

紫外可见分光光度计 及其应用

李昌厚 著

JIQI YINGYONG

ZIWAI KEJIAN FENGGUANG GUANGDUJI



化学工业出版社

紫外可见分光光度计 及其应用

李昌厚 著



化学工业出版社

·北京·

本书介绍了紫外可见分光光度计仪器和应用的理论基础,仪器关键核心部件的设计和测试,仪器整机的技术指标及测试,仪器的应用及有关问题,仪器的日常维护及常见故障诊断、排除方法,质量检测常用的标准物质、标准光源等;举出了最主要核心部件的设计例子。书中深入讨论了影响紫外可见分光光度计的分析测试数据准确性的主要因素、分析测试误差的估算方法。

本书通俗易懂;可供生命、材料、环境、农业、计量、地质、石油、食品、卫生、冶金、化学化工等各个领域从事紫外可见分光光度计设计、制造、测试、使用和维修的广大科技工作者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

紫外可见分光光度计及其应用/李昌厚著. —北京:
化学工业出版社, 2010.5
ISBN 978-7-122-07983-1

I. 紫… II. 李… III. 紫外分光光度计: 目视
光度计 IV. TH744.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 046344 号

责任编辑: 杜进祥 向 东
责任校对: 宋 玮

装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 13 字数 251 千字 2010 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

作者简介

李昌厚，研究员，博士生导师。1939年5月生，湖南岳阳人。1963年毕业于天津大学精密仪器系光学仪器专业。同年分配到中国科学院上海有机化学研究所工作。后调到中国科学院上海生物工程研究中心工作。曾任中国科学院上海有机化学研究所804研究组组长、中国科学院上海生物工程研究中心学术委员会委员、职称委员会委员、学位委员会委员、仪器分析室主任、生化仪器研究组组长等职。1992年开始，任华东理工大学兼职教授。目前被推选任中国分析仪器学会副理事长兼光谱仪器专业委员会副主任、高速分析仪器专业委员会副主任，中国光学仪器学会物理光学仪器专业委员会副主任，中国国家认证认可监督管理委员会实验室资质认定国家级评审员，《生命科学仪器》副主编、《光学仪器》副主编等十多个著名学术团体的领导职务。1992年起享受国务院政府特殊津贴。

长期从事分析仪器及其应用研究、生命科学仪器及其应用研究；在光谱仪器、色谱仪器的研制及其应用方面、在各类分光光度计和高压液相色谱仪器的性能技术指标检测等方面有精深研究。

作为第一完成者，共完成科研成果15项；经中国科学院组织专家组鉴定，其中13项达到鉴定时国际上同类产品的先进水平，其余2项填补国内空白。

作为第一获奖人，先后获得国家发明奖、省市级（中国科学院和上海市）科技进步奖等共5项；作为第一作者，在国内外公开发行的一、二级学报上发表论文170多篇，其中4篇被评为全国优秀论文。

已出版的专著有：李昌厚著，《紫外可见分光光度计》，北京：化学工业出版社，2005；李昌厚著，《原子吸收分光光度计仪器及应用》，北京：科学出版社，2006；李昌厚著，《仪器学理论与实践》，北京：科学出版社，2008；李昌厚著，《紫外可见分光光度计仪器及应用》（论文选集），北京：2002；李昌厚等编，《高速分析及其应用》，北京：冶金工业出版社，2000。

序 言

“仪器仪表是科学研究的‘先行官’，是工业生产的‘倍增器’，是军事上的‘战斗力’和社会生活中的‘物化法官’”。在当前的新形势下，一方面我国的国民经济在高速发展，另一方面也存在能源短缺、环境恶化、食品安全以及产品质量等问题。这就要求用精确可靠的科学仪器进行监督检查，要求专业人员对科学仪器很好地掌握和正确地使用，要求专业技术人员对科学仪器不仅透彻了解其基本原理，还应对其构造、元件性质、标定方法以及如何修复和保证精度等有所了解。

