DOI：10.13957/j.cnki.tcxb.2018.02.017

固体材料的紫外可见测定方法与应用

李小红[1,2]
(1. 景德镇陶瓷大学，江西 景德镇 333403；2. 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心，江西 景德镇 333001)

摘　要：综述了紫外–可见分光光度计在固体材料中的测定方法分类，阐述了应用测定方法时适用范围、影响因素和实际操作中的注意事项；以美国PerkinElmer公司Lambda 850紫外–可见分光光度计及其Φ150 mm积分球附件，介绍了积分球技术原理及在各领域中的应用，希望所得结果能够为相关领域提供可行参考。

关键词：固体材料；紫外–可见分光光度计；积分球
中图法分类号：TQ174.75　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000–2278(2018)02–0213–09

Test Methods and Application of Uv-Vis Spectrometry for Solid Materials

LI Xiaohong[1,2]
(1. Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

Abstract: The test methods of UV-Vis spectrophotometer for solid materials were introduced. The application scope, influencing factors and precautions for practical operation were elaborated. Combined with the Lambda 850 UV-Vis spectrophotometer and Φ150 mm integrating sphere, the principle of integrating sphere technology and its application in various fields were introduced. It is hoped that the results can provide a reference for its use in relevant areas.

Key words: solid materials; UV-Vis spectrophotometer; integrating sphere.

0　引言

常规紫外–可见(UV–VIS)吸收光谱测定[1]，需符合朗伯–比尔定律，多采用样品透射光的透射测定法，样品必须是均匀、稀溶液才能测量，否则将导致吸光度与浓度之间的非线性关系，对样品局限性较大。而陶瓷材料，固体粉末，纸张，薄膜样品，不透明样品(白浊类样品)及半导体材料等固体材料样品的测定，对于主要测定溶液样品的紫外可见分光光度计显然很困难，但若配以相应测试附件，利用样品反射光，通过反射测定法进行固体材料紫外可见光谱测定，即简便快速又准确[2–4]。

本文介绍了固体样品UV–VIS测定方法分类与特点，并介绍了美国PerkinElmer公司 Lambda 850型紫外可见分光光度计及其Φ150 mm积分球附件的测试原理，研究了利用Φ150 mm积分球附件进行固体材料样品UV–VIS测定时如何设置参数和样品位置放置，同时提出了一些试验影响因素、注意事项，并运用高级软件包(ASSP)举例说明。

1　实验原理与仪器

1.1　固体样品的测定方法分类

依据入射光源与固体样品的作用方式，固体样品UV–VIS测定分为透射测定和反射测定。

透射测定是测定入射光照射到样品后透过样品的光的方法。透射光测定分为测定透过样品直线前进光的直线透射测定，测定透过样品的散射光的散射透射测定，以及测定透过样品全部光的全光线透射测定。

反射测定是测定光入射样品后的反射光的方法。反射测定分为漫反射测定和镜面反射测定。样品为陶瓷色料、釉料，纸张，布料等粗糙表面时，反射光向各方向散射(即漫反射光)，将漫反射光引

收稿日期：2017–03–27。　　**修订日期**：2017–05–18。
基金项目：江西省教育厅项目(GJJ160894)。
通信联系人：李小红(1978–)，男，硕士，副教授。

Received date: 2017-03-27.　　**Revised date:** 2017-05-18.
Correspondent author: LI Xiaohong(1978-), male, Master, Associate professor.
E-mail: lihong7178@163.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

入检测器进行测定就是漫反射测定。样品为玻璃、金属等表面光滑时，反射光几乎是正反射光(即镜面反射光)，将此镜面反射光引入检测器进行测定就是镜面反射测定。

反射测定时，有相对于基准的相对反射率(将反射基准作为100%的反射率)的相对反射测定和测定直接绝对反射率的绝对反射测定。相对反射测定是指以某种物质作为基准进行的测定，一般采用硫酸钡、镀铝反射镜等，并不确定。测定样品反射率是将反射基准反射率作为100%时的反射率。因此，即使同一样品，如果改变反射基准，其反射率也发生变化，“相对反射”的名称也由此而来。绝对反射是指测定样品绝对反射率测定。换言之，将100%完全反射光的理想反射物质(现实中不存在)作为基准时的反射率称为绝对反射率。绝对反射测定时，如果是同一个样品，则使用反射装置A测定的反射率和使用反射装置B测定的反射率在理论上结果是相同的。

将上述反射测定方法组合，即反射测定有2(相对测定和绝对测定)×2(漫反射和镜面反射)共4种测定方法。但绝对漫反射测定目前市场上未见相关装置，故实际的测定装置只有3种反射测定：绝对镜面反射测定(简称绝对反射测定)，相对镜面反射测定(简称镜面反射测定)，相对漫反射测定(简称漫反射测定)。在漫反射测定中，包括含镜面反射的测定和不含镜面反射的测定。所以，反射测定一般分为：不含镜面反射的相对散射反射测定、含镜面反射的相对散射反射测定以及镜面反射(正反射)测定。

综上可知，固体样品UV–VIS测定方法主要分为直线光透射测定，散射光透射测定，全光线透射测定，含镜面反射的相对散射反射测定，不含镜面反射的相对散射反射测定以及镜面反射(正反射)测定等六大类，其中镜面反射(正反射)测定又分为绝对镜面反射测定和相对镜面反射测定。积分球附件可进行透射测定和漫反射测定等相关测定，而镜面反射(正反射)测定一般需可变角度的专用反射附件。本文主要利用积分球附件进行固体材料的透射测定和漫反射测定的相关研究。

