

• 师生笔谈 •

doi: 10.3866/pku.DXHX20160164

www.dxhx.pku.edu.cn

关于单色光带宽对光度法测量的影响

邱德仁*

(复旦大学化学系, 上海 200433)

摘要: 指出目前分析化学教科书中关于单色光带宽对Beer定律影响的叙述有误。综述了光度法发展史, 说明早在1954年Broderson已经给出了正确的论述。

关键词: 光度分析; 光谱带宽; Beer定律

中图分类号: O65; G64

Effects of Spectral Bandwidth on Photometry Measurements

QIU De-Ren*

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China)

Abstract: An incorrect description about the effects of the spectral bandwidth on photometry measurements is presented in domestic analytical chemistry textbooks. In this paper, a review of photometry development history was given to show that Broderson had clarified the effects of spectral bandwidth in 1954.

Key Words: Photometry; Spectral bandwidth; Lambert-Beer law

光度法是分析化学教学中的一个基础内容。光度法的一个必要条件是采用单色光。单色光的波长范围即光谱带宽对Beer定律的影响的内容在分析化学教科书中都有论述。但是, 在我看来, 目前教科书中的论述都有问题甚至有错误。为了把意见说明清楚, 还须从光度分析法的发展历史说起。

20世纪50年代, 在二战研发原子弹的背景下, 分析化学中的原子光谱分析一枝独秀, 比色分析或光度分析尚处于几个简单的发色体系的状况。使用的仪器是Duboscq目视比色计、Pulfrich目视比色计等。Duboscq比色计有两个液柱, 分别盛参比液和被测液, 以调节液柱高度(光程长)达到目测颜色一致的方法测量吸光度, 光吸收用Lambert定律表征。Pulfrich光度计两臂的液槽厚度(光程长)相同, 以调节光的孔径改变光强至两边目视颜色相同的方法测量吸光度, 光吸收用Beer定律表征。此后两个定律合并, 称为Lambert-Beer定律, 简称Beer定律。实验上, 测得吸光度与吸光物质浓度呈线性关系即校准曲线成直线时, 称为遵守Beer定律。这两种光度法的测量, 单色光都采用滤光片获得, 根据互补色的原理选择单色光波长, 应用范围局限于可见区。采用滤光片时, 还没有考虑过单色光的带宽, 以及带宽对Beer定律的影响。

20世纪50年代出现了用硒光电池检测光强的光度计, 目视测量吸光度的主观方法被光电池检测

*通讯作者, Email: qiu_deren@163.com

的客观方法代替，但单色光仍由滤光片提供。1940年，Beckman公司推出了第一台分光光度计，采用棱镜分光系统获得单色光。这是光度法的一个里程碑。分光系统由入射狭缝-准直镜-分光元件-聚光物镜组成而获得光谱焦面，安置在光谱焦面上的出射狭缝将选用波长的单色光隔离出来，供光度法测量。使用光电管或光电倍增管测量光强，光度法的光谱范围又进一步从可见区扩展到紫外区。分光光度计的出现引起了与吸光度测量有关的问题：以一定机械宽度的出射狭缝隔离出来的单色光，它的波长范围即光谱通带宽度(简称光谱带宽)是多少？带宽的光谱分布怎样？光谱带宽跟测得的吸光度和Beer定律有什么关系？这些问题在20世纪五六十年代早已阐明，但遗憾的是，现在却反而成为一个概念模糊甚至表述错误的问题。

在分光光度计商品仪器出现后的1954年，丹麦人Broderson^[1]在美国光学学会期刊(*J. Opt. Soc. Am.*)上发表了一篇题为“Slit-width Effects”的文章，阐述分光系统狭缝宽度对所提供的单色光通带的波长范围和强度分布的影响，以及单色光带宽与吸光度测量的关系。此后，Lothian^[2]在他的专著《Absorption Spectrophotometry》中详细引述并阐明了这些结论。主要是：

(1) 当狭缝取共轭宽度(即入射狭缝和出射狭缝宽度相等)时，单色光呈三角形分布；以峰值强度之半所包括的波长范围 $\Delta\lambda$ 定义为带通(俗称半峰宽)；带通等于狭缝机械宽度 W 与光谱焦面的线色散率倒数($d\lambda/dl$)的乘积；通带内的波长范围为 $2\Delta\lambda$ ，在 $\Delta\lambda$ 范围内强度占总强度的75% (图1)。

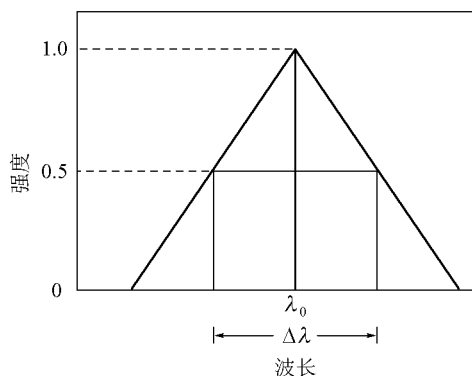


图1 光谱通带与分布

(2) 测定得到的吸光度是通带波长范围内各波长吸光度的积分平均值。Broderson 计算了当单色光的通带宽度 $\Delta\lambda$ 与被测吸收光谱的宽度 σ 以不同比例的条件测量时，得到测得的表观吸光度与真实吸光度之间的关系如图2所示。计算是在假定吸收峰呈Gauss函数形对称分布、单色光呈三角形分布的情况下得到的。图2表明，当单色光光谱带宽无限小(即 $\Delta\lambda/\sigma = 0$)时，实测吸光度为真实吸光度，实测校准曲线与真实校准曲线重合；当单色光光谱带宽与被测吸收峰宽度相等(即 $\Delta\lambda/\sigma = 1$)时，虽然实测校准曲线斜率比真实校准曲线斜率降低到约0.92倍，但在吸光度约小于0.8的常用测定范围内，比值仍保持恒定，即仍遵守Beer定律；在高吸光度范围，比值偏离恒定，即偏离Beer定律(图3)。单色光带宽与被测吸收峰光谱宽度相等(即 $\Delta\lambda/\sigma = 1$)可以认为是遵守Beer定律的带宽临界条件。