紫外可见分光光度计是一种使用最多、覆盖面最广的分析仪器，它在“农、轻、重、海、陆、空、吃、穿、用”等各个领域，无所不在，无所不有。本书作者抱着“根据仪器学理论，设计稳定可靠的紫外可见分光光度计和从仪器学理论出发，正确选择仪器的最佳分析条件，有效地用好仪器，保证分析测试数据的可靠性”的出发点，总结自己长期从事紫外可见分光光度计仪器研制和应用研究的经验，为广大科技工作者提供设计、使用的参考经验。

本书作者长期从事仪器科学研究，专长于分析仪器研发、应用、服务（维修）；在“分析检测”、“分析仪器的设计制造”、仪器学理论方面有深厚的理论与实践基础。本书不但提出了紫外可见分光光度计仪器设计的新理念，而且在理论与实践的结合上、就如何用仪器学理论指导紫外可见分光光度计仪器的设计、制造、测试、使用和维修各方面都做了详细的论述。

我感到作者写的《紫外可见分光光度计及其应用》这本书，是一本系统阐述紫外可见分光光度计仪器设计制造、使用和维修的专著；不仅对专业技术人员极为有用，而且在目前高等学校里过分强调通才教育、专业课程很少、那些联系实际课程更是大为削减、许多学校都没有专用仪器课程的情况下，此书对大学本科和研究生也必将是一本很好的参考书。

我衷心期待此书能尽快出版，以飨读者求知之欲。可以肯定地说该书的出版将对我国科学仪器的发展做出重要贡献。

中国工程院院士

前国际光学委员会（ICO）副主席

清华大学精密仪器系教授 金国藩

签名：

前 言

紫外可见分光光度计是目前世界上历史最悠久、使用最多、覆盖面最广的分析仪器之一。它已在生命科学、材料科学、环境科学、农业科学、计量科学、食品科学、地质科学、石油科学、医疗卫生、钢铁冶金、化学化工等各个领域的科研、生产、教学等工作中得到了非常广泛的应用。它可作定量分析（最主要的应用）、纯度分析、参与结构分析（结构简单的样品可直接作结构分析）、参与定性分析（结构简单的样品可直接作定性分析）；特别在定量分析和纯度检查方面，在许多领域更是必备的分析仪器。例如，制药、食品、农业、化学化工、计量等行业中的产品质量控制，各级药检系统的产品质量检测等。它是集光学、机械学、电子学和计算机四位一体的、技术密集的高科技产品。紫外可见分光光度计在科技领域的作用非常大，并且还将越来越大；凡是有分析工作的地方，几乎都可能有紫外可见分光光度计。可以说，它在“农、轻、重、海、陆、空、吃、穿、用”各个领域的各个行业中，已经是无所不在、无所不有的分析仪器。

本书是在作者的《紫外可见分光光度计》一书的基础上，经过修改，并增加了大量的设计、测试、应用方面的内容和国内外紫外可见分光光度计的最新信息的基础上写成的。

本书可供科研院所、大专院校、工厂中从事分析仪器工作（制造）和仪器分析工作（使用）的广大科技工作者阅读。特别适合在生命科学、材料科学、环境科学、农业科学、计量科学、地质科学、石油科学、食品医药、医疗卫生、钢铁冶金、化学化工等各个领域的科研、教学、生产等工作中从事分光光度法实际分析工作的有关科技人员参考，也特别适合在有关企业中从事紫外可见分光光度计研制和生产的科技人员参考。

本书编写过程中查阅了大量文献，在此特向有关文献的作者们表示衷心感谢。

本书得到了原国际光学委员会（ICO）副主席、中国工程院院士、清华大学精密仪器系的教授金国藩先生，天津大学精密仪器系的教授、博士生导师范世福先生，上海交通大学物理系的副教授黄梅珍博士、农学院的周林爱高级工程师，辽宁省药检所的张汉儒高级工程师，中国科学院上海生物工程研究中心的孙吟秋高级工程师等的热情帮助和指导；他（她）们对本书提出了很多宝贵意见。并且，周林爱、孙吟秋还在百忙中为本书审稿。在此对上述所有专家们表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，本书中难免有疏漏之处，热诚欢迎各位读者和有关专家、教授批评指正。