1.2 Lambda850型紫外–可见分光光度计及Φ150 mm积分球

美国PerkinElmer公司Lambda 850紫外–可见分光光度计[5]，波长范围175–900 nm,采用预校准并可自动切换的碘钨灯与氘灯，R6872型高性能的光电倍增管，并配有薄膜架，Φ150 mm积分球(Integrating Sphere)等附件，操作软件UV Winlab5.0。另外，购买了高级光谱软件包(ASSP，Advanced Spectroscopy Software Package)，此软件包具有强大的功能，它根据有关国际标准，处理测试结果，操作方便，数据准确，包括：色度(color)、滤光片(Optical filters)、建筑玻璃(Architectural glass)、防护玻璃(Protection glass)、数学运算(Arithmatic functions)及数据库(Spectrum database)等模块，针对不同行业，运用各模块可快速、准确的获得测试结果。

积分球(integrating sphere)主要作用是通过漫反射对样品信号进行匀光，光通过样品后产生的各向异性光束在积分球腔体内进行全方位的漫反射，被平均后的样品光信号被光电倍增管经一步放大而被检测。因此，积分球的使用克服了传统用光电倍增管直接作为检测器的缺点，即结果不受样品光束形状的影响，最终使得测试结果更为可靠精确。Φ150 mm积分球是内层涂有聚四氟乙烯涂层的空心球体，几何形状(Transmittance/Reflectance)为0° /8°结构，检测器为R955光电倍增管，可见区380 nm–780 nm绝对反射率高于99%，开孔率小于2%，具有最佳孔径比，聚四氟乙烯涂层长期使用不发黄变性，光学性能稳定，包含光阱设置，可直接测漫反射和剩余反射，反射基准使用硫酸钡。使用方便，即插即用。Φ150 mm积分球的内部光学系统如图1所示。

2 测定方法与应用

2.1 直线透射测定

直线透射测定一般用于3 mm以下透明色薄膜类样品透射率测定，如图2。也可通过透射率接近100%来确认两面有防反射镀层(Anti–Reflection/AR镀层)的样品无反射。

2.1.1 直线透射测定操作要点：

(1)需取下标准样品室的池架，设置薄膜架。无需放置其它附件。

(2)打开软件UV Winlab5.0，设置仪器参数，将探测器接收模式设为透射率(T%)，将狭缝宽(S)设为2.0。

(3)在空置的状态下(Air)进行基线校正。

(4)在薄膜架上设置样品，进行样品测定(图3)。

2.1.2 直线透射测定时影响因素和注意事项：

(1)样品厚度的影响。由于空气和样品的折射率不同，与基线校正相比，检测器上的聚光焦点位置发生变化，如图4，因此不能得到正确的透射率。对于较厚的样品(一般 3 mm以上)，请使用积分球

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

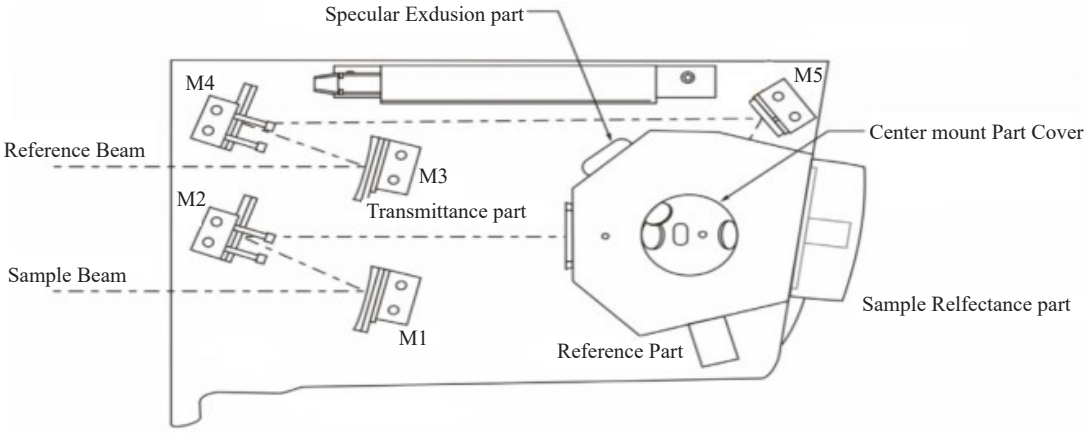


图1 Φ150 mm积分球的内部光学系统图

Fig.1 The internal optical system of the Φ150 mm integrating sphere.

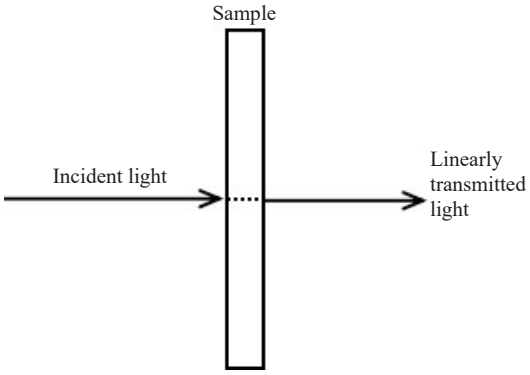


图2 直线透射测定

Fig.2 Linearly transmitted light test.

