容易采用的方法,根据方法 I,选择可见光范围内的透射率较高的液体如水、乙醇、苯乙烯和六氯-1,3-丁二烯进行了测定,所测得的数据如图 4 所示,对于波长在 $500\sim 780\text{ nm}$ 的可见光,所测得的样品透射率均大于 100% ,这明显是错误的测定结果,样品的透射率不可能大于 1,但所有操作都是按照一般样品测定的正规方法进行的。下面分析产生这种错误结果的原因。

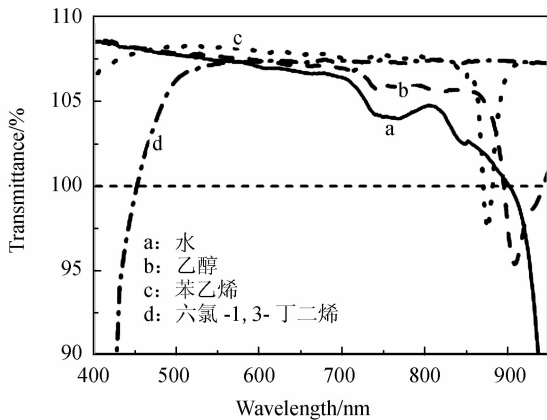


图 4 以空白比色皿为参比池所测量的高透明样品的透射率

Fig. 4 Measured transmittances of highly transparent samples based on blank colorimetric ware as reference cell

对于可见分光光度计,它的测定基本原理为当一束平行光通过均匀的溶液介质时,光的一部分被吸收,一部分被器皿反射。设入射光的强度为 I_0 (光到达比色皿处的光强),吸收光强度为 I_a ,透射光强度为 I_t ,反射光强度为 I_r 。则^[12]:

$$I_0 = I_a + I_t + I_r. \quad (1)$$

在对样品测定的过程中,先对参比池测定,作为仪器的零吸收点,以此时检测器测得的光强为基准。然后再对待测样品进行测定,得到透射光强度 I_t ,此时,反射光和其它影响都从参比溶液中

消除,则上式可简写为:

$$I_0 = I_a + I_t. \quad (2)$$

式(2)中,造成吸收的只有待测样品,其它影响(包括反射光)均因为将参比池作为零吸收点而抵消。在方法 I 中,所谓的参比池就是空白的比色皿即装有空气的比色皿。透射光强度(I_t)与入射光强度(I_0)之比称为透射比(亦称透射率),用 T 表示,则有^[12]:

$$T = \frac{I_t}{I_0}. \quad (3)$$

在式(2)和(3)中,反射光之所以被消除掉,是因为我们先将参比池作为零吸收点,但事实上,参比池(包括比色皿和所装的参比样品,方法 I 中的参比样品为空气)的反射光强度与样品池(包括比色皿和所装的待测样品)的反射光强度存在一定差别,在测定透射率不高的样品时,这种小的差别并没有显现出来,但对于高透明的液体,这种差别是不能被忽略的。造成反射光强度不同的原因是参比样品与待测样品的折射率不同。当光在两种透明介质的界面处发生反射时,反射光的强弱与界面两边两种介质的折射率有关,相关公式为^[12]:

$$\rho = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2, \quad (4)$$

其中: ρ 为反射率,即反射光强度与入射光强度之比。 n_1 和 n_2 分别表示两种透明介质的折射率。很明显,界面两边介质的折射率相差愈大, ρ 愈大,反射率越高。在方法 I 中,对于参比池来说,光反射发生在空气与玻璃的 4 个界面处,如图 1 中的界面 a, b, c, d ,也就是光在折射率为 1.0 的空气与折射率约为 1.5 的玻璃界面处发生反射。而在测定样品的过程中,光反射发生在两个空气(折射率为 1.0)与玻璃(折射率约 1.5)的界面处,即图 1(b)中界面 e, h ,和两个待测样品(折射率为 n_2)与玻璃(折射率约 1.5)的界面处,即图 1(b)中的界面 f, g 。参比池与样品池所形成的光反射界面有明显差别,因此反射光强度也不相同。在利用分光光度计测定样品的传统方法中,人们本来是利用参比池来消除反射光的影响,进而测定真实的样品透过率或吸收度,但事实上,反射光的影响并没有被完全消除,因为参比溶液和待测样品不可能完全一样,这就造成它们的折射率一般不相等,在比色皿中将产生强度不同的反射光。也