李昌厚
2009 年 9 月于上海

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 紫外可见分光光度计的发展历史	1
1.2 紫外可见分光光度计的最新进展	3
参考文献	3
第 2 章 分光光度法的理论基础	5
2.1 电磁辐射的基本理论	5
2.1.1 粒子说和波动说理论	5
2.1.2 波段的能量范围和分类	6
2.1.3 紫外可见吸收光谱的形成机理	7
2.2 定量分析的理论依据——比耳定律	8
2.2.1 比耳定律及其数学表达式	9
2.2.2 影响比耳定律偏离的主要因素	10
2.2.3 比耳定律的局限性与可靠性	11
参考文献	14
第 3 章 仪器的基本原理和结构	15
3.1 仪器的基本原理	15
3.2 仪器的基本结构	15
3.3 仪器的分类	16
3.3.1 单光束紫外可见分光光度计	16
3.3.2 准双光束紫外可见分光光度计	16
3.3.3 双光束紫外可见分光光度计	18
3.3.4 双波长紫外可见分光光度计	20
3.3.5 紫外可见近红外分光光度计	21
参考文献	21
第 4 章 仪器关键核心部件的设计和测试方法	23
4.1 关键核心部件的内涵	23
4.2 关键核心部件的重要性	24
4.3 关键核心部件的设计和测试方法	26
4.3.1 设计的重要性和设计内容	27
4.3.2 设计的基本方法	30
4.4 光电系统的设计和测试方法	33
4.4.1 氙灯的选择和测试	33
4.4.2 钨灯（卤钨灯）的选择和测试	39

4.4.3	电源的设计和测试	41
4.5	外光路系统	49
4.5.1	外光路系统的结构组成	49
4.5.2	外光路系统的形式	49
4.6	分光系统	51
4.6.1	光栅	51
4.6.2	准直镜	56
4.6.3	物镜	56
4.6.4	单色器	56
4.7	光度室系统	61
4.8	光电转换系统的设计和测试	66
4.8.1	外光电效应光电转换器	66
4.8.2	内光电效应光电转换器	72
4.9	放大器系统	76
4.9.1	前置放大器	76
4.9.2	主放大器	77
4.9.3	双端输入的对数放大器	78
4.10	数据处理、打印输出系统	78
4.11	设计举例	79
4.11.1	光电系统设计	79
4.11.2	电子学系统设计	84
4.11.3	光学系统设计	85
4.11.4	电光系统设计	85
	参考文献	86
第5章	仪器整机的主要技术指标及测试	87
5.1	光度准确度	87
5.1.1	光度计光度准确度的表示方法	87
5.1.2	影响光度准确度的主要因素	90
5.1.3	吸光度误差和透射比误差的关系	90
5.1.4	光度准确度的测试方法	100
5.1.5	与光度准确度有关的几个重要问题	101
5.2	光度重复性	103
5.2.1	光度重复性的测试方法	104
5.2.2	影响光度重复性的主要因素	104
5.3	杂散光	105
5.3.1	杂散光的重要性(对分析测试误差的影响)	105
5.3.2	杂散光的定义及基础理论	105
5.3.3	杂散光与分析测试误差的关系	107
5.3.4	杂散光的来源	114
5.3.5	杂散光的测试方法和测试材料	114

5.3.6 与仪器杂散光测试有关的几个问题	116
5.4 光度噪声	119
5.4.1 光度噪声的重要性(对分析测试误差的影响)	119
5.4.2 光度噪声的表示方法	131
5.4.3 光度噪声的测试方法	131
5.5 基线平直度	131
5.5.1 基线平直度的重要性(对分析测试误差的影响)	131
5.5.2 基线平直度的测试方法	131
5.5.3 影响基线平直度的主要因素	132
5.5.4 与基线平直度有关的几个值得注意的问题	133
5.6 光谱带宽	135
5.6.1 光谱带宽的重要性(对分析测试误差的影响)	135
5.6.2 光谱带宽与分析误差关系的理论推导	136
5.6.3 光谱带宽的测试方法	138
5.6.4 应用实例	138
5.6.5 小结	139
5.7 稳定性	139
5.7.1 稳定性的重要性(对分析测试误差的影响)	139
5.7.2 稳定性的测试方法	140
5.8 波长准确度和波长重复性	140
5.8.1 波长准确度的重要性(对分析测试误差的影响)	140
5.8.2 波长准确度的测试方法	141
5.8.3 波长重复性	144
5.9 线性	145
5.9.1 线性的定义	145
5.9.2 线性的重要性(对分析测试误差的影响)	145
5.9.3 线性的测试方法	145
5.9.4 正确运用 L/L-CM 法的关键	148
5.9.5 线性和准确度的关系	149
5.10 线性动态范围	149
5.10.1 线性动态范围的定义和重要性	149
5.10.2 线性动态范围的测试方法	151
5.11 分析测试的总误差及其估算方法	151
参考文献	153
第 6 章 仪器的应用及有关问题	155
6.1 定量分析方法	155
6.2 定性分析方法	157
6.3 纯度检查	159
6.4 结构分析	160
6.5 有机物质分析	161