由于光度法中通常吸收峰的半高峰宽约为数十纳米，滤光片的光谱通带宽度与其相当，因此采用滤光片做光度法测量时，偏离Beer定律并没有被关注。实际上，Beer定律是在没有考虑带宽的条件下推导得到的。在此情况下仅考虑有色络合物形成的化学因素对偏离Beer的影响。在用分光光度计测量时，采用的典型带宽为纳米级，偏离Beer定律的现象更不明显。

在1958年Lothian^[2]编著出版的《Absorption Spectrophotometry》中，详细而完整地引述了这些结论。这本书可能是分光光度法早期最重要的专著。之后，在1961年厦门大学陈国珍^[3]编著出版的《分光光度法》中，也引述了这些内容。至此，可以认为，关于单色光带宽与吸光度测量的关系，以及带宽与Beer定律的关系，已经有了明确的认识。

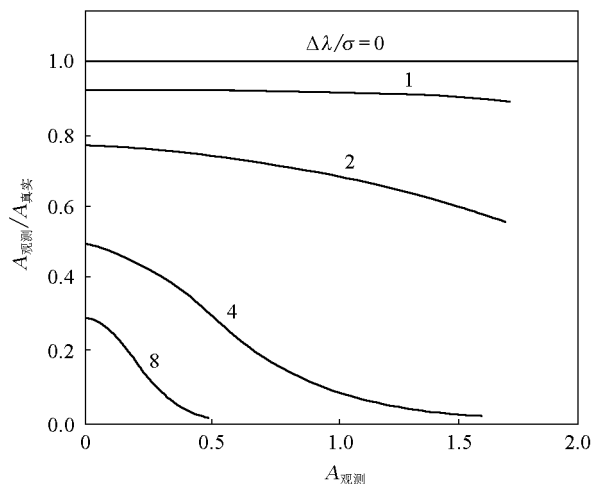


图2 以不同光谱带宽条件计算得到的实测吸光度与真实吸光度之比

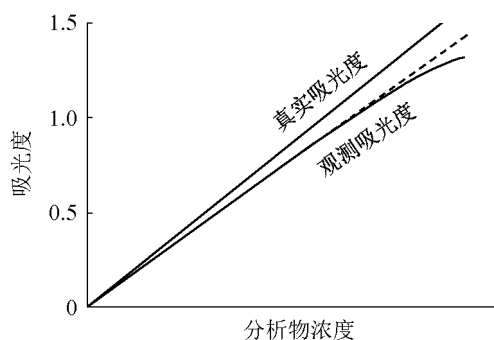


图3 真实校准曲线与实际观测校准曲线的比较

但是，过了20年以后，到20世纪80年代初，出现了问题。1980年，上海科学技术出版社出版了Skoog 和West^[4] 的著作《Principles of Instrumental Analysis》的中译本《仪器分析原理》。书中错误地把是否偏离真实吸光度作为是否偏离Beer定律的依据，而不是按照浓度与吸光度关系的校准曲线是否直线作为是否遵守Beer定律的依据。Skoog和West的书是在国内外都十分有影响的仪器分析教材。1983年，复旦大学出版社出版了朱世盛^[5]的《仪器分析》，也引用了该书的这些不正确说法。由于20世纪60年代初，复旦大学朱世盛在国内率先开设了仪器分析基础课和仪器分析实验基础课，故而复旦版《仪器分析》在国内有广泛的影响，被后继编写、出版的教科书多次引用。这两本书都把是否偏离真实吸光度作为是否偏离Beer定律的准则。Skoog 和West^[6]在后来的修订版中删去了这些内容。朱世盛在书出版后不久也发现了问题，并希望在以后修订版中更正。但是此后出版的分析化学教材，都仍以讹传讹地出现了类似问题。

Broderson阐明的概念说明了分光光度计提供的带宽为nm级的单色光不能用于共振线物理宽度为pm级的原子吸收光谱测量。1985年第一届北京BCEIA 国际会议期间，我和Boumans 很有兴趣地讨论过原子吸收光谱的发展历史。我们都认为，可以合理地推测，1954年Broderson 关于单色光带宽与吸收峰宽度相等是光吸收遵守Beer定律临界条件的论述，作为理论先导，促进了次年(1955年)澳大利亚人Walsh 和荷兰人Alkemade 同时分别提出原子吸收光谱的锐线光源和峰值吸收原理，从而奠定了原子吸收光谱分析的理论基础和实验基础。

致谢：复旦大学图书馆毛裕和及博士生张坤帮助查阅早年文献资料，谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Broderson, S. J. *Opt. Soc. Am.* **1954**, 44, 22.
- [2] Lothian, G. F. *Absorption Spectrophotometry*, 2nd ed.; Adam Hilger Ltd.: London, 1958.
- [3] 陈国珍. 分光光度法. 北京: 科学出版社, 1961.
- [4] 斯科格, D. A.; 韦斯特, D. M. 分析化学原理. 吉林大学化学系分析化学教研室, 译. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.
- [5] 朱世盛. 仪器分析. 上海: 复旦大学出版社, 1983.
- [6] 斯科格, D. A.; 韦斯特, D. M. 分析化学原理. 第2版. 吉林大学化学系分析化学教研室, 译. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.