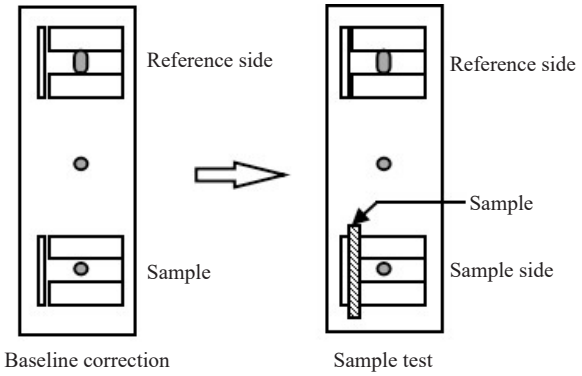


图3 直线透射测定时样品设置位置

Fig.3 The position of the sample of linear transmission.

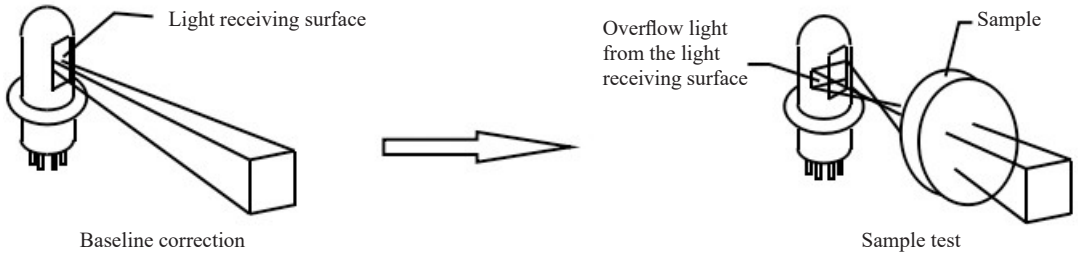


图4 测定厚样品或透镜时的光束变化示意图

Fig.4 Schematic diagram of the beam changes in thick samples and the lens.

进行全光线透射测定。

(2)透镜。测定透镜时与厚样品一样，与基线校正相比，检测器上的聚光焦点位置发生变化，也不能得到正确的透射率。如需测试透镜，也使用积分球进行全光线透射测定。

(3)不透明的样品。不透明样品(白浊类样品)时，在样品上光发生散射，成为散射透射光，有不能到达检测器的光，致使显示的透射率相当低。并且，即使测定同一样品，根据分光光度计的机型，样品设置位置到检测器的距离不同，各装置有时也得到不同测定结果。所以，难以进行不透明样品的直线透射测定。

(4)干涉条纹。样品较薄时(几十微米以下)或样品有薄膜镀层时，数据上可见到干涉条纹[6]如图15所示。干涉条纹本身难以消除，可通过扩大狭缝宽减小干涉条纹的上下振幅。

2.2 全光线透射测定

全光线透射测定是指测定透过样品的全部透射

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

光(包括直线透射光和散射透射光)的方法，如图5。用于测定透明陶瓷透射率[7]、不透明薄膜透射率、白浊类样品等，也可用于确认遮光薄膜、防紫外线薄膜等光学性能。

2.2.1 全光线透射测定操作要点：

(1)全光线透射光谱测定需将标准探测器模块取下，设置积分球附件测定。

(2)打开软件UV Winlab5.0，设置仪器参数，将探测器模式设为透射率(T%)，将狭缝宽(S)设为5.0–8.0。

(3)将标准白板设置在规定位置上，并将薄膜架或液体池架设置在紧靠积分球测定光入口位置，在空置的状态(Air)下，不需要安装光阱，进行基线校正。

(4)在薄膜架或液体池架上设置样品后，进行样品测定(图6)。

2.2.2 全光线透射测定时影响因素和注意事项：

(1)全光线测定时使用积分球附件，也称为积分球透射法，即使无散射透射光的透明样品也可以使用积分球测定。

(2)在测定厚度十分薄的样品时，直线透射测定的数据噪声小，这是因为检测器只能捕捉到部分入射积分球内的光。

(3)全光线透射率的比较：散射透射光多的样品时，最好以同一个积分球测定的数据进行全光线透射率比较。若使用不同的积分球时，有时不能比较数据，这是因为在基线校正时(Air)和样品测定时光最先照射到的位置不同。入射积分球内的光在基线校正时首先照射到标准白板，但样品测定时照射到积分球的整个内面，导致数据有误差。