6.6 分析条件(仪器和样品)的优化	163
6.6.1 优化分析条件的重要性	163
6.6.2 最佳分析条件的选择	164
参考文献	171
第7章 仪器的日常维护及常见故障诊断、排除方法	173
7.1 仪器对电源的基本要求	173
7.2 仪器对环境的要求	173
7.3 仪器的日常保养维护方法	174
7.4 仪器常见故障诊断、排除方法	175
7.4.1 主要故障判断方法	175
7.4.2 仪器故障排除方法	177
7.5 维修中寻找故障的具体方法	180
第8章 质量检测常用的标准物质、标准光源等	182
8.1 重铬酸钾标准溶液的配制	182
8.2 硫酸铜标准溶液配制方法	185
8.3 NaI 标准溶液和 NaNO_2 标准溶液的配制方法	185
8.4 低压汞灯的特征谱线	187
8.5 氧化钬玻璃的特征谱线和能量分布图	187
8.6 氧化钬溶液的特征谱线和能量分布图	188
8.7 氘灯的特征谱线	189
8.8 高压汞灯的特征谱线	189
参考文献	190
附录	192

第1章 概论

1.1 紫外可见分光光度计的发展历史

分光光度法始于牛顿 (Newton)。早在 1665 年牛顿作了一个惊人的实验：他让太阳光透过暗室窗上的小圆孔，在室内形成很细的太阳光束，该光束经棱镜色散后，在墙壁上呈现红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫的色带。这色带就称为“光谱”。牛顿通过这个实验，揭示了太阳光是复合光的事实。

1815 年夫琅和费 (J. Fraunhofer) 仔细观察了太阳光谱，发现太阳光谱中有 600 多条暗线，并且对主要的 8 条暗线标以 A、B、C、D……H 的符号。这就是人们最早知道的吸收光谱线，被称为“夫琅和费线”。但当时对这些线还不能作出正确的解释。

1859 年本生 (R. Bunsen) 和基尔霍夫 (G. Kirchhoff) 发现由食盐发出的黄色谱线的波长和“夫琅和费线”中的 D 线波长完全一致，才知一种物质所发射的光波长 (或频率)，与它所能吸收的波长 (或频率) 是一致的。

1862 年密勒 (Miller) 应用石英摄谱仪测定了一百多种物质的紫外吸收光谱。他把光谱图表从可见区扩展到了紫外区，并指出：吸收光谱不仅与组成物质的基团有关，而且与分子和原子的性质有关。接着，哈托莱 (Hartolay) 和贝利 (Bailey) 等人，又研究了各种溶液对不同波段的截止波长。并发现吸收光谱相似的有机物质，它们的结构也相似。并且，可以解释用化学方法所不能说明的分子结构问题，初步建立了分光光度法的理论基础，以此推动了分光光度计的发展。1918 年美国国家标准局研制成了世界上第一台紫外可见分光光度计 (不是商品仪器，很不成熟)。此后，紫外可见分光光度计被不断改进，很快在各个领域的分析工作中得到了应用。

朗伯 (Lambert) 早在 1760 年就发现物质对光的吸收与物质的厚度成正比，后被人们称之为朗伯定律；比耳 (Beer) 在 1852 年又发现物质对光的吸收与物质的浓度成正比，后被人们称之为比耳定律。在应用中，人们把朗伯定律和比耳定律联合起来，又称之为朗伯-比耳定律。随后，人们开始重视研究物质对光的吸收，并试图在物质的定性、定量分析方面予以使用。因此，许多科学家开始研究以比耳定律为理论基础的仪器装置。经过一个漫长的时期后，美国 Beckman 公司于 1945