就是说,事实上,即便人们预先测定参比池并将测试结果作为仪器的零吸收点,也不可能完全消除反射光对参比池的影响。考虑到上述原因,式(2)存在严重的误差,即测定样品时:

$$I_0 \neq I_a + I_t. \quad (5)$$

也就是说,在样品透射率较低的情况下可以忽略反射光的影响,但在样品透射率很高时,却不能忽略反射光的影响,否则将得到错误的结果,如图 4 所示。

为了验证上述分析过程,对装有不同样品比色皿的反射光强度进行了测定,具体结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,空的比色皿(或者装有空气的)反光率(如图 5a)明显大于装有其它样品的比色皿(如图 5b、c、d、e)。根据图 5 的曲线,可以解释为什么方法 I 测定高透明样品的透射率会得到错误的结果。当我们以传统的方法测定样品的透射率时,先测定了空的比色皿,此时反射光较强(如图 5a),将检测器得到的光强作为零吸收点,也就是认为此时的光源发出的光 100% 通过比色皿。当检测装有待测样品的样品池时,因为反射光明显减弱(如图 5b、c、d、e),相应的透射光增强,也就是在光源光强度不变的情况下,检测器测得的光强明显增强了,所以测到的数值不但没有小于 100%,反而大于 100%。结果明显是错误的,光通过一般介质后,光强不可能增加。图 5 的曲线证明了上述分析过程是正确的,也与式(4)相符合。

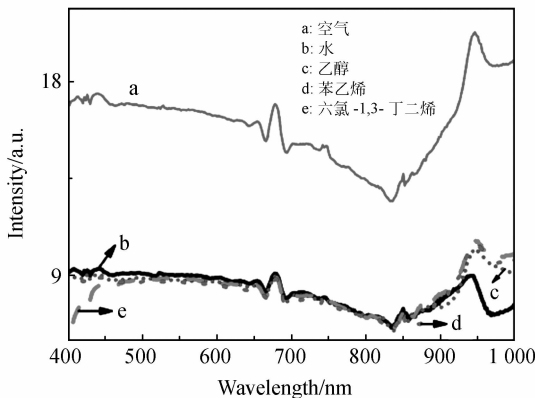


图 5 载有不同样品比色皿的反射光强度
Fig. 5 Reflection intensity of colorimetric ware loaded with different samples

要正确测得样品的透射率,必须使参比溶液与待测溶液的折射率相同,只有这样,反射率才能

相等。在方法 II 中,如图 2(a)所示,将比色皿的两个透光面贴在一起,中间夹有极少量待测样品,以此作为参比池(或称参比样)。这样,对于参比池和待测样品池来说,图 2(b)中的界面 a、b、c、d 和图 2(c)中的界面 e、f、g、h 分别对应完全相同,分别为界面空气/玻璃,玻璃/待测样品,待测样品/玻璃,玻璃/空气,根据式(4),参比样品与待测样品测定时的反射率相等,所以根据这种方法测定样品时,反射光的影响可以完全抵消。将此方法中的样品池与参比池相比较,待测样品池只比参比池多了长度为 1 cm 的待测样品,参比池中比色皿玻璃片之间所夹的液膜厚度经测量小于 1 μm ,而样品池的宽度为 1 cm。也就是说,样品穿过“液体薄层”所引起的吸收损耗占总吸收损耗的一万分之一,即“液体薄层”所引起的误差为万分之一,这种误差已经小于分光光度计本身的误差(透射误差大于万分之九),所以在利用此方法测量待测样品时,所得到的透射率就是纯 1 cm 待测样品的精确透射率。图 6 为利用方法 II 所获得的数据,样品的透射率都在 100% 以下。在光波长为 500~700 nm 的可见光范围内,样品的透射率都达到了 98% 以上。

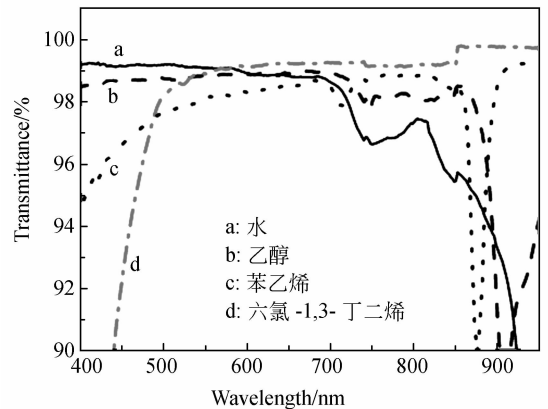


图 6 由方法 II 所测得的样品透射率
Fig. 6 Measured transmittances of samples by method II

同样,为了使参比池与样品池的反射率相同,本文又设计了方法 III,如图 3 所示,在方法 III 中,参比池为装有待测液体的 1 cm 比色皿,样品池为装有待测样品的长为 2 cm 的比色皿,两个比色皿材料相同。参比池与样品池的反射光分别产生在图 3(a)中的界面 a、b、c、d 和图 3(b)中的界面 e、f、g、h,这些界面中每两个对应相同,分别为界面