2.3 散射透射测定

散射透射测定是指测定样品透射光中除直线透射光以外的散射透射光的方法，如图7。用于测定不透明薄膜散射性能，也可用于测定样品的散射、雾度、浊度等测定等。

2.3.1 散射透射测定操作要点：

(1)使用积分球进行散射透射光谱测定，但使用方法与全光线透射测定时稍微不同。

(2)打开软件UV Winlab5.0，设置仪器参数，将探测器模式设为透射率(T%)，将狭缝宽(S)设为5.0–8.0。

(3)将标准白板设置在规定的位置上，在空置的状态(Air)下，不需要安装光阱，进行基线校正。

(4)进行样品测定时，样品紧靠积分球入射光窗口，取下积分球对角侧的标准白板。这样，直线透射光射出到积分球外侧，积分球只捕捉散射透射光(图8)。

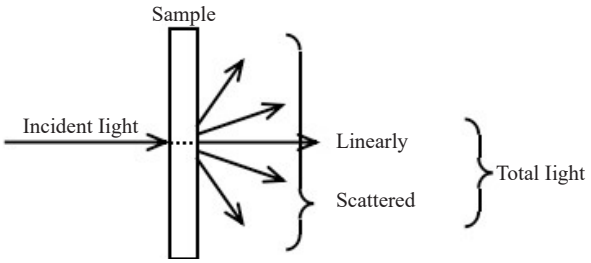


图5 全光线透射光测定

Fig.5 Total light transmission test

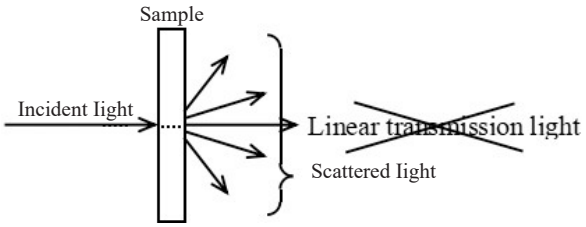


图7 散射透射光测定

Fig.7 Scattered light test

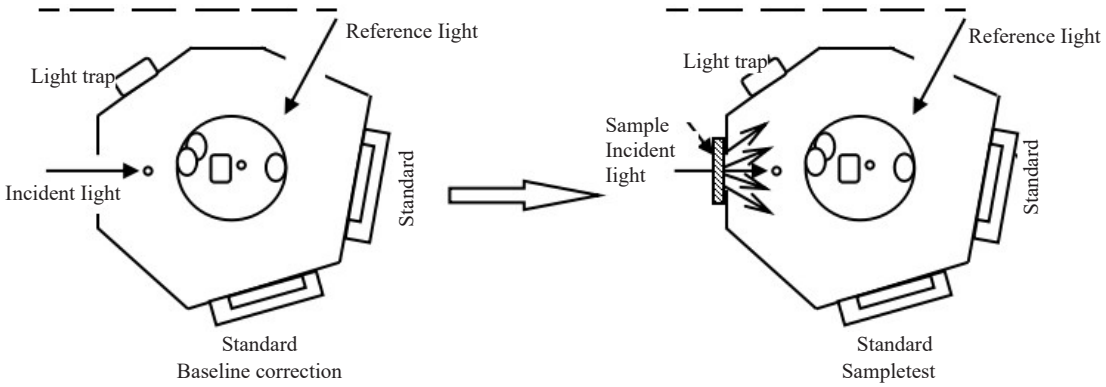


图6 Φ150 mm积分球全透射测定时样品设置位置

Fig.6 The position of the sample in the whole transmission of the Φ150 mm integral sphere.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

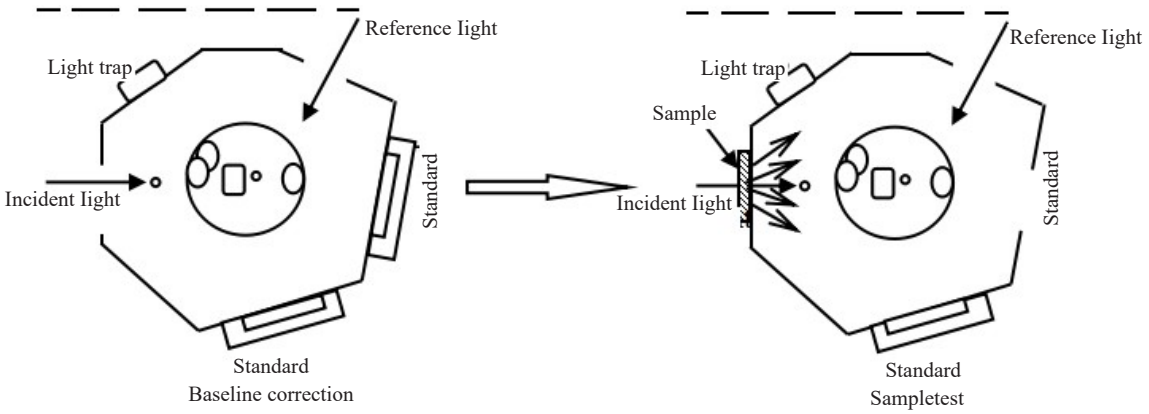


图8 Φ150 mm积分球散射透射测定时样品设置位置

Fig.8 The position of the sample in Scattered light transmission of the Φ150 mm integral sphere.

2.3.2 散射透射测定时影响因素和注意事项：

(1)与全光线透射光、直线透射光的关系：理论上，从全光线透射光中除去这个散射透射光，就剩直线透射光，但直线透射光在一定角度范围内也具有一定的扩散。受此影响，测试的结果并不一定符合以上理论值。

(2)关于雾度测定。在国家标准以及国际上相关检测标准[8−9]规定中有关雾度的测定，不仅规定了积分球的开口率，还详细规定了光束大小、开口尺寸等。所以，为符合相关检测标准规定的要求，使用时需要考虑积分球附件的参数。

2.4 不含镜面反射的漫反射测定

不含镜面反射的漫反射测定是指测定以与入射光角度不同角度反射的漫反射光的方法，使用反射基准进行测定，如图9。用于测定固体粉末、纸等表面粗糙的样品，也可用于色彩测定[10]。