年,推出世界上第一台成熟的紫外可见分光光度计商品仪器。从此,紫外可见分光光度计的仪器和应用开始得到飞速发展。

从紫外可见分光光度计仪器的主机来讲,早期的紫外可见分光光度计是单光束仪器,都只有一条光路(一束光)、一个比色皿、一个光检测器。因此,操作比较麻烦。光源波动、杂散光都不能抵消,因此,误差也较大。但其成本低是最大的优点。随着科学技术的发展,紫外可见分光光度计由单光束向准双光束发展;出现了两束光、一个比色皿、两个光检测器的准双光束紫外可见分光光度计。准双光束紫外可见分光光度计的参比光束除起参比作用外,还可起抵消光源波动影响的作用,它比单光束紫外可见分光光度计在分析误差上要小一些。但其成本稍贵。再往后,出现了两束光、两个比色皿、两个光检测器的紫外可见分光光度计,这就是我们今天所讲的双光束紫外可见分光光度计。

一般的双光束紫外可见分光光度计,大多只有一个单色器,例如 PE 公司的 Lambda25/35/45 紫外可见分光光度计,岛津公司的 UV-2450、UV-210 紫外可见分光光度计,北京普析通用公司的 TU-1221 紫外可见分光光度计;北京瑞利公司(原北京第二光学仪器厂)的 UV-2100 紫外可见分光光度计,上海精科公司(原上海分析仪器总厂)的 UV-760 紫外可见分光光度计等,都只有一个单色器。国产高档紫外可见分光光度计也只有一个单色器,如北京普析通用公司的 TU-1901、北京瑞利公司的 UV-2100 和上海光谱公司的 UV-2500 等紫外可见分光光度计。但是,目前国际上最高级的紫外可见分光光度计中,大多数都有两个单色器;如美国 PE 公司推出的 Lambda900、Lambda650/850/950 系列,美国 Varian 公司推出的 Cary6000 等。这些最高级的紫外可见分光光度计仪器的单色光的单色性很好、杂散光很小、噪声小、分析误差很小、自动化程度很高、操作非常简单,但价格昂贵。

从紫外可见分光光度计仪器使用的元器件来讲;早期的紫外可见分光光度计,在光学方面,大多采用棱镜分光。20 世纪 50 年代开始,随着分光元件光栅的发展,再加它的价格相对便宜,出现了光栅型的紫外可见分光光度计。目前,国内外一般的紫外可见分光光度计都用光栅分光,只有极少数紫外可见分光光度计才专用棱镜分光;如我国的 751 型紫外可见分光光度计,就是典型的棱镜分光光度计。但是,目前国际上有很多高档的紫外可见分光光度计,使用棱镜加光栅分光。一般是利用石英棱镜在紫外区的大线色散特性,将石英棱镜单色器作为前置分光部件,这样可大大提高紫外可见分光光度计的分辨率、减少或降低紫外可见分光光度计仪器的杂散光,提高紫外可见分光光度计仪器的质量。

紫外可见分光光度计的电子学元器件方面,开始都是采用模拟电路制作,并且是电子管等分立元件(单个电阻、电容、电子管等)。20 世纪 60 年代,国外的紫外可见分光光度计都普遍采用晶体管分立元件组成电路。随着集成电路的问世,国外的紫外可见分光光度计的电子学方面,很快都采用集成电路(集成块、芯片)制

作。我国在这些方面也很快跟上了国际步法。

1.2 紫外可见分光光度计的最新进展

(1) 自动化程度令人赏心悦目 世界上第一台成熟的、商品类的紫外可见分光光度计仪器,是由美国的 Beckman 公司,于 1945 年推出的。当时的仪器很简单,完全手动。随着科学技术的发展,紫外可见分光光度计仪器得到了飞速发展。目前,它已成为光学、机械学、电子学、计算机四位一体的、技术密集的、高科技产品。尤其是自动化程度,已发展到了令人赏心悦目的地步。特别是计算机和计算机软件更是千变万化,日新月异。许多高档紫外可见分光光度计,如美国的 Cary6000、Lambda950、国产的 TU-1901 等紫外可见分光光度计,一开机仪器就进行全方位的自检。如果自检时发现何处有故障,则仪器会在显示屏上,一目了然地告诉使用者。在如何排除故障方面,使用者也能通过计算机查寻如何解决故障。在使用者碰到问题时,也可在仪器的计算机软件中找到答案。