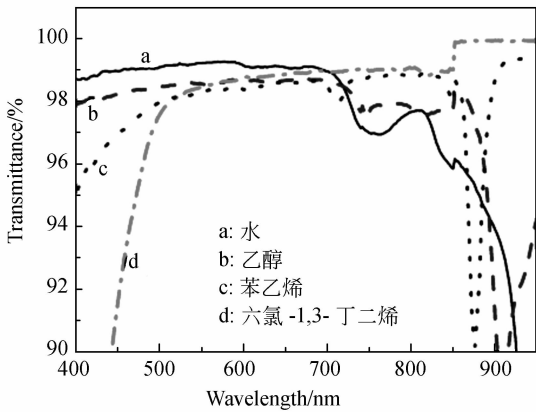


图7 由方法Ⅲ所测得的样品透射率

Fig. 7 Measured transmittances of samples by method III

空气/玻璃(a, e), 玻璃/待测样品(b, f), 待测样品/玻璃(c, g), 玻璃/空气(d, h)。所以, 在测定过程中, 反射光强度相同, 反射光的作用也可以完全抵消。比较参比池与样品池, 两者的区别仅仅是相差了长为1 cm的待测样品, 因此, 最后测得的透射率就是精确的长为1 cm的待测样品的

透射率。根据方法Ⅲ所测得的数据如图7所示, 在光波长为500~700 nm的可见光范围内, 样品的透射率也都在98%~100%。对比图7和图6所测得的透射率数据可知, 方法Ⅱ和方法Ⅲ所测得的结果基本相同, 由此说明了这两种方法的正确性。

4 结 论

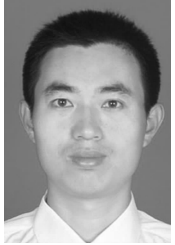
分析了根据传统常规方法利用可见分光光度计测定高度透明液体得出错误结果的原因, 主要是由于参比池与样品池中的物质折射率不同而造成不同的反光率。在此基础上提出了两种测定高度透明液体的简单可行的方法, 并根据这两种方法, 对多种常见液体进行了测定。得到的结果显示, 两种方法的测定结果基本相同, 常见液体如乙醇、水等在可见光波长内的透射率均在98%~100%。这两种方法解决了高透明液体透射率测定易产生错误的问题, 为人们比较高透明液体和选取高透明液体提供了两种可行的方法, 也扩展了可见分光光度计的使用范围。

参考文献:

- [1] ZHANG B, LUO Y, LIU X, *et al.*. Macroscopic invisibility cloak for visible light[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(3):033901-4.
- [2] CHEKHOVSKIY A, TOSHIYOSHI H. The use of laser burst for volumetric displaying inside transparent liquid [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47(8):6790-6793.
- [3] ELIASSON C, MACLEOD N A, MATOUSEK P. Noninvasive detection of concealed liquid explosives using raman spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(21):8185-8189.
- [4] QI D H, BERGER A J. Chemical concentration measurement in blood serum and urine samples using liquid-core optical fiber Raman spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2007, 46(10):1726-1734.
- [5] WANG J, WANG L L. Liquid-filled microstructured polymer fibers as monolithic liquid-core array fibers [J]. *Applied Optics*, 2009, 48(5):881-885.
- [6] 杨兴华, 彭利荣, 滕平平, 等. 溶胶-凝胶薄膜修饰的微结构聚合物光纤氟离子传感探头[J]. *光学精密工程*, 2010, 18(1): 83-87.
- [7] YANG X H, PENG L R, TENG P P, *et al.*. Fluoride sensitive optical probe of microstructured polymer optical fiber modified with sol-gel thin film [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(1): 83-87. (in Chinese)
- [8] ALTKORN R, KOEV I, VANDUYNE R P, *et al.*. Low-loss liquid-core optical fiber for low-refractive-index liquids: fabrication, characterization, and application in Raman spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 1997, 36(34):8992-8998.
- [9] 刘翔, 皋华敏, 李铁. 低电压下静电力驱动的数字微流控芯片[J]. *光学精密工程*, 2011, 19(1): 97-102.
- [10] LIU X, GAO H M, LI T, *et al.*. Digital microfluidic chip by electrostatic manipulation in low voltage [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(1): 97-102. (in Chinese)
- [11] WANG J, WANG L. Design and characterization of a novel sensor combined imaging and zinc ion sensing [J]. *Optical Fiber Technology*, 2012, 18(3): 131-135.
- [12] WANG J, WANG L. Carbon dioxide gas sensor derived from a 547-hole microstructured polymer

- optical fiber preform [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(19):3270-3272.
- [11] WANG J, WANG L. An optical fiber sensor for remote pH sensing and imaging [J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(3):300-303.
- [12] 叶宪曾, 张新祥. 仪器分析教程[M]. 北京: 北京大学出版社, 2007, 27-28.
- YE X Z, ZHANG X X. *Instrument Analysis Course* [M]. Beijing: Peking University Press, 2007, 27-28. (in Chinese)

作者简介:



汪 舰(1981—),男,辽宁葫芦岛人,博士后,讲师,2004年于辽宁大学获得硕士学位,2010年于中国科学院西安光学精密机械研究所获博士学位,主要从事光纤传感器和光谱测量方面的研究。
E-mail: jianwang@hpu.edu.cn

(本栏目编辑:曹 金)
(版权所有 未经许可 不得转载)