2.4.1 不含镜面反射的漫反射测定操作要点

(1)使用积分球进行不含镜面反射的漫反射测定。需使用光阱，使得从样品反射光中镜面反射光被光阱捕获，不被检测到。

(2)打开软件UV Winlab5.0，设置仪器参数，将探测器设为反射率(R%)，将狭缝宽(S)设为5.0–8.0。

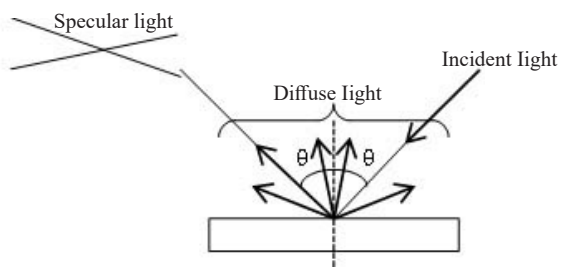


图9 不含镜面反射的漫反射光测定

Fig.9 Diffuse light without specular reflection.

(3)将标准白板设置在规定的位置，并安装光捕集器，即光阱，进行基线校正。

(4)取下测定光面标准白板，设置样品，进行样品测定(图10)。

2.4.2 不含镜面反射的漫反射测定时影响因素和注意事项

(1)不含镜面反射的漫反射测定基准(标准白板)根据国家标准以及国际上相关检测标准等规定，使用硫酸钡、氧化镁等，不使用镜面反射镜。

(2)测定粉末样品时，依据库贝勒卡–蒙克变换(Kubelka–Munk)[11]，可将测定值变换为与透射定时吸光度与浓度线性关系，即含量与浓度成正比。但是，测定数据受粉末粒径、粉末密度的影响，因此一般不用于定量测定。

(3)反射率的校正，因为使用反射基准，所以只能得到相对反射率值。如果反射基准的反射率为已知，则能够通过数据演算进行校正。另外，反射基准的反射率不一定始终一致(基准不同或随时间变化等)，需定期送检，在进行数据比较时要加以注意。

2.5 含镜面反射光的漫反射测定

含镜面反射光的漫反射测定是指测定全部样品反射光的方法，适用于任何固体样品的测定，如图11。

2.5.1 含镜面反射的漫反射测定操作要点：

(1)使用积分球进行含镜面反射的漫反射测定。

(2)打开软件UV Winlab5.0，设置仪器参数，将探测器设为反射率(R%)，将狭缝宽(S)设为5.0–8.0。

(3)将标准白板设置在规定位置，不设置光阱，则镜面反射光返回积分球内，进行基线校正。

(4)取下标准白板，设置样品，进行样品测定(图12)。

2.5.2 含镜面反射的漫反射测定时影响因素和注意事项

(1)选择与测定样品性状相似的反射基准为好。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

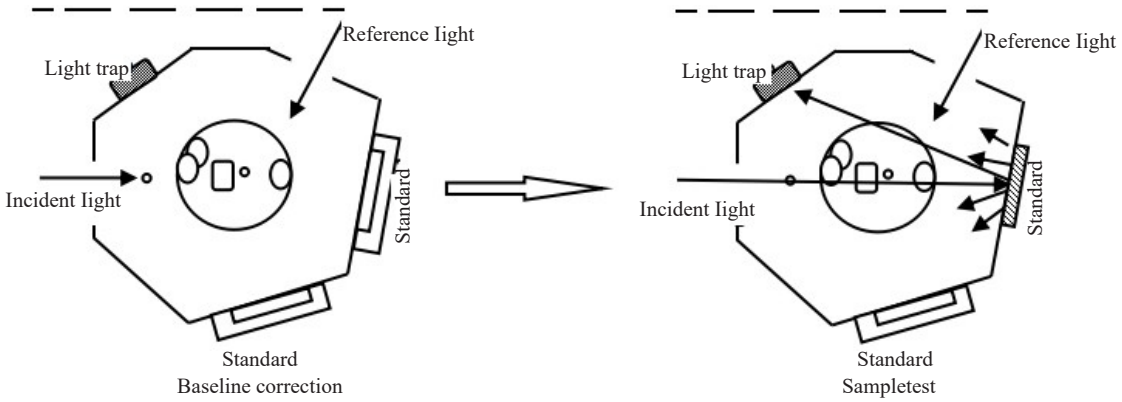


图10 Φ150 mm积分球不含镜面反射的漫反射测定时样品设置位置

Fig.10 The position of the sample in the measurement of the diffuse reflection without specular reflection of the 150 mm integrating sphere.

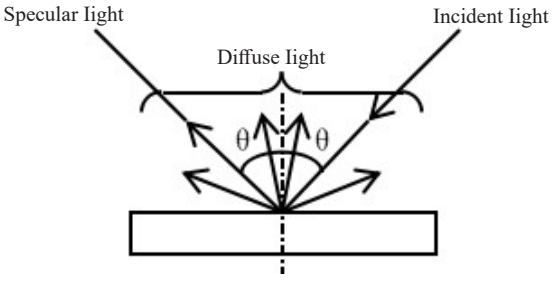


图11 含镜面反射光的漫反射光

Fig.11 Diffuse reflected light with specular reflection

多使用硫酸钡等作为反射基准，但样品的镜面反射光较多时，有时也使用镀铝反射镜。

(2)关于反射率的校正，与不含镜面反射的漫反射测定一样。

(3)考虑镜面反射受偏振光影响，测定光尽量垂直光入射(一般小于10°)。

2.6 高级软件包(ASSP)的应用

固体样品的测定目的不仅有透射率、反射率等测定，常见还有CIE色度(color)、薄膜厚度(Film Thickness)、雾度(Haze)和半导体材料禁带宽度(Band Gap)等等为目的测定。下面通过高级软件包中色度(color)和薄膜厚度(Film Thickness)等模块，测定某陶瓷色料的CIE色度(color)和光电材料ZnO–TCO透明导电氧化物薄膜的薄膜厚度等应用。