(2) 丰富、适用的仪器附件令人眼花缭乱 当今国际上的紫外可见分光光度计附件的发展,已成为紫外可见分光光度计发展的主要内容之一,从而大大促进了紫外可见分光光度计的大发展。如 PE 公司的 Lambda 系列、Varian 公司的 Cary 系列、岛津公司的 UV-3600 系列等仪器;特别是岛津公司的 UV-3600 紫外可见近红外分光光度计,有数十种附件。

我国国产紫外可见分光光度计也在努力开发各种附件。如北京普析通用公司的 TU-19 系列等紫外可见分光光度计,带有 15 种以上的附件;积分球、蠕动泵进样、长样品池架、试管架、镜面反射附件、微量样品池架、帕尔贴恒温附件、短光程样品池架、恒温池架、超微量样品池架、固体样品池架、浸入式光纤探测装置、反射式光纤探测装置、品种繁多的微量池等。就连北京普析通用的 Pors-15 便携式快速紫外可见光谱仪,也带有 10 种之多的附件。

(3) 紫外可见分光光度计正在向小型化(或便携式)、数字化、模块化的方向发展 由于现实的环境监测、野外现场分析测试、海洋深水中的分析测试等许多领域需要小型、便于携带、分析速度快的紫外可见分光光度计。因此,目前国际上已有好多制造商研究开发出适合于各种不同使用对象的小型紫外可见分光光度计。

参 考 文 献

- [1] 李昌厚著. 仪器学理论与实践. 北京: 科学出版社, 2008.
- [2] 李昌厚. 提高可靠性迈上新台阶. 科学时报(科学装备周刊 B1 版), 2000-11-12.
- [3] Kohen E et al. Rer Sci Instrum, 1973, (44): 12.
- [4] 李昌厚. 略论紫外可见分光光度计的光度准确度. 光谱仪器与分析, 2001, (2): 17.
- [5] 李昌厚. 再论紫外可见分光光度计的关键技术指标. 现代科学仪器, 1997, (4): 12.
- [6] Bauman R P. Rer Sci Instrum, 2001, (77): 22.

- [7] Jarnutowski R J etc (Beckman). Technical Information (Selecting a Spectrophotometer—How to Evaluate a Spectrophotometer), S89-8604-CG-5, USA, 2, 1989.
- [8] Olsen E D. Modern Optical Methods of Analysis. New York: McGraw-Hill, 1975.
- [9] Owen T. Fundamentals of UV-Visible Spectroscopy. Printed in Germany 09/06, PH Publication number 12-5965-5123E, 1996.
- [10] 李昌厚. 论中国分析仪器中的十大关系. 分析测试技术与仪器, 2004, 2.
- [11] 李昌厚. 论分析仪器与仪器分析的关系. 广西师范大学学报 (自然科学版; 第八届中国化学会分析化学年会暨第八届原子光谱学术会议论文集), 2003, 21 (1).
- [12] 李昌厚. 浅谈振兴我国科学仪器事业的几个有关问题. 现代科学仪器, 1997, 1: 8.
- [13] 李昌厚著. 紫外可见分光光度计. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [14] 李昌厚. 原子吸收分光光度计中光栅的设计及选择. 分析测试技术与仪器, 2005, 11 (3).
- [15] 李昌厚. 氘灯质量评价方法的探讨. 分析仪器, 2009, (4): 76.
- [16] Starnd Scientific Ltd: Certified Reference Mateerials For UV And Visible Spectrophotometry. Set Serial No: 12045, 2008.

第2章 分光光度法的理论基础

2.1 电磁辐射的基本理论

分光光度法的理论基础与电磁辐射、物质对光的吸收等许多基础知识有关，本章将简单作一介绍。

2.1.1 粒子说和波动说理论

人们对电磁辐射两重性的认识争论了很久；有两种说法，一是粒子说，把光看成微粒子，认为光与物质相互作用的现象（如吸收、发射、反射等）表明光是具有不连续能量的微粒（光子），光具有粒子性；二是波动说，把光看成一种波。它可以反射、衍射、干涉、折射、散射、传播等，它可用速度、频率、波长等参数来描述。这表明光具有波的性质。

到20世纪初，普朗克（Planck）提出了量子论，把电磁辐射的粒子说和波动说联系起来了。并提出了光量子（即光子）能量与电磁辐射的频率有关，其数学表达式为：

$$E = h\nu \quad (2-1)$$

式中， E 为辐射的光子能量； h 为普朗克常数， $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ； ν 为辐射的频率，Hz。

若将式(2-1)用波长表示，则为：

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2-2)$$

式中， E 为辐射的光子能量； h 为普朗克常数， $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ； ν 为辐射的频率，Hz； c 为光速， $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ； λ 为波长，m。

这样，从式(2-1)和式(2-2)就可看出：普朗克的量子论真正把粒子说的光子能量与波动说的辐射频率（波长）联系起来了。我们用式(2-2)，可以方便地计算出各种频率或各种波长光子的能量。如紫外区在200nm和可见区在500nm这两个波长处光子的能量。

200nm 波长处光子的能量为

$$E_{200} = hc/\lambda = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times (3 \times 10^8 \text{ m/s}) / 200 \times 10^{-9} \text{ m} = 9.95 \times 10^{-19} \text{ J}$$

500nm 波长处光子的能量为

$E_{500} = hc/\lambda = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times (3 \times 10^8 \text{ m/s}) / 500 \times 10^{-9} \text{ m} = 3.98 \times 10^{-19} \text{ J}$

由式(2-2)可知，波长是能量的倒数。也就是说，波长越短，能量越大。这也是我们为什么要特别注意紫外可见分光光度计短波处（220nm）的杂散光的理由。

2.1.2 波段的能量范围和分类

前面已经指出了光既是粒子又是一种电磁波。它们之间的区别仅在于频率（波长）不同，若按频率（波长）的大小顺序，把电磁波排成一个谱（电磁波谱），如表 2-1 所示。不同波段的电磁波，产生的方法和引起的作用各不相同，因此，出现了各种波谱法。

表 2-1 不同波段的电磁波谱

波 长	纳米 (nm)	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹
	微米 (μm)	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶
	埃 (Å) ^①	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹	10 ¹⁰
波段	γ 射线		X 射线		紫外光		可见光	红外光		微波		射频		
谱型	γ 射线(光)谱 莫斯鲍尔(波)谱		X 射线(光)谱		真空 紫外	近紫 外	比色, 可见 吸收 光谱	红外吸收光谱		顺磁共振; 微波波谱		核磁共振波谱		
跃迁类型	核反应		内层电子跃迁		外层电子跃迁		分子振动		分子转动; 电子自旋;核自旋					
辐射源	原子反应堆, 粒子加速器		X 射线管		氢(或氘) 灯或氘灯	钨灯	碳化硅热棒;涅 恩斯特辉光管		速调管		电子 振荡器			
单色器	脉冲-高度鉴 别器		晶体光栅		石英棱镜; 光栅	玻璃棱 镜;光 栅滤 光片	盐棱;LiF;NaCl; KBr;CaBr ₂		单色光源					
检测器	盖革-弥勒管,闪烁计数器,半 导体探测器				光电管,光 电倍增管	光电 池;光 电管 肉眼	温差电堆;测热辐 射计;气动检测器		晶体二极管		二极管; 三极管; 晶体三 极管			
频率/Hz	10 ²⁰		10 ¹⁹		10 ¹⁸		10 ¹⁷		10 ¹⁶		10 ¹⁵		10 ¹⁴	
波数/cm ⁻¹	10 ¹⁰		10 ⁹		10 ⁸		10 ⁷		10 ⁶		10 ⁵		10 ⁴	
能量/eV	10 ⁶		10 ⁵		10 ⁴		10 ³		10 ²		10		1	

① 1Å=0.1nm。