2.6.1 陶瓷色釉料CIE色度(color)测定

表示物体色彩的方法有国家、国际标准等若干个规范文件[12–14]。对物体色的测量，这些规定推荐使用积分球测定，测试时参数设置为：光源(A、B、C、D65等)、视角(2°、10°)，光谱范围380–780 nm，每隔5 nm测定数据。使用色度(color)模块进行计算CIE色度值，透射或反射获得光谱数据都可以计算。下面以某一黄色陶瓷色料粉体举例：

第一步：将样品装入粉末样品专用槽内。

第二步：打开仪器软件UV Winlab5.0，如图13，按不含镜面反射光的漫反射测定方法(2.4方法)放置标准白板、样品位置以及安装光阱，设定测定参数：光谱范围380–780 nm，数据间隔5 nm，狭缝5 nm，探测器接收模式R%模式等，获得样品

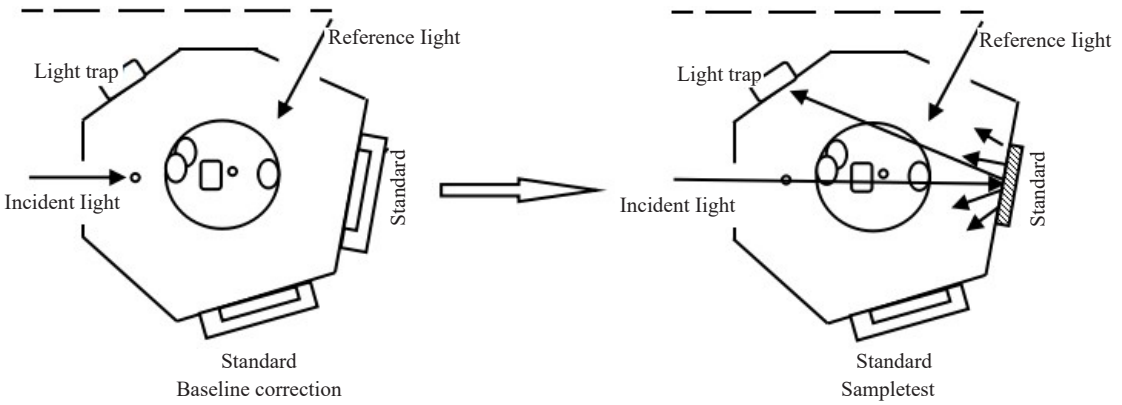


图12 Φ150 mm积分球含镜面反射的漫反射测定时样品设置位置

Fig.12 The position of the sample in the measurement of the diffuse reflection with specular reflection of the 150 mm integrating sphere.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

B19#的漫反射光谱，并保存B19#.sp文件格式，以备Color软件计算。

第三步：打开color运算软件，如图14，首先导入B19#.sp谱图；然后，编辑计算色度的方法，依据CIE1964或CIE1976需要输入光源、观察角度等，共有6个模块需要设定，保存计算方法。注意：CIE Database模块一般不作任何修改。最后，调入该计算方法，进行CIE色度计算，计算的结果如CIE XYZ,L*a*b*值、Graphic,白度值及黄度值等数值与图表可直接导出。

2.6.2 薄膜厚度(Film Thickness)测定

当样品是较薄的薄膜时，在透射率和反射率的数据上有时出现干涉条纹。通过该干涉条纹，可以计算出薄膜厚度。膜厚计算需要知道入射角、样品的折射率等，通过ASSP软件中数学运算(Arithmetic Module)模块下薄膜厚度(Film Thickness)功能计算

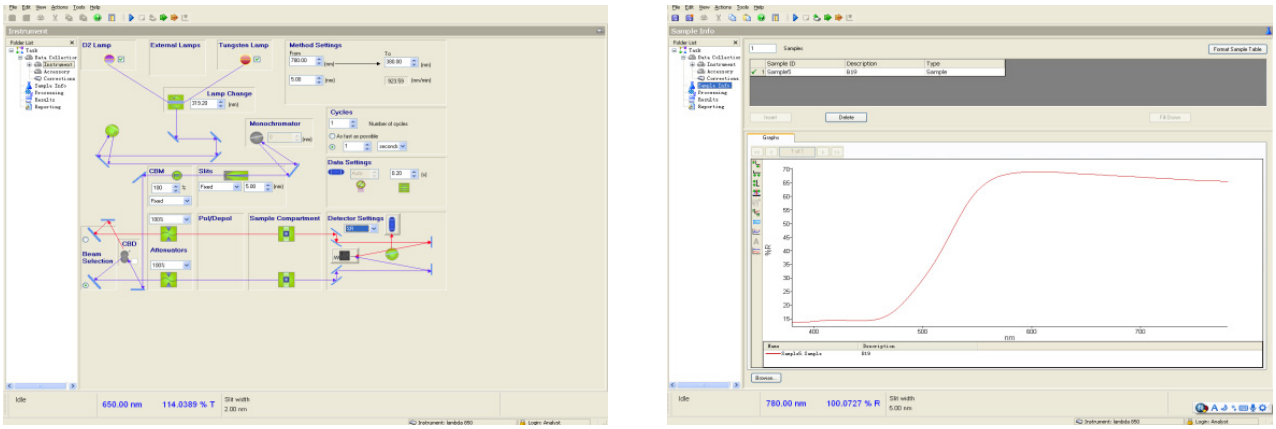


图13 积分球测定色料漫反射光谱

Fig.13 Determination of diffuse reflectance spectra of pigments by integrating sphere

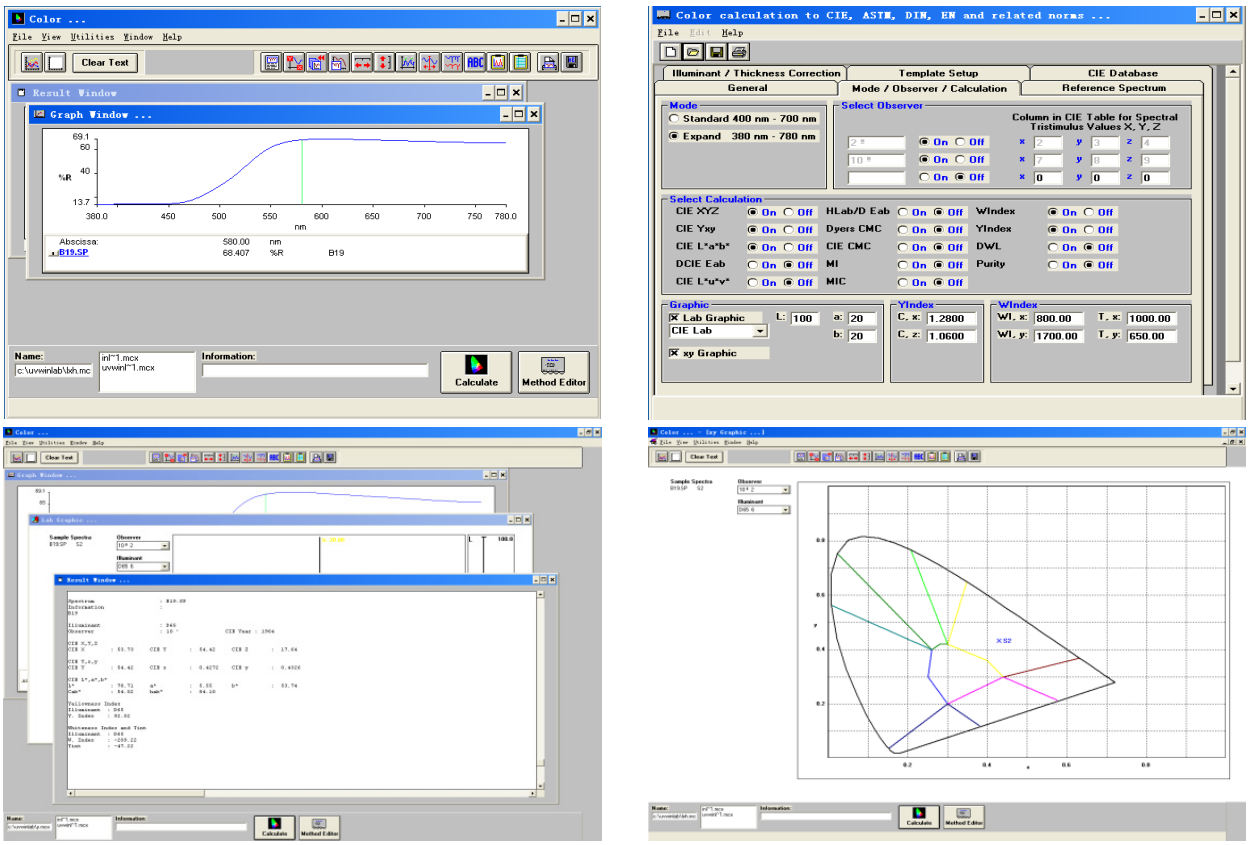


图14 色度(color)软件计算

Fig.14 Color calculation software

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

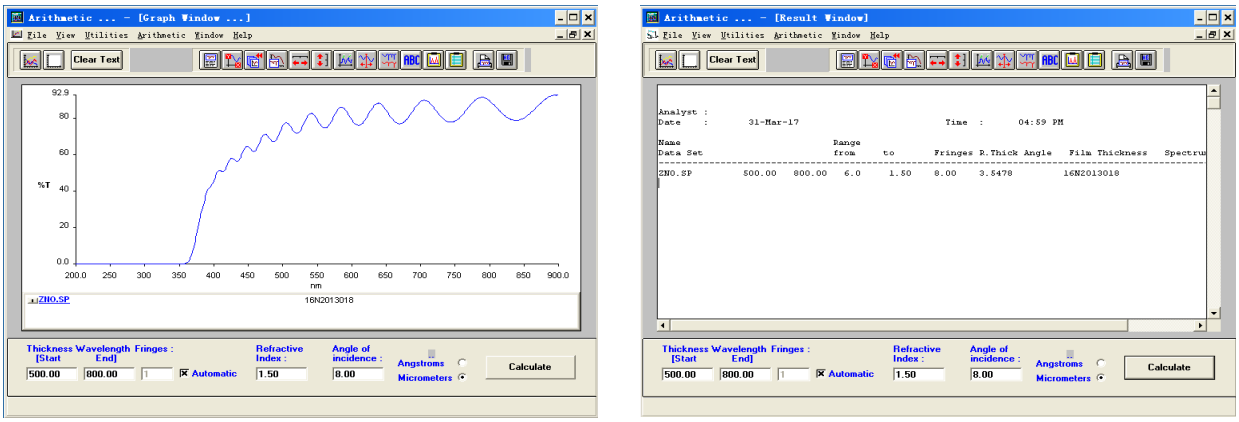


图15 膜厚测定软件

Fig.15 Film thickness measurement software

出膜厚。无论透射还是反射测定的数据都可计算膜厚。软件运用的计算膜厚公式(1)如下：

$$d = \frac{N\,\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_2-\lambda_1)\sqrt{n^2-\sin\alpha^2}} \quad (1)$$

其中，d为膜厚(nm)；N为计算范围间的峰数；λ_1为起始波长；λ_2为结束波长；n为折射率；α为去样品方向的入射角。

下面以光电材料：ZnO–TCO透明导电氧化物薄膜[15]的薄膜厚度测定举例：

第一步：已知样品的薄膜厚度约微米级，采用直线透射测定方法，将样品仓液体池换下，装上薄膜样品架。

第二步：打开仪器软件UV Winlab5.0，按直线透射测定方法放置样品位置(2.1方法)，设定测定参数：光谱范围200–900 nm，间隔1 nm，狭缝2 nm，探测器接收模式选择T%模式等，获得样品直线透射光谱(干涉条纹)，并保存ZnO.sp文件格式，以备膜厚软件计算。

第三步：打开数学运算(Arithmetic Module)模块，选择薄膜厚度(Film Thickness)功能，如图15，首先，导入ZnO.sp光谱数据，可一次导入多个光谱数据进行比较；然后，输入起始计算波长500 nm、终止波长800 nm，折射率1.5，样品的入射角度8°，软件可自动计算波长范围间峰数，也可以手动输入峰数，输入完毕，点Calculate计算，结果可直接导出。

3 结 论

本文主要就紫外–可见分光光度计在固体材料中的测定方法和应用进行分析。文中对各类固体材料所适用测定方法进行了相应归类总结，同时依据仪器及附件特点提出了应用测定方法时的适用范围、影响因素和实际操作中的注意事项。紫外可见分光光度计与积分球等反射附件联用，提升了仪器的检测功能，检测对样品状态几乎无局限性，应用的领域非常广泛。随着紫外可见分光光度计的发展，以及积分球技术、镜面反射附件等功能设计进一步提升，可以预见更多领域都将会应用到紫外可见分光光度计。

参考文献:

[1]李昌厚. 紫外可见分光光度计[M]. 北京化学工业出版社, 2005.

[2]董发昕, 王振军, 贾婴奇. 紫外分光光度计反射光谱法研究[J]，理化检验(化学分册), 2003, (06): 319–320.
DONG F X, WANG Z J, JIA Y Q. PTCA, B: Chemical Analysis, 2003, (06): 319–320.

[3]邱雁. 漫反射光谱的理论与应用研究[D]. 上海: 同济大学硕士论文, 2007.

[4]史训立, 张琳, 肖滢. 紫外–可见吸收光谱应用于宝石检测的进展[J], 光谱实验室, 2011, 28(5): 2332–2334.
SHI X L, ZHANG L, XIAO Y. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(5): 2332–2334.

[5]Perkin Elmer. Lambda850 Operation Manual [Z].

[6]杨鹏, 徐志凌, 徐雷. 反射干涉光谱法测量固体薄膜的光学常数和厚度[J], 光谱学与光谱分析, 2000, 20(3): 283–285.
YANG P, XU Z L, XU L. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000, 20(3): 283–285.

[7]JC/T2020–2010 透光性精细陶瓷透过率的测试方法. 中华人民共和国建材行业标准[S].

[8]透明塑料透光率和雾度的测定. 中华人民共和国国家标准[S].

[9]ASTM D 1003–2007, Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics[S].

[10]邓题俊, 付文亭. 颜色测量仪器的几何结构对陶瓷颜色测量

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的影响研究[J], 陶瓷学报, 2015, 36(4): 410–413.
DENG T J, FU W T. Journal of Ceramics, 2015, 36(4): 410–413.

[11]李小红, 江向平, 陈超, 等. 几种不同产地高岭土的漫反射傅里叶红外光谱分析[J], 光谱学与光谱分析, 2011, 31(1): 114–118.
LI X H, JIANG X P, CHEN C, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(1): 114–118.

[12]GB 11942–1989. 彩色建筑材料色度测量方法. 中华人民共和国国家标准[S].

[13]GB/T 3979–2008,物体色的测量方法. 中华人民共和国国家标准[S].

[14]ASTM E 308–2008, Standard practice for computing the colors of objects by using the CIE System [S].

[15]HU Y H, MA D F, CHEN Y C, et al. Effects of cobalt doping concentration on properties of zinc oxide films prepared by sol–gel [J]. International Journal of Surface Science and Engineering, 2014, 8(1): 28–38.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net